

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN Mohamed Boudiaf



LCMIA

Faculté de Chimie
Département de Chimie physique

Spécialité : Chimie

Option : Génie des matériaux

THESE
Présenté par

Mr. Elaziouti Abdelkader

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences en Chimie

Thème

**Elaboration et Caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à
Jonctions Hétérogènes de type p-n : application à la photocatalyse
pour la dépollution.**

Soutenu le 27/10/2014 devant la commission d'examen composée de :

<u>Qualité</u>	<u>Nom et Prénoms</u>	<u>Grade</u>	<u>Etb d'origine</u>
Président	Mr Noureddine BETTAHAR	Professeur	USTO. MB
Rapporteur	Mr Ahmed BEKKA	Professeur	USTO. MB
Examinatrice	Mme Fatima DJAAFRI	Professeur.	U. d'Oran
Examineur	Mr Saad HAMZAOUI	Professeur	USTO. MB
Examineur	Mr Tahar SEHILI	Professeur	U. Constantine
Examineur	Mr Tahar BENAÏSSA	M. conf. A	U. Saida

Année universitaire : 2013/2014

Remerciements

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude au Professeur BEKKA Ahmed, de l'Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, pour m'avoir encadré durant mes travaux de thèse avec efficacité et disponibilité. Pour son aide précieuse ainsi que sa confiance qu'il m'a témoigné tout au long de ces années de travail en commun, je lui adresse ici ma sincère et profonde reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur N. BETTAHAR, Professeur à l'Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, qui a bien voulu présider le jury de cette thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur T. SEHILI, Professeur à l'Université de Mentouri-Constantine, Monsieur T. BENAÏSSA, Maître de conférences « A » à l'Université Moulay Tahar de Saida, Madame F.DJAAFRI, Professeur à l'Université d'Oran et Monsieur S. HAMZAOUI, Professeur à l'Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, d'avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi, tout particulièrement, à Madame Rose-Noëlle VANNIER, Professeur à l'UNSCL, pour m'avoir assisté et codirigé tout au long de ces deux dernières années. Je tiens à lui exprimer ma très sincère gratitude.

Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Dédicaces

A l'âme de mon père

À mes parents

A tous ceux qui me sont chers

Table des matières

Table des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	

Chapitre I Les procédés d'oxydation avancés (POA)

I.1 Introduction	1
I.2 Procédés d'oxydation avancés (POA).....	6
I.2.1 Les principaux POA non photochimiques	9
I.2.1.1 les procédés d'oxydation en phase homogène.....	9
I.2.1.2 Les procédés d'oxydation de nature physique.....	10
I.2.2 Les principaux POA photochimiques	10
I.2.2.1 la photolyse de H ₂ O ₂ (UV/H ₂ O ₂).....	10
I.2.2.2 la photolyse de l'ozone (O ₃ /UV).....	11
I.2.2.3 la photo-peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂ / UV)	11
I.2.2.4 la photolyse UV-V de l'eau (H ₂ O ₂ /UV).....	11
I.2.2.5 la photocatalyse hétérogène	11
I.2.2.6 la réaction de photo-Fenton.....	12
I.2.2.7 la sonophotocatalyse	12
I.2.2 Réactivité du radical HO [•]	12
I.2.4 Mécanisme d'oxydation par le radical hydroxyle.....	14
I.2.5 Les radicaux peroxyde (ROO [•]) et hydroperoxyde (HO ₂ [•]).....	15
I.2.6 Les radicaux peroxydes	15
I.2.7 Les radicaux hydroperoxyde et superoxyde	15
I.3 La photocatalyse hétérogène : Généralités	16
I.3.1 Définition.....	16
I.3.2 Historique	16
I.3.3 Principe de la photocatalyse hétérogène	19
I.3.4 Recombinaison et piégeage des charges photo-induites.....	22
I.3.4.1 Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline.....	22
I.3.4.2 Piégeage des trous par un donneur d'électron.....	22
I.3.4.3 Piégeage des électrons par un accepteur.....	23
I.4 Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse hétérogène	23
I.5 Applications de la photocatalyse.....	25
I.6 Positionnement de la thèse.....	27
Références bibliographiques.....	33

Chapitre II Etat d'art sur les oxydes à base de cérium et d'étain

II.1 Le dioxyde de cérium : CeO₂

II.1.1 Propriétés structurales.....	48
II. 1.2 Comportement stœchiométrique de l'oxyde de cérium	50

II. 1.3 Propriétés optiques d'absorption du CeO ₂ dans l'UV.....	51
II. 1.4 Propriétés catalytiques	52
II. 1.5 Applications de l'oxyde de cérium	52
II. 1.6 Liste récapitulative des travaux antérieurs.....	58
Références bibliographiques	60

II.2 L'Oxyde stannique : SnO₂

II.2.1 Structure cristallographique	66
II.2.2 Structure électronique	67
II.2.3 Les propriétés électriques	68
II.2.4 Notion d'adsorption : l'interaction gaz -oxyde métallique	70
II.2.4.1 Différents types d'adsorption	70
II.2.4.2 Sites d'adsorption	70
II.2.4.3 Rôle de l'oxygène.....	70
II.2.4.4 Influence de l'humidité relative.....	72
II.2.4.5 Rôle de la température	73
II.2.5 Les défauts ponctuels dans le dioxyde d'étain.....	73
II.2.6 Domaines d'application de SnO ₂	74
II.2.7 Liste récapitulative des travaux antérieurs.....	75
Références bibliographiques.....	78

Chapitre III Méthodes et techniques expérimentales

III.1 Introduction.....	83
III.2 caractérisation.....	83
III.2.1 Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie (ATD-TG).....	83
III.2.2 Diffraction des Rayons X (DRX).....	84
III.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	87
III.2.4 Spectroscopie UV-visible en transmission ou en réflexion diffuse.....	89
III.2.5 Mesures électriques	93
III.2.6 Spectroscopie UV-visible.....	94
III.3 Tests de performances photocatalytiques.....	95
III.3.1 Dispositifs expérimentaux	95
III.3.2 Substrat.....	95
III.3.3 Protocole opératoire de mesures de l'activité photocatalytique.....	96
III.3.3.1 Préparation de la solution mère	96
III.3.3.2 Courbe d'étalonnage	96
III.3.3.3 Cinétique d'adsorption.....	96
III.3.3.4 Cinétique de dégradation photocatalytique	97
III.3.3.5 Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique.....	98
Références bibliographiques.....	99

Chapitre IV Résultats et discussions

Partie I : Etude des oxydes CuBi₂O₄, CeO₂ et SnO₂

IV.1.1 Introduction.....	100
--------------------------	-----

IV.1.2	Elaboration du composé précurseur CuBi_2O_4	100
IV.1.3	Caractérisation des poudres d'oxydes.....	101
IV.1.3.1	Diffraction des rayons X.....	101
IV.1.3.2	Spectroscopie UV-Visible-RD.....	106
IV.1.3.2.1	Détermination de la bande interdite.....	109
IV.1.3.2.2	Diagrammes de bandes énergétiques des oxydes.....	111
IV.1.3.2.2.1	Détermination des niveaux d'énergies	111
IV.1.3.2.2.2	Discussion.....	112
IV.1.3.3	Microscopie électronique à balayage MEB.....	117
IV.1.4	Tests de performances photocatalytiques.....	120
IV.1.4.1	Modélisation de la cinétique de photodégradation.....	121
IV.1.5	Conclusion	123
	Références bibliographiques.....	125

Partie II : Etudes des systèmes $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2$

IV.2.1	Introduction.....	128
IV.2.2	Elaboration des systèmes $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2$	129
IV.2.3	Tests de performances photocatalytiques	130
IV.2.3.1	Influence de la concentration massique en CuBi_2O_4 sur la photoactivité des séries $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2$	130
IV.2.3.2	Caractérisation des échantillons élaborés.....	134
IV.2.3.2.1	Diffraction des rayons X.....	134
IV.2.3.2.2	Spectroscopie UV-Visible-RD.....	140
IV.2.3.2.3	Microscope électronique à balayage MEB.....	149
IV.2.3.3	Influence de l'irradiation UVA et du photocatalyseur	150
IV.2.3.4	Influence de la température de calcination sur la photoactivité des séries $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2$	156
IV.2.3.4.1	Introduction.....	156
IV.2.3.4.2	Calcination des échantillons	157
IV.2.3.4.3	Tests de performances photocatalytiques.....	157
IV.2.3.5	Caractérisation des échantillons.....	165
IV.2.3.5.1	Diffraction des rayons X.....	165
IV.2.3.5.2	Spectroscopie UV-visible RD.....	173
IV.2.3.5.3	Microscope Electronique à balayage (MEB).....	183
IV.2.3.6	Application du modèle de séparation des charges dans les hétérojonctions De type p/n	187
IV.2.4	Conclusion.....	193
	Références bibliographiques.....	197

Partie III : Etudes du système 80% CuBi_2O_4 -20% $\text{Sr}(\text{NO}_2)_3$

IV.3.1	Introduction.....	204
IV.3.1	Elaboration des composés dérivés du CuBi_2O_4	204
IV.3.3	Caractérisation des échantillons élaborés.....	204
IV.3.3.1	Diffraction des rayons X.....	204
IV.3.3.2	Spectroscopie UV-Visible-RD.....	207
IV.3.3.3	Microscope électronique à balayage MEB.....	211
IV.3.3.4	Mesures électriques.....	215
IV.3.3.5	Analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie	

(ATD-TG).....	216
IV.3.4 Tests de performances photocatalytiques.....	219
IV.3.4.1 Etude qualitative : Evolution du spectre UV-visible de RC en fonction des conditions opératoires.....	219
IV.3.4.2 Etude quantitative : Evolution de la réactivité photocatalytique en fonction des conditions opératoires.....	220
IV.3.4.3 Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique.....	222
IV.3.5 Mécanisme.....	223
IV.3.6 Conclusion.....	226
Références bibliographiques.....	230

Conclusion générale et perspectives

Résumé

Figure I.1: Evolution du nombre de publications scientifiques dont le titre comporte la troncature photocatal*(au 25 aout 2011 - ISI Web of Knowledge)

Figure I.2 : Mécanisme de photo-excitation d'un semi-conducteur par l'irradiation UV.

Figure I.3 : Potentiels redox des bandes de conduction et de valence et valeurs des bandes interdites de différents semi-conducteurs à pH 1 et les potentiels redox de couples.

Figure I.4 : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre 2 semi-conducteurs p-SCPS (Seulement le semi-conducteur (p-SCP) à bande interdite la plus faible est sous irradiation UV) et n-SCH en jonction (électron  et trou )

Figure I.5 : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre 2 semi-conducteurs p-SCP et n-SCH en jonction sous l'irradiation UV. (électron  et trou )

Figure II.1 : (a) Structure cristalline de la cérine ; (b) Passage de CeO_2 à Ce_2O_3 . (Les atomes de cérine sont en bleu, ceux d'oxygène en rouge et les lacunes d'oxygène en blanc)

Figure II.2 : Schéma de la création d'une lacune d'oxygène dans CeO_2 .

Figure II.3 : Représentation schématique de la structure électronique du CeO_2 .

Figure II.4 : Maille cristalline du SnO_2 sous sa forme la plus répandue (cassitérite)

Figure II.5 : Diagramme se phase Sn-O

Figure II.6 : Diagramme énergétique de SnO_2 .

Figure II.7 : Défaut extrinsèque à la surface du solide : cas d'un semi-conducteur type n. a et c : état initial, b et d : état d'équilibre.

Figure II.8 : Températures des changements physiques dans le SnO_2 .

Figure III.1 : Schéma du dispositif d'ATD-TG couplées.

Figure III.2: Schéma de principe du diffractomètre

Figure III.3 : Schéma simplifié du dispositif de MEB.

Figure III.4 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Figure III.5 Description des trois types de réflexions observées pour un échantillon pulvérulent

Figure III.6 : Exemple de détermination du gap sur une poudre commerciale TiO_2 anatase (Alfa Aesar - 44690), à partir de la fonction $(\alpha h\nu)^{1/2}$. Le gap se positionne dans ce cas à 3,1 eV.

Figure III.7 : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 points.

Figure III.8 : Structure moléculaire du colorant rouge Congo (RC).

Figure IV.1 : Les rampes de montée et descente en température utilisées pour les différents traitements thermiques lors d'élaboration de $CuBi_2O_4$.

Figure IV.2 : Diffractogramme RX expérimental de $CuBi_2O_4$ élaboré par voie des réactions à l'état solide.

Figure IV.3 : Diffractogrammes RX expérimental (rouge) et calculé (bleu) ainsi que la fonction différence (bleue) de CeO_2 commercial.

Figure IV.4 : Diffractogrammes RX expérimental (rouge) et calculé (bleu) ainsi que la fonction différence (bleue) de SnO_2 commercial.

Figure IV.5 : Spectre UV-visible de la série d'oxydes purs : (a) CuBi_2O_4 , (b) SnO_2 et (c) CeO_2 .

Figure IV.6 : Diagramme d'énergie de p- CuBi_2O_4 , les potentiels d'oxydation du radical hydroxyle ($E_0(\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH})$) et de réduction du radical superoxyde ($E_0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-})$) (électron  et trou ).

Figure IV.7: Diagramme d'énergie de n- SnO_2 et les potentiels d'oxydation du radical hydroxyle ($E_0(\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH})$) et de réduction du radical superoxyde ($E_0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-})$) et les couples d'oxydation ($\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}^{+4}$) et la réduction ($\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$) (électron ).

Figure IV.8: Diagramme d'énergie de l'échantillon n- CeO_2 et les potentiels d'oxydation du radical hydroxyle ($E_0(\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH})$), de réduction du radical superoxyde ($E_0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-})$) et les couples d'oxydation ($\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$) et la réduction ($\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$) (électron  et trou .

Figure IV.9: Microphotographie MEB pour la série des poudres purs : (a) CuBi_2O_4 avec un grossissement plus faible ($\times 1$) ; (b) CuBi_2O_4 , (c) CeO_2 et (d) SnO_2 (avec un grossissements faibles ($\times 10$)) ; (e) CeO_2 et (f) SnO_2 (avec un grossissement plus important ($\times 50$)).

Figure IV.10 : Cinétiques de la photocatalyse de RC en présence de la série d'oxydes purs CuBi_2O_4 , SnO_2 et CeO_2 ([Photocatalyseur] = 0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

Figure IV.11: Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la photocatalyse de RC en présence de la série d'oxydes purs CuBi_2O_4 , SnO_2 et CeO_2 ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

Figure IV.12: Evolution de l'activité photocatalytique des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2$ à différentes concentration massique x de CuBi_2O_4 ($[x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2]=0,5\text{g/L}$, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

Figure IV.13: Evolution de l'activité photocatalytique des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2$ à différentes concentration massique x% de CuBi_2O_4 ($[x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2]=0,5\text{g/L}$, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

Figure IV.14: Diffractogrammes RX des composés CeO_2 (a), CuBi_2O_4 (b) et 30% CuBi_2O_4 -70% CeO_2 (c).

Figure IV.15: Diffractogrammes RX des composés CeO_2 (a), CuBi_2O_4 (b) et $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $70\%\text{CeO}_2$ (c) dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre 27° à 35° .

Figure IV.16: Diffractogrammes RX des composés SnO_2 (a), CuBi_2O_4 (b) et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $95\%\text{SnO}_2$ (c).

Figure IV.17: Diffractogrammes RX des composés SnO_2 (a), CuBi_2O_4 (b) et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $95\%\text{SnO}_2$ (c) dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre 20° à 37° .

Figure IV.18: Spectres UV-visible des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $(1-x)\text{CeO}_2$ avec $x=0$ - 50% .

Figure IV.19: Extrapolation à zéro des courbes expérimentales représentant l'évolution de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) pour les composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $(1-x)\text{CeO}_2$ avec $x=0$ - 40% .

Figure IV.20: Evolution de la bande interdite des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $(1-x)\text{CeO}_2$ en fonction de la concentration massique $x\%$ de CuBi_2O_4 .

Figure IV.21: Spectres UV-visible des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $(1-x)\text{SnO}_2$ avec $x=0$ - 40% .

Figure IV.22: Extrapolation à zéro des courbes expérimentales représentant l'évolution de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) pour la série d'oxydes mixtes $x\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $(1-x)\text{SnO}_2$ pour $x=0$ - 20% .

Figure IV.23: Evolution de la bande interdite de la série d'oxydes mixtes $x\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $(1-x)\text{SnO}_2$ avec $x=0$ - 20% .

Figure IV.24: Microphotographie MEB pour la série d'oxydes mixtes $x\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $(1-x)\text{CeO}_2$;

(a) $x=0\%$; (b) $x=10\%$; (c) $x=20\%$; (d) $x=30\%$; (e) $x=40\%$ et (f) $x=50\%$

Figure IV.25: Microphotographie MEB pour les composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $(1-x)\text{SnO}_2$;

(a) $x=0\%$; (b) $x=3\%$; (c) $x=5\%$; (d) $x=7\%$.

Figure IV.26: Microphotographie MEB pour les composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $(1-x)\text{SnO}_2$;

(e) $x=10\%$ (f) $x=15\%$.

Figure IV.27: Cinétiques de dégradation photocatalytiques de RC dans le milieu aqueux en présence CuBi_2O_4 , CeO_2 et $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $70\%\text{CeO}_2$ ([Photocatalyseur]= $0,5\text{g/L}$, [RC]= 20mg/L , $\text{pH}=7$ - 8 , $T=2025^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie = 90j/cm^2 et temps d'irradiation = 100min).

Figure IV.28: Cinétiques de dégradation photocatalytiques de RC dans le milieu aqueux en présence CuBi_2O_4 , SnO_2 et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $95\%\text{SnO}_2$ ([Photocatalyseur]= $0,5\text{g/L}$, [RC]= 20mg/L , $\text{pH}=7$ - 8 , $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie = 90j/cm^2 et temps d'irradiation = 100min).

Figure IV.29 : Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la dégradation photocatalytique dans le milieu aqueux en présence CuBi_2O_4 , CeO_2 et $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4$ - $70\%\text{CeO}_2$ ([Photocatalyseur]= $0,5\text{g/L}$, [RC]= 20mg/L , $\text{pH}=7$ - 8 , $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie = 90j/cm^2 et temps d'irradiation = 100min).

Figure IV.30 : Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la dégradation photocatalytique de RC dans le milieu aqueux en présence CuBi_2O_4 , SnO_2 et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}95\%\text{SnO}_2$ ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

Figure IV.31 : Les rampes de montée et descente en température utilisée lors des différents traitements thermiques de nos échantillons traitements thermiques.

Figure IV.32: Cinétiques de dégradation photocatalytiques de RC dans le milieu aqueux en présence $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}70\%\text{CeO}_2$ traité à différentes températures de calcination ([$30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}70\%\text{CeO}_2$]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

Figure IV.33: Evolution de l'activité photocatalytique du composé $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}70\%\text{CeO}_2$ traité à différentes températures de calcination ([$30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}70\%\text{CeO}_2$]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

Figure IV.34 : Formation d'une barrière de Schottky au niveau des joints de grains due à l'oxydation des poudres.

Figure IV.35: Cinétiques de dégradation photocatalytiques de RC dans le milieu aqueux en présence $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}95\%\text{SnO}_2$ traité à différentes températures de calcination ([$5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}95\%\text{SnO}_2$]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

Figure IV.36: Evolution de l'activité photocatalytique de le composé $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}95\%\text{SnO}_2$ traité à différentes températures de calcination ([$5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}95\%\text{SnO}_2$]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH= 7,8 T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

Figure IV.37: Diffractogrammes RX du composés $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}70\%\text{CeO}_2$ traité à des températures comprises entre T=25 et T=550 °C.

Figure IV.38: Diffractogrammes RX du composé $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}70\%\text{CeO}_2$ traité à des températures comprises entre T=25°C et T=250 °C dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre 27° à 31,5 °.

Figure IV.39: Diffractogrammes RX du composé $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}70\%\text{CeO}_2$ traité à des températures comprises entre T=25°C et T=250 °C dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre 44° à 50 °.

Figure IV.40: Diffractogrammes RX des compsé $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}70\%\text{CeO}_2$ traité à des températures comprises entre T=25 et T=550 °C dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre 25,8° à 34,5 °.

Figure IV.41 : Diffractogrammes RX du composé 5% CuBi_2O_4 -95% SnO_2 traité sous air statique à des températures comprises entre $T=25$ et $T=650$ °C.

Figure IV.42 : Diffractogrammes RX du composé 5% CuBi_2O_4 -95% SnO_2 traité sous air statique à des températures comprises entre $T=25$ et $T=250$ °C dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre $25,6^\circ$ à $27,7^\circ$.

Figure IV.43 : Diffractogrammes RX du composé 5% CuBi_2O_4 -95% SnO_2 traité sous air statique à des températures comprises entre $T=25$ et $T=250$ °C dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre $32,8^\circ$ à $35,5^\circ$.

Figure IV.44 : Diffractogrammes RX du composé 5% CuBi_2O_4 -95% SnO_2 traité sous air statique à des températures comprises entre $T=25$ et $T=250$ °C dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre 50° à 55° .

Figure IV.45 : Diffractogrammes RX du composé 5% CuBi_2O_4 -95% SnO_2 traité sous air statique à des températures comprises entre $T=250$ et $T=450$ °C dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre $25,5^\circ$ à $27,5^\circ$.

Figure IV.46: Spectres UV-visible du composé 30% CuBi_2O_4 - 70% CeO_2 traité à différentes températures de calcination.

Figure IV.47: Extrapolation à zéro des courbes expérimentales représentant l'évolution de l'absorbance (A) en fonction de (λ) pour le composé 30% CuBi_2O_4 - 70% CeO_2 traité à différentes températures de calcination.

Figure IV.47 (suite): Extrapolation à zéro des courbes expérimentales représentant l'évolution de l'absorbance (A) en fonction de (λ) pour la série d'oxydes mixtes 30% CuBi_2O_4 - 70% CeO_2 traités à différentes températures.

Figure IV.48 : Evolutions de la bande interdite de la série d'oxydes mixtes 30% CuBi_2O_4 - 70% CeO_2 traités à différentes températures.

Figure IV.49 : Spectres UV-visible de la série d'oxydes mixtes 5% CuBi_2O_4 - 95% SnO_2 traités à différentes températures.

Figure IV.50: Extrapolation à zéro des courbes expérimentales représentant l'évolution de l'absorbance (A) en fonction de (λ) pour la série d'oxydes mixtes 5% CuBi_2O_4 - 95% SnO_2 traités différentes températures.

Figure IV.51 : Evolutions de la bande interdite de la série d'oxydes mixtes 30% CuBi_2O_4 - 70% CeO_2 calcinés à différentes températures.

Figure IV.52: Microphotographie MEB pour la série d'oxydes mixtes 30% CuBi_2O_4 - 70% CeO_2 traités à différentes températures : (a) 25°C et (b) $250^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Figure IV.53: Microphotographie MEB pour la série d'oxydes mixtes traités à différentes températures : (c) 350°C/3h; (d) 450°C/3h ; (e) 550°C/3h (f) 650°C/3h; (g) 750°C/3

Figure IV.54 : Microphotographie MEB pour la série d'oxydes mixtes 5%CuBi₂O₄-95%SnO₂ traités à différentes températures : (a) 25°C/3h; (b) 250°C/3h

Figure IV.55 : Microphotographie MEB pour la série d'oxydes mixtes 5%CuBi₂O₄-95%SnO₂ traités à différentes températures : (c) 350°C/3h; (d) 450°C/3h ;(e) 550°C/3h ; (f) 650°C/3h ; (g) 750°C/3h.

Figure IV.56 : Diagramme d'énergie des échantillons de CuBi₂O₄ et CeO₂ (série 30% p-CuBi₂O₄/70% n-CeO₂) a été tracé pour une configuration dans laquelle ces échantillons sont en contact physique (électron  et trou .

Figure IV.57 : Diagramme d'énergie des échantillons de CuBi₂O₄ et SnO₂ (série 5% p-CuBi₂O₄/95% n-SnO₂) été tracé pour une configuration dans laquelle ces échantillons sont en contact physique (électron  et trou .

Figure IV.58: Diffractogrammes des rayons X sur poudres de la série d'oxydes 80%CuBi₂O₄-20% Sr(NO₃)₂ : (a), CuBi₂O₄ (b) Cubi₂O₄ échangé avec Sr(NO₃)₂ à 573°C /6h et (c) Cubi₂O₄ échangé avec Sr(NO₃)₂ à 573°C /6h et recuit à 600°C /72h.

Figure IV.59: Diffractogrammes des rayons X sur poudres de la série d'oxydes 80%CuBi₂O₄-20% Sr(NO₃)₂ : (a) CuBi₂O₄, (b) Cubi₂O₄ échangé avec Sr(NO₃)₂ à 573°C /12h et (c) Cubi₂O₄ échangé avec Sr(NO₃)₂ à 573°C /12h et recuit à 600°C /72h.

Figure IV.60 : Spectres d'absorption UV-visible des échantillons d'oxydes CuBi₂O₄, 80%CuBi₂O₄-20% Sr(NO₃)₂ non échangé et échangé et recuit à 600°C/12h.

Figure IV.61: Spectres d'absorbance des échantillons de la série 80%CuBi₂O₄-20% Sr(NO₃)₂ à différentes temps d'échange.

Figure IV.62: Valeurs du gap optique la série 80%CuBi₂O₄-20% Sr(NO₃)₂ à différentes temps d'échange.

Figure IV.63 : Micrographies MEB des échantillons: CuBi₂O₄ (a) et 80%CuBi₂O₄-20% Sr(NO₃)₂ échangé : (b) 1h ; (c) 6h ; (d) ; 9h (e) et 12 (f)

Figure IV.64 : Variation de la résistance électrique en fonction du temps d'échange après recuit.

Figure IV.65: Courbes ATD/ATG du composé Bi₂CuO₄ échangé au strontium pendant 3 h.

Figure IV.66: Courbes ATD/ATG du composé Bi₂CuO₄ échangé au strontium pendant 6 h.

Figure IV.67: Courbes ATD/ATG du composé Bi₂CuO₄ échangé au strontium pendant 12h

Figure IV.68: Evolution de la longueur d'onde de RC en solution aqueuse lors de la dégradation photolytique et photocatalytique de RC dans le milieu aqueux en présence CuBi₂O₄, 80%CuBi₂O₄-20%Sr(NO₃)₂ non échangé et échangé à 12h ([Photocatalyseur]=0,5g/L,

[RC]=20mg/L, pH=8, T=25°C, λ_{\max} =365nm, énergie =90j/ cm² et temps d'irradiation =220min).

Figure IV.69: Cinétiques de dégradation photolytique et photocatalytique de RC dans le milieu aqueux en présence CuBi₂O₄, 80%CuBi₂O₄-20% Sr(NO₃)₂ non échangé et échangé à 12h ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=8, T=25°C, λ_{\max} =365nm, énergie =90j/ cm² et temps d'irradiation =220min).

Figure IV.70: Cinétiques de dégradation photolytique et photocatalytique de RC dans le milieu aqueux en présence CuBi₂O₄, 80%CuBi₂O₄-20% Sr(NO₃)₂ non échangé et échangé à 12h ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=8, T=25°C, λ_{\max} =365nm, énergie =90j/ cm² et temps d'irradiation =220min).

Figure IV.71: Diagramme d'énergie de l'échantillon 80%CuBi₂O₄/20%Sr(NO₃)₂ échangé pendant 12h (électron  et trou .

Tableau I.1 : Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques.

Tableau I.2 : Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieux aqueux sur les composés organiques aliphatiques.

Tableau I.3 : Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieux aqueux sur les composés organiques aromatiques mono- et polysubstitués.

Tableau II.1. Les propriétés physiques de CeO_2 stœchiométrique

Tableau II.2 : Liste récapitulative des travaux antérieurs issus de la littérature sur les différents systèmes utilisés dans la photocatalyse hétérogènes.

Tableau II.3 : Caractéristiques de catalyseur SnO_2

Tableau II.4 : Liste récapitulative des travaux antérieurs issus de la littérature sur les différents systèmes utilisés dans la photocatalyse hétérogène.

Tableau IV.1 : Les principales caractéristiques des oxydes précurseurs utilisés dans l'élaboration de CuBi_2O_4

Tableau IV.2 : Les caractéristiques cristallographiques de la maille de CuBi_2O_4 élaboré par voie des réactions à l'état solide.

Tableau IV.3 : Les caractéristiques cristallographiques de la maille de CeO_2 commercial obtenues à l'aide du programme Fullprof.

Tableau IV.4 : Les caractéristiques cristallographiques de la maille de SnO_2 commercial obtenues à l'aide du programme Fullprof.

Tableau IV.5 : Les données expérimentales des spectres d'absorption de la série d'oxydes CuBi_2O_4 , SnO_2 et CeO_2 et celles trouvées dans la littérature.

Tableau IV.6 : Les valeurs de l'électronégativité absolue (χ), la bande interdite (E_g), les positions des niveaux d'énergies de BC (E_{BC}^0) et BV (E_{BV}^0) de la série d'oxydes CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 .

Tableau IV.7 : Les activités d'adsorptions de RC en présence CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 [Photocatalyseur]= 0,5g/L, [RC] = 20mg/L, pH= 7-8, T=25°C et temps de contact =60min).

Tableau IV.8 : Paramètre cinétiques de la dégradation photocatalytique de RC dans le milieu aqueux en présence CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie=90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100 min).

Tableau IV.9 : Les principales caractéristiques des oxydes utilisés dans l'élaboration des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2$ avec $0 \leq x \leq 100\%$.

Tableau IV.10: Les résultats des activités photocatalytiques des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2$ à différents pourcentages massiques x de CuBi_2O_4 ($[\text{xCuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RC}]=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=7-8$, $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie $=90\text{j/cm}^2$ et temps d'irradiation $=100\text{min}$).

Tableau IV.11: Les résultats des activités d'adsorption et photocatalytiques des composés $(x)\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2$ à différents concentration massique $x\%$ de CuBi_2O_4 ($[\text{xCuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RC}]=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=7-8$, $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie $=90\text{j/cm}^2$ et temps d'irradiation $=100\text{min}$).

Tableau IV.12: Les paramètres de maille des composés des CeO_2 et $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-70\%\text{CeO}_2$.

Tableau IV.14 : Les paramètres de maille des composés SnO_2 et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-95\%\text{SnO}_2$.

Tableau IV.15 : Les données expérimentales des spectres d'absorption (seuil d'absorption et bande interdite des composés $x\%$ $\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2$ avec $x=0-40\%$ et celles trouvées dans la littérature.

Tableau IV.16 : Les données expérimentales des spectres d'absorption (seuil d'absorption et bande interdite des composés $x\%$ $\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2$ avec $x=0-20\%$ et celles trouvées dans la littérature.

Tableau IV.17: Evolution de l'activité d'adsorption RC dans le milieu aqueux en présence CuBi_2O_4 , CeO_2 , SnO_2 , $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-70\%\text{CeO}_2$ et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-95\%\text{SnO}_2$ en fonction du temps de contact ($[\text{Photocatalyseur}] = 0,5\text{g/L}$, $[\text{RC}] = 20\text{mg/L}$, $\text{pH}=7-8$, $T=25^\circ\text{C}$ et temps de contact $=60\text{min}$).

Tableau IV.18: Paramètre cinétiques de la dégradation photocatalytique de RC dans le milieux aqueux en présence CuBi_2O_4 , CeO_2 , SnO_2 et $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-70\%\text{CeO}_2$ et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-95\%\text{SnO}_2$ ($[\text{Photocatalyseur}]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RC}]=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=7-8$, $T=225^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie $=90\text{j/cm}^2$ et temps d'irradiation $=100\text{min}$).

Tableau IV.19 : Les valeurs des activités d'adsorption et photocatalytique de RC dans le milieu aqueux en présence $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-70\%\text{CeO}_2$ traité à différentes températures de calcination ($[30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-70\%\text{CeO}_2]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RC}]=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=7-8$, $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie $=90\text{j/cm}^2$ et temps d'irradiation $=100\text{min}$).

Tableau IV.20 : Les valeurs des activités d'adsorption et photocatalytique de RC dans le milieu aqueux en présence $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-95\%\text{SnO}_2$ traité à différentes températures de calcination ($[5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-95\%\text{SnO}_2]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RC}]=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=7,8$, $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie $=90\text{j/cm}^2$ et temps d'irradiation $=100\text{min}$).

Tableau IV.21: Paramètre cinétiques de dégradation photocatalytique de RC par les composés 30%CuBi₂O₄-70%CeO₂ et 5%CuBi₂O₄-95%SnO₂ à T=25°C ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, λ_{\max} =365nm, énergie =90j/ cm² et temps d'irradiation =100min).

Tableau IV.22 : Les données expérimentales des spectres d'absorption (seuil d'absorption et bande interdite du composé 30%CuBi₂O₄- 70%CeO₂ traité à différentes températures et celles trouvées dans la littérature.

Tableau IV.24 : Les données expérimentales des spectres d'absorption (seuil d'absorption et bande interdite des composés 5%CuBi₂O₄-95%SnO₂ traités à différentes températures.

Tableau IV.25 : Les résultats des affinements des paramètres *a* et *c* pour chaque durée d'échange avant recuit.

Tableaux IV.26 : Les résultats des affinements des paramètres (*a*) et (*c*) pour chaque durée d'échange après recuit.

Tableau IV.27: les valeurs du gap optique la série 80%CuBi₂O₄-20% Sr(NO₃)₂ à différentes temps d'échange.

Tableau IV.28 Résultats de la résistance électrique obtenus pour les différents temps d'échange avant et après recuit.

Tableau IV.30 : Paramètres cinétiques de dégradation photocatalytique de RC dans le milieu aqueux en présence CuBi₂O₄ et mixtes 80%CuBi₂O₄-20% Sr(NO₃)₂ non échangé et échangé à 12h ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=8, T=25°C, λ_{\max} =365nm, énergie =90j/ cm² et temps d'irradiation =220min).

Liste des Abréviations

BC	Bande de conduction
SCP	Semi-conducteur sensibilisateur
SCH	Semi-conducteur hôte
CFC	Cubique faces centrées
OSC	Capacité de stocker l'oxygène
TWC	Catalyse à trois voies
WETOX	Oxydation catalytique
ATD	Analyse thermique différentielle
TG	Thermogravimétrie
DRX	Diffraction des rayons X
JCPDS	Joint Committee For Powder Diffraction Standards
FWHM	Largeurs à mi-hauteur $\Delta (2\theta)$
MEB	Microscopie électronique à balayage
RC	Rouge Congo
CNTP	Conditions normales de température et de pression
HOMO	Orbitale la plus basse vacante
LUMO	Orbitale la plus haute en énergie
χ	Electronégativité absolue
η	Activité d'adsorption
η'	Activité photocatalytique
eV	Electronvolt
Tran.	Transfert de charge orbitalaire
UV-Visible RD	UV-Visible en réflexion diffuse
UV-Visible RD	UV-Visible en réflexion diffuse
UVA	Ultraviolet type A
Eg	Bande interdite
g	Gramme
h	Heure
h+	Trous positifs
AE	Affinité électronique
EI	Energie d'ionisation
CO ₂	Dioxyde de carbone
Mol/L	Mole / Litre
min	Minute
mg/L	Milligramme/Litre
K ₁	Constante de vitesse
E _F	Niveaux d'énergies de Fermi
C/C ₀	Concentration réduite
nm	Nanomètre
T	Température

λ	Longueur d'onde
$t_{1/2}$	Temps de demi-vie
hkl	Indice de Miller
2θ	Angle de diffraction

Introduction générale

Introduction générale

Les effluents industriels dans la transformation des métaux, de l'industrie de la pâte à papier, du prétraitement ou la teinture de textile et la tannerie, portent un préjudice à notre environnement. Ces composantes actives sont chargées en produits chimiques très toxiques qui sont dans leurs grandes parties récalcitrantes et non biodégradables. La détermination des voies réactionnelles de dégradation de polluants organiques et inorganiques en milieu aqueux par les systèmes oxydants est un objectif de nombreuses équipes de recherche. La prise en conscience citoyenne et politique de l'importance de notre environnement et les progrès des techniques de traitement ont permis l'amélioration de la qualité de nos rejets, mais la mise en place de normes toujours plus sévères entraîne un fort intérêt pour le développement de nouveaux systèmes épuratoires.

Le nombre important de textes promulgués montre que l'Algérie est l'un des pays les plus actifs en matière de législation et réglementation relative à la protection de l'environnement et à la conservation de la nature. L'Algérie est dotée d'un décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, obligent tous les industriels à réduire fortement les effluents trop chargés. Ainsi chaque industriel est tenu d'appliquer les meilleures techniques disponibles.

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des 20 dernières années parmi lesquels, les Procédés d'Oxydation Avancés (POA), qui constituent un développement récent pour la dégradation de polluants organiques et inorganiques récalcitrantes. Ces PAO regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photocatalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels (UV-peroxyde, UV-Ozone, ou Photo-Fenton).

Parmi les Procédés d'Oxydation Avancés, la photocatalyse hétérogène présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement utilisées pour le traitement des effluents aqueux incluant : les procédés de traitement biologiques, l'adsorption, la coagulation/floculation et la précipitation (suivies d'une clarification), l'oxydoréduction, les résines échangeuses d'ions et la séparation membranaire. Elle se distingue de la catalyse par le fait qu'il est nécessaire d'appliquer un rayonnement électromagnétique au solide généralement un semi-conducteur. La particularité principale de ce semi-conducteur est de présenter un saut énergétique, appelé gap ou bande interdite entre sa bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC). Plusieurs travaux ont démontré les possibilités de traiter

photocatalytiquement une grande gamme de produits organiques (les pesticides, les herbicides, les surfactants ainsi que les colorants) et autres composés minéraux (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , etc.). Ce type de traitement a déjà fait ses preuves dans la dégradation de nombreux composés organiques dont les colorants azoïques.

Le principe de la photocatalyse est abondamment expliqué dans la littérature, après l'illumination de semi-conducteur, généralement le TiO_2 , avec une énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite « Band-gap » un électron passe de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) créant ainsi le couple électron /trou. L'électron (e^-_{BC}) et le trou (h^+_{BV}) ainsi formé vont pouvoir réagir avec les molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur pour donner des espèces radicalaires : il s'agit de réactions d'oxydoréduction gouvernées par les potentiels redox des réactifs adsorbés et par la position des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur.

De nombreux semi-conducteurs d'oxydes des métaux de transition et de terre rares (TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , CeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Sm_2O_3 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , WO_3 et MoO_3 , et calcogènes (CdS , CdSe , CdTe , ZnS , ZnSe , WS_2 et MoS_2 , PbS et HgS) peuvent être utilisés comme photocatalyseurs dont l'efficacité vis-à-vis d'un grand nombre de réactions chimiques a déjà été testée. Cependant, de nombreuses limites ont alors été relevées et certaines données restent manquantes quant à l'application de la photocatalyse à ce type de rejet dans le respect des différentes normes en vigueur.

Pour répondre à cette problématique et promouvoir cette technologie, il convient de disposer d'un semi-conducteur capable d'absorber le rayonnement électromagnétique et de former avec le meilleur rendement possible des paires électron/trou, qui se rendront disponibles pour les réactions en phase adsorbée. Des efforts considérables ont été mis sur l'élargissement du spectre d'absorption solaire des semi-conducteurs et plusieurs stratégies ont été proposées pour la synthèse de divers matériaux nanométriques multifonctionnels et innovants dont la taille des cristallites est soigneusement contrôlée, nous citons par exemple : le dopage par des métaux de transitions, la déposition des métaux nobles, le dopage avec des éléments non métallique, la photosensibilisation de surface des métaux de transition, le couplage des semi-conducteurs ou polycrystallites colloïdales.

Une approche alternative basée sur l'association directe d'un semi-conducteur hôte, généralement à gap optique large, avec un autre semi-conducteur absorbant aux longueurs d'onde du visible et capable de transférer son excitation au semi-conducteur. Le système est formé alors d'une jonction homogène de type n/n ou hétérogène de type p/n entre deux semi-

conducteurs (hôte/sensibilisateur). Dans cette configuration un certain nombre d'avantages sont obtenus par rapport à l'utilisation des autres méthodes, citons : (i) Applications potentielles dans le traitement des eaux usées, la décomposition organique et les équipements photovoltaïques; (ii) Améliorer la séparation des charges, d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges; (iii) Induire un effet synergique tel que la séparation efficace des porteurs de charge et amélioration de la photostabilité et (iv) Développer des photocatalyseurs activés par la lumière visible.

L'utilisation de deux semi-conducteurs en jonction avec des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) à des niveaux d'énergies différents est considérée actuellement comme une bonne conception d'électrode pour permettre d'une part d'améliorer la séparation des charges, et d'autre part d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges pour accroître l'efficacité du transfert de charges interfaciales vers le substrat adsorbé. La nécessité de proposer ce travail a été dictée par nos travaux antérieurs axés principalement sur l'élaboration et la caractérisation structurale d'oxydes qui nous ont permis d'atteindre un niveau de maîtrise de ces techniques tout à fait honorifique. Suite à cela, et après discussion avec les différentes parties concernées, nous avons, d'un commun accord, décidé de joindre nos efforts dans l'élaboration de nouveaux matériaux innovants et multifonctionnels, susceptibles de présenter des remarquables performances et d'en faire les applications appropriées dans le domaine de la lutte contre la pollution de l'environnement. Ce travail hautement pluridisciplinaire est à l'interface de la chimie, des sciences des matériaux, de l'environnement et de la nano-électronique.

L'objectif fondamental de nos travaux est traduit par l'élaboration, la caractérisation et la valorisation via l'application des tests de performance photocatalytique de matériaux à base d'oxydes mixtes judicieusement choisis, dans la dépollution des eaux usées. Notre choix s'est porté sur deux oxydes semi-conducteurs de type n très répandus en photocatalyse hétérogène à savoir; la cérite ou l'oxyde de cérium (IV), la cassitérite ou l'oxyde d'étain (IV) et un oxyde de type p : la kusachiite ; CuBi_2O_4 . Trois séries de phases $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ avec $0\% \leq x \leq 100\%$ ont été élaborées par co-broyage des poudres précurseurs puis traitement thermique à $25^\circ\text{C} \leq T \leq 650^\circ\text{C}$ ainsi que le système substitué type solution solide $(1-x)\text{CuBi}_2\text{O}_4/x\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ avec $x=20\%$ en $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ synthétisé par échange cationique de l'ion de bismuth (Bi^{3+}) par l'ion de strontium (Sr^{2+}) en milieu de sel fondu. Ce manuscrit se compose ainsi de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous abordons une revue générale de l'état de l'art. Après un rappel sur les bases bibliographiques des procédés d'oxydation avancés (POA), un accent

particulier étant mis sur la photocatalyse hétérogène. Nous présentons les travaux et les connaissances acquises à ce jour sur ce domaine ainsi que le positionnement du contexte de l'étude.

Le deuxième chapitre présente quelques aspects relatifs aux oxydes métalliques choisis d'étudier dans le cadre de l'étude.

Nous présentons dans le troisième chapitre les techniques de caractérisation utilisées ainsi que la démarche expérimentales suivie durant la thèse.

Le quatrième chapitre s'articule autour de trois parties. La première partie relate la synthèse du composé de base CuBi_2O_4 par voie solide. La caractérisation structurale, morphologique et optique est présentée.

L'étude des réactivités photocatalytiques de ces d'oxydes, a été réalisée sous irradiation UVA ($\lambda=365$ nm) vis-à-vis de l'élimination dans le milieu aqueux du colorant modèle des rejets industriels (colorants textiles) en l'occurrence : le rouge Congo (RC) par l'analyse spectroscopique UV-visible en fonction du temps de réaction. Le choix de ce colorant anionique est justifié par le fait qu'il ne manifeste pas d'affinité d'adsorption vis-à-vis de ces matériaux, susceptible d'interférer avec le phénomène de photocatalyse. Nous développons une étude comparative des interactions polluant/photocatalyseur et/ou irradiation dans le cas de photolyse, l'adsorption et la photocatalyse des phases à base exclusivement de CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 . La séparation des porteurs de charges sera explicitement démontrée, dans le cas des oxydes CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 , par l'activité photocatalytique observée sous irradiation UVA (365 nm) et expliquée par le positionnement des bandes énergétique spécifique de chaque oxyde dans le diagramme de bandes.

La deuxième partie est alors consacrée à l'élaboration des composés d'oxydes mixtes, en l'occurrence $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ avec $0 \leq x \leq 100\%$ par la méthode des réactions à l'état solide en vue d'élargir le spectre d'absorbance de la lumière des oxydes n- CeO_2 et n- SnO_2 dans le domaine du visible et d'obtenir une meilleure exploitation du spectre solaire. Des explications détaillées des propriétés de ces composés sont données avec une attention particulière portée sur les caractéristiques structurales, optiques, morphologique ont été présentées. L'efficacité photocatalytique de ces composés réalisée sous irradiation UVA (365 nm) vis-à-vis de RC dans le milieu aqueux est déterminée par l'analyse par spectroscopie UV-visible de la concentration résiduaire de RC après réaction en fonction de trois paramètres expérimentaux : le temps de réaction, la concentration x% en CuBi_2O_4 du système photocatalytique et la température de calcination. Les mécanismes de séparation des charges, dans le cas des jonctions $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ et $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$, seront

clairement démontrés par l'exploitation du diagramme de bandes énergétique de chaque oxyde.

Dans la troisième partie, nous développons un nouveau concept concernant des matériaux photocatalytiques, évolutifs, constitués de cuprate et le nitrate de strontium, appartenant au système $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Les différentes caractérisations concernant cette série d'oxydes mixtes: étude cristallographique, observation de la morphologie, étude des propriétés électriques, optiques et thermique en fonction des paramètres expérimentaux clés de l'élaboration de ces composés : temps d'échange et température de recuit sont y abordées. L'optimisation les différents paramètres de performances photocatalytiques susceptibles d'obtenir des systèmes promoteurs et durable est rigoureusement exposée.

En fin, pour conclure, ce manuscrit reprend les principaux résultats obtenus et ouvrons un certain nombre de perspectives sur les assemblages d'oxydes mixtes photocatalytiques et électriques.

Chapitre I :

Les procédés d'oxydation avancés (POA)

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, il sera tout d'abord fait état de quelques généralités de base sur les Procèdes d'Oxydation Avancé (POA), un accent particulier étant mis sur la photocatalyse hétérogène. Nous présentons une analyse bibliographique des travaux et les connaissances acquises à ce jour sur ce domaine. Enfin, après en avoir décrit les principes fondamentaux, il sera montré le positionnement de l'étude par rapport à l'état de l'art et ainsi que le positionnement du contexte de l'étude et les principales perspectives du recours à un traitement par des systèmes à base d'oxydes mixtes [1, 2].

Nous nous attacherons par la suite à appliquer ce type de traitement à la problématique des eaux usées en mettant à la fois en évidence la faisabilité du procédé et les contraintes auxquelles il faudra alors s'attendre.

I.2 Procédés d'oxydation avancés (POA)

Les procédés d'oxydation avancés (POA) ont été définis pour la première fois par Glaze et al. [3] comme étant des procédés de traitement des eaux opérant à température et pression ambiantes, et qui conduisent à la formation en solution et en quantité suffisante d'oxydants très puissants: les radicaux hydroxyles (HO^\bullet). Les POA sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO_2 , H_2O et acides minéraux correspondants. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important, il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge. Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température. Pratiquement toutes les molécules organiques aussi réfractaires qu'elles soient, peuvent être dégradées jusqu'à leur minéralisation complète.

Les POA comportent des procédés homogènes et hétérogènes comme la photocatalyse basée sur les radiations UV, solaires et visibles, l'oxydation anodique, les procédés Fenton, la sonolyse, l'oxydation humide et d'autres procédés moins courant basés sur l'utilisation des rayonnements ionisants avec des faisceaux d'électrons et les micro-ondes. Les procédés d'oxydation avancée les plus utilisés sont la photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV), la photocatalyse homogène (photo-Fenton), la photocatalyse solaire [4], O_3/UV [5], $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ [6], ainsi que les procédés Fenton [7,8]. Ces procédés sont largement utilisés pour les raisons suivantes :

- La diversité de technologies utilisée ;
- L'efficacité à éliminer les composés organiques de composition très variable ;
- L'absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ;
- L'utilisation de produits facilement dégradables.

Les POA ne sont pas seulement utilisés pour la dépollution des eaux usées mais aussi pour le traitement des eaux souterraines, des sols, des sédiments, des eaux usées municipales, au conditionnement des boues, à la désinfection, au traitement des composés organiques volatils et au contrôle d'odeur. Les POA comportent une large variété de procédés de dégradation. L'ensemble de ces techniques est basé sur la génération in situ du milieu réactionnel des espèces radicalaires libres et très oxydantes dotées d'un pouvoir oxydant fort. Ils sont donc capables de réagir non sélectivement sur les composés organiques.

Les radicaux hydroxyles HO[•] sont les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques. Contrairement à la molécule d'oxygène appelée oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont très actifs.

Le radical hydroxyle possède un électron non apparié, il possède un caractère électrophile [9]. C'est un acide faible, son pKa est égal à 11,9 dans le couple HO[•]/O⁻, il se trouve sous forme de HO[•] à pH acide et neutre. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de 540 L mol⁻¹ cm⁻¹ à 188 nm [10]. Les radicaux hydroxyles sont des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres) [11] à cause de leur réactivité très élevée. En effet, le coefficient de diffusion est de l'ordre de 2×10⁵ cm² s⁻¹ [12]. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production car ils ont une forte réactivité sur les composés organiques [13]. En milieu fortement alcalin (pH > 11,9), les radicaux hydroxyles sont convertis en leur base conjuguée O⁻ (Equation I.1).



Les radicaux hydroxyles ont le pouvoir oxydant le plus élevé après le fluor avec un potentiel standard de réduction E° (HO[•]/H₂O) = 2,8 V/ESH à pH=0. Les radicaux hydroxyles présentent de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non sélectivité. Dans ces deux systèmes la dégradation initiée ou assistée par les irradiations s'est montrée la plus prometteuse. Les oxydants les plus forts connus sont le XeF (E°= 3.4 V/ESH à pH=0), OF₂ (E°=3,29V/ESH à pH=0) et éventuellement le H₄RnO₆, mais ces oxydants n'ont pas un intérêt commercial pour le traitement de l'eau en

raison de leur extrême réactivité et une toxicité dans leurs formes réduites. Aussi les oxydants à base d'halogène ne sont pas acceptables en tant qu'oxydant, parce qu'ils ont la possibilité de former des organo-halogénés comme par exemple les trihalométhanes, composés très nocifs. Les oxydants à base de métaux, comme l'ion permanganate (MnO_4^-) et également l'ion bichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) ne sont pas souhaitables non plus. Par contre, les oxydants puissants basés sur l'oxygène sans halogène et sans métal sont attractifs pour les traitements des eaux parce qu'ils répondent à certains critères techniques: ils sont simples à manipuler, non corrosifs, et n'induisent pas de pollution secondaire. On peut citer parmi ces oxydants, le radical hydroxyle (HO^\bullet) l'oxygène atomique (O), ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [14]. Il faut toutefois noter que l'ozone (O_3) et le peroxyde (H_2O_2) sont fortement toxiques pour les microorganismes. Les oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux de surface ou industrielles sont résumés dans le tableau I.1.

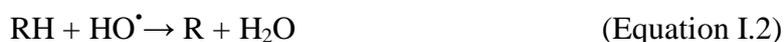
Tableau I.1 : Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques

Oxydant	Réaction de réduction	E° (V/ESH)
Fluor	$F_2(g) + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 HF$	3,05
	$F_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 F^-$	2,87
Radical hydroxyle	$HO^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Radical anion sulfate	$SO_4^{\cdot-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Ion ferrique	$FeO_4^{2-} + 8 H^+ + 3 e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4 H_2O$	2,20
Ozone	$O_3(g) + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow O_2(g) + 2 H_2O$	2,07
Ion peroxodisulfate	$S_2O_8^{2-} + 2 e^- \rightarrow 2 SO_4^{2-}$	2,01
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,76
Ion permanganate (I)	$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow MnO_2(g) + 2 H_2O$	1,67
ion hydroperoxyl (I)	$HO_2^\bullet + 3 H^+ + 3 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,65
Ion permanganate (II)	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,51
ion hydroperoxyl (II)	$HO_2^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
Ion bichromate	$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	1,36
Chlorure	$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1,36
Dioxyde de Manganèse	$MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow Mn^{2+} + H_2O$	1,23
Oxygène	$O_2(g) + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,23
Brome	$Br_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-$	1,06

ESH : Electrode standard d'hydrogène

Il existe trois possibilités d'attaque des radicaux hydroxyles sur les composés organiques :

- **Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)** : Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H (Equation I.2) :



- **Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation)** : Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles ou hydroxyariles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau.
- **Transfert d'électrons (oxydoréduction)** : Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité des réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène, il a lieu essentiellement par réaction avec les ions (Equation I.3).



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions:

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R^\bullet ;
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R^\bullet qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution ;
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

I.2.1 Les procédés non photochimiques

Parmi les procédés d'oxydation non photochimiques, nous pouvons distinguer différentes classes de procédés :

I.2.1.1 les procédés d'oxydation en phase homogène

- **La peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)** : Dans ce système, les radicaux hydroxyle, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Equation I.4) [15]. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à

savoir la faible solubilité de O₃ et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les HO[•] et le type de polluant [16].

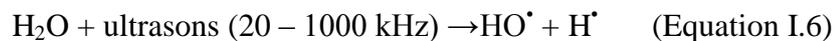


- **La réaction de Fenton** : Les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la décomposition de H₂O₂ catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réactions de type Fenton ou « Fenton like ») (Equation I.5) :



I.2.1.2 Les procédés d'oxydation de nature physique

- **La sonochimie** : Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine (f >20 kHz) (Equation I.6) [17].



- **La radiolyse** : Des espèces HO[•], H[•], sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon-γ) exposé aux solutions à traiter [18]. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H₂O) ou du phénomène d'ionisation (Equation I.7):



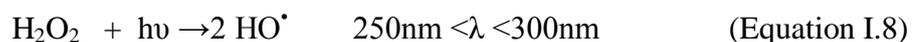
I.2.2.1 Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques

Les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

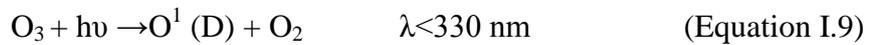
I.2.2 Les procédés photochimiques

Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyle généralement par la photolyse d'un solvant (H₂O) et/ou d'un additif (H₂O₂, O₃) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

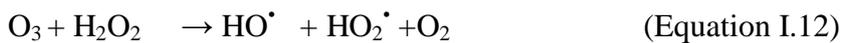
- **La photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV)** : Le processus est effectué en irradiant la solution de polluants contenant H₂O₂ (E° = 1.76 V/ESH à pH = 0) par UV avec une plage de longueurs d'onde inférieures à 280 nm, appelée en anglais Vacuum Ultraviolet (VUV). Cela provoque la rupture homolytique de H₂O₂ (Equation I.8). L'avantage du procédé est que H₂O₂ est soluble dans l'eau en toute proportion.



- **La photolyse de l'ozone (O₃/UV) :** L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm (Equation I.9). Sa photolyse en solution aqueuse génère H₂O₂ (Equation I.10), qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles lesquels sont moins sélectifs que l'O₃. Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO[•]. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [19] et reste coûteux.



- **La photo-peroxonation (O₃ / H₂O₂ / UV) :** Le système O₃/H₂O₂/UV, s'apparente au procédé O₃/UV, ce système est contrôlé par le transfert de l'ozone dans la phase liquide et la réactivité lente sur H₂O₂ [20]. La photolyse de l'ozone par une radiation UV (λ=254 nm) et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (Equation I.11), qui à son tour forme des radicaux hydroxyles par photolyse. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène en radicaux HO[•] (Equation I.12). Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H₂O₂ est grande, (Equation I.13).



- **La photolyse UV-V de l'eau (H₂O₂/UV) :** H₂O absorbe la lumière à ≤190 nm. L'air absorbant les photons en dessous de 200 nm et le vide étant nécessaire dans les spectrophotomètres pour travailler dans cette région du spectre optique, « l'ultraviolet du vide (UV-V) » est le nom que l'on donne à la plage de longueurs d'ondes [21, 22] utilisée pour la photolyse de l'eau (Equation I.14) :



I.2.2.5 La photocatalyse hétérogène

Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi-conducteur (appelé photo-catalyseur) tel que le TiO₂. Il y a alors photo-génération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du photo-catalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices [23].

I.2.2.6 La réaction de photo-Fenton

L'irradiation dans ce système permet une augmentation de la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction de Fenton. Ceci est dû à un recyclage du Fe (II) et à une production de radicaux plus efficace grâce à la photoréduction du Fe (III) [24,25,26].

I.2.2.7 La sonophotocatalyse

POA qui implique la combinaison de plusieurs procédés. Dans ce cas, la photocatalyse et la sonochimie sont employées synergiquement dans le but d'accélérer la formation des radicaux hydroxyles [27].

D'un point de vue général, les POA sont très prometteurs de par la vaste étendue de leur domaine d'application pour le traitement des eaux industrielles (pharmaceutiques, textiles, agro-alimentaires...) [28, 29]. Il est en particulier très intéressant d'utiliser ces procédés pour le traitement des eaux contenant un taux limité de matière organique (< 5 g/L) afin d'éviter une consommation excessive de réactifs qui serait trop onéreuse [30]. Les coûts à prendre en compte pour le développement à l'échelle industrielle de tels procédés sont tant liés à la concentration qu'à la nature des polluants, au débit, au réacteur ainsi qu'à la consommation électrique nécessaire au fonctionnement des lampes dans le cas POA photochimiques. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur les coûts des POA mais les résultats publiés indiquent généralement que le coût total est comparable aux procédés de traitement des eaux déjà communément utilisés à grande échelle [31,32].

1.2.3 Réactivité du radical (HO[•])

Le radical hydroxyle est parmi les oxydants connus le plus puissant avec un potentiel redox de 2,73 V/ENH en solution acide. En milieu alcalin fort, les radicaux HO[•] existent sous leur forme basique conjuguée : le radical anion oxygène O^{•-} (pKa = 11,9) réagissant plus lentement par attaque nucléophile [33]. Aux pH plus acides, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile (Equation I.15) :



Le temps de demi-vie des radicaux HO[•] est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [34]. Les vitesses de réaction entre les radicaux HO[•] et les composés organiques sont très rapides, de l'ordre de 10⁶-10¹⁰ L mol⁻¹ s⁻¹ [35].

Le tableau I.2 répertorie des constantes de vitesse de réaction entre le radical HO[•] et des composés organiques en milieu aqueux. D'après les valeurs rapportées dans la littérature, la

constante de réaction ($k_{HO\cdot}$) est en moyenne 102 fois plus faible pour les composés saturés dérivés du méthane que pour les composés aromatiques (tableau I.3) pour lesquels les radicaux $HO\cdot$ ont plus d'affinité. Les radicaux $HO\cdot$ réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteurs de groupements activants (-OH, -CH₃) que sur ceux substitués par des groupements désactivants (-NO₂, -COOH).

Tableau I.2 : Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieux aqueux sur les composés organiques aliphatiques.

Dérivés du méthane (CH _x R)	$k_{HO\cdot}$ ($\times 10^{-7} M^{-1}.s^{-1}$)	Dérivés du méthane (CH _x R)	$k_{HO\cdot}$ ($\times 10^{-8} M^{-1}.s^{-1}$)
Méthane	11	Acide formique	1,3
Méthanol	97	Ion formate	3,2
Méthylamine	420	Acide acétique	0,2
Ion méthylammonium	3,5	Ion acétate	0,85
Diméthyl éther	100	Acide oxalique	0,014
Acétone	11	Ion oxalate	0,077
Acétonitrile	2,2	Acide glycolique	6
Acétamide	19	Ion glycolate	8,6
Ion acétate	9	Acide maléique	>10
Acide acétique	1,6	Ethanol	19
Acétaldéhyde	73	Acéthaldéhyde	73
Dibromométhane	9	1,1,2-trichloroethane	1,3
Dichlorométhane	2,2	1,2-dichloropropane	3,8
Trichlorométhane	5,4		
Tribromométhane	1,3		
Tetrachlorure de carbone	$< 2 \times 10^6$		

Tableau I.3 : Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieux aqueux sur les composés organiques aromatiques mono- et polysubstitués.

Composés aromatiques monosubstitués	$k_{HO\cdot}$ ($\times 10^{-9} M^{-1}.s^{-1}$)	Composés aromatiques polysubstitués	$k_{HO\cdot}$ ($\times 10^{-9} M^{-1}.s^{-1}$)
Benzène	7,8	Phthalates	4
Phénol	14	Trichlorobenzène	4
Aniline	15	Dichlorobenzène	5
Anisole	5,4	PCBs	6
Toluène	3	PAHs	1
Ethylbenzène	7,5	Lindane	5,2
Acide benzoïque	4,3	Atrazine	2,6

Ion benzoate	5,9	Simazine	2,8
Benzaldéhyde	4,4	Alachlor	7
Acétophénone	5,9	Carbofurane	7
Nitrobenzène	3,9	Pentachlorophenol	4
Benzamide	3,4	Dinoseb	4
chlorobenzène	5,5	2,4-D	5

Il est à noter que de nombreux paramètres autres que la densité électronique des molécules sont à prendre en compte pour l'étude de la réactivité:

- la force des liaisons C-H,
- la stabilité du radical naissant,
- les facteurs statistiques (nombre de positions d'attaque possibles)
- les effets stériques.

Par exemple, dans le cas des alcanes, la réactivité est directement liée à la stabilité du radical formé: tertiaire > secondaire > primaire. Atkinson et al. [36] ont montré que selon sa position, le substituant avait un effet antagonique: en position, de par sa forte électronégativité, l'halogène appauvrit la densité électronique du composé alors qu'en position, son effet stabilisant sur le radical l'emporte et augmente ainsi la réactivité. Dans le cas des composés aromatiques, il est plus difficile de prévoir la réactivité. En effet, HO[•] peut réagir préférentiellement avec les substituants et les facteurs statistiques sont aussi très importants.

I.2.4 Mécanisme d'oxydation par le radical hydroxyle

Les réactions du radical HO[•] avec les composés organiques se font selon trois mécanismes principaux et mènent principalement à la formation de radicaux carbo-centrés [37].

- Par arrachement d'un atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H ou O-H (Equation I.16):



- par addition électrophile sur des liaisons π ou des cycles aromatiques (Equation I.17):



- par transfert d'électron, cas dans lequel HO[•] est l'accepteur d'électron (Equation I.18):



Dans le cas des anions organiques comme les carboxylates, cette réaction conduit à la

formation du radical RCOO^\bullet qui subit une décarboxylation (Equation I.19) :



I.2.5 Les radicaux peroxyde (ROO^\bullet) et hydroperoxyde (HO_2^\bullet)

Les radicaux carbo-centrés R^\bullet libérés lors des premières étapes de l'oxydation par le radical hydroxyle réagissent ensuite rapidement et de manière irréversible avec l'oxygène moléculaire dissous (constantes de vitesse de l'ordre de $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Les radicaux hydroperoxyde HO_2^\bullet , peroxyde ROO^\bullet ou oxyle R-O^\bullet sont ainsi formés (Equations I.20 et I.21), amorçant une séquence de réactions d'oxydation en chaîne. La minéralisation complète du polluant en dioxyde de carbone, eau, et acides inorganiques si le contaminant contient des hétéroatomes est ainsi possible :

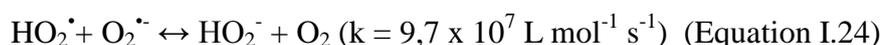
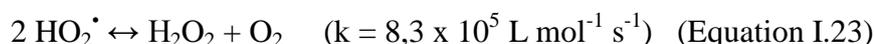
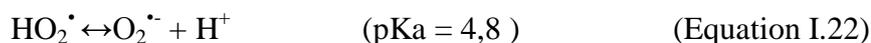


I.2.6 Les radicaux peroxydes (ROO^\bullet)

Les radicaux peroxydes ROO^\bullet ne sont pas très réactifs vis-à-vis des autres composés organiques. Cependant, leur décomposition contribue à la dégradation oxydative de contaminants en permettant la formation de $\text{O}_2^{\bullet-}$ ou HO_2^\bullet . La décomposition de ROO^\bullet est notamment favorisée lorsque l'aromatation est possible [38].

I.2.7 Les radicaux hydroperoxyde (HO_2^\bullet) et superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$)

Les radicaux hydroperoxyde (HO_2^\bullet) et superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) constituent un couple acidobasique (Equation I.22). Ils sont formés, entre autres, lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau, de la décomposition de ROO^\bullet , de la réduction électrochimique du dioxygène (électro-Fenton) ou encore par réaction de HO^\bullet avec H_2O_2 . Dans l'eau, la recombinaison des radicaux HO_2^\bullet conduit à la formation de H_2O_2 et d'oxygène (Equation I.23) [39]. La réaction de HO_2^\bullet avec sa base conjuguée (Equation I.24) est encore plus efficace.



A l'instar des radicaux peroxyde, les radicaux hydroperoxyde et superoxyde sont beaucoup moins réactifs vis-à-vis des composés organiques que le radical HO[•]. L'ion superoxyde n'est pas un bon oxydant en raison de l'instabilité de l'anion peroxyde (O₂^{•-}) résultant. Cependant, ils peuvent réduire ROO[•] en ROOH et l'ion superoxyde possède un pouvoir réducteur suffisamment fort ($E^{\circ}(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0,28 \text{ V/ NHE}$) pour permettre la réduction de quinones [40].

I.3 La photocatalyse hétérogène : Généralités

I.3.1 Définition

D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur. Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée band gap. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction des composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont HO[•] à fort pouvoir oxydant.

I.3.2 Historique

La photocatalyse hétérogène est une science pluridisciplinaire qui a évolué étroitement avec les besoins de l'humanité en matière énergétique et d'environnement. La photochimie des semi-conducteurs a commencé en 1839 lorsque le physicien Henri Becquerel a mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes de chlorure immergées dans une solution électrolytique lorsque celles-ci étaient exposées à l'irradiation solaire [41]. Trente-huit ans plus tard, W. G. Adams et R. E. Day ont observé un effet similaire en éclairant un échantillon solide en sélénium. Et ce n'est qu'en 1954 que des chercheurs de Bell Telephone laboratories ont fabriqué la première cellule solaire à base de silicium monocristallin ayant un rendement de conversion en puissance de 6 % [42]. Le phénomène de photocatalyse a été découvert aux cours de travaux en photo-électrochimie (conversion de l'énergie solaire) à partir du début du 20^{ème} siècle [43]. Le premier rapport connu sur l'activité

de semi-conducteurs tels que l'oxyde de titane et l'oxyde de cérium a été publié par Renz en 1921 [44]. Les travaux de Fujishima et Honda au Japon en 1967 sont considérés comme déterminants dans la compréhension du principe de photocatalyse et des propriétés du dioxyde de titane [45]. La photocatalyse est alors essentiellement appliquée aux réactions d'oxydation avancées des composés organiques. Plusieurs applications spécifiques comme la déshydrogénation sélective des alcools [46], ou des amines [47] ont été étudiées. Quatre ans plus tard, Carey et al. [48] réalisèrent la dégradation photocatalytique des molécules organiques, dérivées du biphenyle et du chlorobiphenyle, en présence de TiO_2 . Elle a aussi été développée dans des approches plus fondamentales telles que l'étude de l'échange isotopique de l'oxygène [49, 50]. Dès le premier choc pétrolier, survenu au début des années 70, les travaux se sont orientés vers la conversion et le stockage de l'énergie solaire comme une alternative aux sources d'énergie d'origines fossiles. Deux axes principaux ont été développés: le premier consiste à produire de l'énergie sous forme chimique (production d'hydrogène); le deuxième consiste à produire de l'électricité à partir de la lumière solaire (le photovoltaïque).

Frank and Bard [51], procédèrent à l'oxydation photocatalytique des anions CN^- et SO_3^- par les semi-conducteurs TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 et WO_3 . Elle a été suivie par la photodégradation catalysée par TiO_2 des composés organiques chlorés par Ollis [52, 53]. Dans la perspective de la dégradation de molécules organiques, la photocatalyse a été développée dans un premier temps en phase aqueuse pour la décontamination des eaux en 1980 [54]. Parallèlement à l'étude de composés organiques de structures très variées, certains auteurs ont étendu le domaine d'investigation aux microorganismes [55]. Avec la prise de conscience des problèmes d'environnement dans les années 90 et devant la croissance continue de la pollution atmosphérique, une nouvelle application de la photo-électrochimie s'est développée. Les propriétés antibactériennes et autonettoyantes de la technique ont été découvertes. La même année, la photo-dégradation des NO_x en N_2 et O_2 par TiO_2 était observée pour la première fois [56]. C'est à partir de 1996 que les études se sont orientées vers photo-dégradation des composés organiques volatils (COVs) sur des semi-conducteurs. Par rapport aux réactions photocatalytiques en solution, les procédés développés en phase gazeuse présentent plusieurs avantages :

- la diffusion des réactifs et des produits est favorisée,
- les espèces capturant les électrons, présentes parfois en solution telles que Cl^- , n'interfèrent pas ; O_2 ne constitue pas une espèce électro-acceptrice limitant la réaction photocatalytique et est, au contraire une source d'espèces oxydantes ;

- la quantité de photons absorbés par l'air est négligeable. Ainsi, la photocatalyse en phase gazeuse a rapidement trouvé son application dans le domaine de la purification et de la désodorisation de l'air intérieur.

La photocatalyse en phase gazeuse a rapidement trouvé son application dans le domaine de la purification et de la désodorisation de l'air intérieur. Les années 90 ont vu aussi apparaître une nouvelle génération de cellules solaires nanocristallines mises au point par Grätzel et al [57]. Son principe de fonctionnement est aussi simple qu'efficace. C'est l'une des idées les plus innovantes survenues ces trente dernières années. Elle utilise comme principe la micro-injection d'électrons dans du TiO_2 mésoporeux par un photosensibilisateur adsorbé à sa surface. L'ensemble fonctionnant comme une photoanode reliée à une cathode en verre conducteur dans un électrolyte aqueux approprié. Ainsi, un brillant essor de la photocatalyse en TiO_2 a été suivi par quelques notables développements, notamment, le TiO_2 dopé aux ions métalliques (1994), des films TiO_2 superhydrophobes (1997), le TiO_2 dopé aux anions (2001), et les couches minces de TiO_2 sensible à la lumière visible pour la dépollution des eaux à l'échelle macroscopique (2006) [58]. De même, afin d'améliorer la performance du système de traitement, des travaux cherchent à coupler l'oxydation photocatalytique à d'autres techniques de traitement comme l'adsorption [59, 60], le plasma froid [61] ou le traitement biologique, dans le cas de l'eau [62].

Pendant la dernière décennie, les POA ont suscité un intérêt spectaculaire auprès de la communauté scientifique. Actuellement encore, un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications et de brevets édités par année traitant des POA est en forte croissance et augmentent de façon exponentielle. Une extraction depuis la base de données bibliographiques ISI Web Of Knowledge du nombre de publications dont le titre contient la troncature photocatal* permet d'apprécier à travers la figure I.1, cette multiplication des travaux dans ce domaine depuis les dix dernières années. Un simple produit en croix permet notamment pour l'année 2011 de donner une estimation d'environ 3 000 publications répondant à ce critère de recherche bibliographique. A noter enfin que près du double de références est obtenu chaque année si cette même troncature apparaît dans le sujet de la publication et non seulement dans son titre.

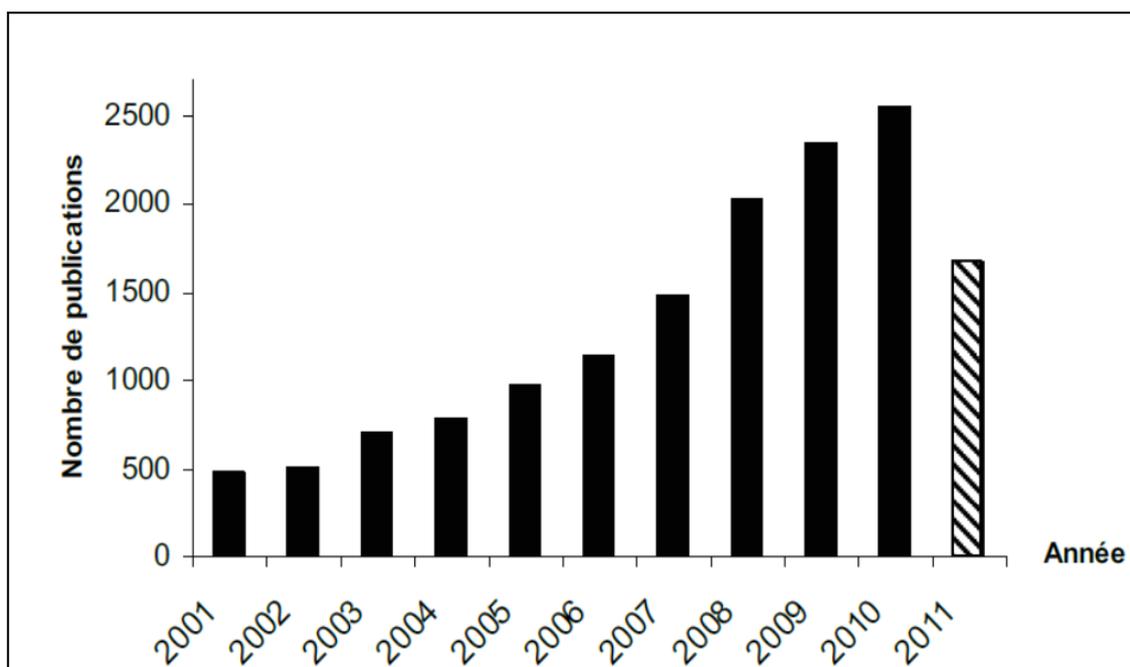


Figure I.1: Evolution du nombre de publications scientifiques dont le titre comporte la troncature photocatal* (au 25 aout 2011 - ISI Web of Knowledge)

I.3.3 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est un procédé catalytique hétérogène. La notion de catalyse indique que la technique permet d'accélérer une réaction thermodynamiquement possible par l'abaissement de son énergie d'activation. Pour cela, une substance catalytique est utilisée. Elle prend part à la réaction et est régénérée en fin de réaction. Elle est donc théoriquement utilisable à l'infini. La notion d'hétérogénéité indique que la substance catalytique et les réactifs forment plusieurs phases. En photocatalyse, la substance catalytique est solide et les réactifs liquides ou gazeux.

La photocatalyse hétérogène se distingue de la catalyse par le fait qu'il est nécessaire d'appliquer un rayonnement électromagnétique au catalyseur solide ou photocatalyseur pour qu'il devienne actif. La particularité principale d'un semi-conducteur photocatalyseur est de présenter un saut énergétique, appelé aussi transition interdite (ou gap), entre sa bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC). L'absorption d'un photon d'énergie au moins égale à ce gap entraîne l'occupation par un électron d'une orbitale vacante de la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou. L'électron (e^-_{BC}) et le trou (h^+_{BV}) ainsi formés vont pouvoir réagir avec les molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur pour donner des espèces radicalaires : il s'agit de réactions d'oxydo-réduction gouvernées par les potentiels

redox des réactifs adsorbés et par la position des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur (Figure I.2).

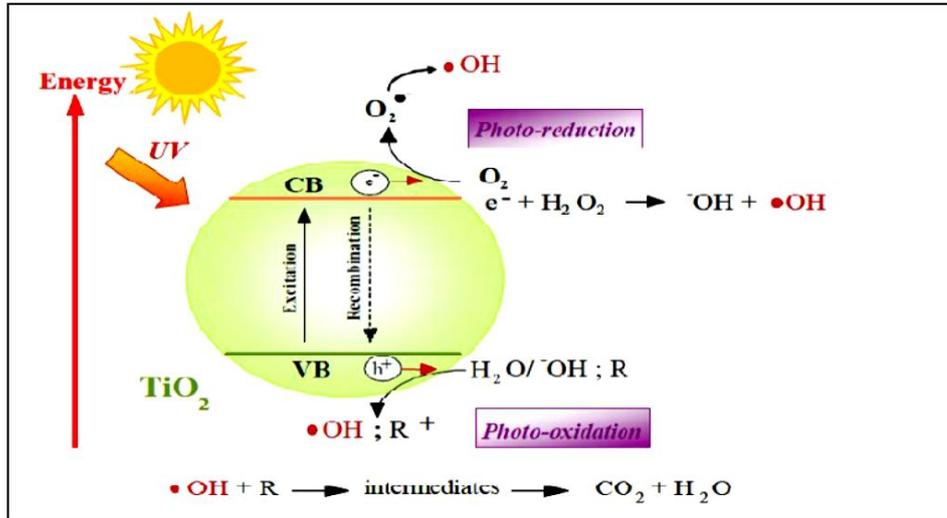


Figure I.2 : Mécanisme de photo-excitation d'un semi-conducteur par l'irradiation UV.

Le gap énergétique est donc à la base du processus de photocatalyse, sa largeur déterminant la longueur d'onde à partir de laquelle le semi-conducteur est actif. L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur. Pour le TiO_2 par exemple, la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,2 eV, cela impose un rayonnement tel que $\lambda \leq 400 \text{ nm}$. La photocatalyse peut donc se décomposer en deux phénomènes qui interviennent simultanément : l'activation du photocatalyseur et la réaction catalysée. Sous l'effet d'une irradiation UV dont l'énergie des photons ($E_{h\nu}$) est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence (BV) et de conduction (CB). L'activation du photocatalyseur se déroule en trois étapes :

- Absorption des photons par le semi-conducteur photocatalyseur ,
- Création de paires électron(e^-_{BC})/trou (h^+_{BV}) photoinduites dans le photocatalyseur (Equation I.25),



- Migration des paires électron (e^-_{BC})/trou (h^+_{BV}) vers la surface du photocatalyseur. Lors de cette migration, une majeure partie des paires électron/trou se recombinent avant d'atteindre la surface.

La réaction catalysée se déroule en cinq étapes :

- Transfert des réactifs de la phase fluide (gaz ou liquide) au solide,
- Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur,

➤ Réaction en phase adsorbée soit par transfert électronique entre les réactifs et les paires électron (e^-_{BC})/trou (h^+_{BV}) (réactions d'oxydoréduction), soit entre les réactifs et des radicaux formés eux-mêmes par transfert électronique (réactions radicalaires). Les entités ainsi formées peuvent ensuite réagissent à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (i.e., oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e., réducteur). Ainsi, des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées. Les radicaux superoxydes et perhydroxyles sont également formés par les réactions entre les électrons et l'oxygène adsorbé. En fait, les principales réactions mises en jeu sont les suivantes (Equations I.26- I.28) [63,64]



La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des substrats organiques. En milieu aqueux, la réaction qui génère les HO^\bullet à partir des groupes OH^- présents à la surface du dioxyde de titane est très importante. De plus, du peroxyde d'hydrogène peut être formé dans la solution ou à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes (Equations I.29-I.34):



Le radical HO^\bullet peut donc être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène généré (Equations I.35-I.37), [65]:



Les entités e^-_{CB} et h^+_{VB} peuvent toutes deux contribuer directement à la dégradation de composés organiques à la surface du catalyseur, car leur potentiel est suffisant pour réduire ou oxyder respectivement de nombreuses molécules organiques: entre +0,5 et -1,5V/ENH, et entre +1 et 3,5 V/ENH, respectivement [66]. En outre, ils participent à la formation de radicaux dans le milieu. Ainsi, les trous peuvent réagir avec des ions hydroxydes ou des

molécules d'eau pour former les radicaux hydroxyyles, tandis que les électrons de la bande de conduction sont captés par des molécules d'oxygène pour générer des radicaux ($O_2^{\cdot-}$) ou du peroxyde d'hydrogène en présence (H_2O_2) de protons ainsi formées jouent un rôle essentiel dans l'oxydation des substrats en solution [67]. En fait, en vue d'une minéralisation, les espèces oxydantes les plus réactives dans un tel système sont h^+_{VB} et HO^{\cdot}

- Désorption des produits de réaction.
- Transfert des produits dans la phase fluide.

I.3.4 Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

La recombinaison de la paire (e^-_{BC} , h^+_{VB}) peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semiconducteur ou à sa surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie. Etant donné que ce sont les réactions d'oxydation et de réduction intéressantes pour le domaine de la dépollution, cette recombinaison doit être évitée le plus efficacement possible. Le piégeage des électrons et/ou les trous rend la photo-catalyse plus efficace. Parce que la recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), la vitesse du piégeage doit être élevée [68] (une nanoseconde pour les électrons et 250 ns pour les trous). La vitesse requise étant plus rapide que celle de la diffusion, les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation.

I.3.4.1 Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline

Les irrégularités du réseau cristallin situées à la surface et dans la masse du photocatalyseur sont associées à des états électroniques dont l'énergie diffère de ceux du semiconducteur. Le niveau d'énergie des états étant situé dans la bande interdite du semiconducteur, ces états constituent des pièges au transfert de charge, ce qui permet d'éviter la recombinaison [69]. Les défauts de la structure cristalline sont approximativement au nombre de 10^{18} par cm^3 dans les semi-conducteurs commerciaux. La nature et le nombre de sites défectueux est un paramètre difficilement contrôlable qui dépend grandement de la méthode de synthèse du matériau.

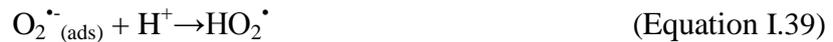
I.3.4.2 Piégeage des trous par un donneur d'électron

Dans le cas du piégeage des trous, la recombinaison étant réduite, l'électron peut alors être transféré. Le piégeage des trous est réalisé par des donneurs d'électrons (triéthylamine,

hydroquinone, H₂O) adsorbés à la surface du photocatalyseur [70]. Dans le cas de l'oxydation de H₂O, il y a formation de HOH^{•+} qui se fragmente rapidement pour donner un radical HO[•] et un proton [71].

I.3.4.3 Piégeage des électrons par un accepteur

Dans le cas du TiO₂, le potentiel rédox de la bande de conduction est très proche du potentiel de réduction de l'oxygène [72]. C'est pour cette raison que l'oxygène sert de piège à électrons dans de nombreuses réactions photocatalytiques. L'anion superoxyde et le radical hydroperoxyde sont formés (Equations I.38 et I.39)



L'activité photocatalytique des matériaux semi-conducteurs, dépend d'une part des propriétés propres au matériau : (i) structure cristalline, (ii) surface spécifique, (iii) taille des particules, (iv) porosité, (v) acido-basicité de sa surface et (vi) taux de recouvrement de sa surface par l'eau ou les radicaux hydroxyles [73]; et d'autre part de paramètres relatifs aux conditions expérimentales : (i) masse de catalyseur, (ii) longueur d'onde d'irradiation, (iii) concentrations initiales des réactants, (iv) température du système, (v) intensité de l'irradiation, (vi) pression partielle d'oxygène, (vii) teneur en eau du milieu réactionnel pour les réactions en phase gazeuse [63] et (viii) la conception du photo-réacteur.

1.4 Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse hétérogène

En raison de leur résistance à la photo-corrosion, les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large sont très utilisés pour la photocatalyse. La stabilité et la non toxicité sont des critères importants pour le bon choix d'un photocatalyseur. Les semi-conducteurs doivent être judicieusement choisis en fonction de la valeur de la largeur de leur bande interdite mais aussi par rapport à la position énergétique de leurs bandes de conduction et de valence. Les oxydes des métaux de transition, des semi-conducteurs TiO₂, ZnO, SrTiO₃, CeO₂, SnO₂, ZrO₂, Sm₂O₃, Fe₂O₃, Bi₂O₃, Sb₂O₃, WO₃ et MoO₃, et des calcogènes CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, PbS et HgS absorbent des rayonnements lumineux d'énergies comprises entre 2,2 et 3,8 eV. De ce fait et du fait qu'ils sont semi-conducteurs, ils sont capables de restituer l'énergie sous forme de paires électron (e⁻_{BV})/trou (h⁺_{BC}). L'efficacité de ces oxydes de transition vis-à-vis d'un grand nombre de réactions chimiques a déjà été testée [74-79]. Toutefois, en fonction des recommandations thermodynamiques, les

bandes de valence (BV) et de conduction (BC) du semi-conducteur photocatalyseur doivent être positionné de telle façon que, les potentiels d'oxydation du radical hydroxyle (E_0 (H_2O/OH^\bullet)) = +2,8 V/ENH) et de réduction du radical superoxyde (E_0 ($O_2/O_2^{\bullet -}$) = -0,28 V/ENH), se situent bien à l'intérieur de la largeur de bande interdite. En d'autres termes, le potentiel redox de trous BV doit être suffisamment positif pour générer des radicaux hydroxyles et que celui des électrons BC doit être suffisamment négative pour générer des radicaux superoxydes. Sur la figure. I.3 sont représentés les potentiels redox des bandes de conduction et de valence et valeurs des bandes interdites de différents semi-conducteurs et les potentiels redox de couples.

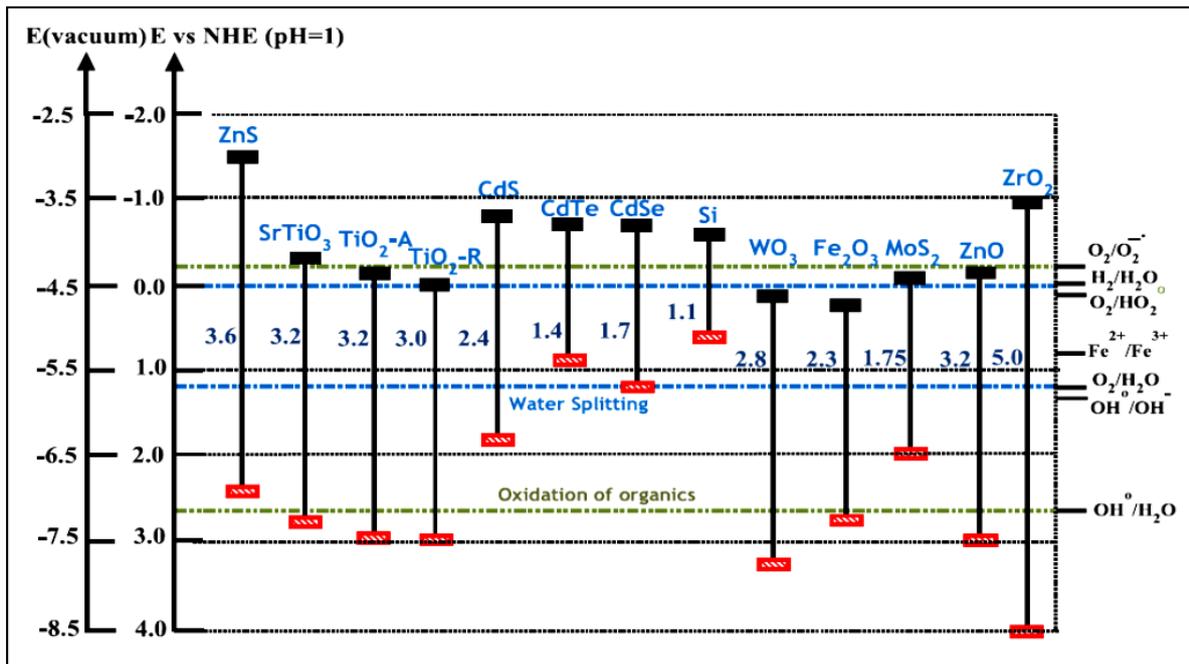


Figure I.3 : Potentiels redox des bandes de conduction et de valence et valeurs des bandes interdites de différents semi-conducteurs à pH 1 et les potentiels redox de couples.

Des études pour l'application solaire s'intéressent malgré tout aux calcogènes (CdS, CdSe) car ils possèdent de faibles bandes interdites. Malheureusement, ils se corrodent facilement même si l'ajout de sulfures et sulfites réduit en partie ce phénomène. De plus, le relargage d'ions toxiques tels que Cd^{2+} en solution rend CdS inutilisable à des fins dépolluantes [80]. De même, l'hématite, $\alpha-Fe_2O_3$, qui possède une bande de valence très oxydante (2,3 eV) et une bande de conduction à grand pouvoir réducteur (0V) [81] et l'oxyde de zinc, ZnO, très similaire au dioxyde de titane par la position de ses bandes électroniques, pourraient être des photocatalyseurs de grand intérêt puisqu'ils présentent de fortes activités dans le visible. Néanmoins, ils sont beaucoup moins stables à court terme vis-à-vis la photo-corrosion chimique. En effet, ZnO et CdS ont un seul état d'oxydation stable (+2), et sont

donc sujets à la décomposition par des trous h^+_{VB} , selon les réactions suivantes (Equations I.40 et I.41) [82].



Par ailleurs, ZnO peut subir une dissolution acide donnant lieu $\text{Zn}(\text{OH})_2$ à la surface, ce qui conduit à la désactivation du matériau (Equation I.42) [83]:



Le dioxyde de titane (TiO_2) existe sous sept variétés cristallines : l'anatase, la brookite, le rutile, la forme TiO_2 -II, la forme hollandite, la forme ramsdellite et la forme TiO_2 -B. Il est présent dans la nature combiné à d'autres oxydes sous une forme rhomboédrique, la brookite, est une forme instable et difficilement isolable de TiO_2 , et sous deux formes tétraogonales : le rutile et l'anatase, forme métastable, qui se transforme en rutile à haute température (600°C). Les formes TiO_2 -B, ramsdellite, hollandite et TiO_2 -II sont obtenues uniquement par hydrolyse de tétratitanate de potassium ou par voie hydrothermale sous haute pression. L'anatase est la forme cristalline la plus active en photocatalyse des formes précédentes. La largeur de la bande interdite (band gap) est de : 3,02 eV pour le rutile et de 3,2 eV pour l'anatase. Sous l'effet de l'irradiation, le TiO_2 peut absorber les rayonnements UV par des longueurs d'ondes inférieures à 380 nm pour l'anatase et à 400 nm pour le rutile. En effet, la position de BC de l'anatase est plus négative par rapport au rutile, ce qui lui confère un potentiel de réduction plus élevée. D'autres critères tels que le faible coût, disponibilité sur le marché, facilité de synthèse, moindre toxicité par rapport à d'autres oxydes font que TiO_2 est un photocatalyseur de choix pour des réactions de dégradation photocatalytique.

I.5 Applications de la photocatalyse

L'objet de ce paragraphe n'est pas d'en faire une liste exhaustive mais simplement de donner une idée des nombreuses perspectives qu'offre ce procédé photocatalytique. Le champ d'action de la photocatalyse est très étendu et ses implications très nombreuses dans les applications grand public et industrielles. Citons notamment :

La dépollution : Depuis la publication des travaux de Fujishima et Honda en 1972 [45], plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à la décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène en utilisant un photocatalyseur bifonctionnel du type Pt/TiO_2 [84,85]. Un des

enjeux actuels dans cette production d'hydrogène, est finalement d'utiliser le rayonnement solaire en utilisant un photocatalyseur capable d'absorber les photons émis dans le Visible [86,87]. L'utilisation du rayonnement solaire fait par ailleurs partie des grands axes de recherche en photocatalyse notamment dans les processus de potabilisation de l'eau et de décontamination [88]. En effet, le procédé qui a largement fait ses preuves dans l'élimination de la contamination bactérienne en irradiation artificielle [89], promet des perspectives particulièrement intéressantes en utilisant le soleil comme source naturelle et gratuite de rayonnement, notamment pour les pays dans lesquels 4500 à 5000 enfants meurent chaque jour du manque d'accès à l'eau potable [90]. La photocatalyse est également utilisée en chimie fine dans le but de synthétiser certaines molécules cibles en solution dans un solvant inerte. Les procédés d'oxydation sont les plus courants pour fonctionnaliser certains réactifs notamment les alcanes et leurs produits d'oxydation [85]. Cependant, sous certaines conditions (absence d'oxygène, source de proton, *etc.*) mais tout de même dans une moindre mesure, il est également possible de réaliser des réactions de réduction. Mahdavi et al. ont ainsi mis en œuvre la réduction de la nitrocoumarine en aminocoumarine par photocatalyse dans l'éthanol [91]. Certains auteurs ont même proposé la réduction du CO₂ en contact avec la vapeur d'eau en hydrocarbures gazeux. Tan et al. [92] ont mis en évidence qu'en utilisant des grains de TiO₂ et un rayonnement UV-C (254 nm) il était alors possible de produire du méthane à pression et température ambiantes. Enfin, on ne peut parler des applications de la photocatalyse sans évoquer le cas de la dégradation des polluants de l'air et de l'eau. Le traitement des effluents par oxydation photocatalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent.

La décontamination au niveau biologique : Il s'agit, comme pour la dépollution au niveau chimique, d'un des domaines de la photocatalyse auquel est consacré un nombre de travaux sans cesse croissant du fait des nombreuses possibilités d'applications. Comme mentionné précédemment, la photocatalyse présente l'intérêt de pouvoir assurer un traitement continu, en présence humaine, sans apports chimique et quasiment sans dangers. Cela concerne le traitement de l'air, de l'eau, mais aussi celui des surfaces (sols et murs) et celui des emballages à contact alimentaire [92]. Par ailleurs, la décontamination par photocatalyse a été largement plus approfondie et ses mécanismes plus étudiés dans le domaine du traitement de l'eau et des surfaces. On note à ce sujet une forte contradiction entre les nombreux dispositifs de décontamination commercialisés pour le traitement de l'air et le manque d'information, voir les lacunes de connaissances et de compétences en amont. En effet, on assiste dans

certains cas à une démarche de commercialisation plutôt opportuniste qu'à une démarche normale d'étude, d'optimisation et de développement souvent médiocres des dispositifs que l'on trouve sur le marché.

Les matériaux autonettoyants : Cette application concerne principalement le verre [84], les ciments [93] et les peintures [94]. Dans cette optique, de plus en plus de travaux abordent le développement de plastiques autonettoyants destinés à être utilisés à l'extérieur (utilisation de la lumière solaire)

Les traitements antibuée : Les propriétés superhydrophiles de certains photocatalyseurs illuminés ($E_{\lambda} > E_{\text{gap}}$) font que la buée ne se maintient pas à leur surface sous forme de gouttelettes, mais s'étale immédiatement sous forme de film transparent par modification de l'angle de contact [87].

I.6 Positionnement de la thèse

Jusqu'à ce jour, les recherches sur la photocatalyse hétérogène ont été essentiellement focalisées sur les semi-conducteurs photocatalyseurs à base dioxyde de titane avec une modification cristalline de sa forme d'anatase (Degussa P25, Hombriat UV-100, Aldrich, etc), pour plusieurs raisons : sa disponibilité sur le marché, son faible coût, son inertie chimique et biologique, sa stabilité photochimique et sa moindre toxicité par rapport à d'autres oxydes sont les critères qui justifient son choix comme photocatalyseur [74]. En revanche, sa toxicité au niveau des voies respiratoires (inhalation de nanoparticules) a été récemment sujette à controverse. De plus, TiO_2 est considéré comme le meilleur photocatalyseur car il présente la meilleure efficacité vis-à-vis du plus grand nombre de réactions. Cependant, le TiO_2 anatase est considéré comme un semi-conducteur à large bande intrinsèque (3,2 eV). Elle ne peut absorber que les photons de la lumière des longueurs d'onde plus courte qu'environ 400 nm dans le régime longueur d'onde l'UV ou proche UV, ce qui représente moins de 5% de l'irradiation totale de l'énergie solaire à travers l'atmosphère au niveau de la mer. Ceci limite significativement l'utilisation de la lumière solaire comme source d'activation en photocatalyse hétérogène.

Afin de promouvoir cette technologie, il convient de disposer d'un semi-conducteur capable d'absorber le rayonnement électromagnétique et de former avec le meilleur rendement possible des paires électron (e^-_{BC}) /trou (h^+_{BV}), qui se rendront disponibles pour les réactions en phase adsorbée. À cette fin, des efforts considérables ont été mis sur l'élargissement du spectre d'absorption solaire des semi-conducteurs et plusieurs stratégies ont été proposées pour la synthèse de divers nanomatériaux fonctionnels dont la taille des

crystallites est soigneusement contrôlée, y compris le dopage par des métaux de transitions [95], la déposition des métaux nobles [96], dopage avec des éléments non métallique [97], photosensibilisation de surface des métaux de transition [98], couplage des semi-conducteur ou polycrystallites colloïdales [99].

Le procédé de dopage chimique a pour effet de changer la concentration en électron ou en trou, d'augmenter la concentration des porteurs de charges et d'améliorer la conductivité. Néanmoins, le dopage entraîne également le changement de quelques propriétés physiques comme le temps de vie des paires électron-trou, les propriétés d'adsorptions et la stabilité vis-à-vis de la photocorrosion. Une approche alternative est d'associer à un semi-conducteur hôte à un autre semi-conducteur absorbant aux longueurs d'onde du visible et capable de transférer son excitation au semi-conducteur. Suivant ce principe, des cellules solaires photoélectrochimiques ont été développées par Graetzel [57], en utilisant un colorant organique pour absorber l'irradiation visible et transférer ensuite l'électron photogénéré semi-conducteur hôte. Cette solution n'est pas applicable dans notre cas. Cependant, le système résultant ne présente qu'une faible efficacité de capture de la lumière. L'adsorption de couche supplémentaire de colorant diminue l'efficacité d'injection des électrons conséquence d'une filtration interne. La photosensibilisation mène à la dégradation du colorant. Le système ne serait donc pas durable.

Toutefois, ce concept peut être étendu en associant au semi-conducteur hôte à un semi-conducteur (sensibilisateur) à bande interdite réduite susceptible d'agir comme photosensibilisateur. Le système est formé alors d'une jonction homogène (n/n) ou hétérogène (p/n) entre deux semi-conducteurs (semi-conducteur hôte/sensibilisateur). Dans cette configuration un certain nombre d'avantages sont obtenus par rapport à l'utilisation de colorant organique :

- Présente des applications potentielles dans le traitement des eaux usées, la décomposition organique et les équipements photovoltaïques;
- Permet d'améliorer la séparation des charges, d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges;
- Induire un effet synergique tel que la séparation efficace des porteurs de charge et amélioration de la photostabilité;
- Développer des photocatalyseurs activés par la lumière visible.

L'utilisation de deux semi-conducteurs en jonction avec des bandes de conduction et de valence à des niveaux d'énergies différents est considérée actuellement comme une bonne

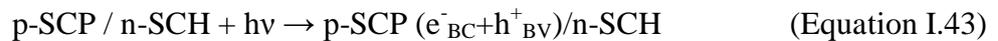
conception d'électrode pour permettre d'une part d'améliorer la séparation des charges, et d'autre part d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges pour accroître l'efficacité du transfert de charges interfaciales vers le substrat adsorbé. Pour un transfert d'électrons efficace entre un semi-conducteur sensibilisateur (SCP) et un semi-conducteur hôte (SCH), la bande de conduction de SCH doit être plus anodique que la bande correspondante de SCP.

Théoriquement, lorsque un SCP de type p s'associe avec un SCH de type n, des microjonctions hétérogènes de semi-conducteurs de type p/n sont alors formées. Un champ électrique interne est créé à l'interface p-SCP/n-SCH. Une fois l'excitation optique se produit, un électron libre (e^-_{BC}) et une lacune électronique-trou (h^+_{BV}) sont formés, séparés et migrés efficacement dans un semi-conducteur étant partiellement localisés sur les centres de structure défectueuse de son réseau cristallin, ce qui améliore les propriétés électriques du système. Deux types de système sont possibles:

➤ **Seulement le semi-conducteur (p-SCP) à bande interdite la plus faible est irradié**

Sous une irradiation de la lumière visible, seul le sensibilisateur est excité. Les électrons générés dans la bande de conduction de p-SCP sont injectés dans la bande de conduction n-SCH. Si la bande de valence p-SCP est plus cathodique que la bande de valence de n-SCH, alors les trous générés restent dans le p-SCP et ne peuvent migrer vers n-SCH. Ces conditions thermodynamiques favorisent le phénomène d'injection d'électrons.

Pour le couplage de p-SCP /n-SCH (figure (I.6), l'irradiation du sensibilisateur seul est résumée par l'équation (Equations I.43 et I.44):



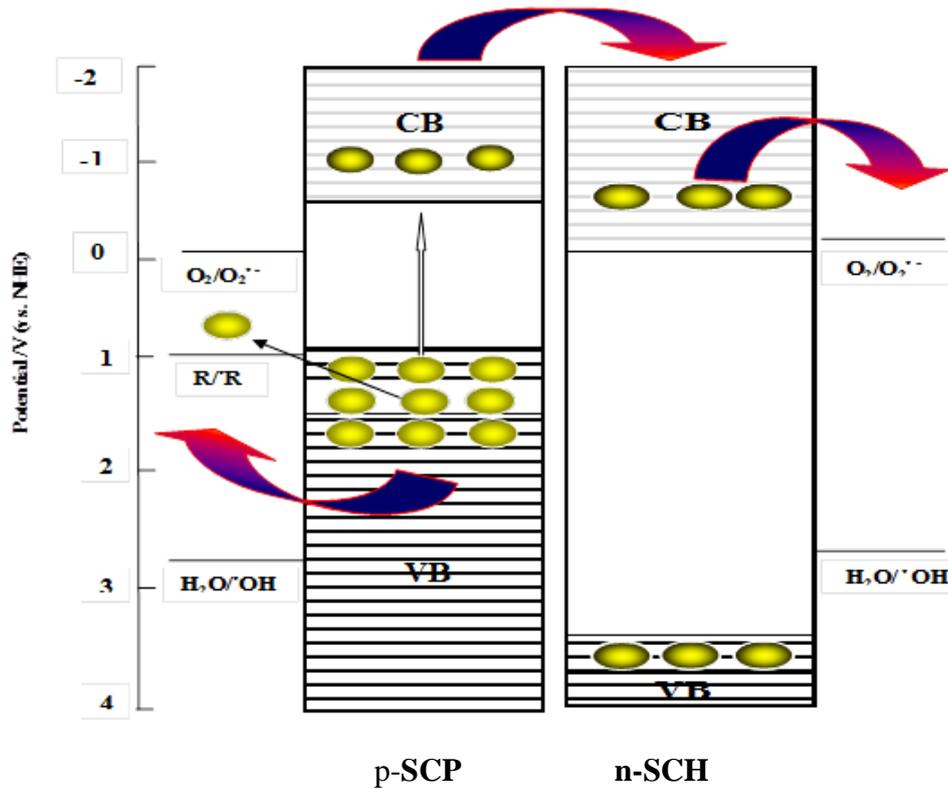


Figure I.4 : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre 2 semi-conducteurs p-SCPS (Seulement le semi-conducteur (p-SCP) à bande interdite la plus faible est sous irradiation UV) et n-SCH en jonction (électron ● et trou ●).

➤ **Dans le cas où les deux semi-conducteurs p-SCP et n-SCH sont excités par une irradiation à ≤ 380 nm**

Il y a création de charges au sein des deux semi-conducteurs. Les électrons sont injectés du p-SCP vers n-SCH comme dans le cas d'une excitation par la lumière visible. Il en résulte alors une forte concentration d'électrons dans la bande de conduction de n-SCH, car à l'injection d'électrons par le sensibilisateur p-SCP s'ajoute les électrons générés naturellement par n-SCH. L'interface p-SCP/ n-SCH est par conséquent très riche en électrons. Les trous générés dans la bande de valence de n-SCH sont transférés vers la bande de valence de p-SCP. A ces derniers s'ajoute les trous générés naturellement par le sensibilisateur p-SCP. Il en résulte également une grande concentration en trous à l'interface de sensibilisateur p-SCP / n-SCH (figure I.5). Ce système permet donc une séparation des charges efficace et une augmentation de la durée de vie des charges photoinduites. L'excès de trous à la surface de p-SCP oxyde les composés adsorbés alors que les électrons présents à la surface de n-SCH engendrent la formation d'espèces réactives oxydantes. Pour le couplage

de p-SCP /n-SCH, l'irradiation simultanée des deux semi-conducteurs est résumée par l'équation (Equations I.45-I.46) :

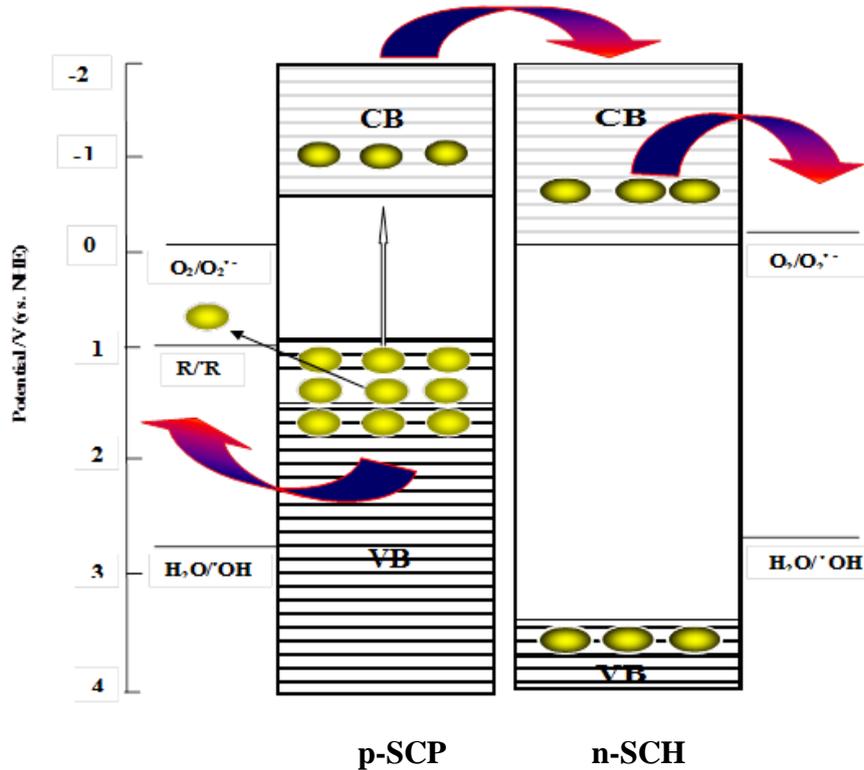
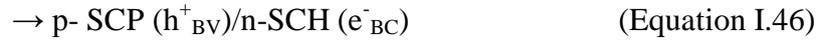


Figure I.5: Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre 2 semi-conducteurs p-SCP et n-SCH en jonction sous l'irradiation UV. (électron ● et trou ●).

Il est bien connu que le type n/n jonction homogène de semi-conducteurs, comme $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [100], CdO/ZnO [101], $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ [102], $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ [103], , $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [104], $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ [105], $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{N-TiO}_2$ [106], $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [107], $\text{ZnO}/(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ [108], CeO_2/ZnO [109], ZnO/SnO_2 [110], $\text{CeO}_2/\text{CeLnO}_x$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Lu}$) [111], $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [112], $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ [113], $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ [114], $\text{NdPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ [115], $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ [116], $\text{ZnO}/\text{BaTiO}_3$ [117], $\text{ZrTiO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ [118], $\text{NiO}/\text{NaTaO}_3: \text{La}$ [119], $\text{TiO}_2/\text{n-SrTiO}_3$ [120] WO_3/TiO_2 [121], SiO_2/ZnO [122], $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ [123], $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ [124], $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ [125], $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdS}$ [126], $\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ [127], $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ [128], $\text{V}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$ [129], $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ [130], $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ [131], CdO / ZnO [132], CdSe/TiO_2 [133], $\text{NiO}/\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [134], WO_3/MoO_3 [135,136], $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$ [137], et ainsi de suite, ont été largement étudiés. En revanche, les hétérojonctions semi-conducteurs p/n sont moins explorés et quelques exemples

peuvent être trouvées dans la littérature : NiO/TiO₂ [138], ZnO/TiO₂ [139], CaFe₂O₄/Ag₃VO₄ [140]; Co-TiO₂/TiO₂ [141], Bi₂O₃/TiO₂ [142], CeO₂/Bi₂O₃ [143], CuFeO₂/SnO₂ [144], Co₃O₄/BiVO₄ [145], Fe-TiO₂/TiO₂ [146], SrTiO₃-1/Si [147], Li_{0.15}Ni_{0.85}O / ZnO [148], AgNbO₃/ZnO [149], CdS/AgGaS₂ [150], CuAlO₂/TiO₂ [151], CuCr₂O₄/TiO₂ [152], CuO/SnO₂ [153], ZnO / Si [154], MgZnO / ZnO [155], SnO₂ nanotiges / SiC [156] CuO/SiO₂ [157], CaFe₂O₄/MgFe₂O₄ [158], LaVO₄/TiO₂ [159], Bi₂O₃/TiO₂, Cu₂O/TiO₂ et ZnMn₂O₄/TiO₂ [160], YFeO₃/TiO₂ [161], NiO/SrBi₂O₄ [162], Bi₂O₃/BaTiO₃ [163], BaTiO₃- ZnO [164], TiO₂ Film/Bi₂O₃ [165], GaAs / GaN [166], Bi₂O₃/Si [167], CuO/BiVO₄ [168], CdS/TiO₂ [169], et Bi₂S₃/TiO₂ et CdS/TiO₂ [170], CaFe₂O₄/PbBi₂Nb_{1.9}W_{0.1}O₉ [171], BiOI/p-g-C₃N₄ [172], AgI/BiOI [173], Bi₂S₃/ZnS [174], BiOCl/SrFe₁₂O₁₉ [175], Fe/BiOCl [176], BiOCl/BiOI [177], BiOCl/Bi₂WO₆ [178], BiOCl/TiO₂ [179], MnO_x-BiOI [180].

References bibliographiques

- [1] M.A. Oturan, J. Pinson, J. Bizot, D., Deprez. Terlain B., Reaction of inflammation inhibitors with chemically and electrochemically generated hydroxyl radicals. *J. Electroanal. Chem.*, 334 (1992) 103-109.
- [2] M.A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trevin. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *J. Electroanal. Chem.*, 507 (2001) 96-102.
- [3] W. H. Glaze, J. W. Kang, D. H. Chapin. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.*, 9 (1987) 335-352.
- [4] D. Robert, S. Malato. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Sci. Total. Environ.*, 291 (2002) 85-97.
- [5] K. Choi, S. Ghosh, J. Lim, C. M. Lee. Removal efficiency of organic contaminants on Si wafer by dry cleaning using UV/O₃ and ECR plasma. *Appl. Surf. Sci.*, 206 (2003) 355-364.
- [6] S.G. Schrank, J.N. Ribeiro dos Santos, D. Santos Souza, E.E. Santos Souza. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process. *J. Photochem. Photobio A: Chem.*, 186 (2007) 125-129.
- [7] N. Oturan, S. Trajkovska, M.A. Oturan, M. Couderchet, J.J. Aaron. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton". *Chemosphere*, 73 (2008) 1550-1556.
- [8] A. A. Kesraoui, N. Bellakhal, N. Oturan, M. Dachraoui, M.A. Oturan. Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes. *Desalination*, 250 (2010) 450-455.
- [9] M. Henze, P. Harremoes, J. la Cour Jansen, E. Arvin. *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*. 3rd ed., Springer- Verlag: Berlin, Germany, (2002).
- [10] G.V. Buxton, C.L. Grennstock, W.P. Helman, A.B. Ross. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO[•]/O₂^{•-}) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 17 (1988) 513-886.

- [11] E. G. Janzen, Y. Kotake, R.D. Hinton. Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN type spin traps. *Free Radic. Biol. Med.*, 12 (1992) 169-173.
- [12] L.M. Dorfman, G.E. Adams. Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat Bur. Stand., (USA)* 46 (1973).
- [13] E.J. Land, M. Ebert. Pulse radiolysis of aqueous phenol. *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1181-1190.
- [14] E. Brillas, I. Sires, M.A. Oturan. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.*, 109 (2009) 6570–6631.
- [15] J. Staehelin, J. Hoigné. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. and Technol.*, 16, (1982) 676-680.
- [16] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mat.*, 92 (2000) 33-50.
- [17] A. Henglein. Sonochemistry-historical developments and modern aspects. *Ultrasonics*, 25 (1987) 6-16.
- [18] N. Karpel Vel Leitner, P. Berger, G. Dutois, B. Legube. Removal of hydroxylamine by processes generating HO[•] radicals in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, 129 (1999) 105-110.
- [19] R. Sauleda, E. Brillas. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light. *Applied catalysis Environmental B*, 29 (2001) 135-145.
- [20] G.R. Peyton, W.H. Glaze. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation, Part 3. Photolysis of aqueous ozone, mechanism of photolytic ozonation. *Environ. Sci. Technol.*, 22, (1988) 761-767.
- [21] J.C. Boyce. Spectroscopy in the vacuum ultraviolet. *Revs. Mod. Phys.*, 13 (1941) 1-57.
- [22] J.A.R. Samson. Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy. John Wiley & Sons, New York, (1967).
- [23] A. Fujishima, X.T. Zhang, D.A. Tryk. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63 (2008) 515-582.
- [24] R.F.P. Nogueira, A.G. Trovo, M.R.A. da Silva, R.D. Villa, M.C. de Oliveira. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. *Quimica Nova*, 30 (2007) 400-408.

- [25] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Envi. Sci. Technol.*, 37 (2007) 273-275.
- [26] R. Bauer, H. Fallmann. The Photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method. *Research on chemical intermediates*, 2 (1997) 341-354.
- [27] C.G. Joseph, G.L. Puma, A. Bono, K..D. Krishnaiah. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 583-589.
- [28] S. Parsons. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. (Ed.) IWA, London, (2004).
- [29] F. Luck, M. Djafer, N. Karpel Vel Leitner, B. Gombert, B. Legube. Destruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes. *Wat. Sci. Technol.*, 35 (1997) 287-292.
- [30] V.S. Mishra, V.V. Mahajani, J.B. Joshi. Wet air oxidation. *Ind. Eng Chem. Res.*, 34, (1995), 2-48.
- [31] S.B. Garland. An evaluation of the use of a combination of ozone, ultraviolet radiation, and hydrogen peroxide to remove chlorinated hydrocarbons from groundwater at the department of Energy. Kansas City Plant, Natl., Tech. Inform. Ser., U.S., Dept. of Commerce, DE89-011567, (1989).
- [32] A. Hirvonen, T. Tuhkanen, M. Ettala, S. Korhonen, P. Kallioski. Evaluation of a fieldscale UV/H₂O₂-Oxidation system for the purification of groundwater contaminated by PCE. *Environ. Technol.*, 19 (1998) 821-828.
- [33] G.U. Buxton, C.L Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO[•]/O^{•-}) in aqueous solution. *J. phys. Chem. Ref. Data*, 17, 2, (1988), 513-759.
- [34] E. J Land, M. Ebert, Pulse radiolysis studies of aqueous phenol: Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl, *Trans. Faraday Soc.*, (1967), 63, 1181- 1190.
- [35] A.B Ross, A. Farhataziz, Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions, *Natl. Stand. Ref. Data Ser.,USA Natl. Bur. Stand.*, 59 (1977) 1-22.
- [36] R. Atkinson, Kinetics and Mechanisms of the gas phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds, American Institute of Physics, New York, (1989).
- [37] C. Von Sonntag, H.P. Schuchmann, Peroxyl radicals in aqueous solution. In *Peroxyl radicals*, ed., J. Wiley and Sons, New York, (1997) 173-234.

- [38] C. Von Sonntag, H.P. Scuchmann. Elucidation of peroxy radicals reactions in aqueous solution with radiation chemistry technology. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1229-1253.
- [39] B.H. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross. Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution. *J Phys Chem Ref data*, 14 (1985) 1041-1100.
- [40] D.T. Sawyer, J.S. Valentine. How super is superoxide. *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 393- 400.
- [41] L. Kavan, J. Koryta, J. Dvorák. Principles of electrochemistry. 2^{ème} édition, Edit. J. Wiley and Sons, (1993).
- [42] M.A.Green, K.Emry, D.L.King, S.Igari, W. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 11 (2003), 347.
- [42] A. Mills, S., Le Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997)1-35.
- [44] J. Peral, X. Domènech, D.F. Ollis. Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 70 (1997) 117.
- [45] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238 (1972) 37.
- [46] F.H. Hussein, G. Pattenden, R. Rudham, J.J. Russell. Photo-oxidation of alcohols catalysed by platinised titanium dioxide. *Tetrahedron Letters*, 25 (1984) 3363-3364.
- [47] S. Nishimoto, B. Ohtani, T. Yoshikawa, T. Kagiya. Photocatalytic conversion of primary amines to secondary amines and cyclization of polymethylene- α,ω -diamines by an aqueous suspension of titanium (IV) oxide/platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 105 (2002) 7180-7182.
- [48] J.H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16 (1976) 697-701.
- [49] H. Courbon, M. Formenti, P. Pichat. Study of oxygen isotopic exchange over ultraviolet irradiated anatase samples and comparison with the photooxidation of isobutane into acetone. *The Journal of Physical Chemistry*, 81 (2002) 550-554.
- [50] H. Courbon, J.M. Herrmann, P. Pichat. Effect of platinum deposits on oxygen adsorption and oxygen isotope exchange over variously pretreated, ultravioletilluminated powder titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 88 (2002) 5210-5214.

- [51] S.N. Frank , A.J. Bard. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *J. Phys. Chem.*, 81(**1977**)1484–1488.
- [52] D. F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Sciences & Technology*. 25 (**1991**)1522-1529.
- [53] C.Y. Hsiao, C.L. Lee, D.F. Ollis. Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH₂Cl₂), chloroform (CHCl₃), and carbon tetrachloride (CCl₄) with illuminated TiO₂ photocatalyst. *J. Catal.*, 82 (**1983**) 418–423.
- [54] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, 17 (**1993**)7-20.
- [55] A.G. Rincón, C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer. Interaction between *E. coli* inactivation and DBP-precursors -- dihydroxybenzene isomers -- in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139 (**2001**) 233-241.
- [56] M. Anpo, T. Nomura, Y. Shioya, M. Che, D. Murphy, E. Giamello. De-NO_x-ING Photocatalysis - Excited States of Copper Ions Anchored onto Zeolite and Their Role in Photocatalytic Decomposition of NO at 275 K, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, (**1993**) 2155.
- [57] B. O'Regan, M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 353 (**1991**) 737–740.
- [58] Kitano M, Matsuoka M, Ueshima M, Anpo M *Appl Catal A: Gen* 325 (**2007**) 1–14.
- [59] A.T. Hodgson, H. Destailats, T. Hotchi, W.J. Fisk. Evaluation of a Combined Ultraviolet Photocatalytic Oxidation (UVPCO)/Chemisorbent Air Cleaner for Indoor Air Applications. Lawrence Berkeley National Laboratory, (**2007**) 62202.
- [60] W-K. Jo, C.-H., Yang. Feasibility of a tandem photocatalytic oxidation/adsorption system for removal of monoaromatic compounds at concentrations in the sub-ppm-range. *Chemosphere*, 77(**2009**) 236-241.
- [61] F. Thevenet, O. Guaitella, E. Puzenat, C. Guillard, A. Rousseau. Influence of water vapour on plasma/photocatalytic oxidation efficiency of acetylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(**2008**) 813.
- [62] L.F. Gonzalez, V. Sarria, O.F. Sanchez. Degradation of chlorophenols by sequential biological-advanced oxidative process using *Trametes pubescens* and TiO₂/UV. *Bioresource Technology*, 101(**2010**) 3493-3499.
- [63] J. M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53 (**1999**) 115-129

- [64] S. Wen, J. Zhao, G. Sheng, J. Fu, P. Peng. Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces. *Chemosphere*, 46 (2002) 871-877.
- [65] Z. Hua, Z. Manping, X. Zongfeng, G. Low. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monocrotophos. *Water Research*, 29 (1995) 2681-2688.
- [66] M. R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. Environment applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1995) 69-96.
- [67] S. Wen, J. Zhao, G. Sheng, J. Fu, P. Peng. Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces. *Chemosphere*, 46 (2002) 871-877.
- [68] Y. Nosaka, M.A. Fox. Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width. *J. Phys. Chem.*, 92(1988) 1893-1897.
- [69] M. Archer, N. Nozick, Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion, Imperial college press, 3(2008).
- [70] T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida. Nonmetallized CDS-catalyzed photoreduction of aromatic ketones to alcohols and or pinacols. *J. Chem. Communic.*, (1989) 831-832.
- [71] D.F Ollis, H. AL-Ekabi. Photocatalytic treatment of water and air. Elsevier, Amsterdam, (1993)117.
- [72] H. Gerischer, A. Heller. Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO₂ particles by sunlight in aerated water. *J. Electrochemical Soc.*, 139 (1992) 113-118.
- [73] C. Wu, Y. Yue, X. Den, W Hua, Z. Gao. Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. *Catalysis Today*, 93-95(2004) 863-869.
- [74] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1995) 69-96.
- [75] K. Rajeshwar, N.R. De Tacconi, C.R. Chenthamarakshan. Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance. *Chemistry of Materials*, 13(2001) 2765-2782.
- [76] S. Biswas, M.F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota, A. Fujishima. Influence of Cd/S ratio on photocatalytic activity of high-vacuum-annealed CdS–TiO₂ thin film. *Physica status solidi (a)*, 205 (2008) 2028.
- [77] A. Fujishima, X. Zhang. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006) 750.
- [78] D. Li, H. Haneda. Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe₂O₃-ZnO and WO₃-ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition. *Journal of*

- Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 160 (2003) 203-212.
- [79] J. Liqiang, X. Baifu, Y. Fulong, W. Baiqi, S. Keying, C. Weimin, F. Honggang. Deactivation and regeneration of ZnO and TiO₂ nanoparticles in the gas phase photocatalytic oxidation of n-C₇H₁₆ or SO₂. Applied Catalysis A: General, 275 (2004) 49-54.
- [80] N. Kakuta, J.M. White, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, S.E. Webber, M. Finlayson. Surface analysis of semiconductor-incorporated polymer systems. 1. Nafion and cadmium sulfide-Nafion. J. Phys. Chem., 89, (1985), 48-52.
- [81] J. Bandara, J.A. Mielczarski, A. Lopez, J. Kiwi. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light - Comparison with titanium oxide. Appl. Catal. B : Envir., 34 (2001) 321-333.
- [82] A. Kudo, Y. Miseki. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. Chem. Soc. Rev., 38 (2009) 253–278.
- [83] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. Ind. Eng. Chem. Res., 43 (2004) 7683–7696.
- [84] Herrmann J.-M. From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis. Topics in Catalysis, 39 (2006) 3-10.
- [85] J.-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, Bui Thu Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat , C. Guillard. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. Journal of Hazardous Materials, 146 (2007) 624-629.
- [86] A. Mukherji, C. H. Sun, S. C. Smith, G. Q. Lu, L. Z. Wang. Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped Ba₅Ta₄O₁₅ under solar irradiation. Journal of Physical. Chemistry C, 115 (2011) 15674-15678.
- [87] K. Shimura, H. Yoshida. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. Energy & Environmental Science, 4 (2011) 2467-2481.
- [88] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today, 147 (2009) 1-59.
- [89] S. Pigeot-Remy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J. C. Lazzaroni, D. Atlan et C. Guillard. Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets. Applied Catalysis B-Environmental, 104 (2011) 390-398.
- [90] WHO (World Health Organization). Economic and health effects of increasing coverage of low cost household drinking-water supply and sanitation interventions to

- countries off-track to meet MDG target. 10 (2007) 53
- [91] F. Mahdavi, T. C. Bruton et Y. Z. Li. Photoinduced reduction of nitro-compounds on semiconductor particles. *Journal of Organic Chemistry*, 58 (1993) 744-746.
- [92] T-S. Sing, L. Zou, E. Hu. Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO₂ pellets. *Catalysis Today*, 115 (2006) 269-273.
- [93] J-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz;, B-T Hoai, H. Lachheb; E. Puzenat, C. Guillard. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 624-629.
- [94] A.Mukherji, C. H. Sun, S. C. Smith, G. Q. Lu, L. Z. Wang. Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped Ba₅Ta₄O₁₅ under solar irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 15674-15678.
- [95] N. Coucelo, F.S. Garcia Einschlag, R.J. Candal, M. Jobbagy. Tungsten-doped TiO₂ vs pure TiO₂ photocatalysts: effects on photobleaching kinetics and mechanism. *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 1094–1100.
- [96] A. Sasahara, C.L. Pang, H. Onishi. Local work function of Pt clusters vacuumdeposited on a TiO₂ surface. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 17584–17588.
- [97] J.Q. Geng, Z.Y. Jiang, Y.B. Wang, D. Yang. Carbon-modified TiO₂ nanotubes with enhanced photocatalytic activity synthesized by a facile wet chemistry method. *Scripta Mater.*, 59 (2008) 352–355.
- [98] I. Mora-Sero, J. Bisquert, T. Dittrich, A. Belaidi, A.S. Sussha, A.L. Rogach. Photosensitization of TiO₂ layers with CdSe quantum dots: correlation between light absorption and photoinjection. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 14889–14892.
- [99] Z. Bian, J. Zhu, S. Wang, Y. Cao, X. Qian, H. Li. Self assembly of active Bi₂O₃/TiO₂ visible photocatalyst with ordered mesoporous structure and highly crystallize anatase. *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 6258–6262.
- [100] M. Inada, N. Enomoto, J. Hojo. Synthesis photocatalytic activity of mesoporous SiO₂–TiO₂. *Res. Chem. Intermed.*, 36 (2010) 115–120.
- [101] H. Karami, A. Aminifar, H. Tavallali, Z. Namdar. PVA-based sol–gel synthesis and characterization of CdO–ZnO nanocomposite. *J. Cluster Sci.*, 21 (2010) 1–9.
- [102] D. Das, H.K. Mishra, K.M. Parida, A.K. Dalai. Preparation physico-chemical characterization and catalytic activity of sulphated ZrO₂–TiO₂ mixed oxides. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 189 (2002) 271–282.

- [103] Z. Liu, D.D. Sun, P. Guo, J.O. Leckie. An efficient bicomponent TiO₂/SnO₂ nanofiber photocatalyst fabricated by electrospinning with a side-by-side dual spinneret method. *Nano Lett.*, 7 (2007) 1081–1085.
- [104] G.K. Pradhan, K.M. Parida. Fabrication of iron-cerium mixed oxide: an efficient photocatalyst for dye degradation. *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, 2 (2010) 53–65.
- [105] A. Pankaj, P. Indhumati, K. Nabeen Shrestha, P. k Schmuki. MoO₃ in selforganized TiO₂ nanotubes for enhanced photocatalytic activity, *Chem. Asian J.*, 5 (2010) 66–69.
- [106] Y. Shen, T. Xiong, J. Shang, K. Yang, Preparation of Nb₂O₅ and N co-doped TiO₂ photocatalysts and their enhanced photocatalytic activities under visible light. *Res. Chem. Intermed.*, 34 (2008) 353–363.
- [107] Y. Li, M. Zhang, M. Guo, X. Wang. Preparation and properties of a nano TiO₂/Fe₃O₄ composite superparamagnetic photocatalyst. *Rare Metals*, 28 (2009) 423.
- [108] D. Jian, P.X. Gao, W. Cai, B.S. Allimi, S.P. Alpay, Y. Ding, Z.L. Wang, C. Brooks. Synthesis characterization, and photocatalytic properties of ZnO/(La, Sr)CoO₃ composite nanorod arrays. *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 970–975.
- [109] W. Wu, S. Li, S. Liao, F. Xiang, X. Wu. Preparation of new sunscreen materials Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x} via solid-state reaction at room temperature and study on their properties. *Rare Metals*, 29 (2010) 149.
- [110] X. Song, Z. Wang, Y. Liu, C. Wang, L. Li. A highly sensitive ethanol sensor based on mesoporous ZnO–SnO₂ nanofibers. *Nanotechnology*, 20 (2009) 075501.
- [111] M.A. Małecka, L. Kepin'ski, W. Mi'sta. Structure evolution of nanocrystalline CeO₂ and CeLnO_x mixed oxides (Ln = Pr, Tb Lu) in O₂ and H₂ atmosphere and their catalytic activity in soot combustion. *Appl. Catal.*, B 74 (2007) 290–298.
- [112] J. Jiao, Q. Xu, L. Li, T. Tsubasa, T. Kobayashi. Effect of PEG with different MW as template direction reagent on preparation of porous TiO₂/SiO₂ with assistance of supercritical CO₂. *Colloid Polym. Sci.*, 286 (2008) 1485–1491.
- [113] G. Sun, H. Xu, H. Li, H. Shu, C. Liu, Q. Zhang. Fabrication and characterization of visible-light induced photocatalyst Gd₂O₃/Ag₃VO₄. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 99 (2010) 471–484.
- [114] T. Cai, Y. Liao, Z. Peng, Y. Long, Z. Wei, Q. Deng. Photocatalytic performance of TiO₂ catalysts modified by H₃PW₁₂O₄₀, ZrO₂ and CeO₂. *J. Environ. Sci.*, 21 (2009) 997–1004.
- [115] T.J. Cai, M. Yue, X.W. Wang, Q. Deng, Z.S. Peng, W.H. Zhou. Preparation, characterization, and photocatalytic performance of NdPW₁₂O₄₀/TiO₂ composite

- Catalyst. *Chin. J. Catal.*, 2 (2007) 10–16.
- [116] G. Ranga Rao, H. Ranjan Sahu. XRD and UV–Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂–ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 113 (2001) 651–658.
- [117] X.H. Wei, M.Q. Yue, J. Zhu. Orientation growth and electrical properties of ZnO/BaTiO₃ heterostructures on silicon substrates by chemical solution deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44 (2011) 125304.
- [118] B. Neppolian, Y. Kima, M. Ashokkumar, H. Yamashita, H. Choi. Preparation and properties of visible light responsive ZrTiO₄/Bi₂O₃ photocatalysts for 4-chlorophenol decomposition. *J. Hazard. Mater.*, 182 (2010) 557–562.
- [119] A. Kudo. Photocatalysis and solar hydrogen production. *Pure Appl. Chem.*, 79 (2007) 1917–1927.
- [120] S.A. Chambers, T. Ohsawa, C.M. Wang, I. Lyubinetsky, J.E. Jaffe. Band offsets at the epitaxial anatase TiO₂/n-SrTiO₃ (001) interface. *Surf. Sci.*, 603 (2009) 771.
- [121] S.F. Chen, L. Chen, S. Gao, G.Y. Cao. The preparation of coupled WO₃/TiO₂ photocatalyst by ball milling. *Powder Technol.*, 160 (2005) 198–202.
- [122] J.B. You, X.W. Zhang, H.P. Song, J. Ying, Y. Guo, A.L. Yang, Z.G. Yin, N.F. Chen, Q.S. Zhu. Energy band alignment of SiO₂/ZnO interface determined by x ray photoelectron spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 106 (2009) 043709.
- [123] X. Wu, S. Liu, D. Weng, F. Lin. Textural–structural properties and soot oxidation activity of MnOx–CeO₂ mixed oxides. *Catal. Commun.*, 12 (2011) 345–348.
- [124] L. Song, S. Zhang. Preparation and visible light photocatalytic activity of Bi₂O₃/CaO photocatalysts. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 99 (2010) 235–241.
- [125] H. Zhang, S. Ouyang, Z.Li, L. Liu, T. Yu, J. Ye, Z. Zou. Preparation characterization and photocatalytic activity of polycrystalline Bi₂O₃/SrTiO₃ composite powders. *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 2501–2505.
- [126] X.W. Liu, Z. Fang, X.J. Zhang, W. Zhang, X.W. Wei, B.Y. Geng. Preparation and characterization of Fe₃O₄/CdS nanocomposites and their use as recyclable photocatalysts. *Cryst. Growth Des.*, 9 (2009) 197–202.
- [127] R. Albuquerque, M.C. Neves, M.H. Mendonca, T. Trindade, O.C. Monteiro. Adsorption and catalytic properties of SiO₂/Bi₂S₃ nanocomposites on the methylene blue photodecolorization process. *Colloids Surf. A*, 328 (2008) 107–113.

- [128] P. Chatchai, Y. Murakami, S. Kishioka, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka. Efficient photocatalytic activity of water oxidation over $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ composite under visible light irradiation. *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1147–1152.
- [129] H. Jiang, M. Nagai, K. Kobayashi. Enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$ composite. *J. Alloy Compd.*, 24 (2009) 821–827.
- [130] L. Li, B. Yan. $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ submicrometer sphere composite: microstructure and photocatalytic activity under visible-light irradiation. *J. Alloy Compd.*, 476 (2008) 624–628.
- [131] X. Yang, L. Xu, X. Yu, W. Li, K. Li, M. Huo, Y. Guo. Enhanced photocatalytic activity of $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ mixed oxides on degradation of rhodamine B and 4-nitrophenol, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 320 (2008) 61–67.
- [132] H. Karami, A. Aminifar, H. Tavallali, Z. Namdar. PVA-based sol–gel synthesis and characterization of CdO-ZnO nanocomposite. *J. Clust. Sci.*, 21 (2010) 1–9.
- [133] W. Ho, J.C. Yu. Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe and CdSe/TiO_2 nanoparticles. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 247 (2006) 268–274.
- [134] Y. Wang, Y. Wang, Y. Gao. Photocatalytic H_2 evolution from water in the presence of carbon dioxide over $\text{NiO}/\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 99 (2010) 485–491.
- [135] T. He, J. Yao. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. *Progress in Materials Science*, 51 (2006) 810–879
- [136] H. M. Farveez Ahmed, N. S. Begum. Synthesis and characterization of $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ composite thin films by liquid phase deposition technique: Investigation of its photochromic properties. *Bull. Mater. Sci.*, 36 (2013) 45–49.
- [137] N. Wetchakun, S. Chaiwichain, B. Inceesungvorn, K. Pingmuang, S. Phanichphant, A. I. Minett, J. Chen. $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$ Nanocomposites with High Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity. *Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 3718–3723.
- [138] S.F. Chen, S.J. Zhang, W. Liu, W. Zhao. Preparation and activity evaluation of p–n junction photocatalyst NiO/TiO_2 . *J. Hazard. Mater.*, 155 (2008) 320–326.
- [139] S.F. Chen, W. Zhao, W. Liu, S.J. Zhang. Preparation, characterization and activity evaluation of p–n junction photocatalyst $\text{p-ZnO}/\text{n-TiO}_2$. *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2008) 2478–2484.
- [140] S. Chen, W. Zhao, W. Liu, H. Zhang, X. Yu, Y. Chen. Preparation characterization and activity evaluation of p–n junction photocatalyst $\text{p-CaFe}_2\text{O}_4/\text{n-Ag}_3\text{VO}_4$ under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, 172 (2009) 1415–1423.

- [141] S. Chen, W. Liu, S. Zhang, Y. Chen. Preparation and activity evaluation of relative p-n junction photocatalyst Co-TiO₂/TiO₂. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 54 (2010) 258–267.
- [142] X. Jingjing, A. Yanhui, F. Degang, Y. Chunwei. Synthesis of Bi₂O₃-TiO₂ composite film with high-photocatalytic activity under sunlight irradiation. *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2008) 2365–2369.
- [143] L. Lingzhi, Y. Bing. CeO₂-Bi₂O₃ nanocomposite: two step synthesis, microstructure and photocatalytic activity. *J. Non-Crystal. Solids*, 355 (2009) 776–779.
- [144] 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.
- [145] L. Mingce, C. Weimin, C. Jun, Z. Baoxue, C. Xinye, W. Yahui. Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄/BiVO₄ composite under visible light irradiation. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 20211–20216.
- [146] S. Chen, X. Yu, H. Zhang, W. Liu. Preparation and photocatalytic activity evaluation of composite Fe-TiO₂/TiO₂. *Photocatal. J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) K96–K102.
- [147] J. Wen, H. Guo, J. Xing, H. Lu, K.J. Jin, M. He, G. Yang. High sensitivity photovoltage based on the interfacial photoelectric effect in the SrTiO₃/Si heterojunction. *Sci. China Phys. Mech. Astron.*, 53 (2010) 2080–2083.
- [148] L. Zhuang, k.h. wong. Fabrication of transparent p-n junction composed of heteroepitaxially grown p-Li_{0.15}Ni_{0.85}O and n-ZnO films for UV-detector applications. *Appl. Phys.*, 87 (2007) 787–791.
- [149] H.M. Shu, J.M. Xie, H. Xu, H.M. Li, Y.G. Xu, Z. Gu. Characterization and photocatalytic activity of ZnO/AgNbO₃. *J. Inorg. Mater.*, 25 (2010).
- [150] J. Jum-Suk, H. Dong Won, L. Jae Sung. CdS-AgGaS₂ photocatalytic diodes for hydrogen production from aqueous Na₂S/Na₂SO₃ electrolyte solution under visible light ($\lambda \geq 420$ nm). *Catal. Today*, 120 (2007) 174–181.
- [151] R. Brahimi, Y. Bessoukhoud, A. Bouguelia, M. Trari. CuAlO₂/TiO₂ heterojunction applied to visible light H₂ production. *J. Photochem. Photobiol.*, A 186 (2007) 242–247.
- [152] Y. Jianhui, L. Zhang, Y. Haihua, T. Yougen, L. Zhouguang, G. Suli, D. Yali, H. Yong, Y. Maohai. CuCr₂O₄/TiO₂ heterojunction for photocatalytic H₂ evolution under simulated sunlight irradiation. *Solar Energy*, 83 (2009) 1534–1539.

- [153] H.-L. Xia, H.-S. Zhuang, T. Zhang, D.-C. Xiao, Photocatalytic degradation of acid blue 62 over CuO-SnO₂ nanocomposite photocatalyst under simulated sunlight. *J. Environ. Sci.*, 19 (2007) 1141–1145.
- [154] S. Mridha, M. Dutta, D. Basak. Photoresponse of n-ZnO/p-Si heterojunction towards ultraviolet/visible lights: thickness dependent behavior, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 20 (2009) S376–S379.
- [155] J. Kong, L. Li, Z. Yang, J. Liu. Ultraviolet light emissions in MgZnO/ZnO double heterojunction diodes by molecular beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 28 (2010).
- [156] H.Y. Yang, S.F. Yu, C.W. Cheng, S.H. Tsang, H.K. Liang, H.J. Fan. Randomly packed n-SnO₂ nanorods/p-SiC heterojunction light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 201104.
- [157] A.P.L. Batista, H.W.P. Carvalho, G.H.P. Luz, P.F.Q. Martins, M. Gonçalves, L.C.A. Oliveira. Preparation of CuO/SiO₂ and photocatalytic activity by degradation of methylene blue. *Environ. Chem. Lett.*, 8 (2010) 63–67.
- [158] H.G. Kim, P.H. Borse, J.S. Jang, E.D. Jeong, O.S. Jung, Y.J. Suh, J.S. Lee. Fabrication of CaFe₂O₄/MgFe₂O₄ bulk heterojunction for enhanced visible light photocatalysis. *Chem. Commun.*, (2009) 5889–5891.
- [159] H. Huang, D. Li, Q. Lin, W. Zhang, Y. Shao, Y. Chen, M. Sun, X. Fu. Efficient degradation of benzene over LaVO₄/TiO₂ nanocrystalline heterojunction photocatalyst under visible light irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009) 4164–4168.
- [160] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions, *Catal. Today*, 101 (2005) 315–321.
- [161] X. Lu, J. Liu, J. Zhu, D. Jiang, J. Xie. Preparation and characterization of heterojunction semiconductor YFeO₃/TiO₂ with an enhanced photocatalytic activity. *J. Mater. Res.*, 25 (2010).
- [162] X.X. Hu, C. Hu, J.H. Qu. Photocatalytic decomposition of acetaldehyde and Escherichia coli using NiO/SrBi₂O₄ under visible light irradiation. *Appl. Catal.*, B 69 (2006).
- [163] X. Lin, J. Xing, W. Wang, Z. Shan, F. Xu, F. Huang. Photocatalytic activities of heterojunction semiconductors Bi₂O₃/BaTiO₃: a strategy for the design of efficient combined photocatalysts. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 18288–18293.
- [164] J. Ch, C. Yh, Z. Xi, Y. Ai, Z. Gl, L. Xi, Y. Sy, W. Zg, Valence band offset of ZnO/BaTiO₃ heterojunction measured by X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Phys. A*, 99 (2010) 511.

- [165] L. Wang, J. Zhangy, C. Li, H. Zhu, W. Wang, Synthesis characterization photocatalytic activity of TiO₂ film/Bi₂O₃ microgrid heterojunction. *J. Mater. Sci. Technol.*, 27 (2011) 59–63.
- [166] C. Lian, H.G. Xing, Y.C. Chang, N. Fichtenbaum. Electrical transport properties of wafer-fused p-GaAs/n-GaN heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008) 112103.
- [167] A.I. Raid, Fabrication and characteristics study of n-Bi₂O₃/n-Si heterojunction, *J. Semicond. Technol. Sci.*, 6 (2006).
- [168] H. Jiang, H. Endo, H. Natori, M. Nagai, K. Kobayashi, Fabrication and efficient photocatalytic degradation of methylene blue over CuO/BiVO₄ composite under visible-light irradiation. *Mater. Res. Bull.*, 44 (2009) 700–706.
- [169] Y. Lai, Z. Lin, Z. Chen, J. Huang c, C. Lin, Fabrication of patterned CdS/TiO₂ heterojunction by wettability template-assisted electrodeposition. *Mater. Lett.*, 64 (2010) 1309–1312.
- [170] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. *J. Photochem. Photobiol. A*, 163 (2004) 569–580.
- [171] H.G. Kim, P.H. Borse, W. Choi, J.S. Lee, Photocatalytic nanodiodes for visiblelight Photocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 4585–4589.
- [172] D. Jiang, L. Chen, J. Zhu, M. Chen, W. Shi, J. Xie. Novel p–n heterojunction photocatalyst constructed by porous graphite-like C₃N₄ and nanostructured BiOI: facile synthesis and enhanced photocatalytic activity, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 15726-15734.
- [173] L. Chen, D. Jiang, T. He, Z. Wu, M. Chen. *In-situ* ion exchange synthesis of hierarchical AgI/BiOI microsphere photocatalyst with enhanced photocatalytic properties. *Cryst. Eng. Comm.*, 15(2013) 7556-7563.
- [174] Z. Wu, L. Chen, C. Xing, D. Jiang, J. Xie M. Chen. Controlled synthesis of Bi₂S₃/ZnS microspheres by an *in situ* ion-exchange process with enhanced visible light photocatalytic activity. *Dalton Trans.*, 42 (2013) 12980-12988.
- [175] T. Xie, L. Xu, C. Liu, J. Yang M. Wang. Magnetic composite BiOCl–SrFe₁₂O₁₉: a novel p–n type heterojunction with enhanced photocatalytic activity. *Dalton Trans.*, 43 (2014) 2211-2220.
- [176] J. Xia, L. Xu, J. Zhang, S. Yin, H. Li, H. Xu, J. DiImproved. visible light photocatalytic properties of Fe/BiOCl microspheres synthesized *via* self-doped reactable ionic liquids. *Cryst. Eng. Comm.*, 15 (2013) 10132-10141.

- [177] Tian Bao Li, Gang Chen, Chao Zhou, Zao Yu Shen, Ren Cheng Jin and Jing Xue Sun
New photocatalyst BiOCl/BiOI composites with highly enhanced visible light
photocatalytic performances. *Dalton Trans.*, **40** (2011) 6751-6758.
- [178] W. Yang, B. Ma, W. Wang, Y. Wen, D. Zeng, B. Shan. Enhanced photosensitized
activity of a BiOCl–Bi₂WO₆ heterojunction by effective interfacial charge transfer.
Phys. Chem. Chem. Phys., **15** (2013) 19387-19394.
- [179] Y. Cai, P. Wang, Y. Ye, J. Liu, Z. Tian, Y. Liu, C. Liang. Grafting BiOCl nanosheets
onto TiO₂ tubular arrays to form a hierarchical structure with improved photocatalytic
performance. *RSC. Adv.*, **3** (2013) 19064-19069.
- [180] L. Ye, X. Liu, Q. Zhao, H. Xie, L. Zan. Dramatic visible light photocatalytic activity
of MnO_x–BiOI heterogeneous photocatalysts and the selectivity of the cocatalyst. *J.
Mater. Chem. A*, **1** (2013) 8978-8983.

Chapitre II :

Etat d'art sur les oxydes à base de cérium et d'étain

II.1 Le dioxyde de cérium, CeO_2

II.1.1 Propriétés structurales

La cérine (CeO_2) est un oxyde de terre rare largement étudié pour ses propriétés catalytiques [1] et sa possible utilisation comme électrolyte de pile à combustible [2, 3]. Ses applications technologiques reposent sur sa capacité à stocker, transporter et relâcher de l'oxygène. Ces propriétés vis-à-vis de l'oxygène sont la conséquence de la transformation réversible entre la cérine et la forme la plus réduite de l'oxyde de cérium Ce_2O_3 [4]. Suivant les conditions en oxygène, l'oxyde de cérium va relâcher ou incorporer de l'oxygène. La constante diélectrique relativement élevée de CeO_2 (≈ 26) et son paramètre de maille proche de celui du silicium ($a = 0,5411 \text{ nm}$) en font également un bon candidat pour remplacer la silice comme isolant dans certains composants électroniques [5]. La cérine (CeO_2), purement stœchiométrique, cristallise avec une structure cubique type fluorine (CaF_2) dont le paramètre de maille vaut $a = 0,5411 \text{ nm}$ (groupe d'espace $\text{Fm-}3\text{m}$. (figure II.1a). Cette structure peut être décrite comme un empilement cubique faces centrées (CFC) d'ions Ce^{4+} dans lequel la totalité des sites tétraédriques est occupée par les anions O^{2-} . Une autre description consiste à considérer la structure comme un réseau cubique simple d'ions O^{2-} dans lequel les ions Ce^{4+} occupent un site cubique sur deux, les cubes étant liés entre eux par les arêtes. Chaque maille possède 4 motifs élémentaires. La couleur de la cérine pur est jaune pâle qui est dû probablement au transfert de charge $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$.

CeO_2 peut être rendu sous stœchiométrique par défaut d'oxygène, lors de traitements thermiques à haute température suivis de trempes ou à plus basse température sous vide ($500^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$) [6, 7]. Dans ces structures apparentées aux phases de Magnelli, le sous-réseau du cérium est préservé et celui de l'oxygène subit des réarrangements permettant l'élimination de plans d'oxygènes par un mécanisme de cisaillement décrit par Wadsley et Eyring. Ces phases respectent la formulation générale $\text{Ce}_{2n}\text{O}_{2n-2m}$ montrant l'existence d'une valence mixte $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ [8]. Pour des déficits en oxygène plus élevés, la structure devient différente, représentée par Ce_3O_5 et Ce_2O_3 . Certaines des propriétés physiques de CeO_2 sont indiquées dans le tableau I.1. Les caractéristiques sont issues des références [9, 10]. Dans le CeO_2 massif des calculs ont montré que la transformation de CeO_2 en Ce_2O_3 pouvait être isostructurale (figure II.1b). Cette transformation s'accompagne d'une perte de 25 % des atomes d'oxygènes. Le volume du cristal augmente de 3 %. Dans une étude sur des couches minces de CeO_2 déposé sur du Re, les auteurs ont montré que des traitements thermiques dans des conditions appropriées permettaient de réduire puis de réoxyder la cérine [11]. Ces

résultats montrent qu'il est possible de créer une grande quantité de lacunes d'oxygène dans des couches minces de CeO₂.

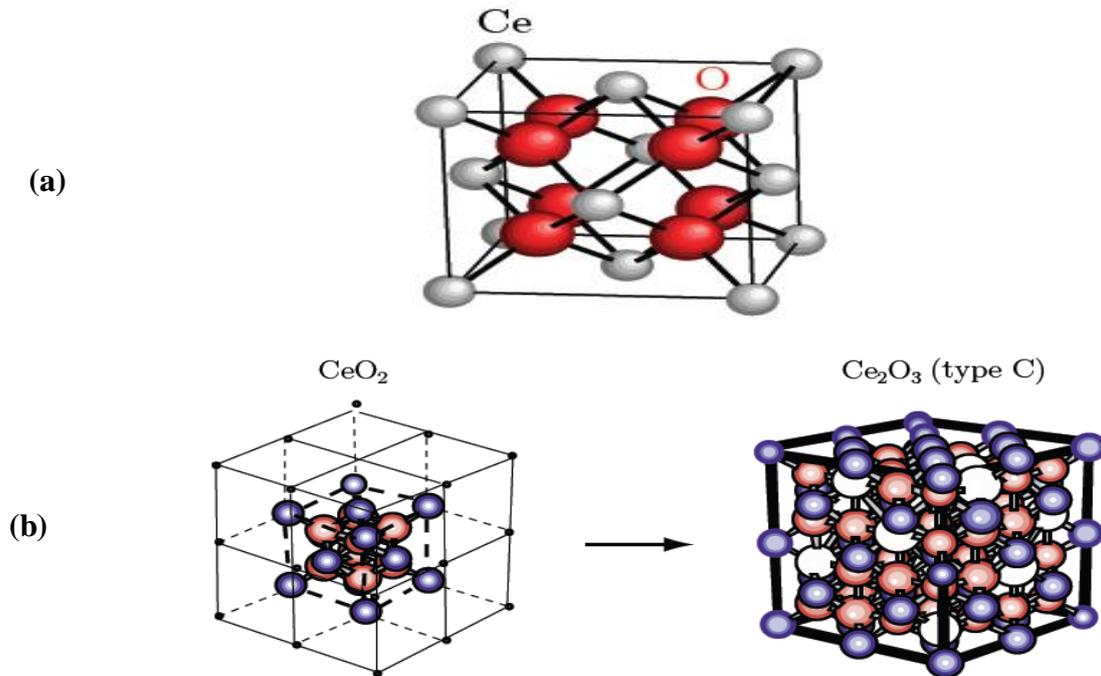


Figure II.1 : (a) Structure cristalline de la cériine ; (b) Passage de CeO₂ à Ce₂O₃. (Les atomes de cérium sont en bleu, ceux d'oxygène en rouge et les lacunes d'oxygène en blanc)

Tableau II.1. Quelques propriétés physiques de CeO₂ stœchiométrique [9, 10].

Propriétés	Valeur /unité
Paramètre de maille	a=5,411 Å
Masse molaire	172,12 g.mol ⁻¹
Densité	7,22 g.cm ⁻³
Température de fusion	2750 K
Température d'ébullition	3773K
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Chaleur spécifique	460 J. kg ⁻¹ . K ⁻¹
Conductivité thermique	12 W. m ⁻¹ .K ⁻¹
Indice de réfraction	2,1 visible/ 2,2 infrarouge
Constante diélectrique relative (0,5-50MHz)	11
Dureté	5-6
Conductivité électronique à 25°C	2,48x10 ⁻⁸ S.cm ⁻¹
Conductivité ionique à 1000°C/air	2,48x10 ⁻⁸ S.cm ⁻¹
600°C/air	3,13x10 ⁻³ S.cm ⁻¹
600°C/H ₂	4,08x10 ⁻⁵ S.cm ⁻¹

Les espèces cristallines de l'oxyde de cérium et leurs structures cristallines correspondantes sont les suivantes :

- CeO_2 de structure cubique, nommée cérine ou le cérium est Ce^{+4} ;
- Ce_2O_3 de structure hexagonale ou le cérium est Ce^{+3} ;
- Ce_6O_{11} de structure monoclinique ou sont présents cinq Ce^{+4} pour un Ce^{+3} ;
- CeO de structure cubique ou le cérium est Ce^{+2} .

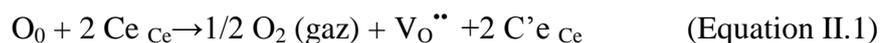
II.1.2.2 Comportement stœchiométrique de l'oxyde de cérium

A l'état stœchiométrique, l'oxyde de cérium est considéré comme isolant, la valeur expérimentale de l'énergie de gap est environ 6 eV. Cette énergie est calculée entre les deux états : $\text{O}2p$ et $\text{Ce } 5d$ [11]. Alors qu'à l'état réduit il devient conducteur. L'écart de la stœchiométrie lui confère une grande capacité de transport et de stockage des atomes d'oxygène [12]. L'oxyde de cérium possède un constant diélectrique élevé ainsi qu'une bonne épitaxie avec le silicium [13]. Pour ces raisons, il est considéré comme un matériau d'avenir dans le domaine de la microélectronique. Notons que l'adsorption du métal modifie le degré d'oxydation des atomes dans la cérine et en quelque sorte la font dévier de l'état normal (stœchiométrique). Ce phénomène électronique s'ajoute à l'effet dispersif.

La cérine pure, présente une couleur jaune-pale, due au transfert de charge $\text{Ce}^{+4}-\text{O}^{-2}$. Elle peut subir un nombre considérable de réductions sans aucun changement de phase, même à des températures très élevées [14]. En revanche, la cerine fortement sous stœchiométrique (CeO_{2-x}), au sein de laquelle des couplages $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ apparaissent (suite à la création de lacunes d'oxygène) [15], prend une couleur bleue et devient noire lorsque sa non stœchiométrie (x) est élevée. La couleur de CeO_2 est sensible à la présence d'autres lanthanides: par exemple, l'addition de 0,02% de Pr donne une couleur marron- jaunâtre attribuée aux transitions $\text{Ce}^{+4}-\text{Pr}^{+3}$ [16].

II.1.2.3 Comportement non-stœchiométrique de CeO_2

Lorsque CeO_2 est réduit en CeO_{2-x} , des défauts se manifestent sous forme d'ions Ce^{3+} et sont désignés d'après la notation de Kröger-Vink [17] par Ce'_{Ce} puisque le Ce^{3+} présente une charge négative par rapport à Ce^{4+} du réseau normal de la Cérine CeO_2 . Actuellement, il est généralement admis que la compensation principale des lacunes d'oxygène dans CeO_{2-x} se fait par création des défauts Ce'_{Ce} . La formation d'une lacune d'oxygène dans CeO_2 non dopé peut s'écrire de la manière suivante (Equation II.1) :



- avec $V_{O^{\bullet\bullet}}$ Lacune dans un site (oxygène) du cristal (de charge effective +2 par rapport au site occupé normalement O^{2-});
- Ce'_{Ce} Ion Ce^{3+} (une charge négative par rapport à Ce^{4+});
- Ce_{Ce} Atome de cérium présent dans le réseau normal du CeO_2 , c'est-à-dire sous forme d'ions Ce^{4+} ;
- O_O Atome d'oxygène (ions O^{2-}) situé dans un site "oxygène" du cristal.

Les lacunes d'oxygènes sont des donneurs électroniques et les électrons supplémentaires ont tendance à se localiser sur les atomes de cérium (figure II.2). En effet, les niveaux correspondants aux orbitales 4f du cérium se situent dans le gap. Ces états étant fortement localisés, les électrons restent piégés sur des ions cérium. La combinaison d'un électron et d'un Ce^{4+} forme un petit polaron, Ce^{3+} . Il a été montré que les polarons restent dans le voisinage des lacunes d'oxygènes et forment des complexes avec ces lacunes.

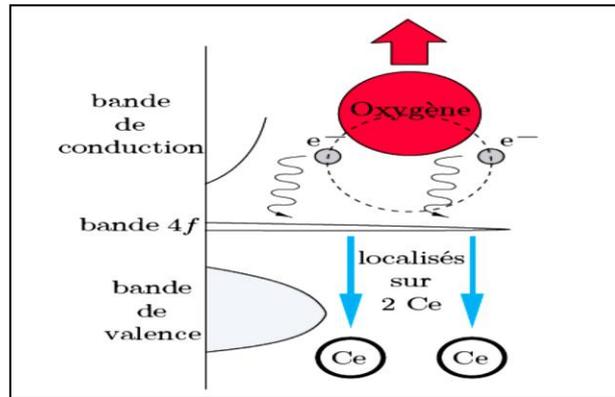


Figure II.2 : Schéma de la création d'une lacune d'oxygène dans CeO_2 .

II. 1.3 Propriétés optiques d'absorption du CeO_2 dans l'UV

De couleur beige, le CeO_2 fait partie de la famille des semi-conducteurs à bande interdite directe [18]. Des calculs de structure de bande ont montré que sa bande de valence a principalement un caractère $O2p$ alors que sa bande de conduction présente essentiellement un caractère $Ce5d$. La différence énergétique entre ces deux niveaux est d'environ 5,75 eV [19]. Le niveau $Ce4f$ vide du cation Ce^{4+} est cependant situé entre ces deux niveaux (figure II.3). Ceci explique la plus faible bande interdite obtenue expérimentalement de 3,19 eV (389 nm). Les propriétés d'absorption du CeO_2 dans l'UV sont donc dues à un transfert de charge entre les orbitales moléculaires $2p$ de l'oxygène et les orbitales $4f$ du cérium, vides dans le cas de Ce^{4+} [20]. Son spectre d'absorption UV visible est composé d'une large bande dont le

maximum se situe généralement dans l'UVB [21]. La position spectrale de cette bande dépend notamment de la taille et de la forme des particules [22].

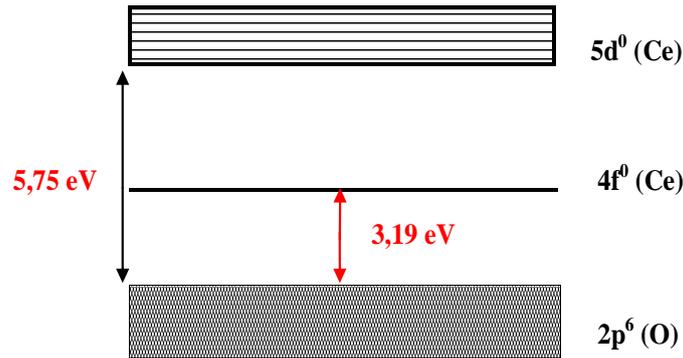


Figure II.3 : Représentation schématique de la structure électronique du CeO₂.

II. 1.4 Propriétés catalytiques

L'oxyde de cérium est utilisé dans de nombreuses réactions catalytiques. Cet emploi est rendu possible par ses propriétés redox, la mobilité de ses atomes d'oxygène et son domaine de non-stœchiométrie qui permet le passage, en milieu oxygéné, de l'état réduit CeO_{2-x} à l'état stœchiométrique CeO₂ [23]. Il a la capacité de stocker l'oxygène (Oxygen Storage Capacity OSC) puis de le restituer facilement [24]. Cette propriété de céder ou de capter l'oxygène peut jouer un rôle important dans les réactions oxydo-réductrices ou dans les milieux pauvres en oxygène, d'où son utilisation dans les pots catalytiques. Son rôle de catalyseur a été montré aussi pour la décomposition de nombreuses espèces gazeuses telles que le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH₄). La réaction de conversion sous air de CO ou CH₄ en CO₂ par la cérine est connue depuis longtemps et de nombreuses études ont été réalisées. Le mécanisme admis est le suivant [25] :

- Adsorption de la molécule de gaz CO ou CH₄ à la surface du solide CeO₂ ;
- Oxydation des molécules et formation de CO₂ (et H₂O pour CH₄) ;
- Désorption de CO₂ (et H₂O pour CH₄) ;
- Régénération du solide par l'oxygène de l'air.
-

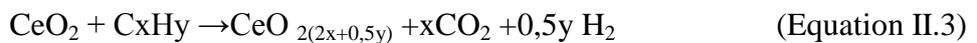
II. 1.5 Applications de l'oxyde de cérium :

L'oxyde de cérium est connu pour ses diverses applications à savoir :

II. 1.5.1 Le dioxyde CeO₂, composant fondamental de la catalyse à trois voies (TWC)

Le développement de la catalyse à trois voies a été dicté par le besoin de convertir les gaz polluants présents dans les échappements automobiles ; il s'agit des hydrocarbures imbrûlés (C_xH_y : 0,5-1%), du monoxyde de carbone (CO : 0,1-6 %) et des oxydes d'azote (NO_x : 0,04-0,4 %). Les autres effluents d'échappements contiennent essentiellement l'azote (N₂:70-75%), le dioxyde de carbone (CO₂:10-14 %) et l'eau (H₂O:10- 12%) [26]. En effet, le terme trois voies signifie que l'on traite simultanément CO, C_xH_y, et NO_x par des réactions d'oxydoréduction, les deux premiers polluants étant oxydés, le troisième réduit. Les travaux de Ghandi et ses collaborateurs [27] ont montré l'intérêt potentiel que présentait l'introduction d'un composé « réservoir d'oxygène » dans la formulation de la catalyse à trois voies, dans le but de diminuer les oscillations stoechiométriques des effluents automobiles. Un tel composé doit présenter l'aptitude à accumuler et à emmagasiner l'oxygène quand le gaz d'échappement en contient beaucoup, et à le restituer quand il diminue [28].

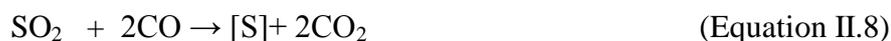
Dans cet environnement, la Cérite CeO₂ présente l'aptitude à libérer l'oxygène pour la conversion du CO et des hydrocarbures (C_xH_y) durant la portion du cycle déficitaire en oxygène (Equations II.2-II.3), mais aussi à absorber et emmagasiner l'oxygène à partir d'O₂, NO et l'eau, durant la période riche en oxygène (Equations II.4-II.6). Ces réactions affectent positivement la conversion des trois polluants majeurs : (CO, C_xH_y et NO_x) :



II. 1.5.2 Élimination de l'oxyde de soufre

L'oxyde de soufre SO₂, est l'un des composés nuisibles à l'atmosphère, il provient essentiellement de la combustion des fuels ; il intervient directement dans la formation des pluies acides [29]. La recherche de technologies permettant la réduction de l'oxyde de soufre, SO₂, en soufre élémentaire, est de plus en plus motivée par des intentions environnementales, techniques et économiques. Dans ce contexte, plusieurs agents réducteurs ont été utilisés comme le monoxyde de carbone CO, le méthane, CH₄, l'hydrogène, H₂, et le carbone. Ces

deux derniers réducteurs conduisent à la formation des composés désagréables comme : COS, H₂S et CS₂, tandis que la réduction par le méthane est difficile à réaliser à cause de la stabilité du méthane [30]. La réaction de réduction de l'oxyde de soufre, SO₂, s'écrit (Equation II.8) :



Cette réaction qui se fait en présence d'un catalyseur, conduit à la formation du soufre élémentaire sous ses différentes formes : S₂, S₆ et S₈. Parmi les catalyseurs testés, le dioxyde CeO₂ apparaît comme étant le meilleur promoteur de la réduction de SO₂. Sans doute, l'élimination de l'oxyde de soufre, SO₂, et la catalyse à trois voies (TWC) présentent les applications majeures de la cérique en terme de tonnage et de relevance économique, mais d'autres applications sont envisagées, comme le traitement catalytique des eaux usées.

II. 1.5.3 Traitement catalytique des eaux usées

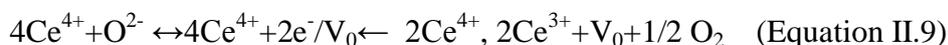
L'oxydation catalytique (WETOX) est un traitement catalytique hétérogène qui permet la destruction de certains composés toxiques et/ou polluants présents dans les effluents industriels, elle consiste à la minéralisation c'est-à-dire la conversion totale en CO₂, des polluants organiques contenant les groupements -CHO. [31], Elle consiste à mettre en contact intime : l'oxygène moléculaire, le catalyseur hétérogène et le polluant. La destruction par oxydation des polluants est réalisée préférentiellement à des températures et à des pressions modérées, ce qui est économiquement avantageux, [32]. Parmi les catalyseurs testés figurent les composites à base d'oxydes de Cérium et de Manganèse, étudiés par F. Larachi et ses collaborateurs [33] : ces composites ont été préparés par co-précipitation des chlorures de cérium (III) et chlorures de manganèse (II). La sélectivité de minéralisation atteinte par ce système est de 95 %, pour plusieurs polluants typiques des eaux usées, tels que : l'ammoniaque, l'acide acétique, la pyridine, le polyéthylène glycol (PEG).

II. 1.5.4 Application du CeO₂ au domaine cosmétique

Le CeO₂ présente des propriétés optiques intéressantes. De manière similaire au TiO₂ et au ZnO, cet oxyde est capable d'absorber une partie du rayonnement UV. Il est donc susceptible de présenter également une activité photocatalytique. D'autre part, le CeO₂ est utilisé en tant que catalyseur en raison de sa capacité à absorber et relarguer de l'oxygène selon les conditions du milieu environnant. Ces deux propriétés, indésirables pour une application cosmétique, sont donc à considérer.

II. 1.5.5 Activité catalytique du CeO₂ et moyens employés pour la réduire

Le CeO₂ est utilisé dans de nombreuses réactions catalytiques [34]. L'activité catalytique de la cérium est liée à la présence de lacunes en oxygène au sein de sa maille. La formation de ces de lacunes en oxygène peut être exprimée par la réaction suivante (Equation II.9) :



avec $\text{V}_{(\text{O}, \text{S})}$ Position des lacunes (site anion vacant) générée de l'évacuation de O^{2-} du réseau.

Le rapport idéal entre les rayons ioniques M^{n+} et O^{2-} d'un oxyde de coordination MO_8 est de 0,732. Dans le cas du CeO₂, ce rapport est de 0,703. L'équilibre de charge est maintenu par la réduction de deux ions de cérium de Ce^{4+} en Ce^{3+} . Le rayon ionique des ions Ce^{3+} ($r_{\text{Ce}^{3+}} = 0,114 \text{ nm}$) est supérieur que celui des ions Ce^{4+} ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,097 \text{ nm}$ [35]) ce qui induit l'expansion du réseau résultat de réduction des ions Ce^{4+} en Ce^{3+} . Par conséquent, la réduction des ions Ce^{4+} en Ce^{3+} par les ions d'oxygènes conduit à la génération des lacunes d'oxygènes de surface. Ces lacunes d'oxygènes peuvent agir comme des sites promoteurs pour les réactions de conversion.

Plusieurs approches ont été utilisées pour tenter de réduire cette propriété catalytique pour une utilisation du CeO₂ dans le domaine cosmétique. La première approche consiste à recouvrir la surface du CeO₂. Yabe et al. [36] ont réussi à réduire l'activité catalytique du CeO₂ en le revêtant de silice. Cependant, la réduction de l'activité catalytique était accompagnée d'une réduction de l'efficacité d'atténuation des UV. Selon la même approche, Masui et al. [37] ont réussi à diminuer l'activité catalytique de nanoparticules de CeO₂ en revêtant leur surface d'une couche de nitrure de bore de quelques nm d'épaisseur. Le spectre de réflexion diffuse du composite CeO₂/nitrure de bore est légèrement décalé vers les courtes longueurs d'onde mais conserve de bonnes propriétés d'atténuation dans l'UV. La seconde approche utilisée par Yabe et al. [35] consiste à doper le CeO₂ avec des cations de valence inférieure à Ce^{4+} et/ou possédant des rayons ioniques supérieurs à Ce^{4+} . L'insertion de cations de valence inférieure à celle de Ce^{4+} permettrait de former un matériau riche en lacunes en oxygène, donc moins susceptible de libérer de l'oxygène. L'insertion de cations de rayon ionique supérieur à celui de Ce^{4+} permettrait quant à elle de réduire la tendance des ions Ce^{4+} à être réduits en ions Ce^{3+} , réaction s'accompagnant de libération d'oxygène.

En 2001, les auteurs ont publié les résultats obtenus avec des éléments dopants de valence + II (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} et Zn^{2+}) [38]. Tous les échantillons dopés présentent une activité catalytique plus faible que celle du CeO_2 pur. Les dopages au calcium et au zinc aboutissent aux meilleurs résultats. La plus faible efficacité des autres éléments dopants a été expliquée par une limite de solubilité plus faible au sein de la maille du CeO_2 . D'après les auteurs, la différence d'efficacité entre le zinc et le calcium est due au rayon ionique de Zn^{2+} , inférieur à celui de Ce^{4+} .

En 2003, les auteurs ont étendu leur étude à des éléments dopants de valence (+III) [38]. Les résultats montrent que les dopages au samarium (10 %), au néodyme (10 %) et à l'eupratrium (30 %) permettent de réduire l'activité catalytique du CeO_2 pur, mais de manière moins significative qu'avec le calcium ou le zinc. Il semblerait donc que les conditions optimales pour la réduction de l'activité catalytique du CeO_2 par dopage soit l'insertion d'un élément de plus petite valence et de rayon ionique supérieur à Ce^{4+} au sein de la maille, ce qui est le cas du calcium. En ce qui concerne les propriétés optiques, les couches minces réalisées avec des nanoparticules de CeO_2 dopé au calcium, au zinc, au magnésium et au strontium présentent une transmittance plus faible que celle réalisée avec du CeO_2 non dopé, jusqu'à une longueur d'onde de 350 nm environ. La couche mince réalisée avec des nanoparticules dopées au calcium est plus transparente dans le visible que celle réalisée avec des nanoparticules non dopées.

Récemment, la dernière approche proposée par Fonseca de Lima et al. [39] consistait à synthétiser un composite CeO_2/ZnO par voie sol-gel. L'idée était d'associer au CeO_2 un composé présentant une activité catalytique inférieure (ZnO) et d'associer au ZnO un composé de plus faible activité photocatalytique (CeO_2). L'objectif était d'obtenir un composite d'activités catalytique et photocatalytique réduites pour une application cosmétique. Deux températures de séchage ont été utilisées lors de la synthèse des échantillons : $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ et $T=70\text{ }^\circ\text{C}$. Après 8 h de réaction, les indices de catalyse calculés pour les échantillons obtenus à $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ et $T=70\text{ }^\circ\text{C}$ sont respectivement de 0,060 et 0,027. On peut regretter l'absence de mesure de l'activité catalytique d'un échantillon de CeO_2 pur, à titre de comparaison. Les valeurs obtenues semblent cependant faibles devant l'activité catalytique du CeO_2 pur rapportées par Masui et al. après 3 h de réaction [37]. Des mesures de réflexion diffuse montrent que les composites CeO_2/ZnO obtenus à $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ et $T=70\text{ }^\circ\text{C}$ présentent des propriétés optiques similaires. De 290 à 360 nm environ, les composites CeO_2/ZnO possèdent des propriétés d'absorption intermédiaires entre celles du ZnO et celles du CeO_2 .

II. 1.5.6 Application à la photocatylque hétérogène

Les études concernant l'activité photocatylque du CeO₂ et l'influence de son dopage sur ses propriétés de photocatalyse ne convergent pas toutes vers la même conclusion. Dans leur étude concernant l'utilisation potentielle du CeO₂ pur ou dopé dans des produits de protection solaire, Yabe et al. [40] ont comparé l'activité photocatalytique de CeO₂ commercial, CeO₂ dopé à 20 % en calcium synthétisé par voie chimique douce et de TiO₂ (Degussa P25®, référence dans le domaine de la photocatalyse). L'évaluation de l'activité photocatalytique consistait à mesurer la décomposition de phénol en présence des échantillons à tester sous irradiation d'un arc au mercure ($\lambda > 290$ nm) et agitation. Après 4 h d'irradiation, le phénol est complètement décomposé en présence du TiO₂. Dans les cas du CeO₂ commercial ou dopé à 20 % en calcium, il reste plus de 90 % du phénol initial après 6 h d'irradiation. Selon les auteurs, la présence de lacunes en oxygène au sein du CeO₂ favoriserait la réaction de recombinaison des paires électrons-trous, ce qui expliquerait la faible activité photocatalytique observée. Ils n'ont pas observé de nette différence entre l'activité photocatalytique du CeO₂ commercial non dopé et celle du CeO₂ dopé au calcium, malgré la présence supposée d'un plus grand nombre de lacunes en oxygène et d'une surface spécifique plus importante pour l'échantillon dopé au calcium. Yue et al. [41] ont également étudié l'influence du dopage sur l'activité photocatalytique de nanoparticules de CeO₂ synthétisées par co-précipitation. Le CeO₂ a été dopé avec des métaux de transition (Fe, Co, Mn et Ti). Le taux de dopage était de 5 % (molaire).

Dans ce cadre, la réaction de dégradation du bleu de méthylène en présence des nanoparticules de CeO₂ et sous irradiation d'une lampe au mercure ($\lambda_{\max} = 365$ nm) a été suivie. Quelque soit la valence de l'ion dopant, une augmentation de la cinétique de dégradation du bleu de méthylène a été observée pour les échantillons dopés. La plus grande augmentation fut obtenue pour le dopage au cobalt (Co²⁺) avec une multiplication de la cinétique de photodégradation par 3 environ, suivi du dopage au manganèse (Mn²⁺). L'augmentation est moins prononcée lorsque le CeO₂ est dopé au titane (Ti⁴⁺) ou au fer (Fe³⁺). Parallèlement, une diminution de la valeur de bande interdite pour les échantillons dopés par rapport au CeO₂ non dopé a été observée. Selon les auteurs, l'augmentation des performances de photocatalyse des échantillons dopés serait liée à une exaltation du transfert de charge, le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction nécessitant une énergie plus faible pour les échantillons dopés.

Qian et al. [42] ont étudié l'influence de la taille et de la forme des particules sur l'activité photocatalytique de CeO₂ synthétisé par la méthode solvothermale. Dans ce cadre, la dégradation de méthylorange en présence de CeO₂ soumis à l'irradiation d'une lampe au mercure ($\lambda_{\max} = 250 \text{ nm}$) a été suivie. Après 60 min d'irradiation, il reste moins de 5 % du méthylorange initial lorsque les nanoparticules de CeO₂ sont cubiques. Lorsque les nanoparticules de CeO₂ consistent en un mélange de cubes et de polyèdres de tailles comprises entre 11 et 106 nm, l'efficacité de photodégradation est plus de 2 fois inférieure. Cette étude met en avant l'influence de la taille et de la forme des particules sur les propriétés de photocatalyse du CeO₂.

Pour conclure, l'étude de Yabe et al. [40] montre que l'activité photocatalytique du CeO₂ est faible devant celle du TiO₂. Il faut cependant souligner que les propriétés photocatalytiques du CeO₂ dépendent de plusieurs facteurs tels que la taille et la forme des nanoparticules ou encore la présence d'éléments dopants.

II. 1.6 Liste récapitulative des travaux antérieurs

Tableau II.2 donne une liste récapitulative des travaux antérieurs issus de la littérature sur les différents systèmes utilisés dans la photocatalyse hétérogène.

Tableau II.2 : Liste récapitulative des travaux antérieurs issus de la littérature sur les différents systèmes utilisés dans la photocatalyse hétérogènes.

Composition du système	Méthode de préparation	Polluant examiné	Conditions opératoire	η' (%)	Ref.
CeO ₂ /TiO ₂	Alkoxyde-surfactant amine primaire	ion iodate I ⁻	Ce/Ti=75/25= 10 gL ⁻¹ , 0,2gL ⁻¹ KI, 300min,	ND	[43]
CeO ₂ /TiO ₂	Solution aqueuse	bleu de méthylène	0,1g ; 53,49 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ ; 90 min, <420 nm		[44]
CeO ₂ /Bi ₂ O ₃	hydrothermale	Rhodamine	1,2g L ⁻¹ ; 10mg L ⁻¹ ; 8h, >380 nm	>90	[45]
CeO ₂ /ZnO	sol-gel Non-alkoxyde	Huile de castor	30mg; 3ml ; 8h; Lamp Xenarc D-H4R-35W,	ND	[46]
CeO ₂ /TiO ₂ film	Sol-gel	Eosine jaune	Rapport molaire Ce/Ti=1/3; 10-5 M, 1h; 365 nm	90	[47]
CeO ₂ /Fe ₂ O ₃	co-précipitation	Phénol Rouge Congo bleu de méthylène	40 mg, 20ml (10ppm), 4h 40 mg, 20 mL (100ppm) ;4h 40 mg, 20 mL (100ppm); 4h lumière solaire	93 13 >99	[48]

H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ - CeO ₂ /TiO ₂ Et CeO ₂ /TiO ₂	sol-ge	Méthanol	0,1g ; 4.8 g/m ³ ; 3h ; 254 nm	>99	[49]
CeO ₂ -CrO	microwave irradiation	solide vert FCF,	0.05 g ; 10 ⁻⁵ M; 70min; lampe 200 W/70.0 mW·cm ⁻²	ND	[50]
CeO ₂ -MCM-41 CeO ₂ -MCM-48	hydrothermale	Rouge Congo	0.7 g/l ; 10 mg/l; 120min, pH7-8, 25°C, 332 nm	97.6 93.1	[51]
CeO ₂ /ZnO		orange acridine bleu de méthylène	1,5g/L ; 0.03 mmol/L (OA) et 0.025 mmol/LBM),170 min, Lampe mercure HP 250W	92,1 80,7	[52]
CeO ₂ - Ce ⁴⁺ aq et Fe ³⁺ aq	commercial	H2O	2-5 gL ⁻¹ ; 4-5 mM ; pH<3 ; 400h ; <420 nm	ND	[53]
CeO ₂ -SiO ₂	microwave-assisted irradiation process	bleu de méthylène	Rapport catalyseur/MB= 0.4 g/L,200 ppm ; 1h; Lampe mercure HP 150W	99.9	[54]
CeO ₂ -ZnO	Méthode d'agitation magnétiques	orange acridine bleu de méthylène	1,5g/L ; 0.03 mmol/L (OA) et 0.025 mmol/LBM),170 min, Lampe mercure HP 250W	84.55 48.65	[55]
CeO ₂ -SrTiO ₃		Rouge Directe 23 (4BS)	1,5g/L ; 100mg/L ; pH 12 ; 60min, Lampe mercure HP 250W	97	[56]
CeO ₂ -SrTiO ₃	Sol-gel	Reactive Black 5	0.02g/L ; 100mg/L ; pH 12 ; 300min, Lampe mercure HP 250W, 365 nm		[57]
CeO ₂ -ZrO ₂	Reverse micelle	Procion Brillant et MX-5B rouge	0.75 mM, 5 ppm ; 360 min, 302 nm	>90	[58]
CeO ₂ /Ag-AgCl	photo-réduction	methyl orange (MO) 500 W	0,5gL ⁻¹ ; 20 mg·L ⁻¹ ; 120 min ≥400 nm	90	[59]
CeO ₂ /SBA-15	Méthode directe	Rouge Congo	0.1 g/L; 10 mg/L;60 min; Lampe mercure BP 36 W	49,2	[60]
CeO ₂ -BiVO ₄	precipitation homogène /hydrothermal	Bleu Méthylène, Méthylorange	1g/L, 2 × 10 ⁻⁵ M, pH=7, 20 min, Lampe halogène > 400 nm	ND	[61]
CeO ₂ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃ Ag/CeO ₂ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃ Fe/CeO ₂ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃	imprégnation	bleue 5G	2 kg.m-3, 70 ppm, 3500min, Lampe à mercure MP125 W	>96	[62]
[CeO ₂ , La ₂ O ₃ , C]/TiO ₂	sol-gel /hydrothermal	lignine	, 0.02 g/15 mL (0.05 M NaOH), pH = 8 , 90 min, Lampe UV 365 nm,	60	[63]
Co/CeO ₂	co-précipitation	acide orange 7 (AO7).	0.3 mM, 10 mg/15 mL, 10 h, source UV 2 mW, 365 nm	>99	[64]
ZnO-CeO ₂		orange acridine et bleue de méthylène	1g/l, 0.03 mmol/l (OA), 0.025 mmol/l (BM), 170 min, Lampe mercure HP 250 W	84.55 48.65	[65]

Références bibliographiques

- [1] A. Trovarelli. Catalysis by Ceria and Related Materials. Imperial College Press (2002).
- [2] E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett. A direct-methane fuel cell with a ceria-based Anode. Nature, 400 (1999) 649–651.
- [3] B. C. H. Steele. A. Heinzl. Materials for fuel-cell technologies. Nature, 414 (2001) 345–352
- [4] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov et B. Johansson. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. Physical Review Letters, 89 (2002) 166601
- [5] T. Inoue, Y. Yamamoto, S. Koyama, S. Suzuki Y. Ueda. Epitaxial growth of CeO₂ layers on silicon. Applied Physics Letters, 56 (1990) 1332–1333.
- [6] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, Thermochem. The enthalpies of formation of lanthanide compounds: III. Ln₂O₃(cr). Acta 375 (2001) 65-79.
- [7] O.T. Sorensen, Thermodynamic studies of the phase relationships of nonstoichiometric cerium oxides at higher temperatures. J. Solid State Chem., 18 (1976) 217.
- [8] T. Fujisawa, S. Takai, C. Yamauchi, Proc. 1st Int. Conf. Process. Mater. Prop., Hawaii, 917. (1993) 7–10
- [9] B.T. Kilbourn. Cerium, A Guide to its Role in Chemical Technology, Molycorp, NY,(1992).
- [10] Mogens Mogensen, Nigel M. Sammes, Geoff A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. Solid state Ionics, 129 (2000) 63-94.
- [11] S. Fabris, S. de Gironcoli, S. Baroni. Reply to “Comment on ‘Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria.’ Phys. Rev. B, 72 (2005) 237102.
- [12] Y. Namai, K-I. Fukui, Y. Iwasawa, Atom-resolved noncontact atomic force microscopic and scanning tunneling microscopic observations of the structure and dynamic behavior of CeO₂(1 1 1) surfaces. Catal. Today, 85 (2003) 79-91.

- [13] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, B. I. Lundqvist, Electronic, bonding, and optical properties of and from first principles Phys. Rev. B., 64 (2001) 115108.
- [14] A. Trovarelli, Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials, Catal. Rev. Sci. Eng., 38 (1996) 439–520.
- [15] D. A. Andersson, S. I. Simak, B. Johansson, I. A. Abrikosov, N. V. Skorodumova, Modeling of CeO₂, Ce₂O₃, and CeO_{2-x} in the LDA+*U* formalism. Phys. Rev. B, 75 (2007) 035109.
- [16] Mogens Mogensen, Nigel M. Sammes, Geoff A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. Solid state Ionics, 129 (2000) 63-94.
- [17] F. A. Kroger and H. J. Vink, Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. Solid State Phys., 3 (1956) 307–435.
- [18] F. Zhang, Q. Jin, S –W Chan. Ceria nanoparticles : size, size distribution and shape. J. Appl. Phys., 95 (2004) 4319-4326.
- [19] F. Chevire, F. Munoz, C. F. Baker, F. Tessier, O. Larcher, S. Boujday, C. Colbeau-Justin, R. Marchand. UV absorption properties of ceria-modified compositions within the fluorite-type solid solution CeO₂-Y₆WO₁₂. Journal of Solid State Chemistry, 179 (2006) 3184- 3190.
- [20] Y –W. Zhang, R. Si, C –S. Lia, C –H Yan, C –X. Xiao, Y. Kou. Facile Alcohothermal Synthesis, Size-Dependent Ultraviolet Absorption, and Enhanced CO Conversion Activity of Ceria Nanocrystals, J. Phys.Chem. B, 107 (2003) 10159-10167.
- [21] H. -I. Chen, H. -Y Chang. Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. Ceramics International, 31 (2005) 795-802.
- [22] X. Lu, X. Li, F. Chen, C. Ni, Z. Chen. Hydrothermal synthesis of prism-like mesocrystal CeO₂ Journal of Alloys and Compounds, 476 (2009) 958-962.
- [23] H. P. Zhou, R. Si, W. G. Song, C. H. Yan. General and facile synthesis of ceria-based solid solution nanocrystals and their catalytic properties. Journal of Solid State Chemistry, 182 (2009) 2475-2485.
- [24] Y. Zhang, S. Anderson, M. Muhammed. Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters. Journal of Applied Catalysis B: Environmental, 6 (1995) 325-337.

- [25] C. Li, Q. Xin, X. Gua and T. Onishi. Surface Oxygen Species and Their Reactivities in the Oxidation of CH₄, C₂H₆ and C₂H₄ over cerium oxide at mild temperatures. *Journal of Surface Science and Catalysis*, 75 (1993) 1955-1958.
- [26] J.R. González-Velasco, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.A. Botas, S. Bernal, J.M. Gatica, J.A. Pérez-Omil. HREM and XRD characterisation of thermal ageing of Pd/CeO₂/Al₂O₃ automotive catalysts . *Catalyst Deactivation*, (1999) 187-194.
- [27] M. Ozawa, C.-K. Loong, In situ X-ray and neutron powder diffraction studies of redox behavior in CeO₂-containing oxide catalysts. *Catalysis Today*, 50 (1999) 329 - 342.
- [28] M. Ozawa, Role of cerium–zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution: A short review. *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277 (1998) 886 - 890.
- [29] A. Trovarelli, C. de Leitenberg, M. Boaro, G. Dolcetti, The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catalysis Today*, 50 (1999) 353 -367.
- [30] M. F. Stephanopoulos, T. Zhu, L. Kunakovic, A. Dreher. Redox chemistry over CeO₂-based catalysts: SO₂ reduction by CO or CH₄. *Catalysis Today*, 50 (1999) 381-397.
- [31] H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi. Composition–activity effects of Mn–Ce–O composites on phenol catalytic wet oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 195–204.
- [32] A. Alberto, C. Almela, A. Corma, H. Garcia, Efficient chemoselective alcohol oxidation using oxygen as oxidant. Superior performance of gold over palladium catalysts. *Tetrahedron* 62 (2006) 6666 – 6672.
- [33] H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi. Composition–activity effects of Mn–Ce–O composites on phenol catalytic wet oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 195–204.
- [34] G. R. Rao, B. G. Mishra. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 2 (2003) 122-134.
- [35] V. Thangadurai, P. Kopp. Chemical synthesis of Ca-doped CeO₂—Intermediate temperature oxide ion electrolytes. *Journal of Power Sources*, 168 (2007) 178-183.
- [36] S. Yabe, S. Momose. Cerium Dioxide-Silica Complex: A Novel, Non-Reactive and Transparent UV Absorber for Cosmetics. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists Japan*, 32 (1998) 372-378.
- [37] T. Masui, H. Hirai, R. Hamada, N. Imanaka, G-y Adachi, T. Sakata, H. Mori. Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles coated with turbostratic boron nitride. *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 622-627.

- [38] S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, K. Tahira, S. Yoshida, R. Li, S. Yin, T. Sato. Synthesis and UV-shielding properties of metal oxide doped ceria via soft solution chemical processes. *International Journal of Inorganics Materials*, 3 (2001) 1003-1008.
- [39] J. Fonseca de Lima, R. Figueredo Martins, C. Roberto Neri, O. Antonio Serra. ZnO:CeO₂-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers. *Applied Surface Science*, 255 (2009) 9006-9009.
- [40] S. Yabe, T. Sato. Cerium oxide for sunscreen cosmetics. *J. Solid State Chem.*, 171 (2003) 7-11.
- [41] L. Yue, X-M. Zhang. Structural characterization and photocatalytic behaviors of doped CeO₂ nanoparticles. *Journals of Alloys and Compounds*, 475 (2009) 702-705.
- [42] L. Qian, J. Zhu, W. Du, X. Qian. Solvothermal synthesis, electrochemical and photocatalytic properties of monodispersed CeO₂ nanocubes. *Materials Chemistry and Physics*, 115 (2009) 835-840.
- [43] K. Nakagawa, Y. Murata, M. Kishida, M. Adachi, M. Hiro, K. Susa. Formation and reaction activity of CeO₂ nanoparticles of cubic structure and various shaped CeO₂-TiO₂ composite nanostructures. *Materials Chemistry and Physics*, 104 (2007) 30-39.
- [44] G. magesh, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, T. K. Vardarajan. Photocatalytique behavior of CeO₂-TiO₂ system for the degradation of methylene blue. *Indian Journal of Chemistry*, 48A (2009) 480-488.
- [45] L. Li, B. Yan. CeO₂-Bi₂O₃ nanocomposite: Two step synthesis, microstructure and photocatalytic activity *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 776-779.
- [46] J. Fonseca de Lima, R. Figueredo Martins, C. Roberto Neri, O. Antonio Serra. ZnO:CeO₂-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers. *Applied Surface Science*, 255 (2009) 9006-9009
- [47] A. Verma, A. G. Joshi. Structural, optical, photoluminescence and photocatalytique characterization of sol-gel derived CeO₂-TiO₂ films. *Indian Journal of Chemistry*, 48A (2009) 161-167.
- [48] G K Pradhan, K. M. Parida. Fabrication of iron-cerium mixed oxide: an efficient photocatalyst for dye degradation. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2 (2010) 53-65
- [49] T. Cai, Y. Liao, Z. Peng, Y. Long, Z. Wei, Q. Deng. Photocatalytic performance of TiO₂ catalysts modified by H₃PW₁₂O₄₀, ZrO₂ and CeO₂. *J. Environ.Sci.*, 21(2009) 997-1004

- [50] I. Bhati, P.B. Punjabi, S. C. Ameta Phtalytic degradation of fast green using nanosized CeCrO₃. Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 29 (2010) 195–202
- [51] H. R. Pouretedal M. Ahmadi. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of MCM-41 and MCM-48 impregnated with CeO₂ nanoparticles. International Nano Letters, 2 (2012) 10
- [52] M. Faisal, Sher Bahadar Khana, Mohammed M. Rahmana, Aslam Jamala, Abdullah M. Asiri, M.M. Abdullaha Smart chemical sensor and active photo-catalyst for environmental pollutants. Chemical Engineering Journal, 173 (2011) 178–184
- [53] G.R. Bamwenda, H. Arakawa. Cerium dioxide as a photocatalyst for water decomposition to O₂ in the presence of Ce⁴⁺aq and Fe³⁺aq. species. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 161 (2000)105–113.
- [54] R. M. Mohamed, E. S. Aazam. Synthesis and Characterization of CeO₂-SiO₂ Nanoparticles -Assisted Irradiation Method for Photocatalytic Oxidation of Methylene Blue Dye. International Journal of Photoenerg, (2012) 9.
- [55] M. Faisal, Sher Bahadar Khan, Mohammed M. Rahman, Aslam Jamal, Kalsoom Akhtar and M.M. Abdullah. Role of ZnO-CeO₂ Nanostructures as a Photo-catalyst and Chemi-sensor. J. Mater. Sci. Technol., 27 (2011) 594-600.
- [56] S. Song, L. Xu, Z. He, H. Ying, J. Chen, X. Xiao, B. Yan. Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst. Journal of Hazardous Materials, 152 (2008) 1301–1308
- [57] S. Song, L.J. Xu, Z.Q. He, J.M. Chen, X.Z. Xiao, B. Yan, Mechanism of the photocatalytic degradation of C.I. Reactive Black 5 at pH 12.0 using SrTiO₃/CeO₂ as the catalyst, Environ. Sci. Technol., 41 (2007) 5846–5853.
- [58] Rui Qing Phoptocatalysis of cerium-zirconium dioxide solid solution nanaparticle free radical scavengers. Thèse de l'université de Florida, (2009).
- [59] H. Wang, L. Yang, H. Yu, F. Peng. A Highly Efficient and Stable Visible-Light Plasmonic Photocatalyst Ag-AgCl/CeO₂. World Journal of Nano Science and Engineering, 1(2011) 129-136
- [60] H. R. Pouretedal, S. Basati. Synthesis , charactzrization and photocatalitic activity of CeO₂/SBA-15. Iranian Journal of Catalysis, 2 (2012) 50-54.

- [61] N. Wetchakun, S. Chaiwichain, B. Inceesungvorn, K. Pingmuang, S. Phanichphant, A. I. Minett, J. Chen. BiVO₄/CeO₂ Nanocomposites with High Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity. *Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 3718–3723.
- [62] M. C. P. Souza, G. G Lenzi, L. M. S. Colpini, L. M. M. Jorge and O. A. A. Santos. Photocatalytic Discoloration of Reactive Blue 5G Dye in the Presence of Mixed Oxides and with the Addition of Iron and Silver. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28 (2011) 393 – 402.
- [63] R. Rangel, G. J. López Mercado, P. Bartolo-Pérez, and R. García. Nanostructured-[CeO₂, La₂O₃, C]/TiO₂ Catalysts for Lignin Photodegradation. *Science of Advanced Materials*,4 (2012) 573–578.
- [64] N. Sabari Arul, D. Mangalaraj , Pao Chi Chen , N. Ponpandian , P. Meena , Yoshitake Masuda. Enhanced photocatalytic activity of cobalt-doped CeO₂ nanorods. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 64 (2012)515–523.
- [65] *M. Faisal, Sher Bahadar Khan, Mohammed M. Rahman, Aslam Jamal, Kalsoom Akhtar and M.M. Abdullah.* Role of ZnO-CeO₂ Nanostructures as a Photo-catalyst and Chemi-sensor. *J. Mater. Sci. Technol.*, 27 (2011) 594-600.

II.2 L'Oxyde stannique : SnO₂

II.2.1 Structure cristallographique

Le dioxyde d'étain (SnO₂), cassitérite, est le principal minéral d'étain (figure II.4). Il cristallise dans une structure de type rutile. Le SnO₂ peut cristalliser exceptionnellement sous forme orthorhombique, dans certaines conditions spéciales de pressions élevées. La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,4737$ nm et $c = 0,3186$ nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace P4₂/mmn). Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. L'étude des propriétés de ces composés a gagné récemment un intérêt croissant. L'oxyde d'étain IV, les stannate IV et les phases d'oxyde mixtes contenant l'étain IV constituent un groupe de solide qui ont des propriétés physiques intéressantes. Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO₂ présente des ruptures de la périodicité du réseau [1].

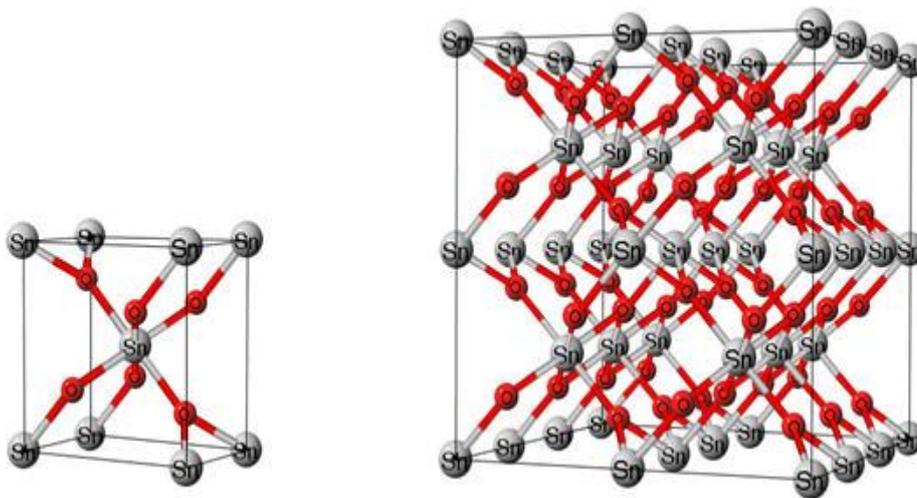


Figure II.4 : Maille cristalline du SnO₂ sous sa forme la plus répandue (cassitérite)

Tableau II.3 : Caractéristiques de catalyseur SnO₂

Propriétés	valeur
Formule moléculaire	SnO ₂
Masse molaire	150,71 g/mol
Apparence	poudre blanche
Densité	6,95 g/cm ³
Point de fusion	1630 °C
Point d'ébullition	1800–1900 °C
Solubilité dans l'eau	insoluble

La figure. II.5 présente une partie du diagramme d'équilibre Sn-O₂, où x est la fraction atomique de l'oxygène.

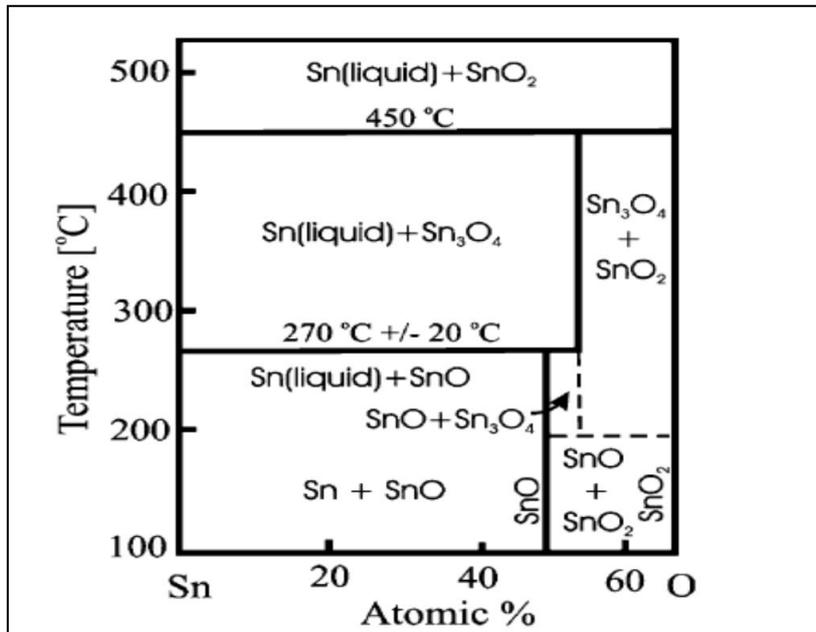


Figure II.5 : Diagramme de phase Sn-O.

II.2.2 Structure électronique

L'oxyde de l'étain est un semi-conducteur avec une bande interdite (3,65 eV à 300K) [2]. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons - elle est alors dite neutre - qu'elle peut céder sous l'effet de la température ou des conditions expérimentales de fabrication des échantillons. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci [3]. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn⁴⁺. Ils deviennent alors Sn²⁺ et se comportent comme des donneurs d'électrons (figure II.6).

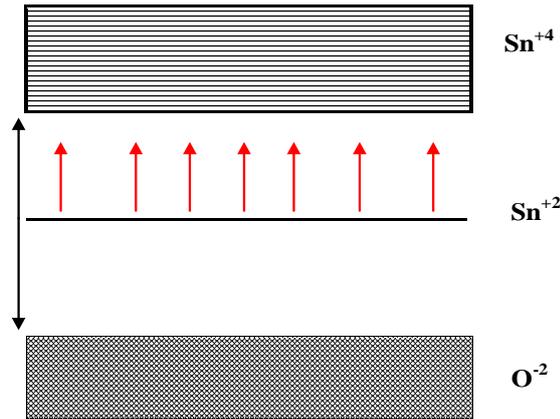


Figure II.6 : Diagramme énergétique de SnO₂.

Dans la gamme de température $T=200-1350^{\circ}\text{C}$, Mizusaki et al. [4], ont mis en évidence dans SnO₂, l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à sa composition stœchiométrique. La densité de lacunes (définie par x dans SnO_{2-x}), dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10^{-3} et 10^{-2} % at. La concentration d'électrons dans SnO₂ pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus on peut montrer que, si on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène et suit une loi en $P_{\text{O}_2}^{-1/6}$. En étudiant l'évolution de la conductance électrique de SnO₂ en fonction de la pression partielle d'oxygène, à plusieurs températures, Maier et al. [5] ont vérifié, expérimentalement cette hypothèse.

II.2.3 Les propriétés électriques

En général, un semi-conducteur, imaginé infini, présente dans son volume des états énergétiques qui contribuent à déterminer son type de conduction. Ces états se forment généralement, après création de défauts structuraux provenant d'écarts à la stœchiométrie ou d'impuretés introduites par dopage. Dans un cas réel, lorsqu'on coupe un cristal imaginé infini pour créer une nouvelle surface, des liaisons entre atomes à la surface sont brisées et des défauts de topologie (lacunes) apparaissent. Ces surfaces sont qualifiées de surfaces propres et doivent être distinguées des surfaces réelles sur lesquelles des atomes provenant de la phase gazeuse environnante sont adsorbés. Dans ce cas, il apparaît alors, dans la bande interdite, des états énergétiques supplémentaires ou états de surface qui sont classés en deux catégories :

- Les états intrinsèques dus à la brusque discontinuité du réseau cristallin,
- Les états extrinsèques dus à la présence d'espèces étrangères à la surface du solide.

En présence d'un état accepteur, créé par exemple par l'adsorption d'oxygène, la surface se charge négativement et la concentration des électrons dans le semi-conducteur diminue. Dans le solide, au voisinage de sa surface, il y a donc apparition d'une zone de déplétion pauvre en porteurs majoritaires, comprenant uniquement des défauts ionisés positivement. La conductivité au voisinage de la surface est par conséquent faible. Inversement, si l'état est donneur, créé par exemple par l'adsorption d'hydrogène, la surface se charge positivement et il y a accumulation des porteurs libres à son voisinage. Dans les deux cas, le transfert d'électrons entre le volume et la surface s'arrête lorsque les niveaux de Fermi de la surface et du solide sont égaux. Mais ce transfert aura entraîné une courbure des bandes de conduction, de valence et du niveau donneur principal afin d'assurer la continuité de ceux-ci entre la surface et le solide (figure II.7).

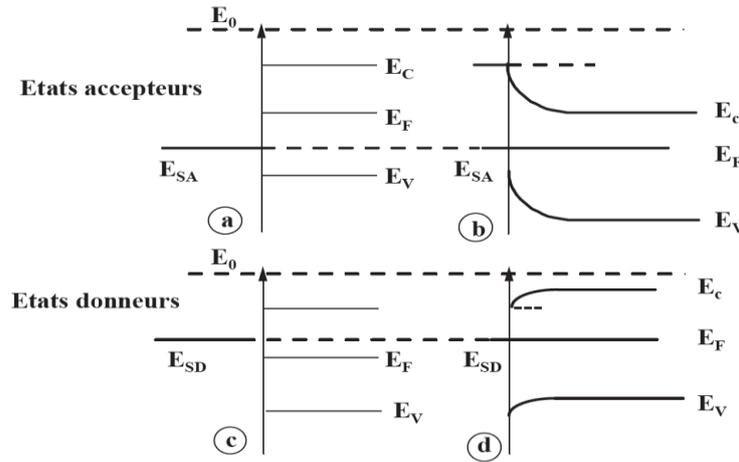


Figure II.7 : Défaut extrinsèque à la surface du solide : cas d'un semi-conducteur type n.
 a et c : état initial, b et d : état d'équilibre.

Une étude de H. Ogawa et al. en 1981 nous donne une idée de l'influence de la morphologie (liée à la méthode de dépôt) sur les propriétés électriques [6]. Il apparaît que plus le matériau est poreux, plus la mobilité et la concentration de ses porteurs diminuent. Pour le SnO₂ nanoparticulaire, les caractéristiques dépendent de la taille des grains [7]. La conduction d'un tel matériau est principalement dictée par les joints entre ces nanoparticules. Plus les grains sont grands, plus les porteurs peuvent se déplacer facilement et meilleure est la mobilité. Le SnO₂, pour avoir une bonne mobilité doit être compact ou avoir des grains les plus grands possibles dans le cas d'un matériau nanoparticulaire.

II.2.4 Notion d'adsorption : l'interaction gaz -oxyde métallique

L'adsorption est le phénomène de surface par le quel des molécules de gaz (adsorbat) se fixent sur une surface solide (adsorbant). Le phénomène inverse, la désorption, est activée notamment par une élévation de la température ou une baisse de pression.

I.2.4.1 Différents types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

- L'adsorption physique ou la physisorption met en jeu des liaisons faibles (25KJ/mol), de type forces de Van Der Waals [8]. Elle se produit à des températures assez basses (ambiantes) et est en général réversible. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. Ce mécanisme ne met pas en jeu d'échange de charges.
- L'adsorption chimique ou chimisorption met en jeu des énergies de liaisons plus importantes (≈ 60 KJ/mol). L'adsorption chimique s'accompagne d'une modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces mises en jeu sont du même type que celle qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques.

II.2.4.2 Sites d'adsorption

La chimisorption peut avoir lieu sur des endroits précis de la surface appelés « sites d'adsorptions ». Ce sont des points de la surface où une molécule peut se « fixer » dans les conditions thermodynamiques favorables. Ces sites correspondent aux atomes présents dans le plan de la surface. Pour la surface du SnO₂, les sites d'adsorptions sont des atomes soit d'étain, soit d'oxygène, soit des lacunes d'oxygène (présentes pour la conductivité du matériau). Suivant la molécule gazeuse et le site d'adsorption, les mécanismes et les probabilités de réaction seront différents. Par exemple, d'après la littérature, une molécule de CO réagira préférentiellement avec une molécule d'oxygène adsorbée. Le dioxygène adsorbé viendra prioritairement combler les lacunes de surface. Les principaux facteurs agissant sur la répartition de ces espèces sur la couche sensible sont la température de la surface, les concentrations de O₂ et H₂O (relatif au nombre de molécules en contact avec la surface) et le flux gazeux en surface (relatif au nombre de collisions gaz/surface).

II.2.4.3 Rôle de l'oxygène

Le dioxyde d'étain présente deux types d'espèces labiles (désorbables thermiquement) de surface : les espèces hydroxyles [9, 10] et les espèces oxygènes [11]. La réception de ces espèces en surface se fait par les mécanismes d'adsorption (physisorption et chimisorption).

Pour la surface du SnO₂, les sites d'adsorptions sont des atomes soit d'étain, soit d'oxygène, soit des lacunes d'oxygène (présentes pour la conductivité du matériau). Suivant l'espèce gazeuse et le site d'adsorption, les mécanismes et les probabilités de réaction seront différents. Par exemple, d'après la littérature, une molécule de CO réagira préférentiellement avec une molécule d'oxygène adsorbée. Le dioxygène adsorbé viendra prioritairement combler les lacunes de surface. L'oxygène adsorbé se présente généralement sous la forme de quatre espèces : O₂, O₂⁻, O⁻ ou O²⁻, qui peuvent être respectivement désorbées à T=80°C, T=150°C, T=560°C et au dessus de T=600°C. [12].

Pour le cas du SnO₂, nous trouvons:

- Température ambiante (T<150 °C) l'oxygène existe en surface sous sa forme physisorbée O_{2 phys}, notée α₁.
- Basses températures (T=150-200 °C), l'oxygène est chimisorbé. Il ne se dissocie pas et s'adsorbe sous la forme O_{2 ads.}⁻, notée α₂,
- Températures élevées (T=200-500 °C), l'oxygène se dissocie et s'adsorbe sous forme atomique O_{ads.}⁻, notée β₁.
- Très hautes températures (T>500°C), l'oxygène existe sous forme O²⁻, notée β₂, une forme instable en surface qui se stabilisera si l'énergie est suffisante pour que l'espèce puisse se lier au réseau.
- Au-delà, les oxygènes du réseau O²⁻ réseau, notée γ, migrent vers la surface et peuvent se désorber [10].

Les conversions successives des différentes espèces d'oxygène sont décrites par les équilibres chimiques suivant:

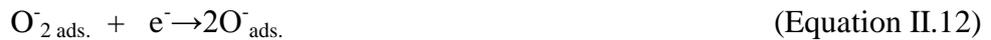
- Adsorption physique de l'oxygène (Equation II.10):



- Adsorption chimique de l'oxygène (Equation II.11):



- Dissociation de l'oxygène qui peut diffuser dans le volume en présence de lacunes :



(réseau)



II.2.4.4 Influence de l'humidité relative

L'humidité relative (HR) varie selon les conditions climatiques (taux compris entre 30 et 70% pour l'atmosphère ambiante) et selon les conditions de mesures. Or le comportement des oxydes métalliques est modifié par cette variation. Cela se manifeste par un changement de leurs résistances à l'air, ou encore de leurs sensibilités. L'humidité relative intervient dans la réception des espèces moléculaires en surfaces comme une grandeur d'influence perturbatrice.

Pour la plupart des oxydes métalliques, les caractéristiques sont garanties à $T=20^{\circ}\text{C}$ pour les humidités relatives supérieures à 10%. La résistance de base et la sensibilité évoluent fortement en-dessous de cette valeur [13]. L'humidité à la surface de l'oxyde peut se dissocier pour former des groupements hydroxyle OH^- . Ces groupes agissent comme des états donneurs conduisant à une diminution de la résistance de la couche. Yamazoe et al [10] ont montré que la surface du SnO_2 adsorbe plus facilement l'eau que l'oxygène. L'adsorption de l'eau à la surface du SnO_2 se fait sous deux formes [14, 15]:

- $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ forme moléculaire de l'eau qui n'est plus présente en surface pour des températures supérieures à $T=150^{\circ}\text{C}$.
- HO^- groupe hydroxyl de surface. Cette espèce commence à se détacher de la surface aux alentours de $T=250^{\circ}\text{C}$. La température de $T=400^{\circ}\text{C}$ correspond au pic de désorption mais une partie de l'eau sous cette forme reste toujours présente en surface pour des températures supérieures à $T=500^{\circ}\text{C}$.

L'adsorption des groupes hydroxyle produit une importante augmentation de la conductivité du SnO_2 . L'autre forme n'affecte que très peu le matériau [10, 11].

Les espèces principalement présentes en surface sont $\text{O}_{2\text{ads}}^-$ et O_{ads}^- (sous air) et HO^- (en présence d'humidité). L'évolution de ces espèces à la surface du SnO_2 peut se résumer par la figure II.8.

Leur adsorption est le mécanisme précurseur des réactions catalytiques de surface. Les principaux facteurs agissant sur la répartition de ces espèces sur la couche sensible sont la température de la surface, les concentrations de O_2 et H_2O (relatif au nombre de molécules en contact avec la surface) et le flux gazeux en surface (relatif au nombre de collisions gaz/surface).

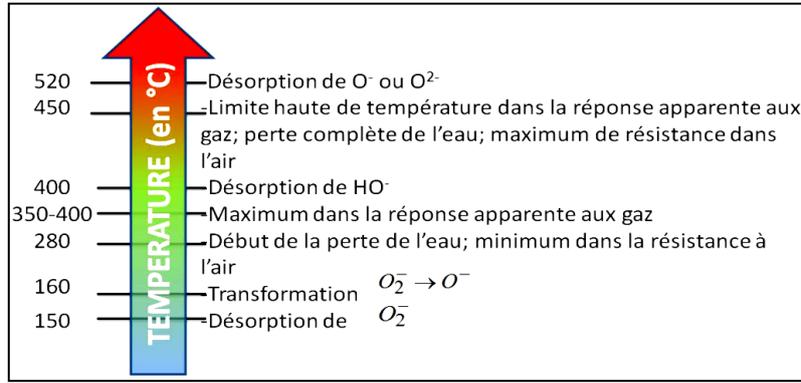


Figure II.8 : Températures des changements physiques dans le SnO₂ [16].

II.2.4.5 Rôle de la température

La température joue un rôle crucial au niveau du mécanisme de réception des espèces moléculaires (O₂ et H₂O) en surface du matériau. En effet c'est celle qui fournit l'énergie nécessaire à la chimisorption des espèces moléculaires, ce qui influence particulièrement la sensibilité. Cette dernière est d'une espèce à l'autre pour une température donnée.

II.2.5 Les défauts ponctuels dans le dioxyde d'étain

Plusieurs auteurs ont montré que les défauts prédominants dans SnO₂ sont les lacunes d'oxygène et que c'est par la présence de ces défauts que l'on explique sa conductivité électrique [17-19]. Le dioxyde d'étain étant un semi-conducteur de type n, la conductivité électrique est due à la présence d'électrons libres. De plus, certains auteurs [20,21] considèrent également les groupements hydroxyles en tant que défauts. Ils ont en effet montré que leur présence pouvait influencer sur les variations de conductance électrique de SnO₂. La détermination des types de défauts peut être réalisée en suivant l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductance. En effet, en termes d'équilibre des défauts, l'interaction entre SnO₂ et la phase gaz peut être formalisée selon la notation de Kröger-Vink [22, 23] par les réactions (Equations II.15-II.18) suivantes :



avec V_O, V_O[•], V_O^{••} Lacunes d'oxygène respectivement neutres, simplement et doublement ionisées,

O₀ Ion O²⁻ en position normale,

(OH)_O[•] Espèce hydroxyle localisée sur un site oxygène, sont les électrons.

II.2.6 Domaines d'application de SnO₂

Le dioxyde d'étain est un matériau largement utilisé dans différents domaines d'applications électroniques et optiques, notamment, dans la conception des cellules photovoltaïques nanocristallines à base de colorant. Les systèmes à base de SnO₂ peuvent être utilisés en catalyse hétérogène.

II.2.6.1 Industrie des céramiques

Le dioxyde d'étain est très utilisé dans l'industrie des céramiques comme opacifiant des vernis ou des émaux. Du fait de son insolubilité (ou faible solubilité) dans les vernis ou les verres, il sert aussi de composé de base pour les pigments (par exemple SnO₂/V₂O₅ jaune, SnO₂/Sb₂O₅ bleu-gris, SnO₂/Cr₂O₃ rose). Des films très minces (100 nm), transparents, de dioxyde d'étain sont déposés sur des récipients en verre afin d'accroître leur résistance mécanique de surface.

II.2.6.2 Industrie électronique

Des films plus épais (1 µm) fournissent des couches électriquement conductrices qui, après un dopage approprié avec de l'antimoine ou du fluor, peuvent être utilisées comme électrodes, dispositifs électroluminescents (pour des panneaux lumineux de faible intensité ou des panneaux d'affichage), lampes fluorescentes, double vitrage antistatique, pare-brise chauffants (principalement pour les avions), etc. Une autre propriété de ces films épais est leur capacité à réfléchir une grande proportion des radiations IR, tout en restant transparents aux radiations visibles (utilisation en double vitrage pour l'isolation thermique des fenêtres) [24].

II.2.6.3 Catalyse

Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile [25]. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à T=150°C [26]. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NO_x (De NO_x). Teraoka et coll.[27] ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même un catalyseur à base de palladium supporté sur SnO₂ est actif dans des réactions de De NO_x par CO en présence d'O₂ à T=180°C [28].

II.2.6.4 Capteurs à gaz

Enfin, grâce à ses propriétés semi-conductrices, SnO₂ est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH₄, H₂) ou toxiques (CO, H₂S). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi [29]. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques [30]. En outre, le dopage de SnO₂ par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances. Son imprégnation par du platine et du ruthénium diminue la sensibilité du capteur aux variations de température et d'humidité [31]. L'addition de palladium améliore la détection de CH₄ à T=400-450°C [32,33] et permet la détection de CO à basse température (T=50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité [33,34]. On peut enfin citer l'utilisation d'un oxyde mixte tel que CrO_x/SnO₂ pour une meilleure détection du monoxyde d'azote [35].

II.2.6.4 Catalyse hétérogène.

Les systèmes à base de SnO₂ peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Tableau II.4 présente un résumé des travaux antérieurs extraits de la littérature sur les différents systèmes utilisés dans la photocatalyse hétérogène.

II.2.7 Liste récapitulative des travaux antérieurs

Tableau II.4 : Liste récapitulative des travaux antérieurs issus de la littérature sur les différents systèmes utilisés dans la photocatalyse hétérogène

Composition du système	Méthode de préparation	Polluant examiné	Conditions opératoire m/v, C₀, t, λ, lampe	η' (%)	Ref.
ZnO-SnO ₂	co-précipitation	méthyle orange	2.5 g/l; 20 mgL ⁻¹ , 120 min ; 365 nm	ND	[36]
Fe ₂ O ₃ -SnO ₂	co-précipitation	acide Bleue 62	1g/ L ; 50 mg·L ⁻¹ ; 60min ;<400nm	98.0%	[37]
ZnO/SnO ₂	co-précipitation	méthyle orange	2,5 g/L; 20 mg Γ ⁻¹ ; 30 min; 300W Lampe Hg HP	ND	[38]
CuO-SnO ₂	co-précipitation	Acid Blue 62	1g/L ; 50 mg/L ; 120 min ; lampe Xénon 500-W	95,4	[39]
SrNb ₂ O ₆ -SnO ₂		Methyl orange	2gL ⁻¹ ; 10mg L ⁻¹ ; 365 nm	91,2	[40]
TiO ₂ -SnO ₂ /Fe ⁺³	Sol-gel	E.Coli Bleu methylene	3,75gL ⁻¹ ; 1×10 ⁻⁵ M;90min; 310-400 nm	99,7 59,3	[41]

ZnO/SnO ₂	co-précipitation	N-Methyldiethanolamine	1.5 g/L ; 1000ppm ; 300 min; 365 nm ;	39,18	[42]
Film de Verre /SnO ₂ /TiO ₂	déposition	formaldehyde	30 min; 254 nm, .	91	[43]
SnO ₂ /clay	Imprégnation /pontage	Eosine Y	1-2 gL ⁻¹ ; 20mg L ⁻¹ ; 1170min; 254 nm	70	[44]
La ₂ O ₃ /SnO ₂	co-précipitation	Réactive bleue 19	1.5gL ⁻¹ , pH 5, 60min; >400 nm	99	[45]
RGO-SnO ₂		Rhodamine	120min; UV	>99	[46]
Ag ₃ PO ₄ -SnO ₂	Chimie douce	Methyl orange	2gL ⁻¹ , 60 ppm ; <420 nm	ND	[47]
ZnO-SnO ₂	sol-gel	Bleu de méthylène	Zn:Sn (80:20) ; 2.5 10 ⁻⁵ mol/L ; 5h, G15T8 lampe germicide 15 W	88	[48]
nS ₂ @SnS ₂		Methyl orange	50 mg, 45min; λ > 420 n;	>99	[49]
ZnO/SnO ₂	hydrothermale		0,05 g/l ; 100min		[50]
[ZnO-SnO ₂ -Pt]D ZnO-[SnO ₂ -Pt]D	Chimie douce		24 h ; Lampe Hg MP	ND	[51]
SnO ₂ -graphène-400	hydrolyse	rhodamine B	120min; Lampe UV	>99	[52]
SnO2 nanométrique	Hydrolyse Microonde Solide-solide Précipitation	Méthyle orange	0,4gL ⁻¹ ; 20mgL ⁻¹ ; pH 6 ; 120min ; λmax= 365 nm	97 >90 >80 70	[53]
SnO ₂ -Zn	Hydrothermale	Fuchisine acide	0,1gL ⁻¹ ; 0,4gL ⁻¹ ; 120 min ; 500 W Lampe Hg	96	[54]
ZnO/SnO ₂ /WO ₃	Sol-gel	BTX (benzene, toluene et p-xylene)	0,4 gL ⁻¹ ; 1000 ppm ;210 min ; λmax =365 nm	68,58	[55]
SnO ₂ -Nb ₆ O ₁₇	exfoliation-encapsulation		1gL ⁻¹ ; 50mgL ⁻¹ ; 90min ; λmax =365 nm	98	[56]
SnO ₂ -TiO ₂ nanotubes	Solvothermale	Bleu méthylène	0,5gL ⁻¹ ; 5×10 ⁻⁵ molL ⁻¹ ; 20min; ; Lampe UV 2x30W	>90	[57]
ZnO/SnO ₂	Hydrothermale	Rouge Congo	0,05gL ⁻¹ ; 100 min ; Lampe UV	>90	[58]
SnO ₂ /Argile	Imprégnation/ Pontage	Eosin Y	05-2 gL ⁻¹ ; 20mgL ⁻¹ ; 1170 min ; λmax =254 nm	60-70	[59]
SnO ₂ /N – doped TiO ₂	sol-gel modifiée	Bleu méthylène	1x10 ⁻⁵ M, 0.0375 g, 60min, Lampe UV de 50 W et lampe fluorescent de 50 W.	74.85 60.92	[60]
SnO ₂ - MA (MA=Li, Na et K)	Sol-gel	Phénol Paranitrophénol Pentachlorophenol Acide benzoïque	1g/l, 0,2 g/L, ph=6.5, 120min, Lampe UV à mercure HgV, 125W,	88,2 68,55 76,24 62,25	[61]
Film TNR/SnO ₂	Electrophoretique déposition (EPD) /hydrothermale	Rhodamine B (RhB)	1.0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , 300 min, 365 nm Lampe UV 15W		[62]
Filme Pd-SnO ₂	Sol-gel	Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Saccharomyces cerevisiae Aspergillus niger spores	180min, lampe 300W bulb, 280 et 780 nm.	<i>E. coli</i> > <i>S. aureus</i> > <i>S. cerevisiae</i> > <i>A. niger</i>	[63]

				<i>spores</i>	
SnO ₂ Coated on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes	Chimie douce	Rhodamine B(RhB)	0.02 g, 10 mg/L, 50min, lampe mercure HP 300W	80SnO 2/CNTs 89SnO 2/CNs	[64]
CeO ₂ -SnO ₂	coprecipitation	Direct Black 38,	1 gL ⁻¹ ; 50mg L ⁻¹ ,240 min, intensité 190 and 200 Wm ⁻²	60	[65]
SnO ₂ -mixed and Sn-doped TiO ₂	hydrothermale	Chloroforme	0.62 g/L, 0.019 mol/L, Lampe UV 15W		[66]
SnO ₂ - TiO ₂ Nanotubes	solvothermale	bleue méthylène	0.050 g, 5×10 ⁻⁵ mol/l, 2 Lampe ultraviolet 30W	>90	[67]
ZnO/SnO ₂ immobilisé	co-précipitation	trichloroethene gazeux (TCE)	0% humidité relative, 200h, 125W lampe mercure HP 125W	99,8	[68]

Références bibliographiques

- [1] C. Tropis. Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂. Thèse de l'université Toulouse III - Paul Sabatier, (2009).
- [2] O.G. Fonstad et R.H. Rediker. Electrical Properties of High- Quality Stannic Oxide Crystals. J. Appl. Phys., 42 (1971) 2911.
- [3] C. Pijolat, Etude des propriétés physico-chimiques et des propriétés électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Thèse de l'université Saint-Étienne, (1986).
- [4] J. Mizusaki, H. Koinuma, Y.I. Shimoyama, K. Kawasaki et K. Fueki. High temperature gravimetric study on nonstoichiometry and oxygen adsorption of SnO₂. J. Solid. State Chem., 88 (1990) 443-450.
- [5] J. Maier et W. Göpel. Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline tin (IV) oxide. J. Solid. State Chem., 72 (1988) 293-302.
- [6] H. Ogawa, M. Nishikawa, A.Abe. Hall measurement studies and electrical conductivity model of tin oxide ultrafine particle films. J. Appl. Phys., 53 (1982) 4448-4454.
- [7] A.Chandra Bose PT, S. Ramasamy. Grain size dependant electrical studies on nanocrystalline SnO₂. Materials Chemistry and Physics, 95 (2006) 72-78.
- [8] S. Brunauer LSD, W. E Deming, E. Teller. Theory of the Van Der Waals Adsorption of Gases. J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 1723-1732.
- [9] P.G. Harrison, and A. Guest. Tin oxide surfaces. Part 17. An infrared and thermogravimetric analysis of the thermal dehydration of tin (IV) oxide gel, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1 (1987) 3383-3397.
- [10] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama. Interactions of tin oxide surface with oxygen, water, and hydrogen. Surf. Sci., 86 (1979) 335-344.
- [11] J.P. Joly, L. Gonzalez-Cruz, Y. Arnaud. Temperature programmed desorption of labile oxygen from stannic oxide. Bull. Soc. Chim. Fr., (1986) 11-17.
- [12] A. Gurlo. Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen. Chem.Phys. Chem., 7 (2006) 2041- 2052.
- [13] N. Barsan DK, U.Weimar. Metal oxide-based gas sensor research: How to? Sensors and Actuators B, 121 (2007) 18-35.
- [14] E.W. Thornton PGH: Tin Oxide Surface: Part 1. J. Chem. Soc, Faraday Trans., 1

- (1975) 461.
- [15] F. Reti MF, J. Gerblinger and al. Comparison of the water effect on the resistance of different semiconducting metal oxides. *Sensors and Actuators B*, (1995) 26-27.
- [16] J. F. Mc Aleer PTM, J.O.W.Norris, D.E.Williams. Tin Dioxide Gas sensors: Part 1. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1 (1987) 1323-1346.
- [17] Système de diagnostic embarqué, <http://www.fia.com/tourisme/enviro-f/odbf.htm>,
- [18] M.C. Kung, P.W. Pa, D.W. Kim, and Kung H.H., Lean NO_x catalysis over Sn/ γ -Al₂O₃ catalysts. *J. Catal.*, 181 (1999) 1-5.
- [19] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz. SnO₂-supported palladium catalysts: activity in deNO_x at low temperature. *Catal. Lett.*, 64 (2000) 125-128.
- [20] J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams. Tin dioxide gas sensors. Part 1. Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1 (1987) 1323-1346.
- [21] C. Pijolat, R., Lalauze. Influence of adsorbed hydroxyl species on the electrical conductance of tin dioxide. *Sens. Actuators*, 14 (1988) 27-33.
- [22] F.A. Kröger, H.J. Vink. The incorporation of foreign atoms in crystalline solids, *Semiconductors and Phosphors. Proc. Intern. Colloq.*, Garmisch-Partenkirchen, (1958) 17-34.
- [23] F.A. Kröger, *Chemistry of Imperfect Crystals*. Interscience Publishers ed., 1039 New York, (1964).
- [24] Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux. <http://www.sfc.fr/donnees/metaux/sn/texsn.htm>,
- [25] N.N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, (1997).
- [26] M.J. Fuller, M.E., Warwick. Catalytic oxidation of carbon monoxide on tin (IV) oxide. *J. Catal.*, 29 (1973) 441-450.
- [27] Y. Teraoka T. Harada T. Iwasaki T. Ikeda, S. Kagawa. Selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons over tin dioxide catalyst. *Chem. Lett.*, (1993) 773-776.
- [28] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz. SnO₂-supported palladium catalysts: activity in deNO_x at low temperature. *Catal. Lett.*, 64 (2000) 125-128.
- [29] N. Tagushi. Gas-detecting device. US Patent N° 3631436, (1970).
- [30] N. Jaffrezic-Renault, C. Pijolat, A. Pauly, J. Brunet, C. Varenne, M. Bouvet, P. Fabry. Materials for chemical sensors. *Actualite Chimique*, (2002) 157-172.

- [31] M. Morimitsu, Y. Ozaki, S. Suzuki, M. Matsunaga. Effects of surface modification with platinum and ruthenium on temperature and humidity dependence of SnO₂-based CO gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 67 (2000) 184-188.
- [32] A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto, M.C. Carotta, G. Martinelli, M. Merli. Characterization of SnO₂-based gas sensors. A spectroscopic and electrical study of thick films from commercial and laboratory-prepared samples. *Sensors and Actuators B*, 44 (1997) 474-482.
- [33] G. Tournier, C. Pijolat, R. Lalauze, B. Patisserie. Selective detection of CO and CH₄ with gas sensors using SnO₂ doped with palladium. *Sensors and Actuators B*, 26 (1995) 24-28.
- [34] A. Cirera, A. Cabot, A. Cornet, J.R. Morante. CO-CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd-catalysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter. *Sensors and Actuators B*, 78 (2001) 151-160.
- [35] G. Ghiotti, A., Chiorino W. Pan, L. Marchese. A comparative study of tin dioxide and chromium oxide/tin dioxide powders: their microstructures and their different response to carbon monoxide, nitrogen monoxide, hydrogen and methane atmospheres. *Sens. Actuators, B*, B7 (1992) 691-699.
- [36] C. Wang, J. Zhao, X. Wang, B. Mai, G. Sheng, P. Peng, J. Fu. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO₂ coupled photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (2002) 269–279.
- [37] H. S. Zhuang, H. L. Xia, T. Zhang, D. C. Xiao. Synthesis, characterization, and visible-light photocatalytic activity of Fe₂O₃/SnO₂ nanocomposites. *Materials Science-Poland*, 26 (2008) 518-526.
- [38] M. Zhang, T. An, X. Hu, C. Wang, G. Sheng, J. Fu. Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO–SnO₂ coupled oxide. *Applied Catalysis A: General*, 260 (2004) 215–222.
- [39] H-l. Xia, H-s. Zhuang, T. Zhang, D- h. Xiao. Photocatalytic degradation of Acid Blue 62 over CuO-SnO₂ nanocomposite photocatalyst under simulated sunlight. *Journal of Environmental Sciences*, 19 (2007) 1141–1145.
- [40] X. Lin, F. Huang, J. Xing, W. Wang, F. Xu. Heterojunction semiconductor SnO₂/SrNb₂O₆ with an enhanced photocatalytic activity: The significance of chemically bonded interface. *Acta Materialia*, 56 (2008) 2699–2705.

- [41] L. Sikong, B. Kongreong, D. Kantachote, W. Sutthisripok. Photocatalytic Activity and Antibacterial Behavior of Fe³⁺-Doped TiO₂/SnO₂ Nanoparticles. *Energy Research Journal*, 1 (2010) 120-125.
- [42] R. Ali1, W.A.W. Abu Bakar, S.S. Mislan and M.A. Sharifuddin Photodegradation of N-Methyldiethanolamine, over ZnO/SnO₂ Coupled Photocatalysts. *Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering*, 17 (2010) 124-130
- [43] J. Shang, W. Yao, Y. Zhu, N. Wu. Structure and photocatalytic performances of glass/SnO₂/TiO₂ interface composite film *Applied Catalysis A: General*, 257 (2004) 25–32.
- [44] C-M. Hristodor, N. Vrinceanu, V-E. Copcia, D. Gherca, E. Popovici. Photocatalytic degradation of Eosin Y dye using SnO₂ nanocomposites . *Seminarului National de nanostiinta si nanotehnologie Biblioteca Academiei Romane* (2011).
- [45] H-l.Xia, H-s. Zhuang, T. Zhang, D-c. Xiao. Photocatalytic degradation of reactive blue 19 dye by visible light using La₂O₃/SnO₂ nanocomposites *College of Environmental Science & Engineering, Dong Hua University, Shanghai, P. R. China*, (2006) 20.
- [46] J. Zhang, Z. Xiong, X. S. Zhao. Graphene–metal–oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation. *Journal of Materials Chemistry. The Royal Society of Chemistry*, (2011).
- [47] L. Zhang, H. Zhang, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang. Ag₃PO₄/SnO₂ Semiconductor Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity and Stability. *The Royal Society of Chemistry and The Centre National de la Recherche Scientifique*, (2012).
- [48] D.Y. Torres Martinez, R. Castanedo Perez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel Structural, morphological, optical and photocatalytic characterization of ZnO–SnO₂ thin films prepared by the sol–gel technique. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 235 (2012) 49– 55.
- [49] X. Zhou, T. Zhou, J. Hu, J. Li. Controlled Synthesis of SnO₂ Decorated SnS₂ Nanosheets with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity *CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry*, (2012).
- [50] A.A. Firooz, A.R. Mahjoub, A.A. Khodadadi. Hydrothermal Synthesis of ZnO/SnO₂ Nanoparticles with High Photocatalytic Activity *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 52 (2011).

- [51] K. Tennakone, J. Bandara. Photocatalytic activity of dye-sensitized tin (IV) oxide nanocrystalline particles attached to zinc oxide particles: long distance electron transfer via ballistic transport of electrons across nanocrystallites. *Applied Catalysis A: General*, 208 (2001) 335–341.
- [52] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec. Graphene-based semiconductor photocatalysts The Royal Society of Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* (2011)
- [53] H. Yuan, J. Xu. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanometer SnO₂. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 1(2010).
- [54] H. Huang, S. Tian, J. Xu, Z. Xie, D. Zeng, D. Chen, G. Shen. Needle-like Zn-doped SnO₂ nanorods with enhanced photocatalytic and gas sensing properties. *Nanotechnology*, 23 (2012) 105502
- [55] Z.A. Mohd Hir¹, R. Ali¹, W.A. Wan Abu Bakar. Photodegradation of toluene-benzene-xylene in petroleum refinery waste by ZnO/SnO₂/WO₃ and ZnO/TiO₂/WO₃ ternary photocatalysts. *Empowering Science, Technology and Innovation Towards a Better Tomorrow/ UMTAS* (2011).
- [56] Q-Q. Wang, Bi-Z. Lin, B-H. Xu, X-L. Li, Z-J. Chen, X-T. Pian. Preparation and photocatalytic properties of mesoporous SnO₂-hexaniobate layered nanocomposite Microporous and Mesoporous Materials, 130 (2010) 344–351.
- [57] L-R. Hou, C-Z. Yuan, Y. Peng. Synthesis and photocatalytic property of SnO₂/TiO₂ nanotubes composites *Journal of Hazardous Materials B*, 139 (2007) 310–315.
- [58] A. A. Firooz, A.R. Mahjoub, A.A. Khodadadi. Hydrothermal Synthesis of ZnO/SnO₂ Nanoparticles with High Photocatalytic Activity *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 52 (2011).
- [59] L. Sikong, H. Panritdam, J. Chungsiriporn and S. Te-chato Synthesis and Characterization of SnO₂/N-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Advanced Materials Research*, 488-489 (2012) 22-26.
- [60] H. Benhebal, M. chaib. Synthesis and characterization of pure and Alkali catalysts metals-doped tine dioxide. *African Journal of basic and Applied Sciences*, 3 (2011) 228-234.
- [61] R. Jiang, H-Y. Zhu, Y-J. Guan, Y-Q. Fu, L. Xiao, Q-Q. Yuan, S-T. Jiang. Effective Decolorization of Azo Dye Utilizing SnO₂/CuO/Polymer Films under Simulated Solar Light Irradiation. *Chem. Eng. Technol.*, 34 (2011) 179–185.

- [62] L. Zhao, J. Ran, Z. Shu, G. Dai, P. Zhai, S. Wang. Effects of Calcination Temperatures on Photocatalytic Activity of Ordered Titanate Nanoribbon/SnO₂ Films Fabricated during an EPD Process. *International Journal of Photoenergy*, 2012 **(2012)** 1–7.
- [63] A. Erkan, U. Bakir, G. Karakas. Photocatalytic microbial inactivation over Pd doped SnO₂ and TiO₂ thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184 **(2006)** 313–32.
- [64] L. Wang, L. Shen, L. Zhu, H. Jin, N. Bing, L. Wang. Preparation and Photocatalytic Properties of SnO₂ Coated on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. *Journal of Nanomaterials*, **(2012)** 1– 6.
- [65] E. Luiz Foletto , S. Battiston ,G. Carvalho Collazzo, M. Moro Bassaco, M. Antonio Mazutt. Degradation of Leather Dye Using CeO₂–SnO₂ Nanocomposite as Photocatalyst Under Sunligh. *Water Air Soil Pollut.*, 223 **(2012)** 5773–5779.
- [66] H-G. Choi, S-M. Yong, D-K Kim. Synthesis and Photocatalytic Properties of SnO₂-Mixed and Sn-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Kor. J. Mater. Res.*, 22 **(2012)** 352-357.
- [67] L-R. Hou, C-Z. Yuan, Y. Peng. Synthesis and photocatalytic property of SnO₂/TiO₂ nanotubes composite. *Journal of Hazardous Materials B*,139 **(2007)** 310–315.
- [68] T. An, M. Zhang, X. Wang, G. Sheng, J. Fu. Photocatalytic degradation of gaseous trichloroethene using immobilized ZnO/SnO₂ coupled oxide in a flow-through photocatalytic reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.*, 80 **(2005)** 251–258.

Chapitre III :

Méthodes et techniques expérimentales

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales ayant permis de caractériser les différents échantillons élaborés au cours de ce travail, et d'en décrire les propriétés électriques et photocatalytiques, à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, les mesures électriques par la méthode des quatre pointes, spectroscopie UV-visible en mode de réflexion diffuse. Nous s'attacherons à expliquer la démarche expérimentale suivie durant la thèse.

III.2 caractérisation

III.2.1 Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie (ATD-TG)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode permettant de déterminer les températures correspondant aux modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Son principe consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon T_{ech} et une référence T_{ref} (thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée). Tandis que, la thermogravimétrie (TG) est une méthode permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte ou un gain.

L'enregistrement de l'écart ΔT en fonction de T est effectué généralement pour une vitesse de montée en température de l'enceinte constante et dans certains cas, il est possible de procéder à des descentes en température. La régulation de la température de l'enceinte est assurée par un troisième capteur de température (en général thermocouple), les changements de température survenant dans l'échantillon peuvent être dus à des variations enthalpiques ou endothermiques. La figure III.1 présente un schéma simplifié du dispositif utilisé.

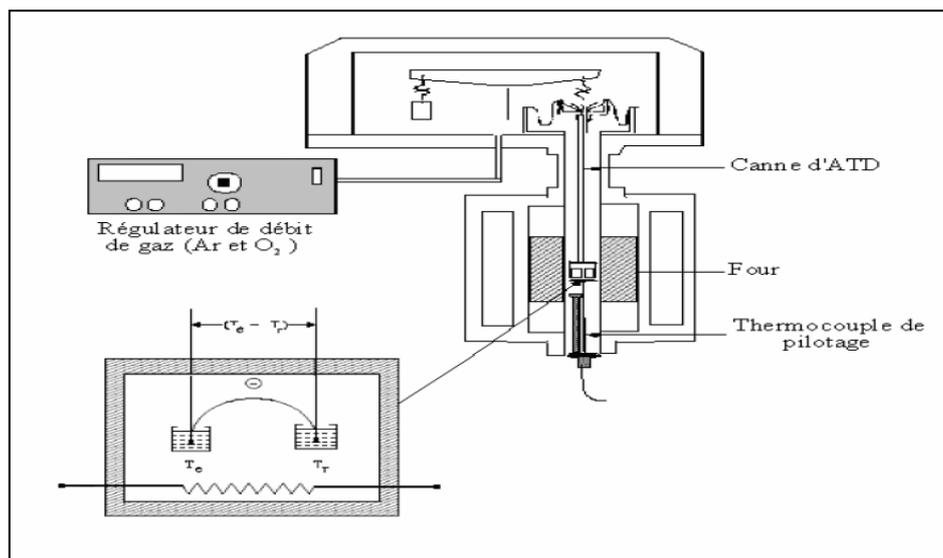


Figure III.1 : Schéma du dispositif d'ATD-TG couplées.

Dans ce travail, l'analyse thermique différentielle est couplée à la thermogravimétrie. Les résultats obtenus fournissent des informations sur le taux d'hydratation pour les substances hydratées et permettent d'étudier la décomposition thermique des précurseurs puis la cristallisation de phases finales. L'appareil utilisé est du type SETARAM TG-DTA à cycle thermique imposé sous air. Il est constitué d'une balance à haute précision avec une nacelle en alumine (pour éviter les réactions parasites), et d'un four pouvant atteindre 1600°C. L'ensemble, piloté par un ordinateur, permet le tracé simultané de la courbe de variation des masses de l'échantillon et de la courbe d'analyse thermique différentielle. L'appareil permet de travailler sous atmosphère contrôlée.

III.2.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X (DRX) consiste à faire interagir un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ , avec un réseau cristallin caractérisé par des distances réticulaires d_{hkl} où h , k et l sont les indices de Miller, et d'enregistrer des rayons diffractés par ce réseau selon une loi dite de Bragg. La loi de Bragg (Equation III.1) montre qu'à chaque famille de plans réticulaires (hkl) sera associée une réflexion (ou rayon diffracté) telle que :

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

avec d_{hkl} Distances réticulaires (en Å),
 n Ordre de la réflexion,
 θ Angle de Bragg de la raie considéré (en radian),
 λ Longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54188 \text{ \AA}$).

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Bruker AXS (Laboratoire de Chimie du Solide de l'UCCS de Université lille1 France) muni d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 45 kV et générant des radiations de longueur d'onde $\lambda(K_{\alpha 1}) = 0,15406$ nm et $\lambda(K_{\alpha 2}) = 0,15440$ nm. L'équipement est muni d'un un filtre en Ni qui élimine le rayonnement K_{β} , d'une chambre haute température (Anton Paar HTK 1200N) et d'un détecteur linéaire type PSD (Position Sensitive Detector) à dispersion d'énergie de type LynEye. La chambre haute température HTK 16 intégrée au diffractomètre D8 est équipée d'un ruban ou d'une lame chauffante Kanthal (un alliage d'aluminium, fer et chrome) (110*10*1 mm) et de deux thermocouples Pt-10% RhPt pour contrôler la montée de la température. Spécifications techniques de la chambre : température maximum 1600 °C (air, vide et gaz inerte) ; débit de chauffage maximum 5 °C / seconde. L'échantillon est sous forme de poudre sur support plan ou de pastille : le faisceau incident irradie en permanence la surface plane de l'échantillon selon l'angle θ . Le détecteur capte le rayonnement diffracté selon un angle 2θ . Les divers diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode classique où les angles θ et 2θ sont couplés (figure III.2) dans un domaine angulaire en 2θ variant de 10° à 70°, avec un pas de mesure est de 0.0148° et le temps de comptage par pas 0.2sec/pas. Les diffractogrammes collectés tous sous air statique à température d'ambiante. Un schéma simplifié de principe du diffractomètre RX est présenté sur la figure III.2.

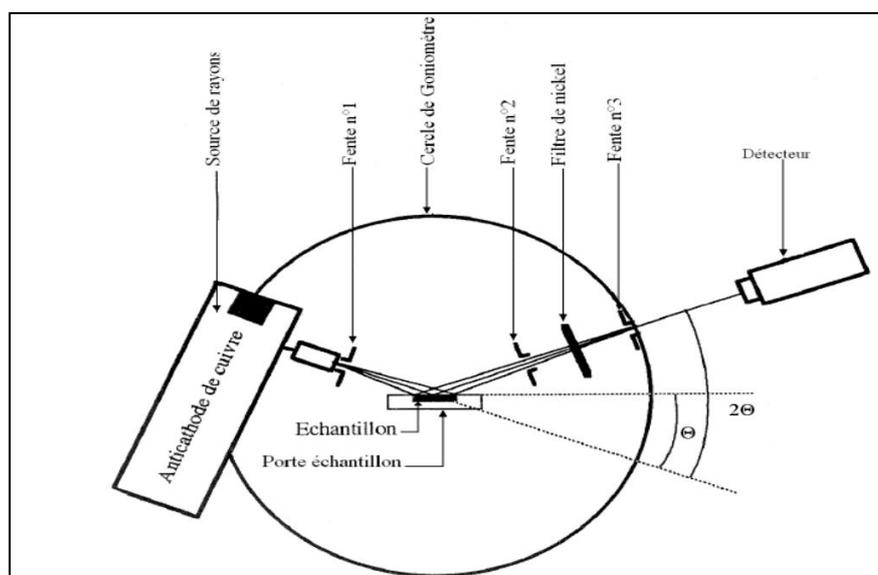


Figure III.2: Schéma de principe du diffractomètre RX

La diffraction des rayons X, permet d'accéder à un certain nombre d'informations pour le matériau étudié :

➤ **Étude des phases cristallines :**

L'identification des phases présentes s'effectue en comparant les diagrammes expérimentaux obtenus aux données de références du fichier JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards). Les diagrammes expérimentaux sont affinés avec le logiciel WinPLOTR [1] qui permet de déterminer les positions angulaires, à partir du centre de gravité, et des largeurs à mi-hauteur $\Delta(2\theta)$ ou FWHM (Full Width at Half Maximum) relatives à chaque raie.

➤ **Affinement des paramètres de maille :**

Les paramètres cristallographiques des échantillons ont été affinés à partir des positions expérimentales des raies de diffraction en utilisant le programme Fullpro.

➤ **Calcul de la taille moyenne des cristallites :**

Une autre information que nous pouvons extraire des diagrammes de diffraction de rayons X est la taille moyenne des cristallites. En effet, Scherrer [2-4] a montré que la taille des particules est inversement proportionnelle à la largeur des pics de diffraction. Cette taille peut être obtenue en appliquant la relation suivante (Equation III.2) :

$$D = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta)_{\text{corrigée}} \cdot \cos^n(\theta)} \quad \text{Equation (III. 2)}$$

- avec
- D Taille moyenne des cristallites en (nm),
 - K Facteur de forme (K=0,9 dans le cas profils gaussiens),
 - λ Longueur d'onde de rayonnement incident en (nm),
 - θ Angle de diffraction en radians,
 - $\Delta(2\theta)_{\text{corrigée}}$ Largeur à mi-hauteur corrigée en radians de la raie considérée (hkl),

➤ Dans le cas d'un profil Gaussien : $\Delta(2\theta)_{\text{corrigée}} = (\Delta(2\theta)_{\text{expérimentale}}^2 - \Delta(2\theta)_s^2)^{1/2}$

avec $\Delta(2\theta)_{\text{expérimentale}}$ La largeur à mi-hauteur des raies de diffraction de l'échantillon en radians.

$\Delta(2\theta)_s$ La largeur à mi-hauteur des raies de diffraction de standard bien cristallisé:LaB6 (INIST))

➤ Dans le cas d'un profil Lorentzien : $\Delta(2\theta)_{\text{corrigée}} = \Delta(2\theta)_{\text{expérimentale}} - \Delta(2\theta)_s$

En général, l'élargissement des raies de diffraction (FWHM) résulte souvent d'une combinaison des effets de tailles des cristallites et des déformations.

III.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

III.2.3.1 Principe

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale. Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes : la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons [5]. A côté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Augers, secondaires et rétrodiffusés. Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffusé' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie [6]. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique. Un schéma simplifié du dispositif de MEB est illustré sur la figure III.3.

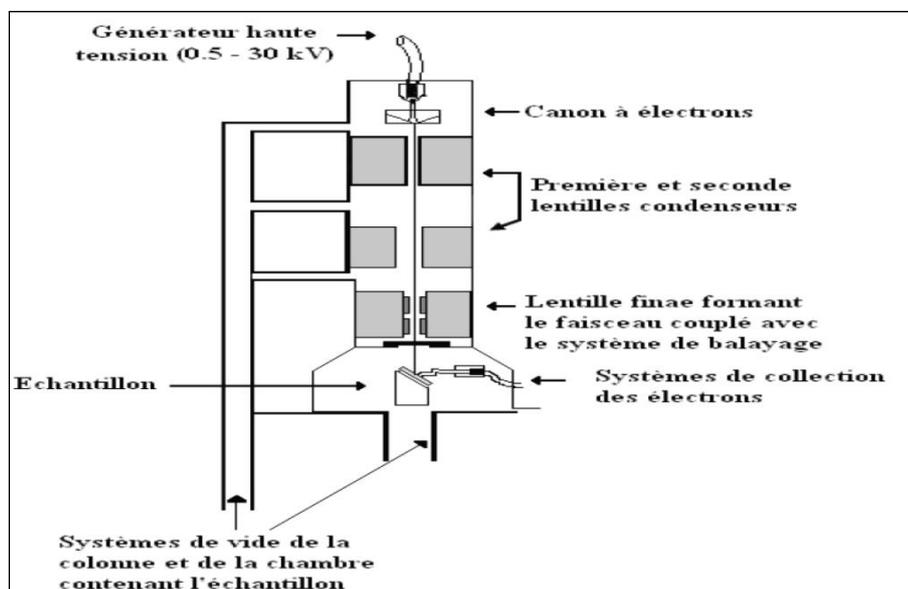


Figure III.3 : Schéma simplifié du dispositif de MEB.

La figure III.4 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par exemple des inclusions sur une surface de rupture).

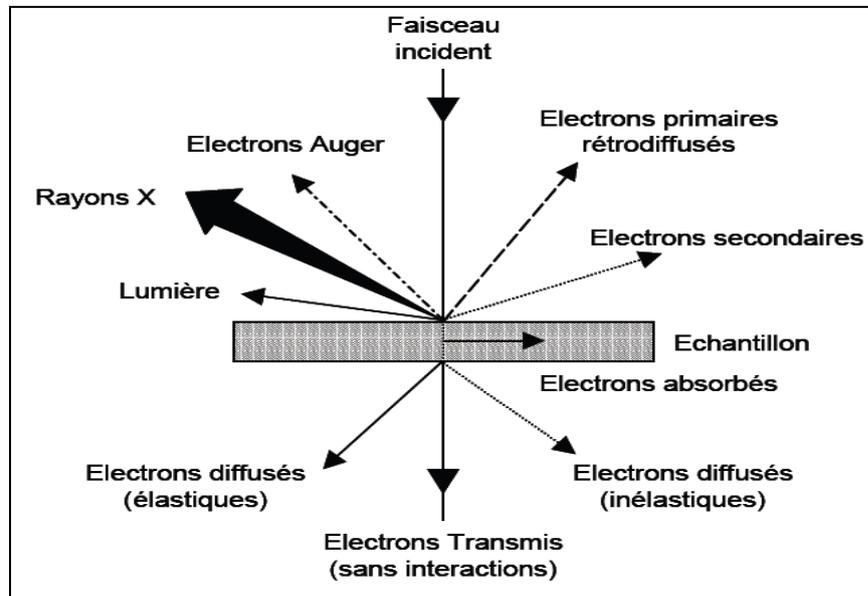


Figure III.4 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon [7].

➤ **Les électrons secondaires**

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. A cause de leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (<10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

➤ **Les électrons rétro-diffusés**

Les électrons rétro-diffusés sont émis lors de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une

sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

III.2.3.2 Conditions expérimentales

Les images ont été obtenues sur un microscope électronique à balayage à effet de champ 5-3400N Hitachi Scanning microscope (Laboratoire de Chimie du Solide de l'UCCS de Université Lille1 France). Les échantillons sont placés sur un porte échantillon en aluminium qui permet l'évacuation des charges. La tension d'accélération du faisceau d'électrons doit être réglée de façon à optimiser l'observation et à limiter les effets de charges. Dans notre cas, elle a été fixée à 15 kV.

Deux modes d'observations peuvent être utilisés :

- Le mode BSECOMPO, utilisant les électrons rétrodiffusés, permet de visualiser la composition chimique du matériau. En effet, un élément de numéro atomique élevé rétrodiffuse davantage les électrons primaires et ceux-ci excitent sur leur trajet de sortie un surplus d'émission secondaire. Ce contraste est visible si le contraste de relief est suffisamment doux ou si la différence de numéro atomique est suffisamment grande. Ce mode a permis de visualiser l'état de dispersion des particules, la différence de numéro atomique étant importante entre les nanoparticules et la matrice.
- Le mode SEI, utilisant les électrons secondaires, permet de visualiser la topographie du matériau.

III.2.4 Spectroscopie UV-visible en transmission ou en réflexion diffuse

La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature du matériau étudié peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant réflexion, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré. Cette technique est actuellement très utilisée pour la caractérisation qualitative et l'identification. L'évaluation quantitative d'un colorant absorbé ou greffé sur un support a également été abordée [8].

III.2.4. 1 Principe

Lorsqu'un rayonnement lumineux rencontre une surface, il peut être partiellement transmis et/ou réfléchi. Si l'épaisseur de l'échantillon est suffisante, la partie transmise est nulle et on observera uniquement la partie réfléchie. L'analyse en réflexion diffuse est réalisée dans ces conditions. Il existe plusieurs types de réflexion de la lumière (figure III.5.) :

- La réflexion spéculaire (R_S) correspond au rayonnement réfléchi de même composition Spectrale que le rayonnement incident. Lorsque le rayonnement est réfléchi avec un angle identique à celui du rayonnement incident, on parle de réflexion spéculaire vraie (R_{SV}).
- La réflexion diffuse (R_D) trouve son origine dans les rayonnements qui après avoir pénétré plus ou moins profondément dans le matériau ressortent de celui-ci avec des directions quelconques. Dans ces conditions le rayonnement a pu être absorbé partiellement par des molécules présentes dans l'échantillon ou adsorbées à sa surface.

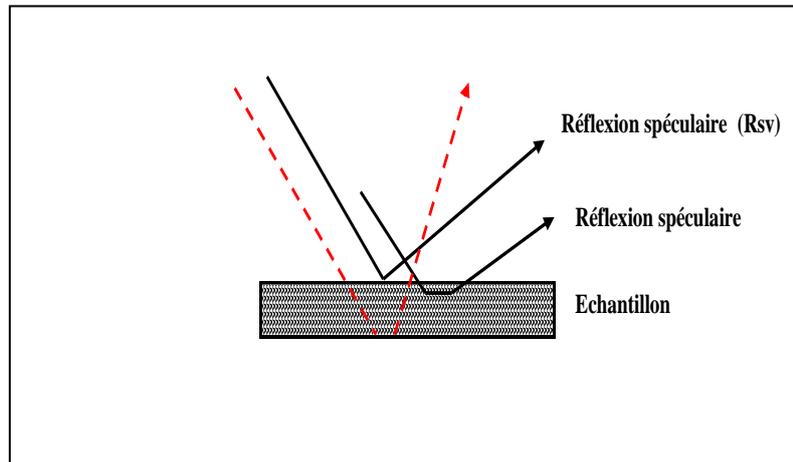


Figure III.5 Description des trois types de réflexions observées pour un échantillon pulvérulent

La réflexion spéculaire étant le résultat d'une réflexion du rayonnement incident à la surface du matériau, elle ne contient pas d'informations sur le pouvoir absorbant de l'échantillon, contrairement à la réflexion diffuse. Les rayonnements spéculaires sont considérés comme des rayonnements parasites, et ils sont partiellement éliminés par la mise en place d'un dispositif optique sélectif.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [9]. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure.

A La sortie de la source, la lumière est polychromatique. Un monochromateur aura pour but de rendre le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier, le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversent ensuite soit la cuve de mesure où l'échantillon est placé soit la cuve de référence. Ensuite, les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur.

Les propriétés optiques des différentes structures synthétisées, dopées et non dopées, dans le domaine UV-Visible sont particulièrement importantes pour les différentes applications visées. L'objectif est de mesurer la position du seuil d'absorption des nanoparticules, qui correspond à la valeur de la largeur de la bande interdite (gap optique). Une méthode pour déterminer les énergies des transitions optiques est d'utiliser les relations entre le coefficient d'absorption α d'un composé et l'énergie du rayonnement. Ces relations sont les suivantes :

➤ pour une transition indirecte (Equation III.3) :

$$\alpha \approx \frac{1}{h\nu} (h\nu - E_g)^2 \text{ si } h\nu > E_g \quad (\text{Equation III. 3})$$

➤ pour une transition directe (Equation III.4) :

$$\alpha \approx \frac{1}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \text{ si } h\nu > E_g \quad (\text{Equation III. 4})$$

Ainsi, le tracé des courbes $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ permet, par extrapolation, d'extraire la valeur des énergies des transitions indirectes et directes.

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), il sera nécessaire d'utiliser deux méthodes différentes suivant la mise en forme du matériau étudié.

➤ Des mesures directes en transmission ou en absorption sur les nanoparticules en suspension, de simples mesures d'absorption permettent d'extraire α , à partir de la relation (Equation III.5) :

$$\alpha = 2303 \left(\frac{A\rho}{lc} \right) \quad (\text{Equation III. 5})$$

avec	A	Absorbance de l'échantillon ,
	ρ	Masse volumique de l'anatase (3,89 kg/dm ³) ,
	c	Concentration en semi-conducteur (g/dm ³) ,
	l	Chemin optique parcouru par le faisceau (cm).

Une limitation de cette méthode, est que TiO_2 a un indice de réfraction important : 2,55 pour l'anatase à 590 nm [10]. Un important contraste d'indice entre TiO_2 et son milieu environnant peut être à l'origine d'importants phénomènes de diffusion. Pour éviter cela, la taille des particules doit être au moins dix fois plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente. Par conséquent, si la mesure d'absorption est réalisée sur des colloïdes (nanoparticules en suspension dans un milieu, par exemple de l'eau) de diamètre supérieur à 30 nm, le résultat sera biaisé du fait de la diffusion.

- Une alternative permettant de s'affranchir de ce problème est de réaliser des mesures sur poudre en réflexion diffuse. En effet, les travaux de Kubelka et Munk permettent de lier le l'absorbance A de poudres à leurs réflectances R [11] par l'équation : $\alpha \approx (1-R)^2/R$ où R (avec $R=10^{-A}$) est le coefficient de réflexion de l'échantillon (c'est-à-dire le ratio entre l'intensité diffusée et l'intensité incidente) et α le coefficient d'absorption [12]. Le TiO_2 étant un semi-conducteur à gap indirect, son gap E_g peut être relié au coefficient d'absorption α par la relation de Tauc : $\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^2$ où B est une constante [13]. Si l'on trace la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_g) = f(h\nu)$ un exemple est donné en figure III.6, l'intersection de l'axe des abscisses $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ avec la tangente à la partie linéaire de la courbe (droite bleue sur la figure 2.10) correspond donc à $E_g = h\nu$. Le gap peut donc être obtenu graphiquement, dans une première approximation.

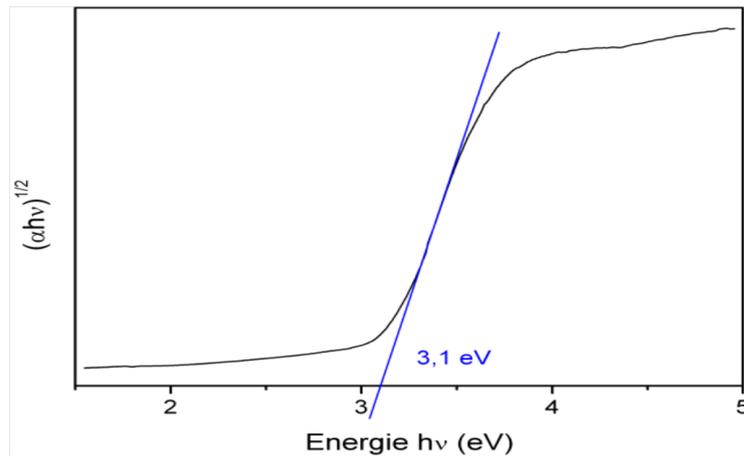


Figure III.6 : Exemple de détermination du gap sur une poudre commerciale TiO_2 anatase (Alfa Aesar - 44690), à partir de la fonction $(\alpha h\nu)^{1/2}$. Le gap se positionne dans ce cas à 3,1 eV.

Les mesures de densité optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV-Visible Perckin Elmer Lambda 650 (Laboratoire de Chimie du Solide de l'UCCS de Université lille1 France) utilisé en mode réflexion diffuse, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 900 nm.

- Le coefficient d'absorption d'un film d'épaisseur (d) est calculé à partir de la mesure de son absorbance (A), en utilisant la relation (Equation III.6):

$$\alpha = 2,303 \left(\frac{A}{d} \right) \quad \text{(Equation III. 6)}$$

Cette relation suppose que le coefficient de réflexion à la surface du film est négligé, ce qui est acceptable compte tenu de sa faible valeur dans la zone d'énergie où le film organique est plus absorbant.

Des mesures complémentaires sont nécessaires pour situer les positions de seuils d'absorption de la bande de conduction et de la bande de valence par rapport au niveau du vide [14].

III.2.5 Mesures électriques

Les mesures électriques ont été effectuées par la méthode des quatre pointes. Cette mesure permet de connaître R très rapidement. Une sonde composée de 4 contacts métalliques alignés est appliquée sur la surface de l'échantillon (figure III.7).

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. On applique les quatre pointes alignées sur la surface de l'échantillon, l'écart s entre les pointes étant de 1 mm. Les deux pointes externes (1,4) servent à l'injection d'un courant I , les deux autres pointes (3,2) servent à la prise de la chute de potentiel ΔV .

Les propriétés électriques des couches obtenues mesurées sont:

- La résistance carrée (R), exprimée en Ω : cette grandeur est définie comme la résistance d'une surface conductrice de 1 cm^2 d'épaisseur e . Plus e est grand, plus R est faible ;
- La résistivité (ρ), exprimée en $\Omega \text{ cm}$: cette grandeur est une caractéristique intrinsèque au matériau.

L'expression de la résistivité de la résistivité est donnée par la formule (Equation III.7) :

$$\rho = 4,53 \left(\frac{e\Delta V}{I} \right) \quad \text{(Equation III. 7)}$$

La résistance par carré R vaut donc (Equation III.8) :

$$R = 4,53 \left(\frac{V}{I} \right) = \left(\frac{\rho}{e} \right) \quad \text{(Equation III. 8)}$$

Si l'on connaît l'épaisseur e , on pourra ainsi déduire de R la résistivité ρ . Les mesures des valeurs des résistances ont été faites au niveau du complexe ENIE Sidi Belabbes.

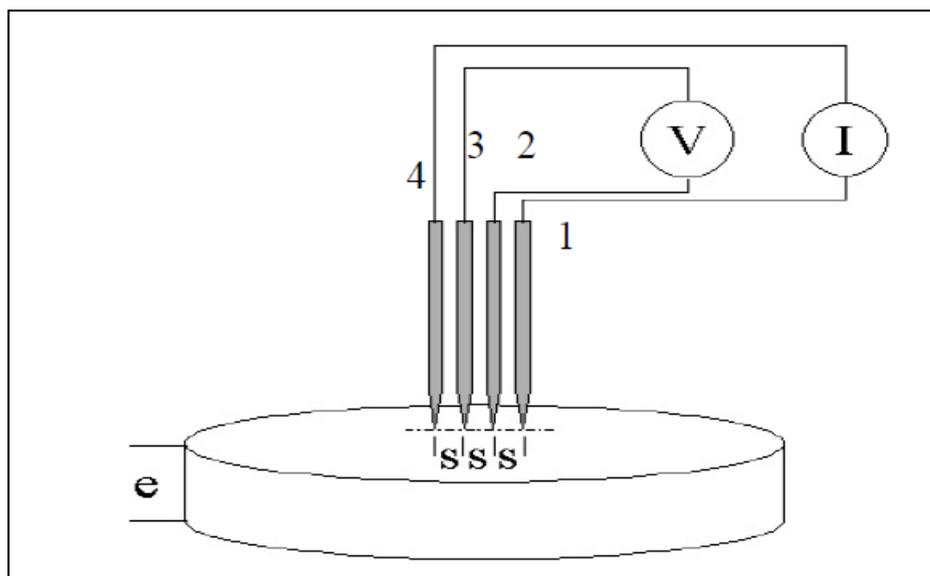


Figure III.7 : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 points

III.2.6 Spectroscopie UV-visible

L'absorption d'énergie lumineuse par une substance obéit à la loi de Beer Lambert (Equation III.9) :

$$D = \epsilon_{\lambda}lc \quad (\text{Equation III. 9})$$

avec :

- D Absorbance ou densité optique de la solution (sans unités),
- ϵ_{λ} Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$),
- c Concentration du milieu en substance absorbante (mol L^{-1})
- l Longueur du trajet optique dans le milieu absorbant,.

La transmittance et l'absorbance, ou densité optique, s'écrivent respectivement (Equation III.10 et Equation III.11) :

$$T = \left(\frac{I_0}{I}\right) = e^{(-\epsilon_{\lambda}lc)} \quad (\text{Equation III. 10})$$

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_{\lambda}lc \quad (\text{Equation III. 11})$$

L'émission du rayonnement dans le domaine visible et U.V (180-800 nm) se fait à l'aide de deux sources lumineuses : une lampe dont le filament est le tungstène dans une enveloppe de verre de silice dans le domaine visible, une lampe à décharge au deutérium sous une pression moyenne pour les longueurs d'onde plus courtes.

Les spectres UV-visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHUMADZU (UV3101PC) (département de chimie de l'Université

de Saida). Ce dernier est piloté par ordinateur et sa gamme de travail varie entre 190-3200 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le parcours optique est réglable en cas de besoin et peut varier entre 0,2 et 1 cm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

III.3 Tests de performances photocatalytiques

III.3.1 Dispositif expérimentaux

- pH mètre de marque (HANNA pH 210), et les ajustements de pH des suspensions préparés ont été effectués par des solutions de NH_4OH (34% ; CISA Espagne)/ H_2SO_4 (99,99%, CISA Espagne).
- Spectrophotomètre d'absorptions UV/VIS mono faisceau du type : modèle UV mini-1240 (UV-VIS SPECTROMETRE SHIMADZU), les mesures sont effectuées avec des cellules en quartz parfaitement transparentes, la longueur d'onde d'absorption caractéristique du colorant RC est obtenue à partir d'un balayage du spectre dans le domaine UV-visible.
- La séparation des phases (solide - liquide) a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de marque EBA-Hetlich avec une vitesse de 3500 tours/Min et pendant un temps de 10Min.
- La calcination des échantillons a été effectuée à l'aide d'un four à moufle Linn High Therm. Les rampes de montée et descente sont de 5-10°C/min.
- L'irradiation UV-A a été réalisée avec un photoréacteur statique BLX-E365, comporte 6 lampes de longueur d'onde [$\lambda_{\text{UV-A}}=355-375 \text{ nm}$], d'énergie [$E_{\text{UV-A}}=0,025-99,99 \text{ joule}$] et de temps [$t_{\text{min}}=10\text{s}$, $t_{\text{max}}=999\text{min}$].

III.3.2 Substrat

Le substrat examiné est le rouge Congo ; RC (formule moléculaire : $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, C.I. 22120, PM : 696,67 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}}=497 \text{ nm}$) est un colorant obtenu par l'action de la diazobenzidine sur un acide naphthalène sulfonique, qui vire au bleu en solution acide. La structure moléculaire de ce colorant est présentée sur la figure III. 8. C'est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. C'est un colorant acide, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques. L'usage du rouge Congo dans les industries en cellulose (tissu du Cotton, pulpe du bois et papier) a longtemps été abandonné principalement à cause de sa toxicité.

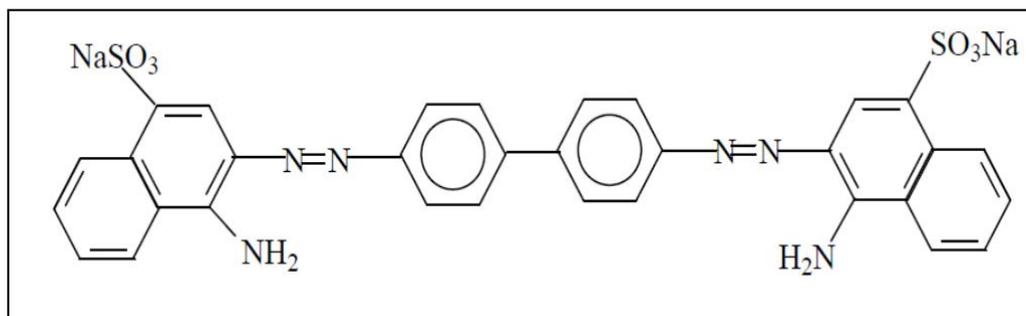


Figure III. 8: Structure moléculaire du colorant rouge Congo (RC)

III.3.3 Protocole opératoire de mesures de l'activité photocatalytique

III.3.3.1 Préparation de la solution mère

La solution mère de RC a été préparée par dissolution d'une quantité appropriée de l'ordre de 1 g de colorant RC dans 1 litre d'eau distillée. Les dilutions successives ont été effectuées selon les concentrations requises par les expériences. Tous les produits chimiques ont été utilisés sous aucun prétraitement, les différentes solutions étudiées ont été préparées avec l'eau distillée.

III.3.3.2 Courbe d'étalonnage

Dans une série de béchers de 100 ml, on a préparé des solutions aqueuses fraîchement préparées en RC à différentes concentrations initiales (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 mg/l), à pH=7-8 et à la température ambiante ($T=20-22^{\circ}\text{C}$). La courbe d'étalonnage a été tracée en mesurant de l'absorbance (densité optique) de la solution, sur des prélèvements de 4 mL de solution RC, à 497 nm en utilisant un spectrophotomètre et en appliquant la loi de Beer-Lambert.

III.3.3.3 Cinétique d'adsorption

Toutes les études de dégradation photocatalytique du substrat ; RC, par un matériau photocatalyseur ont été menées dans un réacteur à batch. 200 mL de solution de RC à 20 mg/L mélangées avec 100 mg d'oxydes (rapport solide/liquide=0,5g/L) ont été placés dans un cristalliseur de 400 mL à pH préalablement ajusté avec des solutions NH_4OH et H_2SO_4 à température ambiante, à l'abri de la lumière et sous agitation magnétique constante pendant 30 minutes.

III.3.3.4 Cinétique de dégradation photocatalytique

Après 30 minutes d'agitation, la suspension un matériau photocatalysur/substrat est transférée à l'intérieur de photo-réacteur, puis irradiée sous un flux constant de photons (90 J/cm²), déterminé par la distance entre la lampe et l'échantillon : typiquement 10 cm sous UV-A (365 nm), pendant des temps de contact allant de 0 à 100 mn. L'efficacité photocatalytique du semi-conducteur vis-à-vis de substrat a été déterminée par spectrophotomètre UV-visible de la concentration résiduelle du substrat dans le surnageant après centrifugation en fonction du temps d'irradiation à la longueur d'onde caractéristique du substrat 497 nm.

L'efficacité photocatalytique de l'ensemble de matériaux photocatalyseurs (xCuBi₂O₄-(1-x) CeO₂ et xCuBi₂O₄-(1-x) SnO₂ avec x=1-100/% en masse de CuBi₂O₄) pris en considération de notre étude vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du colorant modèle rouge Congo (RC) a été déterminée par l'analyse spectroscopique UV-visible en fonction de quatre paramètres :

- Temps de réaction ;
- Pourcentage massique x du système photocatalytique ;
- Température de calcination ;
- Etude comparative (photolyse, adsorption et photocatalyse).

Les activités d'adsorption et photocatalytique sont déterminés à partir des expressions (Equation III.12-III.13)) suivante :

$$\eta (\%) = \left(\frac{C_0 - C_{30}}{C_0} \right) 100 \quad (\text{Equation III. 12})$$

$$\eta' (\%) = \left(\frac{C_{30} - C_e}{C_{30}} \right) 100 \quad (\text{Equation III. 13})$$

avec	η et η'	Activités d'adsorption et photocatalytique (%)
	C_0 et C_{30}	Concentration du substrat lors processus d'adsorption à t=0 et t=30 min respectivement.
	C_t	Concentration du substrat lors processus photocatalytique à l'équilibre t=t _e .

III.3.3.5 Modélisation

L'influence de la concentration initiale en polluant sur la vitesse de dégradation photocatalytique de la plus part des composés organiques est décrite par un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre (Equation III.14):

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = K_{ap} C \quad (\text{Equation III. 14})$$

avec K_{ap} Constante apparente de cinétique de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (Equation III.14) dans les conditions aux limites : $C = C_0$ à $t = 0$ et $C = C$ à $t = t$, conduit à la relation (Equation III.15) suivante :

$$-\text{Ln} \left(\frac{C}{C_0} \right) = K_{ap} t \quad (\text{Equation III. 15})$$

Le tracé de $\text{Ln} (C/C_0)$ en fonction du temps (t) d'irradiation donne une droite linéaire dont la pente est égale à la constante apparente K_{ap} .

La demi-vie ($t_{1/2}$) désigne le temps nécessaire pour que la concentration d'une substance contenue dans un système soit diminuée de la moitié de sa valeur initiale (Equation III.16).

$$t_{1/2} = \left(\frac{\text{Ln} (2)}{K_{ap}} \right) \quad (\text{Equation III. 16})$$

Références bibliographiques

- [1] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. WinPLOTTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis”, Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, (2000) 118-123.
- [2] B. D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. Edition Addison-Wesley Publishing Co, (1956) 98-99.
- [3] R.C. Pullar, M.D. Taylor and A.K. Bhattacharya. Journal of the European Ceramic Society, **18 (1988)** 1759-1764.
- [4] L. V. Azàroff. Elements of X-Ray Crystallography. McGraw-Hill, New-York, (1968) 331-568.
- [5] E. Viccario. Pratique de la microscopie électronique à balayage », les éditions de physique, A1 (1985).
- [6] S. Massy. Contribution à la réalisation de fonctions optiques à base de cristaux photoniques sur LiNbO₃. Thèse de l’université de limoges, (2004).
- [7] Le microscope électronique à balayage Philips XL 30, <http://www.mssmat.ecp.fr/mat/meb/meb.html-ssi>.
- [8] L. Ferreira, A. Garcia, M. Freixo and S. Costa, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 89 (1993) 1937-1944.
- [9] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, CdS doped-MOR type zeolite characterization. Solid State Electronics, 43 (1999) 1171-1175.
- [10] <http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm>.
- [11] P. Kubelka, F. Munk. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. Z. Tech. Phys., 12 (1931) 593-601.
- [12] E. L. Simmons. Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories. Applied optics, 14 (1975) 1380-6,
- [13] P. Madhu Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry. Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states. Thin Solid Films, 358 (2000)122-130,
- [14] Y. Xu, M. A.A. Schoonen. The absolute energy positions of conduction and bands of selected semiconducting minerals. Am. Mineral., 85 (2000) 543.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Chapitre IV (Partie I) :
Etude des oxydes CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2

IV.1.1 Introduction

Le premier objectif de ce travail est consacré à l'élaboration du composé de base CuBi_2O_4 par voie solide. Nous nous attacherons à décrire les résultats issus de l'ensemble des caractérisations à multi-échelles effectuées sur les différents matériaux photocatalyseurs à base exclusivement de semi-conducteur de type p : la kusachiite (CuBi_2O_4) élaboré et deux autres d'oxydes semi-conducteurs de type n les plus communément utilisés en photocatalyse hétérogène à savoir : la cérine (CeO_2) et la cassitérite (SnO_2) commerciales. Les résultats de ces analyses ont permis de déterminer les propriétés structurales, morphologiques et optiques des phases en présence dans ces oxydes. L'étude des réactivités photocatalytiques de ces d'oxydes, a été réalisée sous irradiation UVA ($\lambda=365$ nm) vis-à-vis de l'élimination dans le milieu aqueux du colorant modèle des rejets industriels (colorants textiles) en l'occurrence : le rouge Congo (RC) par l'analyse spectroscopique UV-visible en fonction du temps de réaction. Le choix de ce colorant anionique est justifié par le fait qu'il ne manifeste pas d'affinité d'adsorption vis-à-vis de CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 , susceptible d'interférer avec le phénomène de photocatalyse. Les mécanismes d'évolution de performances photocatalytiques de ces matériaux seront discutés par le principe de séparation des charges à travers l'exploitation du diagramme de bandes énergétique spécifique de chaque oxyde.

IV.1.2 Elaboration du composé CuBi_2O_4

Dans le cadre de ce travail de thèse, le CuBi_2O_4 est synthétisé à partir d'oxyde de cuivre (CuO) et de bismuth ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) par voie des réactions à l'état solide. Les précurseurs procurés par Aldrich (tableau IV.1), utilisés dans ce travail ont été d'abord chauffés à $T=400^\circ\text{C}$ pour (CuO) et à $T=600^\circ\text{C}$ pour $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pendant 24 heures afin de décomposer toutes traces d'hydroxydes et carbonates formés lors de leur stockage, et susceptibles de fausser les pesées. La quantité de poudre a été limitée à 2 g, afin d'assurer une bonne homogénéité au mélange. La facilité de mise en œuvre ainsi que le peu de moyen en matériels nécessaires justifie le choix de cette méthode par rapport aux autres méthodes connues. Les oxydes $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et CuO sont pesés selon les proportions stœchiométriques requises puis ont été intimement mélangés par un broyage minutieux dans un mortier en agate, jusqu'à l'obtention d'un mélange parfaitement homogène. Celui-ci subit un premier chauffage à $T=450^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. A l'issue de ce premier chauffage, le mélange obtenu est de nouveau finement broyé pendant 20 min avant d'être porté à la température de $T=650^\circ\text{C}$ pendant la même durée. L'échantillon subit ensuite un troisième chauffage-broyage

à une température de $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures. Le produit final obtenu se présente sous forme d'une poudre noire et brillante témoignant d'une cristallisation certaine du composé. Les rampes de montée et descente en température utilisée pour les différents traitements thermiques sont données sur la figure IV.1.

Tableau IV.1 : Les principales caractéristiques des oxydes précurseurs utilisés dans l'élaboration de CuBi_2O_4

Oxydes	Poids moléculaire (g/mol)	Couleur	Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	Fournisseur	Pureté (%)
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	514	Jaune	561	Aldrich	99,99
CuO	79,54	noir	570	Aldrich	99,9

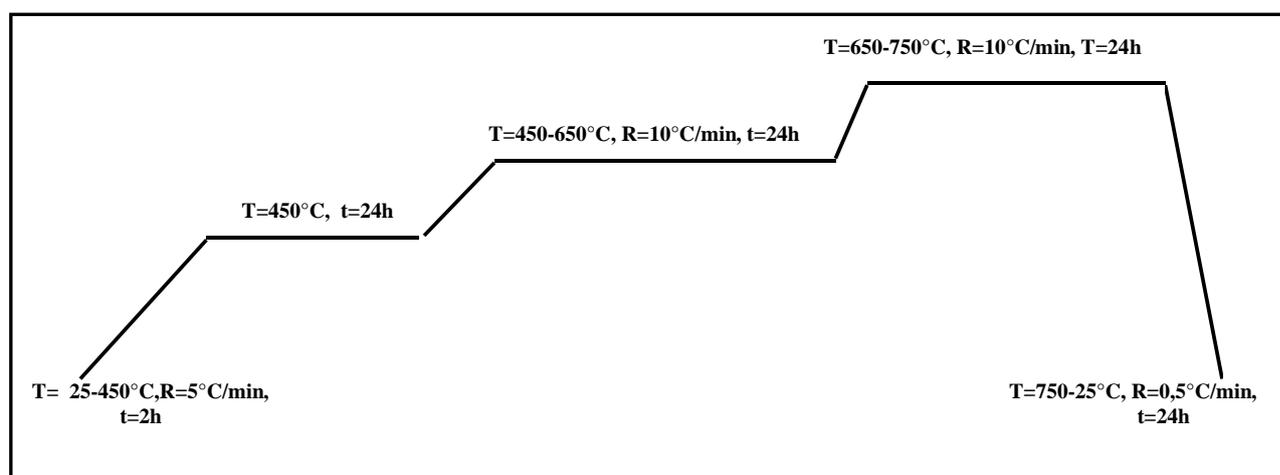


Figure IV.1 : Les rampes de montée et descente en température utilisées pour les différents traitements thermiques lors d'élaboration de CuBi_2O_4 (R : rampe ; $^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

IV.1.3 Caractérisation des poudres d'oxydes

IV.1.3.1 Diffraction de rayons X

Les composés CuBi_2O_4 (synthétisé), CeO_2 et SnO_2 (commerciaux) ont fait l'objet d'une analyse structurale par DRX. La mesure des paramètres cristallographiques de ces poudres a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker, modèle D8 AXS avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15406\text{ nm}$). La condition d'enregistrement est de $0,02^{\circ}/20\text{ s}$ pour 2θ prise entre 10° et 80° . Les paramètres cristallographiques des échantillons ont été affinés à partir des positions expérimentales des raies de diffraction en exploitant le programme Fullprof. La taille moyenne des cristallites (d_{DRX}) a été évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction caractéristique à l'aide de la formule de Scherrer [1].

a. CuBi_2O_4

L'analyse par DRX du composé CuBi_2O_4 élaboré a permis de confirmer l'obtention du composé escompté CuBi_2O_4 (Figure IV.2). Les pics effilés témoignent d'une bonne qualité structurale de CuBi_2O_4 . Les raies de diffraction sont celles caractéristiques de CuBi_2O_4 conformément au fichier (JCPDS file No. 42-0334). Le composé CuBi_2O_4 ainsi élaboré possède une structure cristalline de symétrie tétragonale et de groupe d'espace $P4_2/mnm$. La raie de diffraction la plus intense correspondant au plan (211) de CuBi_2O_4 est localisée à $2\theta=27,5-28,7^\circ$. Une analyse plus fine de son profil de diffraction révèle cependant quelques spécificités, telles que la présence d'une raie intense (002) attribuée à l'orientation cristallographique préférentielle suivant le plan (002) liée à la technique de préparation de l'échantillon. Il faut également noter que les pieds de raies sont plus larges avec la présence d'épaulements à gauche des pics qui pourraient témoigner d'hétérogénéités de composition des phases cristallines. Les autres raies qui indiquent la présence vraisemblablement d'une phase secondaire qui n'a pas pu être identifiée et que nous les avons attribué aux impuretés (population de grains minoritaires). Par ailleurs, le spectre ne comporte aucune raie supplémentaire d'intensité suffisante susceptible d'appartenir à une quelconque impureté, ce qui traduit une bonne stabilité de CuBi_2O_4 . Le tableau IV.2 regroupe les résultats cristallographiques obtenus pour le CuBi_2O_4 préparé par voie des réactions à l'état solide.

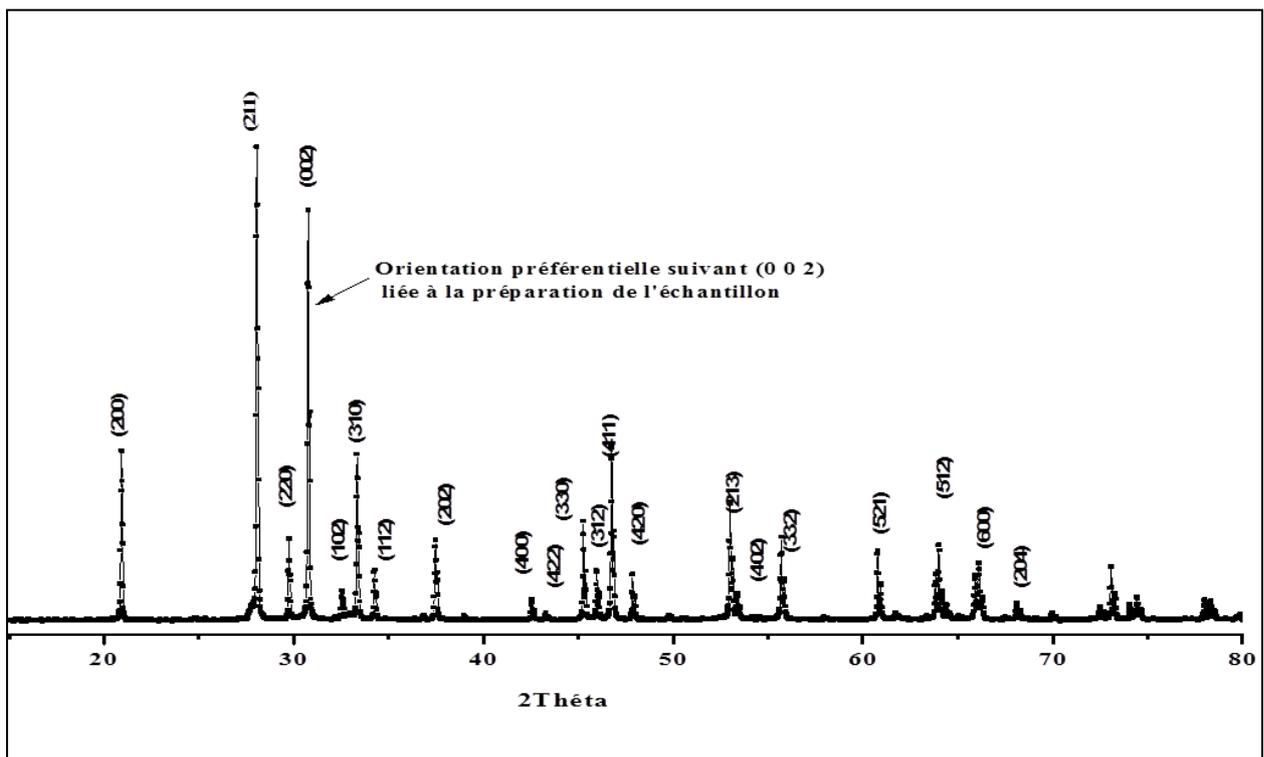


Figure IV.2 : Diffractogramme RX expérimental de CuBi_2O_4 élaboré par voie des réactions à l'état solide.

Tableau IV.2 : Les caractéristiques cristallographiques de la maille de CuBi_2O_4 élaboré préparé par voie des réactions à l'état solide.

Indice de Miller (hkl)	Angle de diffraction 2θ (°)	Indice de Miller (hkl)	Angle de diffraction 2θ (°)			
(2 0 0)	20,89	(3 3 0)	45,24			
(2 1 1)	28,03	(3 1 2)	45,96			
(2 2 0)	29,73	(4 1 1)	46,71			
(0 0 2)	30,73	(4 2 0)	47,84			
(1 0 2)	32,54	(2 1 3)	53,02			
(3 1 0)	33,36	(4 0 2)	53,47			
(1 1 2)	34,24	(3 3 2)	55,65			
(3 1 1)	36,79	(521)	60,81			
(2 0 2)	37,45	(512)	63,98			
(2 1 2)	38,99	(600)	66,07			
(4 0 0)	42,53	(204)	68,10			
(4 2 2)	43,25	-	-			
Paramètres de maille	a (Å)	8,0004	JCPDS file No. 42-0334	a (Å)	8,4996	[2]
	c(Å)	5,819		c(Å)	5,8172	

b. CeO_2

Le digramme de DRX de l'échantillon CeO_2 commercial est illustré sur la figure IV.3. Le diffractogramme pouvant être indexé dans la structure cubique de type fluorine, groupe d'espace Fm-3m conformément au fichier standard (JCPDS file No. 34-0394). Les raies de diffraction caractéristiques de la phase pure de l'oxyde de cérium (VI) ; CeO_2 localisées aux angles $2\theta = 28,52^\circ, 31,73^\circ, 47,45^\circ, 56,30^\circ, 59,07^\circ, 69,39^\circ, 76,71^\circ, 79,05^\circ$ correspondant aux plans réticulaires (111), (200) et (220), (311) (222), (400), (331) respectivement. Les raies de diffraction de l'oxyde de cérium (VI) sont toutefois plus étroites et plus intenses signe d'une bonne qualité structurale la cérique commerciale. En revanche, il faut noter que les pieds de raies sont plus larges qui pourraient témoigner d'hétérogénéités de phases cristallines. Les résultats cristallographiques obtenus pour le CeO_2 commercial sont récapitulés dans le tableau IV.3.

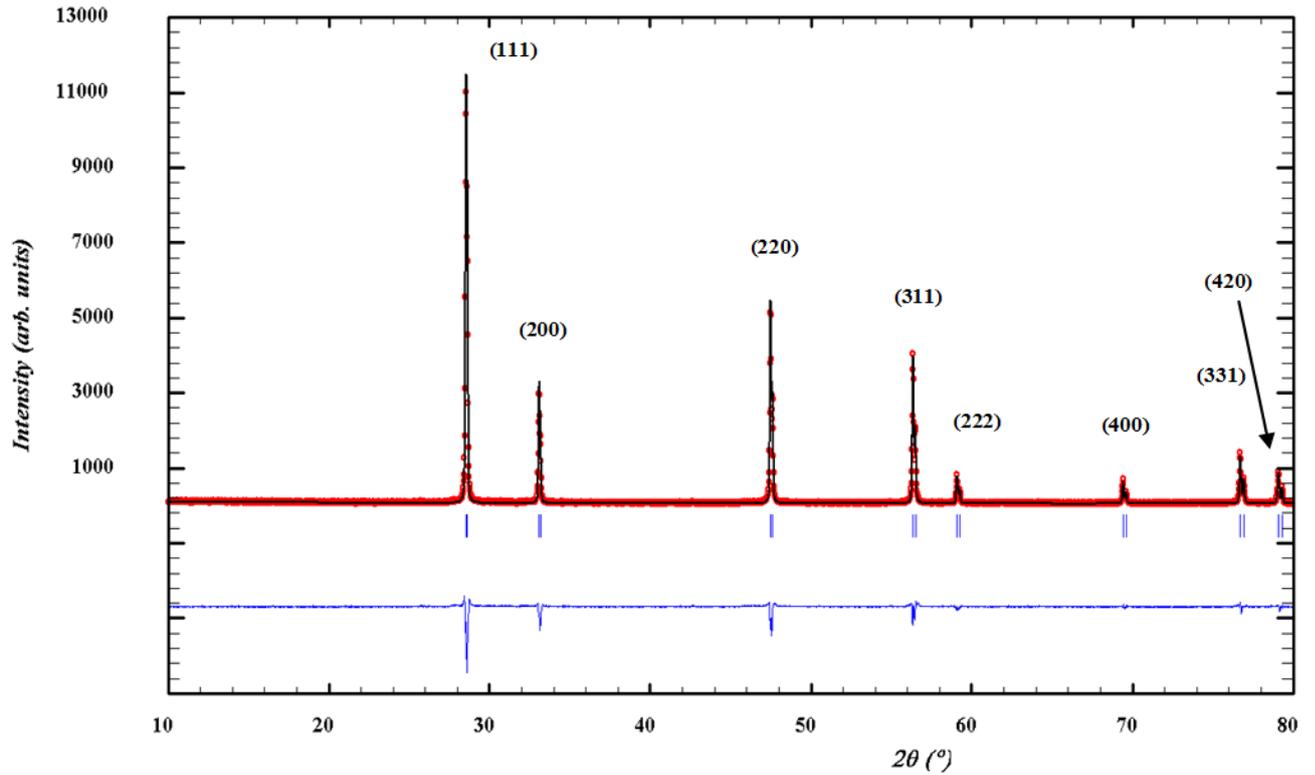


Figure IV.3 : Diffractogrammes RX expérimental (rouge) et calculé (bleu) ainsi que la fonction différence (bleue en bas) de CeO₂ commercial.

Tableau IV.3 : Les caractéristiques cristallographiques de la maille de CeO₂ commercial obtenues à l'aide du programme Fullprof.

Indice de Miller (hkl)		Angle de diffraction 2θ (°)	Indice de Miller (hkl)		Angle de diffraction 2θ (°)
(111)		28,52	(200)		33,11
(200)		31,73	(400)		69,39
(220)		47,45	(331)		76,71
(311)		56,30	(420)		79,05
(222)		59,07			
Paramètres de maille	a (Å)	5,4110 (2)	JCPDS file No. 34-0394	a (Å)	5,411
	Taille des particules d _{DRX} (nm)		117		

c. SnO₂

La figure IV.4 présente le diffractogramme RX de l'échantillon SnO₂ commercial. Toutes les raies de diffraction observées sont caractéristiques de dioxyde d'étain de structure de type cassitérite, tétragonale, de groupe d'espace P42/mnm, conformément au fichier standard JCPDS file No. 41-1445. Les raies de diffraction les plus intenses sont les raies correspondant aux plans réticulaires (110), (101) et (211) respectivement. Il est important de noter que ces raies sont toutefois plus effilées, ce qui indique que le dioxyde d'étain commercial est très bien cristallisé. D'après la figure IV.4, notre échantillon SnO₂ met en évidence une forte orientation préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (101). Cette orientation préférentielle signifie que la croissance du SnO₂ correspond en fait principalement à un empilement des mailles dans la direction [101]. En effet cette orientation préférentielle peut être influencée par la technique de préparation elle même et aussi par les conditions opératoires (produits chimiques, substrat, température de recuit...) et parfois par l'élément dopant et son pourcentage [3]. Par ailleurs, le profil des pieds de l'ensemble de raies de diffraction semble très évolué, ce qui traduit l'hétérogénéité de taille des populations de grains présentes dans l'échantillon. Les résultats cristallographiques obtenus pour le SnO₂ commercial sont récapitulés dans le tableau IV.4.

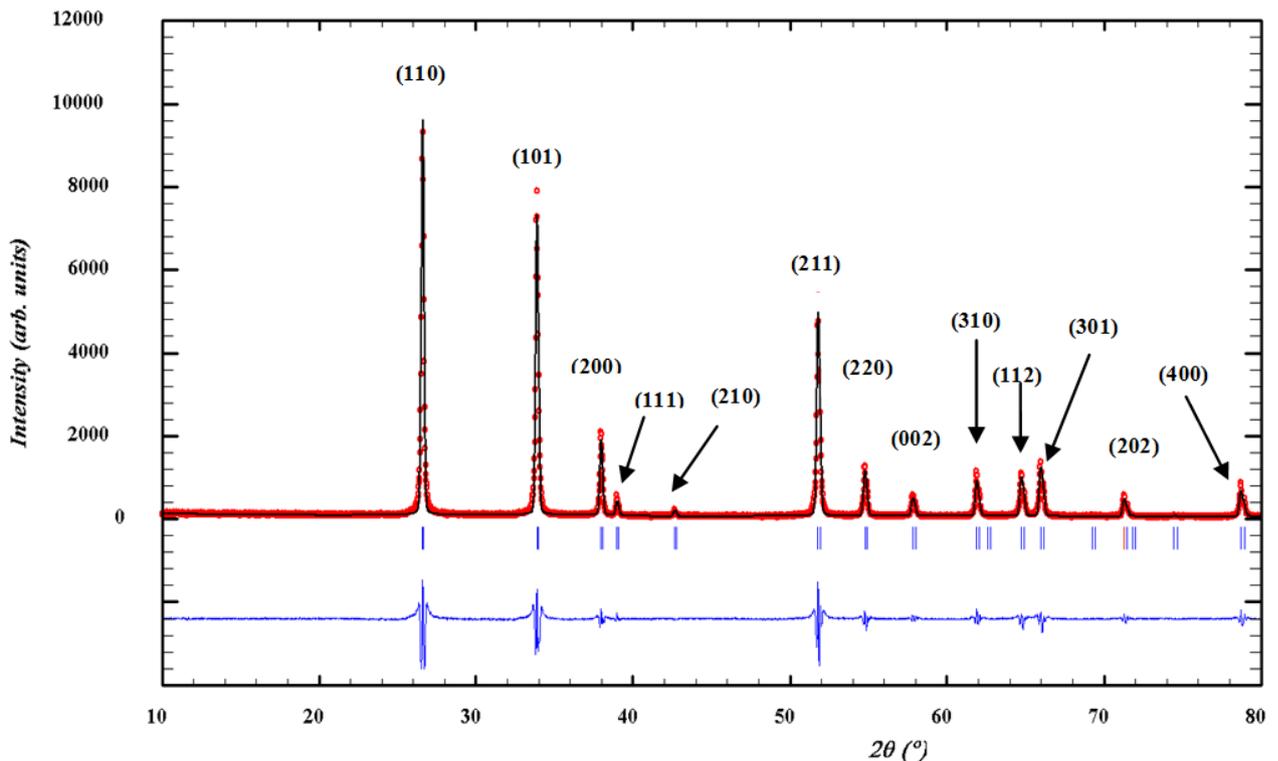


Figure IV.4 : Diffractogrammes RX expérimental (rouge) et calculé (bleu) ainsi que la fonction différence (bleue en bas) de SnO₂ commercial.

Tableau IV.4 : Les caractéristiques cristallographiques de la maille de SnO₂ commercial obtenues à l'aide du programme Fullprof.

Indice de Miller (hkl)		Angle de diffraction 2θ (°)	Indice de Miller (hkl)		Angle de diffraction 2θ (°)
(110)		26,59	(002)		57,83
(101)		33,88	(310)		61,88
(200)		37,96	(112)		64,74
(111)		38,98	(301)		65,97
(210)		42,64	(202)		71,23
(211)		51,78	(400)		78,71
(220)		54,76	-		-
Paramètres de maille	a (Å)	4,7373 (2)	JCPDS file	a (Å)	4,7373 (5)
	c(Å)	3,1865 (3)	No. 41-1445	c(Å)	3,1864
Taille des particules d _{DRX} (nm)			50		

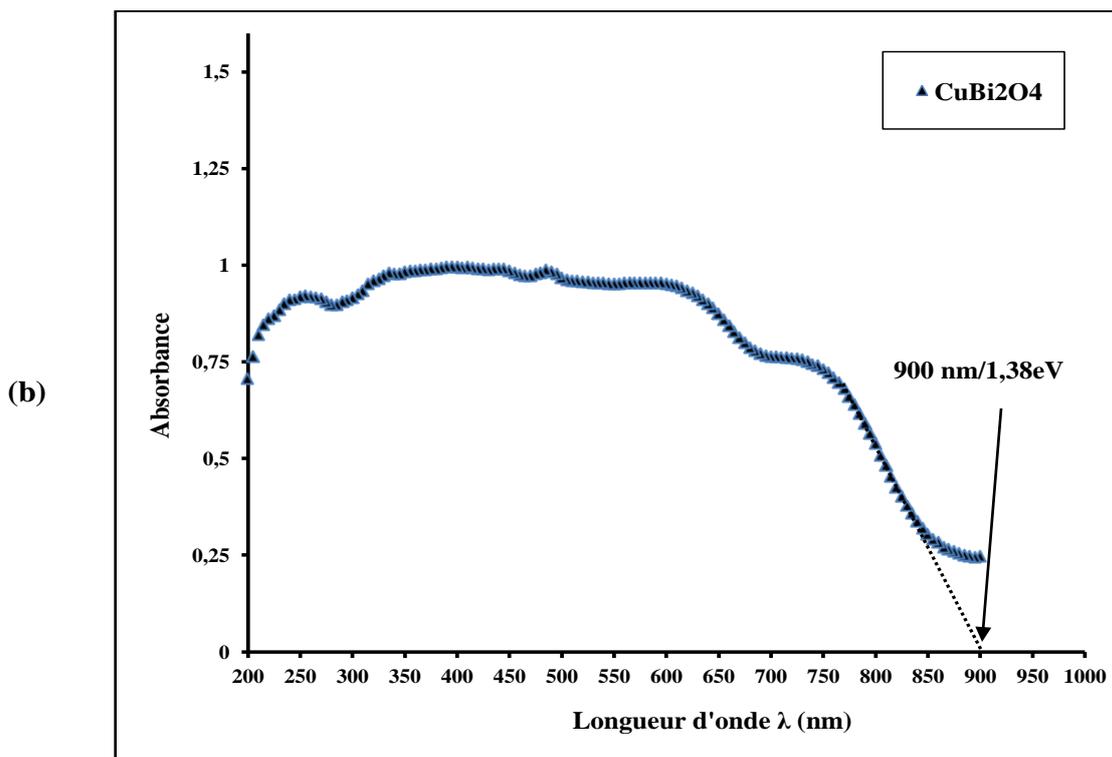
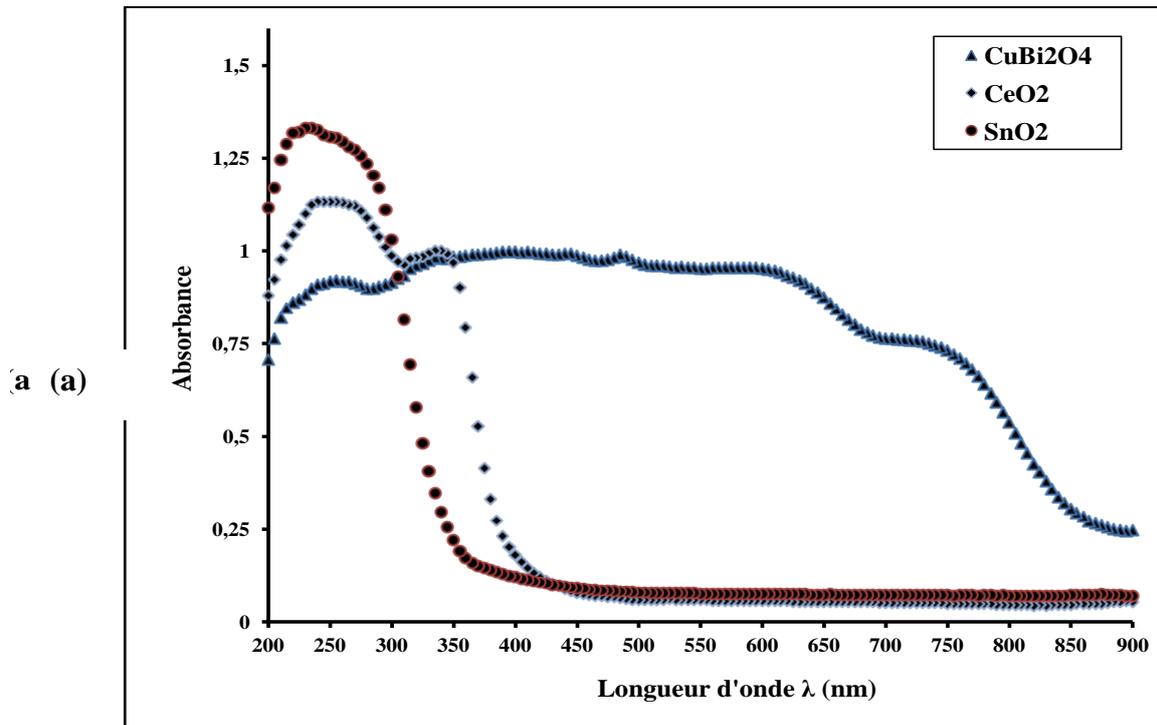
IV.1.3.2 Spectroscopie UV-Visible- réflexion diffuse

L'analyse par spectrophotométrie UV-visible en mode de réflexion diffuse permet de renseigner sur les propriétés optiques des échantillons à analyser, la coordination de la surface et différents états d'oxydation des ions métalliques par les mesures des transitions électroniques $d \rightarrow d$ et $f \rightarrow d$, les bandes de transfert de charge des ions oxygène-métal, gap optique, tailles des cristallites et dans certains cas l'épaisseur de l'échantillon. La superposition des spectres d'absorption de la série d'oxydes purs CuBi₂O₄, CeO₂ et SnO₂ sont représentés sur la figure IV.5a.

a. CuBi₂O₄

Le spectre d'absorption du composé CuBi₂O₄ (figure IV.5b) est caractérisé par une bande d'absorption très large dans le domaine UV-visible (200-700 nm), ce qui suggère que le CuBi₂O₄ absorbe la lumière dans la partie ultraviolette aussi bien que celle du visible du spectre d'absorption. L'absorbance reste quasiment invariable dans la région des UV-visible, alors qu'une diminution de l'intensité l'absorption a été observée dans le domaine du proche

IR (>700 nm), ce qui peut être expliquée par le phénomène de diffusion de la lumière par les particules de CuBi_2O_4 .



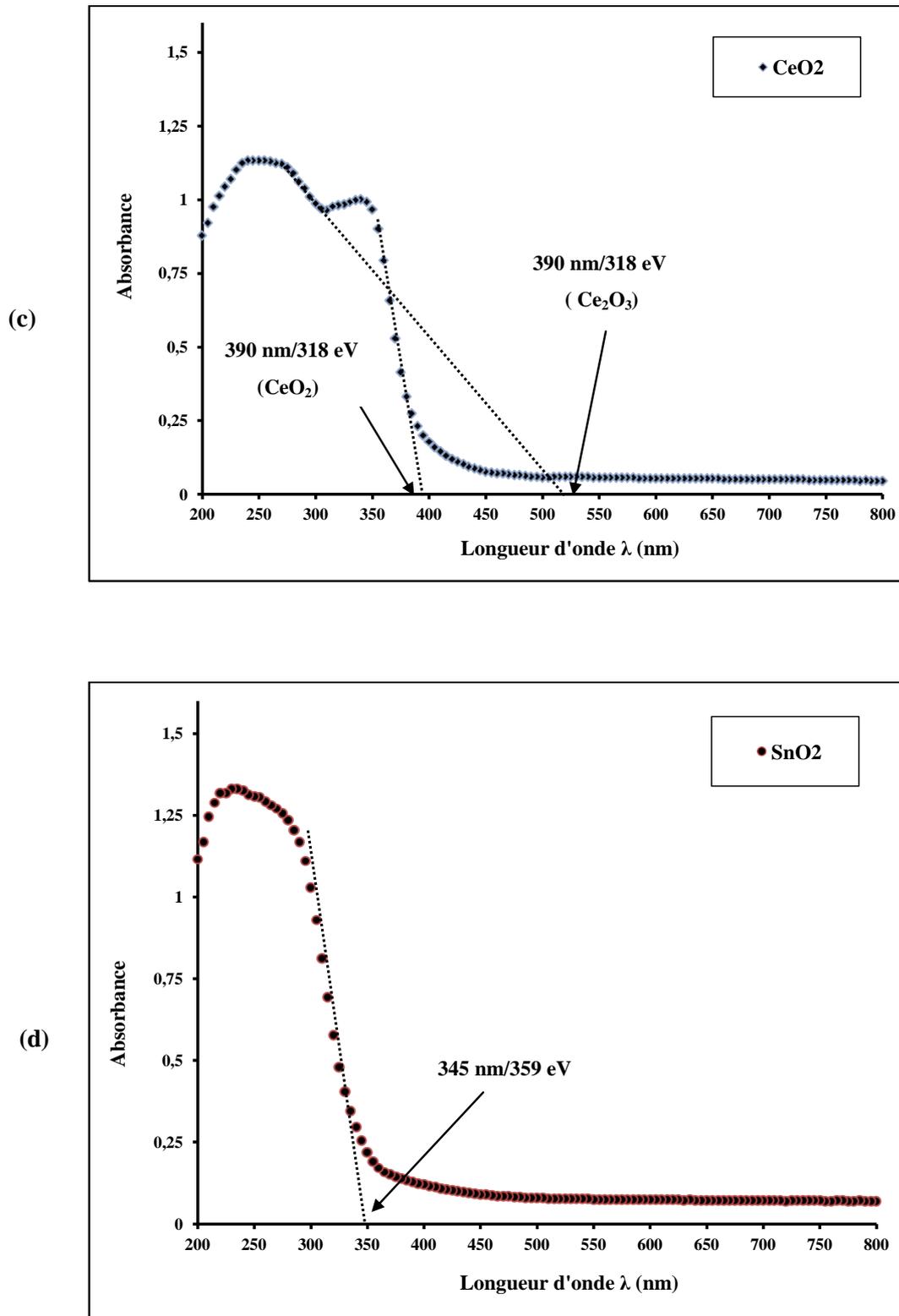


Figure IV.5 : Spectre UV-visible de la série d'oxydes: (a) superposition des spectres (b) CuBi_2O_4 (c) CeO_2 et (d) SnO_2 .

a. CeO₂

La poudre CeO₂ commerciale, quant à elle met en évidence deux bandes d'absorption distinctes (figure IV.5c) dans la région d'ultraviolet du spectre d'absorption. Les propriétés d'absorption de CeO₂ sont présentées par la bande d'absorption localisée à 345 nm, attribuée à un transfert de charge entre les orbitales moléculaires $2p^6$ pleines de l'oxygène et les orbitales $4f^0$ vides de l'ion Ce⁴⁺. La présence d'ions Ce³⁺ se traduit par une bande d'absorption intense située à 245 nm, correspondant aux transitions entre le niveau fondamental $4f^1$ et le niveau excité $5d^1$ de l'ion Ce³⁺. Ces résultats sont en bon accord avec ceux reportés par G. Ranga et al. [4].

b. SnO₂

La figure IV.5d, illustre le spectre d'absorption de la poudre SnO₂ commerciale. A l'examen de ce spectre, trois bandes d'absorption peuvent être distinguées 210, 235 et 270 nm. La bande d'absorption située à 210-235 nm correspondrait à des espèces Sn⁴⁺ [5] alors que celle située à 270 nm serait due, soit à des transitions d'intervalence Sn⁴⁺/Sn²⁺ [6], soit à des transitions s→p caractéristiques d'ions Sn²⁺ [7].

IV.1.3.2.1 Détermination de la bande interdite

Les spectres d'absorption mettent en évidence l'influence de la phase cristalline sur la position du seuil d'absorption des échantillons de la série d'oxydes examinés. L'extrapolation de la portion linéaire des courbes expérimentales représentant l'évolution de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) (figure IV.5) jusqu'à absorption nulle, permet de déterminer les valeurs de la bande interdite par l'équation $E_g=1240/\lambda$. Les données expérimentales des spectres d'absorption des échantillons CuBi₂O₄, SnO₂ et CeO₂ comparées avec celles trouvées dans la littérature sont rapportées dans le tableau IV.5.

a. CuBi₂O₄

CuBi₂O₄ est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite très réduite (1,5 eV, selon les auteurs [8,9]). Le composé CuBi₂O₄ ici élaboré présente un seuil d'absorption optique à 1,38 eV (900 nm). En effet le gap optique obtenu est très décalé par rapport à celui reporté dans la littérature pour CuBi₂O₄ stœchiométrique. Ce décalage du seuil d'absorption peut être vraisemblablement attribué à la formation des états lacunaires localisés dans la bande interdite de CuBi₂O₄, soit en surface ou en volume [10]. Ces lacunes se comportent comme des donneurs d'électrons induisant ainsi une absorption de photons avec des énergies plus faibles que celle de la bande interdite de CuBi₂O₄ stœchiométrique.

b. CeO₂

Le spectre d'absorption de CeO₂ commercial présente une première bande interdite à 3,18 eV. Ceci est en concordance avec celle reportée pour le dioxyde de cérium stœchiométrique ; CeO₂, donnée dans l'intervalle (2,7 - 3,4 eV), selon la méthode de préparation [11]. La courbe présente également une deuxième bande optique à plus basse énergie localisée à 2,38 eV. Cette valeur est en accord avec celle reportée pour un sesquioxyde ; Ce₂O₃ (2,4 eV selon les auteurs [12,13]). Ce gap optique peut être attribué à la présence des ions Ce³⁺ sur les joints de grains. L'aspect le plus marquant de la cérine est son aptitude à stocker, transporter et relâcher de l'oxygène. Ces propriétés vis-à-vis de l'oxygène sont attribuées aux deux raisons suivantes : (i) le couple redox Ce³⁺/Ce⁴⁺ permet la transformation réversible de dioxyde de cérium entre la forme stœchiométrique ; CeO₂ et sa forme réduite ; Ce₂O₃ sous les conditions d'oxydation et de réduction respectivement [14]; (ii) la structure stable de type fluorine de CeO₂ dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) dont laquelle les ions d'oxygènes ne sont pas dans une structure fermée. Une conséquence de cette structure, l'oxyde de cérium peut facilement former des lacunes d'oxygènes à travers un nombre considérable de réactions de réductions sans aucun changement de sa structure cristalline de base [15]. Ces deux formes mettent en évidence l'existence d'une valence mixte Ce³⁺/Ce⁴⁺ à plus faibles températures [16].

c. SnO₂

La concentration des porteurs de charges (paire électron-trou) pourraient accroître par un déficit anionique dans le solide. En effet, le dioxyde d'étain cristallise dans une structure de type rutile. C'est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (3,5 - 4,1 eV), selon les auteurs [17,18, 19, 20, 21, 22, 23]. La valeur Eg= 3,59 eV obtenue dans ce travail pour le SnO₂ commercial correspond à un matériau cristallin à transition directe. Cette valeur est très proche à celle trouvée dans la littérature pour le dioxyde de l'étain stœchiométrique.

Tableau IV.5 : Les données expérimentales des spectres d'absorption de la série d'oxyde CuBi₂O₄, SnO₂ et CeO₂ et celles trouvées dans la littérature.

Série d'oxydes	Seuil d'absorption λ (nm)	Transfert de charge orbitaire	Bande interdite Eg (eV)	
			Experimental	Référence
CuBi ₂ O ₄	900	2p ⁶ (O) → 3dx ² -y ² (Cu)	1,38	1,5 [8,9]
CeO ₂	390	2p ⁶ (O) → 4f ⁰ (Ce)	3,18	2,7 -3,4 [11,12]
Ce ₂ O ₃	520	4f ⁰ (Ce) → 4f ¹ (Ce)	2,38	2,40 [12,13]
SnO ₂	345	2p ⁶ (O) → 4d (Sn)	3 ,59	3,5-4 [17-23]

IV.1.3.2.2 Diagrammes de bandes énergétiques des oxydes

IV.1.3.2.2.1 Détermination des niveaux d'énergies

Les valeurs de la bande optique obtenues par l'extrapolation de la partie linéaire des courbes expérimentales représentant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ($A = f(\lambda)$) sont données avec une certaine imprécision attribuée à : (i) l'ignorance de l'épaisseur de l'échantillon pendant la préparation; (ii) la complexité de modéliser un matériau polycristallin, les lois d'absorption proposées peuvent être modifiées (bande interdite directe ou indirecte, matériau cristallin ou amorphe) et (iii) la méconnaissance des positionnements de seuils d'absorption de la bande de conduction et de la bande de valence par rapport au niveau du vide pour les échantillons étudiés. Pour se faire, des mesures complémentaires sont alors nécessaires pour localiser les positions de seuils d'absorption de la bande de conduction (BC) ; E_{BC}^0 où E_{LUMO} (Orbitale la plus basse vacante ; LUMO) et de la bande de valence (BV) ; E_{BV}^0 où E_{HOMO} (Orbitale la plus haute en énergie ; HOMO) par rapport au niveau du vide.

Pour déterminer le positionnement des niveaux d'énergies d' E_{BC}^0 et E_{BV}^0 de la série d'oxydes $CuBi_2O_4$, SnO_2 et CeO_2 , nous avons suivi la méthode de Xu et Schoonen [12]. En effet, cette technique a été vérifiée pour une trentaine d'oxydes et sulfites, et les résultats obtenus sont en parfaite concordance avec les valeurs déduites expérimentalement. Elle s'appuie sur le concept de l'électronégativité des différents oxydes semi-conducteurs impliqués. L'électronégativité (χ), l'affinité électronique (AE) et l'énergie d'ionisation (EI) de l'oxyde sont équivalents aux niveaux d'énergies de Fermi (E_F) des bandes de conduction E_{BC}^0 et de valence E_{BV}^0 respectivement. Par addition et soustraction de la moitié de la valeur de la bande interdite ($E_g/2$) de l'électronégativité de l'oxyde, les énergies d' E_{BC}^0 (AE) et E_{BV}^0 (EI) du composé peuvent être calculées par les équations (Equations IV.1 et IV.2) suivantes :

$$EI = E_{BV}^0 = \chi + \frac{1}{2}E_g \quad (\text{Equation IV. 1})$$

$$EA = E_{BC}^0 = \chi - \frac{1}{2}E_g \quad (\text{Equation IV. 2})$$

avec

- E_g la bande interdite (eV) ;
- EA l'affinité électronique (eV) ;
- EI l'énergie d'ionisation (eV) ;
- E_{BC}^0 le seuil d'absorption de la bande de conduction ; BC (eV) ;
- E_{BV}^0 le seuil de la bande de valence ; BV (eV).

Les valeurs obtenues dans l'échelle de Vide Absolu (EVA), peuvent être converties à l'échelle de d'Electrode Normale d'Hydrogène (ENH) par soustraction une valeur de 4,5 des valeurs d'EVA (Equation IV.3).

$$EA_{ENH} = E_{BC}^0 = E_{BC} - 4,5 \text{ eV}_{EVA} \quad (\text{Equation IV. 3})$$

Les niveaux d'énergies (E_{BC}^0 ; E_{BV}^0) de CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 sont (0,94eV/ENH ; -0,44eV/ENH), (2,65eV/ENH ; -0,53 eV/ENH) et (3,55 eV/ENH ; -0,05eV/ENH) respectivement. Les valeurs de l'électronégativité absolue (χ), la bande interdite (E_g), les positions des niveaux d'énergies de BC (E_{BC}^0) et BV (E_{BV}^0) de CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 sont rapportées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Les valeurs de l'électronégativité absolue (χ), la bande interdite (E_g), les positions des niveaux d'énergies de BC (E_{BC}^0) et BV (E_{BV}^0) de CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 .

Série d'oxydes purs	χ (eV)	λ (nm)	E_g (eV)	E_{BC}^0 (eV)	E_{BV}^0 (eV)
CuBi_2O_4	4,75	900	1,38	-0,44	+0,94
SnO_2	6,25	345	3,59	-0,05	+3,55
CeO_2	5,56	390	3,18	-0,53	+2,65

χ : Electronégativité absolue ; E_g : Bande interdite ; ENH : Electrode Normale d'Hydrogène
 E_{BC}^0 : Seuil d'absorption de BC ; E_{BV}^0 : Seuil d'absorption de BV

IV.1.3.2.2.2 Discussion

Les activités photocatalytiques de CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 sous irradiation UVA (365 nm) vis-à-vis de RC dans le milieu aqueux sont fortement liées aux potentiels d'oxydation et de réduction des réactifs adsorbés et de la position de BV et de BC du semi-conducteur sur le diagramme énergétique. Il est à noter qu'un niveau de potentiel idéalement positionné est un facteur important mais non suffisant pour un transfert d'électrons optimum entre deux particules. Il ne faut pas oublier que la géométrie des particules, la texture de surface, la taille des particules et la concentration en défaut jouent aussi des rôles significatifs. Les potentiels d'oxydation du radical hydroxyle ($E_0(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet)=+2,8 \text{ V/ENH}$) [24] et de réduction du radical superoxyde ($E_0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-})=-0,28 \text{ V/ENH}$) doivent être positionnés à l'intérieur de la largeur de bande interdite.

CuBi_2O_4 est un semi-conducteur de type p alors que SnO_2 et CeO_2 sont des semi-conducteurs de type n. Les gaps optiques ainsi déduites se sont localisées à 1,38 eV/ENH,

3,59 eV/ENH et 3,18 eV/ENH, ce qui correspond bien à un seuil d'absorption optique dans la région du visible, de l'ultraviolet et du limitrophe aux régions ultraviolet /visible pour les semi-conducteurs p-CuBi₂O₄, n-SnO₂ et n-CeO₂ (tableau IV.6).

Sous une irradiation UVA ($\lambda_{UVA} = 355-375 \text{ nm} \rightarrow E_g = 3,3-3,49 \text{ eV/ENH}$), l'énergie d'excitation n'est pas assez grande pour stimuler n-SnO₂ ($\lambda=345 \text{ nm} \rightarrow E_g = 3,59 \text{ eV/ENH}$), mais elle est suffisante pour induire des états excités dans p-CuBi₂O₄ ($\lambda=900 \text{ nm} \rightarrow E_g = 1,38 \text{ eV/ENH}$) et n-CeO₂ ($\lambda=390 \text{ nm} \rightarrow E_g = 3,18 \text{ eV/ENH}$). Une partie des porteurs de charges photogénérés, électron libre (e⁻) et lacune électronique-trou (h⁺), recombinaison en volume des semi-conducteurs, alors que le reste transfère sur les surfaces des photocatalyseurs ayant localisé partiellement sur les centres de défauts structuraux de la maille cristalline. Les figures IV.6, IV.7 et IV.8 représentent respectivement les diagrammes de bandes énergétiques de CuBi₂O₄, CeO₂ et SnO₂ à pH 7 par rapport à l'ENH, tracés pour une configuration dans laquelle les oxydes explorés ne sont pas en contact physique, il n'y a donc pas, sur ce schéma, d'interaction entre eux.

a. p-CuBi₂O₄

Le diagramme de bande du composé p-CuBi₂O₄ (figure IV.6) montre que la BC de p-CuBi₂O₄ localisée à -0,44 eV/ENH est plus anodique que le potentiel de réduction du radical superoxyde ($E_0 (\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0,28 \text{ V/ENH}$) alors que sa BV (+0,94 eV/ENH) est plus négative que le potentiel d'oxydation du radical hydroxyle ($E_0 (\text{H}_2\text{O}/\text{OH}) = +2,8 \text{ V/ENH}$). Dans ces conditions, les électrons excités de la BC peuvent effectivement réduire l'oxygène sous irradiation UVA et par conséquent générer des radicaux superoxydes (O₂^{•-}). Cependant, les trous sur la BV ne peuvent pas induire un processus d'oxydation, une grande partie des charges générées sont perdues par recombinaison. Les mesures de photoactivité ont révélé que p-CuBi₂O₄ n'est pas un semi-conducteur promoteur en photocatalyse. Ce qui est observé en particulier dans le cas de la dégradation de rouge Congo en phase aqueuse dans le paragraphe IV.1.4 (figure IV.10). De plus, ces résultats peuvent être expliqués par la morphologie de particules de p-CuBi₂O₄ évoquée par les auteurs [10], qui semble être responsable d'une photo-oxydation passive, à cause des ambiguïtés de transport des trous (h⁺), photogénérés vers les espèces à dégradées via les interfaces de particules. Ces auteurs n'excluent pas la possibilité d'une réduction partielle des phases instables des impuretés existantes dans le p-CuBi₂O₄ qui n'ont pas pu être mises en évidence par DRX, telles que Cu_xO et/ou Bi_xO_y. Ces espèces réduites agissent en tant que centres de recombinaison de porteurs de charges.

En outre, le protocole de synthèse de ces particules en condition solide-solide, requiert un co-broyage intermédiaires et traitement thermique successifs des poudres précurseurs (CuO et $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), souvent donne des agglomérats avec une perte considérable de la surface spécifique [25]. D'autres facteurs sont considérés pouvant être contribués à la faible photo-conversion des porteurs de charge, tels que la faible affinité chimique des particules $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$ vis-à-vis de l'espèce RC à dépolluer, présent dans le milieu environnant [26].

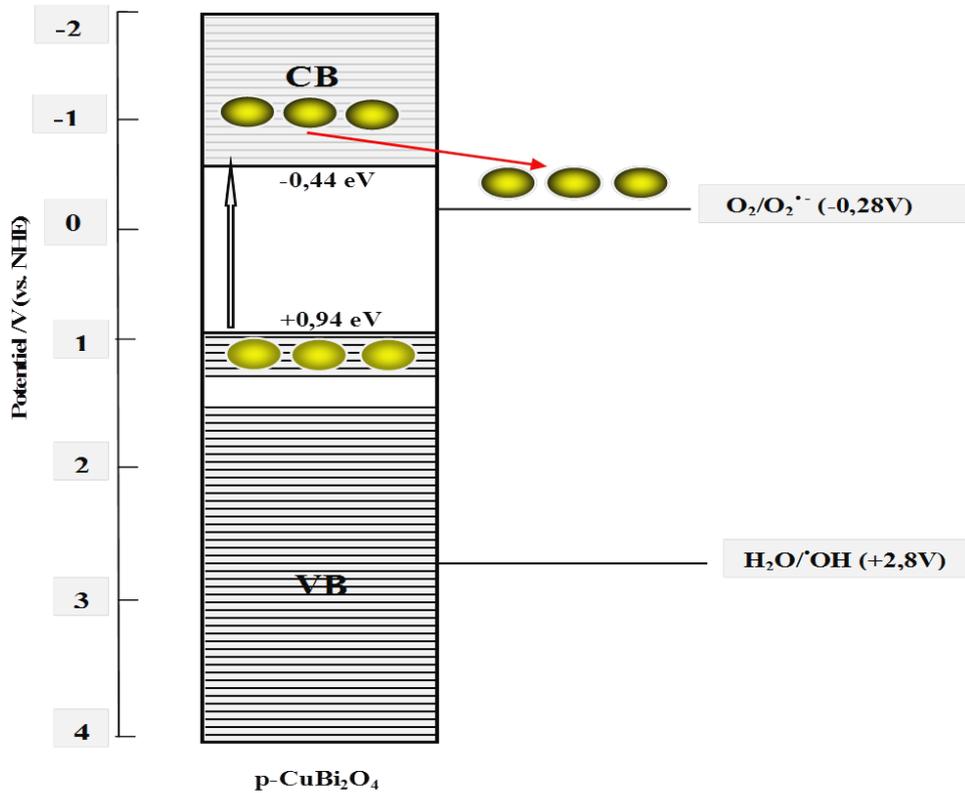


Figure IV.6 : Diagramme d'énergie de $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$, les potentiels d'oxydation du radical hydroxyle ($E_0(\text{H}_2\text{O}/\text{OH})$) et de réduction du radical superoxyde ($E_0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet -})$) (électron : ● et trou ○).

b. n-SnO_2

La figure IV.7 représente le diagramme de bande de n-SnO_2 à pH 7 par rapport à l'ENH. Le système est invalide pour la génération de paire électron-trou, ce qui est prévisible étant donné le faible énergie d'excitation n-SnO_2 ($E_g = 3,59\text{eV/ENH}$) comparativement à celle correspondante à l'activation UVA ($E_{\text{UVA}} = 3,3\text{--}3,49 \text{ eV/ENH}$). Malgré la photogénération des excitons n'est pas faisable dans le n-SnO_2 , les mesures de photoactivité, exploitées exhaustivement dans le paragraphe IV.1.4 (figure IV.10), ont révélé que n-SnO_2 est relativement actif sous l'irradiation UVA parmi les oxydes examinés. Les

processus d'oxydation ($\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}^{+4}$) et de réduction ($\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$) nécessitent des potentiels de -0,15V/ENH et +0,15 V/ENH respectivement. En effet, la BV localisée à +3,55eV/ENH, est plus positive que potentiel d'oxydation $\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}^{+4}$ (+0,15eV/ENH). Dans ce cas, les conditions thermodynamiques pour un transfert des électrons sont respectées. Sous une irradiation UVA, seule la réaction d'oxydation des ions Sn^{+2} en Sn^{+4} par des électrons de la BV est permise. Cette oxydation permet le piégeage des électrons libres et par conséquent réduire la recombinaison des porteurs de charge, ce qui est confirmé dans le cas de la dégradation de RC. Yamazoe et al. [27] ont montré que la surface du SnO_2 adsorbe plus facilement l'eau que l'oxygène. L'humidité à la surface de l'oxyde peut se dissocier pour former des groupements hydroxyle (OH), agissant comme des états donneurs d'électrons localisés à l'intérieur de la bande interdite à des niveaux proche de la bande de conduction de SnO_2 . Ces états lacunaires oxygénés, qui se manifestent sous formes de SnO_{2-x} , induisent ainsi une absorption de photons avec des énergies plus faibles que celles de la bande interdite de n- SnO_2 stœchiométrique. Les propriétés du transport électronique sont par conséquent améliorées.

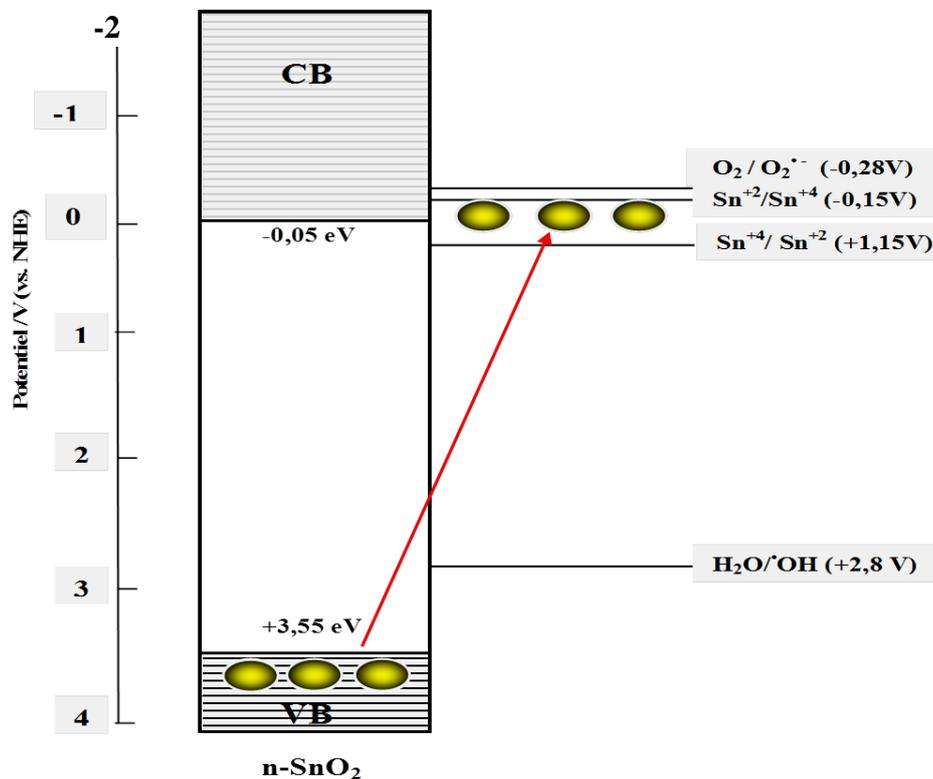


Figure IV.7: Diagramme d'énergie de n- SnO_2 et les potentiels d'oxydation du radical hydroxyle ($E_0(\text{H}_2\text{O}/\text{OH})$) et de réduction du radical superoxyde ($E_0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-})$) et les couples d'oxydation ($\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}^{+4}$) et la réduction ($\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$) (électron .

c. n-CeO₂

n-CeO₂ présente quant à lui aussi une énergie de BC, localisée à -0,54eV/ENH, plus négative que le potentiel de réduction du radical superoxyde (-0,28 V/ENH), ce qui favorise le processus de réduction de O₂ en radical O₂^{•-}. Ces espèces réduites peuvent par conséquent transférer leurs charges aux espèces présentes dans le milieu réactionnel et contribuent à augmenter l'efficacité photocatalytique de n-CeO₂. En revanche, la BV de n-CeO₂ positionnée à +2,65 eV/ENH, est inférieure au potentiel d'oxydation du radical hydroxyle (+2,8 V/ENH). Dans ce cas, les trous sur la BV de n-CeO₂ ne peuvent pas réagir à la surface pour induire un processus d'oxydation. Par ailleurs, les processus de réduction (Ce⁺⁴/Ce⁺³) et d'oxydation (Ce⁺³/Ce⁺⁴) requièrent des potentiels de +1,61 V/ENH et -1,61 V/ENH respectivement. En effet, l'énergie de la BC (-0,53eV/ENH) est plus négative que le potentiel de réduction Ce⁺⁴/Ce⁺³. Ceci indique que les électrons photogénérés sur la BC de n-CeO₂ peuvent directement réduire des espèces Ce⁺⁴ en Ce⁺³. En outre, la BV (+2,65 eV/ENH) est plus positive que potentiel d'oxydation Ce⁺³/Ce⁺⁴. De ce fait, des électrons de la BV peuvent également participer au processus d'oxydation des ions Ce⁺³ en Ce⁺⁴. En vue de la différence d'énergie entre les processus d'oxydation ($\Delta E_{Ox} = E_{Ce^{+3}/Ce^{+4}} - E_{BV} = -1,61 - 2,65 = -4,23 \text{ eV/ENH}$) et de réduction ($\Delta E_{Red} = E_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} - E_{BC} = +1,61 + 0,53 = +2,14 \text{ eV/ENH}$), nous pouvons constater que le transfert d'électrons pour induire un processus d'oxydation Ce⁺³/Ce⁺⁴ s'est produit efficacement sous irradiation UVA. Ces ions réduites (Ce⁺³) et oxydées (Ce⁺⁴) peuvent par conséquent transférer leurs charges aux espèces présentes dans le milieu réactionnel. Alors, ces ions Ce peuvent diminuer la recombinaison des porteurs de charge, améliorant ainsi l'activité photocatalytique de RC sous l'irradiation UVA, comme il a été démontré dans le paragraphe IV.1.4 (figure IV.10) [13]. La figure IV.8 représente le diagramme de bande de l'échantillon CeO₂ à pH 7 par rapport à l'ENH.

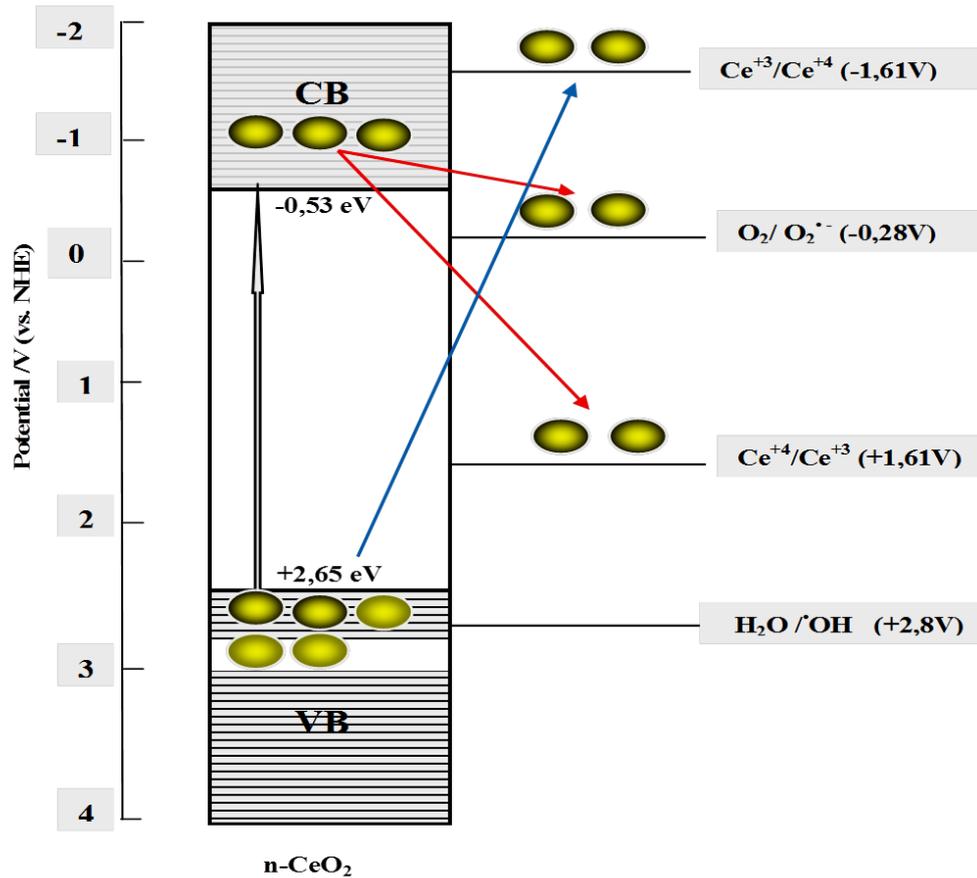


Figure IV.8: Diagramme d'énergie de l'échantillon n-CeO₂ et les potentiels d'oxydation du radical hydroxyle (E_0 (H₂O/•OH)), de réduction du radical superoxyde (E_0 (O₂/O₂^{•-})) et les couples d'oxydation (Ce⁺³/Ce⁺⁴) et la réduction (Ce⁺⁴/Ce⁺³) (électron ● et trou ●).

IV.1.3.3 Microscopie électronique à balayage MEB

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) en mode de champ d'électrons rétrodiffusés ont permis de visualiser l'état de morphologie, la distribution et la taille des grains ou des agglomérats des échantillons de la série d'oxydes à analyser. Les micrographies MEB de CuBi₂O₄, CeO₂ et SnO₂ sont données par la figure III-9. Ces micrographies en surface ont révélé une même morphologie caractéristique des mélanges réalisés par co-broyage des poudres à l'état solide. En effet, ce genre de procédé d'élaboration de poudres nécessite un broyage physique répétitif. Il est à préciser que pendant le processus de broyage les particules de CuBi₂O₄ ont tendance à former des surfaces humides de grande énergie et par conséquent préfèrent de s'agglomérer, en accord avec celui reporté dans des travaux antérieurs [28].

a. CuBi_2O_4

Les microphotographies de l'échantillon de CuBi_2O_4 obtenues MEB sont présentées sur les figures IV.9a et IV.9b. Sur les grossissements plus faibles (figure IV.9a) les grains CuBi_2O_4 synthétisé à $T=750^\circ\text{C}$ indiquent une dispersion quasiment homogène des grains, alors que sur les grossissements plus forts (figure IV.9b), la poudre CuBi_2O_4 apparaît comme des blocs compacts de forme plus ou moins régulière, constituée de gros grains de forme tétragonale dont la taille vaut $5\ \mu\text{m}$ recouverts de petits grains de diamètre de quelques centaines de nanomètres.

b. CeO_2

Le cliché MEB de l'échantillon de CeO_2 , avec un grossissement plus faible (figure IV.9c), permet néanmoins d'observer l'agglomération entre les particules, qui est responsable de l'apparition d'interstices assimilables à une porosité inter-particulaire. On aperçoit également sur le cliché MEB réalisé avec un grossissement plus important (figure IV.9d) que la poudre de la cérine est constituée de petits et de gros grains de formes sphériques et de tailles différentes, séparés par des joints de grains. Ces cristaux sont composés d'un rassemblement de petits grains de diamètre approximatif de l'ordre de $0,1\ \mu\text{m}$ correspondent à la phase cristalline stœchiométrique CeO_2 ; et de gros grains qui sont vraisemblablement attribués à la forme réduite de la cérine dont la taille approchée est de $0,2\ \mu\text{m}$. L'ensemble de ces résultats sont en parfaites concordance avec ceux issus de la caractérisations par DRX dans le paragraphe IV.1.3.1 (figure IV.3) qui témoigne d'hétérogénéités de compositions de phase cristallines, conséquence de l'élargissement des pieds de raies de diffraction. Ainsi, comme il a été vu dans le paragraphe IV.1.3.2 (figure IV.5b), l'analyse spectroscopique d'UV-visible-RD qui identifie deux bandes d'absorption caractéristique de la cérine localisées à $345\ \text{nm}$ et $245\ \text{nm}$, attribuées aux CeO_2 stœchiométrique et sa forme réduite Ce_2O_3 .

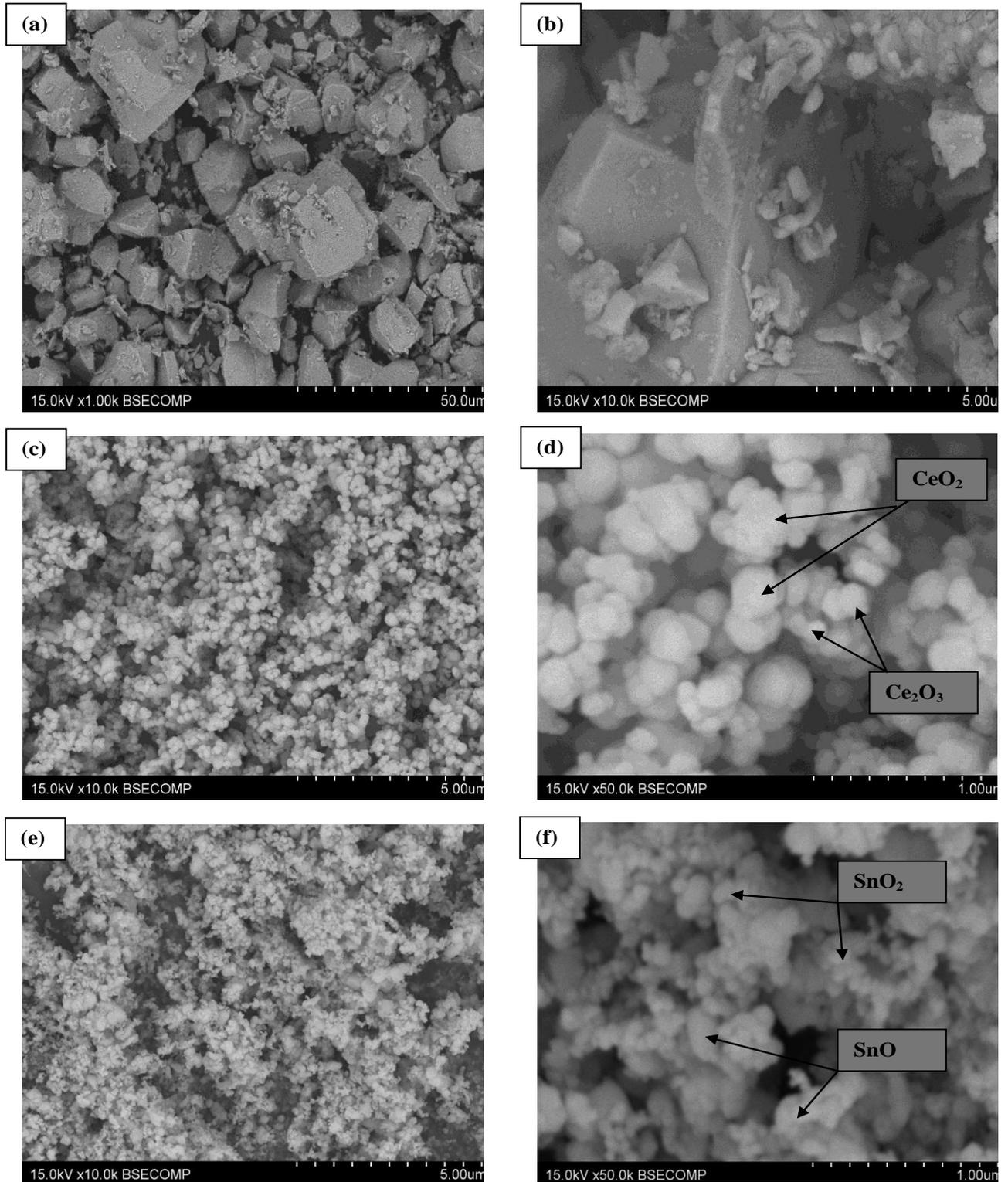


Figure IV.9: Microphotographie MEB pour la série des poudres purs : (a) CuBi_2O_4 avec un grossissement plus faible ($\times 1$) ; (b) CuBi_2O_4 , (c) CeO_2 et (d) SnO_2 (avec un grossissements faibles ($\times 10$)) ; (e) CeO_2 et (f) SnO_2 (avec un grossissement plus important ($\times 50$)).

c. SnO₂

La microphotographie MEB de l'échantillon de SnO₂ commercial quant à elle, met en évidence une microstructure cristalline très fine. Un aspect irrégulier, sous forme d'agglomérats des particules collées les unes aux autres, peut être également observé sur le cliché de SnO₂ (figure IV.9e). L'hétérogénéité en forme de l'échantillon est confirmée par le cliché MEB effectué à haute résolution (figure IV.9f). Celui-ci révèle l'apparition de deux phases bien distinctes séparées par des joints de grains. Ces phases observées sont majoritairement le dioxyde de l'étain de diamètre approximatif de 0,1 μm et le monoxyde d'étain en faible proportion de taille d'environ 0,2 μm en harmonie avec les résultats de la spectroscopie UV-visible-RD décrits dans le paragraphe IV.1.3.2 (figure IV.5a) qui révèle la présence des bandes qui correspondraient aux espèces Sn⁴⁺ et Sn²⁺. Ces deux phases s'arrangent sous forme d'agglomérats de quelques centaines de nanomètres de diamètre.

IV.1.4 Tests de performances photocatalytiques

L'étude d'activité photocatalytique de CuBi₂O₄, de CeO₂ et de SnO₂ a été réalisée vis-à-vis de l'élimination dans le milieu aqueux du colorant modèle rouge Congo (RC). Le choix de ce colorant anionique est justifié principalement par le fait qu'il ne manifeste pas d'affinité d'adsorption vis-à-vis de ces oxydes étudiés, susceptible d'interférer avec le phénomène de photocatalyse. Trois types de tests de performances photocatalytiques préliminaires ont été menés, en l'occurrence :

- (i) La photolyse directe : RC dans le milieu aqueux sous irradiation UVA (365 nm) seulement ;
- (ii) L'adsorption : RC dans le milieu aqueux en présence de semi-conducteur (CuBi₂O₄, CeO₂ et SnO₂) exclusivement (sans irradiation UVA) ;
- (iii) La photocatalyse : RC dans le milieu aqueux en présence simultanée de semi-conducteur (CuBi₂O₄, CeO₂ et SnO₂) et l'irradiation UVA.

Tableau IV.7 regroupe les valeurs des activités d'adsorption de CuBi₂O₄, CeO₂ et SnO₂ vis-à-vis de RC en solution aqueuse. Nous remarquons que RC manifeste une très faible affinité d'adsorption vis-à-vis des oxydes mis en jeu. En effet, l'équilibre adsorption/désorption est pratiquement atteint au bout de 30 minutes. Ce résultat confirme davantage le choix judicieux de RC comme colorant satisfaisant aux exigences des tests photocatalytiques. L'évolution la concentration réduite (C/C_0) de RC en fonction de temps d'irradiation (t) lors de la cinétique de dégradation photocatalytique de RC en présence de CuBi₂O₄, CeO₂ et SnO₂ est illustrée

sur la figure IV.10. Comme prévu, ces courbes révèlent qu'aussi bien la phototransformation (photolyse directe) de RC que la photocatalyse en présence de CuBi_2O_4 apparaissent quasiment non photoactives durant les 100 mn sous irradiation UVA vis-à-vis de l'élimination de RC dans la mesure où juste environ 3,13% et 5,76 % de RC ont pu être dégradés. En revanche, nous remarquons une légère diminution temporelle de la concentration réduite (C/C_0) de RC sous irradiation UVA en présence de CeO_2 et SnO_2 , traduisant une très faible photoactivité de l'ordre de 14,92 et 25,62% respectivement. Ces résultats sont en parfait concordance avec ceux reportés dans les travaux antérieurs pour les oxydes CeO_2 [29] et SnO_2 [30].

IV.1.4.1 Modélisation de la cinétique de photodégradation

Les données expérimentales de la photocatalyse de RC en présence de CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 sont analysées avec le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. En effet, l'allure des courbes (figures IV.11) indique que la photodégradation suit une cinétique pseudo-premier ordre ($C = C_0 \cdot e^{-kt}$). Les constantes de vitesse k_1 , qui correspondent à la pente des droites représentant les variations de $\ln C/C_0$ en fonction du temps ainsi que les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et les coefficients de régressions R^2 sont représentées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.7 : Les activités d'adsorptions de RC en présence de CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 [Photocatalyseur]= 0,5g/L, [RC] = 20mg/L, pH=7-8, T=25°C et temps de contact =60min).

Systèmes	Temps de contact t (min)	0	10	20	30	40	50	60	Activité d'adsorption moyenne η (%)
RC/ CuBi_2O_4	Activité d'adsorption η (%)	0,00	8,31	13,42	13,42	13,42	13,10	5,43	10,18
RC/ CeO_2			6,95	24,32	10,04	-	20,08	-	15,35
RC/ SnO_2			6,39	10,15	6,77	6,77	15,79	19,55	10,90

Tableau IV.8 : Paramètre cinétiques de la dégradation photocatalytique de RC en solution aqueuse en présence de CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, λ_{max} =365nm, énergie=90j/ cm² et temps d'irradiation =100 min).

Systèmes	η (%)	η' (%)	K_1 (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2 (%)
RC/UVA	-	3,13	-	-	-
RC/ CuBi_2O_4 /UVA	10,18	5,76	0,0002	3465,76	-
RC/ SnO_2 /UVA	10,90	25,62	0,0045	154,03	0,94
RC/ CeO_2 /UVA	15,35	14,92	0,0024	288,81	0,89

η : Activité d'adsorption ; η' : Activité photocatalytique ; K_1 : Constante de vitesse ; $t_{1/2}$: Temps de demi-vie ;

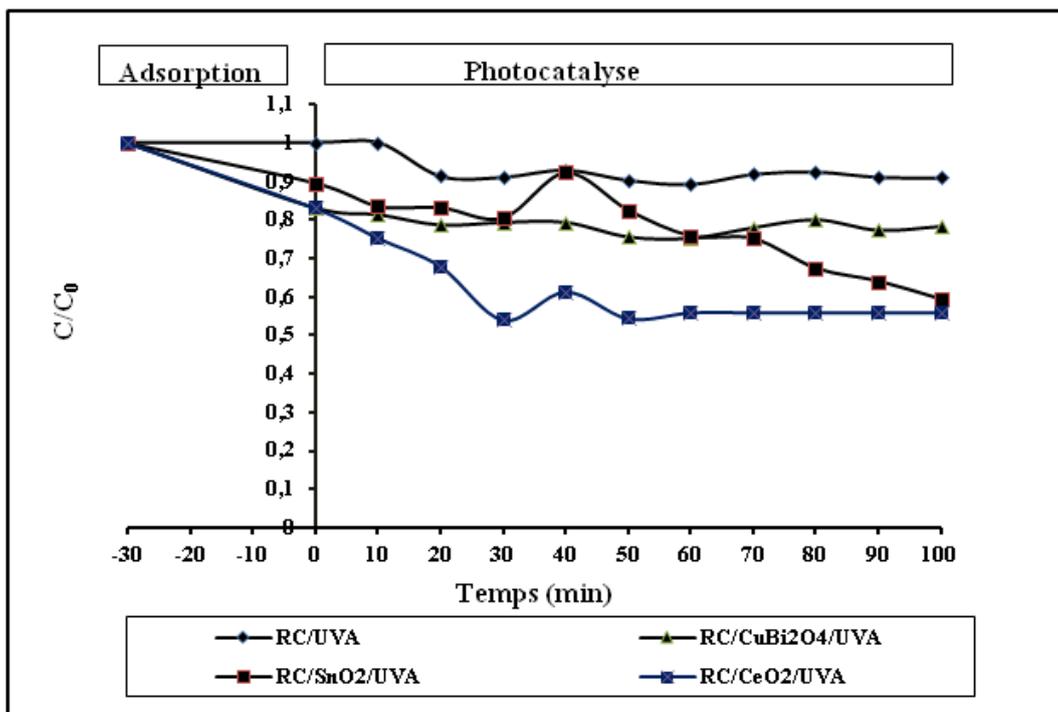


Figure IV.10 : Cinétiques de la photocatalyse de RC en présence de CuBi_2O_4 , SnO_2 et CeO_2 ([Photocatalyseur] 0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, λ_{max} =365nm, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

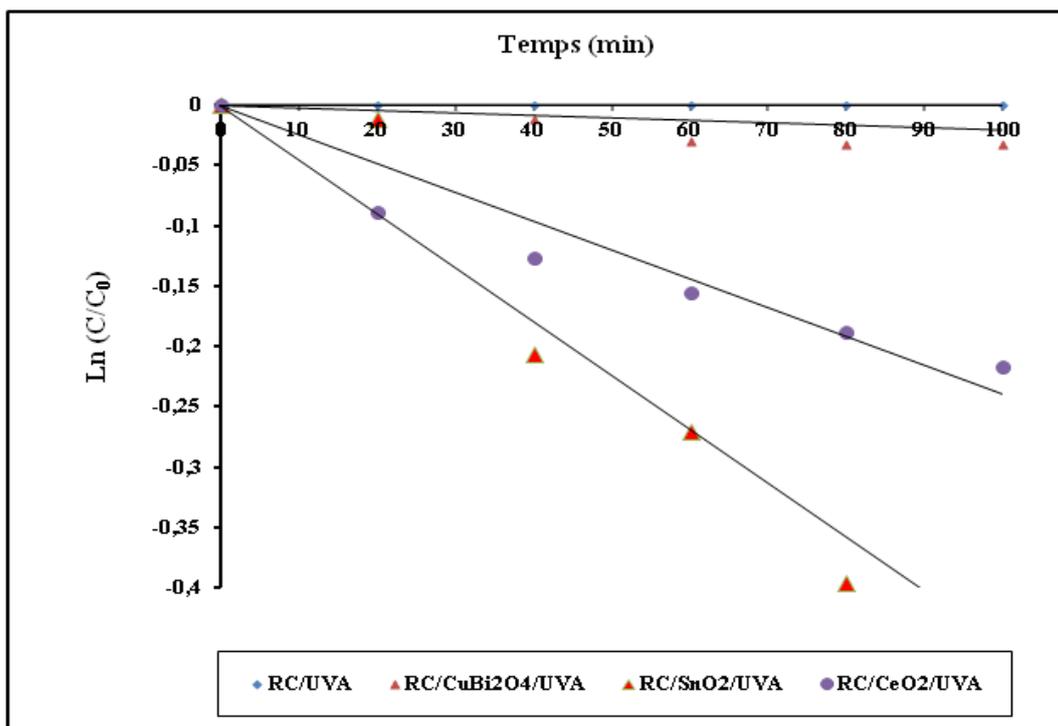


Figure IV.11: Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la photocatalyse de RC en présence de CuBi_2O_4 , SnO_2 et CeO_2 ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, λ_{max} =365nm, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

IV.1.5 Conclusion

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés la cérine ; CeO_2 , et la cassitérite; SnO_2 . En premier temps, nous avons élaboré le matériau choisi ; CuBi_2O_4 sous la forme de nanoparticules pulvérulentes via la voie des réactions à l'état solide. Puis, nous avons mis en œuvre des moyens expérimentaux disponibles, dédiés à la caractérisation structurale, optique et morphologique des particules de ces oxydes.

Les résultats issus de la caractérisation de DRX ont permis d'observer la présence des phases uniques des poudres d'oxydes CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 . L'aspect le plus marquant de l'ensemble d'échantillons est leurs bonnes cristallinités, orientation préférentielle des plans cristallographiques suivant (002) et (101) pour les poudres CuBi_2O_4 et SnO_2 , influencée par la technique de préparation elle-même et aussi par les conditions opératoires (produits chimiques, température de recuit...). Il faut noter également, l'élargissement des pieds de raies de diffraction pour l'ensemble des poudres explorées. En outre, la présence d'épaulements à gauche des raies pour le composé CuBi_2O_4 est très visible sur le diffractogramme DRX, ce qui pourraient témoigner d'hétérogénéités de compositions de phases cristallines.

Les analyses par spectroscopie UV-visible en mode de réflexion diffuse effectuées pour nos oxydes ont révélé qu'ils sont constitués des bandes d'absorption larges dans les domaines de l'UV-visible pour CuBi_2O_4 élaboré et essentiellement l'ultraviolet pour les oxydes commerciaux SnO_2 et CeO_2 . Le seuil d'absorption optique obtenu, dans le cas CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 , est égal à 1,38eV, 3,18eV et 3,59eV respectivement.

Les observations morphologiques au MEB des trois types d'échantillons : CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 ont révélé une microstructure en blocs compacts de forme plus ou moins régulière constituée de gros grains de forme tétragonale dont la taille vaut 5 μm , recouverts de petits grains de diamètre de quelques centaines de nanomètres pour le CuBi_2O_4 . Par ailleurs, on aperçoit sur le cliché MEB du CeO_2 qu'elle est constituée d'un rassemblement de grains de formes sphériques et de tailles différentes. La microphotographie MEB de l'échantillon de SnO_2 quant à elle, met en évidence une microstructure cristalline ultrafine et un aspect irrégulier, sous forme d'agglomérats des particules collées les unes aux autres. Deux phases bien distinctes sont observées sont majoritairement le dioxyde de l'étain de diamètre approximatif de 0,1 μm et le monoxyde d'étain en faible proportion de taille d'environ 0,2 μm .

L'étude des réactivités photocatalytiques de ces oxydes a été réalisée sous irradiation UVA ($\lambda=365$ nm) vis-à-vis de l'élimination dans le milieu aqueux du colorant modèle en l'occurrence : le rouge Congo (RC) par l'analyse spectroscopique UV-visible en fonction du

temps de réaction. Les oxydes ont manifesté presque des affinités d'adsorption de même ordre de grandeur. Les activités d'adsorption demeurent toutefois très faibles puisqu'ils ont induit la réduction de seulement 10,18%, 15,35% et 10,90 % de RC pendant 60 min de contact dans le noir avec pour CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 respectivement, ce qui confirme davantage le choix judicieux de RC comme colorant approprié aux exigences des tests photocatalytiques.

Les résultats ont révélé que le CuBi_2O_4 ne présente pas une bonne réactivité photocatalytique vis-à-vis du rayonnement UVA en présence de RC dans le milieu aqueux pour des temps inférieurs à 100 min. En effet, seulement 5,76 % de RC ont pu être éliminés au bout de 100 min d'irradiation. En revanche, nous avons remarqué une légère diminution temporelle de la concentration réduite de RC sous irradiation UVA en présence de CeO_2 et de SnO_2 , les rendements photocatalytiques de ces derniers sont de l'ordre de 14,92 et 25,62% respectivement. Ces valeurs sont considérées comme insuffisantes.

Outre sa faible activité d'adsorption et photocatalytique vis-à-vis de RC dans le milieu aqueux, CuBi_2O_4 a l'avantage d'être d'une grande stabilité photo-électrochimique dans le domaine UVA, conséquence d'une réduction partielle des phases instables des impuretés, telles que Cu_xO et/ou Bi_xO_y . Ces espèces réduites se comportent en tant que centres de recombinaison des excitons.

La séparation des porteurs de charges a été clairement démontrée, dans le cas des oxydes CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 , par l'activité photocatalytique observée sous irradiation UVA (365 nm) et expliquée par le positionnement des bandes d'énergies de chaque oxyde dans le diagramme de bandes. Nous savons désormais que la formation de paire électron (BC)-trou (BV) est gouvernée par la position des potentiels redox des réactifs adsorbés et les des bandes d'énergies BV et BC spécifique de l'oxyde étudié. La modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de RC dans le milieu aqueux sous irradiation UVA en présence des oxydes CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 a permis également de rendre compte du fait que la cinétique de dégradation est en parfaite concordance avec le modèle pseudo-premier ordre.

Afin de remédier à cette problématique, plusieurs stratégies ont été proposées dont : (i) le dopage par des éléments non métallique (N, F, C, S et P) ; (ii) le dopage par des métaux de transitions ; (iii) la déposition des métaux nobles ; (vi) la photosensibilisation par des colorants et (v) le couplage des semi-conducteurs. Nous avons adopté en premier temps cette dernière solution pour améliorer les rendements photocatalytique de nos oxydes puis un échange cationique en milieu de sel fondu a été mis en évidence.

Références bibliographiques

- [1] B. D. Cullity, Elements of X-Ray diffraction, 2nd edition , Addison- Wesley Publishing Company, Inc., (1956) 98-99.
- [2] A. Strejc, D. Sedmidubsky, K. Rusika, J. Leitner, Thermochemical properties of Bi_2CuO_4 . *Thermochim. Acta.*, 402 (2003) 69–74.
- [3] S. Laghrib. Synthèse des films minces de : SnO_2 , SnO_2 : In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation. Thèse de doctorat de l'université Ferhat Abbas Sétif. (2008).
- [4] G. Ranga Rao, H. Ranjan Sahu. XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO_2 - ZrO_2 solid solutions synthesized by combustion method. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 113 (2001) 651–658.
- [5] G.T. Baronetti, S.R De Miguel. O.R. Scelza M.A. Fritzler, A.A. Castro Platinum-tin/alumina catalysts : studies of the impregnation step. *Appl. Catal.*, 19 (1985) 77-85.
- [6] J. Shen R.D. Cortright Y. Chen, J.A. Dumesic. Microcalorimetric and infrared spectroscopic studies of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified by tin oxides, *Catal. Lett.*, 26 (1994) 247-257.
- [7] K. Teegarden. Halide lattices, *Lumin. Inorg. Solids*, (1966) 53-118.
- [8] T. Arai, M. Yanagida, Y. Konishi, Y. Iwasaki, H. Sugihara, K. Sayama, Efficient complete oxidation of acetaldehyde into CO_2 over $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ composite photocatalyst under visible and UV light irradiation, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 7574–7577.
- [9] W. Liu, S. Chen, S. Zhang, W. Zhao, H. Zhang, X. Yu. Preparation and characterization of p–n heterojunction photocatalyst p- CuBi_2O_4 /n- TiO_2 with high photocatalytic activity under visible and UV light irradiation. *J. Nanopart. Res.*, 12 (2010) 1355–1366.
- [10] N. T. Hahn, V. C. Holmberg, B. A. Korgel, C. B. Mullins. Electrochemical Synthesis and Characterization of p- CuBi_2O_4 Thin Film Photocathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 6459–6466.
- [11] N. Ozer. Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films *Sol Energy Mater Sol Cells* , 68 (2001) 391.
- [12] Y. Xu, M. A.A. Schoonen. The absolute energy positions of conduction and bands of selected semiconducting minerals. *Am. Mineral.*, 85 (2000) 543
- [13] G. Magesh, B. Viswanathan, R. P. Viswanathan, T. K. Varadarajan. Photocatalytic

- behavior of CeO₂-TiO₂ system for degradation of methylene blue. *Indian Journal of chemistry*, 48A (2009) 480-488.
- [14] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, B. Johansson. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. *Physical Review Letters*, 89 (2002) 166601
- [15] B.M. Reddy, A. Khan, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Loidant, J.-C. Volta, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 5162.
- [16] Z.C. Kang, L. Eyring. A compositional and structural rationalization of the higher oxides of Ce, Pr, and Tb. *J. Alloys Compd.*, 249 (1997) 206.
- [17] E.E. Kohnke. Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals. *Phys. Chem. Solids*, 23 (1962) 1557-1562.
- [18] G. Heiland. Homogeneous semiconducting gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 2 (1982) 343-361.
- [19] D.F. Cox, T.B. Fryberger, S. Semancik. Surface reconstructions of oxygen deficient tin dioxide(110). *Surf. Sci.*, 224 (1989) 121-142.
- [20] F. Demichelis, E. Minetti-Mezzetti, A. Tagliaferro, E. Tresso. Determination of optical properties of tin dioxide films. *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis., D*, 4D (1984) 68-78.
- [21] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, K.L. Chopra. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 6243-6251.
- [22] V. Casey, M.I. Stephenson. A study of undoped and molybdenum doped, polycrystalline, tin oxide thin films produced by a simple reactive evaporation technique. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23 (1990) 1212-1215.
- [23] K. Reimann, M. Steube. Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂. *Solid State Commun.*, 105 (1998) 649-652.
- [24] F. Zaviscka, 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. *Journal of Water Science*, 22(2009) 535-564.
- [25] S. Liang, X. Wang, J. Bi, P. Liu, L. Wu, Synthesis, structures and photocatalytic activities of microcrystalline ABi₂Nb₂O₉ (A = Sr, Ba) powders, *J. Solid State Chem.*, 184 (2011) 81-88.
- [26] S. Chen, S. Zhang, W. Zhao, H. Zhang, X. Yu, Preparation and characterization of p-n heterojunction photocatalyst p-CuBi₂O₄/n-TiO₂ with high photocatalytic activity under visible and UV light irradiation, *J. Nanopart. Res.*, 12 (2010) 1355-1366.

- [27] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama. Interactions of tin oxide surface with oxygen, water, and hydrogen, *Surf. Sci.*, 86 (1979) 335-344.
- [28] S. F. Chen, L. Chen, S. Gao, and G. Y. Cao, The preparation of nitrogen-doped photocatalyst $\text{TiO}_2\text{-XN}_x$ by ball milling, *Chemical Physics Letters*, 413 (2005) 404–409.
- [29] A. Elaziouti, N. Laouedj and A. Bekka. ZnO-Assisted Photocatalytic Degradation of Congo red and Benzopurpurine 4B in Aqueous Solution. *Chemical Engineering and Process Technology*, 2 (2011) 1–9.
- [30] N. Laouedj, A. Elaziouti, A. Bekka. Photodegradation study of Congo red in Aqueous Solution using ZnO/UV-A: Effect of pH And Band Gap of other Semiconductor Groups. *Chemical Engineering and Process Technology*, 2 (2011) 1–9.

Chapitre IV (Partie II) :

**Etudes des systèmes $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2$ et
 $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2$**

IV.2.1 Introduction

Les matériaux CeO_2 et de SnO_2 se sont révélés non inopérants en photocatalyse hétérogène puisqu'ils présentent des activités extrêmement faibles sous irradiation UVA ($\lambda=365$ nm) vis-à-vis de l'élimination de RC du milieu aqueux. La très faible activité de ces oxydes est due au fait que d'une part des bandes interdites intrinsèques, relativement élevées ($E_g=3,2$ eV et 3,6 pour CeO_2 et SnO_2 respectivement), ce qui restreint leurs efficacités sous la lumière solaire, et d'autre part la présence des défauts intrinsèques dans leurs réseaux cristallins. Ces défauts qui sont à l'origine de l'absorption de la lumière mais peuvent également agir comme centres de recombinaison des porteurs de charges et, par voie de conséquence, réduire les propriétés de transport électronique tout en limitant leurs performances photocatalytiques. Pour s'affranchir de tels problèmes, des efforts ont été déployés pour la synthèse de divers nanomatériaux fonctionnels dont la taille des cristallites est soigneusement contrôlée, nous pouvons citer: (i) le dopage par des éléments non métallique (N, F, C, S et P); (ii) le dopage par des métaux de transitions; (iii) la déposition des métaux nobles; (iv) la photosensibilisation par des colorants et (v) le couplage des semi-conducteurs.

Notre approche consiste à associer à un semi-conducteur hôte à un autre semi-conducteur à bande interdite réduite susceptible d'agir comme photosensibilisateur. Le système est formé alors soit d'une jonction homogène de type n/n ou hétérogène de type (p/n) entre deux semi-conducteurs (semi-conducteur hôte/photosensibilisateur), présentant un éventail de propriétés fonctionnelles, citons, par exemple: (i) applications potentielles dans le traitement des eaux usées, la décomposition organique et les équipements photovoltaïques; (ii) améliorer la séparation des charges, d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges; (iii) induire un effet synergique tel que la séparation efficace des porteurs de charge et amélioration de la photostabilité et (iv) développer des photocatalyseurs activés par la lumière visible.

Pour réaliser cette fonction, il convient de disposer d'un semi-conducteur capable d'absorber le rayonnement électromagnétique et de former avec le meilleur rendement possible des paires électron/trou (e^-_{BC}/h^+_{BV}), qui se rendront disponibles pour les réactions en phase adsorbée. Dans ce contexte, le semi-conducteur de type p en l'occurrence: p- CuBi_2O_4 est proposé pour fournir cette énergie. Le choix du semi-conducteur p- CuBi_2O_4 est justifié principalement par la possibilité de l'intégrer sur plusieurs supports d'oxydes avec des bandes de conduction et de valence à des niveaux d'énergies différents. De plus, le p- CuBi_2O_4 offrent un grand nombre d'avantages, citons, par exemple, la bande interdite très

réduite, la facilité de mise en œuvre, la stabilité thermique et photolytique vis-à-vis des irradiations UV-visible. Le second objectif de cette thèse est alors d'élaborer un nouveau matériau à base d'oxydes mixtes susceptible de présenter des remarquables performances et d'en faire les applications appropriés dans le domaine de lutte contre la pollution de l'environnement. Cette partie sera donc focalisée, dans un premier temps sur le protocole d'élaboration des composés à base d'oxydes mixtes : $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ avec $0 \leq x \leq 100\%$ suivi de traitement thermique à $25^\circ\text{C} \leq T \leq 650^\circ\text{C}$. Les phases ainsi obtenues ont été caractérisées des points de vue structural, morphologique et optique. Puis dans un second temps, optimiser les différents paramètres de performances photocatalytiques capables de fournir des systèmes promoteurs et durables. Les mécanismes de séparation des charges, dans le cas des jonctions $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ et $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$, seront expliqués par l'exploitation du diagramme de bandes énergétique de chaque oxyde.

IV.2.2 Elaboration des séries d'oxydes mixtes $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$

avec $0 \leq x \leq 100\%$

Des nouveaux matériaux à base d'oxydes mixtes correspondants respectivement aux systèmes $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ avec $0 \leq x \leq 100\%$ sont élaborés par broyage des poudres précurseurs : CuBi_2O_4 élaboré par voie des réactions à l'état solide et les oxydes CeO_2 et SnO_2 commerciaux à la température d'ambiance. Après les avoir séchées dans l'étuve à $T=120^\circ\text{C}$ pendant 24h, les poudres d'oxydes précurseurs ont été pesées selon les proportions stœchiométriques requises, puis ont été intimement mélangées par un broyage minutieux dans un mortier en agate à température ambiante et pendant 30 minute, jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Les principales caractéristiques des matériaux utilisés dans l'élaboration de ces deux séries $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ sont récapitulées sur le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Les principales caractéristiques des oxydes utilisés dans l'élaboration des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2$ avec $0 \leq x \leq 100\%$.

Série d'oxydes	Poids moléculaire (g/mol)	Couleur	Température de fusion (°C)	Fournisseur	Pureté (%)
CuBi_2O_4	593,54	Noir	820°C	élaboré	-
CeO_2	172,11	Jaune pale	2477	Aldrich	99,99
SnO_2	150,71	Blanche	1357	Aldrich	99,99

IV.2.3 Tests de performances photocatalytiques

L'efficacité photocatalytique de l'ensemble des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ avec $0 \leq x \leq 100\%$ x ainsi élaborés vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du RC a été déterminée par l'analyse spectroscopique UV-visible en fonction de trois paramètres expérimentaux incluant :

- Influence de la concentration massique en CuBi_2O_4 sur la réactivité photocatalytique des deux séries d'oxydes $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ avec $0 \leq x \leq 100\%$;
- Influence de la température de calcination sur la réactivité photocatalytique des deux séries d'oxydes $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ pour x optimal ;
- Etude comparative (photolyse, adsorption et photocatalyse).

VI.2.3.1 Influence de la concentration massique en CuBi_2O_4 sur la photoactivité des séries $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$

a. Série $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$

L'évolution de la photoactivité des composés $(x)\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ vis-à-vis de RC en fonction de $x\%$ CuBi_2O_4 variant de $x=0$ à $x=100\%$ est illustrée sur la figure IV.12 et reprise dans le tableau IV.10. L'observation de ces courbes met en évidence l'impact de la présence de CuBi_2O_4 dans le processus de la photodégradation de RC par les composés considérés. En effet, la photoactivité augmente de 14,93% à 83,05% quand la concentration $x\%$ de CuBi_2O_4 passe de $x=0$ à $x=30\%$, puis elle décroît graduellement pour atteindre 5,76% à $x=100\%$. Une activité maximale est enregistrée pour $x=30\%$, résultat de 83,05% de RC au bout de 100 min de temps d'irradiation.

b. Série $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$

La figure IV.13 représente l'évolution de la photoactivité des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ vis-à-vis de RC en fonction de la concentration $x\%$ de CuBi_2O_4 . A l'examen de ces courbes, il ressort que la photoactivité augmente avec l'accroissement de la concentration x de CuBi_2O_4 jusqu'à un maximum de 58,06% atteint à $x=5\%$, puis elle diminue progressivement pour atteindre 5.76 % à $x=100\%$. La meilleure photoactivité (58,06%) est obtenue pour $x=5\%$ au bout de 100 min de temps d'irradiation. Le tableau IV.11 récapitule les résultats des activités d'adsorption et photocatalytique des composés $(x)\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ à différents $x\%$ de CuBi_2O_4 .

L'augmentation de la concentration en masse de CuBi_2O_4 peut avoir deux conséquences :

- Augmenter le nombre d'électrons photogénérés nécessaire pour effectuer des réactions de photo-conversions réductives ;
- Accroître la probabilité de collision physique entre les particules de la jonction hétérogène n/p.

Ces deux effets sont théoriquement avantageux pour le processus de photo-conversions des excitons. En revanche, un comportement tout à fait inverse est observé dans notre étude. Ceci peut être dû aux ambiguïtés de transport des excitons (électron-trou) à l'interface de la jonction p/n, conséquence d'un phénomène de dissipation des charges par recombinaison lorsque la concentration en CuBi_2O_4 atteint un seuil critique. Ceci est certainement dû au recouvrement total des surfaces de CeO_2 et SnO_2 par les particules CuBi_2O_4 qui vont jouer le rôle d'écran vis-à-vis du rayonnement incident [1].

- Pour les concentrations $0 \leq x \leq 30\%$ et $0 \leq x \leq 5\%$ pour les composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$, les résultats révèlent que la photoactivité est proportionnelle à x (%) CuBi_2O_4 . A cet égard, la présence de particules CuBi_2O_4 uniformément dispersées sur les surfaces des réseaux de CeO_2 et de SnO_2 respectivement, permet la formation d'un nombre approprié de micro-hétérojonctions n/p interfaciales associées à des meilleures propriétés de transport des porteurs de charges et, par voie de conséquence, une efficacité des processus de photo-conversions oxydatives et réductives.
- Pour les concentrations $x > 30\%$ et $x > 5\%$ pour les composés : $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{n-CeO}_2$ et $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{n-SnO}_2$ respectivement, l'inclusion des particules CuBi_2O_4 n'exaltent pas les performances photocatalytiques des oxydes précurseurs CeO_2 et SnO_2 dans les deux composés, on y observe que la photoactivité et la concentration $x\%$ en CuBi_2O_4 se

manifestent de manière inverse pour les deux composés. En effet, la présence de CuBi_2O_4 en concentration suffisamment élevée entraîne la passivation des sites de surface des particules de base CeO_2 et SnO_2 . Cet effet peut être expliqué d'abord par le confinement des porteurs de charge au sein des nanoparticules [2]. La densité de probabilité de présence des porteurs de charge à la surface des nanoparticules s'en trouve fortement diminuée, ce qui a pour conséquence de réduire fortement les phénomènes de photo-conversion d'oxydation et de réduction.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux reportés dans la littérature pour les jonctions hétérogènes $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4/\text{n-TiO}_2$ [3], $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ [4] et $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4/\text{n-SrO}$ [5]. Pour la suite des expériences, les valeurs optimales de pourcentage massique en CuBi_2O_4 pour les composés : $(x)\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2$ et $(x)\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2$, seront donc $x=30\%$ et $x=5\%$ respectivement.

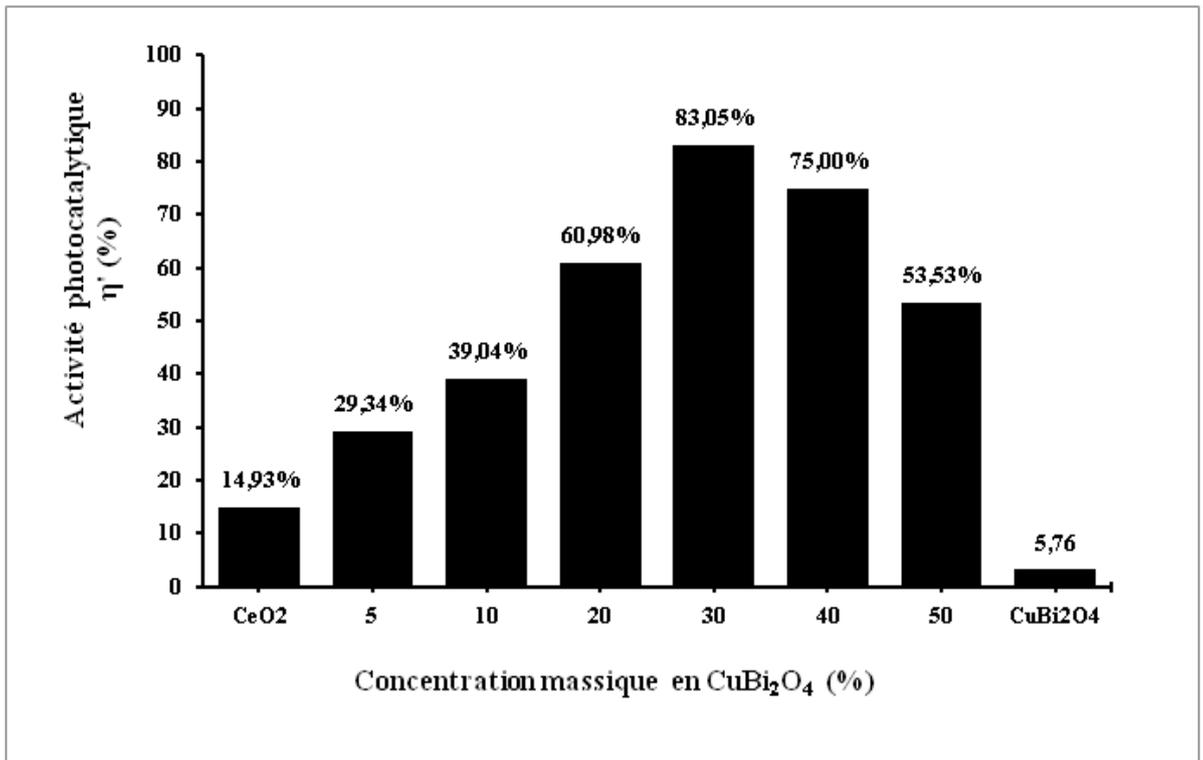


Figure IV.12: Evolution de l'activité photocatalytique des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ à différentes concentration massique $x\%$ de CuBi_2O_4 ($[x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RC}]=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=7-8$, $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie $=90\text{j/cm}^2$ et temps d'irradiation $=100\text{min}$).

Tableau IV.10: Les résultats des activités photocatalytique des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ à différents pourcentages massiques $x\%$ de CuBi_2O_4 ($[x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RC}]=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=7-8$, $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie $=90\text{j/cm}^2$ et temps d'irradiation $=100\text{min}$).

Concentration massique de CuBi_2O_4 x (%)	Activité d'adsorption η (%)	Activité photocatalytique η' (%)
0	8,17	14,93
5	20,84	29,34
10	21,52	39,04
20	13,71	60,98
30	17,30	83,05
40	4,024	75,00
50	17,25	53,53
100	4,710	5,76

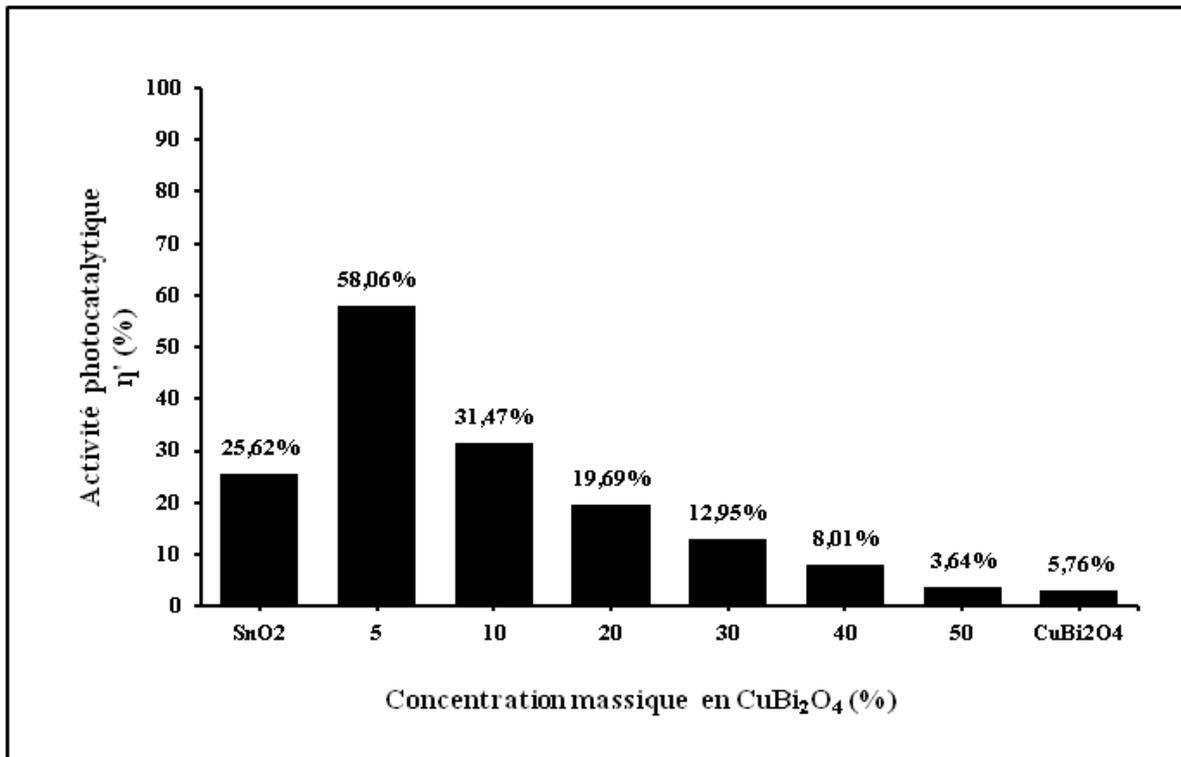


Figure IV.13: Evolution de l'activité photocatalytique des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ à différentes concentration massique $x\%$ de CuBi_2O_4 ($[x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RC}]=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=7-8$, $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie $=90\text{j/cm}^2$ et temps d'irradiation $=100\text{min}$).

Tableau IV.11: Les résultats des activités d'adsorption et photocatalytique des composés $(x)\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{SnO}_2$ à différents concentration massique $x\%$ de CuBi_2O_4 ($[\text{xCuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2]=0,5\text{g/L}$, $[\text{RC}]=20\text{mg/L}$, $\text{pH}=7-8$, $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie $=90\text{j/cm}^2$ et temps d'irradiation $=100\text{min}$).

Concentration massique de CuBi_2O_4 x (%)	Activité d'adsorption η (%)	Activité photocatalytique η' (%)
0	2,919	25,62
5	31,82	58,06
10	22,24	31,47
20	16,21	19,69
30	12,51	12,95
40	11,01	8,01
50	5,18	3,64
100	4,710	5,76

IV.2.3.2 Caractérisation des échantillons élaborés

IV.2.3.2.1 Diffraction des rayons X

Afin de mettre en évidence l'influence de l'incorporation de CuBi_2O_4 sur les propriétés structurales des composés élaborés $(x)\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$, une étude par DRX a été effectuée. Les diffractogrammes RX sont enregistrés à $T=25^\circ\text{C}$, dans l'intervalle angulaire ($10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$), avec un pas de $0,02^\circ$ et pour un temps de comptage de 20 s.

a. Série $x\text{CuBi}_2\text{O}_4-(1-x)\text{CeO}_2$

Les diffractogrammes standards obtenus pour les composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ avec $x = 0, 30$ et 100% sont présentés sur la figure IV. Tous les diffractogrammes présentent les raies propres au dioxyde de cérium qui s'indexent à partir d'une maille cubique dans le groupe d'espace $\text{Fm-}3\text{m}$ conformément au fichier standard (JCPDS file No. 34-0394). La figure IV.14c présente le diagramme DRX obtenu sur le composé $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$ élaboré. On peut remarquer la présence des raies supplémentaires relatives au CuBi_2O_4 (JCPDS file No. 42-0334) [6]. Ce résultat est prévisible étant donnée la méthode d'élaboration des mélanges d'oxydes par co-broyage de poudres utilisée. On note également la présence d'une raie intense (002) attribuée à l'orientation préférentielle suivant (002) liée à la préparation de l'échantillon.

Pour mieux juger l'effet de l'insertion de CuBi_2O_4 au sein de réseau CeO_2 , un zoom de 27° à 35° en 2θ (figure IV.15) a été effectué. Aucun décalage des raies de diffraction n'est observé, ce qui traduit la stabilité des paramètres de maille dans la série des composés

$x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ avec $x=0\%$ et $x=30\%$. De plus, il est important d'observer un élargissement progressif de la largeur à mi-hauteur de la raie caractéristique (111) accompagné d'une augmentation de l'intensité pour le composé $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$. L'élargissement des raies diffraction peut être attribué à plusieurs paramètres :

- (i) la taille des domaines de diffraction (taille des cristallites) ;
- (ii) le taux de micro-contrainte locale du réseau ;

mais pourrait également traduire,

- (iii) des phénomènes d'hétérogénéité en composition [7].

Ainsi, dans notre étude, cet élargissement des raies peut être attribué aux phénomènes d'hétérogénéité en composition et/ou à l'augmentation du taux de micro-contraintes lié par exemple dans ce cas précis au taux de lacunes d'oxygène.

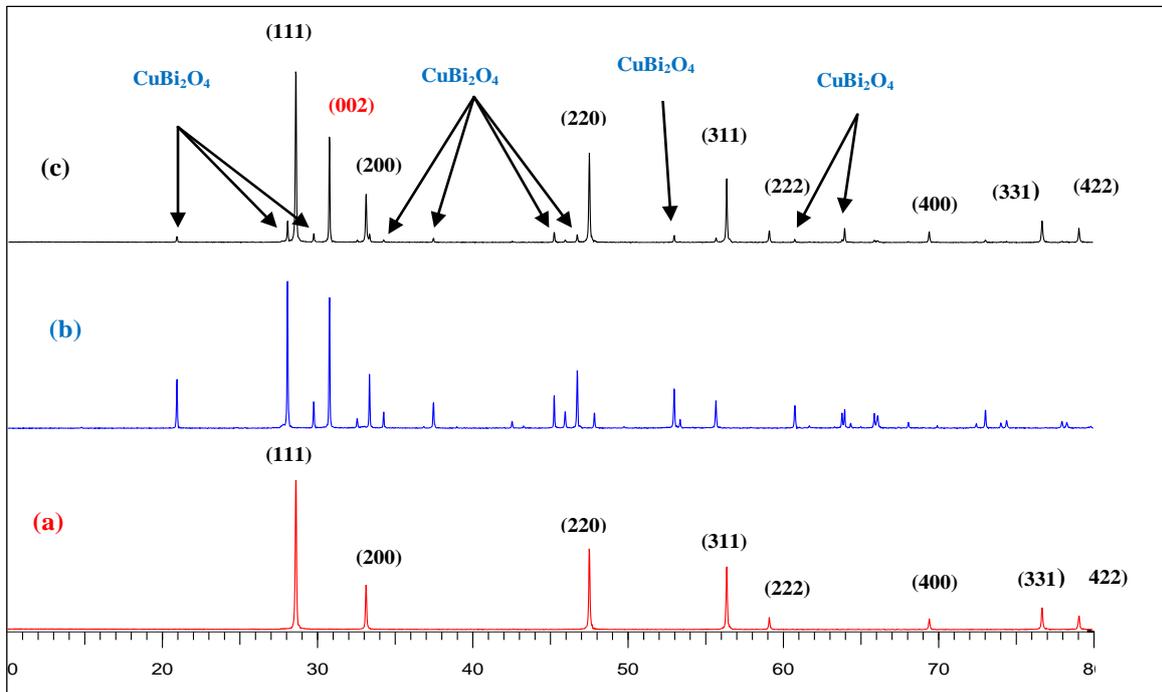


Figure IV.14: Diffractogrammes RX des composés CeO_2 (a), CuBi_2O_4 (b) et $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$ (c).

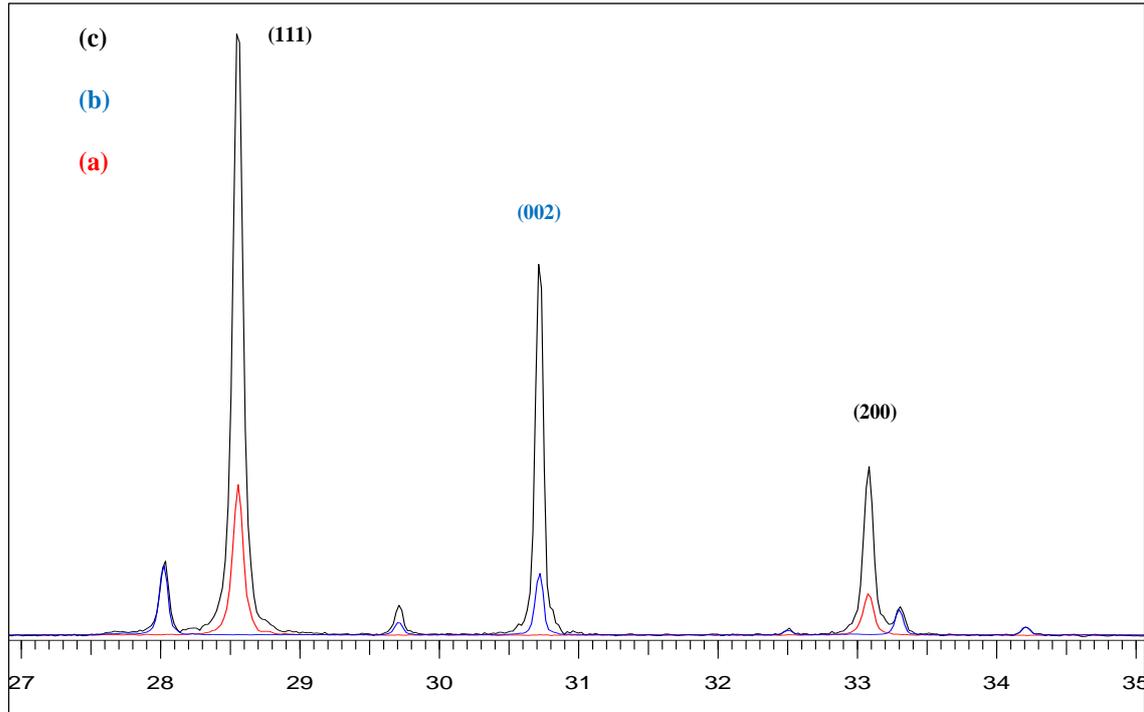


Figure IV.15: Diffractogrammes RX des composés CeO_2 (a), CuBi_2O_4 (b) et $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$ (c) dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre 27° à 35° .

Nous remarquons aussi sur la figure IV.15 que le signal correspondant aux raies les plus intenses de CeO_2 est largement supérieur dans le cas de $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$ que dans celui de CeO_2 . Cela indique que la quantité de domaines diffractant, et donc la cristallinité des composés, est augmentée vraisemblablement par la présence de l'oxygène de l'atmosphère. L'oxygène s'adsorbe en surface et les cations diffusent vers la surface pour s'oxyder. Ce processus d'oxydation (Ce^{3+} ($r_{\text{Ce}^{3+}} = 0,102 \text{ nm}$) \rightarrow Ce^{4+} ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,097 \text{ nm}$) implique une amélioration de la stœchiométrie et de la cristallinité des nanoparticules de CeO_2 dans $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$. Par ailleurs, le profil des pieds de l'ensemble de raies de diffraction semble très évolué, ce qui traduit l'hétérogénéité de composition des phases cristallines.

Tableau IV.12: Paramètres de maille des composés CeO_2 et $30\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/70\% \text{CeO}_2$.

CeO_2		$30\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/70\% \text{CeO}_2$	
Indice de Miller (hkl)	Angle de diffraction 2θ ($^\circ$)	Indice de Miller (hkl)	Angle de diffraction 2θ ($^\circ$)
-	-	(200) CuBi_2O_4	20,87
-	-	(211) CuBi_2O_4	28,02
(111)	28,60	(111)	28,52
-	-	(220) CuBi_2O_4	29,67
-	-	(002)	30,73
(200)	33,11	(200)	33,11
-	-	(330) CuBi_2O_4	45,18
-	-	(211) CuBi_2O_4	46,67
(220)	47,53	(220)	47,45
-	-	(102)	52,89
(311)	56,38	(311)	56,30
(222)	59,17	(222)	59,07
-	-	Non identifié	63,92
(400)	69,54	(400)	69,39
(331)	76,78	(331)	76,71
(422)	79,14	(420)	79,05

a. Série $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$

La figure IV.16 illustre les différents diffractogrammes RX obtenus pour des concentrations

$x = 0, 5$ et 100% pour les composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ élaboré par co-broyage des poudres. A 5% massique de CuBi_2O_4 (figure IV.16c), on observe la présence de deux phases; la première phase correspondant au dioxyde d'étain stœchiométrique de structure de type rutile, tétragonale; SnO_2 (la fiche standard JCPDS file No. 41-1445) et la deuxième phase étant associée à CuBi_2O_4 (JCPDS file No. 42-0334). Les raies de diffraction SnO_2 sont toutefois plus étroites et plus intenses en comparaison avec celles de CuBi_2O_4 , ce qui est plausible étant donnée du faible taux de CuBi_2O_4 inséré (5% en masse). Ceux ci indiquent la présence d'une phase bien cristallisée (SnO_2).

Un zoom de 19° à 37° en 2θ autour des raies de diffraction correspondant aux plans réticulaires (110) et (101) des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ avec $x=0$ et 5% est représenté

sur la figure IV.17. On y observe aucune différence au niveau de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction (110) et (101) des ces composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$, du fait du taux très limité de CuBi_2O_4 inséré (5%). Il faut également observer que les pieds de raies sont plus larges qui pourraient témoigner d'hétérogénéités de composition des phases cristallines.

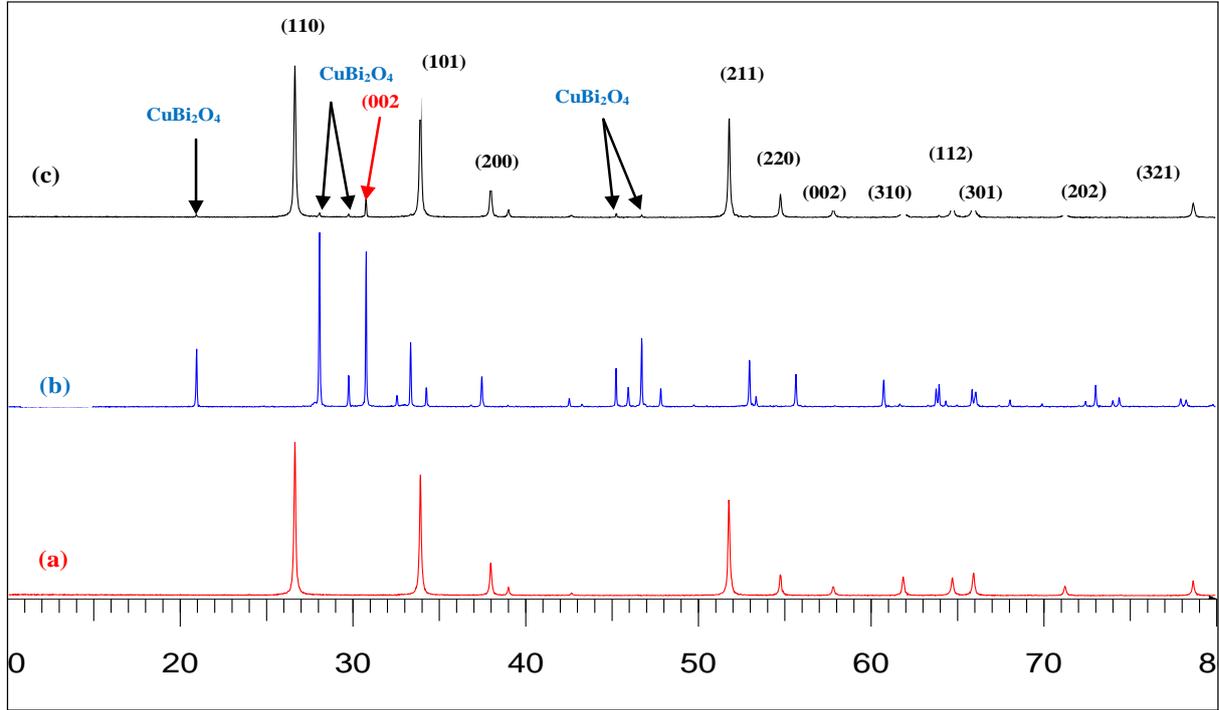


Figure IV.16: Diffractogrammes RX des composés SnO_2 (a), CuBi_2O_4 (b) et $5\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/95\% \text{SnO}_2$ (c).

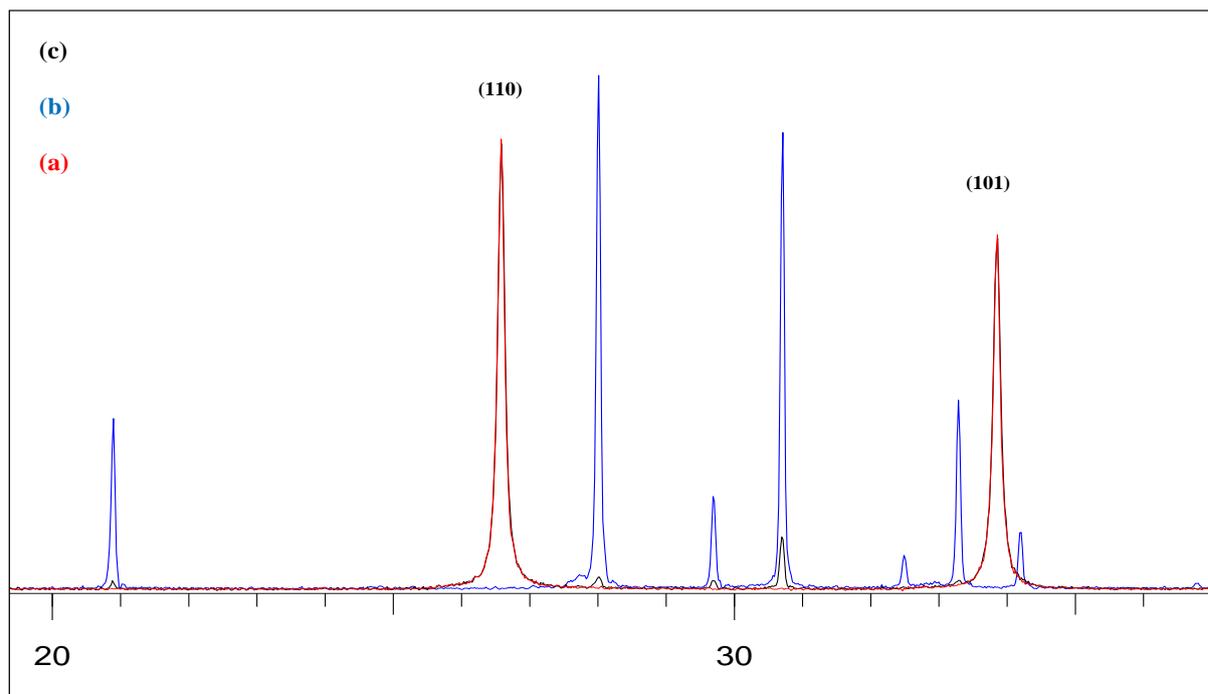


Figure IV.17: Diffractogrammes RX des composés SnO_2 (a), CuBi_2O_4 (b) et $5\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/95\% \text{SnO}_2$ (c) dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre 20° à 37° .

Tableau IV.14 : Paramètres de maille des composés SnO_2 et $5\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/95\% \text{SnO}_2$.

SnO_2		$5\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/95\% \text{SnO}_2$	
Indice de Miller (hkl)	Angle de diffraction 2θ ($^\circ$)	Indice de Miller (hkl)	Angle de diffraction 2θ ($^\circ$)
		(200) CuBi_2O_4	20,89
(110)	26,59	(110)	26,63
NI	30,73	-	-
(101)	33,93	(101)	33,93
(200)	37,94	(200)	37,95
(211)	51,79	(211)	51,77
(220)	54,74	(220)	54,74
(002)	57,98	-	-
(310)	61,87	(310)	61,87
(112)	64,74	(112)	64,74
(301)	65,97	(301)	65,97
(202)	71,98	(202)	71,98
(321)	78,71	(321)	78,71

IV.2.3.2.2 Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse

Afin de mieux comprendre les différents états d'oxydation des ions métalliques par les mesures des transitions électroniques $d \rightarrow d$ et $f \rightarrow d$ ainsi que les bandes de transfert de charge des ions oxygène-métal et/ou la coordination des ions de cérium et d'étain dans les structure, une étude spectrale par spectrophotométrie UV-visible en mode de réflexion diffuse a été réalisée sur les composés $(x)\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$.

a. Série $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$

Les spectres d'absorption des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ avec $0 \leq x \leq 50\%$ sont représentés sur la figure IV.18. Quelle que soit la série d'oxydes considérées, deux bandes larges sont observées dans la partie ultraviolet du spectre d'absorption avec des maximums localisés à 245 et 345 nm, attribués au transfert de charge entre les orbitales moléculaires 2p de l'oxygène et les orbitales 4f du cérium ; et au transition $4f-5d$ qui se produit d'une manière intensive dans le domaine d' ultraviolet ($\sim 200-250$ nm) pour les ions isolés de Ce (III) sur la surface du solide respectivement. Dans le domaine des ultraviolets, l'intensité d'absorbance des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ augmente pour $x=10\%$ à $x=20\%$, puis elle diminue pour $x=30\%$ et $x=50\%$. Toutefois, une augmentation de l'absorbance dans le domaine de visible a été observée pour l'ensemble des concentrations explorées.

L'abaissement de la lumière dans le domaine ultraviolet du spectre d'absorption de $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ avec $x > 30\%$ peut être attribué au phénomène de diffusion de la lumière par les particules de CuBi_2O_4 . En effet, la présence de ces particules, dotées de haute énergie de surface et grande stabilité vis-à-vis de la lumière UV-visible, en concentration élevée peut interférer avec l'intensité du rayonnement incident, peut expliquer ces différences d'efficacité de diffusion [8].

Il est intéressant de remarquer que la présence de $x=30\%$ de CuBi_2O_4 induit un décalage vers le rouge de quelques nanomètres du maximum de l'absorption. Cet effet serait expliqué par la formation d'états localisés dans la bande interdite en raison de la présence d'un grand nombre de défauts (lacunes d'oxygène) [9-11]. Ces états lacunaires constituent des pièges au transfert de charge, ce qui permet donc une séparation efficace des porteurs de charges (électron-trou) mais aussi d'élargir la gamme spectrale d'irradiation vers les bandes d'absorption les plus élevées [12].

VI.2.4.2.1 Détermination de la bande interdite

L'absorption fondamentale, correspondante à la transition d'un électron excité de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), qui se manifeste elle-même par une montée rapide en absorption, peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite

ou gap optique (E_g) d'un semi-conducteur. Les valeurs de la bande optique de différentes poudres de la série $x \text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x) \text{CeO}_2$ ont été extraites graphiquement, dans une première approximation, par l'extrapolation de la partie linéaire des courbes expérimentales ($A = f(\lambda)$; figure IV.19a-d) à l'absorbance nulle. La gamme des concentrations de CuBi_2O_4 choisie $0\% \leq x \leq 40\%$. L'évolution de la bande interdite de la série $x \text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x) \text{CeO}_2$ en fonction de $x\%$ CuBi_2O_4 , illustrée sur la figure IV.19, présente une variation quasiment linéaire avec un coefficient de régression hautement significatif ($R^2=0,7985$). En effet, quand la concentration $x\%$ CuBi_2O_4 passe de $x=0\%$ à $x=40\%$, la bande interdite de la cérine diminue de 3,18 eV (figure IV.19a) à 3,12 eV (figure IV.19d), conséquence de l'implantation dans la bande interdite des niveaux d'énergie (lacunes oxygénées qui se manifestent sous forme d'ions Ce^{3+}) dont les excitons peuvent être faiblement piégés et émettre ainsi un photon d'énergie plus faible que celle de l'exciton libre, la différence d'énergie étant l'énergie de liaison entre l'exciton [13]. Les positions des seuils d'absorption et leurs bandes interdites correspondantes aux différents transferts de charges orbitales de CeO_2 dans les composés $x \text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x) \text{CeO}_2$ avec $0\% \leq x \leq 40\%$ sont reportées dans le Tableau IV.15. Des calculs de structure de bande ont montré que sa bande de valence a principalement un caractère $\text{O}2p$ alors que sa bande de conduction présente essentiellement un caractère $\text{Ce}5d$. La différence énergétique entre ces deux niveaux est d'environ 5,75 eV [14] et 6 eV [15-17]. Les valeurs d'énergies de transfert de charge $2p^o(\text{O}) \rightarrow 5d^o(\text{Ce})$ déduites expérimentalement sont dans le même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature.

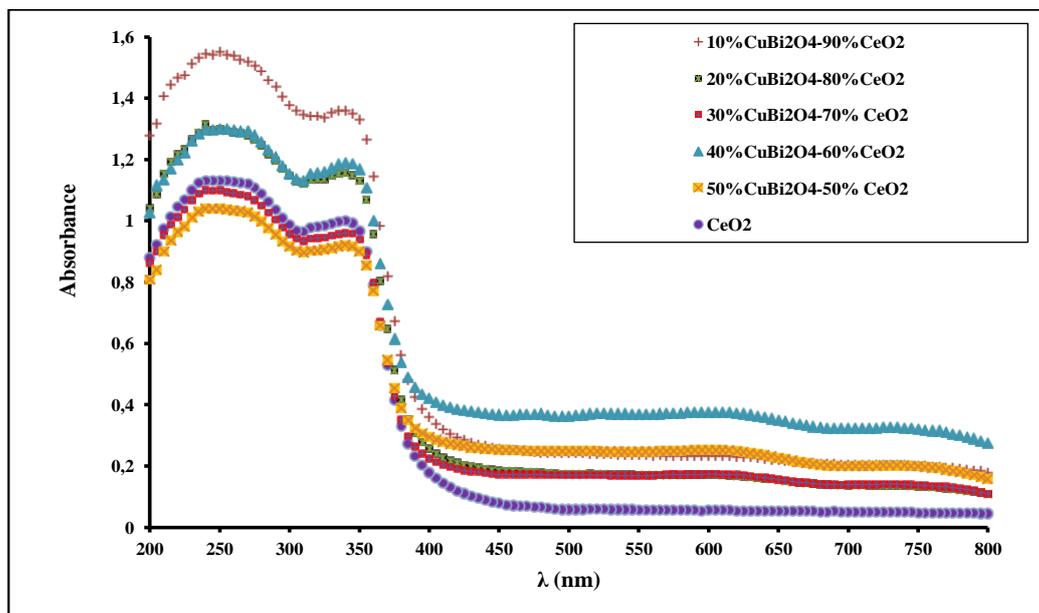
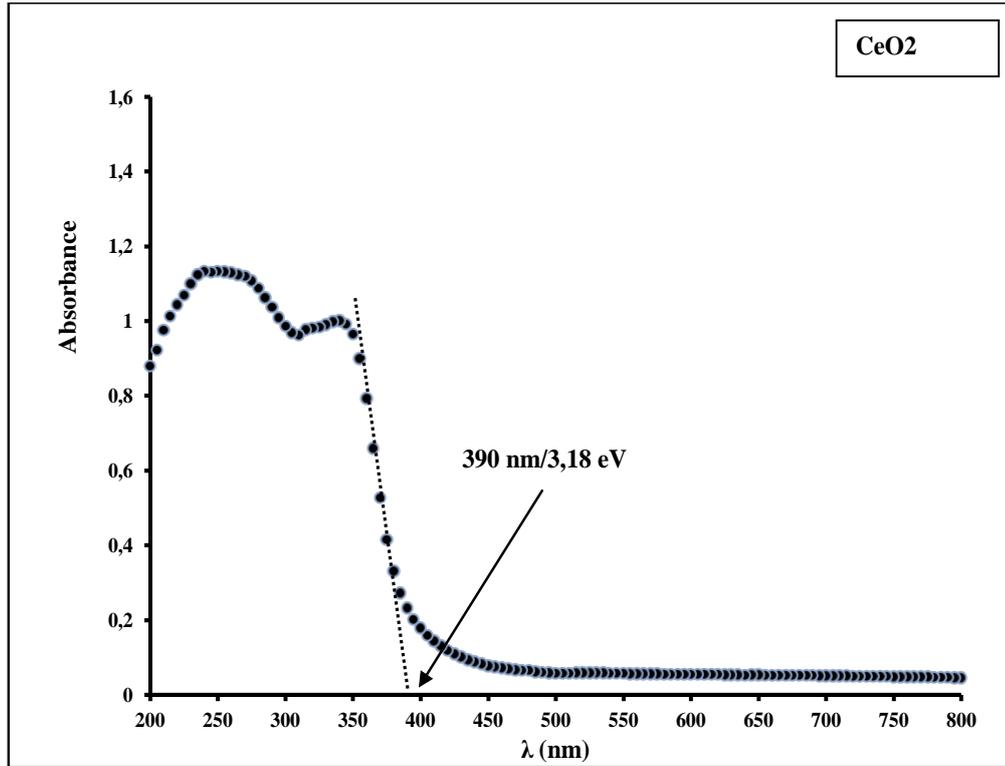
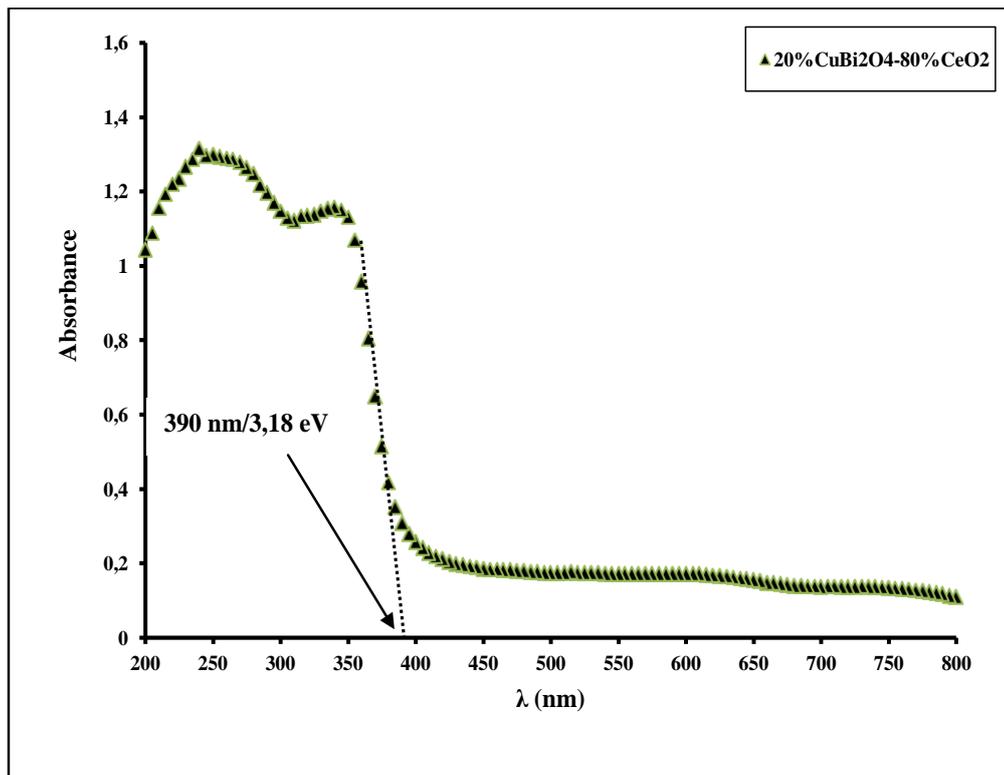


Figure IV.18: Spectres UV-visible des composés $x \text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x) \text{CeO}_2$ avec $0 \leq x \leq 50\%$.

(a)



(b)



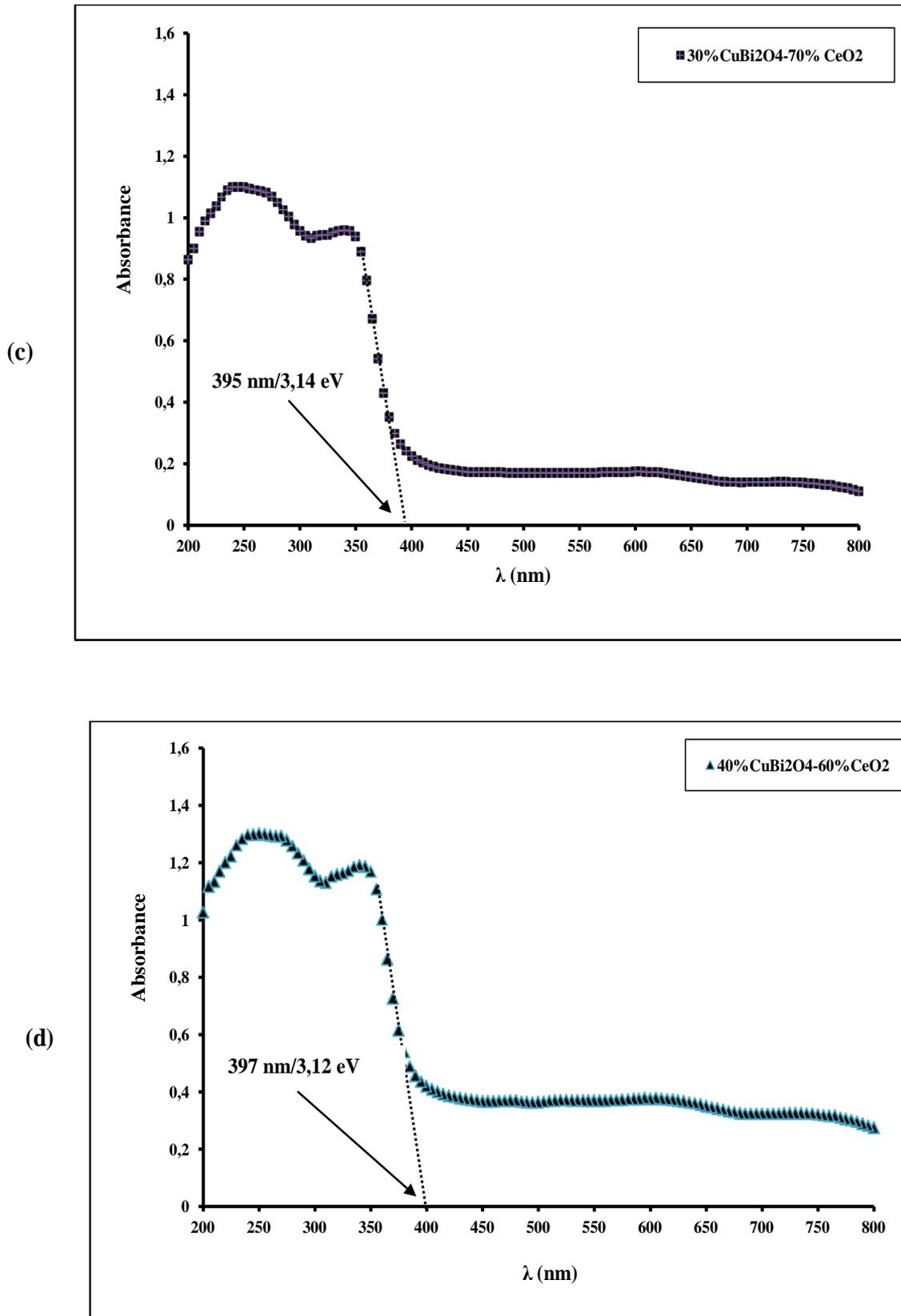


Figure IV.19: Extrapolation à zéro des courbes expérimentales représentant l'évolution de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) pour les composés x CuBi₂O₄/(1- x) CeO₂ avec $x=0\%$ (a), $x=20\%$ (b), $x=30\%$ (c) et $x=40\%$ (d).

Tableau IV.15 : Les données expérimentales des spectres d'absorption (seuil d'absorption et bande interdite des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ avec $0\% \leq x \leq 40\%$ et celles trouvées dans la littérature.

X (%)	Tran. $2p^6(\text{O}) \rightarrow 4f^0(\text{Ce})$		Tran. $4f^0(\text{Ce}) \rightarrow 4f^1(\text{Ce})$		Tran. $2p^6(\text{O}) \rightarrow 5d^0(\text{Ce})$	
	λ (nm)	Eg (eV)	λ (nm)	Eg (eV)	Experimental	Réf.
0	390	3,18	520	2,38	5,56	5,75 [14] 6 eV [15-17]
20	390	3,18	495	2,51	5,69	
30	395	3,14	500	2,48	5,62	
40	397	3,12	490	2,53	5,85	

X : Concentration massique en CuBi_2O_4 ; Tran. : Transfert de charge orbitalaire; Eg : Bande interdite ; λ : Longueur d'onde ; Réf. : Référence

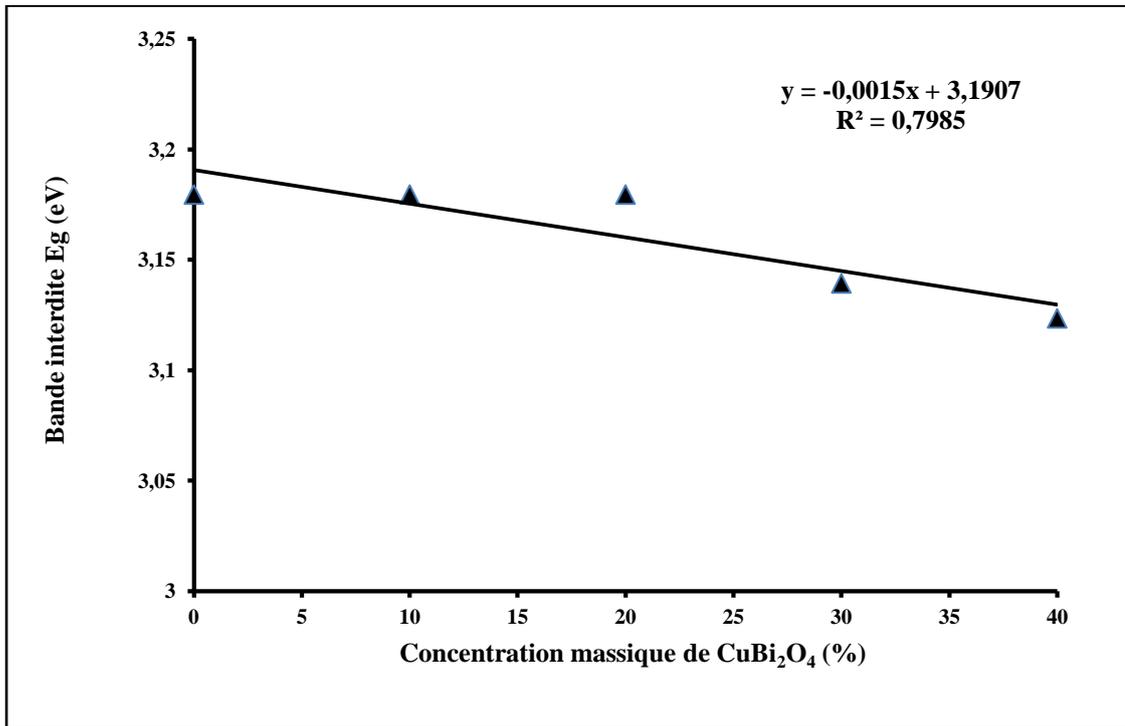


Figure IV.20: Evolution de la bande interdite des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$

en

fonction de la concentration massique $x\%$ de CuBi_2O_4 .

a. Série $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$

Les spectres d'absorption des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ avec $0 \leq x \leq 100\%$ sont représentés sur la figure IV.21. On peut voir une bande large dans le domaine d'ultraviolet est observée (~200–300 nm) avec un maximum localisé à 250 nm, attribué aux espèces Sn(IV). En effet, quelle que soit la concentration massique de CuBi_2O_4 choisie, l'intensité de

l'absorbance augmente dans le domaine visible, alors qu'elle accroît également pour $x=10-20\%$, puis elle diminue pour $x \geq 30\%$ dans la partie d'ultraviolet du spectre d'absorption.

CuBi_2O_4 qui absorbe la totalité du spectre UV-visible lorsqu'il est seul, joue un rôle prépondérant dans l'extension du spectre d'absorption de SnO_2 lorsqu'il est en jonction. Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO_2 présente des ruptures de la périodicité du réseau : les auteurs [18-20] s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO_2 , le rendant sous stœchiométrique en oxygène noté SnO_{2-x} .

D'après des études menées sur des monocristaux de SnO_2 , les lacunes d'oxygène sont majoritairement mono-ionisées à l'ambiance et doublement ionisées à plus haute température [21,22]. Ces lacunes d'oxygène sont associées avec des niveaux donneurs proches de la bande de conduction, la plus profonde étant associée à des lacunes doublement ionisées. La présence de ces défauts intrinsèques (SnO_{2-x}) induit une absorption de photons avec des énergies plus faibles que celles de la bande interdite de SnO_2 stœchiométrique. Par analogie avec les résultats sur les monocristaux, le décalage vers le rouge ainsi observé pour $x=5\%$ est principalement lié à des lacunes d'oxygène mono-ionisées [23].

VI.2.4.2.2 Détermination de la bande interdite

L'intersection de l'axe des abscisses $A=0$ avec la tangente à la partie linéaire des courbes expérimentales représentant l'évolution de (A) en fonction de (λ) (figure IV.21a-d) correspond donc à l'énergie du gap optique. L'évolution de la bande interdite des composés $x \text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x) \text{SnO}_2$ avec $0\% \leq x \leq 20\%$ est illustrée sur la figure IV.22. Ceci représente une variation linéaire de la droite avec un coefficient de régression très significatif ($R^2=0,8392$) pour lesquels le taux de lacunes d'oxygènes dépend de la concentration $x\%$ de CuBi_2O_4 . Les positions des seuils d'absorption et leurs bandes interdites correspondantes aux différents transferts de charges orbitales de SnO_2 dans les composés $x \text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x) \text{SnO}_2$ avec $0\% \leq x \leq 20\%$ sont reportées dans le Tableau IV.15.

Chun-Ming et al. [24] ont déjà rapporté l'effet de rétrécissement de bande interdite des nanoparticules SnO_2 dopés. Cependant, il n'existe aucun éclaircissement de ce phénomène. Une transition directe-indirecte ont été proposé par Rakhshani et al. [25]. Afin d'expliquer l'effet de réduction de bande interdite, de nombreux groupes ont suggéré que l'effet d'alliage du composé parent avec quelques phases d'impuretés peut être le principale responsable de la

diminution de bande interdite [26,27]. Chun-Ming et al. [24] n'excluent pas la possibilité de formation des phases SnO_{2-x} dans les composés SnO_2 dopés en Ni par rapport au SnO_2 pur. Donc, nous concevons que pour $x > 5\%$ en CuBi_2O_4 (figure IV.21c-d), l'effet d'alliage SnO_2 - SnO_{2-x} peut être responsable de rétrécissement de bande interdite. Par ailleurs, une baisse de la bande interdite est révélée pour $x \leq 5\%$ en CuBi_2O_4 (figure IV.21a-b), ce qui peut traduire la formation des sous-bandes à l'intérieur de la bande interdite et sont localisées à des niveaux proches de la bande de conduction. Ces deux bandes (sous-bandes et la bande de conduction) sont fusionnées pour former une bande continue, ce qui constitue des pièges au transfert de charge et par conséquent une séparation des charges efficace [28].

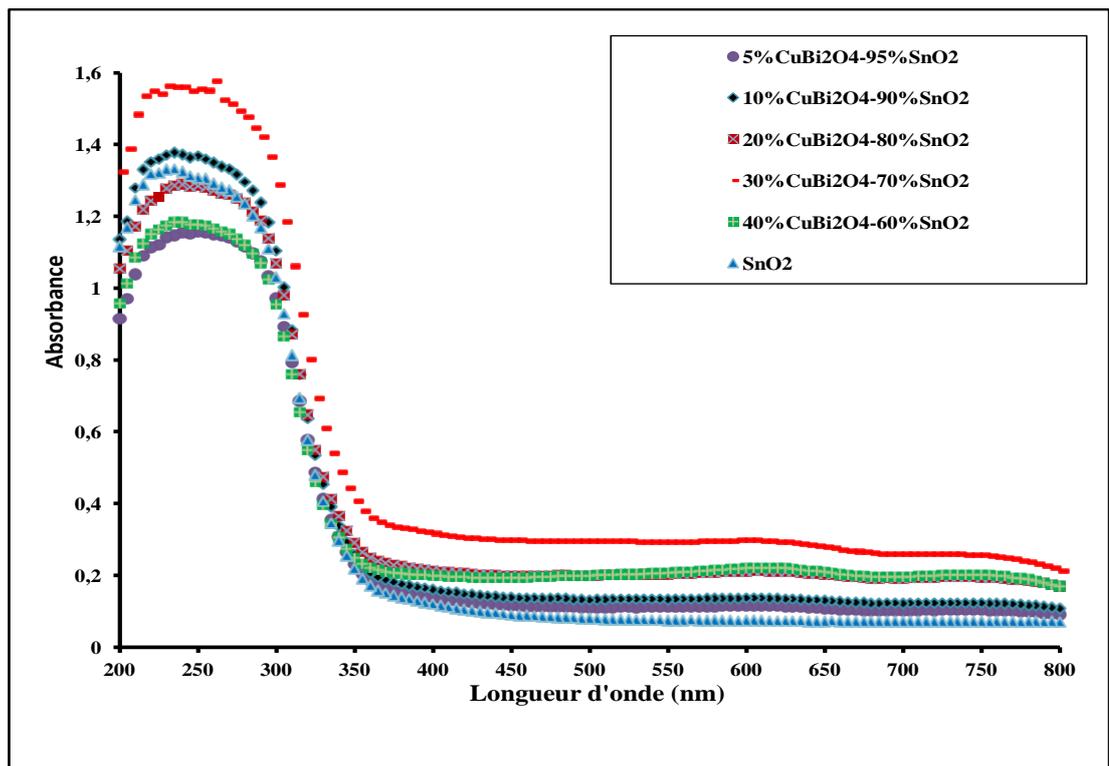
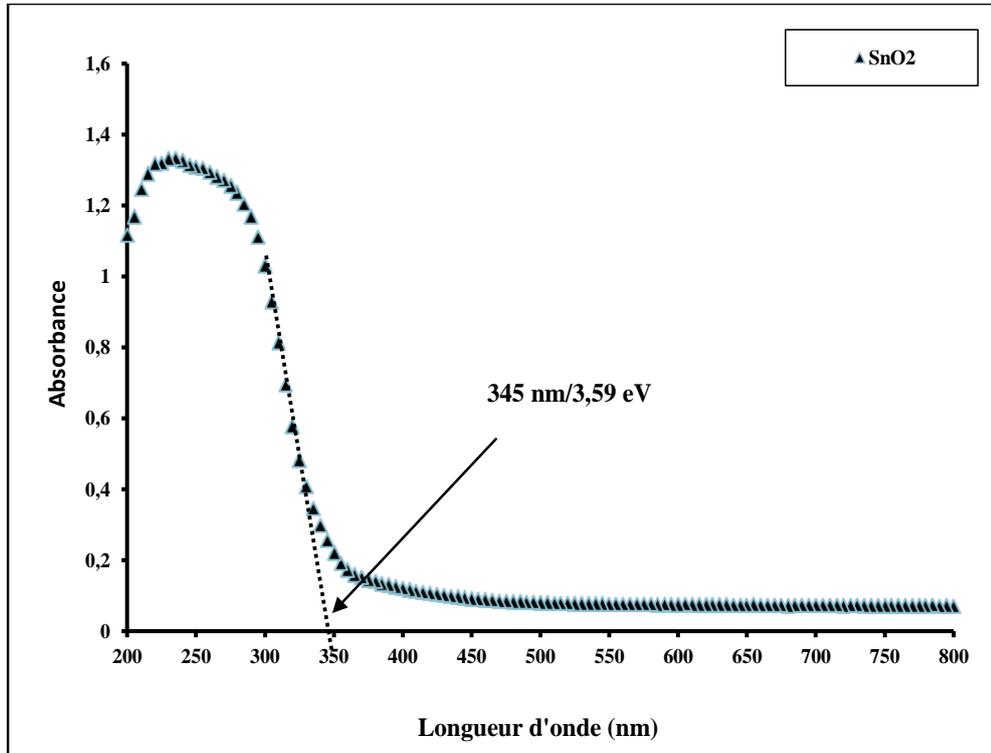
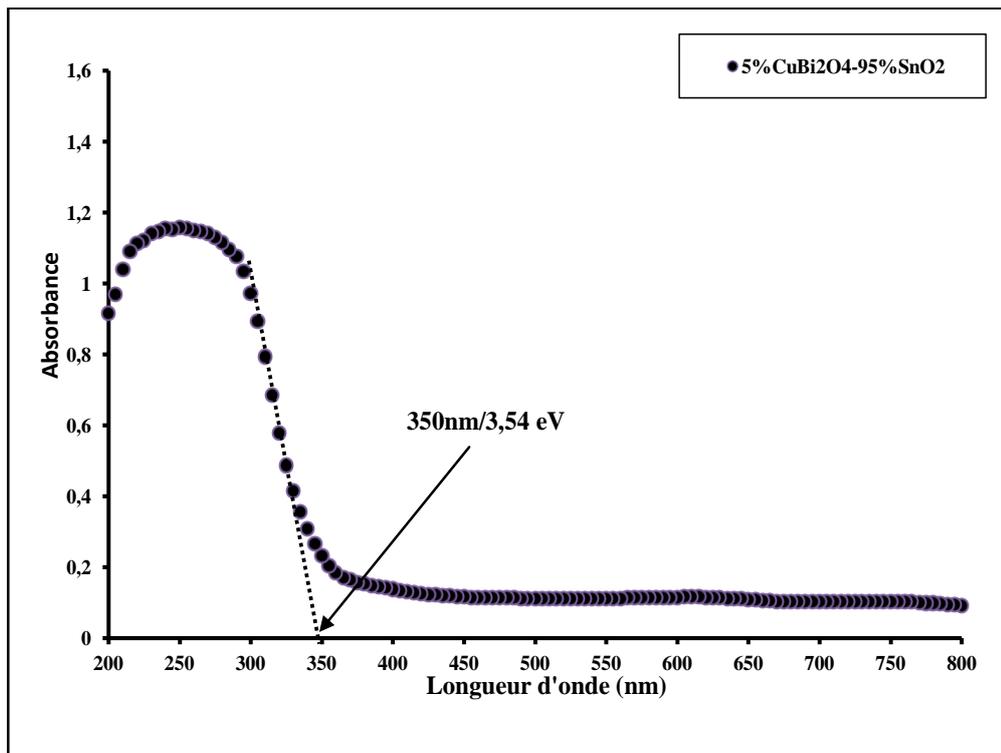


Figure IV.21: Spectres UV-visible des composés $x \text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x) \text{SnO}_2$ avec $0\% \leq x \leq 40\%$.

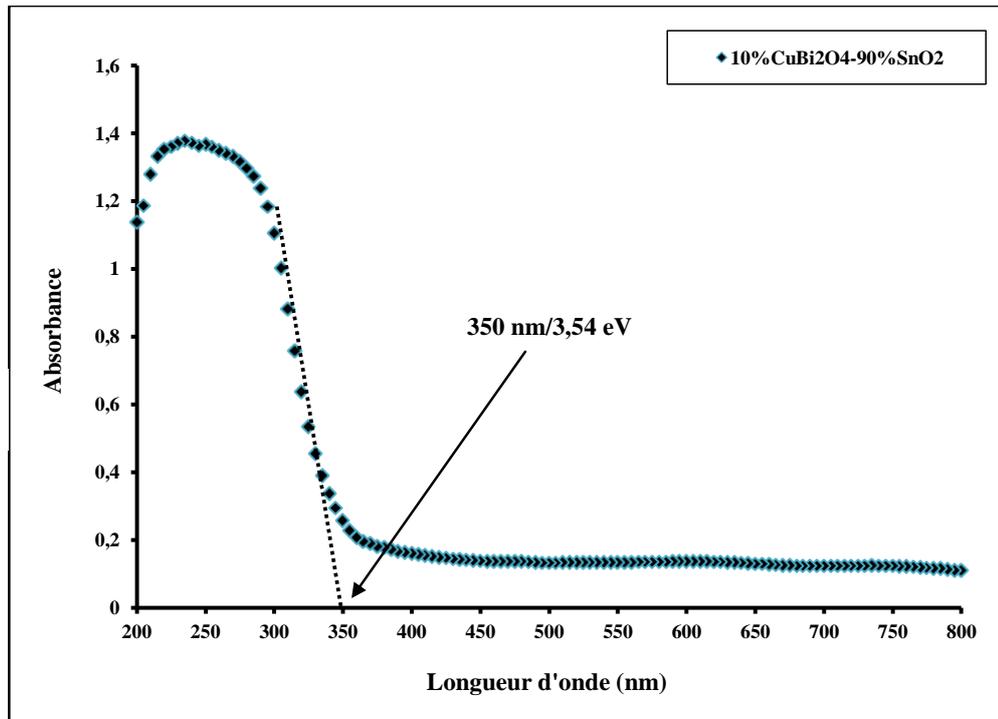
(a)



(b)



(c)



(d)

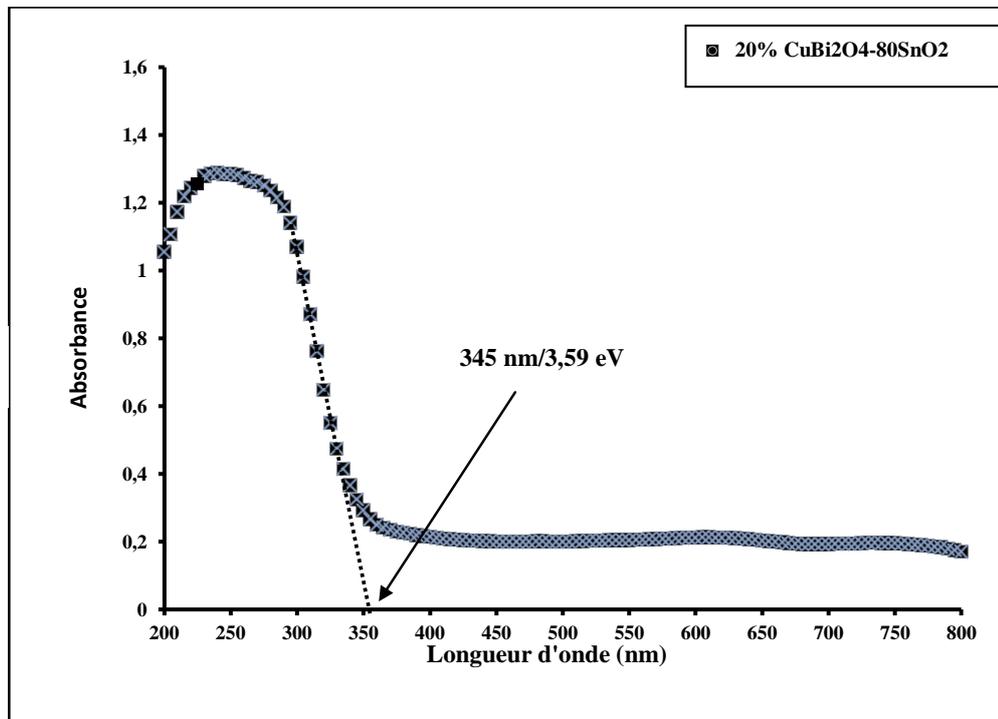


Figure IV.22: Extrapolation à zéro des courbes expérimentales représentant l'évolution de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) pour les composés x CuBi₂O₄/(1- x) SnO₂ avec $x=0\%$ (a), $x=5\%$ (b), $x=10\%$ (c) et $x=20\%$ (d).

Tableau IV.16 : Les données expérimentales des spectres d'absorption (seuil d'absorption et bande interdite des composés $x \text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x) \text{SnO}_2$ avec $0\% \leq x \leq 20\%$ et celles trouvées dans la littérature.

Concentration massique en CuBi_2O_4 x (%)	Transfert de charge orbitaire $2p^6 (\text{O}) \rightarrow 4d (\text{Sn})$		
	Seuil d'absorption λ (nm)	Bande interdite E_g (eV)	Référence
0	345	3,59	3,5 - 4,1 eV [29-35].
05	350	3,54	
10	350	3,54	
20	355	3,49	

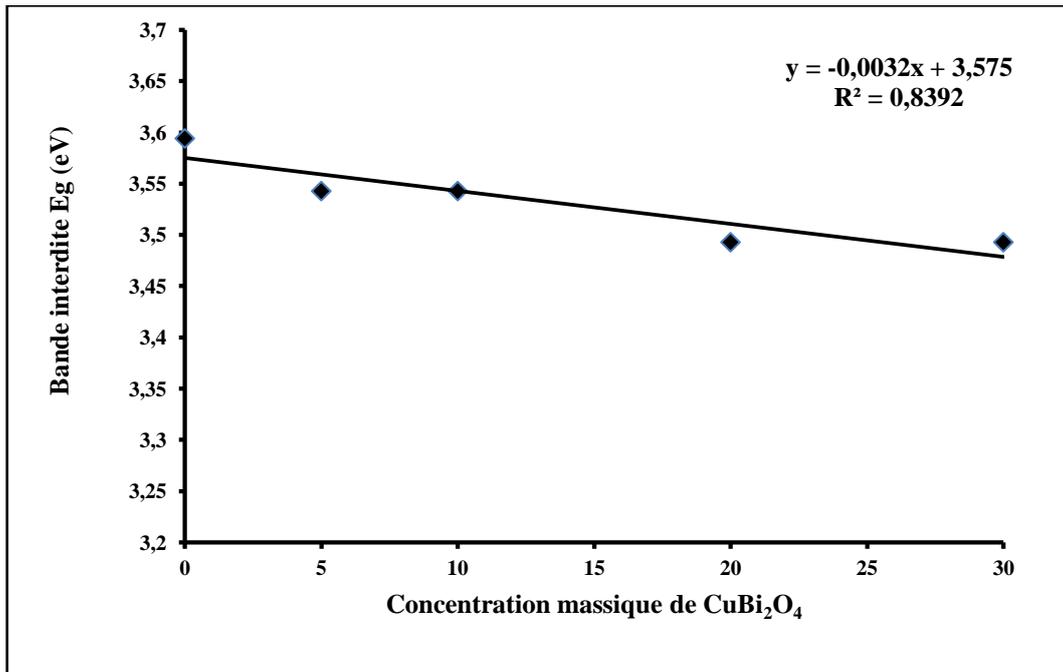


Figure IV.23: Evolution de la bande interdite de la série d'oxydes mixtes $x \text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x) \text{SnO}_2$ avec $0\% \leq x \leq 20\%$.

IV.2.3.2.3 Microscope électronique à balayage

a. Série $\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$

Les microphotographies MEB des particules $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ avec $0 \leq x \leq 50\%$ sont présentées sur la figure IV.24. La morphologie générale de l'ensemble des composés reste pratiquement inchangée quel que soit la concentration $x\%$, une morphologie caractéristique des mélanges réalisés par co-broyage des poudres à l'état solide. Elles mettent en évidence des particules de taille de l'ordre de centaines de nanomètres tapissant la

surface. Elles sont également beaucoup moins homogènes en taille et en forme que les échantillons précurseurs. Une dispersion relativement bonne des particules de CuBi_2O_4 au sein de la matrice CeO_2 est observée pour $x= 30\text{-}40\%$, alors que l'agrégation des particules est le comportement le plus remarquable pour $x > 40\%$ [3-5, 36]. Ces observations révèlent l'impact sensible des particules CuBi_2O_4 sur la morphologie de la matrice hôte CeO_2 dans les composés préparés.

a. Série $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$

Les figures IV.25 et IV.26 illustrent les clichés MEB des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ avec $0 \leq x \leq 7\%$ et $10 \leq x \leq 15\%$ respectivement. Celles-ci montrent aspect morphologique quasiment identique pour tous les composés. Elles se composent de particules et d'agrégats résultant de la dégradation des particules initiales au cours du co-broyage mis en œuvre. Mais, contrairement à la poudre à $x= 7\%$ qui présente un aspect homogène de particules et une bonne dispersion de CuBi_2O_4 au sein de la matrice SnO_2 , alors que celles correspondantes aux composés $5\% < x$ et $5\% < x < 15\%$, la présence des agrégats des particules est le phénomène prépondérant.

IV.2.3.3 Influence de l'irradiation UVA et du photocatalyseur

L'étude d'activité photocatalytique des différentes séries d'oxydes mixtes, élaborés selon la méthode décrite dans le paragraphe IV.2.2 et exhaustivement caractérisés dans le paragraphe IV.2.3.2, ont été réalisées vis-à-vis de l'élimination dans le milieu aqueux de RC. Nous avons effectué trois types de tests de performances photocatalytiques préliminaires en l'occurrence, la photolyse, l'adsorption et la photocatalyse sur les séries d'oxydes $30\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/70\% \text{CeO}_2$ et $5\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/95\% \text{SnO}_2$ respectivement.

Tableaux IV.17 et IV.17 présentent l'évolution des activités d'adsorption et photocatalytique des composés CuBi_2O_4 , CeO_2 , SnO_2 , $30\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/70\% \text{CeO}_2$ et $5\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/95\% \text{SnO}_2$ vis-à-vis de RC en milieux aqueux. L'étude des activités d'adsorption et photocatalytique des oxydes CuBi_2O_4 , CeO_2 , SnO_2 vis-à-vis de RC on été exhaustivement décrite dans le paragraphe IV.1.4 (Tableau IV.8) [37,38]. Il est à remarquer également que les composés $30\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/70\% \text{CeO}_2$ et $5\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/95\% \text{SnO}_2$ manifestent presque des affinités d'adsorption de même ordre de grandeur mais qui restent relativement supérieures que celle correspondant aux oxydes CeO_2 et SnO_2 . En effet, l'équilibre d'adsorption/désorption est pratiquement achevé au bout de 30 min.

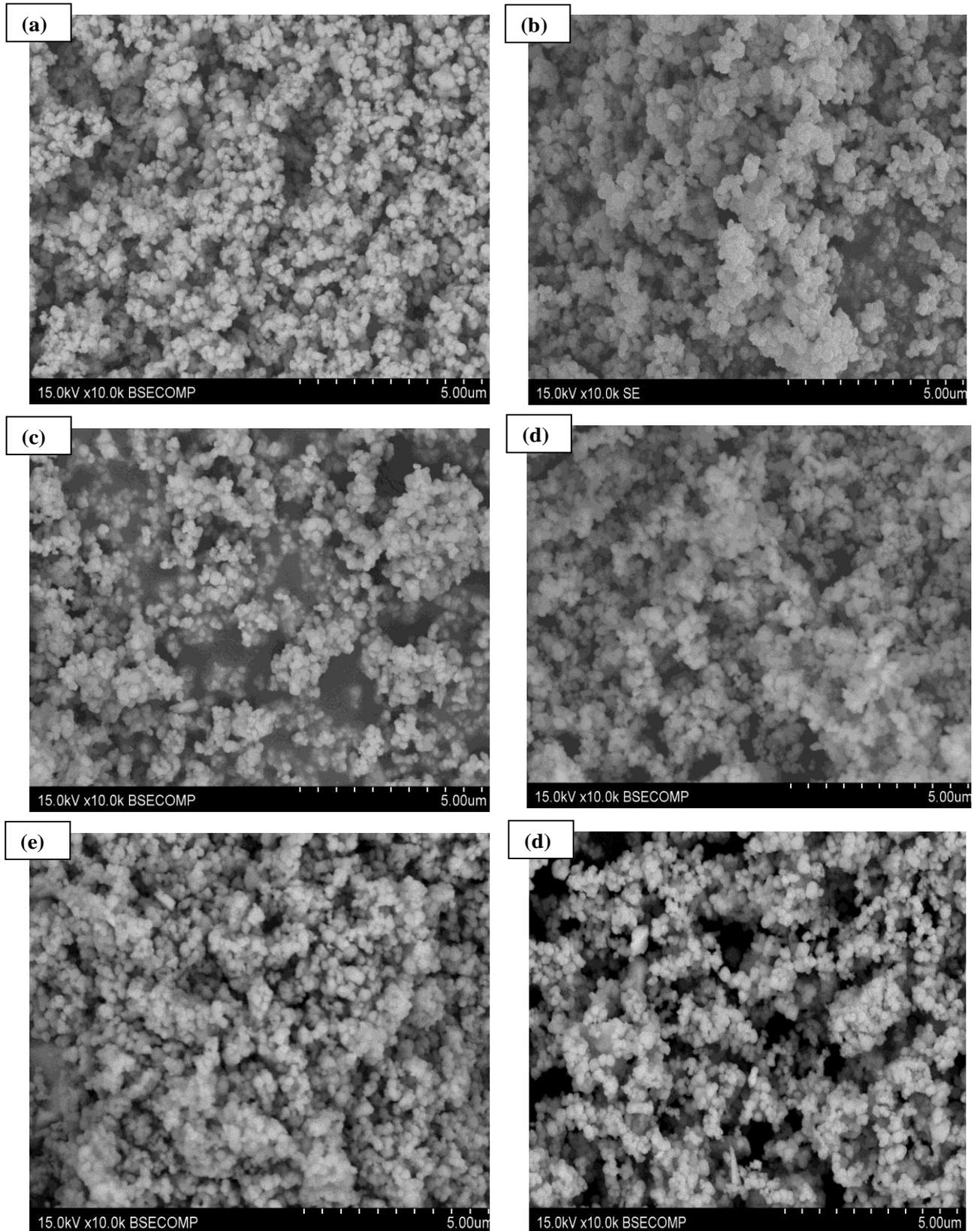


Figure IV.24: Microphotographie MEB pour la série d'oxydes mixtes $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$; (a) $x=0\%$; (b) $x=10\%$; (c) $x=20\%$; (d) $x=30\%$; (e) $x=40\%$ et (f) $x=50\%$.

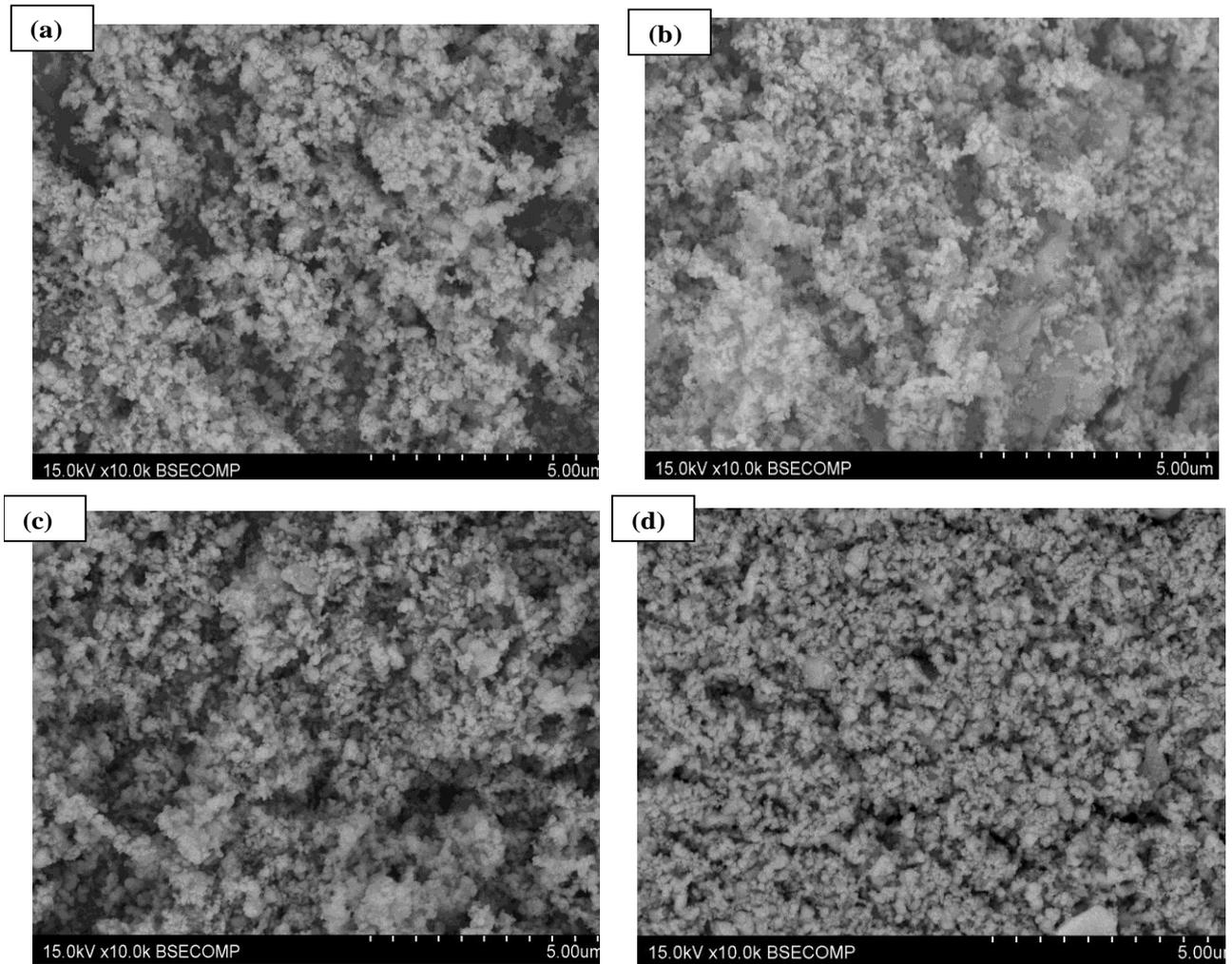


Figure IV.25: Microphotographie MEB pour les composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$: (a) $x=0\%$; (b) $x=3\%$; (c) $x=5\%$; (d) $x=7\%$.

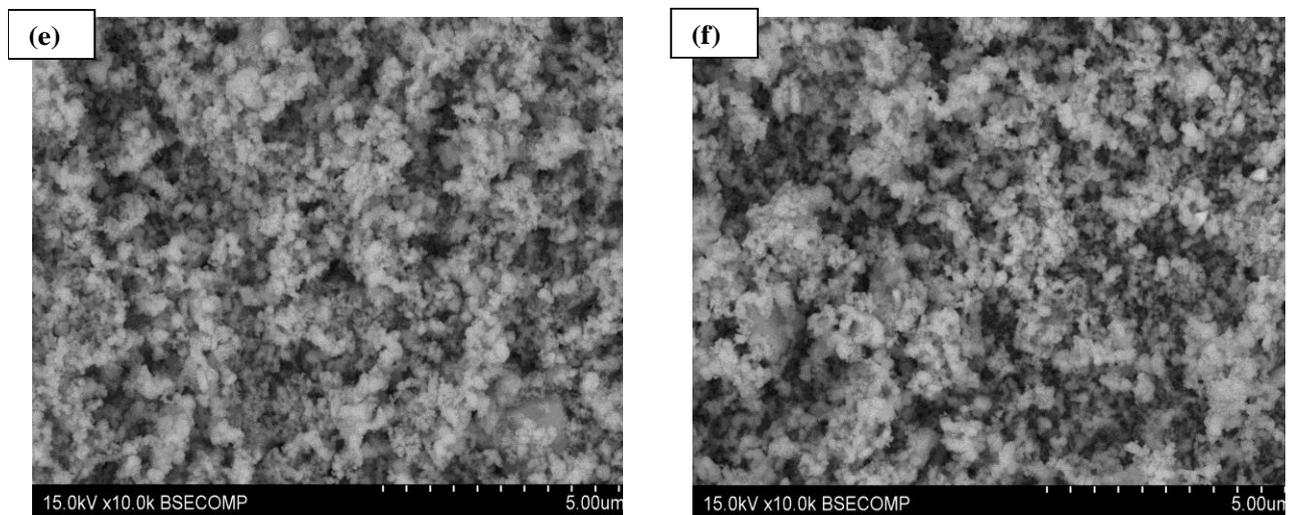


Figure IV.26: Microphotographie MEB pour les composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$: (e) $x=10\%$ (f) $x=15\%$.

Les figures IV.27 et IV.28 explicitent la variation temporelle de la concentration réduite de RC sous irradiation UVA en présence des composés 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ et 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂ respectivement. Il apparaît sur les figures IV.27 et IV.28 que la décroissance de la concentration réduite (C/C₀) de RC en fonction du temps d'irradiation présente une allure exponentielle. Nous remarquons que le composé 5%CuBi₂O₄/95% SnO₂ manifeste la plus faible activité puisqu'il est capable d'éliminer environ 58,06% de RC au bout d'environ 100min. En revanche, le composé 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ est le plus actif sous irradiation UVA vis-à-vis de RC vu qu'il permet la dégradation quasi complète de RC (95,06%) au bout d'environ 100 min, en bon accord avec les résultats de diffraction RX, paragraphe IV .2.3.2.1, et de l'UV-visible en mode de réflexion diffuse ; paragraphe IV.2.3.2.2. L'ensemble de ces résultats concorde parfaitement bien avec ceux reportés dans la littérature [3-5, 36].

IV.2.5.1 Modélisation de la cinétique de photodégradation

Le tracé des courbes d'évolution de Ln(C/C₀) en fonction du temps, dans le cas 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ et 5%CuBi₂O₄/95% SnO₂, est présenté respectivement dans les figures IV.29 et IV.30. La linéarité des courbes (ln C/C₀ =f(t)) suggère que la photodégradation est parfaitement décrite par le modèle cinétique pseudo-premier ordre (C=C₀.e^{-kt}). Les valeurs de la constante de vitesse k₁, du temps de demi-vie (t_{1/2}) et du coefficient de régressions R² (tableau IV.18) sont respectivement égales à 0,0176 min⁻¹, 52,15 min et 0,94 pour 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ et 0,052 min⁻¹, 13,34 min et 0,99 pour 5%CuBi₂O₄/95% SnO₂.

Tableau IV.17: Evolution de l'activité d'adsorption RC par les composés (CuBi₂O₄, CeO₂, SnO₂, 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ et 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂) en fonction du temps de contact ([Photocatalyseur] = 0,5g/L, [RC] = 20mg/L, pH= 7- 8, T=25°C et temps de contact =60min).

Systèmes	Temps de contact t (min)						
	0	10	20	30	40	50	60
	Activité d'adsorption η (%)						
RC/CuBi ₂ O ₄	0,00	8,31	13,42	13,42	13,42	13,10	5,43
RC/CeO ₂		6,95	24,32	10,04	23,55	20,08	31,66
RC/SnO ₂		6,39	10,15	6,77	6,77	15,79	19,55
RC/30%CuBi ₂ O ₄ -70%CeO ₂		1,48	5,56	5,19	17,78	18,89	17,78
RC/5%CuBi ₂ O ₄ -95%SnO ₂		6,39	10,15	6,77	31,95	15,79	19,55

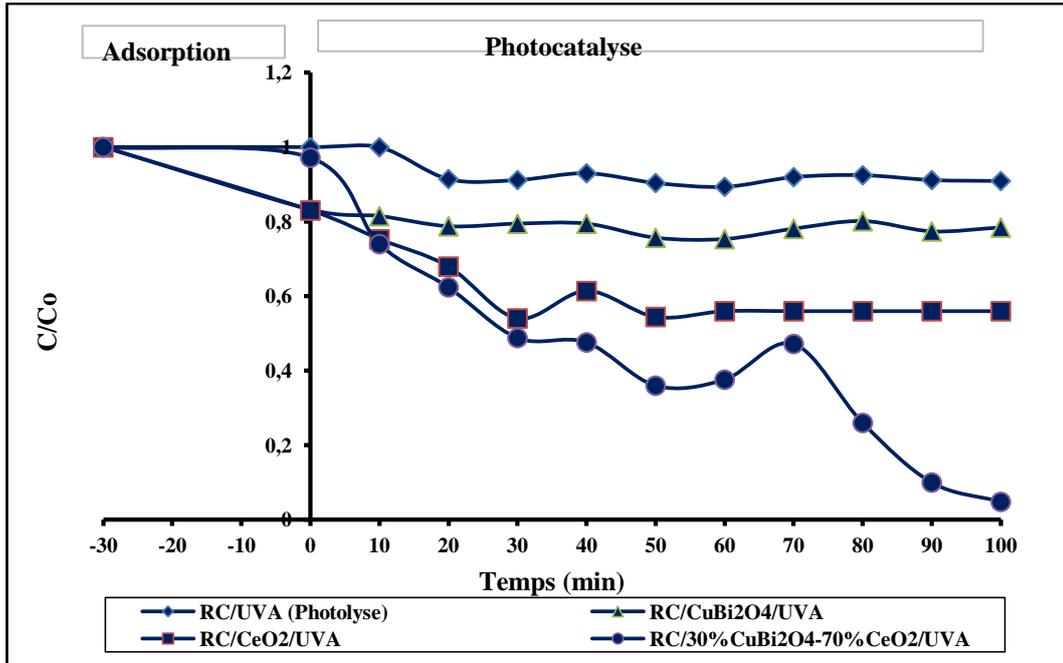


Figure IV.27: Cinétiques de dégradation photocatalytiques de RC dans le milieu aqueux par les composés CuBi_2O_4 , CeO_2 et $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$ ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

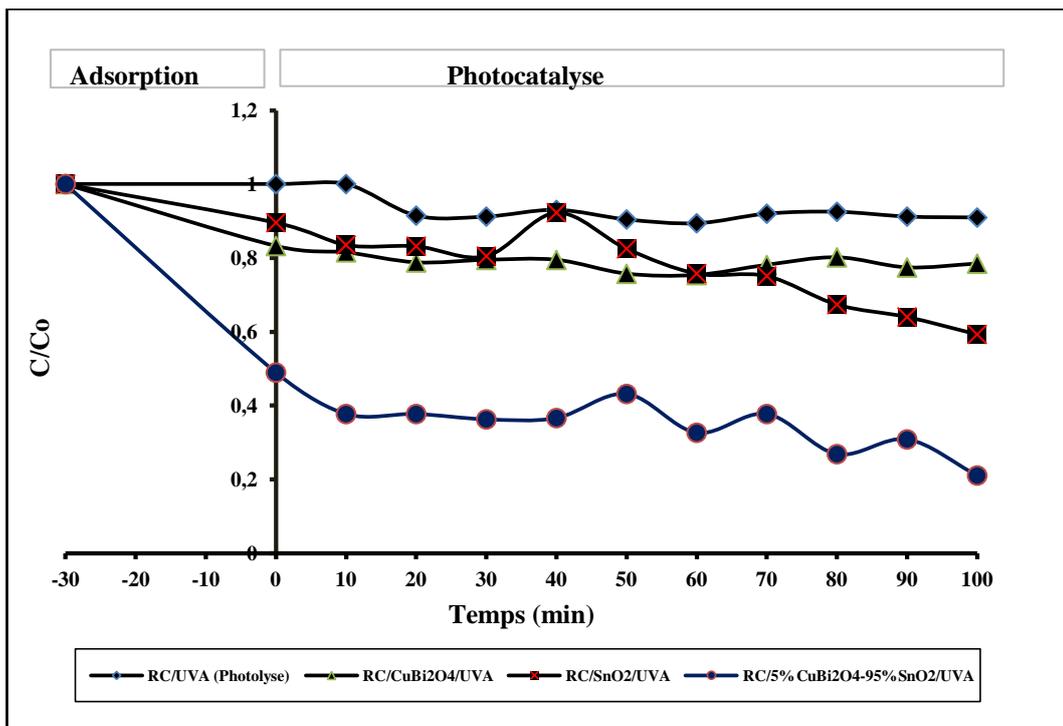


Figure IV.28: Cinétiques de dégradation photocatalytiques de RC dans le milieu aqueux par les composés CuBi_2O_4 , SnO_2 et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

Tableau IV.18: Paramètre cinétiques de la dégradation photocatalytique de RC dans le milieu aqueux par les composés CuBi_2O_4 , CeO_2 , SnO_2 , $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$ et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

Systèmes	η (%)	η' (%)	K_1 (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2 (%)
RC/UVA	-	3,13	-	-	-
RC/ CuBi_2O_4 /UVA	16,78	5,76	0,0002	3465,76	-
RC/ CeO_2 /UVA	8,17	14,92	0,0024	288,81	0,89
RC/ SnO_2 /UVA	2,919	25,62	0,0045	154,03	0,94
RC/ $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-70\%\text{CeO}_2$ /UVA	17,301	83,05	0,0176	52,15	0,94
RC/ $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-95\%\text{SnO}_2$ /UVA	31,382	58,06	0,052	13,34	0,99

η : Activité d'adsorption; η' : Activité photocatalytique; K_1 : Constante de vitesse ; $t_{1/2}$: Temps de demi-vie ; R^2 : Coefficient de régression.

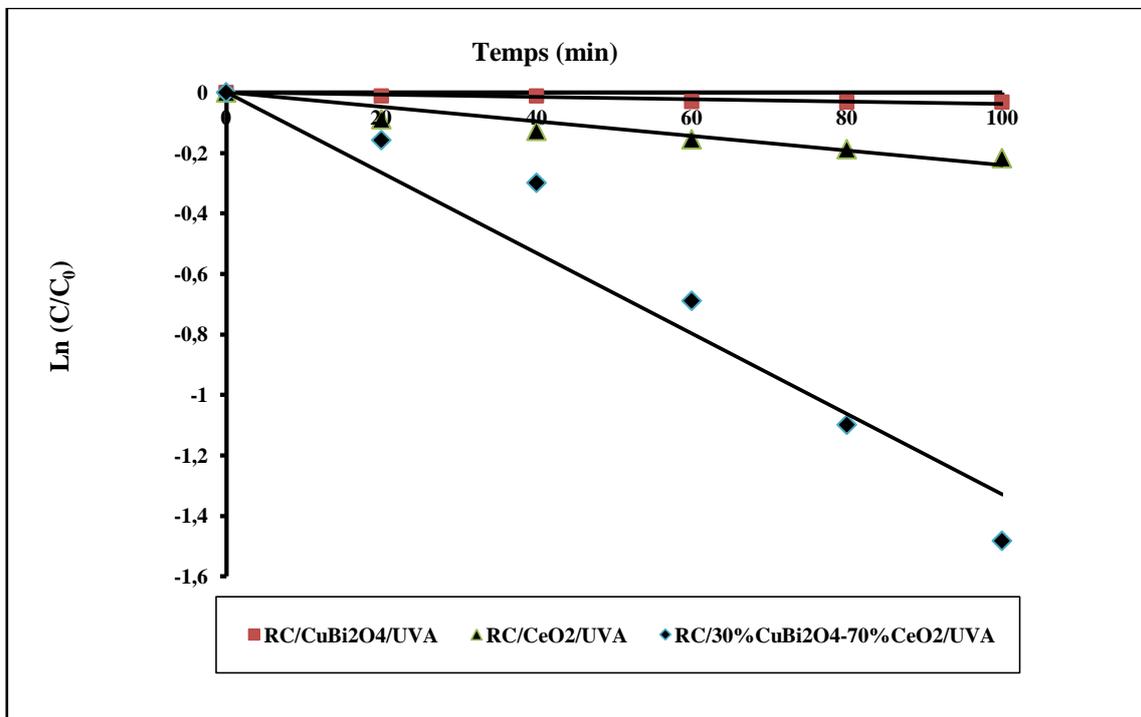


Figure IV.29 : Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la dégradation dans le milieu aqueux par les composés CuBi_2O_4 , CeO_2 et $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$ ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie =90j/ cm^2 et temps d'irradiation =100min).

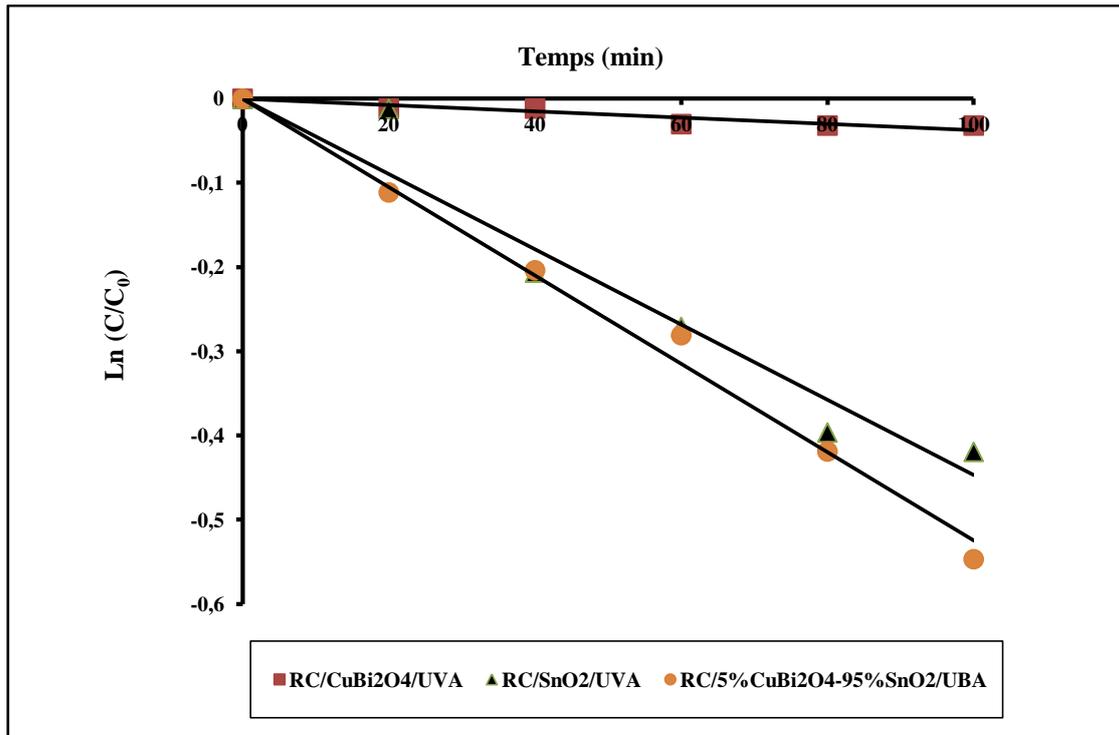


Figure IV.30 : Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la dégradation photocatalytique de RC en phase aqueuse par les composés CuBi₂O₄, SnO₂ et 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂ ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, λ_{\max} =365nm, énergie =90j/ cm² et temps d'irradiation =100min).

IV.2.3.4 Influence de la température de calcination sur la photoactivité des deux séries 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ et 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂.

IV.2.3.4.1 Introduction

L'un des paramètres dominants dans les procédés d'oxydation avancés tel que la photocatalyse hétérogène, est la température de calcination des oxydes photocatalyseurs. Nous présenterons dans un premier temps de cette partie la calcination de nos matériaux correspondants aux les composés 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ et 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂ présentant des conditions de photoactivité optimales vis-à-vis de RC en phase aqueuse. Le second temps concerne l'étude de l'évolution de performances photocatalytiques de nos matériaux sous l'effet de traitements thermiques. Cette étude, menée par spectroscopie UV-visible, spectroscopie UV-visible en mode de réflexion diffuse, diffraction des rayons X et microscope à balayage, a permis d'expliquer les mécanismes mis en jeu au sein des poudres d'oxydes mixtes.

IV.2.3.4 .2 Calcination des échantillons

La poudre de chaque système est soumise à des traitements thermiques successifs avec des broyages fins et intermédiaires pendant 20 min. La gamme des températures sélectionnées pour cette étude est de $T=25^{\circ}\text{C}$ à $T=650^{\circ}\text{C}$ avec une rampe de $T=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et pendant un temps de séjour considéré constant (3 heures) à l'intérieur du four. La figure IV.31 présente les rampes de montée et descente en température utilisée lors des différents traitements thermiques de nos échantillons.

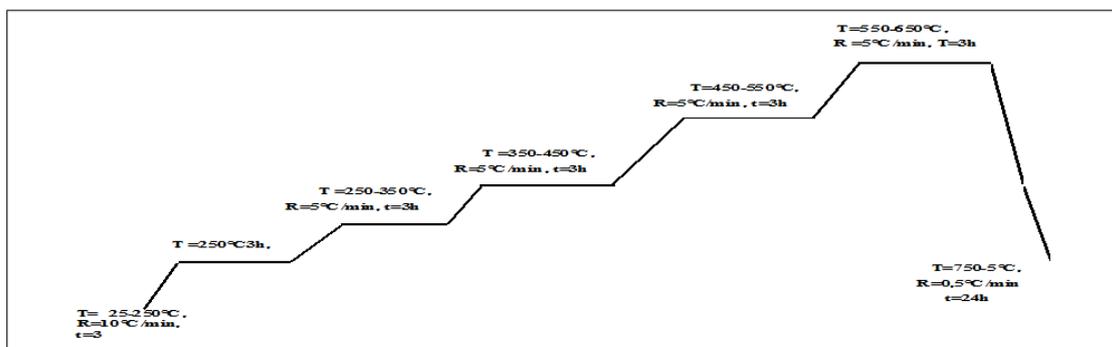


Figure IV.31 : Les rampes de montée et descente en température utilisée lors des différents traitements thermiques de nos échantillons.

IV.2.3.4 .3 Tests de performances photocatalytiques

L'étude de l'efficacité photocatalytique des composés $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$ et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ traités thermiquement dans l'intervalle de température $25^{\circ}\text{C} \leq T \leq 650^{\circ}\text{C}$, ont été réalisées sous irradiation UVA vis-à-vis de l'élimination dans le milieu aqueux de RC. L'évolution temporelle de la concentration réduite (C/C_0) en fonction de la température de calcination, dans le cas $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$ (figure IV.32, tableau IV.19) et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ (figure IV.35 et tableau IV.20), présente une allure exponentielle. Elle met en évidence la sensibilité du processus de la photocatalyse à la température de calcination et que les réactions photocatalytique sont régies par une cinétique de photodégradation rapide avec des maximums atteints au bout de 100 minutes sous irradiation d'UVA.

a. Série $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$

Une diminution significative de la photoactivité de 83,05% à 10,97% est observée lorsque la température passe de $T=25^{\circ}\text{C}$ à $T=350^{\circ}\text{C}$, puis elle s'améliore légèrement pour atteindre 20,92% à $T=650^{\circ}\text{C}$. La courbe de l'évolution de la photoactivité en fonction de la température de calcination possède un maximum à $T=25^{\circ}\text{C}$, visible sur le graphique de la figure IV.33. Ce minimum correspond à la plus grande amélioration de la photoactivité.

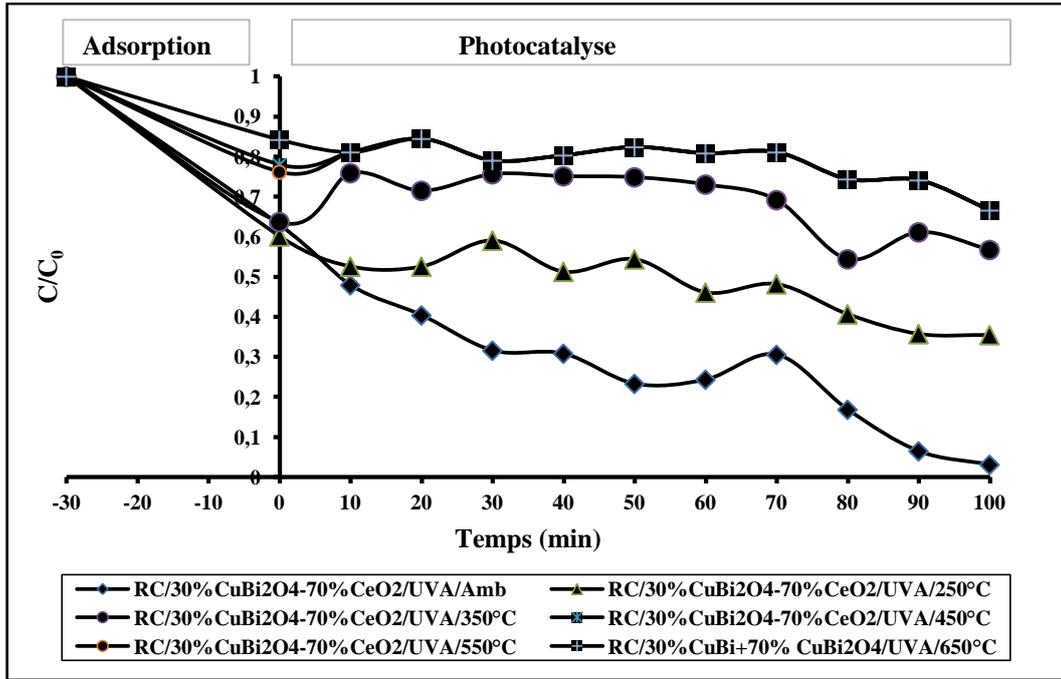


Figure IV.32: Cinétiques de dégradation photocatalytiques de RC dans le milieu aqueux en présence de 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ traité à différentes températures de calcination ([30%CuBi₂O₄/70%CeO₂]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, λ_{max}=365nm, énergie =90j/ cm² et temps d'irradiation =100min).

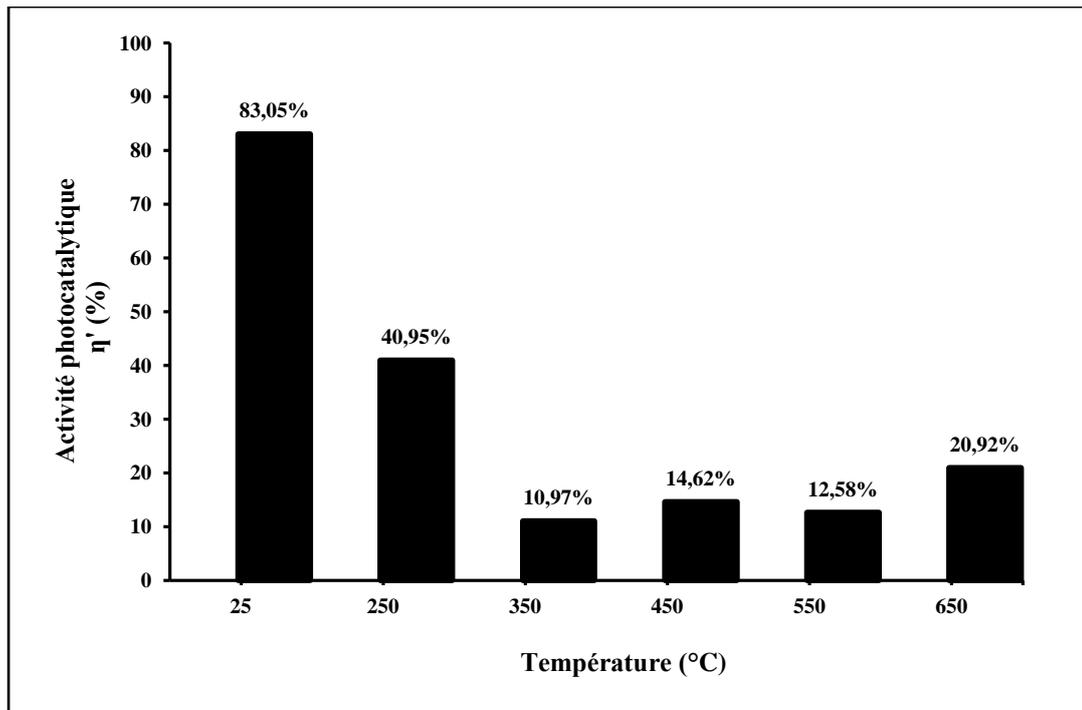


Figure IV.33: Evolution de l'activité photocatalytique de 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ traité à différentes températures de calcination ([30%CuBi₂O₄/70%CeO₂]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, λ_{max}=365nm, énergie =90j/ cm² et temps d'irradiation =100min).

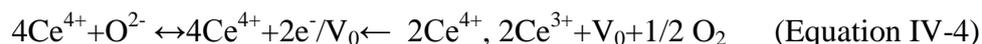
Tableau IV.19 : Les valeurs des activités d'adsorption et photocatalytique de RC dans le milieu aqueux en présence de 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ traité à différentes températures de calcination ([30%CuBi₂O₄/70%CeO₂]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, λ_{max}=365nm, énergie =90j/ cm² et temps d'irradiation =100min).

Température de calcination T (°C)	Activité d'adsorption η(%)	Activité photocatalytique η'(%)
25	17,301	83,05
250	4,13	40,95
350	16,33	10,97
450	4,44	14,62
550	4,85	12,58
650	0,62	20,92

En raison de ses propriétés redox, la mobilité de ses ions d'oxygène (O²⁻) même à des températures (T< 300°C) et son domaine de non-stœchiométrie, la cérine peut adopter l'état de valence +IV ([Xe] 4f⁰) pour l'oxyde CeO₂, mais également l'état de valence +III ([Xe] 4f¹) pour l'oxyde réduit CeO_{2-x} contenant des lacunes d'oxygène [39].

(i) Pour des températures 25°C ≤ T ≤ 250°C, on constate une forte diminution de la photoactivité

à partir de T=25°C. Cet effet s'explique par la présence de molécules O₂ adsorbées à la surface des joints de grains. Ces atomes d'oxygène piègent les électrons libres et créent une barrière de potentiel aux joints de grains. A la surface de chaque grain, une zone de déplétion est donc créée ce qui provoque une barrière de potentiel [40]. Cette barrière dite « de Schottky », réduit le transport électronique et par conséquent, provoque la diminution de l'activité photocatalytique. Ce phénomène est illustré par le schéma de la figure IV.34. L'oxydation des couches est interprétée par la réaction (Equation IV-4) suivante:



Le mécanisme de cette réaction est le suivant : la molécule de dioxygène O₂ vient s'adsorber à la surface de l'oxyde réduit CeO_{2-x}, puis après dissociation (grâce à l'électrophilie élevée d'oxygène) à la surface, l'atome d'oxygène diffuse dans la poudre en volume et comble les vacances d'oxygènes. Le remplissage d'une vacance d'oxygène capture deux électrons libres. Par conséquent, l'oxydation de l'oxyde en surface puis en volume provoque une diminution de la mobilité électronique [41].

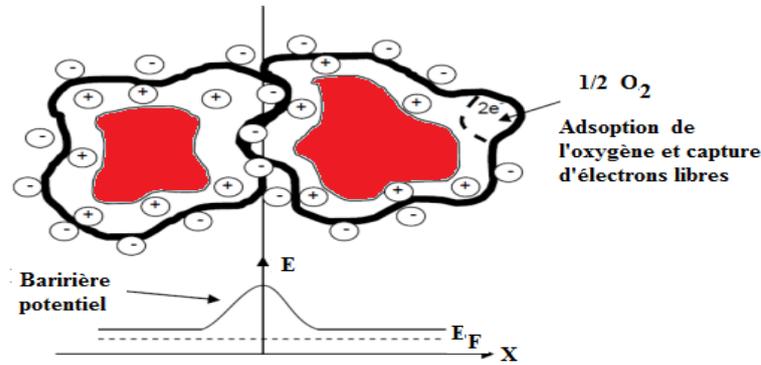


Figure IV.34 : Formation d'une barrière de Schottky au niveau des joints de grains due à l'oxydation des poudres.

(ii) En revanche, on note une augmentation progressive de la photoactivité pour des températures $350^{\circ}\text{C} \leq T \leq 650^{\circ}\text{C}$. Une explication peut être déduite de ces informations. Sous l'influence de la température, la CeO_2 peut être rendu non stœchiométrique par défaut d'oxygène (le passage, de l'état stœchiométrique CeO_2 à l'état réduit CeO_{2-x}). Ces états lacunaires oxygénés agissant comme de donneurs électroniques et sont par la suite à l'origine de cette amélioration de ses propriétés photocatalytiques [42].

b. Série 5% CuBi_2O_4 /95% SnO_2

Sur la courbe de l'évolution de l'activité photocatalytique en fonction de la température de calcination de 5% CuBi_2O_4 -95% SnO_2 (figure IV.36), un minimum de 24,00% est observé à $T=250^{\circ}\text{C}$, traduisant ainsi la plus faible photoactivité de 5% CuBi_2O_4 /95% SnO_2 sous irradiation UVA vis-à-vis de RC. Lorsque la température de calcination augmente, la photoactivité diminue jusqu'à atteindre un minimum à $T=350^{\circ}\text{C}$, puis elle augmente lentement au delà de $T=250^{\circ}\text{C}$. L'explication de la réorganisation des atomes (ou des vacances d'oxygène) dans le réseau est envisageable. Les principaux facteurs agissant sur la répartition de ces lacunes d'oxygènes sur la surface sensible de l'échantillon 5% CuBi_2O_4 -95% SnO_2 , à composante majoritaire de l'oxyde stannique, sont la température de la surface, les concentrations de O_2 et H_2O (relatif au nombre de molécules en contact avec la surface) et le flux gazeux en surface (relatif au nombre de collisions gaz/surface).

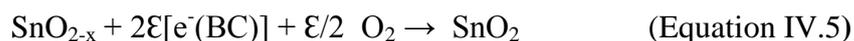
Le dioxyde d'étain présente deux types d'espèces labiles (désorbables thermiquement) de surface : (i) les espèces hydroxyles [43] et (ii) les espèces oxygènes [44]. Pour la surface du SnO_2 , les sites d'adsorptions sont des lacunes d'oxygène sur lesquels la molécule d'oxygène adsorbée viendra combler ces lacunes de surface. L'oxygène adsorbé se présente

généralement sous la forme de quatre espèces : O_2 , O_2^- , O^- ou O^{2-} , qui peuvent être respectivement désorbées à $80^\circ C$, $150^\circ C$, $560^\circ C$ et au dessus de $600^\circ C$ [45].

Pour la plupart des oxydes métalliques, les caractéristiques sont garanties à $20^\circ C$ pour les humidités relatives supérieures à 10%. La résistance de base et la sensibilité évoluent fortement en-dessous de cette valeur. L'humidité à la surface de l'oxyde peut se dissocier pour former des groupements hydroxyle OH^- . Ces groupes agissent comme des états donneurs conduisant à une diminution de la résistance de la couche. Yamazoe et al. [43,46] ont montré que la surface du SnO_2 adsorbe plus facilement l'eau que l'oxygène.

(i) Pour des températures $25^\circ C < T \leq 250^\circ C$, la surface du composé 5% $CuBi_2O_4/95\% SnO_2$ est majoritairement recouverte d'espèces d'oxygènes $O_{2(ads)}^-$ très active et mobiles qui agissent comme des accepteurs électroniques et les groupes hydroxyles $HO_{(ads)}^-$ liée à la surface des grains d'oxydes mixtes qui se comportent comme des états donneurs électroniques. Ces groupements $HO_{(ads)}^-$ ne commencent à se détacher de la surface qu'aux alentours de $T=250^\circ C$. En se détachant, elles laissent derrière des sites d'adsorption vacants, où l'adsorption d'oxygène s'effectue plus facilement sur la fraction de l'oxyde $CuBi_2O_4$ pour former des espèces actives telles qu' $O_{2(ads)}^-$ (plus probable) et $O_{(ads)}^-$. Un tel mécanisme, cependant n'est pas disponible sur la fraction de l'oxyde SnO_2 , où l'adsorption d'oxygène ne peut se produire que sur des surfaces réduite de l'oxyde.

L'adsorption des molécules d'oxygène piègent les électrons libres et créent une barrière de potentiel [47] aux joints de grains, ce qui induit la réduction de la mobilité électronique et par conséquent provoque la diminution de l'activité photocatalytique. A cette température ($T \leq 250^\circ C$), l'évolution de l'oxygène moléculaire pour former des lacunes d'oxygène est fortement inhibée, ce qui traduit la stabilité de la structure de SnO_2 dans le composé 5% $CuBi_2O_4/95\% SnO_2$. L'oxydation de la poudre de SnO_2 est interprétée par la réaction (Equation IV.5) [48].



La molécule de dioxygène vient s'adsorber à la surface de l'oxyde réduit, puis après dissociation à la surface, l'atome d'oxygène diffuse dans la poudre des oxydes et comble les vacances d'oxygènes. Le remplissage d'une vacance d'oxygène capture deux électrons libres. L'oxydation des oxydes provoque une diminution du transport électronique et par conséquent l'activité photocatalytique.

Les espèces présentes en surface vont se désorber ou se dissocier pour former des ions O_{ads}^- et des groupements hydroxyles $HO_{(ads)}^-$ adsorbés à la surface. La faible efficacité

photocatalytique enregistrée à $T=250^{\circ}\text{C}$, peut être à priori expliquée par ces deux raisonnements :

- ❖ les atomes d'étain ne sont pas tous liés à des anions d'oxygène dans le réseau SnO_2 , et il y a donc une accumulation locale de charge positive. Les atomes d'étain excédentaires ont la possibilité de se réarranger car la température correspond à celle de la fusion de l'étain pur est de $T=232^{\circ}\text{C}$ [49]. Les atomes d'étain diffusent dans le réseau de l'oxyde d'étain et forment une chaîne conductrice. Après cette réorganisation, il y a moins de défauts pouvant perturber la circulation des électrons libres, le transport électronique en est donc amélioré.
- ❖ Ce phénomène de réorganisation des atomes d'étain dans le réseau entre en compétition avec l'oxydation de l'oxyde. En effet, les groupements hydroxyles HO^- (_{ads}), en détachant de la surface aux alentours de $T=250^{\circ}\text{C}$, cèdent des électrons à la bande de conduction de SnO_2 , ce qui induit l'amélioration de ses propriétés électroniques. Les sites d'adsorption laissés vacants par le départ de ses groupes hydroxyles vont être réoccupés par les molécules d'oxygène. Ces atomes d'oxygène se dissocient et s'adsorbent sous forme atomique O^- (_{ads}), piègent les électrons libres et créent une barrière de potentiel aux joints de grains, ce qui réduit la mobilité électroniques et par conséquent provoque la diminution des propriétés photocatalytiques..

(ii) Pour des températures $T > 250^{\circ}\text{C}$, l'explication de l'évolution des vacances d'oxygène dans le réseau peut être envisagée pour la faible amélioration de l'efficacité photocatalytique observée pour la température $T=350^{\circ}$. La présence de défauts intrinsèques prédominants dans SnO_2 , le rendant sous stœchiométrique en oxygène noté SnO_{2-x} . Ces lacunes d'oxygène, sont associées avec des niveaux donneurs proches de la bande de conduction, agissent comme donneurs électronique.

(iii) $T=450^{\circ}\text{C}$, l'amélioration des activités observée encore est essentiellement due à l'élimination des groupements protonés fortement liées, sous forme d'ions hydroxydes OH^- du réseau, ce qui induit la formation simultanée d'ions O^{2-} et de lacunes d'oxygènes supplémentaires au sein du réseau. Ces états lacunaires oxygénés se comportent comme de donneurs électroniques, ce qui favorise l'amélioration de ses propriétés photocatalytiques.

(iv) $T=550^{\circ}\text{C}$, les propriétés de transport électronique sont également améliorées par la présence d'une partie de l'eau sous forme de groupements d'hydroxyle HO^- fortement liées [43].

Les résultats optimaux de la photoactivité, dans le cas de 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ et 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂, vis-à-vis de RC à T=25°C, ont été traités avec le modèle cinétique de pseudo premier ordre. Les courbes (LnC/C₀=f (t)) tracées sur la base des données expérimentales sont linéaires avec des coefficients de régression R² sont hautement significatifs, ce qui indique que les processus de photodégradation de RC dans le milieu aqueux en présence de 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ et 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂ à T=25°C sont bien corrélés avec le modèle cinétique pseudo premier ordre (C= C₀.e^{-kt}). Les paramètres cinétiques (constantes de vitesse k₁, temps de demi-vie (t_{1/2}) et les coefficients de régressions R²) sont récapitulés dans le tableau IV.21.

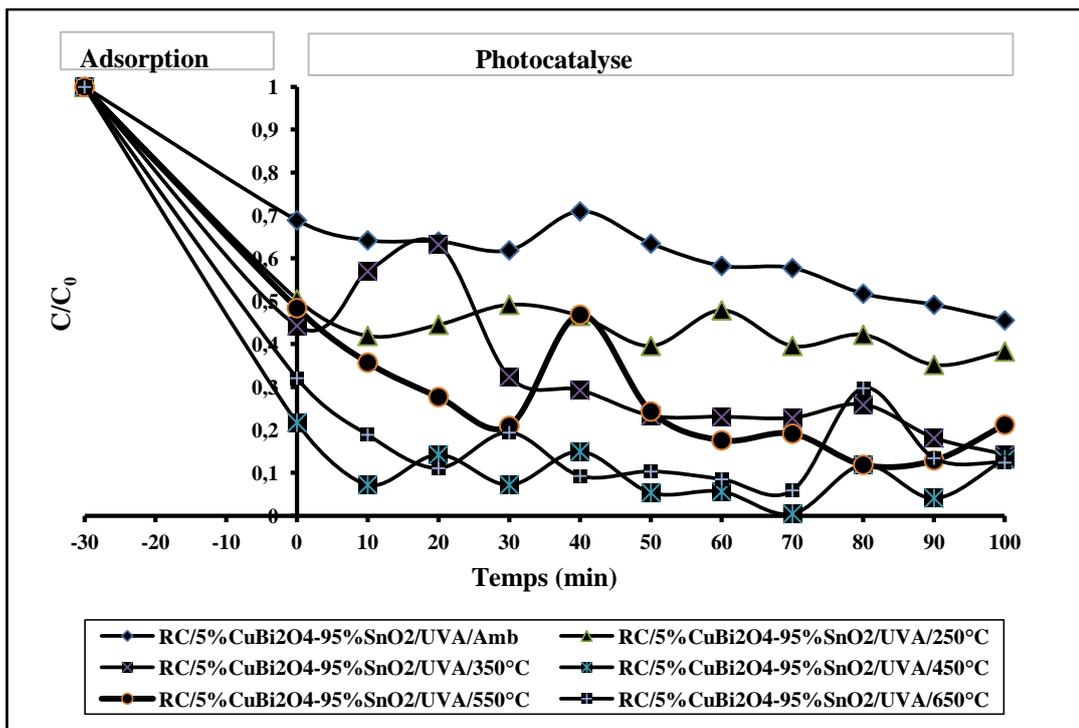


Figure IV.35: Cinétiques de dégradation photocatalytiques de RC dans le milieu aqueux en présence de 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂ traité à différentes températures de calcination ([5%CuBi₂O₄/95%SnO₂]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, λ_{max}=365nm, énergie =90j/ cm² et temps d'irradiation =100min).

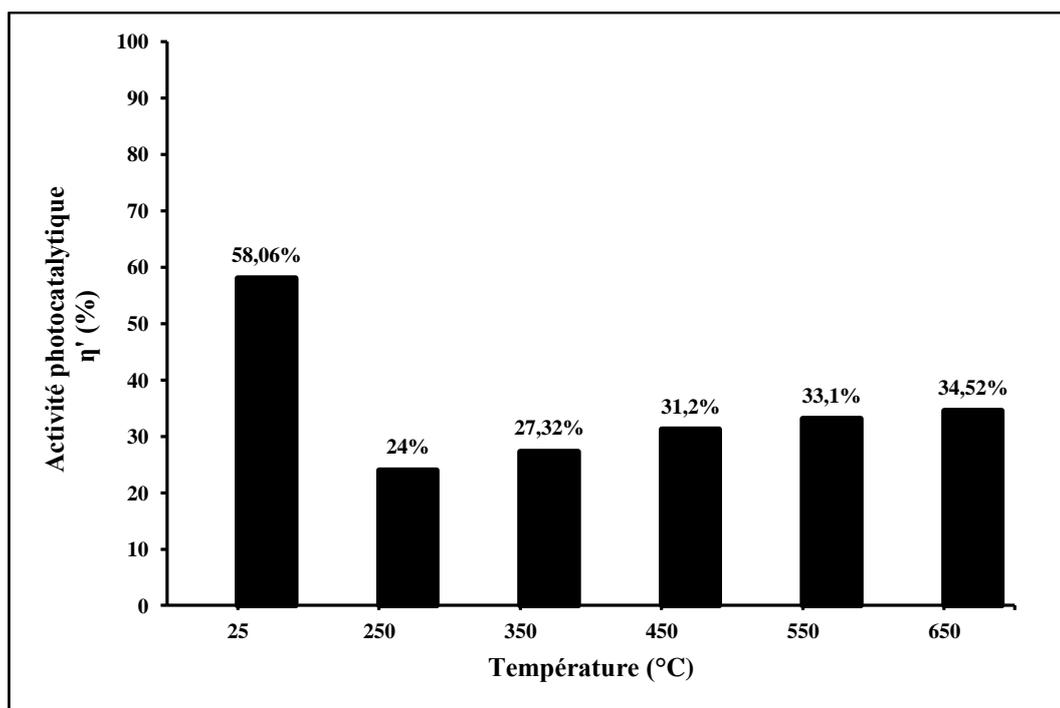


Figure IV.36: Evolution de l'activité photocatalytique de 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂ traité à différentes températures de calcination ([5%CuBi₂O₄/95%SnO₂]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8 T=25°C, λ_{max}=365nm, énergie =90j/cm² et temps d'irradiation =100min).

Tableau IV.20 : Les valeurs des activités d'adsorption et photocatalytique de RC dans le milieu aqueux en présence de 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂ traité à différentes températures de calcination ([5%CuBi₂O₄/95%SnO₂]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, λ_{max}=365nm, énergie =90j/cm² et temps d'irradiation =100min).

Température de calcination T (°C)	Activité d'adsorption η(%)	Activité photocatalytique η' (%)
25	31,38	58,06
250	48,95	24,00
350	9,06	27,32
450	56,92	31,20
550	37,04	33,10
650	45,37	34,52

Tableau IV.21: Paramètre cinétiques de dégradation photocatalytique de RC en présence de 30% CuBi₂O₄/70% CeO₂ et 5% CuBi₂O₄/95% SnO₂ à T=25°C ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=7-8, T=25°C, λ_{\max} =365nm, énergie =90j/ cm² et temps d'irradiation =100min).

Séries d'oxydes mixtes	η (%)	η' (%)	K_1 (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2 (%)
RC/30%CuBi ₂ O ₄ -70%CeO ₂ /UVA	17,30	83,05	0,0176	39,38	0,94
RC/5%CuBi ₂ O ₄ -95%SnO ₂ /UVA	31,38	58,06	0,052	13,34	0,99

η : Activité d'adsorption; η' : Activité photocatalytique; K_1 : Constante de vitesse ; $t_{1/2}$: Temps de demi-vie ; R^2 : Coefficient de régression.

IV.2.3.5 Caractérisation des échantillons traités

IV.2.3.5.1. Diffraction des rayons X

Il est évident que la température de traitement des mélanges d'oxydes est d'une importance primordiale sur la granulométrie des poudres et par la suite sur les autres propriétés fonctionnelles des séries d'oxydes mixtes élaborés, en particulier, sur les propriétés photocatalytiques. Afin de mettre en évidence cet effet, une étude par diffraction de rayons X sur poudre a été réalisée sur deux types de composés ; 30% CuBi₂O₄/70% CeO₂ et 5% CuBi₂O₄/95% SnO₂. La gamme des températures de calcination sélectionnées pour le traitement thermique des échantillons précurseur est entre T= 25 et T=650 °C/3h. Les diffractogrammes de rayons X sur poudres ont été enregistrés à température ambiante, dans un large domaine angulaire ($10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$), avec un pas de 0,02° et pour un temps de comptage de 20 s.

a. Série 30% CuBi₂O₄/70%CeO₂

Les diffractogrammes RX du composé 30% CuBi₂O₄/70%CeO₂ traité sous air statique à des températures comprises entre T=25°C et T=650 °C pendant 3h sont présentés sur la figure IV.37. Nous remarquons que toutes la majorité des raies de diffraction sont indexées selon la structure cubique de type fluorine avec le groupe d'espace Fm-3m conformément au fichier standard JCPDS 34-0394. La présence des raies supplémentaires relatives au CuBi₂O₄ (JCPDS file No. 42-0334) est prévisible étant donnée la méthode d'élaboration des mélanges d'oxydes par co-broyage de poudres utilisée. Aucune phase cristallisée supplémentaire n'est décelable sur les diffractogrammes ce qui témoigne de la pureté et la stabilité de l'échantillon précurseur dans la gamme des températures sélectionnées. Toutefois, il est important de noter que ces diffractogrammes RX semblent

montrer la présence d'une raie supplémentaires située à $2\theta = 30,73^\circ$ qui est due probablement à l'orientation préférentielle suivant le plan (002), liée à la préparation de l'échantillon.

On y observe peu de différence au niveau des diffractogrammes et que la gamme des températures choisies n'a pratiquement aucun effet sur le profil des diagrammes de diffraction. Pour mieux appréhender de l'effet de la température de calcination sur les propriétés structurales des poudres ainsi préparés, trois zooms de ces diffractogrammes ont été réalisés entre 27° et $31,5^\circ$ et entre $25,8^\circ$ et $34,5^\circ$ en 2θ pour $25^\circ\text{C} \leq T \leq 250^\circ\text{C}$ (figures IV.38 et IV.39) respectivement et entre 44° et 50° en 2θ pour $T \leq 550^\circ\text{C}$ (figures IV.40).

(i) Pour des températures $25^\circ\text{C} \leq T \leq 250^\circ\text{C}$, le profil des diagrammes de diffraction RX de ces poudres montre un faible élargissement de la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (111). Comme il a été décrit dans le chapitre précédent (paragraphe IV.2.3.2), l'élargissement des raies de diffraction résulte de plusieurs paramètres tels que la taille des cristallites et les micro-contraintes qui existent au sein du réseau aussi bien que des phénomènes d'hétérogénéité en composition [7]. Si l'on considère, en première approximation, que la composition est homogène et les paramètres de maille sont quasiment identiques dans toute la série d'oxydes $30\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/70\% \text{CeO}_2$, alors la largeur de la raie de diffraction (110) témoigne des tailles très réduites des nanocristallites [7], conséquence de l'augmentation du taux de micro-contraintes lié par exemple dans ce cas précis au taux de lacunes d'oxygène qui se manifestent sous forme d'ions Ce^{3+} dans le réseau de CeO_2 par une série des réactions de réduction. La réduction de la forme stœchiométrique CeO_2 vers sa forme réduite Ce_2O_3 provoque une augmentation de la fraction des ions Ce^{3+} . En effet, le rayon ionique de lacune d'oxygène ($r_V = 0,1164\text{nm}$) est supérieur que celui de l'ion Ce^{4+} ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,097\text{nm}$), ce qui conduit à la diminution de la taille des cristallites de CeO_2 dans le composé $30\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/70\% \text{CeO}_2$ [39, 50]. Ces observations sont corrélées par la présence des deux degrés d'oxydation Ce^{3+} et Ce^{4+} et la formation des lacunes d'oxygène [51,52]. Cet effet peut être aussi vraisemblablement expliqué par la déstabilisation de la phase cubique de la cérine aux basses températures plutôt que du rétrécissement effectif de cristallites [53]. Ces observations, nous permet de conclure que la calcination à $T \leq 250^\circ\text{C}$ conduit à la formation de cristallites plus petits, ce qui est a priori intéressant pour la photocatalyse. En outre, on y observe également une diminution relative de l'intensité des raies rend probablement compte de la diminution d'un ordre associé à la présence importante de la fraction Ce^{3+} .

(ii) Pour des températures $250 < T \leq 550^\circ\text{C}$, tous les diffractogrammes RX obtenus se ressemblent et que la température de calcination n'a aucune influence sur le profil des

diffractogrammes. Ces observations indiquent que les phases présentes sont thermiquement stables et conservées dans les mélanges d'oxydes.

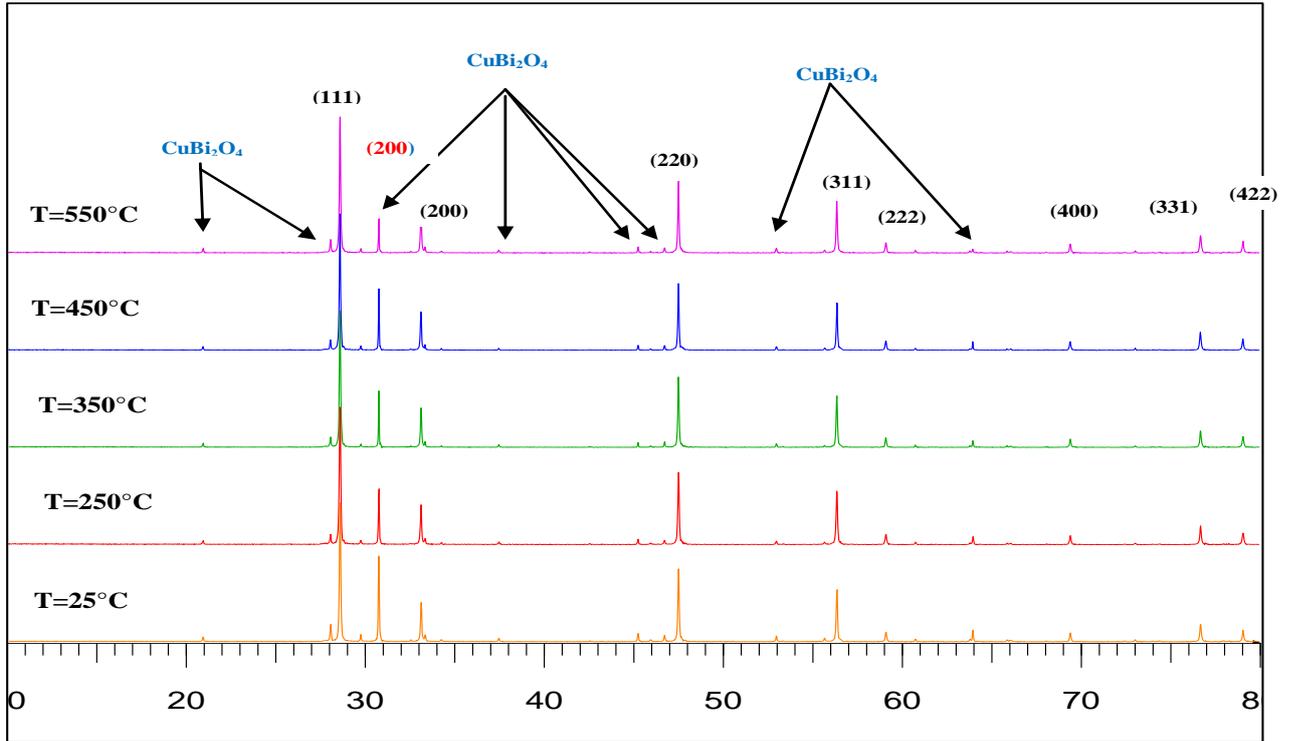


Figure IV.37: Diffractogrammes RX du composé 30% CuBi_2O_4 /70% CeO_2 traités à des températures comprises entre $T=25$ et $T=550$ °C.

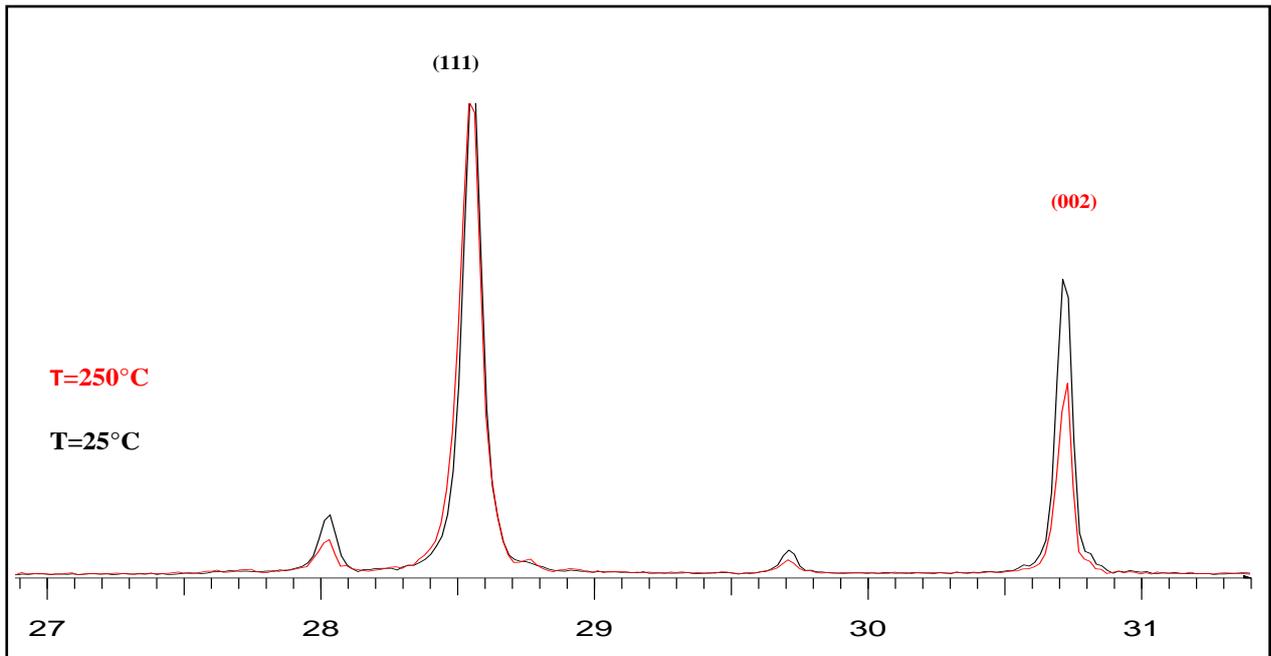


Figure IV.38: Diffractogrammes RX du composé 30% CuBi_2O_4 /70% CeO_2 traité à des températures comprises entre $T=25$ °C et $T=250$ °C dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre 27° à $31,5^\circ$.

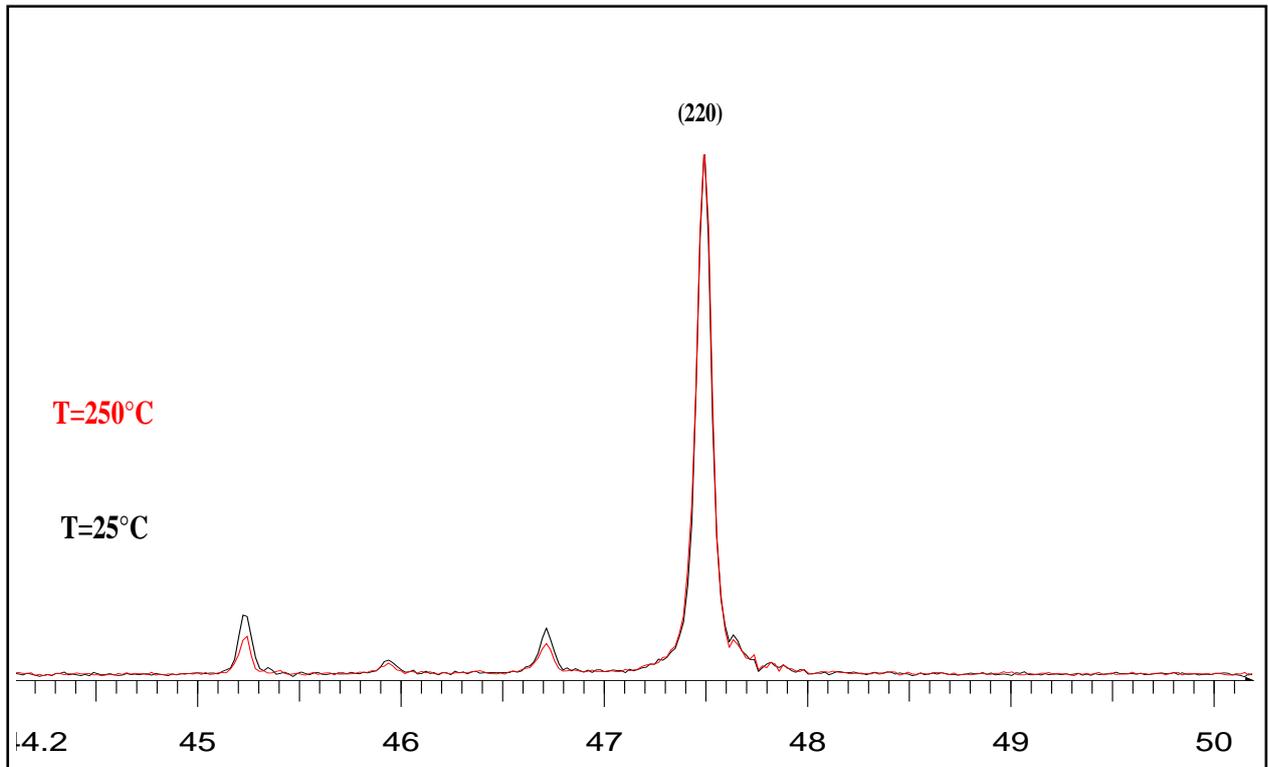


Figure IV.39: Diffractogrammes RX du composé 30% CuBi_2O_4 /70% CeO_2 traité à des températures comprises entre $T=25^\circ\text{C}$ et $T=250^\circ\text{C}$ dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre 44° à 50° .

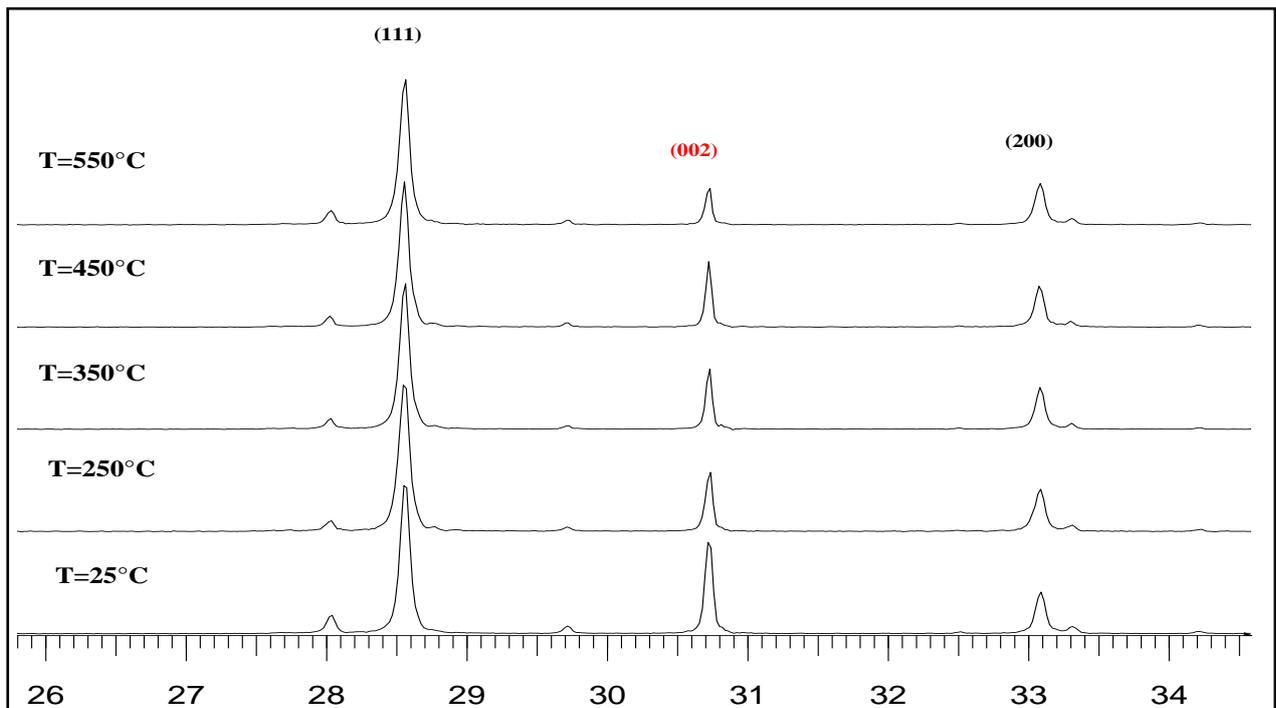


Figure IV.40: Diffractogrammes RX du composé 30% CuBi_2O_4 /70% CeO_2 traité à des températures comprises entre $T=25$ et $T=550^\circ\text{C}$ dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre $25,8^\circ$ à $34,5^\circ$.

b. Série 5% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$

Les diffractogrammes RX des composés 5% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ obtenues à des températures comprises entre $T=25^\circ\text{C}$ et $T=650^\circ\text{C}$ (figure IV.41) révèlent qu'en plus des raies caractéristiques de dioxyde d'étain quadratique conformément au fichier standard JCPDS file No. 41-1445, nous observons des raies qui caractérisent la structure de CuBi_2O_4 en phase tétragonale selon la fiche le fichier standard JCPDS file No. 42-0334. Il est important de noter qu'aucune raie de diffraction supplémentaire n'est décelable sur les diffractogrammes des rayons X dans la gamme des températures explorées et que les raies correspondantes aux impuretés sont quasiment disparues.

Pour mieux voir l'effet de la température de calcination sur la structure cristalline du composé 5% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ traité, des grossissements de $25,5$ à $27,5^\circ$, de $32,8^\circ$ à $35,5^\circ$ et de 50° à 55° en 2θ ont été effectués entre $T=25^\circ\text{C}$ et $T=250^\circ\text{C}$ (figures IV.42, IV.43 et IV.44) respectivement et de $25,5$ à $27,5^\circ$ entre $T=250^\circ\text{C}$ et $T=450^\circ\text{C}$ (figure IV.45).

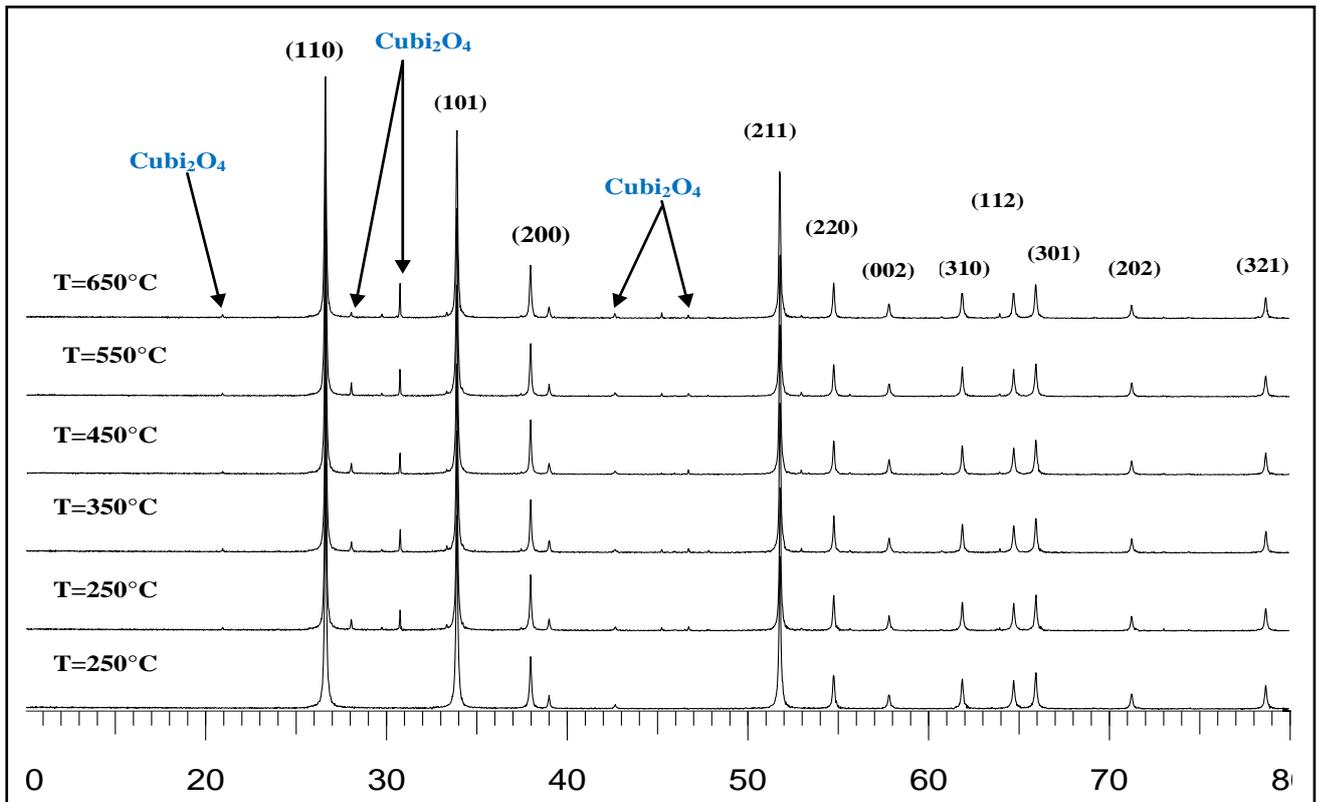


Figure IV.41 : Diffractogrammes RX du composé 5% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ traité sous air statique à des températures comprises entre $T=25^\circ\text{C}$ et $T=650^\circ\text{C}$.

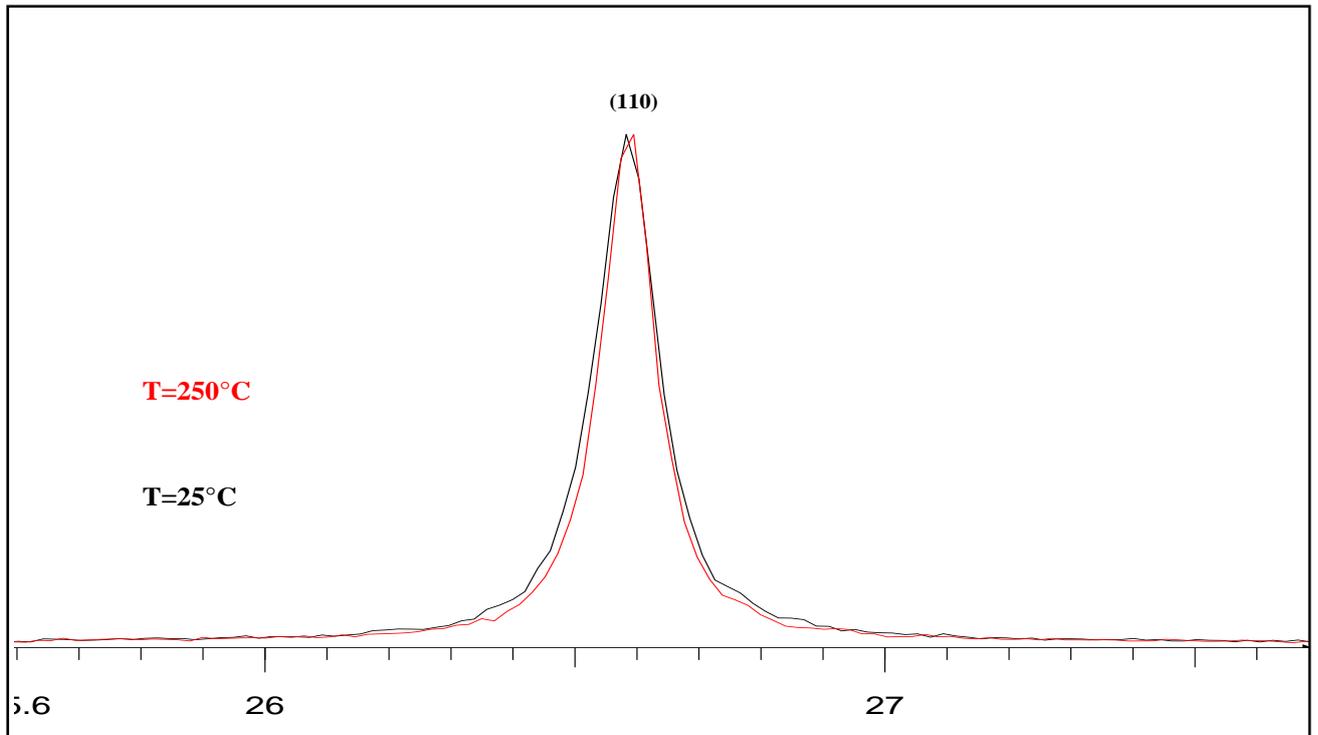


Figure IV.42 : Diffractogrammes RX du composé 5% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ traité sous air statique à des températures comprises entre $T=25^\circ\text{C}$ et $T=250^\circ\text{C}$ dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre $25,6^\circ$ et $27,7^\circ$.

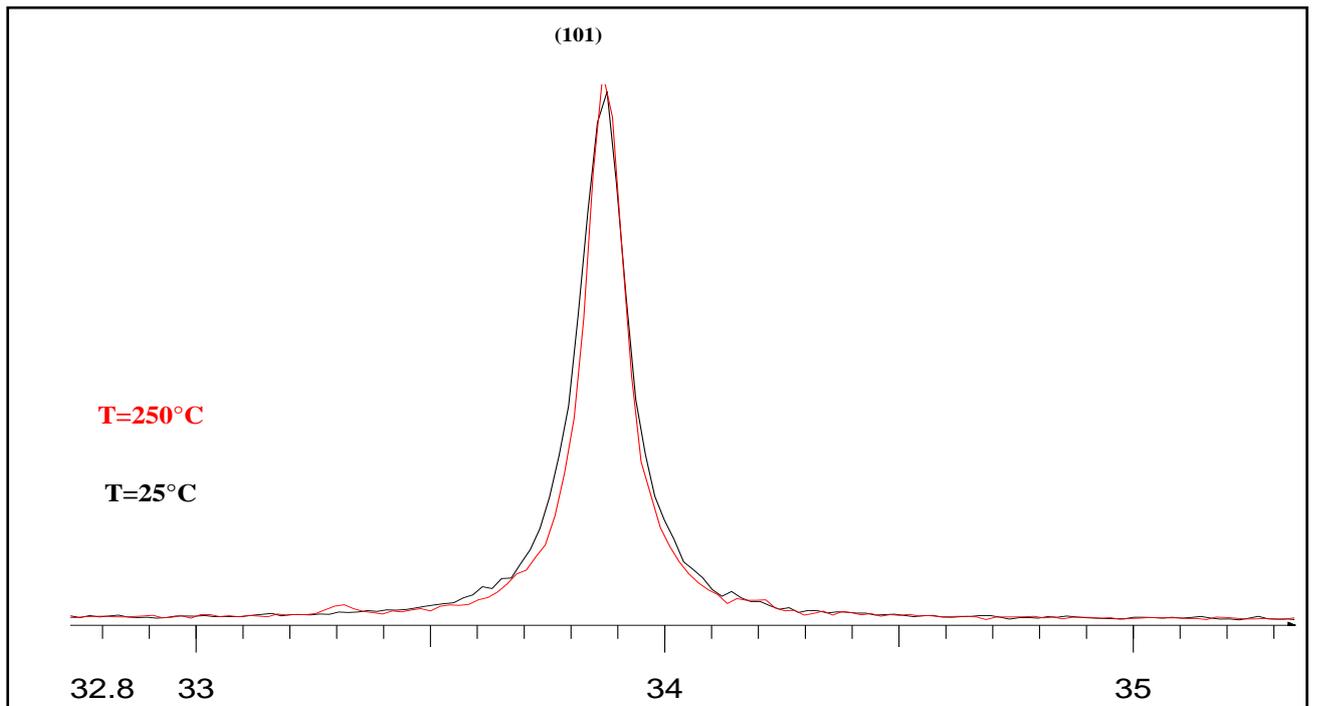


Figure IV.43 : Diffractogrammes RX du composé 5% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ traité sous air statique à des températures comprises entre $T=25^\circ\text{C}$ et $T=250^\circ\text{C}$ dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre $32,8^\circ$ et $35,5^\circ$.

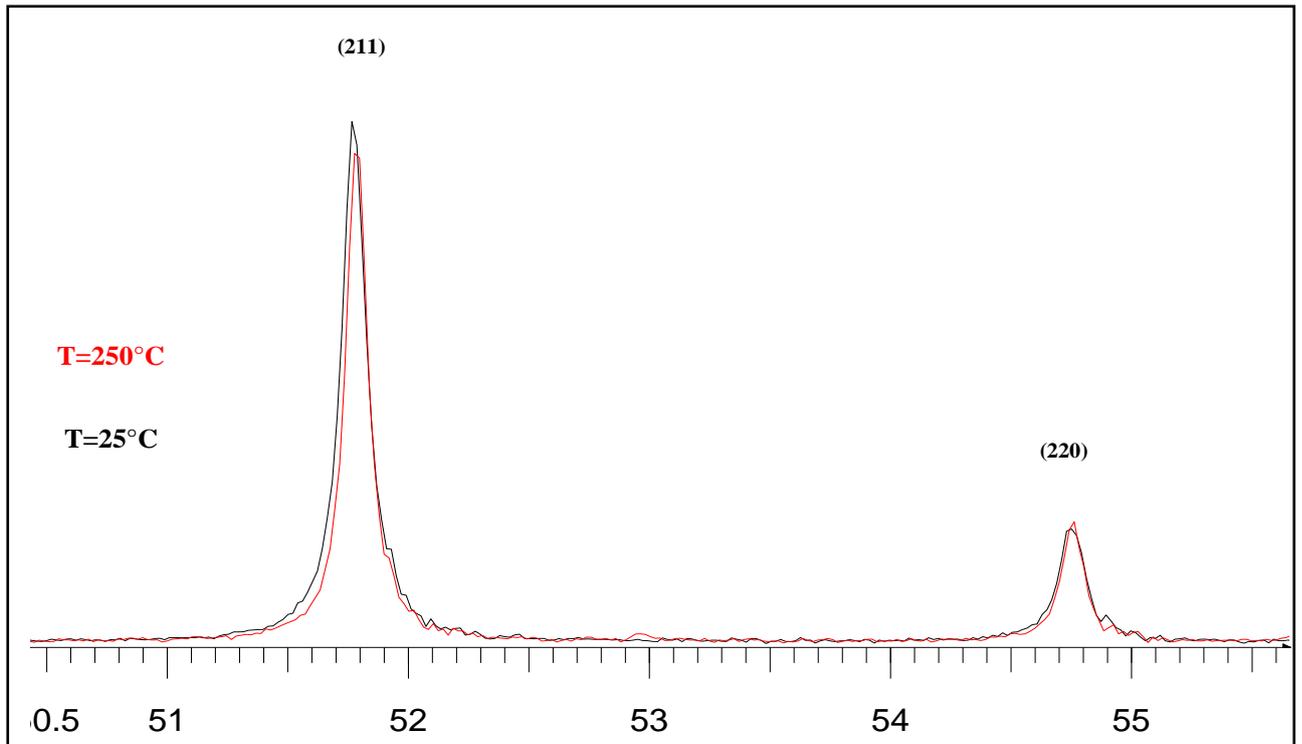


Figure IV.44 : Diffractogrammes RX du composé 5% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ traité sous air statique à des températures comprises entre $T=25^\circ\text{C}$ et $T=250^\circ\text{C}$ dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre 50° et 55° .

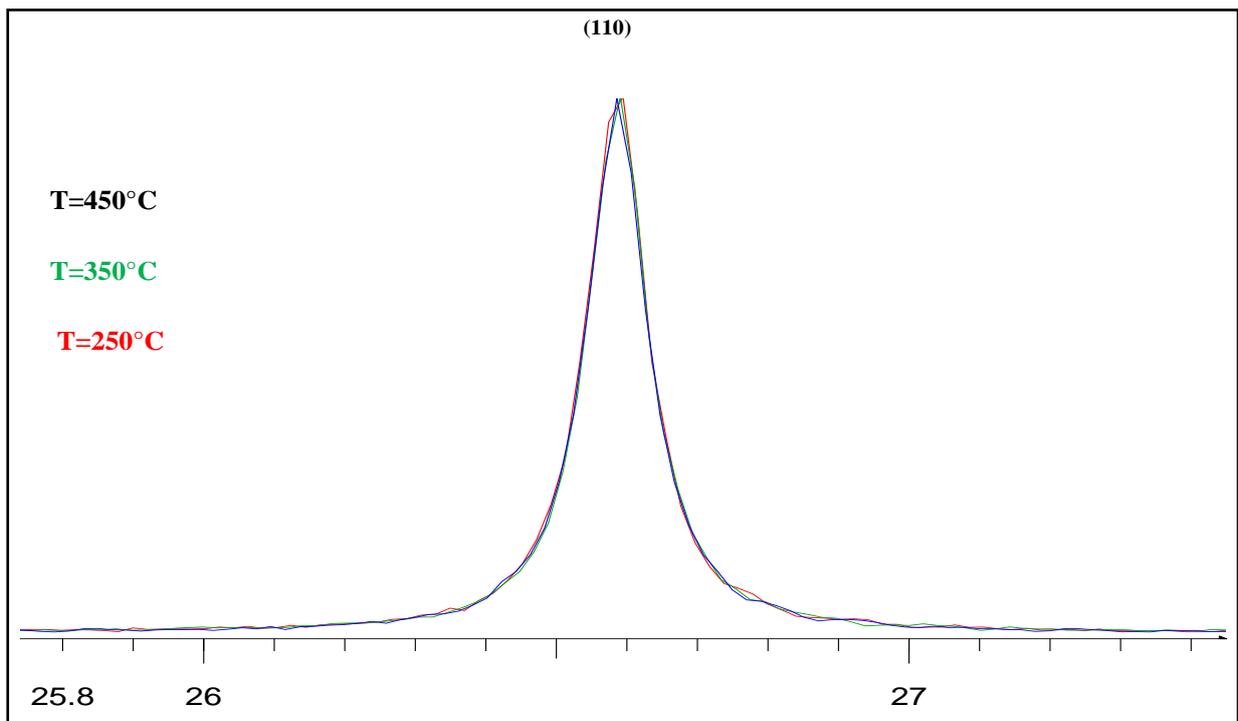


Figure IV.45 : Diffractogrammes RX du composé 5% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ traité sous air statique à des températures comprises entre $T=250^\circ\text{C}$ et $T=450^\circ\text{C}$ dans l'intervalle des angles de diffraction 2θ entre $25,5^\circ$ et $27,5^\circ$.

Les profils des diffractogrammes RX du composé 5% CuBi₂O₄/95%SnO₂ traité dans la gamme des températures T=25°C et T=650°C sont quasi similaires. En revanche, à la T=250°C, nous remarquons un très faible rétrécissement de la largeur à mi-hauteur de la raie caractéristique (110) comparativement au composé précurseur 5% CuBi₂O₄/95%SnO₂ (T=25°C).

(i) Si la taille des cristallites et les phénomènes d'hétérogénéité en composition dans le réseau de la série 5% CuBi₂O₄/95%SnO₂ traité à T=250°C sont initialement exclues pour expliquer le rétrécissement de la largeur à mi-hauteur de la raie (110) et que les paramètres de maille de l'ensemble de composés sont quasi identiques, il semble que d'autres contributions soient à prendre en considération. L'augmentation du taux de micro-contraintes associé au taux de lacunes d'oxygène qui se manifestent sous forme d'ions Sn²⁺ dans le réseau SnO₂ peut être envisageable.

- ❖ Dans le composé 5%CuBi₂O₄/95% SnO₂, à composante majoritaire SnO₂, les atomes d'étain ne sont pas tous liés à des anions d'oxygènes. Ces atomes d'étain excédentaires ont la tendance de se réarranger car la température correspond à celle de la fusion de l'étain pur de T=232°C [41], est très proche de notre température de travail (T ≤ 250°C). Les atomes d'étain diffusent dans le réseau de l'oxyde d'étain, puis elles se mettent à grossir. L'apport d'atomes d'étain permet donc le passage à la phase de croissance des particules par agglomération et par conséquent évolution de la taille des nanocristallites.
- ❖ Le phénomène d'oxydation de l'oxyde SnO₂ par le dioxygène adsorbé pourrait également confirmer les constatations précédentes. En effet, les sites d'adsorption laissés vacants par le départ de des eaux de surface à T<250°C et les groupements hydroxyles HO⁻_(ads) aux alentours de T≥250°C vont être réoccupés par les molécules d'oxygènes adsorbées. Ces espèces d'oxygènes se dissocient et s'adsorbent sur les surfaces réduites de SnO₂ sous forme O⁻_{ads}, piègent les électrons libres et créent une barrière de potentiel interfacial entre les particules, ce qui provoque deux phénomènes simultanés:
- ❖ L'augmentation des forces électrostatique de répulsion entre les nanoparticules de SnO₂ permet d'améliorer leur facteur de relaxation par la suppression des contraintes au niveau des joins de grains.
- ❖ La réduction de l'oxyde stannique en surface et en volume conduit à l'augmentation du taux des lacunes oxygénées SnO_{2-x}, qui se manifestent sous la forme des ions Sn⁺², par des réactions de conversion (réduction) de Sn⁺⁴ en ions Sn⁺² dans le réseau [54]. En effet, les rayons ioniques de l'anion O²⁻ (r O²⁻= 0,14 nm) et de l'ion Sn²⁺ (r Sn²⁺=0,112 nm) sont

plus élevés par rapport à celui de l'ion Sn^{4+} ($r_{\text{Sn}^{4+}}=0,071\text{nm}$), ce qui conduit à l'expansion de la taille des nanocristallites de SnO_2 dans la série 5% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$. Nous remarquons aussi que les intensités du signal correspondant aux raies de SnO_2 dans le cas de 5% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ restent pratiquement invariantes pour les températures $25^\circ\text{C}\leq T\leq 250^\circ\text{C}$, se qui traduit la stabilité de la structure de SnO_2 .

(ii) Pour des températures $250^\circ\text{C}\leq T\leq 650^\circ\text{C}$, le système 5% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ est pratiquement stable et aucune variation notable n'est observée au niveau des diffractogrammes, ce qui traduit que les phases des oxydes précurseurs de base sont maintenues sous des conditions d'activations thermiques.

IV.2.3.5.2 Spectroscopie UV-visible RD

a. Série 30% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$

L'évolution des propriétés optiques du composé 30% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$ à été étudiée dans la gamme de température de calcination comprise entre $T=25$ et $T=650^\circ\text{C}$. Les spectres UV-visible en mode réflexion diffuse ont été enregistrés à température ambiante sont présentés sur la figure IV.46.

L'ensemble des spectres collectés présente une allure quasiment similaire. Une faible évolution du pied de bande en fonction de la température de calcination à été observée dans la partie visible du spectre UV-visible qui s'étale entre 400 et 500 nm pour les échantillons traitées à $T=350^\circ\text{C}$ et $T=650$.

(i) A des températures $25\leq T\leq 250^\circ\text{C}$, les spectres présentent un aspect quasiment identique. Toutefois, un déplacement de l'intensité d'absorbance des bandes d'absorption localisées à 345 et 245 nm est très visible.

(ii) A $T=350^\circ\text{C}$, en revanche un décalage de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes est observé, traduisant par la formation d'états localisés à l'intérieur de la bande interdite en raison de lacunes d'oxygène et l'augmentation de la concentration en ions Ce^{3+} [55]. A cette température ($T=350^\circ\text{C}$) un phénomène d'inversion de l'intensité d'absorbance s'est produit dans les deux parties du spectre d'absorption. En effet, lorsque l'absorbance diminue de manière très prononcée dans la partie UV, alors qu'elle augmente significativement dans le domaine visible.

(iii) A $T>350^\circ\text{C}$, un décalage du spectre vers les faibles longueurs d'ondes du maximum de l'absorption est très visible, ce qui traduit un effet de confinement quantique. Le profil des

spectres d'absorption indique que le transfert de charge $2p^6 \rightarrow 4f^0$ de Ce^{+4} et chevauché avec la transition $4f^1 \rightarrow 5d^1$ de Ce^{+3} . Le couplage spin-orbital (SO) entraîne un éclatement de l'état fondamental $Ce 4f^1$, ce qui diminue donc l'accès de ceux-ci à la surface et donc réduit les phénomènes de transport électronique [56-59]. Un décalage vers le bleu de seuil d'absorption a été observé pour les nanosphères et microcordes de CeO_2 , en raison de la diminution de la taille des particules [60] et peut également être affectée par la température [61]. La cristallinité nanophasique, devrait normalement conduire à des effets de décalage du bleu due au confinement quantique.

❖ Détermination de la bande interdite

La largeur de la bande interdite E_g pour le composé $30\%CuBi_2O_4/70\%CeO_2$ traité entre $T=25$ et $T=450^\circ C$ peut donc être extraite graphiquement, dans une première approximation, par extrapolation de la portion linéaire des courbes expérimentales ; $A=f(\lambda)$ (figure IV.47a-d) jusqu'à l'absorbance zéro. La représentation graphique de l'évolution de la bande interdite du composé $30\%CuBi_2O_4/70\%CeO_2$ en fonction de la température de calcination est illustrée sur la figure IV.48 et les valeurs de la bande optique interdite correspondantes sont reportées dans le tableau VI.22.

A des températures $T \leq 250^\circ C$ (figure IV.47a-b), aucune évolution de la bande interdite avec la température n'est observée. Cependant, nous y observons deux évolutions distinctes pour le composé $30\%CuBi_2O_4/70\%CeO_2$ en fonction de la température entre $T=250^\circ C$ et $T=450^\circ C$. En effet, quand la température passe de $T=250^\circ C$ à $T=350^\circ C$, la valeur de la bande optique diminue de 3,14 à 3,12 eV (figure IV.47b-c), puis elle augmente brusquement jusqu'à 3,17 eV à $T=450^\circ C$ (figure IV.47d) pour devenir stable à $T=550^\circ C$. la bande optique minimale observée pour le composé $30\%CuBi_2O_4-70\%CeO_2$ à $T=350^\circ C$ peut être à priori attribué à l'activation thermique des particules de taille fine, en parfaite harmonie avec les observations au MEB développées dans le paragraphe IV.2353 (figure IV.52c) qui identifie une microstructure d'agglomérat de particules très fines, la distance entre deux agrégats diminue avec la température, elle rend le passage des électrons d'un grain à un autre plus aisé, par voie de conséquence, le transport électronique s'améliore. La température de calcination favorise l'amélioration des propriétés morphologique et électronique. Les particules CeO_2 tendent à créer des défauts anioniques et les lacunes d'oxygènes. Ces états lacunaires constituent des pièges au transfert de charge, ce qui permet donc une séparation des charges efficace mais aussi d'élargir la gamme spectrale d'irradiation. Ceci semble en concordance avec les décalages des bandes d'absorption observé vers le rouge [62]. En

revanche, l'augmentation de la bande interdite peut être à priori attribuée l'effet de confinement quantique.

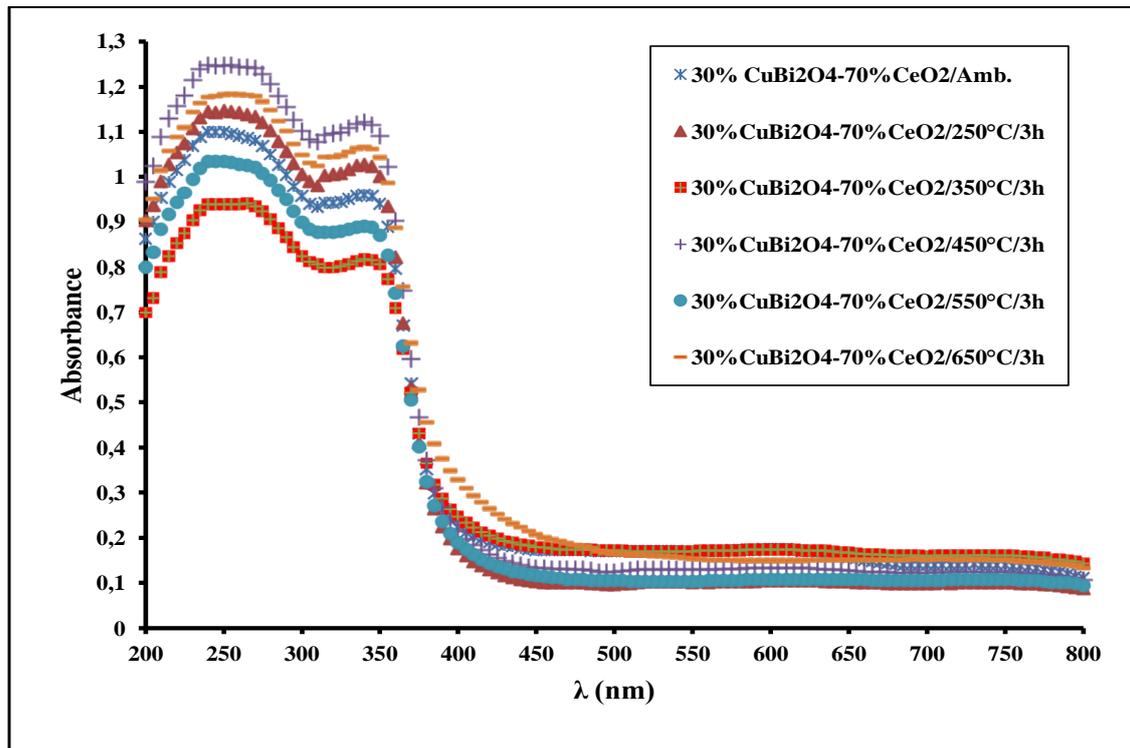
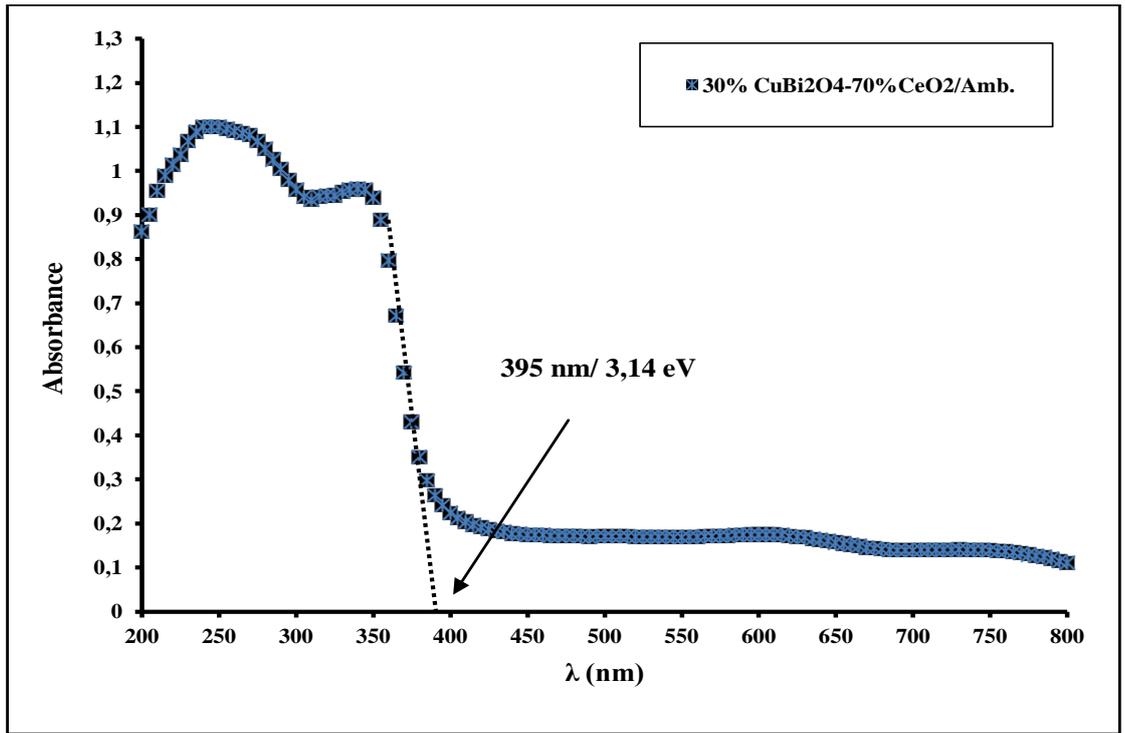
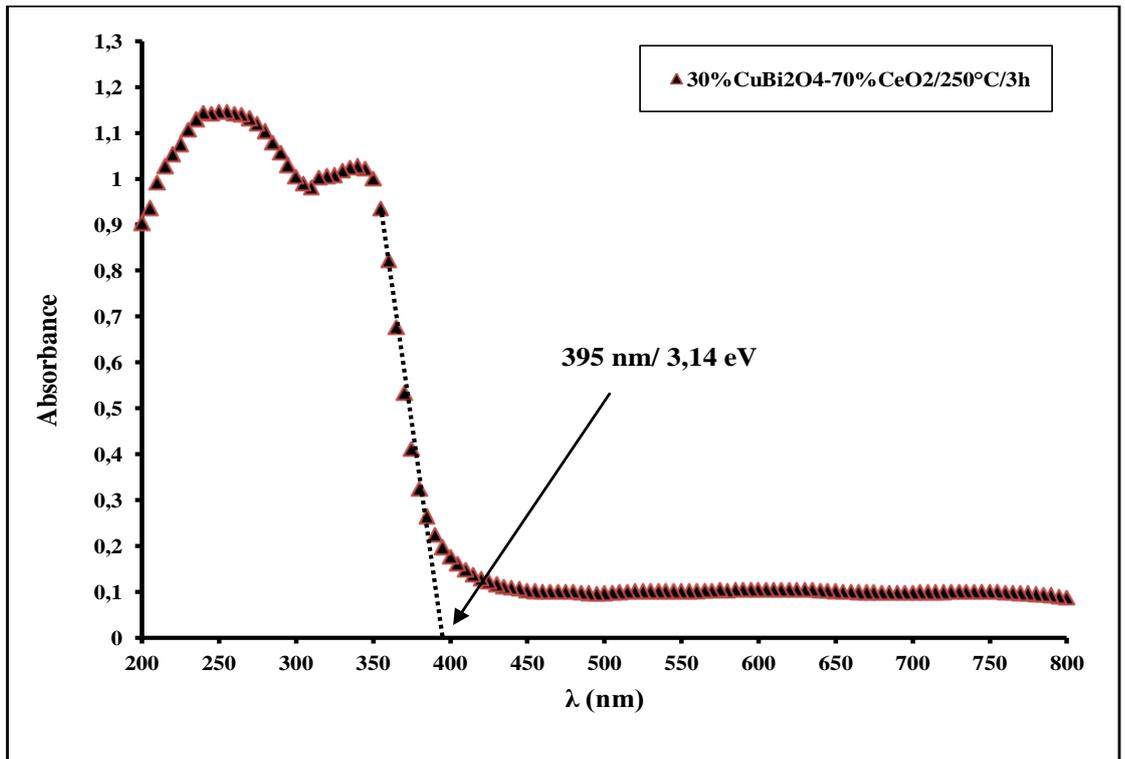


Figure IV.46: Spectres UV-visible du composé 30% CuBi₂O₄/70% CeO₂ traité à différentes températures de calcination.

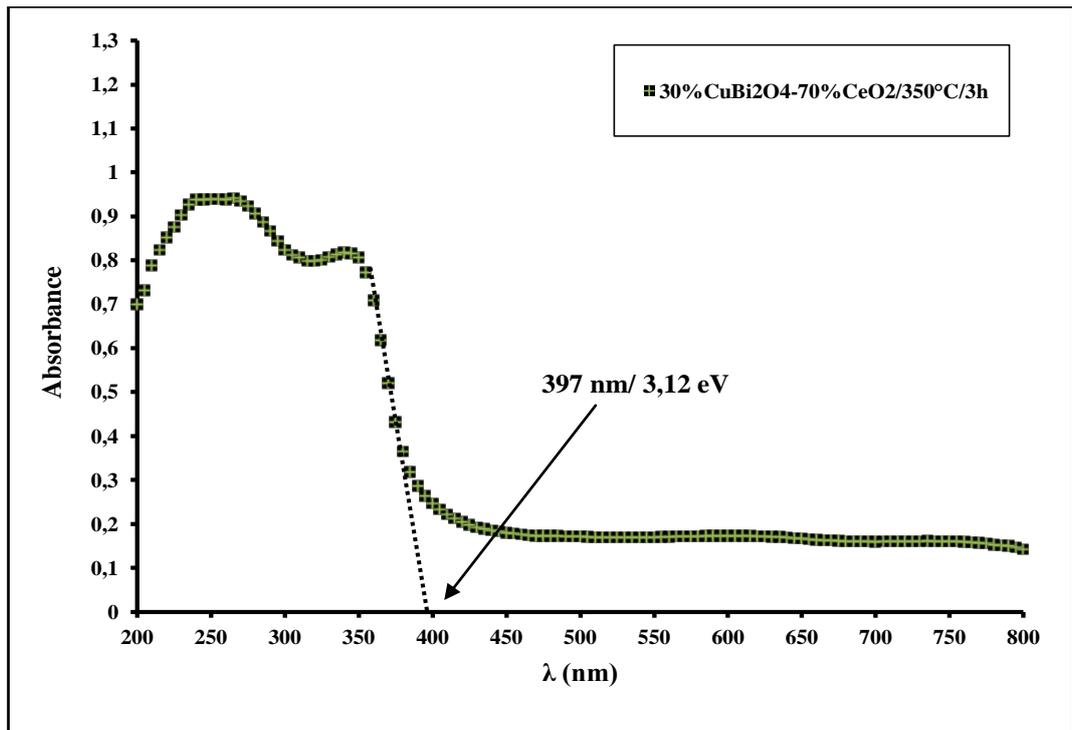
(a)



(b)



(c)



(d)

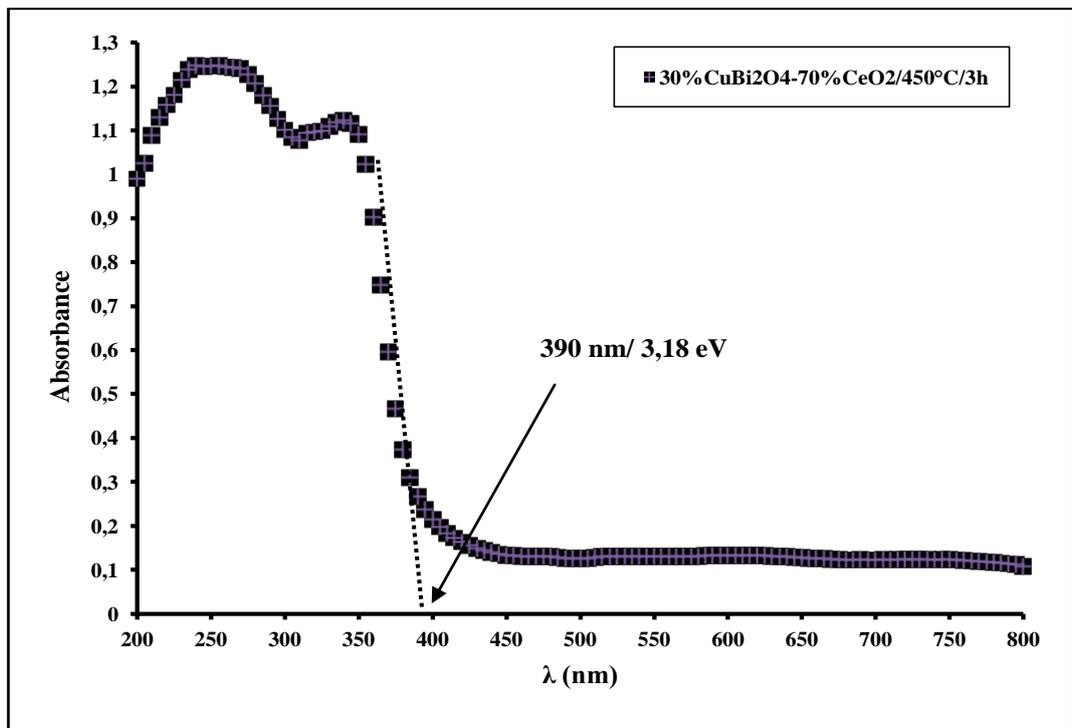


Figure IV.47: Extrapolation à zéro des courbes expérimentales représentant l'évolution de l'absorbance (A) en fonction de (λ) pour le composé $30\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/70\% \text{CeO}_2$ traité à l'ambiance (a), $T=250^\circ\text{C}$ (b), $T=350^\circ\text{C}$ (c) et $T=450^\circ\text{C}$ (d).

Tableau IV.22 : Les données expérimentales des spectres d'absorption (seuil d'absorption et bande interdite du composé 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ traité à différentes températures et celles trouvées dans la littérature.

T (°C)	Tran. 2p ⁶ (O)→4f ⁰ (Ce)		Tran. 4f ⁰ (Ce)→4f ¹ (Ce)		Tran. 2p ⁶ (O)→5d ⁰ (Ce)	
	λ (nm)	Eg (eV)	λ (nm)	Eg (eV)	Experimental	Réf.
0	395	3,14	495	2,51	5,65	5,75 [13] 6 eV [14-16]
250	395	3,14	495	2,51	5,65	
350	397	3,12	500	2,48	5,60	
450	390	3,18	505	2,46	5,64	
550	390	3,18	500	2,48	5,66	

T : Température de calcination; Tran. : Transfert de charge orbitalaire; Eg : Bande interdite ; λ: Longueur d'onde ; Réf. : Référence

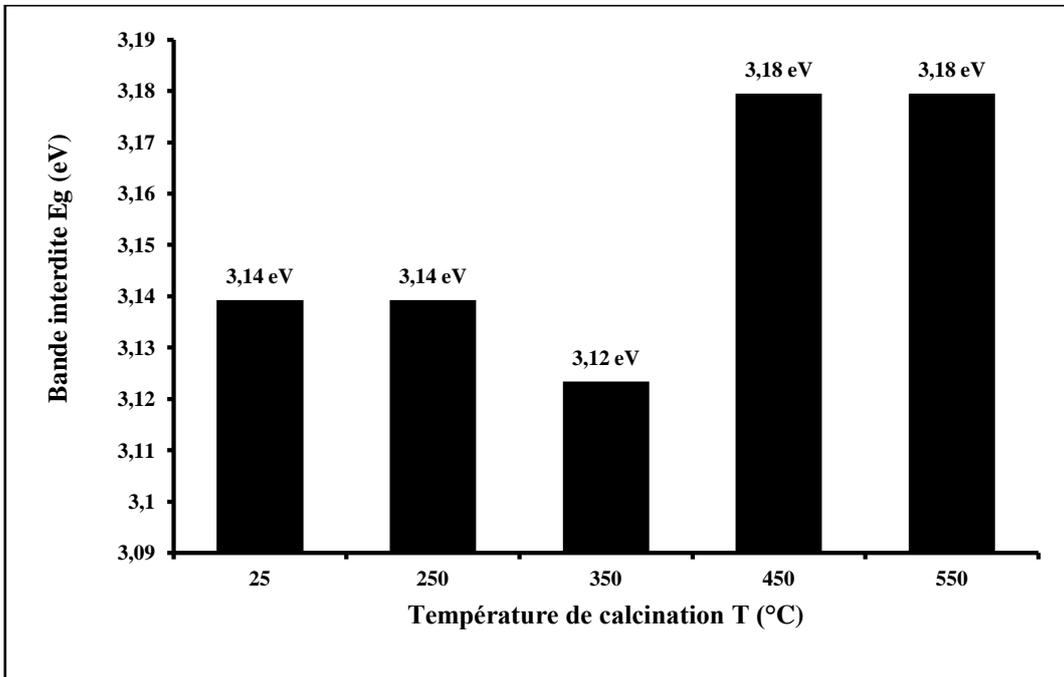


Figure IV.48 : Evolutions de la bande interdite du composé 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ traités à différentes températures.

b. Série 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂

L'évolution des spectres UV-visible pour des poudres de la série d'oxydes 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂ en fonction de la température de traitement est illustrée sur la figure

IV.49. L'ensemble des spectres se caractérise par une bande d'absorption large dans la partie UV du spectre d'absorption, caractéristique d'un transfert de charge $2p^6(O) \rightarrow 4d(Sn)$.

A des températures $25^\circ\text{C} \leq T \leq 350^\circ\text{C}$, les spectres obtenus pour ces deux poudres sont assez similaires. A l'examen de ces spectres, trois seuils d'absorption peuvent être distingués à 215, 235 et 250-300 nm. Le seuil d'absorption situé à 210-235 nm correspondrait à des espèces Sn(IV) [63]. La bande à 250-300 nm serait due, soit à des transitions d'intervalle $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ [64], soit à des transitions $s \rightarrow p$ caractéristiques d'ions Sn^{2+} [65]. Après traitement à des températures $T > 350^\circ\text{C}$, la bande d'absorption UV devient plus complexe. De nouvelles bandes apparaissent dans la région 245-320 nm. Celles-ci peuvent également être attribuées à des transitions d'intervalle $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ou à des transitions $s \rightarrow p$ caractéristiques d'ions Sn^{2+} . Les spectres UV présentent une nette absorption dans le domaine du visible proche de la transition et de la manière plus prononcée à $T=450^\circ\text{C}$ et $T=650^\circ\text{C}$. Simultanément, le seuil d'absorption s'est déplacé légèrement vers les plus grandes longueurs d'ondes, ce qui est expliqué par la présence aux lacunes d'oxygène SnO_{2-x} , qui sont majoritairement mono-ionisées à température ambiante et doublement ionisées à plus haute température agissent comme donneurs des électrons associées avec des niveaux donneurs proches de la bande de conduction [66].

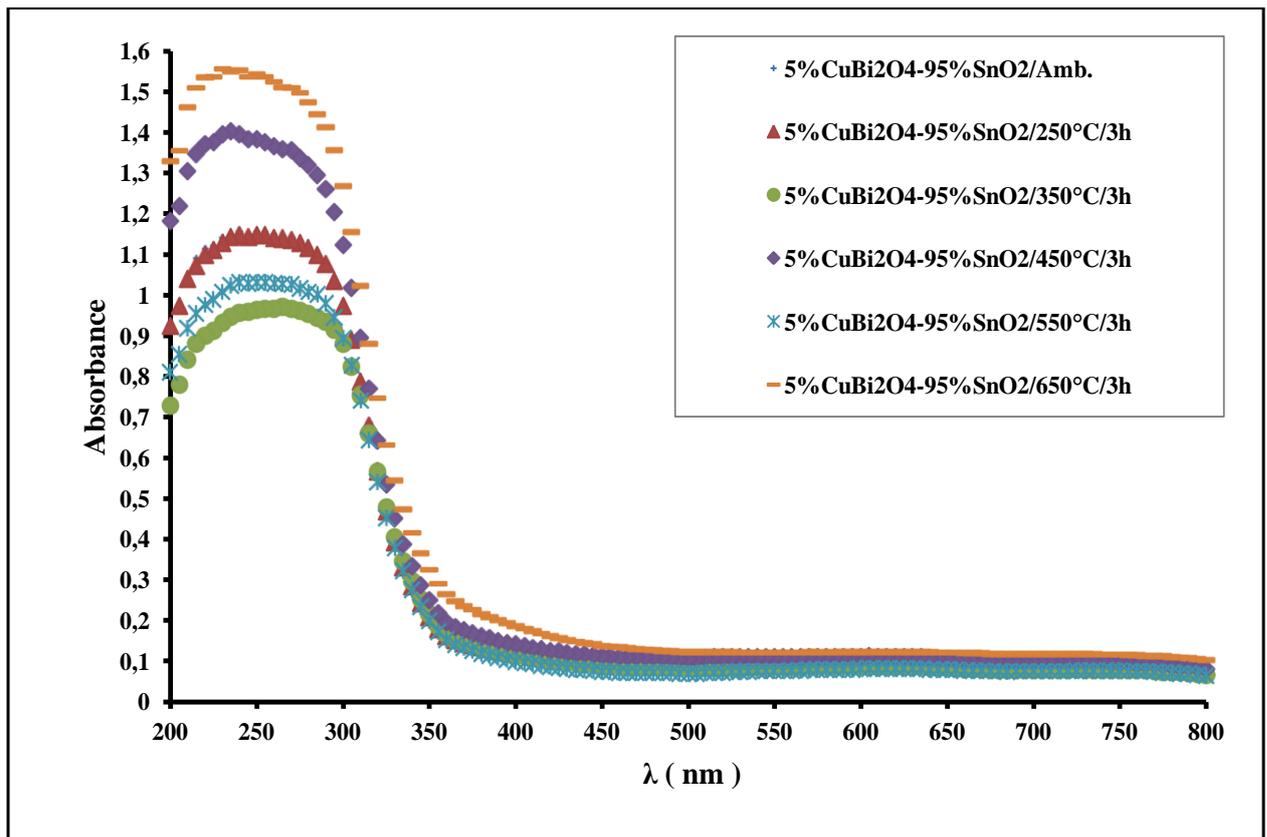


Figure IV.49 : Spectres UV-visible du composé 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂ traité à différentes températures de calcination.

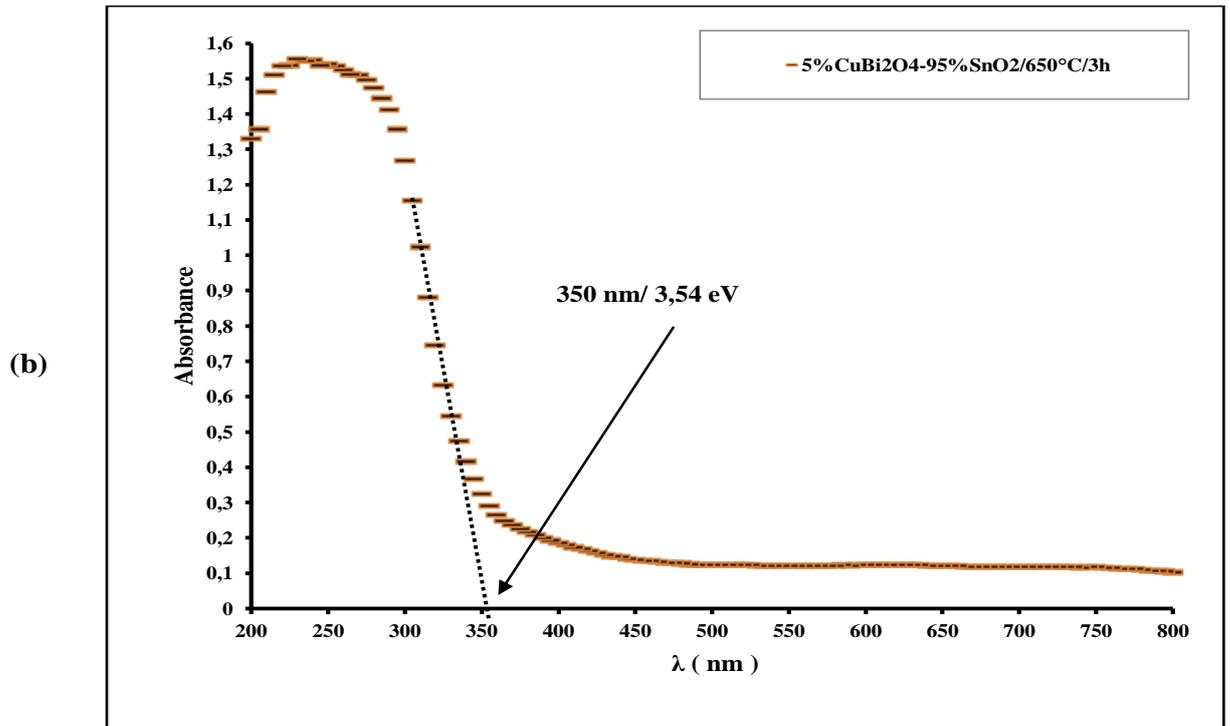
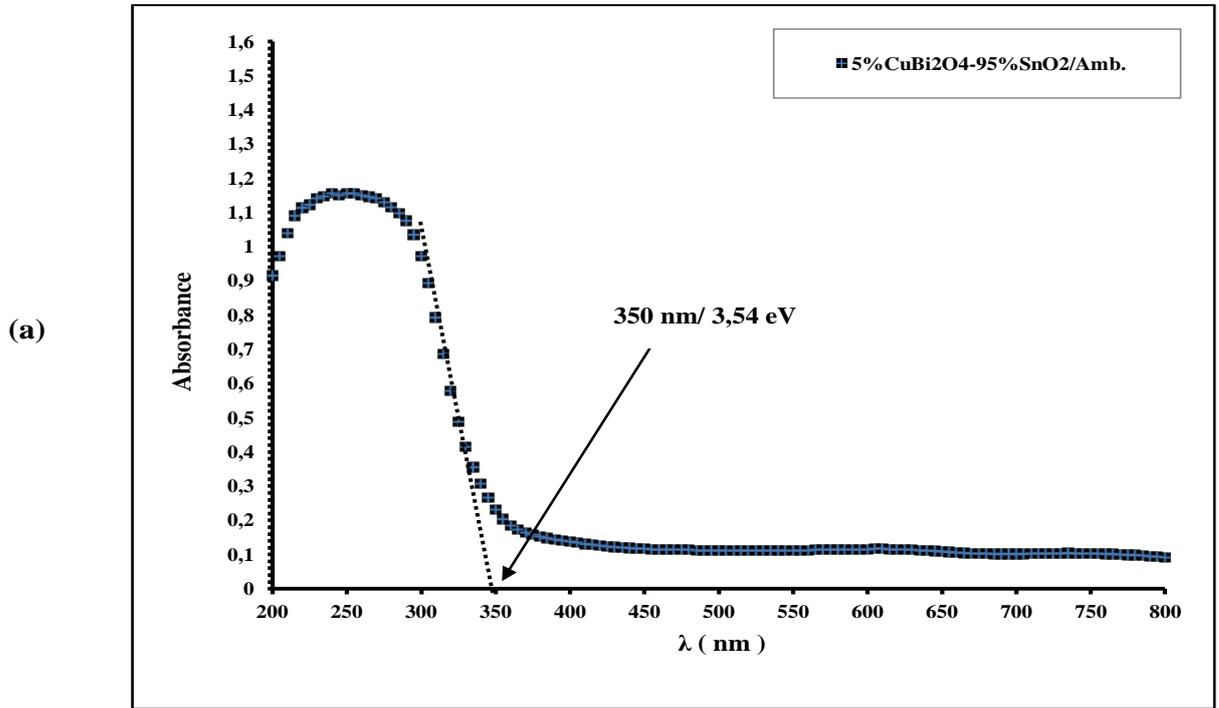


Figure IV.50: Extrapolation à zéro des courbes expérimentales représentant l'évolution de l'absorbance (A) en fonction de (λ) pour le composé 5%CuBi₂O₄/95% SnO₂ traité à l'ambiance (a) et à T=650°C (b).

❖ Détermination de la bande interdite

Les courbes expérimentales de l'absorbance (A) en fonction (λ) (figure IV.50a-b) permettent, par extrapolation graphique de la portion linéaire jusqu'à absorbance nulle, d'extraire la valeur des énergies des transitions directes correspondantes aux bandes interdites. Tableau IV.23 récapitule la valeur des énergies des bandes interdites. La figure IV.51 met en évidence une évolution linéaire et constante de la bande optique de la série 5%CuBi₂O₄/95% SnO₂ dans la gamme de température sélectionnée entre T=25°C et T=650°, ce qui indique que la bande interdite n'a subi pratiquement aucune variation et l'activation thermique traitement thermique n'a que peu d'influence sur la formation supplémentaire des lacunes dans l'ensemble de poudres traitées. En outre, les interfaces du composé CuBi₂O₄/SnO₂ physiquement et/ou chimiquement liées ne sont pas disponibles pendant le processus d'activation thermique du fait du faible taux de CuBi₂O₄ (5%) y ajouté dans la matrice SnO₂. La stabilisation de la bande interdite observé entre T=25°C à T=650°, peut être éventuellement expliquée par l'effet compétitif qui s'est manifesté entre deux phénomènes physico-chimiques inter-faciaux distincts :

- ❖ la réorganisation des atomes d'étain dans le réseau qui permet de réduire les défauts ponctuels (lacunes d'oxygènes) tout en améliorant des propriétés de transport électroniques ;
- ❖ l'oxydation de l'oxyde ; SnO₂, quant à lui, favorise le piégeage des électrons libres tout en créant une barrière de potentiel aux joints de grains, ce qui réduit la mobilité électroniques.

Tableau IV.24 : Les données expérimentales des spectres d'absorption (seuil d'absorption et bande interdite des poudres de la série d'oxydes 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂ calcinés à différentes températures.

Température de calcination T(°C)	Transfert de charge orbitalaire 2p ⁶ (O)→4d (Sn)	
	Seuil d'absorption λ (nm)	Bande interdite Eg (eV)
25	350	3,54
250	350	3,54
350	350	3,54
450	350	3,54
550	350	3,54
650	350	3,54

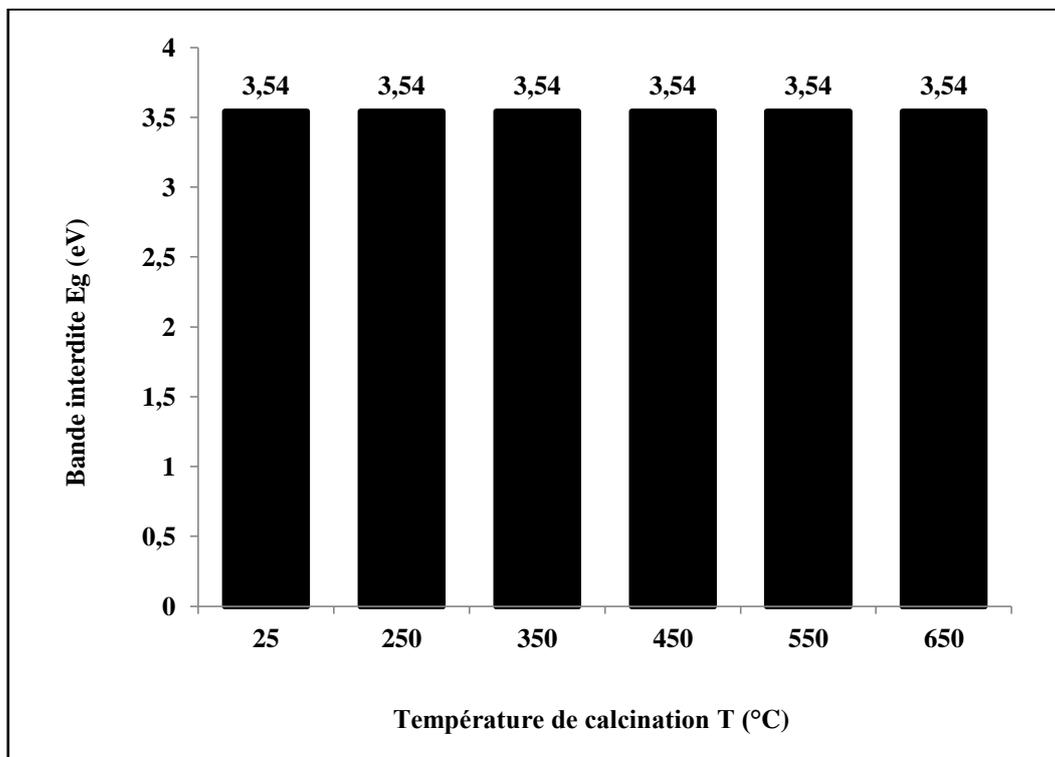
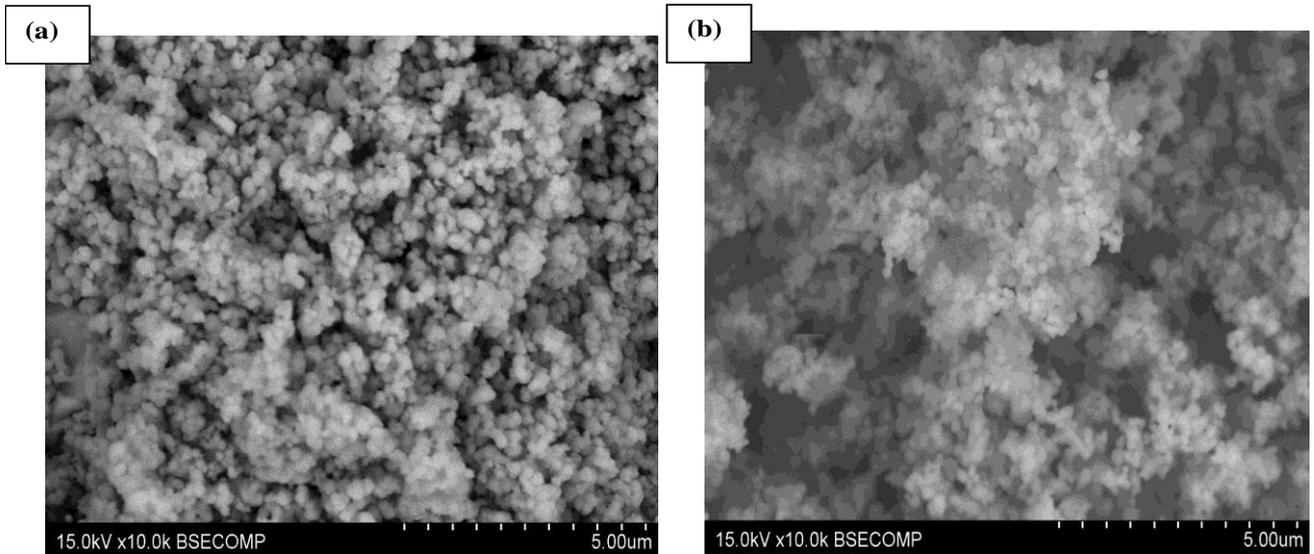


Figure IV.51 : Evolutions de la bande interdite de la série d'oxydes mixtes 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ calcinés à différentes températures.

IV.2.3.5.3 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

a. 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂

L'effet de la température de calcination sur la morphologie des particules a été réalisé au microscope électronique à balayage. Ainsi pour chaque type de poudres de la série 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂, les résultats d'analyses par microphotographies MEB sont illustrés sur les figures IV.52 et IV.52. L'examen morphologique de surface des différentes poudres montre des aspects irréguliers, sous forme d'agglomérats des particules collées les unes aux autres. L'hétérogénéité en forme de l'ensemble d'échantillons calcinés est confirmée par les microphotographies MEB réalisées à haute résolution. En terme de surface, il est à préciser que tous les poudres présentent un même profil d'agglomération des grains, et de manière plus prononcée pour la poudre non traitée (figure IV.52a) et celles traitées à des températures plus élevées qu'à T=350°C (figure IV.53 d, e et f) En revanche, les poudres traitées à T=250 et T=350 °C (figures IV. 52 b et IV.53c) présentent une microstructure d'agglomérat des particules plus fines. Ces observations nous ont permis de mettre en évidence une bonne dispersion des particules de CuBi₂O₄ dans la matrice CeO₂ à 25°C ≤T≤350°C.



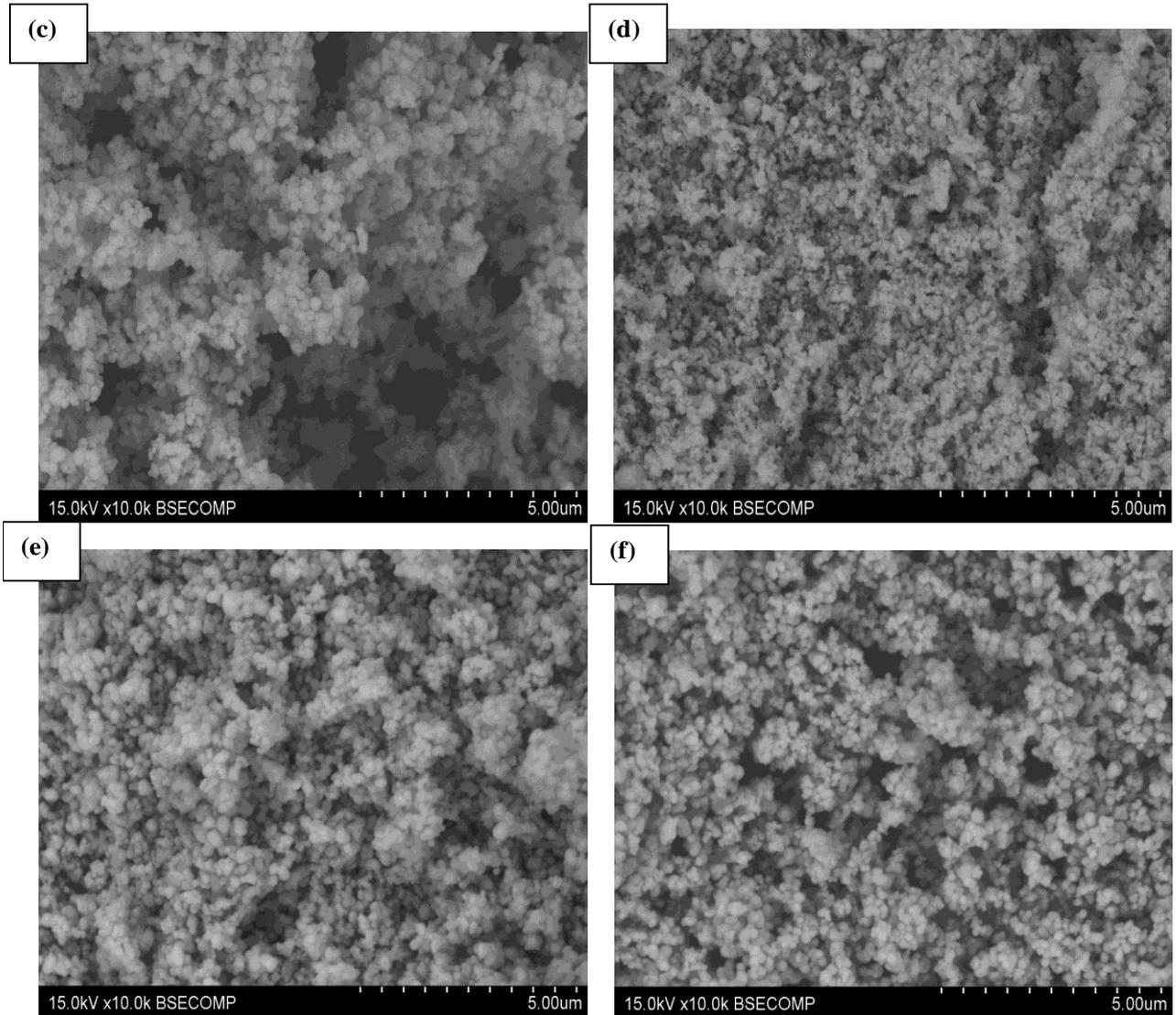


Figure IV.53: Microphotographie MEB pour la série d'oxydes 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ traités à différentes températures : (a) CeO₂; (b) 250°C; (c) 350°C; (d) 450°C; (e) 550°C (f) 650°C.

b. 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂

La morphologie de surface de différentes poudres de la série d'oxydes mixtes 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂ traitée thermiquement entre T=25°C T=650°C est également étudiée par MEB et les micrographies ainsi obtenues sont présentées sur les figures IV.54 et IV.55. Ceux-ci mettent en évidence un aspect hétérogène en forme des particules et que la distribution des particules de CuBi₂O₄ dans la matrice SnO₂ est très sensible au paramètre de température. En effet, une forte agrégation des particules est observée pour les poudres de la série 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂ non traitée (T=25 °C) (figure IV.54a) et traitées à T>350°C (figure IV.55d, e et f). Cependant, pour les poudres calcinées entre T= 250°C et T=350 °C (figures IV.54b et IV.55c), un aspect quasiment homogène en forme des particules, traduisant

une bonne dispersion des particules de CuBi_2O_4 au sein de la matrice SnO_2 est très visible observée.

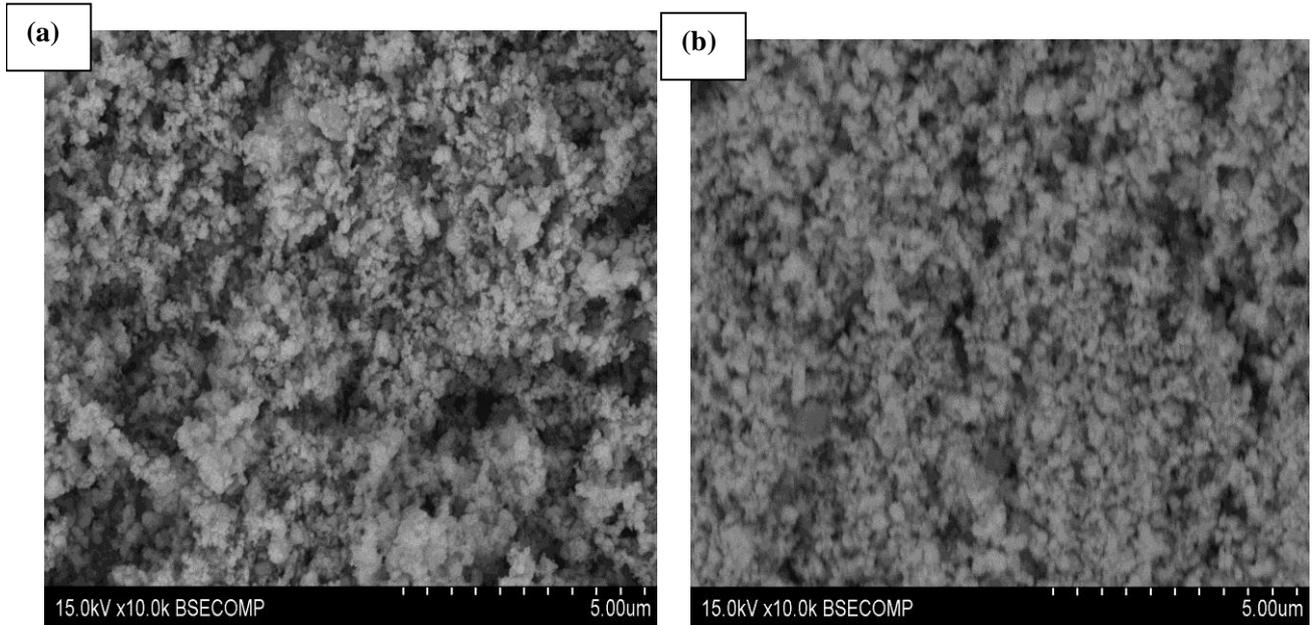


Figure IV.54 : Microphotographie MEB pour la série d'oxydes 5% CuBi_2O_4 /95% SnO_2 traités à différentes températures : (a) 25°C/3h; (b) 250°C/3h

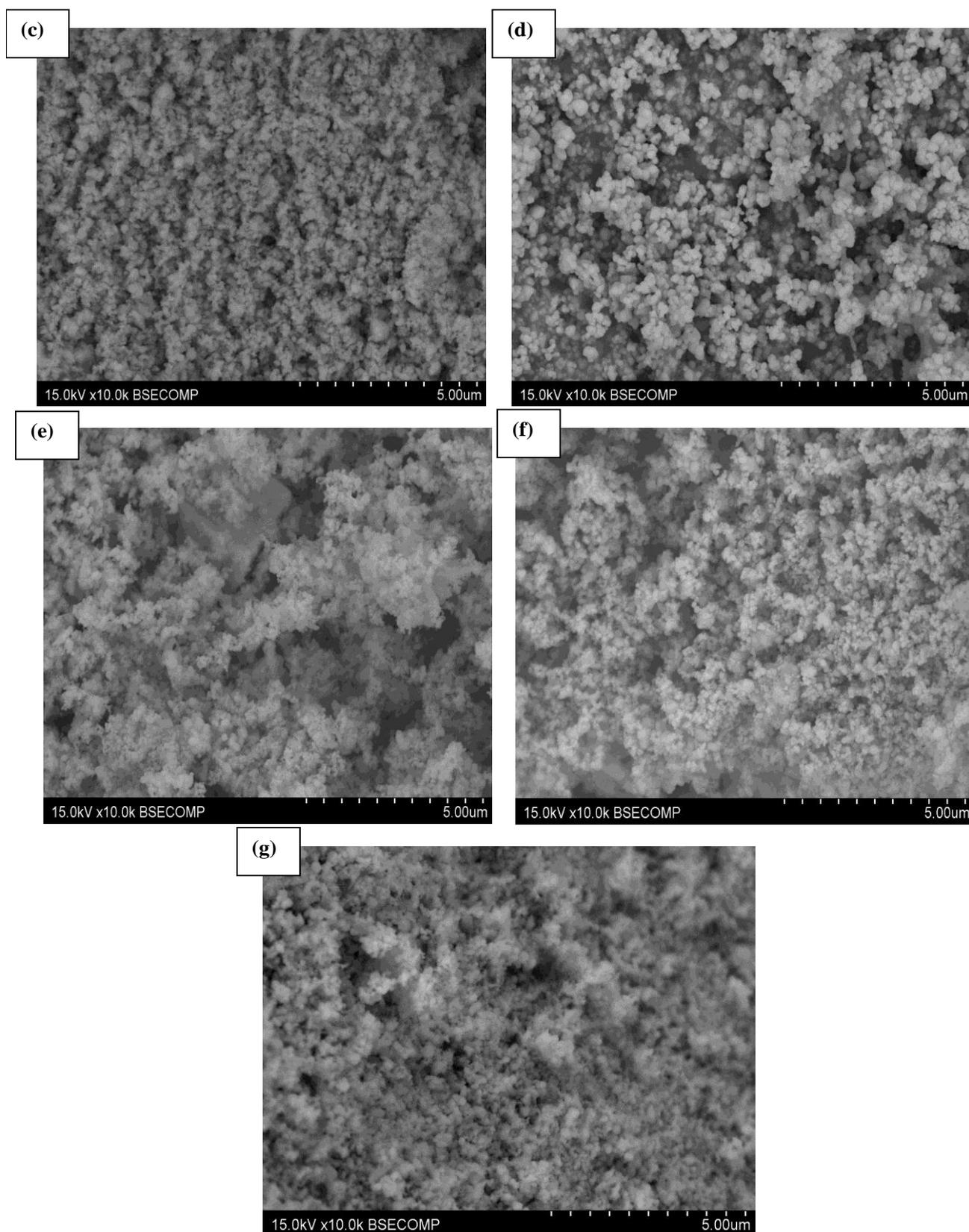


Figure IV.55 : Microphotographie MEB pour la série d'oxydes 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂ traités à différentes températures : (c) 350°C/3h; (d) 450°C/3h ;(e) 550°C/3h ; (f) 650°C/3h ; (g) 750°C/3h.

IV.2.3.6 Application du modèle de séparation des charges dans les hétérojonctions de type p/n

L'augmentation de l'activité photocatalytique, dans le cas de 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ et 5%CuBi₂O₄/95% SnO₂ sous l'irradiation UVA, peut être interprétée par le modèle de formation de la jonction hétérogène p/n et le diagramme énergétique de structure de bande [70,71]. Le CuBi₂O₄ est semi-conducteur de type p avec un gap optique de $E_g = 1,38$ eV. Cependant, les oxydes SnO₂ et CeO₂ sont des semi-conducteurs de type n dont leurs bandes interdites associées valent $E_g = 3,59$ et $3,18$ eV respectivement.

La jonction hétérogène p/n est formée par la juxtaposition d'un semi-conducteur de type n (dans notre cas n-CeO₂ et n-SnO₂) et d'un autre semi-conducteur à bande interdite réduite susceptible d'agir comme sensibilisateur sous l'irradiation UVA. Ce système permet donc une séparation des charges efficace et l'augmentation de la durée de vie des charges photo-induites mais aussi d'élargir la gamme spectrale de la lumière du semi-conducteur de type n dans le domaine du visible.

Nous avons sélectionné le semi-conducteur p-CuBi₂O₄ (sensibilisateur à bande interdite réduite) pour former les jonctions avec les semi-conducteurs de type n (séries p-CuBi₂O₄/n-CeO₂ et (p-CuBi₂O₄/n-SnO₂).

Les conditions de dissociation des porteurs (paire électron-trou) à l'interface de la jonction n/p ne peut être effective que si les niveaux d'énergies des bandes de conduction ; LUMO et de valences ; HOMO du sensibilisateur p-CuBi₂O₄ sont thermodynamiquement compatibles avec les niveaux d'énergies LUMO et HOMO des deux semi-conducteurs de n-CeO₂ et n-SnO₂ pour la réalisation d'une jonction hétérogène p/n. En général plus la différence d'énergie entre les bandes de conduction de deux semi-conducteurs est grande, plus la force motrice de transport des excitons est importante.

a. Séries p-CuBi₂O₄/n-CeO₂

Le positionnement des bandes énergétiques de p-CuBi₂O₄ et n-CeO₂ est reporté dans le tableau (IV.6). La bande de la BC de p-CuBi₂O₄ (-0,44eV vs ENH) est plus positive que le potentiel de la BC n-CeO₂ (-0,53eV vs ENH). Cependant, la BV de p-CuBi₂O₄ (+0,94 eV vs ENH) est plus négative que le potentiel de la BV de n-CeO₂ (+2,65 eV vs ENH).

Sous l'irradiation UVA ($\lambda_{UVA} = 355-375$ nm $\rightarrow E_g = 3,3-3,49$ eV) dont l'énergie d'excitation est suffisamment large pour induire des états excités dans les semi-conducteurs p-CuBi₂O₄ ($\lambda = 900$ nm $\rightarrow E_g = 1,38$ eV) et de n-CeO₂ ($\lambda = 390$ nm $\rightarrow E_g = 3,18$ eV). Les

conditions thermodynamiques pour un transfert efficace de porteur de charge interfaciales entre p-CuBi₂O₄ et n-CeO₂ dans la série p-CuBi₂O₄/n-CeO₂ sont alors respectées.

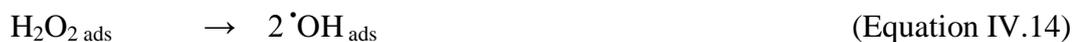
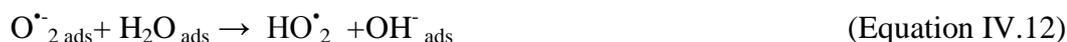
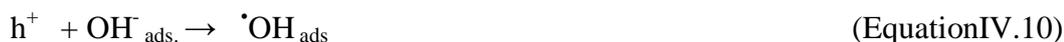
Dans ces conditions, les trous photoinduits dans la BV de p-CuBi₂O₄ diffusent facilement de p-CuBi₂O₄ vers la BV de n-CeO₂. Cependant, les électrons photogénérés dans bande de la BC p-CuBi₂O₄ ne peuvent pas être transférés de p-CuBi₂O₄ vers la BC de n-CeO₂, étant donné que la BC de p-CuBi₂O₄ est plus positive que le potentiel de la BC n-CeO₂. Si les électrons photogénérés dans n-CeO₂ sont transférés vers la BC de p-CuBi₂O₄, l'activité photocatalytique serait diminuée à cause la recombinaison. Malgré le transfert des électrons est faisable pour le potentiel entre les deux BC, il est bloqué par le champ électrique. Par conséquent, des porteurs de charges minimales dans n-CeO₂, qui présentent le facteur de contrôle de recombinaison dans ce type de semi-conducteur, peuvent transférer ailleurs. L'effet net dans ce cas aussi réduit la perte de l'énergie liée à la recombinaison des porteurs de charges et facilite la photodégradation du polluant organique [72].

Par ailleurs, les processus de réduction (Ce⁺⁴/Ce⁺³) et d'oxydation (Ce⁺³/Ce⁺⁴) requièrent des potentiels de +1,61 V et -1,61 V respectivement. En effet, l'énergie de la BC (-0,53eV) est plus négative que le potentiel de réduction Ce⁺⁴/Ce⁺³. Ceci indique que les électrons photogénérés sur la BC n-CeO₂ peuvent directement réduire des espèces Ce⁺⁴ en Ce⁺³. En outre, la BV (+2,65 eV) est plus positive que le potentiel d'oxydation Ce⁺³/Ce⁺⁴. De ce fait, des électrons de la BV peuvent également participer au processus d'oxydation des ions Ce⁺³ en Ce⁺⁴. En vue de la différence d'énergie entre les processus d'oxydation ($\Delta E_{Ox} = E_{Ce^{+3}/Ce^{+4}} - E_{BV} = -1,61 - 2,65 = -4,23 \text{ eV}$) et de réduction ($\Delta E_{Red} = E_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} - E_{BC} = +1,61 + 0,53 = +2,14 \text{ eV}$), nous pouvons constater que le transfert d'électrons pour induire un processus d'oxydation Ce⁺³/Ce⁺⁴ s'est produit efficacement sous une irradiation UVA.

Ces ions réduites (Ce⁺³) et oxydées (Ce⁺⁴) peuvent par conséquent transférer leurs charges aux espèces présentes dans le milieu réactionnel. Alors, ces ions Ce peuvent diminuer la recombinaison des porteurs de charge, améliorant ainsi l'activité photocatalytique sous l'irradiation UVA.

L'interface de la jonction hétérogène p/n (série p-CuBi₂O₄/n-CeO₂ semble être responsable du phénomène de séparation et de transport efficaces des porteurs de charges (paires électron-trous) photogénérés vers l'espèce adsorbée. Ces interfaces sont le siège des réactions de photo-conversion oxydative et réductive très importantes. Les processus d'oxydation et de réduction photocatalytiques de l'espèce adsorbée, sont alors améliorés par l'augmentation de la concentration massique de p-CuBi₂O₄ jusqu'à un seuil critique (30%) pour p-CuBi₂O₄/n-CeO₂, à cause de la formation des microjonction hétérogènes de type p/n,

ce qui favorise l'accroissement du nombre de paire électron-trous séparée et libres et par conséquent la probabilité de recombinaison de paires électron-trou est réduite. Ces observations sont en concordance avec les travaux antérieurs [73,74]. Le diagramme de bande d'énergie de la jonction p-CuBi₂O₄/n-CeO₂ (série 30% p-CuBi₂O₄/70% n-CeO₂) a été tracé pour une configuration dans laquelle ces échantillons sont en contact physique est illustré sur la figure IV.56. Les étapes du mécanisme photocatalytique sont proposées par les réactions suivantes (Equation IV.6-IV.15):



Les deux semi-conducteurs p-CuBi₂O₄ et n-CeO₂ sont excités sous l'irradiation UVA. Il y a donc création de paires de charges électron-trou au sein des deux semi-conducteurs (Equation IV.6). Tandis que les électrons photogénérés dans p-CuBi₂O₄ et n-CeO₂ restent sur leurs BC, les trous photoinduits sur la BV de n-CeO₂ sont alors diffusés de p-CuBi₂O₄ vers n-CeO₂ (Equation IV.7). Les trous sont capturés par les hydroxyles de surfaces créant ainsi les radicaux d'hydroxyles ($\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$) (Equation IV.10). En revanche, les électrons réagissent avec les molécules d'oxygène dissoutes pour donner les radicaux anioniques superoxydes ($\text{O}^{\cdot-}_{2\text{ads}}$) (Equation IV.11), qui participent en continu dans les réactions photocatalytiques pour générer les hydroperoxydes ($\text{HO}^{\cdot}_{2\text{ads}}$) (Equation IV.12) et par la suite les radicaux d'hydroxyles ($\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$) (Equations IV.13-IV.15), qui semblent être le responsable principal de la photo-oxydation de RC.

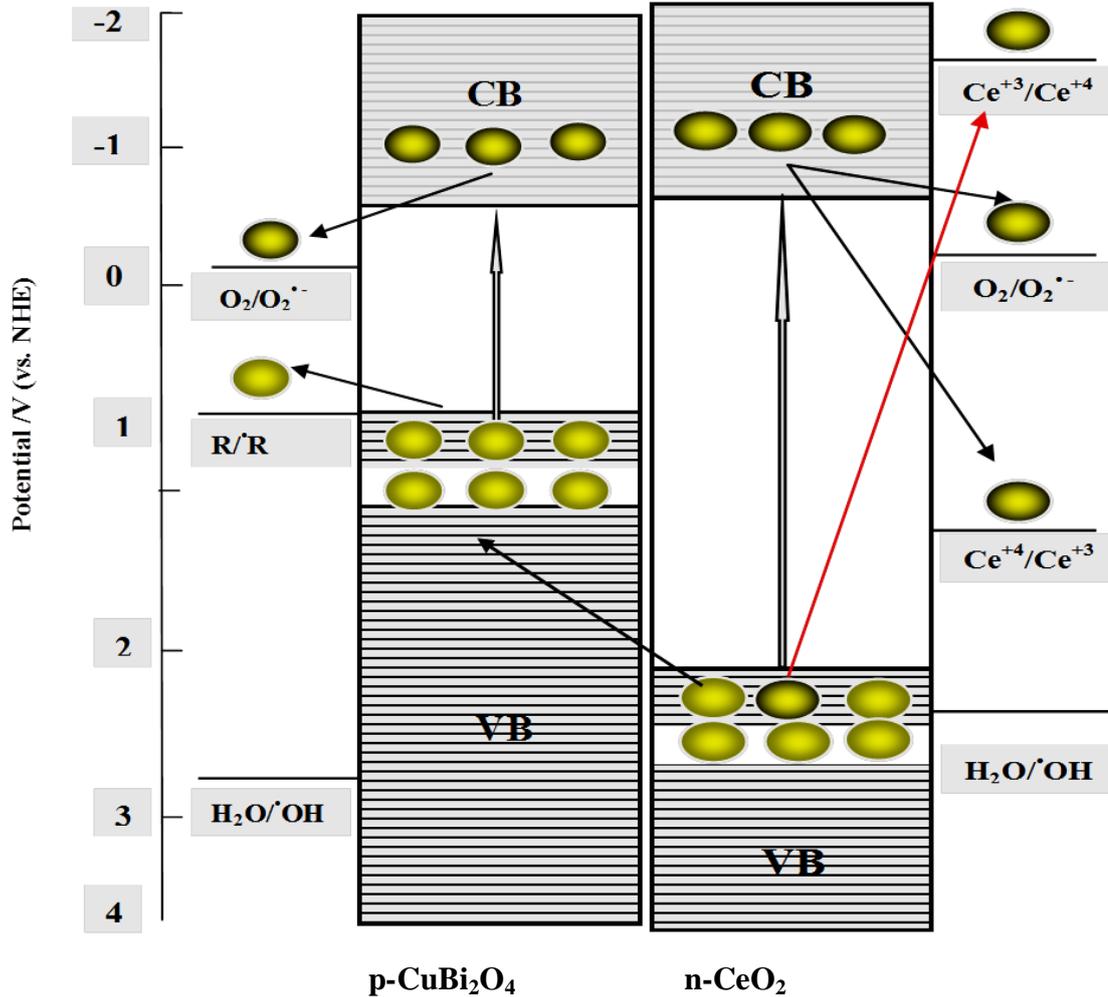


Figure IV.56 : Diagramme d'énergie des échantillons CuBi_2O_4 et CeO_2 (série 30% $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4/70\%$ n-CeO_2) tracé pour une configuration dans laquelle ces échantillons sont en contact physique (électron ● et trou ●).

b. Séries $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4/\text{n-SnO}_2$

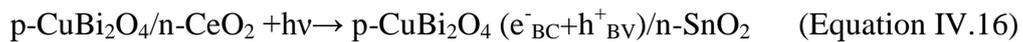
La BC de $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$ (-0,44eV vs ENH) est plus négative que celui de la BC de n-SnO_2 (-0,05eV vs ENH), alors que les BV de $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$ et de n-CeO_2 sont localisées à (+0,94 eV vs ENH) et (+3, 55eV vs ENH) respectivement. Sous l'irradiation UVA ($\lambda_{\text{UVA}} = 355\text{--}375 \text{ nm} \rightarrow E_g = 3,3\text{--}3,49 \text{ eV}$) l'énergie d'excitation n'est pas suffisamment large pour induire des états excités dans le semi-conducteur n-SnO_2 ($\lambda=345\text{nm} \rightarrow E_g = 3,59 \text{ eV}$), mais elle est assez grande pour stimuler un électron de la BV à travers la BC de $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$ ($\lambda=900 \text{ nm} \rightarrow E_g = 1,38 \text{ eV}$) à la bande de conduction. Les conditions thermodynamiques pour un transfert efficace de porteur de charge interfaciales entre $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4$ et n-SnO_2 dans la série $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4/\text{n-SnO}_2$ sont alors respectées. A partir du diagramme de bande d'énergie de la jonction $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4/\text{n-SnO}_2$ (série 5% $\text{p-CuBi}_2\text{O}_4/95\%$ n-SnO_2)(figure IV.57), les trous

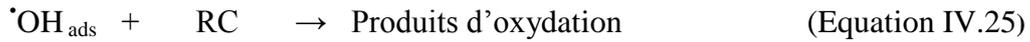
photoinduits dans p-CuBi₂O₄ seront restés sur la BV de p-CuBi₂O₄, alors que les électrons photogénérés dans BC de p-CuBi₂O₄ diffusent vers la BC de n-SnO₂. La photogénération de paire électro-trou sera donc efficacement séparée.

Ainsi, l'amélioration de performance photocatalytique de la jonction p-n est attribuée au transfert de charge aux interfaces de la jonction assisté par le champ électrique interne entre les deux semi-conducteurs avec potentiels de bande compatibles, qui par conséquent, favorise une séparation effective des paire électro-trou photoinduits dans les deux semi-conducteurs. Ces résultats sont consistants avec les travaux antérieurs [75]. De plus, les processus d'oxydation (Sn⁺²/Sn⁺⁴) et de réduction (Sn⁺⁴/Sn⁺²) requièrent des potentiels de -0,15eV et de +0,15 eV respectivement. En effet, l'énergie de la bande de conduction de p-CuBi₂O₄ (-0,44 eV) est plus négative que le potentiel de réduction Sn⁺⁴/Sn⁺², ce qui indique que les électrons photogénérés sur la BC p-CuBi₂O₄ peuvent facilement induire un processus de réduction des espèces Sn⁺⁴ en Sn⁺². Des défauts prédominants dans SnO₂ sont les lacunes d'oxygène et que c'est par la présence de ces défauts que l'on explique sa conductivité électrique [76,77]. En outre, la BV localisée à +3,55eV est plus positive que potentiel d'oxydation Sn⁺²/Sn⁺⁴. Dans ce cas, les conditions thermodynamiques pour un transfert des électrons sont respectées. Sous une irradiation UVA, seule la réaction d'oxydation des ions Sn⁺² en Sn⁺⁴ par des électrons de la bande de valence est permise. Cette oxydation permet le piégeage des électrons libres et par conséquent réduire le phénomène de recombinaison des porteurs de charge, ce qui est confirmé dans le cas de la dégradation de rouge Congo.

Le diagramme de bande d'énergie de la jonction p-CuBi₂O₄/n-SnO₂ (série 5% p-CuBi₂O₄/95% n-SnO₂) a été tracé pour une configuration dans laquelle ces échantillons sont en contact physique est illustré sur la figure III-53 :

Les étapes du mécanisme photocatalytique sont proposées par les réactions suivantes (Equations IV.16-IV.25):





Sous l'irradiation UVA, le semi-conducteur p-CuBi₂O₄ seulement est excité, il y a donc création de paires de charges électron-trou au sein du semi-conducteur (Equation IV.16). Tandis que les trous photoinduits dans p-CuBi₂O₄ restent sur la bande de valence de p-CuBi₂O₄, les électrons photogénérés dans la bande de conduction de p-CuBi₂O₄ migrent vers la bande de conduction de n-SnO₂ (Equation IV.17). Les trous photoinduits réagissent avec les molécules d'eaux adsorbées pour former les radicaux d'hydroxyles ($\text{}^{\bullet}\text{OH}_{\text{ ads}}$) (Equation IV.20), alors que les électrons photogénérés sont piégés par les molécules de dioxygènes dissoutes pour donner les radicaux anioniques superoxydes ($\text{O}^{\bullet-}_{2\text{ ads}}$) (Equation IV.21), qui participent en continu dans les réactions photocatalytiques pour générer les hydroperoxydes ($\text{HO}^{\bullet}_{2\text{ ads}}$) (Equation IV.22) et par la suite les radicaux d'hydroxyles ($\text{}^{\bullet}\text{OH}_{\text{ ads}}$) (Equations IV.23- IV.25), qui semblent être la cause principale de la photo-oxydation de RC.

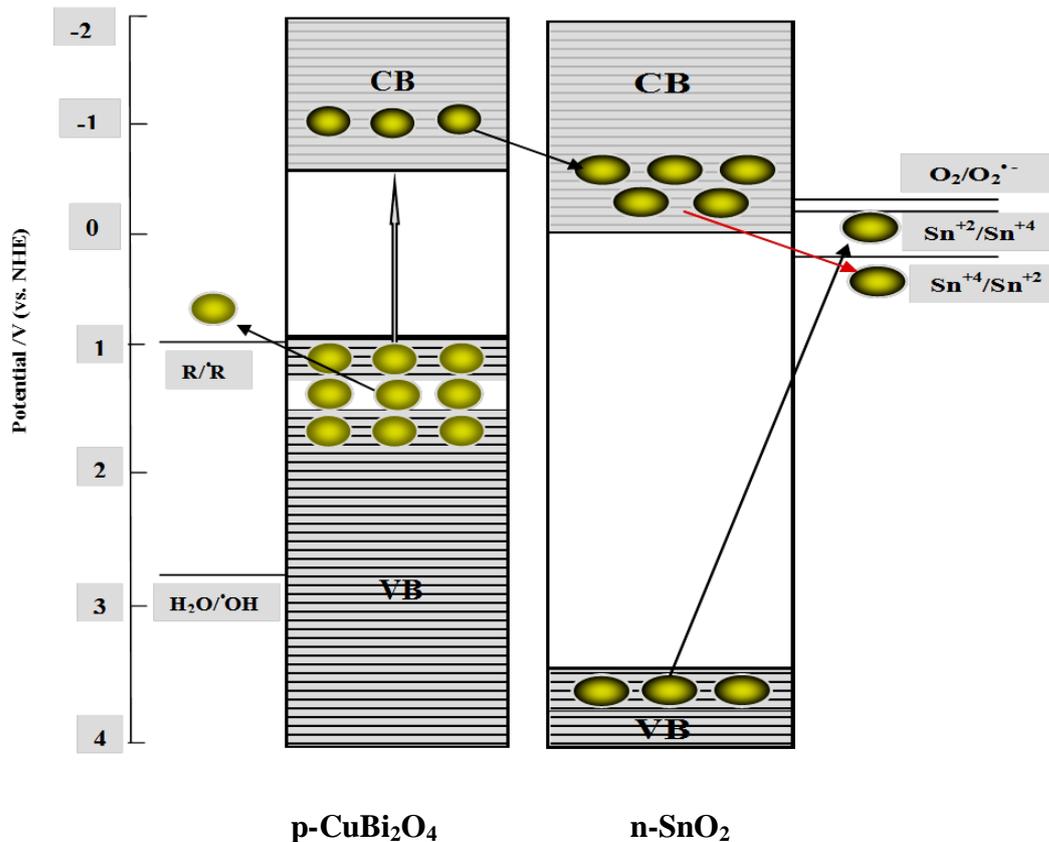


Figure IV.57 : Diagramme d'énergie des échantillons CuBi₂O₄ et SnO₂ (série 5% p-CuBi₂O₄/95% n-SnO₂) tracé pour une configuration dans laquelle ces échantillons sont en contact physique (électron ● et trou ●).

IV.2.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons exposés les résultats issus de l'ensemble des caractérisations à multi-échelles effectuées sur les différents composés p-CuBi₂O₄/n-CeO₂ et p-CuBi₂O₄/n-SnO₂ et à l'évaluation de leurs activités photocatalytiques sous irradiations UV A ($\lambda = 365$ nm) vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du colorant modèle rouge Congo.

Dans un premier temps, nous avons élaboré deux composés d'oxydes mixtes à jonctions hétérogènes de type p/n : p-CuBi₂O₄/n-CeO₂ et p-CuBi₂O₄/n-SnO₂ avec $0 \leq x \leq 100\%$ par la méthode des réactions à l'état solide en vue d'élargir le spectre d'absorbance de la lumière des oxydes se base CeO₂ et SnO₂ dans le domaine du visible. Des explications détaillées des propriétés de ces oxydes en jonctions sont données avec une attention particulière portée sur les caractéristiques structurales morphologique et optiques. Les mécanismes de séparation des charges, dans le cas des jonctions CuBi₂O₄/CeO₂ et CuBi₂O₄/SnO₂, ont été expliqués par l'exploitation du diagramme de bandes énergétique de chaque oxyde.

L'identification structurale par DRX a démontré l'existence, à température ambiante, d'un mélange de phases en fonction de x% de CuBi₂O₄. Pour les concentrations x=30% et x=5%, les diagrammes de DRX ont montré qu'en plus des raies qui caractérisent les phases CeO₂ et SnO₂, nous avons observé des raies caractéristiques de la structure CuBi₂O₄. Nous avons observé un élargissement progressif de la largeur à mi-hauteur de la raie caractéristique (111) accompagné d'une augmentation de l'intensité pour le composé 30%CuBi₂O₄-70%CeO₂ attribué aux phénomènes d'hétérogénéité en composition et/ou à l'augmentation du taux de micro-contraintes lié par exemple dans ce cas précis au taux de lacunes d'oxygène. Nous avons remarqué aussi que le signal correspondant aux raies les plus intenses de CeO₂ est largement supérieur dans le cas de 30%CuBi₂O₄-70% CeO₂ que dans celui de CeO₂. L'oxygène s'adsorbe en surface et les cations diffusent vers la surface pour s'oxyder. Ce processus d'oxydation (Ce^{3+} ($r_{\text{Ce}^{3+}} = 0,102$ nm) \rightarrow Ce^{4+} ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,097$ nm) implique une amélioration de la stœchiométrie et de la cristallinité du composé 30%CuBi₂O₄-70% CeO₂. En revanche, nous avons remarqué qu'aucune différence au niveaux de la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (110) des composés xCuBi₂O₄-(1-x)SnO₂ avec x=0 et x=5% du fait du taux très limité de CuBi₂O₄ inséré.

Les caractérisations optiques obtenues par spectroscopie UV-visible-DR ont montré que l'inclusion de $x \leq 30\%$ et $x \leq 20\%$ de CuBi₂O₄, dans le cas de p-CuBi₂O₄/n-CeO₂ et p-CuBi₂O₄/n-SnO₂ respectivement, a induit un décalage du seuil d'absorption vers le rouge de

3,18 eV (0%) à 3,14 eV (30%) et de 3,59 eV (0%) à 3,49 eV (20%) respectivement. Par contre, nous concevons que pour $x > 5\%$ en de CuBi_2O_4 , l'effet d'alliage $\text{SnO}_2\text{-SnO}_{2-x}$ peut être responsable de rétrécissement de bande interdite dans les composés $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4/n\text{-SnO}_2$. Par ailleurs, la baisse de la bande interdite est révélée pour $x \leq 5\%$, ce qui peut traduire la formation des sous-bandes à l'intérieur de la bande interdite et sont localisées à des niveaux proches de la bande de conduction.

Les observations microphotographies au MEB des particules ont montré que la morphologie générale de l'ensemble des composés reste pratiquement inchangée quel que soit la concentration $x\%$,

L'impact de la température de calcination sur les propriétés structurales, optiques, morphologique et photocatalytiques des composés $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}70\%\text{CeO}_2$ et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}95\%\text{CeO}_2$ a été étudié dans la l'intervalle de température comprise entre $T=25^\circ\text{C}$ à $T=650^\circ\text{C}$. La température de calcination n'a pratiquement aucune influence sur les propriétés structurales des composés élaborés. Toutefois, à $T=250^\circ\text{C}$, un faible élargissement de la mi-hauteur de la raie (111) dans le cas de le composé $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4/n\text{-CeO}_2$, traduisant vraisemblablement l'hétérogénéité en composition et/ou à l'augmentation du taux de micro-contraintes. A cet égard, la calcination à $T \leq 250^\circ\text{C}$ a conduit à la formation de cristallites plus petits, ce qui est a priori intéressant pour la photocatalyse.

Pour des températures $250 < T \leq 550^\circ\text{C}$, les diffractogrammes RX se ressemblent et que la température de calcination n'a aucune influence sur le profil des diffractogrammes. Ces observations indiquent que les phases présentes sont thermiquement stables et conservées dans les mélanges d'oxydes. Par ailleurs, nous avons observé un très faible rétrécissement de la largeur à mi-hauteur de la raie caractéristique (110) de $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}95\%\text{SnO}_2$ à $T=250^\circ\text{C}$ comparativement au composé précurseur à $T=25^\circ\text{C}$.

L'augmentation du taux de micro-contraintes associé au taux de lacunes d'oxygène qui se manifestent sous forme d'ions Sn^{2+} dans le réseau SnO_2 peut être envisageable. Dans le composé $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}95\%\text{SnO}_2$, à composante majoritaire SnO_2 , les atomes d'étain ne sont pas tous liés à des anions d'oxygènes. Ces atomes d'étain excédentaires ont la tendance de se réarranger car la température correspond à celle de la fusion de l'étain pur de $T=232^\circ\text{C}$, est très proche de notre température de travail ($T \leq 250^\circ\text{C}$). Nous avons remarqué aussi que l'intensité du signal correspondant aux raies de SnO_2 dans le cas de $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}95\%\text{SnO}_2$ est restée pratiquement invariante pour les températures $25^\circ\text{C} \leq T \leq 250^\circ\text{C}$.

Pour des températures $250^\circ\text{C} \leq T \leq 650^\circ\text{C}$, le système est pratiquement stable et aucune variation notable n'est observée au niveau des diffractogrammes, ce qui traduit que

les phases des oxydes précurseurs de base sont maintenues et par conséquent la série des composés 5%CuBi₂O₄-95% SnO₂ est stable sous des conditions d'activations thermiques.

En termes de surface, les images de MEB ont révélé un profil d'agglomération des grains pour l'ensemble de poudres et de manière plus prononcée pour les non traitées et traitées à T > 350°C. En revanche, les poudres traitées, quant à elles, semblent plus homogène en ce qui concerne la forme des particules à T=250 et T=350°C.

L'observation par spectroscopie d'UV-visible en mode de réflexion diffuse, ont montré un faible impact de la température de calcination sur les propriétés optiques des composés élaborés. Toutefois, un décalage vers le rouge de la bande d'absorption est observé à partir de T=350°C, dans le cas du composé 30%CuBi₂O₄-70%CeO₂. La bande optique minimale observée pour le composé 30%CuBi₂O₄-70%CeO₂ à T=350°C peut être assigné à l'activation thermique des particules, la distance entre deux agrégats diminue avec le la température. La température de calcination favorise l'amélioration des propriétés morphologique et électronique. En revanche, l'augmentation de la bande interdite peut être à priori attribuée l'effet de confinement quantique.

L'étude des propriétés photocatalytiques de ces composés ont mis en évidence des efficacités maximales pour x= 30% (83,05%) et 5% (58,08%) pour les composés CuBi₂O₄/CeO₂ et CuBi₂O₄/ SnO₂ respectivement à T=25°C.

A des températures 25°C ≤ T ≤ 350°C et 25°C ≤ T ≤ 250°C, nous avons constaté une diminution significative de la photoactivité de 83,05% à 10,97% et de 58,08% à 24,00 %, puis elle s'améliore légèrement pour atteindre 20,92% et 34,52 % à T=650°C dans le cas de 30%CuBi₂O₄-70%CeO₂ et 5%CuBi₂O₄-95% SnO₂ respectivement. En revanche, on note une augmentation progressive de la photoactivité, dans le cas de 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ et 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂, pour des températures 350°C ≤ T ≤ 650°C et 250°C ≤ T ≤ 650°C respectivement.

Les résultats optimaux de la photoactivité, dans le cas de 30%CuBi₂O₄/70%CeO₂ et 5%CuBi₂O₄/95%SnO₂, vis-à-vis de RC à T=25°C sont bien corrélés avec le modèle cinétique pseudo premier ordre ($C = C_0 \cdot e^{-kt}$).

Les mécanismes de séparation des charges, dans le cas des jonctions CuBi₂O₄/CeO₂ et CuBi₂O₄/SnO₂, ont été expliqués par l'exploitation du diagramme de bandes énergétique de chaque oxyde.

La séparation des porteurs de charges à été développée, dans le cas des jonctions 30%CuBi₂O₄-70%CeO₂ et 5%CuBi₂O₄-95%SnO₂, par l'activité photocatalytique observée sous irradiation UVA (365 nm) et expliquée par le positionnement des bandes d'énergies de

chaque oxyde dans le diagramme de bandes. L'étude a aussi permis de conclure que pour un transfert d'électrons efficace entre deux semi-conducteurs, les trous doivent réagir avec une vitesse suffisamment importante à la surface pour induire une forte séparation des charges et limiter le risque de recombinaison. La jonction de p-CuBi₂O₄/n-CeO₂ à x=30% en p-CuBi₂O₄ élaborée par co-broyage des poudres précurseurs p- CuBi₂O₄ et n-CeO₂ nous paraît comme étant très prometteuse en vu de ses performances photocatalytiques en comparaison avec les conditions d'élaboration de la jonction de p-CuBi₂O₄/n-SnO₂ à x=5% en p- CuBi₂O₄ à basse température ; T=25 °C.

Références bibliographiques

- [1] Y. Bessekhoud. Propriétés photocatalytiques de TiO₂ nanocristallins dopés par des cations (Li⁺, Na⁺ et K⁺) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques / TiO₂. Thèse l'Université de Metz, (2003).
- [2] L. Biadala. Propriétés optiques de nanocristaux de CdSe/ZnS individuels à basse température. Thèse, université de bordeau1 (2010).
- [3] W. Liu, S. Chen, Z. Sujuan, Z. Wei, Z. Huaye, X. Yu Preparation and characterization of p-n heterojunction photocatalyst p-CuBi₂O₄/n-TiO₂ with high photocatalytic activity under visible and UV light irradiation. *J. Nanopart. Res.*, 12 (2010) 1355–1366.
- [4] W. Liu, S. Chen, H. Zhang, X. Yu. Preparation, characterisation of p-n heterojunction photocatalyst CuBi₂O₄/Bi₂WO₆ and its photocatalytic activities. *Journal of Experimental Nanoscience*, 6 (2011) 102–120.
- [5] A. Elaziouti, N. Laouedj Nadjia, A. Bekka. Synthesis, characterization and UV-A light photocatalytic activity of 20 wt%–CuBi₂O₄ composite. *Applied Surface Science*, 258 (2012) 5010–5024.
- [6] Li. Lingzhi Y. Bing. CeO₂–Bi₂O₃ nanocomposite: Two step synthesis, microstructure and photocatalytic activity *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 776–779.
- [7] L. Srnek, Nouveau oxydes et oxyfluorures divisés à base de cérium à propriétés anti-UV. Thèse de l'université de bordeau 1, (2007).
- [8] L. Truffault. Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires. Thèse de l'université d'Orléans, (2010).
- [9] C. Sun, H. Li, H. Zhang, Z. Wang, L. Chen. Controlled synthesis of CeO₂ nanorods by a solvothermal method. *Nanotechnology*, 16 (2005) 1454–1463.
- [10] X. Lu, X. Li, F. Chen, C. Ni, Z. Chen. Hydrothermal synthesis of prism-like mesocrystal CeO₂. *J. Alloys Compd.*, 476 (2009) 958–962.
- [11] Y. Zhang, T. Cheng, Q. Hu, Z. Fang, K. Han. Study of the preparation and properties of CeO₂ single/multiwall hollow microspheres. *J. Mater. Res. Soc.*, 22 (2007) 1472–1478.
- [12] C. Charitidis, P. Patsalas, S. Logothetidis. Optical and mechanical performance of nanostructured cerium oxides for applications in optical devices. *J. Phys. Conf. Ser.*, 10 (2005) 226–229.

- [13] N. Wetchakun, S. Chaiwichain, B. Inceesungvorn, K. Pingmuang, S. Phanichphant, A. I. Minett, J. Chen. BiVO₄/CeO₂ Nanocomposites with High Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity. *Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 3718–3723.
- [14] A. Pfau, K. D. Schierbaum, The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study. *Surf. Sci.*, 321 (1994) 71-80.
- [15] Y. Namai, K-I. Fukui, Y. Iwasawa, Atom resolved noncontact atomic force microscopic observations of CeO₂ (111) surfaces with different oxidation states: surface structure and behavior of surface oxygen atoms. *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 11666-11673.
- [16] S. Fabris, S. de Gironcoli, S. Baroni. Reply to “Comment on ‘Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria’ *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 237102.
- [17] F. Zhang, Q. Jin, S –W Chan. Ceria nanoparticles: size, size distribution, and shape, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 4319–4326.
- [18] J. Maier, W. Goepel. Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline tin (IV) oxide, *J. Solid State Chem.*, 72 (1988) 293–302.
- [19] W. Goepel, K. Schierbaum, H.D. Wiemhoefer, J. Maier. Defect chemistry of tin (IV)-oxide in bulk and boundary layers, *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 440–443.
- [20] M. Nagasawa S. Shionoya, S. Makishima. Vapor reaction growth of SnO₂ single crystals and their properties, *Japan J. Appl. Phys.*, 4 (1965) 195–202.
- [21] Z.M. Jarzebskiand, J.P. Marton. Physical properties of tin(IV) oxide materials. II. Electrical properties, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 299 C–310C.
- [22] Z.M. Jarzebski, J.P. Marton Physical properties of stannic oxide materials. III. Optical properties, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 333C–346C.
- [23] N. Sergent. Dioxyde d’étain : synthèse, caractérisation et etude des interactiona avec différentes gaz polluants. Application à la catalyse de NOx. Thèse Ecole Nationale Supérieur des Mines de Saint-Etienne, (2003).
- [24] L. Chun-Ming, F. Li-Mei, Z.Xiao-Tao, Z.Wei-Lie, The influence of nickel dopant on the microstructure and optical properties of SnO₂ nano-powders. *Chin.Phys.*, 16 (2007) 95–99.
- [25] A.E. Rakhshani,Y. Makdisi, H.A.Ramazaniyan. Electronic and optical properties of fluorine- doped tin oxide films. *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) 1049–1057.
- [26] Y.R. Park, K.J.Kim, Sputtering growth and optical properties of [100]-oriented tetragonal SnO₂ and its Mn alloy films.*J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 6401.

- [27] N. Barreau, J.C. Bernede, S. Marsillac, A. Mokrani. Study of low temperature elaborated tailored optical band gap β - $\text{In}_2\text{S}_{3-3x}\text{O}_{3x}$ thin films. *J. Cryst. Growth*, 235(2002) 439-449.
- [28] A.S. Ahmed, S. M. Muhamed, M.L. Singla, S. Tabassum, A.H. Naqvi, A. Azam. Band gap narrowing and fluorescence properties of nickel doped SnO_2 nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 131 (2011) 1–6.
- [29] Kohnke E.E. Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, *Phys. Chem. Solids*, 23 (1962) 1557-1562.
- [30] G. Heiland, Homogeneous semiconducting gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 2 (1982) 343- 361.
- [31] D.F. Cox, T.B. Fryberger, S. Semancik. Surface reconstructions of oxygen deficient tin dioxide(110), *Surf. Sci.*, 224 (1989) 121-142.
- [32] F. Demichelis, E. Minetti-Mezzetti, A. Tagliaferro, E. Tresso. Determination of optical properties of tin dioxide films, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis., D*, 4D (1984) 68-78.
- [33] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, K.L. Chopra. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 6243-6251.
- [34] V. Casey, M.I. Stephenson. A study of undoped and molybdenum doped, polycrystalline, tin oxide thin films produced by a simple reactive evaporation technique, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23 (1990) 1212-1215.
- [35] K. Reimann, M. Steube. Experimental determination of the electronic band structure of SnO_2 , *Solid State Commun.*, 105 (1998) 649-652.
- [36] T. Arai, M. Yanagida, Y. Konishi, Y. Iwasaki, H. Sugihara, K. Sayama. Efficient Complete Oxidation of Acetaldehyde into CO_2 over $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ Composite Photocatalyst under Visible and UV Light Irradiation . *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 7574-7577.
- [37] A. Elaziouti, N. Laouedj, A. Bekka. ZnO-Assisted Photocatalytic Degradation of Congo red and Benzopurpurine 4B in Aqueous Solution. *Chemical Engineering and Process Technology*, 2 (2011) 1–9.
- [38] N. Laouedj, A. Elaziouti, A. Bekka. photodegradation study of Congo red in Aqueous Solution using ZnO/UV-A: Effect of pH And Band Gap of other Semiconductor. *Groups. Chemical Engineering and Process Technology*, 2 (2011) 1–9.

- [39] J. Abel. Corrélation composition chimiques-structures d'oxydes mixtes (Ce/Zr) A base de $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ et propriétés de réductibilité. Thèse de l'Université de Bordeaux1, (2011).
- [40] M.A. Ponce, M.S. Castro, and C.M. Aldao. Influence of oxygen adsorption and diffusion on the overlapping of intergranular potential barriers in SnO_2 thick films, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 11 (2004)14-19.
- [41] J. Garnier. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour application photovoltaïques. Thèse de l'école nationale supérieure d'Arts & Métiers ParisTech d'Angers, (2009).
- [42] A. Trovarelli. Catalytic Properties of Ceria and CeO_x -Containing Materials. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 38 (1996) 439.
- [43] N. Yamazoe J. Fuchigami M. Kishikawa, T. Seiyama. Interactions of tin oxide surface with oxygen, water, and hydrogen, *Surf. Sci.*, 86 (1979) 335-344.
- [44] J.P. Joly, L. Gonzalez-Cruz, Y. Arnaud. Temperature programmed desorption of labile oxygen from stannic oxide, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1986) 11-17.
- [45] A. Gurlo. Interplay between O_2 and SnO_2 : Oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen. *Chem. Phys. Chem.*, 7 (2006) 2041- 2052.
- [46] N. Barsan DK, U. Weimar: Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B*, 121 (2007) 18-35.
- [47] M.A. Ponce, M.S. Castro, and C.M. Aldao, Influence of oxygen adsorption and diffusion on the overlapping of intergranular potential barriers in SnO_2 thick films. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 111 (2004)14-19.
- [48] A. Derbal, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari Characterization of new heterosystem $\text{CuFeO}_2/\text{SnO}_2$ application to visible-light induced hydrogen evolution. *International Association for Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4274-4282.
- [49] A.F. Khan, M. Mehmood, A.M. Rana, and M.T. Bhatti, Effect of annealing on electrical resistivity of rf-magnetron sputtered nanostructured SnO_2 thin films, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 8562-8565.
- [50] L. Kuen-Song and C. Sujan. Synthesis, Characterization, and Application of 1-D Cerium Oxide Nanomaterials: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 11 (2010) 3226-3251.

- [51] M. Kamruddin, P.K. Ajikumar, R. Nithya, A.K. Tyagi, B. Raj. Synthesis of nanocrystalline ceria by thermal decomposition and soft-chemistry methods. *Journal of Scripta Materialia*, 50 (2004) 417- 422.
- [52] S. Patil, S. C. Kuiry and S. Seal. Nanocrystalline ceria imparts better high-temperature protection. *Journal of Proceedings of the Royal Society A*, 460 (2004) 3569-3587.
- [53] M. Karbowiak, A. Mech, L. Ke, pin' ski, W. Mielcarek, S. Hubert, J. *Alloys Compd.*, 400 (2005) 67–75.
- [54] H. Yang, C. Huang, A. Tang, X. Zhang, W. Yang. Microwave-assisted synthesis of ceria nanoparticle. *Mater. Res. Bull.*, 40 (2005) 1690–1695.
- [55] X. Lu, X. Li, F. Chen, C. Ni, Z. Chen. Hydrothermal synthesis of prism-like mesocrystal CeO₂. *J. Alloys Compd.*, 476 (2009), 958–962.
- [56] C. Ho, J.C.Yu, T. Kwong, A.C. Mak, S. Lai. Morphology-controllable synthesis of mesoporous CeO₂ nano-and microstructures. *Chem. Mater.*, 17 (2005) 4514–4522.
- [57] R.J. Qi, Y.J. Zhu, G.F. Cheng, Y.H. Huang. Sonochemical synthesis of single-crystalline CeOHCO₃ rods and their thermal conversion to CeO₂ rods. *Nanotechnology* 16 (2005) 2502–2506.
- [58] C. Charitidis, P. Patsalas, S. Logothetidis. Optical and mechanical performance of nanostructured cerium oxides for applications in optical devices. *J. Phys. Conf. Ser.*, 10 (2005) 226–229.
- [59] M.Y. Cui, J.X. He, N.P. Lu, Y.Y. Zheng, W.J. Dong, W.H. Tang, B.Y. Chen, C.R. Li. Morphology and size control of cerium carbonate hydroxide and ceria micro/nanostructures by hydrothermal technology. *Mater. Chem. Phys.*, 121 (2010) 314–319.
- [65] D.E. Zhang, X.J. Zhang, X.M. Ni, J.M. Song, H.G. Zheng. Optical and electrochemical properties of CeO₂ spindles. *Chem. Phys. Chem.*, 7 (2006) 2468–2470.
- [61] D.E. Zhang, X.M. Ni, H.G. Zheng, X.J. Zhang, J.M. Song. Fabrication of rod-like CeO₂: Characterization, optical and electrochemical properties. *Solid State Sci.*, 8 (2006) 1290–1293.
- [62] C. Sun, H. Li, H. Zhang, Z. Wang, L. Chen. Controlled synthesis of CeO₂ nanorods by a solvothermal method. *Nanotechnology*, 16 (2005) 1454–1463.
- [63] G.T. Baronetti, S.R. De Miguel, O.R. Scelza, M.A. Fritzler, A.A. Castro Platinum-tin/alumina catalysts : studies of the impregnation step, *Appl. Catal.*, 19 (1985) 77–85.

- [64] J. Shen, R.D. Cortright, Y. Chen, J.A. Dumesic. Microcalorimetric and infrared spectroscopic studies of γ -Al₂O₃ modified by tin oxides, *Catal. Lett.*, 26 (1994) 247–257.
- [65] K. Teegarden. Halide lattices, *Lumin. Inorg. Solids*, (1966) 53-118.
- [66] N. Sergent. Dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différentes gaz polluants. Application à la catalyse de NOx. Thèse Ecole nationale supérieure des mines se Saint Etienne, (2003).
- [67] L. Chun-Ming, F. Li-Mei, Z. Xiao-Tao, Z. Wei-Lie. The influence of nickel dopant on the microstructure and optical properties of SnO₂ nano-powders. *Chin. Phys.*, 16 (2007) 95.
- [68] Y.R. Park, K.J. Kim. Sputtering growth and optical properties of [100]-oriented tetragonal SnO₂ and its Mn alloy films. *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 6401.
- [69] N. Barreau, J.C. Bernede, S. Marsillac, A. Mokrani. Study of low temperature elaborated tailored optical band gap β -In₂S₃-3xO₃x thin films. *J. of Crystal Growth*, 235 (2002) 439–449.
- [70] S. Chen, W. Zhao, W. Liu, H. Zhang, X. Yu, Y. Chen. Preparation, characterization and activity evaluation of p–n junction photocatalyst p-CaFe₂O₄/n-Ag₃VO₄ under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 1415–1423.
- [71] D-z. Wu, X-i. Fan, K. Tian, J.Dai Jia, H-r. Liu. Fabrication and photocatalytic properties of Cu₂S/T-ZnOw heterostructures via simple polyol process *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22 (2012) 1620–1628.
- [72] M. Long, W. Cai, J. Cai, B. Zhou, X. Chai, Y. Wu. Efficient Photocatalytic Degradation of Phenol over CO₃O₄/BiVO₄ Composite under Visible Light Irradiation *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 20211-20216.
- [73] X.P. Lin, J.C. Xing, W.D. Wang, Z.C. Shan, F.F. Xu, F.Q. Huang. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 18288.
- [74] S. Chen, W. Zhao, W. Liu, S. Zhang. Preparation, characterization and activity evaluation of p–n junction photocatalyst p-NiO/n-ZnO. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 50 (2009) 87–396
- [75] M.C. Kung, P.W. Park, D.W. Kim, H.H. Kung. Lean NOx catalysis over Sn/ γ -Al₂O₃ catalysts. *J.Catal.*, 181 (1999) 1-5.
- [76] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz. SnO₂-supported palladium catalysts: activity in de NOx at low temperature. *Catal. Lett.*, 64 (2000) 125-128.

- [77] M. Nishikawa, S. Hiura, Y. Mitani, Y. Nosaka. Enhanced photocatalytic activity of BiVO_4 by co-grafting of metal ions and combining with CuBi_2O_4 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 262 (2013) 52– 56.

Chapitre IV (Partie III) :

Etudes du système 80%CuBi₂O₄-20%Sr

(NO₂)₃

IV.3.1 Introduction

Suite aux travaux effectués dans notre laboratoire, dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de la phase nanostructurée, appartenant à la série d'oxydes mixtes $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. La phase a été élaborée par échange de l'ion de bismuth (Bi^{3+}) par l'ion de strontium (Sr^{2+}) à température de fusion de nitrates de strontium ; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Nous y abordons les différentes caractérisations concernant cette série d'oxydes: étude cristallographique, observation de la morphologie, étude des propriétés électriques, optiques et thermique en fonction des paramètres clés de l'élaboration de ces composés : (i) temps d'échange et (ii) température de recuit. Ensuite, nous développons les études d'optimisation les paramètres de performances photocatalytiques susceptibles d'obtenir des systèmes promoteurs et durables. La séparation des porteurs de charges sera explicitement développée, dans le cas de la jonction $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, par le positionnement des bandes d'énergies de chaque constituant dans le diagramme des bandes énergétiques.

IV.3.2 Elaboration des composés dérivés du CuBi_2O_4

L'opération de substitution consiste à immerger 0,5g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ dans 2 g environ de poudre CuBi_2O_4 , correspondant à la série d'oxydes mixtes 80% $\text{CuBi}_2\text{O}_4/20\%$ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Après avoir séché les échantillons dans l'étuve à $T=120$ °C pendant une nuit, les précurseurs oxydes CuBi_2O_4 et $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ sont mélangés et finement broyés dans un mortier en agate à température ambiante et pendant 30 minutes, jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Celui-ci est introduit dans un four à moufle pour être porté à la température de fusion de sel de nitrate de strontium ($T=573$ °C) pendant des périodes successive 1, 3, 6, 9, et 12 heures. Les poudres ainsi obtenues sont ensuite lavées à l'eau distillée chauffée, ensuite, elles sont séchées dans une étuve à $T=100$ °C pendant de 12 heures, puis recuites à $T=600$ °C pendant $t=72$ h respectivement (rampe de montée en température de 50 °C/h).

IV.3.3 Caractérisation des mélanges de poudres élaborées

IV.3.3.1 Diffraction des rayons X

Il est évident que la température de traitement des mélanges d'oxydes est d'une importance primordiale sur la granulométrie des poudres et par la suite sur les autres propriétés fonctionnelles des oxydes élaborés, en particulier, sur les propriétés photocatalytiques. Les poudres obtenues après échange au strontium sont d'une couleur gris foncé, relativement fines ne nécessitant pas un broyage assez poussé. Une fois recuit, leur couleur est devenue plus sombre et leur granulométrie plus fine. Les diffractogrammes RX

ont été enregistrés à température ambiante, dans un large domaine angulaire ($10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$), avec un pas de $0,02^\circ$ et pour un temps de comptage de 20 s.

La figure IV.58 représente le spectre de diffraction RX de l'échantillon obtenu à partir du précurseur CuBi_2O_4 échangé au strontium (Sr^{2+}) pendant 6h, puis recuit à $T=600^\circ\text{C}/72$ h respectivement comparés avec celui de CuBi_2O_4 . Outre les raies appartenant au composé de base, conformément au fichier (JCPDS file No. 42-0334), nous pouvons remarquer l'apparition d'une raie supplémentaire relativement intense à environ $2\theta=25,7^\circ$ à partir de $t=6$ h d'échange, de plus son intensité relative augmente après recuit, cette raie n'ayant pas pu être identifiée, il pourrait s'agir d'une raie de **sur structure** générée par l'échange ionique lors de création des défauts ponctuels en certaines parties des échantillons donc formation de nouveaux plans atomiques dans les régions sources de lacunes. Nous avons essayé de l'identifier à l'aide du programme poudre comme étant un pic de sur structure et cela a abouti aux indices de Miller $(hkl)=(201)$. La même remarque peut être faite pour la raie (220) du composé CuBi_2O_4 située à $2\theta=29,70^\circ$. Par ailleurs, nous pouvons observer d'autres raies supplémentaires de faibles intensités attribuées au composé $\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{1,1}\text{O}_{2,5}$ localisée à $2\theta = 29,15^\circ$ (fichier ASTM n°30-123), il s'agit des pics qui apparaissent entre les deux raies (211) et (220) du composé CuBi_2O_4 .

Le digramme DRX de l'échantillon 80% CuBi_2O_4 -20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé au strontium (Sr^{2+}) pendant $t=12$ h, puis recuit à 600°C pendant $t=72$ h (figure VI.59) ne met en évidence que les raies de diffraction caractéristiques de la phase CuBi_2O_4 . En fait, aucune raie supplémentaire n'est observée par diffraction. Les affinements des paramètres de maille ont été réalisés à l'aide du programme Treor, en introduisant entre 18 et 20 raies préalablement indexées du spectre, selon l'échantillon. Les résultats des affinements des paramètres de maille (a et c) correspondant à chaque durée d'échange avant et après recuit sont regroupés dans les tableaux IV.25 et IV.26 respectivement. Les paramètres de maille a et c correspondant au composé de base CuBi_2O_4 sont : $a = 8,5004\text{Å}$ et $c = 5,819\text{Å}$. En effet, ces valeurs sont en parfait concordance avec celles trouvées dans des travaux antérieurs [1]. La substitution des ions de bismuth (Bi^{3+}) par le strontium (Sr^{2+}) a provoqué une augmentation des paramètres a et c en accord avec l'augmentation du rayon ionique du cation, néanmoins la variation n'est pas très significative à cause des rayons ioniques très proches : $R_{\text{Sr}^{2+}}=1,16\text{Å}$; $R_{\text{Bi}^{3+}}=1,02\text{Å}$ [2]. Nous pouvons par ailleurs constater une nette différence dans l'évolution des paramètres de maille en fonction du temps d'échange entre les échantillons non recuit et recuit. En effet dans le cas des échantillons non recuit, le paramètre (a) comme le paramètre (c) augmentent de manière continue jusqu'à 3 h d'échange.

Entre 3 et 6 h, nous observons une nette diminution de paramètres de maille suivie de nouveau d'une augmentation continue jusqu'à 12 h.

Dans le cas de l'échantillon recuit, le paramètre (a) augmente avec l'accroissement du temps d'échange jusqu'au maximum atteint au bout de 6h puis il devient pratiquement stable au delà de 6h. Le paramètre (c), quant à lui augmente significativement de 5,8190 à 5,8398 Å lorsque le temps d'échange passe de 1 à 6h, alors qu'il diminue jusqu'aux valeurs quasiment constantes de 5,8257Å et 5,8272 pour des temps d'échange de 9 et 12h respectivement.

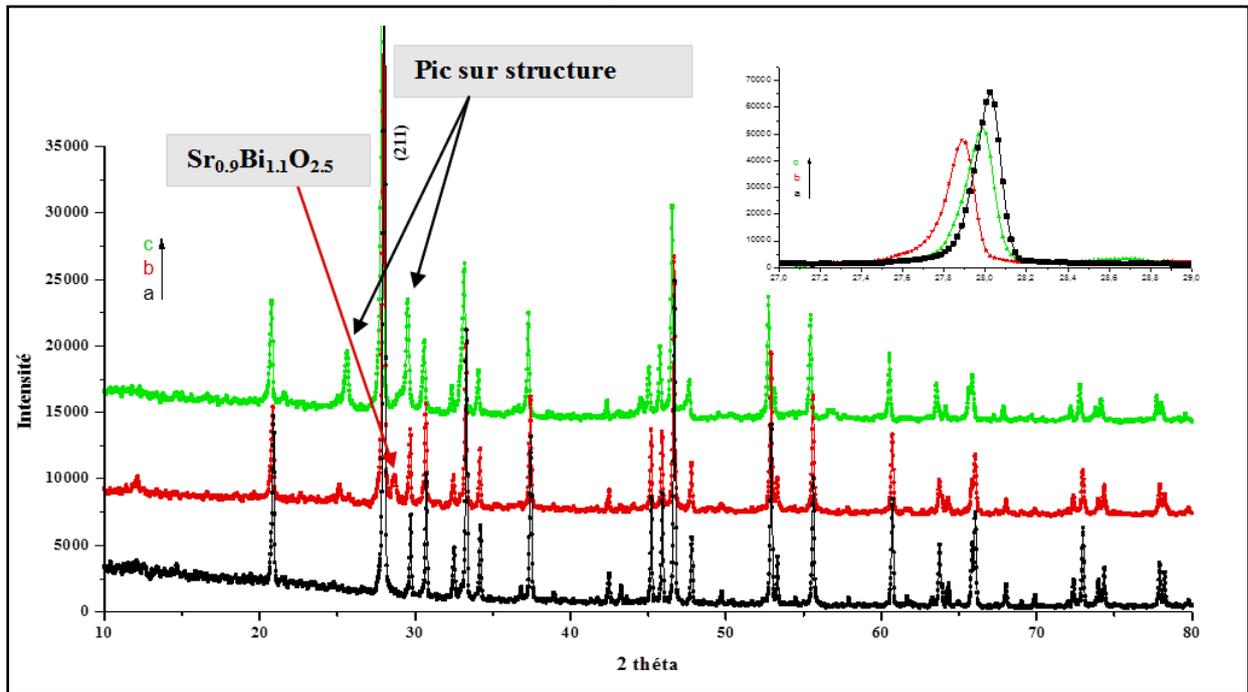


Figure IV.58: Diffractogrammes RX de la série 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: CuBi_2O_4 (a), CuBi_2O_4 échangé avec $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ à 573°C /6h (b) et CuBi_2O_4 échangé avec $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ à 573°C /6h et recuit à 600°C /72h (c).

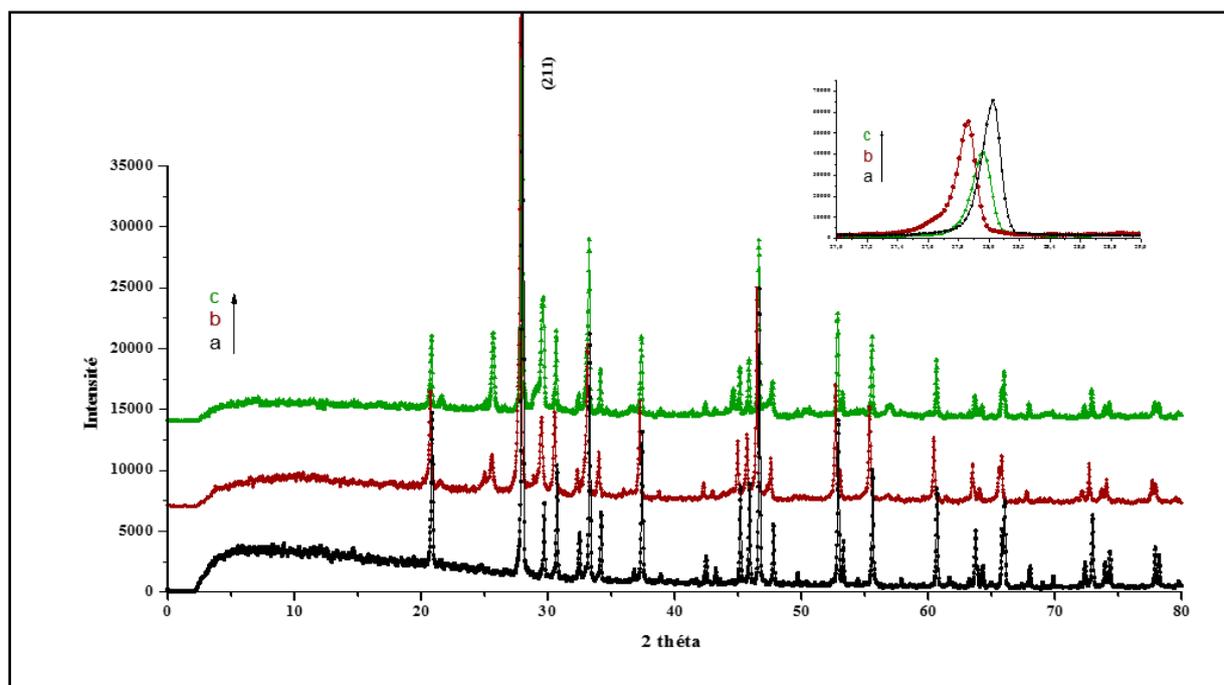


Figure IV.59: Diffractogrammes RX de la série 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂: CuBi₂O₄ (a), Cubi₂O₄ échangé avec Sr(NO₃)₂ à 573°C /12h (b) et Cubi₂O₄ échangé avec Sr(NO₃)₂ à 573°C /12h et recuit à 600°C /72h(c).

Tableau IV.25 : Les résultats des affinements des paramètres *a* et *c* pour chaque durée d'échange avant recuit.

Temps d'échange t (h)		Cu Bi ₂ O ₄	1	3	6	9	12
Paramètres de maille	a(Å)	8,5004	8,5093	8,5352	8,5066	8,5173	8,5422
	c (Å)	5,8190	5,8255	5,8422	5,8227	5,8304	5,8463

Tableaux IV.26 : Les résultats des affinements des paramètres (*a*) et (*c*) pour chaque durée d'échange après recuit.

Temps d'échange t (h)		Cu Bi ₂ O ₄	1	3	6	9	12
Paramètres de maille	a(Å)	8,5004	8,5103	8,5041	8,5338	8,5108	8,5148
	c (Å)	5,8190	5,8254	5,8198	5,8398	5,8257	5,8272

IV.3.3.2 Spectroscopie UV-Visible-RD

a. Influence de la température d'échange sur le spectre UV-visible RD

L'évolution des propriétés optiques de CuBi₂O₄, 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ non échangé et 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ échangé avec Sr (NO₃)₂ à 573°C / 12h puis recuit à 600°C / 72h a été étudiée par spectrophotomètre UV-visible en mode de réflexion diffuse. Les spectres UV-visible ont été enregistrés à température ambiante et sont présentés sur la figure

IV.60. En effet, tous les spectres démontrent une seule bande large dans les domaines UV-visible et proche IR traduisant à un transfert de charge entre les orbitales moléculaires 2p pleines de l'oxygène O^{2-} et les orbitales $3dx^2-y^2$ du cuivre Cu [3].

Les spectres collectés pour $CuBi_2O_4$ et $80\%CuBi_2O_4/20\% Sr(NO_3)_2$ non échangé présentent une allure quasiment similaire dans les domaines des ultraviolets (UVC) et proche IR (>800 nm). En effet, l'intensité de l'absorbance de ces oxydes reste pratiquement invariable. Toutefois, une diminution graduelle de l'absorbance dans les domaines des ultraviolets (UVB) et de visible a été observée pour l'échantillon $80\% CuBi_2O_4/20\% Sr(NO_3)_2$ non échangé. Ceci est certainement attribué au phénomène de diffusion de la lumière par les particules de $Sr(NO_3)_2$ conséquence du recouvrement de la surface de $CuBi_2O_4$ par des particules de $Sr(NO_3)_2$ par effet d'écran vis-à-vis du rayonnement incident [4,5,6]. Cependant, une intensification de l'absorbance a été observée dans tous le domaine d'UV-visible et proche IR dans le cas de l'échantillon $80\%CuBi_2O_4-20\% Sr(NO_3)_2$ échangée avec $Sr(NO_3)_2$ à $573^\circ C / 12h$ et recuit à $600^\circ C / 72h$. Ces observations peuvent être à priori traduites par la diffusion de la masse fusionnée de $Sr(NO_3)_2$ dans le réseau de $CuBi_2O_4$. La diffusion se produit d'abord en surface puis progressivement en volume. Après cette réorganisation, il y a moins de défauts pouvant perturber la circulation des électrons libres qui sont associés à des meilleures propriétés de transport des excitons [7,8].

L'extrapolation à zéro des courbes expérimentales ($A = f(\lambda)$) pour les oxydes pur $CuBi_2O_4$ et mixtes $80\%CuBi_2O_4/20\% Sr(NO_3)_2$ non échangé et échangé et recuit à $600^\circ C/12h$, permet d'extraire les valeurs de la bande interdite E_g (tableau IV.27). En effet, la bande interdite diminue de 1,38 eV ($CuBi_2O_4$) à 1,36 eV ($80\%CuBi_2O_4-20\% Sr(NO_3)_2$ non échangé) puis à 1,16 eV ($80\%CuBi_2O_4/20\% Sr(NO_3)_2$ échangé et recuit à $600^\circ C/12h$).

Il est intéressant de constater que la présence de nitrates de strontium ($Sr(NO_3)_2$) couplée aux paramètres clés de l'élaboration de ces composés (temps d'échange et température de recuit) ont induit un décalage du spectre vers les grandes longueurs d'onde de quelques dizaines de nanomètres du maximum du seuil d'absorption de $CuBi_2O_4$. Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont en grande partie liées au dopage, c'est-à-dire à la substitution d'une très faible quantité d'atomes de bismuth (Bi^{3+}) par d'autres atomes aux propriétés bien choisies, soit le strontium (Sr^{2+}) dans notre cas. Le dopage génère des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite. Or ces niveaux d'énergie ne sont pas sans incidence sur les excitons. En effet, les excitons peuvent être piégés à basse température par ces niveaux et émettre ainsi un photon d'énergie plus faible que celle de l'exciton libre. Alors,

la présence de niveaux d'énergie suffisamment profonds dans le "gap" induit le décalage du spectre d'absorption dans région le visible, y compris à température ambiante [9].

b. Influence du temps d'échange sur le spectre UV-visible R-D

Les spectres UV-visible RD enregistrés à température ambiante pour les la série d'oxydes 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ échangés pendant des temps compris entre t=0h et t=12h sont représentés sur la figure IV.61. Il ressort que les propriétés optiques de la série 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ échangé et recuit à T=600°C sont fortement influencées par le paramètre du temps de calcination. En effet, deux d'évolutions de l'intensité d'absorbance en fonction de la longueur d'onde sont observées pour du temps d'échange variable.

Dans les domaines de visible et proche IR, l'intensité d'absorbance augmente jusqu'à maximum atteint au bout du temps d'échange de t=9h, puis elle diminue pour t=12h.

L'augmentation de l'absorbance pour la série d'oxydes 80%CuBi₂O₄/20%Sr(NO₃)₃ échangé pendant 0 < t ≤ 12h (domaine des ultraviolets) et 0 < t ≤ 9h (domaines visible et proche IR) comparée à celle de l'échantillon non échangé, peut traduire un régime de diffusion ionique thermiquement activé. Des maximums d'absorbance sont atteints pour t=12h et t=9h respectivement.

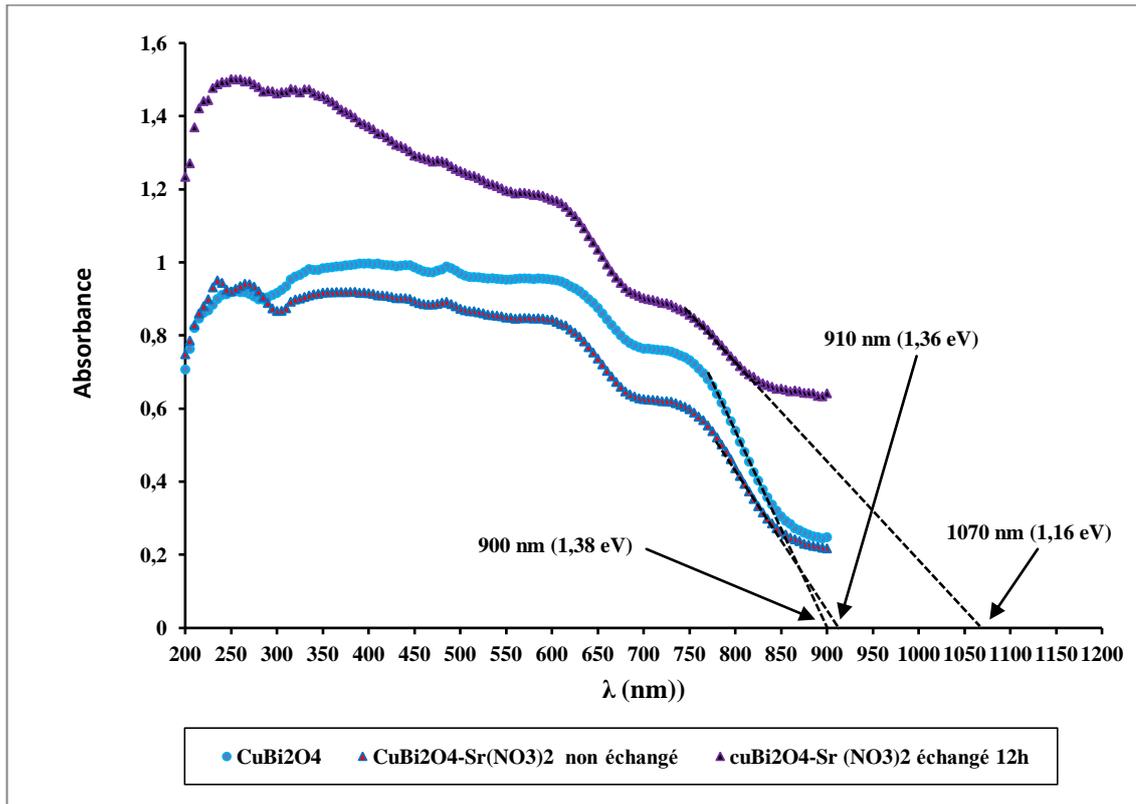


Figure IV.60 : Spectres d'absorption UV-visible des échantillons CuBi₂O₄, 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ non échangé et échangé et recuit à 600°C/12h.

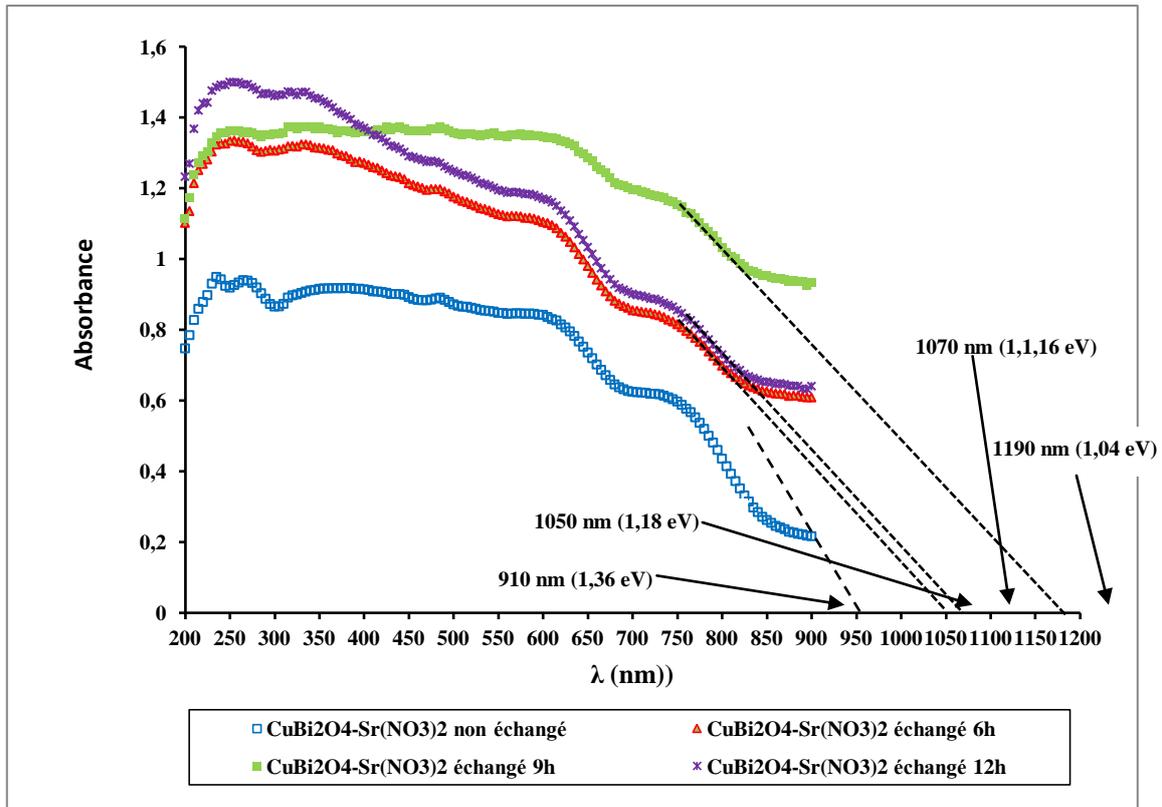


Figure IV.61: Spectres d'absorbance des échantillons de la série 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ à différents temps d'échange.

Les ions strontium Sr²⁺ sont généralement utilisés pour leur aptitudes à stabiliser la dispersion des particules de CuBi₂O₄ dans la jonction 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ via un mécanisme de diffusion ionique à basse température entre les ions Bi³⁺ (rayon ionique ; r Bi³⁺ = 1,02 nm) par des ions Sr²⁺ (rayon ionique ; r Sr²⁺ = 1,16 nm) lors du processus de calcination [2]. La valeur du gap optique E_g du composé 80%CuBi₂O₄-20% Sr(NO₃)₂ élaborés pendant des temps d'échanges variables entre t=0 et t=12h est déterminée graphiquement par l'extrapolation de la portion linéaire des courbes expérimentales (A = f(λ)) jusqu'à absorbance nulle. Les résultats de l'évolution de la bande interdite de cette série en fonction du temps d'échange sont illustrés sur la figure IV.62 et sont reportées dans le tableau IV.27.

Tous les spectres correspondants à la série 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ échangés pendant des temps variés de t=6 à t=12h, présentent un décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. En effet, la valeur du gap optique diminue sensiblement avec l'augmentation du temps d'échange jusqu'au minimum atteint au bout de t=9h, puis elle augmente légèrement pour atteindre E_g=1,16 eV à t=12 h. Le gap minimum observé (E_g=1,04eV) pour un temps d'échange de t=9h, peut être vraisemblablement attribué à l'implantation des niveaux d'énergie dans la bande interdite proche de la bande de

conduction, conséquence de la substitution de ions de bismuth (Bi^{3+}) par les ions de strontium (Sr^{2+}) à basse température. Ces niveaux localisés absorbent ainsi des photons d'énergie plus faible que celle de l'exciton libre [9,10].

D'autre part, la valeur du gap ($E_g=1,16$ eV) trouvée pour l'échantillon 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé à 12h est caractéristique d'une solution solide présentant un diamètre de cristallites relativement faible (surface spécifique importante), en accord avec les résultats de diffraction des rayons X (voir le tableau IV.26). Dans ce cas, nous pouvons voir que la diminution de la taille des cristallites 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, permet aux effets liés au confinement de dominer les propriétés de transport électronique [6,9].

Tableau IV.27: Les valeurs du gap optique la série 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ à différentes temps d'échange.

Temps d'échange t (h)	Bande interdite E_g (eV)	Seuil d'absorption λ (nm)
CuBi_2O_4	1,38	900
0	1,36	910
6	1,18	1050
9	1,04	1190
12	1,16	1070

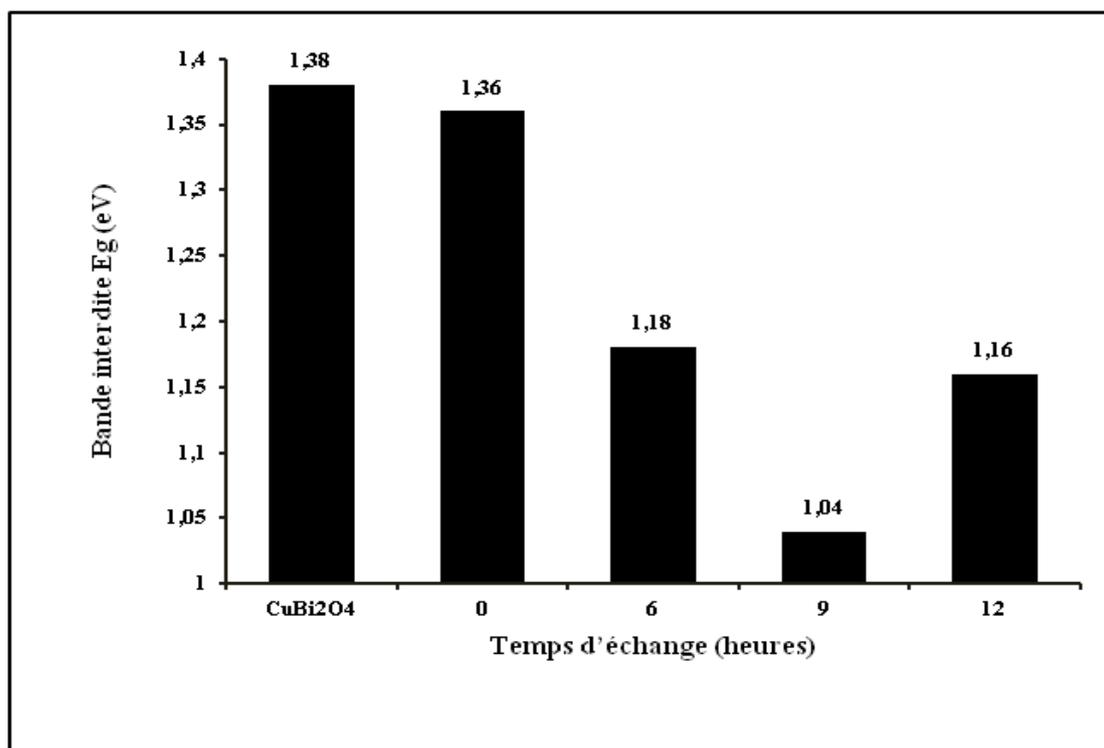


Figure IV.62: Valeurs du gap optique de la série 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ à différentes temps d'échange.

IV.3.3.3 Microscope électronique à balayage MEB

La figure IV.63 représente les micrographies MEB obtenues pour la série d'oxydes 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ élaborés à différentes temps d'échange variant entre t=1h et t=12h. A cet égard, la morphologie et la distribution des grains de CuBi₂O₄ échangé au strontium (Sr²⁺) sont très sensibles aux paramètres du temps d'échange et de la température de recuit. On aperçoit sur le cliché MEB de la poudre CuBi₂O₄ (figure IV.9a) réalisé avec un grossissement plus important des blocs compacts de forme plus ou moins régulière, constituée de gros grains de forme tétragonale dont la taille vaut 5 µm recouverts de petits grains de diamètre de quelques centaines de nanomètres. Le cliché MEB (figure IV.63b) qui correspond à la poudre obtenue après échange au strontium pendant t=1h, recuit pour 6 jours à une température 600°C et frittée à la même température pendant t=24 h, présente un aspect granulaire des grains. En effet, ces cristallites apparaissent soudés les uns aux autres formant un amas compact. La répartition des cristallites est uniforme sur la totalité du matériau. Les pores sont bien limités ou minimisés par le recuit, l'échantillon apparaît uniforme, les grains sont presque identiques et la surface est homogène sans contraste.

Les figures IV.63c-e illustrent l'effet du temps d'échange sur la morphologie de surface des grains des échantillons 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ échangés au strontium pendant t=6, t=9 et t=12 h, recuit pour 3 jours à une température 600°C et frittée à la même température pendant 24 h respectivement.

L'examen morphologique au MEB de l'échantillon 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ échangé au strontium pendant 6h, recuit pour 3 jours à une température 600°C et frittée à la même température pendant 24 h, illustré sur la figure IV.63 c, montre un aspect irrégulier, sous forme d'agglomérats des particules collées les unes aux autres, en parfaite harmonie avec les résultats de diffraction RX, paragraphe IV.3.3.1 (figure IV.58); La taille de ces agrégats mesurée est d'environ 20 µm.

Les micrographies MEB, obtenues à l'issue des observations au MEB des échantillons 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ échangé pendant 9 h (figure IV.63 d) et 12h (figure IV.63 e), révèlent la prédominance de particules exhibant une microstructure lattée des grains. Les atomes des grains ont tendance à migrer des zones convexes dont l'énergie est élevée vers les

zones concaves d'énergie plus faible, ce qui permet aux particules de souder par développement de joints de grains. Après la cuisson les centres se sont rapprochés, les joints de grain se sont formés. Les grains ont grossis et, par voie de conséquence, se sont accolés pour former des agglomérants et de manière plus accentuée pour l'échantillon 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ échangé pendant 12 h. La taille de ces particules est majoritairement comprise entre 1 et 2,5µm. Ces constatations sont parfaitement confirmées par l'analyse de diffraction RX sur poudres, paragraphe IV.3.3.1 (figure IV.59), qui montre que le paramètre de maille (c) diminue sensiblement pour des temps d'échange de 9 et 12h.

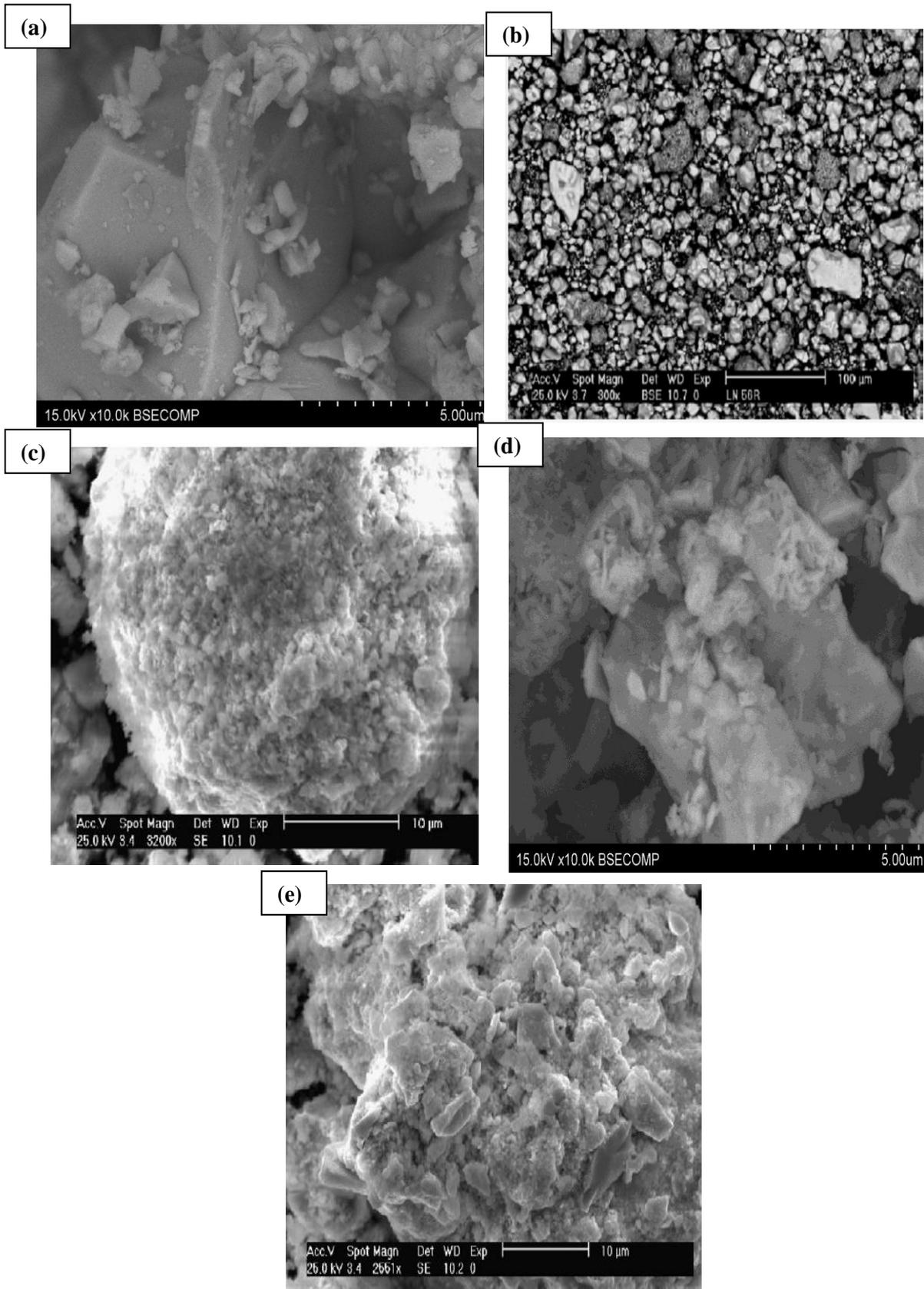


Figure IV.63 : Micrographies MEB des échantillons de : CuBi_2O_4 (a) et 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé : (b) 1h ; (c) 6h ; (d) ; 9h (e) et 12 (f)

IV.3.3.4 Mesures électriques

La microstructure des couches (taille des grains, proportion de la surface sur le volume, porosité,...) détermine les propriétés électriques des semi-conducteurs [11]. La résistance électrique des échantillons issus de l'échange au strontium pendant des temps sélectionnés compris entre $t=1\text{h}$ et $t=12\text{ h}$ déduite expérimentalement par la méthode classique de quatre (4) points à température ambiante est illustrée sur la figure IV.64 et leurs résultats des résistances électriques correspondants avant et après recuit respectivement sont regroupés dans le tableau IV.28. Nous pouvons constater que la résistance électrique semble varier en fonction du temps d'échange et de la température. En effet, à partir d'un temps d'échange $t=9\text{ h}$, nous avons constaté une forte diminution de la résistance de $0,09 \times 10^{-4}$ avant recuit à $0,00083 \times 10^{-4} \Omega$ après recuit et de $0,16 \times 10^{-4} \Omega$ à $0,0007 \times 10^{-4} \Omega$ pour l'échantillon CuBi_2O_4 échangé au strontium (Sr^{2+}) pendant $t=12\text{ h}$.

La résistance maximale est observée pour l'échantillon $80\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/20\%\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé à $t=6\text{h}$, recuit pour 3 jours à une température $T=600^\circ\text{C}$ et frittée à la même température pendant $t=24\text{ h}$. Ceci peut être à priori attribué à l'augmentation des tailles des grains, en parfaite corrélation avec les observations au MEB qui identifient l'aspect d'agrégation des grains (voir figure IV.63c). Selon l'évolution de la nucléation et la croissance des grains de CuBi_2O_4 par migration et agglomération, la distance entre deux agrégats augmente avec le temps de recuit, elle rend le passage des électrons d'un grain à un autre difficile, par voie de conséquence, la résistance électronique augmente. Le temps de recuit favorise l'amélioration des propriétés morphologiques (taille des grains et de distance entre deux agrégats ou grains) [12]. De plus, les résultats de diffraction des rayons X sur poudres qui témoigne du grossissement de la taille des cristallites, conséquence de l'augmentation de paramètre de maille (c) ; (tableau IV.26), ce qui explique la valeur maximale de la résistance.

La résistance minimale est notée pour l'échantillon $80\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/20\%\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé à 12 h , caractérisée spécialement par de paramètre de maille (c) relativement faible. Il semble que le processus d'échange entre le CuBi_2O_4 et $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ est disponible pendant l'activation thermique à basse température. Des interfaces chimiquement liées sont alors formées surtout dans le cas où une grande conductivité électrique est nécessaire. La diminution de la résistance électrique observée à 12 h résulte de la dispersion homogène des particules $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ dans la matrice CuBi_2O_4 en surface et en volume et la formation d'un réseau conducteur via un processus de diffusion ionique à basse température [13]. Les résultats de la résistance électrique obtenus pour les différents temps d'échange avant et après recuit sont regroupés dans le tableau IV.28.

Tableau IV.28 Résultats de la résistance électrique obtenus pour les différents temps d'échange avant et après recuit.

Avant recuit		Après recuit	
Temps d'échange t (h)	Résistance électrique R (Ω) (10^{-4})	Temps d'échange t (h)	Résistance électrique R (Ω) (10^{-4})
1	0,03	1	0,04
3	0,04	3	0,04
6	0,2	6	0,16
9	0,09	9	0,00083
12	0,16	12	0,00070

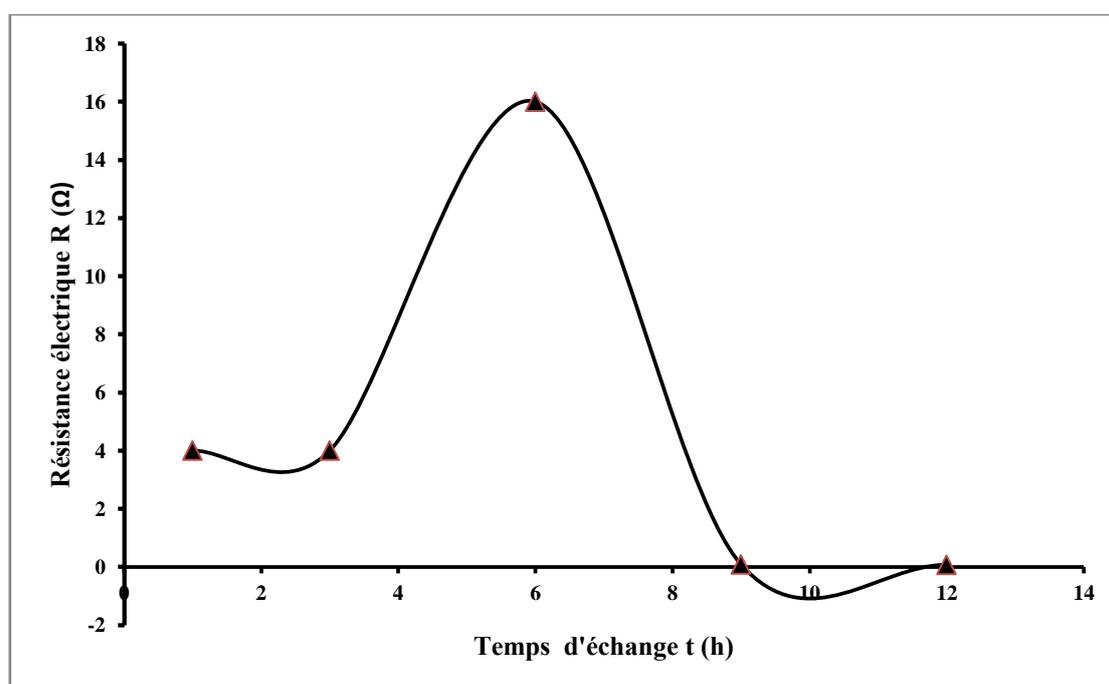


Figure IV.64 : Variation de la résistance électrique en fonction du temps d'échange après recuit.

IV.3.3.5 Analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie (ATD/TG)

L'étude thermique des précurseurs CuBi_2O_4 échangé au strontium pendant $t=3$ h, 6h et 12h a été réalisée dans le but d'optimiser les conditions d'élaboration et d'identifier les pertes de masse liées au traitement thermique. Les analyses sont effectuées sous air (donc en présence d'oxygène) dans un intervalle de température variant de $T=25$ à $T=900^\circ\text{C}$ avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les thermogrammes de la figure IV.65 relative au précurseur

CuBi_2O_4 échangé au strontium pendant 3 heures se déroule en trois 3 étapes de déshydratation où la perte de masse est de l'ordre de -1,57% :

- Pic exothermique large qui va d'environ $T=100^\circ\text{C}$ jusqu'à $T=800^\circ\text{C}$ qui peut être interprété par un phénomène de déshydratation associé à phénomène d'insertion de l'oxygène provoquant un départ négligeable de cations ou d'anions situés à la surface de l'oxyde.
- Pic exothermique moins large se manifeste à la température $T=689^\circ\text{C}$, nous l'attribuons à un phénomène de recristallisation.
- Pic endothermique présent sous forme d'un angle vif qui décolle à $T=775,1^\circ\text{C}$ qui caractérise une décomposition du mélange eutectique qui se comporte comme un corps pur mais avec une température de décomposition inférieure à celle du produit parent. La fin de l'eutectique se traduit par le sommet du premier pic, le signal décroît ensuite, les cristaux de la solution solide en excès commencent à se dissoudre dans l'eutectique et un nouveau pic endothermique est observé avec une perte de masse très négligeable égale à -0.42%

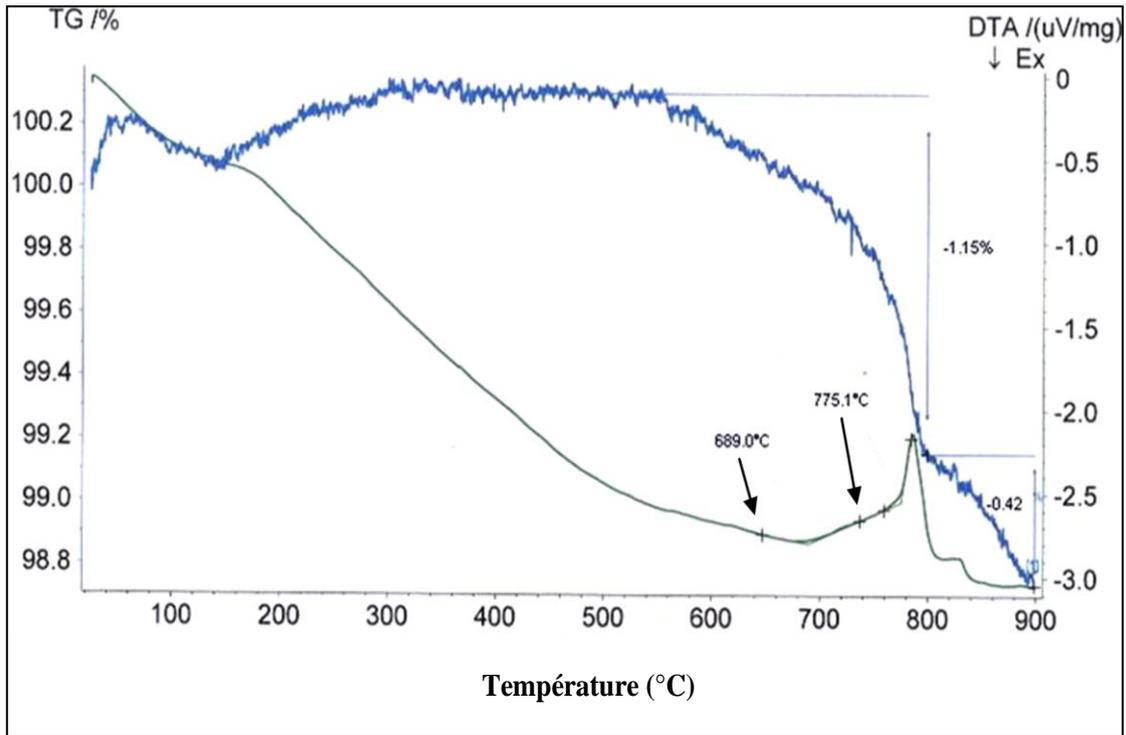
Les thermogrammes de la figure VI.66 montrent que le processus de déshydratation au précurseur Bi_2CuO_4 échangé au strontium pendant 6 heures se fait en deux étapes :

- Une première étape de déshydratation se produit entre $T = 100^\circ\text{C}$ et $T= 250^\circ\text{C}$ qui peut être attribuée au départ des eaux de surface (eau faiblement liée au solide). Une perte de masse insignifiante de l'ordre de -0,77%, témoignant une déshydratation suivie d'un pic large exothermique de cristallisation se manifestant à $T=497,1^\circ\text{C}$.
- Une seconde étape de déshydratation entre $T = 580^\circ\text{C}$ et $T= 900^\circ\text{C}$ est attribuable à la décomposition du mélange eutectique. Une perte de masse de l'ordre de -1,79% associé à un pic endothermique moins important que celui apparu pour l'échantillon précédent, ce pic décolle à la température $T=778,3^\circ\text{C}$.

La figure IV.67 quant à elle donne les courbes d'analyse thermogravimétrie et de l'analyse thermique différentielle du précurseur CuBi_2O_4 échangé au strontium pendant 12 heures dont la perte de masse est de l'ordre de -1,76%. Le signal ATD à $T=806,1^\circ\text{C}$ de notre précurseur semble correspond à trois phénomènes thermiques distincts :

- Pic exothermique à $T=164^\circ\text{C}$ qui peut être attribué par un phénomène de déshydratation des eaux de surfaces faiblement liées et à la décomposition des nitrates;
- Pic endothermique moins large se manifeste la température $T=450^\circ\text{C}$ et $T=600^\circ\text{C}$, impliquant vraisemblablement la formation des carbonates intermédiaires.

- Pic exothermique à $T=806,1^{\circ}\text{C}$ suggère la décomposition où la réaction solide des carbonates. La carbonate simple étant stable jusqu'à $T=825^{\circ}\text{C}$.



h. **Figure IV.65:** Courbes ATD/TG du composé CuBi_2O_4 échangé au strontium pendant 3 h.

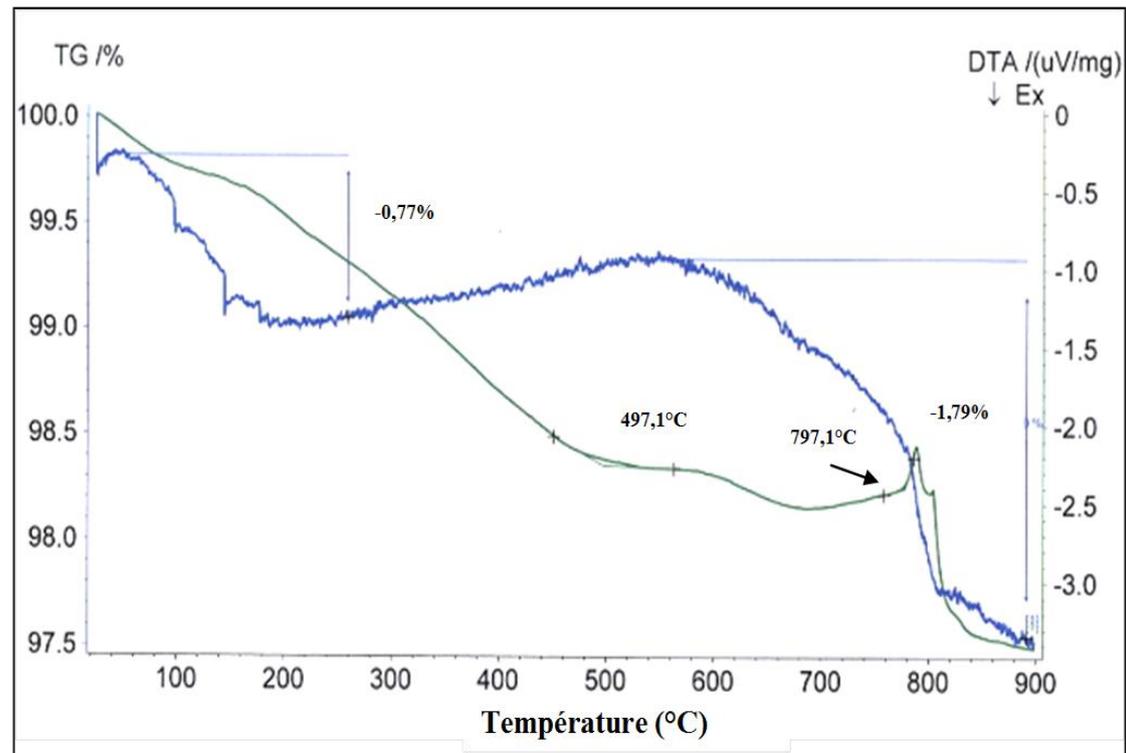


Figure IV.66: Courbes ATD/TG du composé CuBi_2O_4 échangé au strontium pendant 6 h.

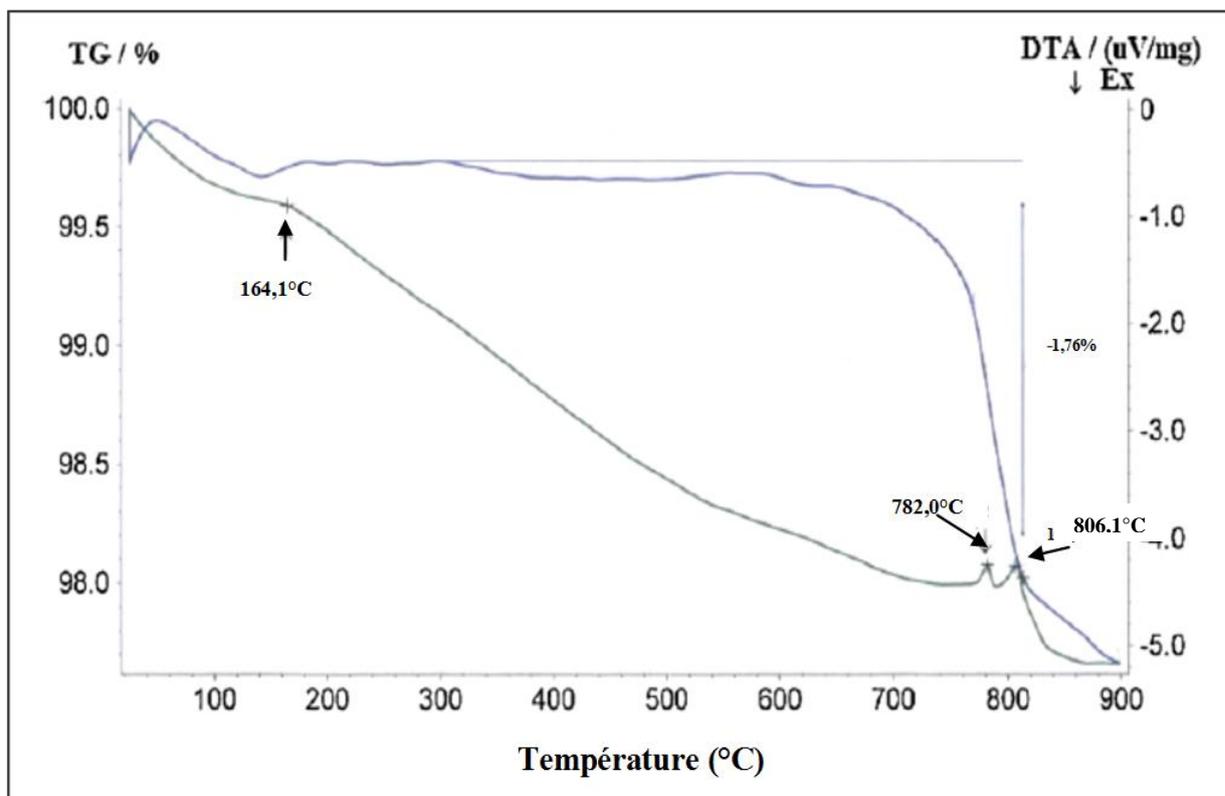


Figure IV.67: Courbes ATD/TG du composé CuBi_2O_4 échangé au strontium pendant 12h.

IV.3.4 Tests de performances photocatalytiques

➤ V.3.4.1 Etude qualitative : Evolution du spectre UV-visible de RC en fonction des conditions opératoires

L'évolution de la longueur d'onde de RC en solution aqueuse lors de dégradation photolytique et photocatalytique de CuBi_2O_4 , $80\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/20\% \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ non échangé et échangé à 12h, est représentée sur la figure IV.68. La photolyse et la photocatalyse en phase aqueuse de RC par l'oxyde pur CuBi_2O_4 , mettent en évidence la photo-stabilité de la bande d'absorption caractéristique avec le temps d'irradiation exploré. Toutefois, elle est très sensible à l'irradiation UVA en présence de la série d'oxydes $80\% \text{CuBi}_2\text{O}_4-20\% \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ non échangé et échangé à 12h. En effet, lorsque le temps de contact passe de 0 à 30 min, la bande d'absorption caractéristique se décale progressivement vers les plus courtes longueurs d'onde de 497 à 491 nm et de 497 à 495 nm pour les composés $80\% \text{CuBi}_2\text{O}_4/20\% \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ non échangé et échangé à 12 h respectivement. En revanche, au-delà de $t=30$ min, la bande d'absorption devient quasiment stable pour le $80\% \text{CuBi}_2\text{O}_4-20\% \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ non échangé. Cependant, un déplacement de la bande d'absorption vers le bleu, de 498 à 490 nm est très visible. Ces résultats sont cohérents avec la destruction de la structure du chromophore CR au

voisinage de la liaison azoïque. En outre, cette évolution a été accompagnée par une diminution drastique de l'intensité d'absorbance de la bande d'absorption principale. L'ensemble de ces résultats sont en parfaits accord avec nos travaux récents [14].

➤ **Etude quantitative : Evolution de la réactivité photocatalytique en fonction des conditions opératoires**

Les matériaux photocatalyseurs : CuBi_2O_4 , 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ non échangé et échangé à 12h ont fait l'objet d'une étude d'efficacité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination dans le milieu aqueux du colorant modèle rouge Congo (RC). Trois types de tests préliminaires ont été menés, en l'occurrence la photolyse (solution aqueuse de RC sous irradiation UVA (365 nm) uniquement), l'adsorption (solution aqueuse de RC en présence des matériaux photocatalyseurs pris seuls sans irradiation UVA) et photocatalyse (solution aqueuse de RC en présence simultanée des matériaux photocatalyseurs et l'irradiation UVA). La figure IV.69, représente l'évolution temporelle de la concentration réduite de RC en fonction de temps d'exposition en conditions expérimentales de photolyse, d'adsorption et de photocatalyse par la série d'oxydes pur CuBi_2O_4 et mixtes 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ non échangé et 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé à 12h. En se rapportant des graphiques de la figure IV.69, il ressort que ces échantillons manifestent pratiquement des affinités d'adsorption vis-à-vis de RC de même ordre de grandeur. En effet, la saturation de l'adsorption est pratiquement obtenue au bout de 30 minutes. Tableau IV.29 récapitule les valeurs de l'activité d'adsorption de la série d'oxydes examinés dans cette étude et leurs paramètres cinétiques d'adsorption correspondants.

L'efficacité photocatalytique de CuBi_2O_4 , 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ non échangé et échangé à 12h sous irradiation UVA vis-à-vis de l'élimination de RC en milieu aqueux est récapitulée dans le tableau IV.30. Comme précisé dans le paragraphe IV-1.4 (Tableau IV.8), la photolyse directe de RC et la photocatalyse en présence de CuBi_2O_4 ne manifestent pratiquement aucune activité durant les 220 min sous irradiation UVA dans la mesure où juste environ 0,49% et 3,13 % de RC ont pu être dégradés respectivement. Ces résultats sont analogues aux ceux mentionnés dans nos travaux récents [14,15]. Nous venons de voir que pour le cristal de CuBi_2O_4 , les lacunes d'oxygène localisées dans la bande interdite, comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans CuBi_2O_4 . Ces défauts intrinsèques qui seront à l'origine de l'absorption dans le domaine de visible mais pourront également agir comme centres de recombinaison de porteurs de charges. Ces centres de recombinaison sont à l'origine d'une réduction partielle des phases instables des impuretés existantes dans le

CuBi₂O₄ qui n'ont pas pu être mises en évidence par la diffraction des rayons X, telles que Cu_xO et Bi_xO_y [9].

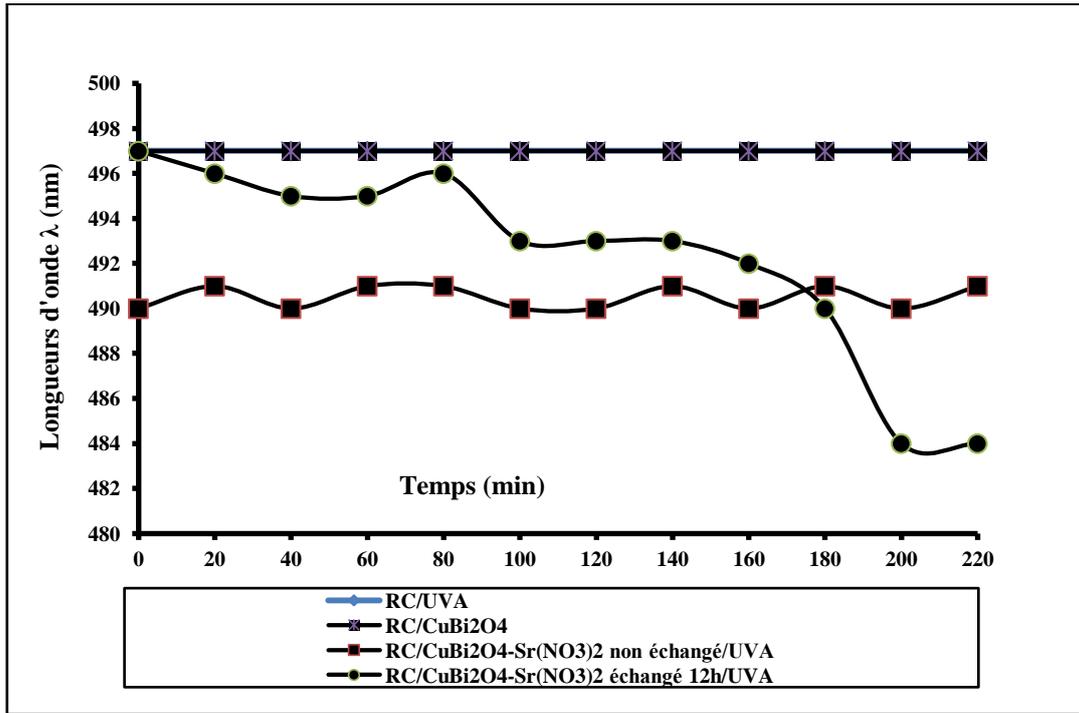


Figure IV.68: Evolution de la longueur d'onde de RC en solution aqueuse lors de la photodégradation de RC en présence de CuBi₂O₄, 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ non échangé et échangé à 12h ([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=8, T=25°C, λ_{max}=365nm, énergie =90j/cm² et temps d'irradiation =220min).

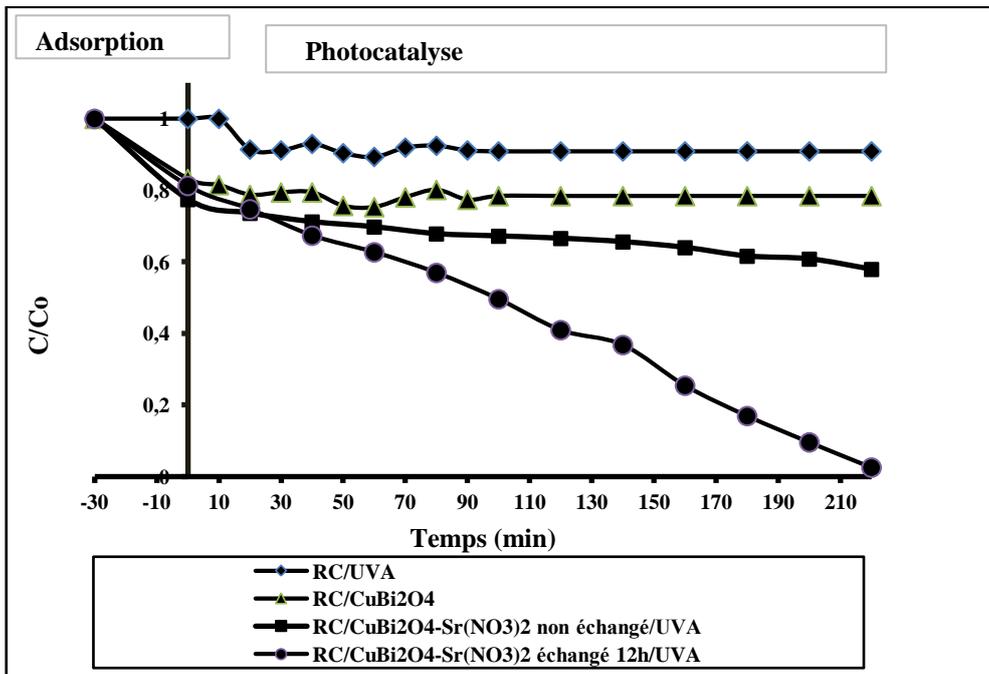


Figure IV.69: Cinétiques de dégradation photolytique et photocatalytique de RC en présence de CuBi₂O₄, 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ non échangé et échangé à 12h

([Photocatalyseur]=0,5g/L, [RC]=20mg/L, pH=8, T=25°C, λ_{\max} =365nm, énergie =90j/ cm² et temps d'irradiation =220min).

Dans les mêmes conditions d'irradiations, l'échantillon 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ non échangé, cependant, affiche une photoactivité de l'ordre 42,08%. Malgré, cette valeur est relativement élevée par rapport aux précurseurs de base CuBi₂O₄, elle reste beaucoup trop faible pour l'application solaire. A cet égard, l'échange à 12h est trouvé être le plus optimal conduisant à l'obtention d'un matériau photocatalyseur 80%CuBi₂O₄/20%Sr(NO₃)₂ dotés d'activité photocatalytique la plus élevée (97,22 %) vis-à-vis de l'élimination de RC. Ces résultat concordent parfaitement avec les travaux antérieurs sur différents couples d'oxydes mixtes: p-CuBi₂O₄/n-TiO₂ [16] CuBi₂O₄/WO₃ [17], CuBi₂O₄/n-Bi₂WO₆ [18], TiO₂ (SrTiO₃)/CuBi₂O₄ [19], CuBi₂O₄/Sr (NO₃)₂ [8] et p-CuBi₂O₄/n-BiVO₄ [20].

IV.3.4.3 Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique

A partir des résultats expérimentaux issus de la photodégradation de RC dans le milieu aqueux en présence de 80%CuBi₂O₄-20% Sr(NO₃)₂ non échangé et échangé à 12h, nous avons testé le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. La linéarité des courbes (figure IV.70) présentant la variation logarithmique $\ln C/C_0$ en fonction du temps d'irradiation (t) traduit une cinétique pseudo-premier ordre ($C = C_0 \cdot e^{-k_1 t}$). Les paramètres cinétiques (constantes de vitesse k_1 , temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et les coefficients de régressions R^2) sont présentés dans le tableau IV.30. Les valeurs de la constante de vitesse k_1 , du temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et du coefficient de régressions R^2 sont respectivement égales à 0,0013 min⁻¹, 533,19 min et 0,94 pour 80%CuBi₂O₄-20% Sr (NO₃)₂ non échangé et 0,053 min⁻¹, 130,78 min et 0,97 pour 80%CuBi₂O₄-20% Sr (NO₃)₂ échangé à 12h.

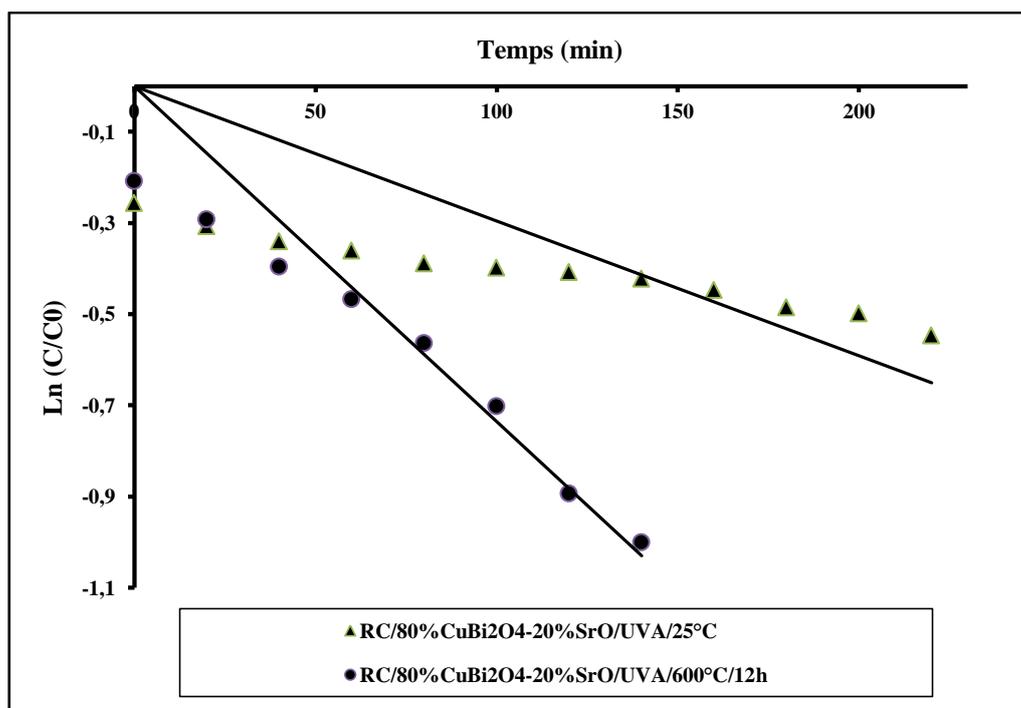


Figure IV.70: Cinétiques de dégradation photolytique et photocatalytique de RC en solution aqueuse en présence CuBi_2O_4 et $80\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/20\%\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ non échangé et échangé à 12h ([Photocatalyseur]= $0,5\text{g/L}$, [RC]= 20mg/L , pH=8, $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie = 90j/cm^2 et temps d'irradiation = 220min).

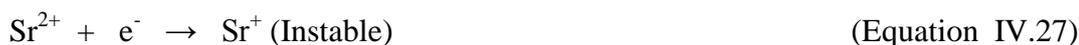
Tableau IV.30 : Paramètres cinétiques de dégradation photolytique et photocatalytique de RC en solution aqueuse en présence de CuBi_2O_4 et $80\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/20\%\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ non échangé et échangé à 12h ([Photocatalyseur]= $0,5\text{g/L}$, [RC]= 20mg/L , pH=8, $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, énergie = 90j/cm^2 et temps d'irradiation = 220min).

Systèmes	η (%) (30min)	η' (%) (220 min)	K_1 (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2 (%)
RC/80%CuBi₂O₄/20%Sr(NO₃)₂ non échangé/UVA	22,56	42,08	0,0013	533,19	0,94
RC/80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ échangé à 12h /UVA	16,45	97,22	0,0053	130,78	0,97

IV.3.5 Mécanisme

Les résultats de l'activité photocatalytique indiquent que l'échantillon $80\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/20\%\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé à 12h est très actif sous irradiation UVA vis-à-vis de RC, puisqu'il permet d'abattre la quasi totalité de RC qu'au bout d'environ 220 min. Comme il a été précisé dans le paragraphe IV.1.3.2.2, la performance photocatalytique est fortement

liée aux potentiels d'oxydation et de réduction des réactifs adsorbés et de la position de BV et de BC du semi-conducteur sur le diagramme énergétique. Les potentiels d'oxydation du radical hydroxyle ($\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$) et de radicaux organiques ($\text{R}/\text{R}^{\bullet+}$) sont de +2,8 V/ENH et 1V/ENH respectivement, alors que l'énergie de réduction du radical superoxyde ($\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$) est de -0,28 V/ENH. Le matériau 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé à 12h exhibe un gap optique localisé à 1,04 eV/ENH, ce qui correspond bien à un seuil d'absorption que dans la région d'UV-visible. Le positionnement des niveaux d'énergies E_{BC}^0 ; E_{BV}^0 de ce matériau a été déterminé par la méthode de Xu et Schoonen [21] exhaustivement décrite dans le paragraphe IV.1.3.2.2 (Equations IV.1-IV.3). Le diagramme de bande (figure IV.71) de 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ montre que sa BC localisée à -0,27eV/ENH est anodique que le potentiel de réduction du radical superoxyde ($E_0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0,28 \text{ V/ENH}$) alors que sa BV située à +0,77 eV /ENH est plus négative que les potentiels d'oxydation du radical hydroxyle ($E_0(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet) = +2,8 \text{ V/ENH}$) et de redox du polluant organique ($E_0(\text{R}/\text{R}^\bullet) = +1 \text{ V/ENH}$). Sous irradiation UVA ($\lambda_{\text{UVA}} = 355\text{--}375 \text{ nm} \rightarrow E_g = 3,3\text{--}3,49 \text{ eV/ENH}$) dont l'énergie d'excitation est suffisamment large pour induire des états excités dans le semi-conducteur p- CuBi_2O_4 ($\lambda=900 \text{ nm} \rightarrow E_g = 1,38 \text{ eV/ENH}$). En effet, la promotion d'un électron de BV dans la BC du matériau va créer un vide de charge de signe positif (trou) dans la BV (Equation IV.26). Le trou photogénéré dans la BV ne peut pas effectivement réagir avec les espèces adsorbées (molécules d' H_2O et polluant organique). Cependant, l'électron promu dans la BC est piégé par un ion de strontium (Sr^{2+}) (Equation IV.27) ce qui diminue le processus de recombinaison. L'ion Sr^+ réduit peut être encore piégé par la molécule de dioxygènes dissoutes pour former les radicaux anioniques superoxydes ($\text{O}_{2\text{ads}}^{\bullet-}$) (Equation IV.28), qui participent en continu dans les réactions photocatalytiques pour générer les hydroperoxydes (HO_2^\bullet) (Equation IV.29) et les peroxydes (Equations IV.30) et par la suite les radicaux d'hydroxyles ($\text{OH}_{\text{ads}}^\bullet$) (Equations IV.31). Les étapes du mécanisme photocatalytique peuvent être proposées (Equation IV.26-IV.32):





Alors, les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$)(Equation IV.32) semblent être la cause principale de la photo-oxydation de RC.

Par ailleurs, les processus d'oxydation de Sr en Sr^{+2} et de réduction de Sr^{+2} en Sr requièrent des potentiels de +2,89eV/ENH et -2,89eV/ENH respectivement. En effet, l'énergie de la BC de 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (-0,27 eV/ENH) est plus positive que le potentiel de réduction Sr^{+2}/Sr alors que la BV localisée à +0,77eV/ENH est plus négatif que potentiel d'oxydation (Sr/Sr^{+2}). D'un point de vue thermodynamique, les électrons de BC et BV de 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ne peuvent pas participer aux processus d'oxydo-réduction respectivement.

Malgré le transfert des électrons n'est pas faisable pour induire des réactions redox, les électrons minimes dans la BC de p- CuBi_2O_4 peuvent transférer ailleurs et par conséquent piégés par des défauts dits "peu profonds", dont les niveaux énergétiques sont implantés à quelques dizaines de meV des bandes de valence et de conduction. Ces défauts sont des défauts "dopants : Sr^{2+} " qu'ils pouvaient piéger les électrons à basse température. Alors, les performances photocatalytiques du composé 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé pendant 12h sous irradiation UVA vis-à-vis de l'élimination de RC dans le milieu aqueux sont en grande partie liées au dopage, c'est-à-dire à la substitution des ions bismuth (Bi^{3+}) par des ions de strontium (Sr^{2+}). Ces derniers agissent comme des centres de piégeage pour les électrons de la BC, ce qui permet la diminution de la vitesse de recombinaison des excitons (électron/trou) dans la matrice hôte et, par voie de conséquence, favorise l'augmentation de l'activité photocatalytique. Il a été rapporté que les hétéroatomes de soufre de CR sont convertis en ions SO_4^{2-} , alors que le groupe azoïque $-\text{N}=\text{N}-$ se transforme en dinitrogènes gazeux lors de la dégradation photocatalytique [22, 23].

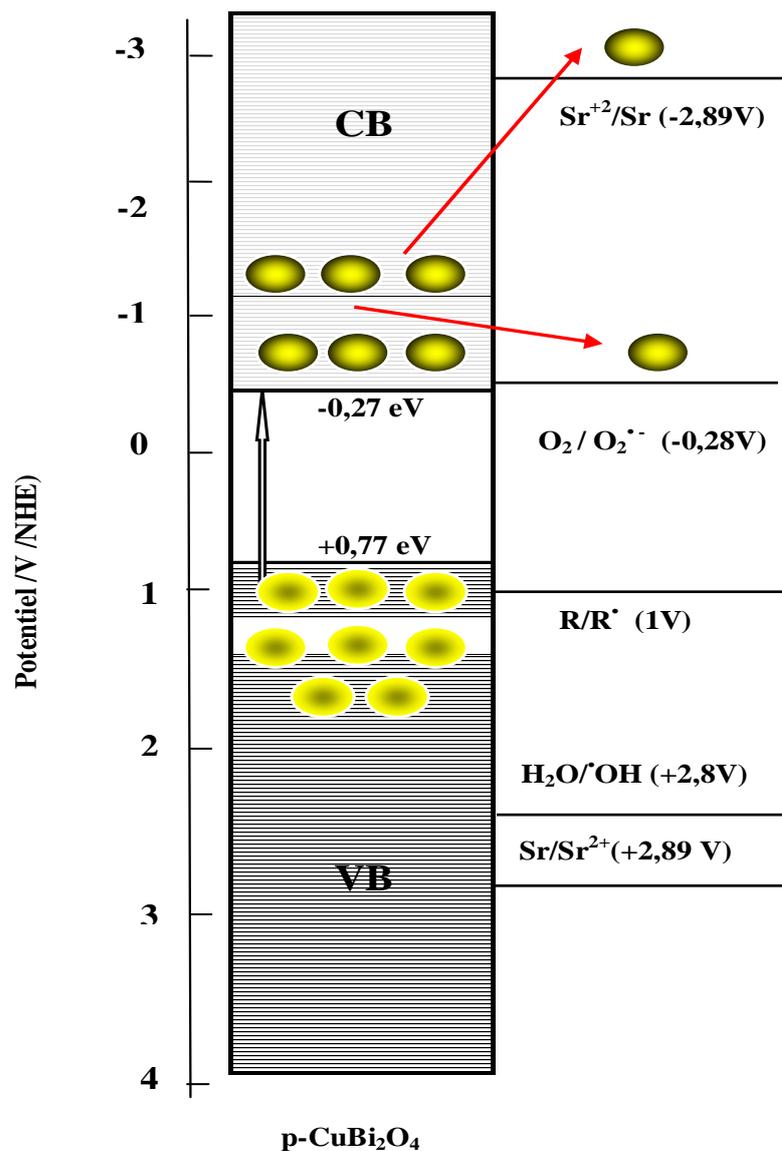


Figure IV.71: Diagramme d'énergie de l'échantillon 80%CuBi₂O₄/20%Sr(NO₃)₂ échangé pendant 12h (électron ● et trou ●).

IV.3.6 Conclusion

Les phases de la série d'oxydes mixtes 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ élaborées par échanges ionique des ions de bismuth (Bi³⁺) par le cation bivalent le strontium (Sr²⁺), à partir de sels fondus, ont été synthétisées. Les échantillons de cette série ainsi obtenues ont été caractérisés par DRX, MEB, UV-visible R-D, ATD-TG et par mesure électrique. L'évaluation des activités photocatalytiques des différents matériaux 80%CuBi₂O₄/20%

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ non échangé et échangé aux ions de strontium (Sr^{2+}) pendant des temps variés, élaborés dans le cadre de cette étude, sous irradiations UVA ($\lambda = 365 \text{ nm}$) vis-à-vis de l'élimination de RC du milieu aqueux a été explorée.

Le DRX a permis de confirmer une effective substitution partielle des ions de bismuth (Bi^{3+}) par le cation de strontium (Sr^{2+}). La structure de base a été préservée avec une maille de volume légèrement supérieur. La nature des phases présentées et leurs intensités outre la phase majoritaire varient en fonction du temps d'échange et la température. L'augmentation sensible de la taille des particules de la série 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ résulte de la présence des particules sous forme d'agglomérats. La substitution du bismuth (Bi^{3+}) par le strontium (Sr^{2+}) a provoqué, une augmentation très sensible des paramètres de maille (a) et (c).

Les micrographies MEB des échantillons 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ élaborés à différentes temps d'échange variant entre $t=1\text{h}$ et $t=12\text{h}$ ont été étudiées. A cet égard, la morphologie et la distribution des grains de CuBi_2O_4 échangé au strontium (Sr^{2+}) sont très sensibles aux paramètres du temps d'échangé et de la température de recuit. Le cliché MEB qui correspond à l'échantillon 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé pendant $t=1\text{h}$, présente un aspect granulaire des grains. La répartition des cristallites est uniforme sur la totalité du matériau. Les pores sont bien limités par le recuit, l'échantillon apparaît uniforme, les grains sont presque identiques et la surface est homogène sans contraste.

L'examen morphologique au MEB de l'échantillon 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé au à 6h montre un aspect irrégulier, sous forme d'agglomérats des particules collées les unes aux autres dont la taille de ces agrégats mesurée est d'environ 20 μm . En revanche, les micrographies MEB des échantillons 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé pendant 9 h et 12h, révèlent la prédominance de particules exhibant une microstructure lattée des grains. Les atomes des grains ont tendance à migrer des zones convexes dont l'énergie est élevée vers les zones concaves d'énergie plus faible, ce qui permet aux particules de souder par développement de joints de grains. Après la cuisson les centres se sont rapprochés, les joints de grain se sont formés. Les grains ont grossis et, par voie de conséquence, se sont accolés pour former des agglomérants et de manière plus accentuée pour l'échantillon 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé pendant 12 h. La taille de ces particules est majoritairement comprise entre 1 et 2,5 μm .

L'observation par spectroscopie d'UV-visible en mode de réflexion diffuse, montre que la bande optique diminue graduellement avec le temps d'échange et de manière plus

prononcée à partir de 9 heures d'échange en conformité avec la présence de défaut ponctuels qui se manifestent sous forme de lacunes d'oxygènes.

Des mesures électriques réalisées sur les échantillons 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ issus de l'échange au strontium pendant des temps compris entre t=1h et t=12 h par la méthode classique des quatre points à température ambiante ont révélé que la résistance électrique semble varier en fonction du temps d'échange et de la température. En effet, à partir d'un temps d'échange t=9 h, nous avons constaté une forte diminution de la résistance de 0,09 x10⁻⁴ avant recuit à 0,00083x 10⁻⁴ Ω après recuit et de 0,16x 10⁻⁴ Ω à 0,0007x 10⁻⁴ Ω pour l'échantillon CuBi₂O₄ échangé au strontium (Sr²⁺) pendant t=12 h.

L'échantillon 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ échangé à 12 h, caractérisée spécialement par de paramètre de maille (c) relativement faible, exhibe une très faible résistance électrique résulte de la dispersion homogène des particules Sr(NO₃)₂ dans la matrice CuBi₂O₄ en surface et en volume et la formation d'un réseau conducteur via un processus de diffusion ionique à basse température.

Les propriétés d'adsorption et photocatalytiques du système 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ non échangé et échangé au strontium pendant t=12 h, a été réalisée sous irradiation UVA (λ=365 nm) vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du colorant modèle rouge Congo. Les résultats révèlent que ces matériaux photocatalyseurs ont manifesté pratiquement des affinités d'adsorption vis-à-vis de RC de même ordre de grandeur. En effet, la saturation de l'adsorption est pratiquement obtenue au bout de 30 minutes. En revanche, la photolyse directe de RC en milieu aqueux et en présence du matériau à base exclusivement de CuBi₂O₄ ne manifestent pratiquement aucune activité durant les 220 mn sous irradiation UVA dans la mesure où juste environ 0,49% et 3,13 % de RC ont pu être dégradés respectivement.

Dans les mêmes conditions d'irradiations, l'échantillon 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ non échangé, cependant, affiche une photoactivité de l'ordre 42,08%. Malgré, cette valeur relativement élevée par rapport aux précurseurs de base CuBi₂O₄, elle reste beaucoup trop faible pour l'application solaire. Le système 80%CuBi₂O₄/20%Sr(NO₃)₂ échange à 12h a présenté les meilleurs performances photocatalytiques (97, 22 %) vis-à-vis de l'élimination de RC

Les performances photocatalytiques du composé 80%CuBi₂O₄/20%Sr(NO₃)₂ échangé pendant 12h sous irradiation UVA vis-à-vis de l'élimination de RC dans le milieu aqueux sont en grande partie liées au dopage, c'est-à-dire à la substitution des ions bismuth (Bi³⁺) par des ions de strontium (Sr²⁺). Ces derniers agissent comme des centres de piégeage pour les électrons de la BC, ce qui permet la diminution de la vitesse de recombinaison des

porteurs de charge (électron/trou) dans la matrice hôte et, par voie de conséquence, favorise l'augmentation de l'activité photocatalytique. Il a été rapporté que les hétéroatomes de soufre de CR sont convertis en ions SO_4^{2-} , alors que le groupe azoïque $-\text{N}=\text{N}^-$ se transforme en dinitrogènes gazeux lors de la dégradation photocatalytique.

Les résultats expérimentaux de l'activité photocatalytique des matériaux : 80% CuBi_2O_4 -20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ non échangé et échangé à 12h sont parfaitement corrélés à une cinétique pseudo-premier ordre.

La séparation des porteurs de charges a été développée, dans le cas des jonctions 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé à 12h, par l'activité photocatalytique observée sous irradiation UVA (365 nm) et expliquée par le positionnement des bandes d'énergies. L'étude a aussi permis de conclure que les électrons minimes photogénérés dans la BC de p- CuBi_2O_4 peuvent être piégés par des défauts dits "peu profonds", dont les niveaux énergétiques sont implantés à quelques dizaines de meV des bandes de valence et de conduction. Ces défauts sont des défauts "dopants : Sr^{2+} " qu'ils pouvaient piéger les électrons à basse température. Alors, les performances photocatalytiques du composé 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé pendant 12h sous irradiation UVA vis-à-vis de l'élimination de RC sont en grande partie liées au dopage, c'est-à-dire à la substitution des ions bismuth (Bi^{3+}) par des ions de strontium (Sr^{2+}). Ces derniers agissent comme des centres de piégeage pour les électrons de la BC, ce qui permet la diminution de la vitesse de recombinaison des excitons (électron/trou) dans la matrice hôte et, par voie de conséquence, favorise l'augmentation de l'activité photocatalytique.

Références bibliographiques

- [1] A. Strejc, D. Sedmidubsky, K. Rusika, J. Leitner, Thermochemical properties of Bi_2CuO_4 . *Thermochim. Acta*, 402 (2003) 69–74.
- [2] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. B*, 25 (1969) 925–946.
- [3] T. H. Nathan, V.C. Holmberg, B. A. Korgel, and C. B. Mullins. Electrochemical Synthesis and Characterization of p-CuBi₂O₄ Thin Film Photocathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, (2012) 116 6459–6466
- [4] Bessekhoud, Yassine Propriétés photocatalytiques de TiO₂ nanocristallins dopés par des cations (Li^+ , Na^+ et K^+) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques / TiO₂, Thèse l'université de Metz, (2003).
- [5] L. Biadala. Propriétés optiques de nanocristaux de CdSe/ZnS individuels à basse température, thèse de l'université de bordeau1, (2010).
- [6] L. Truffault . Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires. Thèse de l'université d'Orléans, (2010).
- [7] W. Liu, S. Chen, H. Zhang, X. Yu. Preparation, characterisation of p–n heterojunction photocatalyst $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ and its photocatalytic activities, *J. Exp. Nanosci.*, 6 (2011) 102–120.
- [8] A. Elaziouti, N. Laouedj Nadjia, A. Bekka. Synthesis, characterization and UV-A light photocatalytic activity of 20 wt% SrO–CuBi₂O₄ composite. *Applied Surface Science*, 258 (2012) 5010– 5024.
- [9] D. Taïnoff. Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO. Thèse de l'université Claude Bernard - Lyon 1, (2009).
- [10] A.M. Abdulkarem, J. Li, A.A. Aref, L. Ren, E.M. Elssfah, H. Wang, Y. Ge, Y. Yu. CuBi₂O₄ single crystal nanorods prepared by hydrothermal method: Growth mechanism and optical properties. *Materials Research Bulletin*, 46 (2011) 1443–1450.
- [11] J. P. Chatelon, C. Terrier, E. Bernstein, R. Berjoan, J. A. Roger. Morphology of SnO₂ thin films obtained by the sol-gel technique. *Thin Solid Films*, 247 (1994) 162-168.
- [12] S. Laghrib. Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation. Thèse de l'université Ferhat Abbas Setif, (2008).

- [13] G.T. Baronetti, S.R. De Miguel, O.R. Scelza, M.A. Fritzler, A.A. Castro. Platinum-tin/alumina catalysts : studies of the impregnation step, *Appl. Catal.*, 19 (1985) 77-85.
- [14] A. Elaziouti, N. Laouedj, A. Bekka. . ZnO-Assisted Photocatalytic Degradation of Congo red and Benzopurpurine 4B in Aqueous Solution. *Chemical Engineering and Process Technology*, 2 (2011) 1–9.
- [15] N. Laouedj, A. Elaziouti, A. Bekka. Photodegradation study of Congo red in Aqueous Solution using ZnO/UV-A: Effect of pH And Band Gap of other Semiconductor Groups. *Chemical Engineering and Process Technology*, 2 (2011) 1–9.
- [16] W. Liu, S. Chen, H. Zhang, X. Yu , S. Zhang, W. Zhao. Preparation and characterization of p–n heterojunction photocatalyst p-CuBi₂O₄/n-TiO₂ with high photocatalytic activity under visible and UV light irradiation. *J Nanopart. Res.*, 12 (2010) 1355–1366.
- [17] T. Arai, M. Yanagida, Y. Konishi, Y. Iwasaki, H. Sugihara, K. Sayama. Efficient Complete Oxidation of Acetaldehyde into CO₂ over CuBi₂O₄/WO₃ Composite Photocatalyst under Visible and UV Light Irradiation. *J. Phys. Chem. C*, 111, (2007)7574-7577.
- [18] W. Liu, S. Chen, H. Zhang, X. Yu. Preparation, characterisation of p-n heterojunction photocatalyst CuBi₂O₄/Bi₂WO₆ and its photocatalytic activities. *Journal of Experimental Nanoscience*, 6 (2011) 102–120.
- [19] Thermodynamic study on TiO₂ photocatalytic activity and synthesis of TiO₂ (SrTiO₃)-CuBi₂O₄ composite photocatalyst. UDC/10497 (2009).
- [20] M. Nishikawa, S. Hiura, Y. Mitani, Y. Nosaka. Enhanced photocatalytic activity of BiVO₄ by co-grafting of metal ions and combining with CuBi₂O₄. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 262 (2013) 52– 56.
- [20] Y. Xu, M. A.A. Schoonen. The absolute energy positions of conduction and bands of selected semiconducting minerals. *Am. Mineral.*, 85 (2000) 543
- [22] A. Scalafani, J. Herrmann, Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media *J. Photochem. Photobio. A.*, 113 (1998) 181.
- [23] O. Mohanta, Y.N. Singhababu, S.K. Giri, D. Dadhich, N.N. Das, R.K. Sahu. Degradation of Congo red pollutants using microwave derived SrFe₁₂O₁₉: An efficient magnetic photocatalyst under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*, 564 (2013) 78–83

Conclusion générale et perspective

Conclusion générale et perspectives

L'objectif fondamental de nos travaux est traduit par la mise en œuvre des matériaux innovants et multifonctionnels à base d'oxydes mixtes judicieusement choisis appartenant aux systèmes $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4/n\text{-CeO}_2$, $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4/n\text{-SnO}_2$ avec $0 \leq x \leq 100\%$ élaborés par voie solide puis traitement thermique à $25^\circ\text{C} \leq T \leq 650^\circ\text{C}$ et le système substitué type solution solide $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ avec $x=20\%$ synthétisé par échange cationique de l'ion de bismuth (Bi^{3+}) par l'ion de strontium (Sr^{2+}) en milieu de sel fondu exhibant des propriétés à la fois photocatalytiques et conductimétriques, et susceptibles d'être intégrés au sein de dispositifs de dépollution. Les phases ainsi obtenues ont été caractérisées par DRX, MEB, UV-visible R-D, ATD-TG et par mesure électrique. Les performances photocatalytiques de ces matériaux ont été réalisées sous irradiations UV A ($\lambda = 365 \text{ nm}$) vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du colorant modèle en l'occurrence : le rouge Congo (RC) par l'analyse spectroscopie UV-visible en fonction des paramètres expérimentaux : Le temps de réaction, la concentration $x\%$ en CuBi_2O_4 et la température de calcination du système photocatalytique. Les mécanismes de séparation de charges ont été clairement explicités, dans le cas des jonctions $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ et $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ par l'exploitation du diagramme de bandes énergétique de chaque oxyde.

Les résultats issus de la caractérisation de DRX ont permis d'observer la présence des phases uniques d'oxydes CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 . L'aspect le plus marquant de l'ensemble d'échantillons est leurs bonnes cristallinités, orientation préférentielle des plans cristallographiques suivant (002) et (101) pour les échantillons CuBi_2O_4 et SnO_2 . La taille des domaines sondés, qui est déduite par la formule de Scherrer, est de l'ordre de 117 nm et 50 nm pour le CeO_2 et SnO_2 respectivement.

Les analyses par spectroscopie UV-visible RD effectuées sur nos échantillons ont révélé la présence de seuil d'absorption optique dans le domaine visible ($900 \text{ nm} \rightarrow E_g = 1,38 \text{ eV}$), du limitrophe aux régions ultraviolet/visible ($390 \text{ nm} \rightarrow E_g = 3,18 \text{ eV}$) et la région du l'ultraviolet ($345 \text{ nm} \rightarrow E_g = 3,59 \text{ eV}$) pour les oxydes CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 respectivement.

La micrographie MEB de l'échantillon CuBi_2O_4 a montré une microstructure en blocs compacts de forme plus ou moins régulière, constituée de gros grains de forme tétragonale dont la taille vaut $5 \mu\text{m}$, recouverts de petits grains de diamètre de quelques centaines de nanomètres. Par ailleurs, on aperçoit sur le cliché MEB de l'échantillon CeO_2 qu'elle est constituée d'un rassemblement de grains de formes sphériques et de tailles différentes : petits

grains correspondent à la phase cristalline stœchiométrique ; CeO_2 de diamètre approximatif de $0,1\mu\text{m}$ et de gros grains qui sont vraisemblablement attribués à la forme réduite de la cérine ; le sesquioxyde; Ce_2O_3 dont la taille approchée est de $0,2\mu\text{m}$. La microphotographie de SnO_2 met en évidence une microstructure cristalline ultrafine et un aspect irrégulier, sous forme d'agglomérats des particules collées les unes aux autres.

Les tests de performances photocatalytiques sur ces trois oxydes : CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 effectués sous irradiation UVA vis-à-vis de l'élimination dans le milieu aqueux du colorant modèle rouge Congo (RC) ont montré que le RC manifeste une très faible affinité d'adsorption vis-à-vis des oxydes mis en jeu. Ce résultat confirme davantage le choix judicieux de RC comme colorant satisfaisant aux exigences des tests photocatalytiques. Comme prévu, ces résultats ont révélé qu'aussi bien la photo-transformation de RC que la photocatalyse en présence de CuBi_2O_4 apparaissent quasiment non photoactives durant les 100 mn d'irradiation dans la mesure où juste environ 3,13% et 5,76 % de RC ont pu être dégradés. En revanche, nous avons remarqué une légère diminution temporelle de la concentration réduite (C/C_0) de RC sous irradiation UVA en présence de CeO_2 et SnO_2 , traduisant une très faible photoactivité de 14,92 et 25,62% respectivement. La très faible activité de ces oxydes est due au fait que d'une part des bandes interdites relativement élevées ($E_g=3,18\text{ eV}$ (CeO_2) et $3,59\text{ eV}$ (SnO_2), ce qui restreint leurs efficacités sous UVA, et d'autre part la présence des défauts non intentionnellement introduits (impuretés, lacunes, ...) dans les réseaux cristallins. Ces défauts qui sont à l'origine de l'absorption de la lumière mais peuvent également agir comme centres de recombinaison des porteurs de charges et, par voie de conséquence, réduire les propriétés de transport électronique tout en limitant leurs performances photocatalytiques.

La modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de RC dans le milieu aqueux sous irradiation UVA en présence de CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 a permis également de rendre compte du fait que la cinétique de dégradation est en concordance avec le modèle pseudo-premier ordre.

La séparation des porteurs de charges a été clairement démontrée, dans le cas de CuBi_2O_4 , CeO_2 et SnO_2 , par l'activité photocatalytique observée sous irradiation UVA (365 nm) et expliquée par le positionnement des bandes d'énergies de chaque oxyde dans le diagramme de bandes. Nous savons désormais que la formation de paire électron (BC)-trou (BV) est gouvernée par la position des potentiels redox des réactifs adsorbés et les des bandes d'énergies BV et BC spécifique de l'oxyde étudié.

Pour s'affranchir de tels problèmes, il convient de disposer d'un semi-conducteur capable d'absorber le rayonnement électromagnétique et de former avec le meilleur rendement possible des paires électron/trou (e^-_{BC}/h^+_{BV}), qui se rendront disponibles pour les réactions en phase adsorbée. Nous avons sélectionné le semi-conducteur de type p ; CuBi_2O_4 ; à bases d'oxydes métalliques, à bande interdite réduite susceptible d'agir comme sensibilisateur et former des jonctions p/n avec les oxydes semi-conducteurs de type n : CeO_2 et SnO_2 . Deux séries d'oxydes mixtes, en l'occurrence p- CuBi_2O_4 /n- CeO_2 et p- CuBi_2O_4 /n- SnO_2 ont été élaboré par la voie des réactions à l'état solide puis traitement thermique à $25^\circ\text{C} \leq T \leq 650^\circ\text{C}$. Nous avons exposés les résultats issus de l'ensemble des caractérisations à multi-échelles effectuées sur les différentes séries p- CuBi_2O_4 /n- CeO_2 et p- CuBi_2O_4 /n- SnO_2 et à l'évaluation de leurs activités photocatalytiques sous irradiations UV A ($\lambda = 365 \text{ nm}$) vis-à-vis de l'élimination de RC dans le milieu aqueux en fonction des paramètres expérimentaux clés: Le temps de réaction, la concentration x% en CuBi_2O_4 et la température de calcination du système photocatalytique. Les mécanismes de séparation des charges, dans le cas des jonctions $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ et $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$, ont été expliqués par l'exploitation du diagramme de bandes énergétique de chaque oxyde.

L'identification structurale par DRX a démontré l'existence, à température ambiante, d'un mélange de phases en fonction de x% de CuBi_2O_4 . Pour les concentrations $x=30\%$ et $x=5\%$, les diagrammes de DRX ont montré qu'en plus des raies qui caractérisent les phases CeO_2 et SnO_2 , nous avons observé des raies caractéristiques de la structure CuBi_2O_4 . Nous avons mis en évidence de fortes orientations préférentielles suivant des plans cristallographiques (002) et (101) pour CeO_2 et SnO_2 respectivement. Nous avons observé un élargissement progressif de la largeur à mi-hauteur de la raie caractéristique (111) accompagné d'une augmentation de l'intensité pour le composé $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$ attribué aux phénomènes d'hétérogénéité en composition et/ou à l'augmentation du taux de micro-contraintes lié par exemple dans ce cas précis au taux de lacunes d'oxygène. Nous avons remarqué aussi que le signal correspondant aux raies les plus intenses de CeO_2 est largement supérieur dans le cas de $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\% \text{CeO}_2$ que dans celui de CeO_2 . L'oxygène s'adsorbe en surface et les cations diffusent vers la surface pour s'oxyder. Ce processus d'oxydation (Ce^{3+} ($r_{\text{Ce}^{3+}} = 0,102 \text{ nm}$) \rightarrow Ce^{4+} ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,097 \text{ nm}$) implique une amélioration de la stœchiométrie et de la cristallinité du composé $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\% \text{CeO}_2$. En revanche, nous avons remarqué qu'aucune différence au niveaux de la largeur à mi-hauteur

de la raie de diffraction (110) des composés $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ avec $x=0$ et $x=5\%$ du fait du taux très limité de CuBi_2O_4 inséré.

Les caractérisations optiques obtenues par spectroscopie UV-visible-DR ont montré que l'inclusion de $x \leq 30\%$ et $x \leq 20\%$ de CuBi_2O_4 , dans le cas de $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4/n\text{-CeO}_2$ et $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4/n\text{-SnO}_2$ respectivement, a induit un décalage vers le rouge (de 3,18 eV (0%) à 3,14 eV (30%) et de 3,59 eV (0%) à 3,49 eV (20%) respectivement. Cet effet observé est traduit vraisemblablement par l'implantation des niveaux d'énergie dans la bande interdite proche de la bande de conduction à basse température. Ces niveaux localisés absorbent ainsi des photons d'énergie plus faible que celle de l'exciton libre. Par contre, nous concevons que pour $x > 5\%$ en de CuBi_2O_4 , l'effet d'alliage $\text{SnO}_2\text{-SnO}_{2-x}$ peut être responsable de rétrécissement de bande interdite dans les composés $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4/n\text{-SnO}_2$. Par ailleurs, la baisse de la bande interdite est révélée pour $x \leq 5\%$, ce qui peut traduire la formation des sous-bandes à l'intérieur de la bande interdite et sont localisées à des niveaux proches de la bande de conduction. Ces deux bandes (sous-bandes et la bande de conduction) sont fusionnées pour former une bande continue, ce qui constitue des pièges au transfert de charge et par conséquent une séparation des charges efficace.

Les microphotographies au MEB des particules montrent que la morphologie générale de l'ensemble des composés reste pratiquement inchangée quel que soit la concentration $x\%$.

L'impact de la température de calcination sur les propriétés structurales, optiques, morphologique des composés $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$ et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{CeO}_2$ a été étudié dans la l'intervalle de température comprise entre $T=25^\circ\text{C}$ à $T=650^\circ\text{C}$. La température de calcination n'a pratiquement aucune influence sur les propriétés structurales des composés élaborés. Toutefois, à $T=250^\circ\text{C}$, un faible élargissement de la mi-hauteur de la raie (111) dans le cas de le composé $p\text{-CuBi}_2\text{O}_4/n\text{-CeO}_2$ et un très faible rétrécissement de la largeur à mi-hauteur de la raie caractéristique (110) de $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ ont été observé.

Pour des températures $250^\circ\text{C} \leq T \leq 650^\circ\text{C}$, le système est pratiquement stable et aucune variation notable n'est observée au niveau des diffractogrammes, ce qui traduit que les phases des oxydes précurseurs de base sont maintenues et par conséquent la série des composés $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}95\%\text{SnO}_2$ est stable sous des conditions d'activations thermiques.

Les images de MEB ont révélé que les poudres traitées, quant à elles, semblent plus homogène en ce qui concerne la forme des particules à $T=250$ et $T=350^\circ\text{C}$.

L'observation par spectroscopie d'UV-visible en mode de réflexion diffuse, ont montré un faible impact de la température de calcination sur les propriétés optiques des composés élaborés. Toutefois, un décalage vers le rouge de quelques nanomètres du

maximum du seuil d'absorption est observé à partir de $T=350^{\circ}\text{C}$ dans le cas du composé $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$. A cette température, les propriétés morphologique et électronique sont excellentes. Cependant, aucune variation n'est observée au niveau des spectres d'absorption dans le cas $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{CeO}_2$.

L'étude des propriétés photocatalytiques de ces composés sous irradiation UVA vis-à-vis de RC dans le milieu aqueux ont mis en évidence une décroissance exponentielle de la concentration réduite C/C_0 en fonction du temps d'irradiation. Des efficacités maximales de l'ordre de 83,05% et 58,08% sont obtenues pour les composés $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ et $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ à 30% et 5% en masse de CuBi_2O_4 respectivement à $T=25^{\circ}\text{C}$.

A des températures $25^{\circ}\text{C}\leq T\leq 350^{\circ}\text{C}$ et $25^{\circ}\text{C}\leq T\leq 250^{\circ}\text{C}$, nous avons constaté une diminution significative de la photoactivité de 83,05% à 10,97% et de 58,08% à 24,00%, puis elle s'améliore légèrement pour atteindre 20,92% et 34,52% à $T=650^{\circ}\text{C}$ dans le cas de $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-70\%\text{CeO}_2$ et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-95\%\text{SnO}_2$ respectivement. En revanche, nous avons noté une augmentation progressive de la photoactivité, dans le cas de $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-70\%\text{CeO}_2$ et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-95\%\text{SnO}_2$, pour des températures $350^{\circ}\text{C}\leq T\leq 650^{\circ}\text{C}$ et $250^{\circ}\text{C}\leq T\leq 650^{\circ}\text{C}$ respectivement..

La séparation des porteurs de charges à été développée, dans le cas des jonctions $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-70\%\text{CeO}_2$ et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4-95\%\text{SnO}_2$, par l'activité photocatalytique observée sous irradiation UVA (365 nm) et expliquée par le positionnement des bandes d'énergies de chaque oxyde dans le diagramme de bandes. L'étude a aussi permis de conclure que pour un transfert d'électrons efficace entre deux semi-conducteurs, les trous doivent réagir avec une vitesse suffisamment importante à la surface pour induire une forte séparation des charges et limiter le risque de recombinaison. La jonction de p- $\text{CuBi}_2\text{O}_4/n\text{-CeO}_2$ à $x=30\%$ en p- CuBi_2O_4 élaborée par co-broyage des poudres précurseurs p- CuBi_2O_4 et n- CeO_2 nous paraît comme étant très prometteuse en vu de ses performances photocatalytiques en comparaison avec les conditions d'élaboration de la jonction de p- $\text{CuBi}_2\text{O}_4/n\text{-SnO}_2$ à $x=5\%$ en p- CuBi_2O_4 à basse température ; $T=25^{\circ}\text{C}$.

Les données expérimentales de la dégradation photocatalytique de RC dans le milieu aqueux en présence les systèmes $30\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/70\%\text{CeO}_2$ et $5\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/95\%\text{SnO}_2$ sous irradiation UVA à $T=25^{\circ}\text{C}$ sont bien corrélées avec le modèle cinétique pseudo premier ordre.

Les phases de la série d'oxydes mixtes $80\%\text{CuBi}_2\text{O}_4/20\%\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ élaborées par échanges ionique des ions de bismuth (Bi^{3+}) par le cation bivalent le strontium (Sr^{2+}), à partir de sels fondus ont été caractérisées par DRX, MEB, UV-visible R-D, ATD-TG et par mesure

électrique en fonction des paramètres clés de l'élaboration de ces composés : (i) temps d'échange et (ii) température de recuit. Ensuite, nous avons apprécié les performances photocatalytiques des ces matériaux, élaborés dans le cadre de cette étude, sous irradiations UVA ($\lambda = 365 \text{ nm}$) vis-à-vis de l'élimination de RC du milieu aqueux.

La DRX a permis de confirmer une effective substitution partielle des ions de bismuth (Bi^{3+}) par le cation de strontium (Sr^{2+}) et a provoqué, une augmentation très sensible des paramètres de maille (a) et (c).

La morphologie des échantillons 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et la distribution des grains de CuBi_2O_4 échangé au strontium (Sr^{2+}) sont très sensibles aux paramètres du temps d'échange et de la température de recuit. Pour l'échantillon 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé pendant 12 h. La taille de ces particules est majoritairement comprise entre 1 et 2,5 μm .

L'observation par spectroscopie d'UV-visible en mode de réflexion diffuse, mettent en évidence l'impact du temps d'échange sur les propriétés optiques des échantillons élaborés. La bande optique diminue graduellement avec le temps d'échange et de manière plus prononcée à partir de 9 heures d'échange.

Des mesures électriques réalisées par la méthode classique des quatre points à température ambiante sur les échantillons 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ont révélé que l'échantillon 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangé à 12 h, relativement faible, exhibe une très faible résistance électrique. L'étude des propriétés d'adsorption et photocatalytique de cet échantillon a été réalisée sous irradiation UVA ($\lambda=365 \text{ nm}$) vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du colorant modèle rouge Congo.

La photolyse directe de RC en milieu aqueux et en présence du matériau à base exclusivement de CuBi_2O_4 ne manifestent pratiquement aucune activité durant les 220 mn sous irradiation UVA dans la mesure où juste environ 0,49% et 3,13 % de RC ont pu être dégradés respectivement.

Dans les mêmes conditions d'irradiations, l'échantillon 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ non échangé, affiche une photoactivité de l'ordre 42,08%. Malgré, cette valeur relativement élevée par rapport aux précurseurs de base CuBi_2O_4 , elle reste beaucoup trop faible pour l'application solaire. Le système 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ échangés à 12h et recuit a présenté les meilleures performances photocatalytiques (97, 22 %) vis-à-vis de l'élimination de RC. Les résultats expérimentaux de l'activité photocatalytique de 80% CuBi_2O_4 /20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ non échangé et échangé à 12h sont parfaitement corrélés à une cinétique pseudo-premier ordre.

La séparation des porteurs de charges a été développée, dans le cas des jonctions 80%CuBi₂O₄/20% Sr(NO₃)₂ échangé à 12h, par l'activité photocatalytique observée sous irradiation UVA (365 nm) et expliquée par le positionnement des bandes d'énergies. L'étude a aussi permis de conclure que les électrons minimes photogénérés dans la BC de p-CuBi₂O₄ peuvent être piégés par des défauts dits "peu profonds", dont les niveaux énergétiques sont implantés à quelques dizaines de meV des bandes de valence et de conduction. Alors, les performances photocatalytiques du composé 80%CuBi₂O₄/20%Sr(NO₃)₂ échangé pendant 12h sous irradiation UVA vis-à-vis de l'élimination de RC sont en grande partie liées au dopage, c'est-à-dire à la substitution des ions bismuth (Bi³⁺) par des ions de strontium (Sr²⁺). Ces derniers agissent comme des centres de piégeage pour les électrons de la BC, ce qui permet la diminution de la vitesse de recombinaison des excitons (électron/trou) dans la matrice hôte et, par voie de conséquence, favorise l'augmentation de l'activité photocatalytique.

Perspectives

Au terme de ce travail, plusieurs voies de développement nous semblent intéressantes à réaliser :

- ✓ L'irradiation avec une lumière artificielle nécessite un investissement coûteux qui peut rendre ces procédés économiquement peu compétitifs, voire financièrement insupportables pour les pays à faibles revenus où la préoccupation environnementale n'est pas une première priorité. La lumière solaire, très répandue dans notre pays, peut constituer une alternative très intéressante.
- ✓ La complémentarité de certaines techniques (XPS, BET, MET, Spectroscopie Raman) est nécessaire et permet une meilleure description des matériaux et des phénomènes observés. Une très bonne connaissance des particules employées permet de relier la structure observée aux propriétés, et d'ainsi envisager leur optimisation.
- ✓ Varier les méthodes de synthèses (sol-gel, hydrothermale, co-précipitation.....) des précurseurs de base à l'échelle nanométriques.
- ✓ Afin d'envisager l'intégration au sein de dispositifs électroniques, ou de dispositifs mettant en jeu un électrolyte solide pour études à basse températures, la mise en œuvre de couches minces multiphasées doit donc être engagée.

Résumé

Ces dernières années ont vu l'émergence d'un axe « matériaux innovants » dirigé vers la réalisation de nouveaux matériaux composites de semi-conducteurs fonctionnelles. L'intégration de ces matériaux nécessite la maîtrise des méthodes d'élaborations et de croissance des nanoparticules dans la matrice des structures à jonctions hétérogènes de type p/n puis leur l'intégration au sein de dispositifs mettant en jeu un électrolyte solide pour études à basse températures. Ce travail de thèse hautement pluridisciplinaire s'inscrit dans le cadre fondamentale de la préservation de l'environnement plus concrètement dans l'utilisation des nouveaux matériaux répondant à des spécifications toujours plus exigeantes en termes de performances techniques spécifiques et particulièrement efficaces dans le domaine de visible. L'objectif essentiel de nos travaux est traduit par l'élaboration, la caractérisation de matériaux innovants et multifonctionnels à base d'oxydes mixtes judicieusement choisis en l'occurrence : les systèmes stables $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{CeO}_2$ et $x\text{CuBi}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SnO}_2$ avec $x=0\% \leq x \leq 100\%$ élaborés par voie solide puis traités thermiquement à $25^\circ\text{C} \leq T \leq 650^\circ\text{C}$ et le système substitué type solution solide $(1-x)\text{CuBi}_2\text{O}_4/x\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ avec $x=20\%$ synthétisé par échanges ionique des ions de bismuth (Bi^{3+}) par le cation bivalent le strontium (Sr^{2+}) dans un sels fondu.

Les phases ainsi obtenues ont été caractérisées par DRX, MEB, UV-visible R-D, ATD-TG et par mesure électrique. L'efficacité photocatalytique de ces matériaux sous irradiation UVA ($\lambda=365\text{ nm}$) vis-à-vis de l'élimination d'un polluant organique modèle en l'occurrence : le rouge Congo (RC) en milieux aqueux est déterminée par l'analyse spectroscopie UV-visible en fonction des paramètres expérimentaux clés ; Le temps de réaction, la concentration $x\%$ en CuBi_2O_4 et la température de calcination du système photocatalytique. Les mécanismes de séparation de charges sont explicités, dans le cas des jonctions $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ et $\text{CuBi}_2\text{O}_4/x\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ par le positionnement des bandes d'énergies de chaque constituant.

Mots clés : CuBi_2O_4 , CeO_2 , SnO_2 , p-n hétérojonction, activité photocatlytic, UVA, rouge Congo.