

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

Mr. ALOUCHE Boualem
Mr. BELABID Radhwane

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des Matériaux

Sujet :

Synthèse et Caractérisation de $\text{SnO}_2/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ nano composite : vers des applications en photocatalyse

Soutenu le : 27/06/2018

Devant le jury:

Mr. M. BADAOU	Président (M.C.B)	UNIV -Tiaret
Mr. T. MOUMEN	Examinateur (M.C.B)	UNIV -Tiaret
Mr. H. BENHEBAL	Encadreur (M.C.A)	UNIV -Tiaret

Année Universitaire : 2017/2018

REMERCIEMENTS

Premièrement, nous remercions- Allah le tout puissant de m'avoir accordé la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Cette mémoire a été réalisée au sein de laboratoire de chimie

Université IBN KHALDOUN - TIARET

Nous tenons à exprimer mes vifs remerciements et mon profonde gratitude à mon encadreur « Mr. Hadj BENHEBAL » pour son aide tout au long de mon travail

Nous tenons à remercier les membres de jury :

Le président Mr M. BADAOUI

L'examineur Mr T. MOUMEN

Nous exprimons mes profonds remerciements à mes parents qui m'ont enseigné la patience, la politesse, le sacrifice et qui ont toujours été là pour moi.

Nous adressons mes remerciements à tous ceux qui ont d'une manière ou d'une autre, contribué à la réussite de ce travail et qui n'ont pas pu être cités ici.

A tous un grand merci.

ALOUCHE Boualem

BELABID Radhwane



DEDICACE

*Aux deux personnes les plus proches de mon âme et cœur, Mes
Chères parents. Qui ont sacrifié toute leur Vie Pour me soutenir
et m'encourager à réaliser mes rêves et Ambitions, qu'ils
trouvent ici tout mon amour et ma gratitude.*

A mes chers amis

Radhwane Hamid Hamza Kadda et Waheb

*Atout le personnel et tous mes collègues qui mes soutenu au long
de mes études, au niveau de l'université IBN KHALDOUN.*

A tous ma famille ALOUCHE.

Et tous ceux que j'ai connus et aimés.

ALOUCHE Boualem



DEDICACE

*Aux deux personnes les plus proches de mon âme et cœur, Mes
Chères parents. Qui ont sacrifié toute leur Vie Pour me soutenir
et m'encourager à réaliser mes rêves et Ambitions, qu'ils
trouvent ici tout mon amour et ma gratitude.*

A mes chers amis

Boualem Hamid Hamza Kadda et Waheb

*Atout le personnel et tous mes collègues qui mes soutenu au long
de mes études, au niveau de l'université IBN KHALDOUN.*

A tous ma famille BELABID.

Et la famille ABID et DAHMANI

Et tous ceux que j'ai connus et aimés.

BELABID Radhwane





Table de matière

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Propriétés et Applications des Matériaux

I.1. Définition d'un semi-conducteur	3
I.1.1. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur	3
I.1.2. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur	3
I.1.3. Transitions directes et indirectes	4
I.2. Propriétés de l'oxyde d'étain	5
I.2.1. Structure cristallographique et électronique de l'oxyde d'étain	5
i. Structure cristallographique	5
ii. Structure électronique de bandes	6
I.2.2. Les différentes phases de l'oxyde d'étain	7
I.2.3. Propriétés optiques de l'oxyde d'étain	8
I.2.4. Propriétés physico - chimiques de SnO ₂	9
I.2.5. Propriétés électriques	10
I.3. Propriétés de cobaltite de zinc ZnCo ₂ O ₄	11
I.3.1. structure spinelle de ZnCo ₂ O ₄	11
I.3.2. Propriétés optiques	12
I.3.3. Propriétés électroniques (Structures de bande)	13
I.3.4. Conductivité électrique	14
I.3.5. ZnCo ₂ O ₄ et sa morphologie	15
I.4. Applications d'oxyde d'étain SnO ₂	15
I.4.1. La photo catalyse	15
I.4.2. Capteurs de gaz à semi-conducteurs	16
I.4.3. Piles au lithium	17
I.4.4. Vitrage à isolation thermique	18
I.4.5. Cellules photovoltaïques	19
I.5. Applications de ZnCo ₂ O ₄	20
I.5.1. Demande de nouvelles sources d'énergie	20
I.5.2. Énergie solaire	20

I.5.3. Cellules de photo électro synthèse sensibilisées aux colorants et cellules solaires sensibilisées aux colorants	21
I.5.4. Capteurs de gaz des nanoparticules de $ZnCo_2O_4$	22
Références bibliographiques.....	24

Chapitre II : Technique de Synthèse et Caractérisation

II.1. Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques	28
II.1.1. Méthodes physiques	28
II.1.1.1. Les méthodes de condensation de vapeur	28
II.1.1.2. L'évaporation thermique	28
II.1.1.3. La méthode sputtering.....	28
II.1.1.4. Les méthodes laser	28
II.1.2. La méthode de pyrolyse par jet.....	29
II.1.3. Décomposition thermochimique ou par flamme de précurseurs organométallique.	29
II.1.4. Méthodes chimiques	29
II.1.4.1. La méthode sol-gel	29
A. Description	30
i. Voie inorganique ou colloïdale	30
ii. Voie métalo-organique ou polymérique	30
B. Réactions chimiques prédominantes	31
i. Réaction d'hydrolyse	31
ii. Réaction de condensation	32
C. La transition sol-gel	33
D. Gélification et structure du gel	33
E. Vieillissement des gels	34
F. Vieillissement de sol	35
G. Traitement Thermique	35
i. Séchage du gel	35
ii. Recuit	36
H. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	37
II.1.4.2. La méthode de Co-précipitation	38
II.1.4.3. La synthèse solvothermale	38
II.2. Les méthodes des caractérisations	39

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	39
II.2.2. Détermination de la taille des grains	40
II.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	40
II.2.4. Spectroscopie par infrarouge.....	41
II.2.5. Spectroscopie UV-visible	42
II.2.6. Microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray)	44
II.3. Photocatalyse.....	44
II.3.1. Définitions	44
II.3.2. Principe de la photocatalyse.....	44
II.3.2.1. Production de paires-électron / lacune positive.....	45
II.3.2.2. Séparation des électrons et des lacunes.....	45
II.3.2.3. Réaction d'oxydation et de réduction.....	45
II.3.3. Domaines d'application de la photocatalyse.....	46
II.3.4. Les matériaux photocatalyseurs.....	47
II.3.5. Photocatalyse hétérogène.....	47
Références bibliographiques.....	48

PARTIE II : TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation des Matériaux

III.1. Préparation des matériaux.....	49
III.1.1. Préparation des solutions de ZnCo ₂ O ₄	49
III.2. Caractérisation des matériaux.....	53
III .2.1. Diffraction RX	53
III .2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB):.....	60
III 2.3. Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX).....	64
III .2.4. Caractérisation par Infraouge.....	66
III .2.5. Caractérisation par spectroscopie Ramm.....	71
III.2.6. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	75
III.3. Matériels Et Méthodes Analytiques.....	77
III.3.1. Description du réacteur photocatalytique.....	77
III.3.2. Source d'irradiation.....	78
III.3.3. Colorant : Rouge Congo.....	78
a/ Indicateur de PH.....	79

b/ Origine du nom.....	79
III.3.4. Méthode d'analyse : Spectrophotométrie UV/Visible.....	80
III.3.4.1. Activité photocatalytique.....	80
III.3.4.2. Evaluation de l'activité des matériaux.....	80
III.3.4.3. Effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique.....	82
III.3.4.4. Etude cinétique de la dégradation sur SnO ₂ (20%)ZnCo ₂ O ₄ calciné à 450°C	83
a/ Solution initiale (20 mg/L en colorant).....	83
b/ Solution initiale (35 mg/L en colorant).....	85
Références bibliographiques.....	86
Conclusion générale.....	88



Liste des abréviations

Liste des abréviations et des symboles

Sol-gel : Solution-gélification

Eg : Energie de gap

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

IBS : films déposés par pulvérisation à faisceau d'ions

DRX : Diffraction des rayons X

λ : Degré d'inversion

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

λ (**nm**): Longueur d'onde

HSE06: Heyd–Scuseria–Ernzerhof functional

IVCT: Inter valence Charge Transfer

DSPEC: Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cell

DSSC: Dye-Sensitized Solar Cell

NiO: Oxyde de Nickel

UV: ultra-violet

NOX: Composé d'azote et d'oxygène

CO: Monoxyde de Carbone

TCO: Oxyde Transparent Conducteur

GNR: graphène nano rubbons

IR: Infrarouge

ITO: oxyde d'indium dopé à l'étain

PN: jonction de type P et N

MIS: métal-isolant-semi- conducteur

NP: Nanoparticule

MEB: Microscopie électronique à balayage

EDX: Energy Dispersive X-ray

JCPD: Joint Committee on Powder Diffraction standards



Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I.1	Schéma d'un caractère intrinsèque de semi-conducteur	3
Figure I.2	Schéma d'un caractère extrinsèque de semi-conducteur	3
Figure I.3	Absorption d'un photon dans un matériau semi-conducteur	4
Figure I.4	Maille élémentaire du dioxyde d'étain	5
Figure I.5	Structures cristallographiques des différentes phases de SnO ₂ ,	6
Figure I.6	Structure de bandes de SnO ₂ pur	6
Figure I.7	Diagramme énergétique de SnO ₂	7
Figure I.8	Spectre (DRX) des films SnO ₂ recuit à différentes température	8
Figure I.9	Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dope fluor	8
Figure I.10	La structure cristalline de type spinelle cubique ZnCo ₂ O ₄	11
Figure I.11	Structures de bande DFT pour ZnCo ₂ O ₄ pour lesquelles la bande interdite est sous-estimée	13
Figure I.12	Structure de bande et densité partielle d'états pour ZnCo ₂ O ₄ cubique	14
Figure I.13	Diagramme de variation (conductivité) avec température de fonctionnement réciproque	14
Figure I.14	Mécanisme d'initiation des radicaux OH [•] et O ₂ ^{•-} par photocatalyse	16
Figure I.15	Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz	17
Figure I.16	Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO ₂	17
Figure I.17	Schéma du système d'exploitation de A) DSPEC et B) p-DSSC	21
Figure I.18	Configuration expérimentale pour les mesures de sensibilité aux gaz des nanoparticules de ZnCo ₂ O ₄	23

CHAPITRE II

Figure II.1	Procédé sol-gel.....	31
Figure II.2	Schématisation du processus d'hydrolyse	32
Figure II.3	processus de condensation.....	32
Figure II.4	Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.....	33
Figure II.5	Les différentes étapes de formation des gels.....	34
Figure II.6	Diversité des matériaux sol-gel et leur mise en forme.....	36
Figure II.7	Schéma de principe du diffractomètre de poudre et définition des angles dans le Montage de Bragg-Brentano.....	39
Figure II.8	Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des RX.....	40

Figure II.9 Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon	41
Figure II.10 Schéma classique d'un spectromètre IR	42
Figure II.11 Principe des mesures de transmission UV-visible	43
Figure II.12 Illustration de la méthode proposée par Karvaly et Hevesi pour la détermination de E_g	43
Figure II.13 Principe du fonctionnement de microanalyse EDX.....	44
Figure II.14 Principe de la photocatalyse.....	46
Figure II.15 Réacteur photocatalytique.....	47

CHAPITRE III

Figure III.1 Synthèse de nanopoudre de $ZnCo_2O_4$	49
Figure III.2 Montage de préparation de solution de $ZnCo_2O_4$	50
Figure III.3 Préparation de la solution de SnO_2	50
Figure III.4 Solution de $SnO_2/ZnCo_2O_4$	51
Figure III.5 Séchage de la solution $SnO_2/ZnCo_2O_4$	51
Figure III.6 Séchage du gel $SnO_2/ZnCo_2O_4$	51
Figure III.7 Calcination de la poudre	51
Figure III.8 Organigramme de préparation des nanocomposites $SnO_2/ZnCo_2O_4$	52
Figure III.9 Spectre DRX des poudres de $ZnCo_2O_4$	54
Figure III.10 Spectre DRX des poudres de $SnO_2(10\%)ZnCo_2O_4$	54
Figure III.11 Spectre DRX des poudres de $SnO_2(20\%)ZnCo_2O_4$	55
Figure III.12 Spectre DRX des poudres de $SnO_2(30\%)ZnCo_2O_4$	55
Figure III.13 Spectre DRX de poudre de $SnO_2(20\%)/ZnCo_2O_4$ calcinée à $400^\circ C$	56
Figure III.14 Spectre DRX de poudre de $SnO_2(20\%)/ZnCo_2O_4$ calcinée à $450^\circ C$	57
Figure III.15 Spectre DRX de poudre de $SnO_2(20\%)/ZnCo_2O_4$ calcinée à $500^\circ C$	57
Figure III.16 Variation de la taille moyenne des cristallites en fonction du taux de SnO_2 ... 59	
Figure III.17 Variation de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température... 60	
Figure III.18 Microscope électronique à balayage.....	60
Figure III.19 Images MEB de la poudre $ZnCo_2O_4$ (a) 7000 X , (b) 15.000X et (c) 20000X	61
Figure III.20 Images MEB de la poudre $SnO_2(10\%)ZnCo_2O_4$	62

Figure III.21	Images MEB de la poudre SnO ₂ (20%)/ZnCo ₂ O ₄ (a) 3000 X , (b) 10.000X et (c) 50000X.....	62
Figure III.22	Images MEB de la poudre SnO ₂ (30%)/ZnCo ₂ O ₄	63
Figure III.23	Spectre de dispersion en énergie (EDX) de ZnCo ₂ O ₄	64
Figure III.24	Spectre de dispersion en énergie (EDX) de SnO ₂ (10%)/ZnCo ₂ O ₄	64
Figure III.25	Spectre de dispersion en énergie (EDX) de SnO ₂ (30%)/ZnCo ₂ O ₄	65
Figure III.26	spectrophotomètre FTIR Alpha Bruker (I. Rouge).....	66
Figure III.27	Spectre IR de ZnCo ₂ O ₄	66
Figure III.28	Spectre IR de SnO ₂ (10%)/ZnCo ₂ O ₄	66
Figure III.29	Spectre IR de SnO ₂ (20%)/ZnCo ₂ O ₄	67
Figure III.30	Spectre IR de SnO ₂ (30%)/ZnCo ₂ O ₄	67
Figure III.31	Spectre IR de SnO ₂ (20%)/ZnCo ₂ O ₄ calciné à 400°C.....	68
Figure III.32	Spectre IR de SnO ₂ (20%)/ZnCo ₂ O ₄ calciné à 450°C.....	68
Figure III.33	Spectre IR de SnO ₂ (20%)/ZnCo ₂ O ₄ calciné à 500°C.....	69
Figure III.34	Microscope (micro-Raman).....	70
Figure III.35	Spectre Raman de ZnCo ₂ O ₄	70
Figure III.36	Spectre Raman de SnO ₂ /ZnCo ₂ O ₄ (10%) calciné à 450°C.....	71
Figure III.37	Spectre Raman de SnO ₂ /ZnCo ₂ O ₄ (20%) calciné à 450°C.....	71
Figure III.38	Spectre Raman de SnO ₂ /ZnCo ₂ O ₄ (30%) calciné à 450°C.....	72
Figure III.39	Spectre Raman de SnO ₂ /ZnCo ₂ O ₄ (20%) calciné à 450°C.....	72
Figure III.40	Spectre Raman de SnO ₂ /ZnCo ₂ O ₄ (20%) calciné à 500°C.....	73
Figure III.41	Spectre UV-Visible de ZnCo ₂ O ₄	74
Figure III.42	Spectre UV-Visible de SnO ₂ (20%)/ZnCo ₂ O ₄	74
Figure III.43	Montage du dispositif de dégradation.....	75
Figure III.44	Spectre d'émission de la lampe utilisée.....	76
Figure III.45	Structure du Rouge Congo.....	77
Figure III.46	Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux [CR]=20mg/L.....	79
Figure III.47	Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux [CR]=35mg/L.....	79
Figure III.48	Effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique du SnO ₂ (20%)/ZnCo ₂ O ₄ [CR]=20mg/L.....	80
Figure III.49	Effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique du SnO ₂ (20%)/ZnCo ₂ O ₄ [CR]=35mg/L.....	81
Figure III.50	Evolution de la décoloration en fonction du temps.....	82

Figure III.51 Etude cinétique de la dégradation photocatalytique [CR]=20mg/L..... 82

Figure III.52 Etude cinétique de la dégradation photocatalytique [CR]=35mg/L..... 83



Liste des tableaux

Tableau I.1	Propriétés physico-chimiques du SnO ₂	10
Tableau II.1	Différents domaines d'application de la photocatalyse	46
Tableau III.1	Taille moyenne des cristallites (nm) en fonction du taux d'incorporation de SnO ₂	58
Tableau III.2	Taille moyenne des cristallites (nm) en fonction de la température de calcination	59
Tableau III.3	Propriétés du colorant Rouge Congo (RC)	77

PARTIE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



*Introduction
générale*

Introduction Générale

Le développement de l'humanité au 21^{ème} siècle est conditionné par deux enjeux majeurs, à savoir l'énergie et l'environnement [1]. Les nanosciences et nanotechnologies sont des domaines interdisciplinaires réunissant les physiciens, les chimistes et les ingénieurs pour répondre à ces enjeux, notamment la recherche d'énergies renouvelables pour le développement durable et de nouvelles technologies pour la capture du carbone et la protection de l'environnement. Parmi les sujets actuels en nanosciences et en nanotechnologies, les nanomatériaux se développent rapidement et de manière explosive et attirent énormément d'attention. Ils continuent à présenter un potentiel prometteur et ont trouvé des applications dans les cellules solaires, les piles à combustible, les batteries secondaires, les super condensateurs, la purification de l'air et de l'eau et l'élimination des polluants atmosphériques domestiques et extérieurs. Pour résumer les développements passés et encourager les efforts futurs [2].

Plusieurs oxydes ternaires de métaux de transition, y compris NiFe_2O_4 , CuCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , ZnFe_2O_4 et d'autres, ont été préparés avec succès et révèlent de bonnes propriétés physico-chimiques [3]. Les nanoparticules de ZnCo_2O_4 sont parmi les matériaux les plus prometteurs pour plusieurs applications technologiques et environnementales. Le ZnCo_2O_4 de structure spinelle est isomorphe à la structure cristalline de Co_3O_4 où les sites tétraédriques Co^{2+} (Td) de Co_3O_4 sont remplacés par Zn^{2+} , alors que le Co^{3+} dans les sites octaédriques (Oh) reste inchangé [4-5].

La méthode sol-gel est une voie chimique très attractive en raison de sa simplicité et de sa flexibilité dans l'utilisation de différents matériaux précurseurs qui permettent de synthétiser des matériaux amorphes et polycristallins à faible coût. Comme son nom l'indique, le processus sol-gel est la conversion d'un sol en gel. Le procédé sol-gel est donc une série de réactions d'hydrolyse et de condensation des monomères alcalins inorganiques qui forment des particules colloïdales (sol) et les convertit en un réseau continu (gel) [6].

Les oxydes mixtes offrent les avantages d'une activité catalytique comparable à celle des catalyseurs à base de métaux nobles d'un prix de revient plus faible, d'une utilisation à haute température et d'une résistance à la désactivation [7].

La photocatalyse au contact de semi-conducteurs apparaît comme une méthode de choix pour le traitement de la pollution organique de l'eau et de l'air. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques et est réalisée à température ambiante et sous pression atmosphérique.

Introduction Générale

L'objectif principale de ce travail est de parvenir à synthétiser des matériaux de nature mixte constitués d'oxydes semi-conducteurs ayant tous étaient performants individuellement en photocatalyse.

Ce mémoire est composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous décrivons les propriétés structurales, électriques et électroniques du dioxyde d'étain (SnO_2) et le zinc cobaltite (ZnCo_2O_4) ainsi que leurs domaines d'application.

Le deuxième chapitre commence par une synthèse sur les différentes méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisations des oxydes métalliques et se termine par une explication détaillée du principe de la photocatalyse.

Le troisième chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux de synthèse des différents matériaux (SnO_2 et ZnCo_2O_4) par procédé Sol-Gel, leurs caractérisations par plusieurs techniques et enfin leur application autant que photocatalyseurs pour la dégradation de polluant organique (colorant) sous rayonnement visible.



Chapitre I
Propriétés et Applications
des Matériaux

I.1. Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est caractérisé par l'existence dans son diagramme d'énergie d'une bande interdite notée E_g (également appelée "gap") séparant la bande de conduction et la bande de valence et selon les propriétés de cette bande interdite, nous parlerons de son caractère intrinsèque ou extrinsèque ainsi que du type de transition ayant lieu au sein du matériau :

I.1.1. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur

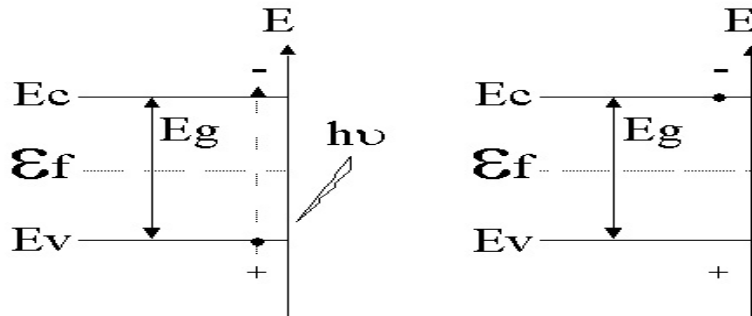


Figure I.1 : Schéma d'un caractère intrinsèque de semi-conducteur

Dans ce cas, la bande de conduction est vide en électrons libres à 0 K et la bande de valence pleine d'électrons engagés dans les liaisons de la matrice. Sous l'influence d'une agitation thermique (lorsque l'on se trouve à des températures supérieures à 200°C) ou par photo excitation, les électrons peuvent "sauter" de la bande de valence vers la bande de conduction, il se crée des électrons libres dans la bande de conduction et des trous positifs dans la bande de valence qui permettent la conduction électrique du matériau. La largeur de la bande interdite E_g définit le seuil d'absorption du matériau et la relation (1) précise la longueur d'onde λ_a minimale nécessaire pour permettre la transition de l'électron

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda_a} \dots\dots\dots (I.1)$$

I.1.2. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur

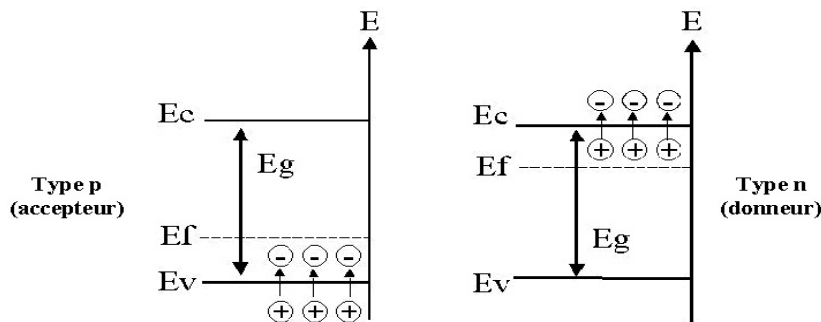
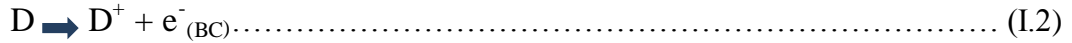
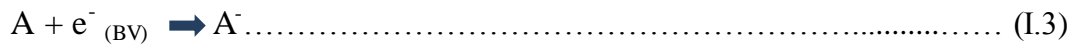


Figure I.2 : Schéma d'un caractère extrinsèque de semi-conducteur

La présence d'éléments dopants dans la matrice du composé ou son écart à la stœchiométrie modifient ses propriétés de conduction. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les atomes dopants sont en substitution des atomes du réseau et fournissent un électron à la bande de conduction par le schéma suivant :



L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction. Mais le rôle des lacunes d'oxygène présentes dans la matrice de l'oxyde jouent également le rôle de dopant de type n. Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, les éléments dopants présentent un défaut d'électron par rapport à la matrice et captent un électron de la bande de valence selon le mécanisme :



Ils augmentent le nombre de charges positives dans la bande de valence et déplacent le niveau de Fermi vers la bande de valence et nous parlerons alors de semi-conducteur de type "accepteurs".

I.1.3. Transitions directes et indirectes

Pour avoir une transition directe lors de l'absorption d'un photon par le semi-conducteur, il faut que le maximum d'énergie de la bande de valence corresponde au minimum d'énergie de la bande de conduction.

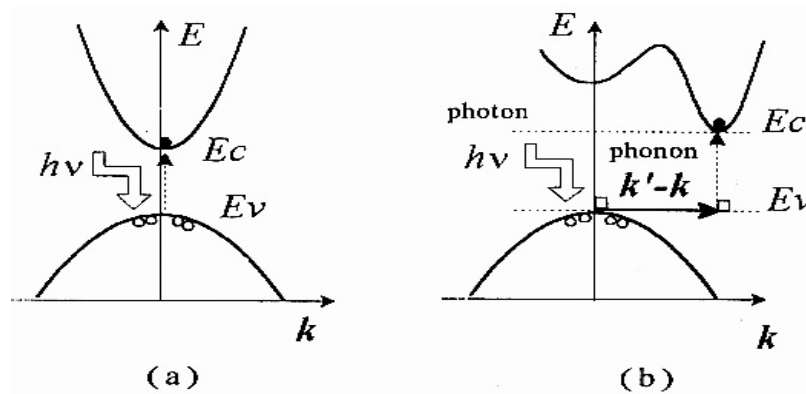


Figure I.3 : Absorption d'un photon dans un matériau semi-conducteur
Structure de bande à gap direct (a) et indirect (b)

Dans le cas d'une transition indirecte, le minimum d'énergie de la bande de conduction est situé à une valeur différente de k (facteur de structure) par rapport au maximum d'énergie de la bande de valence.

I.2. Propriétés du dioxyde d'étain

I.2.1. Structure cristallographique et électronique du dioxyde d'étain

i. Structure cristallographique

Le dioxyde d'étain cristallise avec une structure tétragonale de type rutile. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : $a=b= 4.74\text{\AA}$ et $c= 3.19\text{\AA}$. Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain ($R_{\text{Sn}^{4+}} = 0,71 \text{\AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ($R_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{\AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier. La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration du dioxyde d'étain [8].

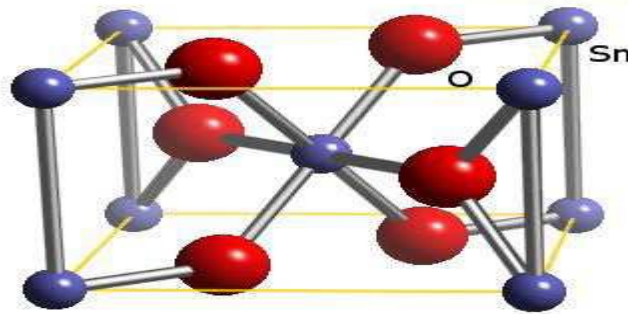


Figure I.4 : Maille élémentaire d'oxyde d'étain

La plupart des auteurs signalent une orientation préférentielle en [101] ou [110] mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépendent de la température d'élaboration. Ainsi, on peut constater que pour des températures inférieures à 375°C , les films déposés sont amorphes.

Très majoritairement, lors de la synthèse de SnO_2 on retrouve la structure rutile. D'autres phases existent, mais résultent de la déformation de la structure rutile à haute pression. Des études ont montré que SnO_2 subit des transitions de phases en fonction de la pression appliquée au système, en suivant le cheminement suivant: structure type rutile \rightarrow à structure type CaCl_2 \rightarrow à structure type $\alpha\text{-PbO}_2$ \rightarrow à structure type pyrite \rightarrow à structure type ZrO_2 orthorhombique phase I \rightarrow à structure type fluorite \rightarrow à structure type cotunnite orthorhombique phase II, voir Figure I.5.

Le premier changement de phase du rutile vers celle de type CaCl_2 apparaît, à température ambiante, à partir d'une pression de 12 GPa [9]. Les nanostructures de SnO_2 développées se trouvent donc toutes uniquement sous la forme tétragonale rutile cassitérite.

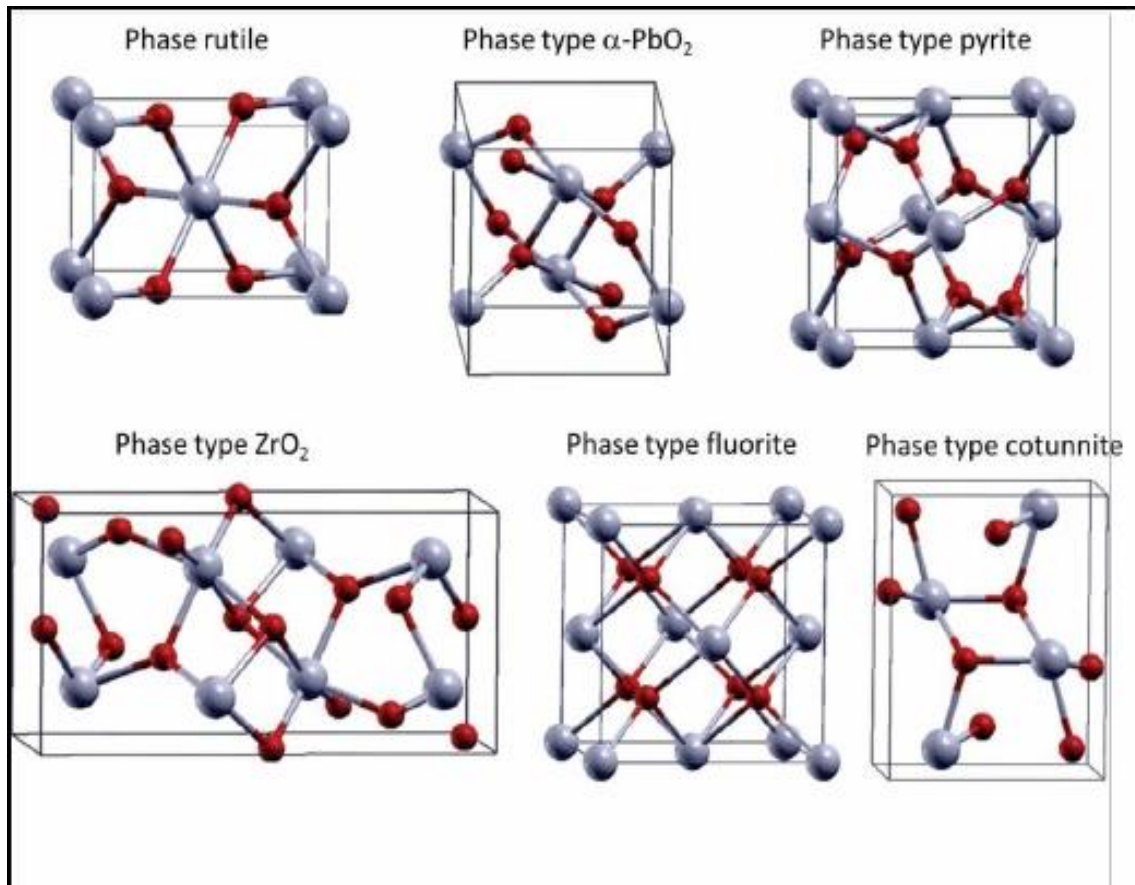


Figure I.5 : Structures cristallographiques des différentes phases de SnO_2 [10].

ii. Structure électronique de bandes

Parmi les oxydes métalliques les plus usuels, l'oxyde d'étain est le plus représentatif des semi-conducteurs à large bande interdite. Les propriétés électriques des films du dioxyde d'étain peuvent être interprétées en considérant le modèle de bandes proposé par Robertso la Structure de bandes de SnO_2 pur représenté sur la figure I.6

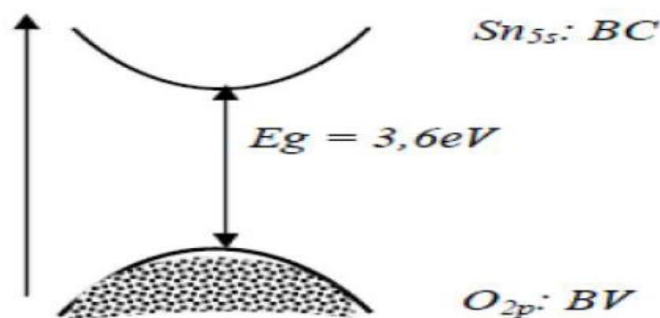
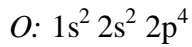


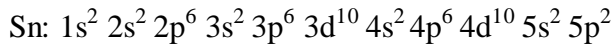
Figure I.6 : Structure de bandes de SnO_2 pur

La structure de bandes est caractérisée par :

- Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène (O₂p).



- Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain (respectivement Sn5s, Sn5p), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas



- En raison de son caractère bien spécifique, à savoir une bande très large, les électrons générés dans cette bande peuvent acquérir une forte mobilité.

- Une large bande interdite (gap directe) de 3,6 eV [11].

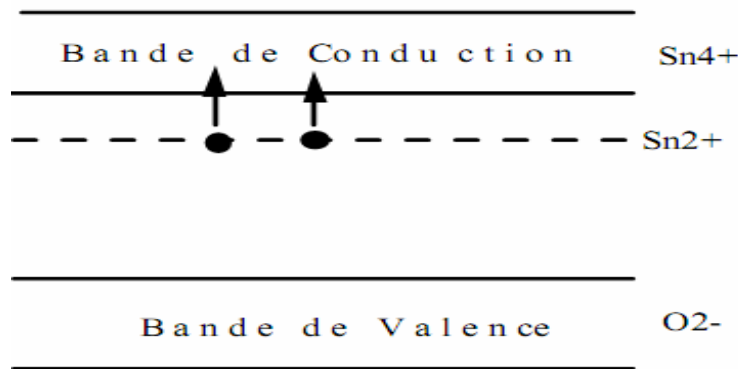


Figure I.7 : Diagramme énergétique de SnO₂.

Dans la gamme de température 200-1350°C, Mizusaki et al, 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.

I.2.2. Les différentes phases du dioxyde d'étain

Plusieurs auteurs [12,13], constatent que les films d'oxyde d'étain déposés à des températures de 300°C pendant une heure sont de structure amorphe. Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de fabrication présentent généralement des phases métastables telles que SnO et Sn₃O₄. La phase SnO apparaît à une température de dépôt de 400°C, pendant une heure et disparaît à la température de 500°C (films déposés par évaporation thermique) [12]. Ceci montre qu'un recuit à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie SnO₂. La phase Sn₃O₄ apparaît lors d'un

traitement thermique entre 500°C et 600°C pendant 5 heures (films déposés par pulvérisation à faisceau d'ions « IBS ») et se transforme en SnO₂ après un recuit au-delà de 650°C (figure I.8).

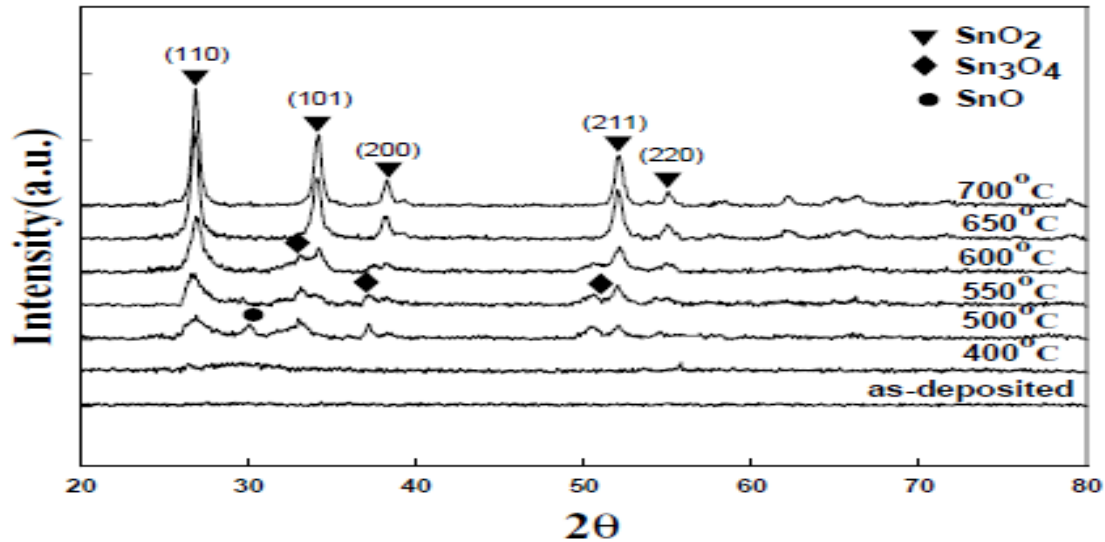


Figure I.8 : Spectre (DRX) des films SnO₂ recuit à différentes température.

I.2.3. Propriétés optiques du dioxyde d'étain

Les propriétés optiques du dioxyde d'étain sont fortement liées aux propriétés électriques de l'oxyde et peuvent être interprétées à partir du modèle de bande. L'interaction d'une radiation électromagnétique avec le matériau peut en effet conduire à des transitions électroniques d'états occupés vers des états vides. La figure I.9 représente un spectre de transmission optique d'un film SnO₂:F

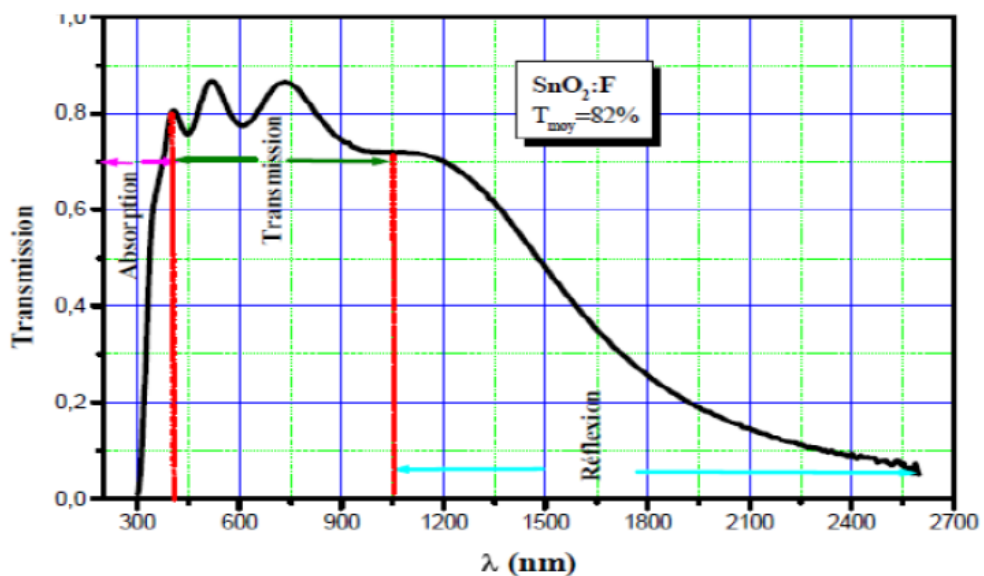


Figure I.9 : Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dope fluor [11].

I.2.4. Propriétés physico-chimiques de SnO₂

Le dioxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : 1127°C) . C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de 3,7 - 4,0 eV, de structure cassitérite, dont l'unité contient six atomes, deux d'étain et quatre d'oxygène, affichant une coordination octaédrique.

Selon Jarsebski [14] SnO₂ est l'un des rares conducteurs qui est optiquement transparent dans le domaine du visible, c'est un oxyde semi-conducteur de structure non cubique c'est-à-dire avec des orbitales d plus stables. Les auteurs s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO₂, le rendant sous stoechiométrique en oxygène. Il est isolant électrique à température ambiante ; cependant, préparé dans des conditions pauvres en oxygène ou dopé par le fluor, l'antimoine ou d'autre éléments (indium, molybdène, niobium, fer, ou le tantale), SnO₂ est un conducteur électrique. Cette conduction par dopage vient de l'augmentation des défauts ou de la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite. Par exemple il est montré que lors du dopage par le fluor, l'anion F⁻ remplace O²⁻ et crée plus d'électrons libres, alors que dans le dopage avec l'antimoine, Sb³⁺ se substitue à Sn et crée des lacunes en oxygène [15,16].

Les films de SnO₂ dopés avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), ou l'indium (In), possèdent une faible résistance électrique et une grande transmission optique. Les oxydes dopés au fluor présentent également une haute réflectance infrarouge.

Dans le tableau suivant, nous avons représenté les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimique du SnO₂.

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO ₂
Structure	Tétraгонаle
Poids moléculaire	150.69 g/mol
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630 °C
Point d'ébullition	1800-1900 °C
Densité	6.90 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)

I.2.5. Propriétés électriques

Rappelons qu'à température ambiante [17] le dioxyde d'étain (SnO₂) est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.6 eV est pratiquement isolant (SnO₂), mais une fois dopé il devient un bon conducteur.

Le dopage est réalisé avec des atomes de la colonne III ou de la colonne II, par exemple l'Indium (colonne III) ou des atomes de Zinc (colonne II) qui ont environ les mêmes rayons ioniques (0.081nm) pour In³⁺ et 0,074 nm pour Zn²⁺ que les ions d'étain Sn⁴⁺ (0.071nm).

Leur incorporation dans le réseau de SnO₂ les place aux mêmes nœuds du réseau que les atomes Sn. L'introduction de ce dopant a pour conséquence l'addition d'un électron libre dans le réseau par atome d'indium. La résistivité de ce semi-conducteur de type n ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmente.

La concentration des porteurs de charges de l'oxyde d'étain performant est comprise entre 10¹⁹ et 10²¹ cm⁻³. Après dopage à l'antimoine, la densité des porteurs de charge augmente vers 18×10¹⁹cm⁻³ 2.65×10²⁰ cm⁻³ et 10×10²⁰ cm⁻³[18]. SnO₂ présente généralement une résistivité électrique $\rho \approx 10^{-3}\Omega.cm$, cette faible résistivité électrique est due à une importante concentration de porteurs. La conductivité électrique de ce matériau, dépend de la mobilité des porteurs.

I.3. Propriétés de cobaltite de zinc (ZnCo_2O_4)

Les spinelles sont des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, le ZnCo_2O_4 fait parti des spinelles formés des cations A^{+2} et B^{+3} .

I.3.1. structure spinelle de ZnCo_2O_4

La structure spinelle a été mise en évidence pour la première fois par Bragg [19] pour le système ZnCo_2O_4 . Elle peut être décrite comme un arrangement cubique à faces centrées d'anions O^{2-} . Le groupe d'espace du réseau cristallin est $\text{Fd}\bar{3}m$.

Du point de vue structural, la maille élémentaire de formule générale « $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ », contient 32 anions O^{2-} qui délimitent 64 sites tétraédriques (notés A) et 32 sites octaédriques (notés B) occupés respectivement au huitième et à moitié par les cations métalliques et qui correspond à 8 unités formulaires AB_2O_4 par maille élémentaire (Figure I.10)

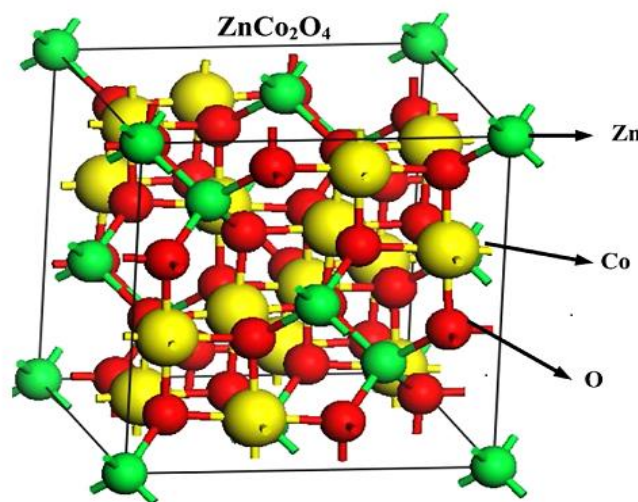
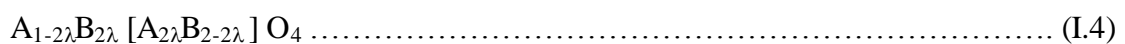


Figure I.10 : La structure cristalline du spinelle cubique ZnCo_2O_4 .

En réalité, la répartition des cations dans la structure spinelle est plus complexe que celle de la structure idéale qui vient d'être décrite. Selon le type et le mode d'élaboration, il existe une infinité de répartitions cationiques sur les deux types de sites cristallographiques (tétraédriques et octaédriques). On caractérise leur répartition par le degré d'inversion λ compris entre $0 \leq \lambda \leq 0,5$.



Par convention, les cations occupant les sites octaédriques sont écrits entre crochets.

Trois grandes catégories de spinelles se distinguent selon leur degré d'inversion :

- Les spinelles directes où $\lambda=0$, dans ce cas tous les cations A occupent uniquement les sites tétraédriques.
- Les spinelles inverses où $\lambda=0,5$, dans ce cas la moitié des cations B occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des cations B ainsi que les cations A occupent les sites octaédriques.
- Les spinelles statistiquement désordonnées, $\lambda=0,33$ où les cations A et B occupent à la fois les sites tétraédriques et octaédriques tels que la distribution statistiquement aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques soit égale à 0,33.

La préférence d'un cation pour un site donné peut être influencée à la fois par des paramètres stériques tels que le rayon ionique du cation et énergétique : énergie de stabilisation dans le champ cristallin (théorie du champ cristallin), énergie électrostatique du réseau (Madelung) et énergie de polarisation des anions O^{2-} (théorie des champs des ligands).

A partir des calculs d'énergie électrostatique du réseau, O'Neill et Navrotsky [20] ont montré que la préférence d'un cation pour l'un ou l'autre des sites dépend essentiellement de paramètres stériques. Ainsi, pour des spinelles constitués de cations divalents et trivalents, le cation de rayon le plus important aura tendance à se localiser sur les sites tétraédriques. La préférence d'un cation pour un site cristallographique donné est aussi fonction de la température.

I.3.2. Propriétés optiques

Les spectres du coefficient d'absorption pour les matériaux en poudre sont présentés à la figure I.11, l'absorption dans la plage visible (390-700 nm) est élevée pour les composés. $ZnNi_2O_4$ présente une absorption coefficient similaire à celui de $ZnCo_2O_4$, bien qu'il soit inférieur dans la gamme des ultraviolets. Ce serait utile dans les applications solaires, puisque la plupart des absorbeurs solaires absorbent fortement dans la gamme UV.

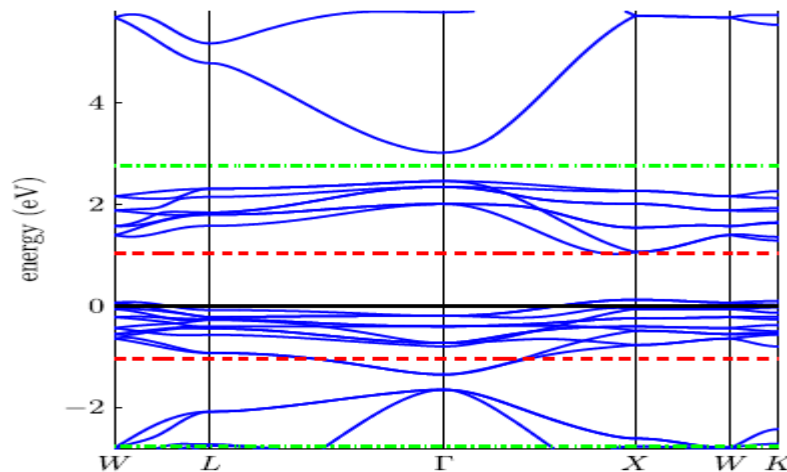


Figure I.11 : Structures de bande DFT pour ZnCo_2O_4 pour lesquelles la bande interdite est sous-estimée

La structure cubique a une absorption considérablement plus faible pour $\lambda > 600\text{nm}$, donc encore une fois, si la synthèse pourrait être contrôlée en faveur de la formation du réseau cubique, un composé beaucoup plus transparent serait formé. L'inversion des cations dans la structure cubique de ZnCo_2O_4 semble diminuer l'absorption à des longueurs d'onde $< 400\text{ nm}$, ce qui peut constituer une option pour spinelles UV-transparent. Cependant, à mesure que le pourcentage d'inversion augmente, l'absorption augmente aussi bien pour $\lambda > 600\text{ nm}$. Par conséquent, cette approche devrait être utilisée pour diminuer l'absorption à faible λ , il faut considérer tous ces effets pour tenir compte de l'absorption accrue à des longueurs d'onde plus élevées.

Il peut encore être possible de créer des films très minces de ces matériaux, de sorte que leur absorption optique n'est pas un obstacle à la transparence des applications de conduite [21].

I.3.3. Propriétés électroniques (Structures de bande)

Pour tous les systèmes (sauf ZnCo_2O_4) calculés avec DFT, la bande interdite électronique disparaît, de sorte que les bandes de conduction et de valence s'emmêlent (voir figure I.12).

La figure I.12 montre la structure de bande et la densité partielle d'états pour le système considéré avec les énergies totales les plus basses. Dans tous les calculs en spin polarisés, la ligne continue représente les états d'accélération, et la ligne pointillée

représente l'accélération. Pour ZnCo_2O_4 est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite indirecte est de 3,72 eV [21].

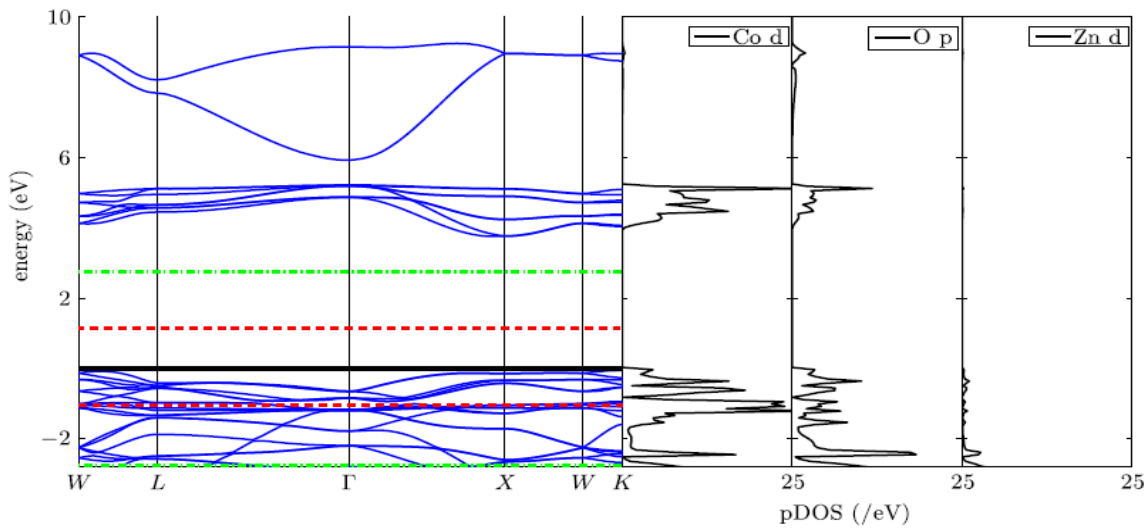


Figure I.12 : Structure de bande et densité partielle d'états pour ZnCo_2O_4 cubique.

I.3.4. Conductivité électrique

La figure I.13 montre la variation de $\log(\text{conductivité})$ avec la température. Les valeurs de conductivité d'augmentation de l'échantillon avec la température de fonctionnement. L'augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la température pourrait être attribuée au coefficient de résistance à la température négative et la nature semi-conductrice de ZnCo_2O_4 , il est observé à partir de la figure I.13 que les conductivités électriques des films de ZnCo_2O_4 sont presque linéaires dans la plage de température de 50 à 4000°C dans l'air ambiant.

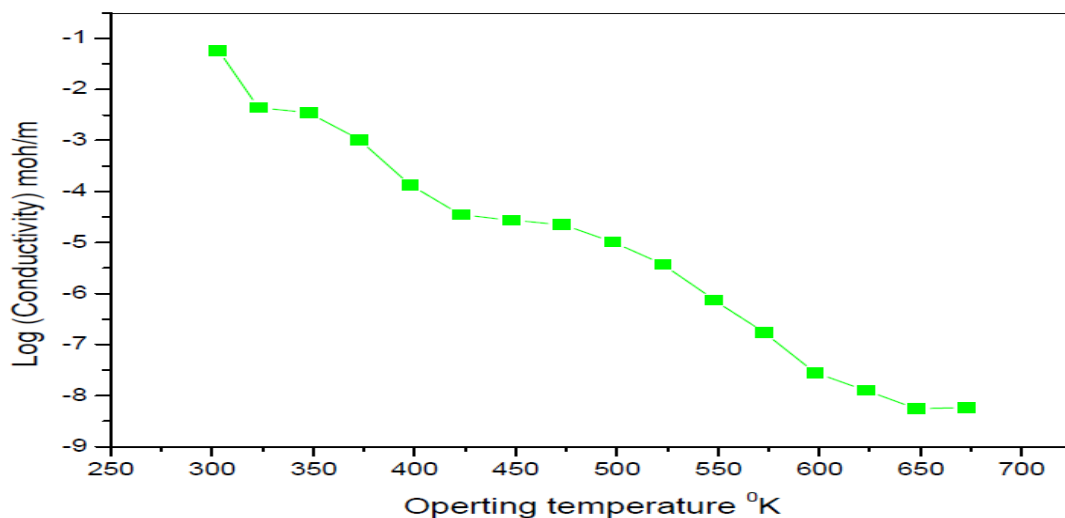


Figure I.13 : Diagramme de variation (conductivité) avec température de fonctionnement réciproque.

I.3.5. ZnCo₂O₄ et sa morphologie

Parmi les oxydes métalliques de type p à bande interdite élevée, ZnCo₂O₄ a été choisi comme l'un des candidats pour un matériau photocathode alternatif. Ce matériau est connu pour présenter un trou maximum de mobilité supérieure à 0,2 cm² / V s et conductivité supérieure à 1,8 S cm⁻¹ [22-25].

I.4. Applications du dioxyde d'étain

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé, grâce à ses propriétés et un semi-conducteur utilisé dans plusieurs domaines d'applications sous forme des poudres ou couches mince.

I.4.1. La photocatalyse

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. La photo-excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra-violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles, l'une des espèces les plus oxydantes. Combinée à l'utilisation d'énergie solaire ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable.

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. 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 [26]. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NOX (De NOX). Teraoka et coll. 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 NOX par CO en présence d'O₂ à 180°C [27].

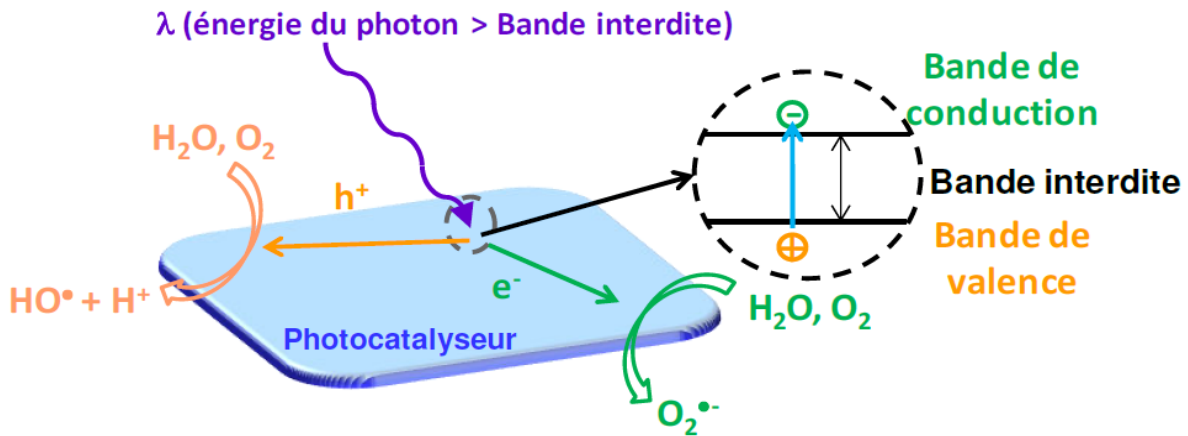


Figure I.14 : Mécanisme d'initiation des radicaux OH^\bullet et $O_2^{\bullet-}$ par photocatalyse.

I.4.2. Capteurs de gaz à semi-conducteurs

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre, il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité.

Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi [28]. Yamazoe et son équipe [29] résument, dans un ouvrage de référence sur les capteurs, les différentes propriétés de SnO_2 , ainsi que l'état actuel des connaissances sur son utilisation comme capteur de gaz. SnO_2 est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz, il est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique et présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH_4 , H_2) ou toxiques (CO , H_2S). Son principe de détection repose sur la variation de la résistance électrique liée à l'adsorption de surface d'un grand nombre de gaz à des températures comprise entre (300 - 500°C) [30].

Un capteur de gaz est composé de deux éléments, l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible ou la couche sensible est l'endroit du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse. Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal mesurable (électrique). Dans les capteurs à base d'oxyde métallique l'élément sensible et le transducteur sont confondus (figure I.15).

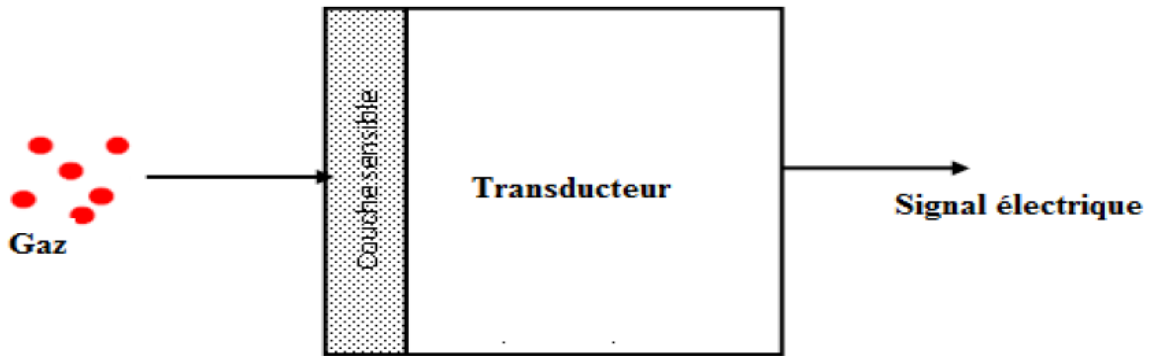


Figure I.15 : Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz [31]

Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la figure I.16 pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [32].

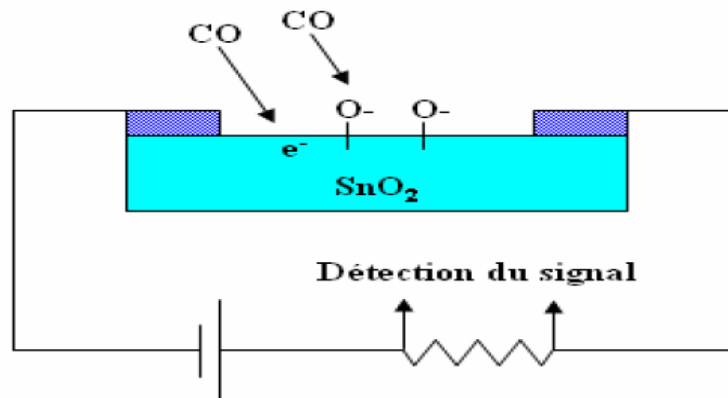


Figure I.16 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 [31]

I.4.3. Piles au lithium

Les appareils électroniques utilisés de nos jours tels que nos téléphones et ordinateurs portables suscitent des sources d'alimentation miniaturisées. Depuis 1983, de nombreux scientifiques travaillent sur cet axe et cherchent à améliorer les performances de ces batteries [33] en améliorant le matériau des différentes parties de ces batteries (l'électrode positive, l'électrolyte et sur l'électrode négative).

Pour la fabrication de ces sources d'alimentation miniaturisées qui sont des piles à accumulation au lithium qui est depuis longtemps utilise du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le compose au

lithium constitue la cathode, l'anode est composée de carbone graphite, les deux électrodes séparées par une membrane perméable aux ions, baignant dans un électrolyte liquide contenant des ions mobiles lorsque la batterie est en charge, les ions du lithium se déplacent dans l'électrolyte de la cathode vers l'anode, créant ainsi une différence de potentiel entre les deux électrodes ces électrodes sont constituées par des matériaux qui jouent un rôle primordial pour la performance des batteries. Des recherches sur de nouveaux matériaux sont en cours afin d'augmenter la capacité de stockage d'énergie et écourter le temps de charge de la batterie.

Durant les années 1990, un grand intérêt a été donné à SnO_2 pour ses capacités importantes, il a été qualifié depuis 1997 comme remplaçant du graphite potentiel à cause de la haute capacité spécifique, un faible cout. Dans le but d'augmenter la capacité des piles et de limiter l'utilisation du carbone et diminuer l'encombrement lié, les chercheurs ont associé au lithium l'oxyde d'étain, sous forme de composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$ ou bien sous forme de multicouche Sn/LiO_2 [34].

Cependant, la mise en œuvre pratique de SnO_2 est gênée par la faible cyclabilité qui survient pendant le processus du cycle de charge / décharge. Le groupe du chimiste James Tour, a révélé une anode aux propriétés remarquables, présente les performances d'une batterie lithium-ion réalisée avec une anode composée de nano rubans de graphène ("graphène nano rubbons", GNRs) et de dioxyde d'étain (SnO_2). L'association de ces deux composés permet d'atteindre une densité d'ions lithium au sein de l'anode nettement meilleure que pour le cas d'une anode construite à partir de dioxyde d'étain seul. Il à été conclu enfin que le composé SnO_2 /graphène peut être utilisé comme anode pour les batteries du lithium-ion.

I.4.4. Vitrage à isolation thermique

Dans les années 70, pour une meilleure isolation thermique, par le procédé du double vitrage, en insère entre deux vitres une épaisseur d'air mobile, cette méthode a été abandonnée quelques années plus tard en raison des joints qui finissent par céder à la différence de pression.

Une autre méthode, pour réduire l'échauffement dû au rayonnement solaire à l'intérieur des locaux, des bâtiments et aussi dans les moyens de transports, on utilise des vitres „teintées“ absorbant le rayonnement infrarouge (IR). L'inconvénient de cette méthode demeure le réchauffement du verre par absorbance et dont la réémission du rayonnement infrarouge « IR » vers l'intérieur des locaux. Afin de résoudre le problème

cité ci-dessus on utilise des verres revêtus d'une couche transparente d'oxyde métallique déposée sur l'une des faces intérieures.

Le dioxyde d'étain fait partie des oxydes transparents conducteurs OTC, utilisés pour la réalisation de l'isolation renforcée. Son utilisation est confortée par son faible cout de revient vis-à-vis à d'autres oxydes métalliques comme l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) et ses propriétés physique intéressantes, telle que sa forte transmission optique dans le visible, ainsi que la grande réflexion dans l'infrarouge.

I.4.5. Cellules photovoltaïques

La conversion de la lumière en électricité, appelé effet photovoltaïque, a été découverte en 1839 par un physicien français, Alexandre Edmond Becquerel qui remarque la création d'un courant électrique lorsque la lumière excite certains matériaux.

En 1954, Chapin, Pearson et Prince Ces chercheurs américains travaillant pour les laboratoires Bell découvre que les diodes PN au silicium génèrent un potentiel sous éclaircissement et développer un panneau solaire affichant un rendement de 6 %. A partir de 1980, la commercialisation des cellules photovoltaïques pris son essor avec des rendements qui augmentent régulièrement, celle à base de silicium dépassent les 20% [35].

Une cellule solaire est composé d'une jonction PN l'une ayant un excès de porteurs de charge négative appelé type N, l'autre ayant un déficit d'électrons appelé type P. En présence de lumière les photons interagissent avec leurs atomes, au point d'exciter des électrons qui vont alors se diriger vers une électrode. Ils laissent derrière eux des trous qui se comportent, de manière extrêmement simplifiée, comme des charges positives. Ils sont donc eux aussi récoltés par une électrode, ce qui donne naissance à une différence de potentiel entre les deux bornes de chaque entité électronique (que l'on mesure en volts). Une cellule photovoltaïque produit ainsi du courant électrique continu.

Les oxydes métalliques, constituent dans les cellules solaires une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Le silicium permet la transformation des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes pour la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium. Ces couches doivent posséder une forte transmission optique associée à une forte conductivité électrique.

L'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une cellule, comme couche conductrice, s'il est dopé au fluor ou bien à l'antimoine. L'oxyde d'étain peut aussi être utilisé comme barrière de protection chimique, car il présente une bonne stabilité chimique ou encore comme couche antireflet. Le fait d'être à la fois transparent et très bon conducteur

électrique, le SnO₂ est utilisé comme électrode transparente en remplaçant l'ITO, en raison de son faible coût [34-36].

Il possède une conductivité et une mobilité électronique très élevés, sous irradiation solaire, la création des paires électrons trous est faible à cause de l'absorbance élevée dans le domaine de l'ultraviolet (inférieur à 380nm) et un gap optique de 3,6eV. Dopé au fluor, le SnO₂ présente une bonne conductivité et une forte transmission (plus de 85 %) dans le visible.

Des couches de dioxyde d'étain non dopées déposées par spray pyrolyse sont utilisées comme couche antireflet, dans une cellule solaire, afin de réduire la réflexion du rayonnement incident à la surface de la photopile et présente une réflectivité moyenne de 3 % dans une gamme de longueur d'onde de 600 à 1000 nm [37].

Utilisé en tant que couche métallique dans une cellule de structure MIS métal-isolant semi-conducteur (SnO₂/SiO₂/N-Si), dont le rendement de conversion énergétique obtenu est de 2.28% [38].

I.5. Applications de ZnCo₂O₄

I.5.1. Dans les nouvelles sources d'énergie

L'approvisionnement illimité en énergie basée sur les combustibles fossiles non renouvelables et les dommages environnementaux causés par l'utilisation excessive de sources d'énergies combustibles sont parmi les problèmes auxquels le monde fait face aujourd'hui. En particulier, les centrales électriques au charbon et au gaz naturel produisant respectivement, 25% et 6% du total des États-Unis.

Contrairement aux systèmes d'alimentation traditionnels, les technologies utilisant des sources d'énergie renouvelables produisent très peu d'émissions nocives [39]. En outre, l'énergie renouvelable peut être produite à l'infini, alors que la production de charbon, de pétrole et de gaz naturel est en déclin ressources limitées [40]. Afin de soutenir la croissance industrielle sans pollution excessive et la menace de l'épuisement de l'énergie, nous devons trouver des sources d'énergie propres et renouvelables qui peuvent remplacer les sources l'énergie traditionnelles.

I.5.2. Énergie solaire

Parmi les différentes formes d'énergie renouvelable, l'énergie solaire représente une vaste ressource pour la génération d'énergie propre et durable. Alors que le gaz naturel émet de 0,6 à 2 litres de carbone équivalents de dioxyde par kilowatt-heure (CO₂E / kWh)

et le charbon produit 1,4 à 3,6 livres de CO₂E / kWh, l'énergie solaire émet seulement 0,02 à 0,04 livres de CO₂E / kWh [41].

I.5.3. Cellules de photo électro synthèse sensibilisées aux colorants et cellules solaires sensibilisées aux colorants

La cellule de photo-électro-synthèse tandem sensibilisée au colorant DSPEC (Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cell) utilisée pour produire des combustibles solaires, est considérée comme l'un des candidats futurs autant que source d'énergie renouvelable

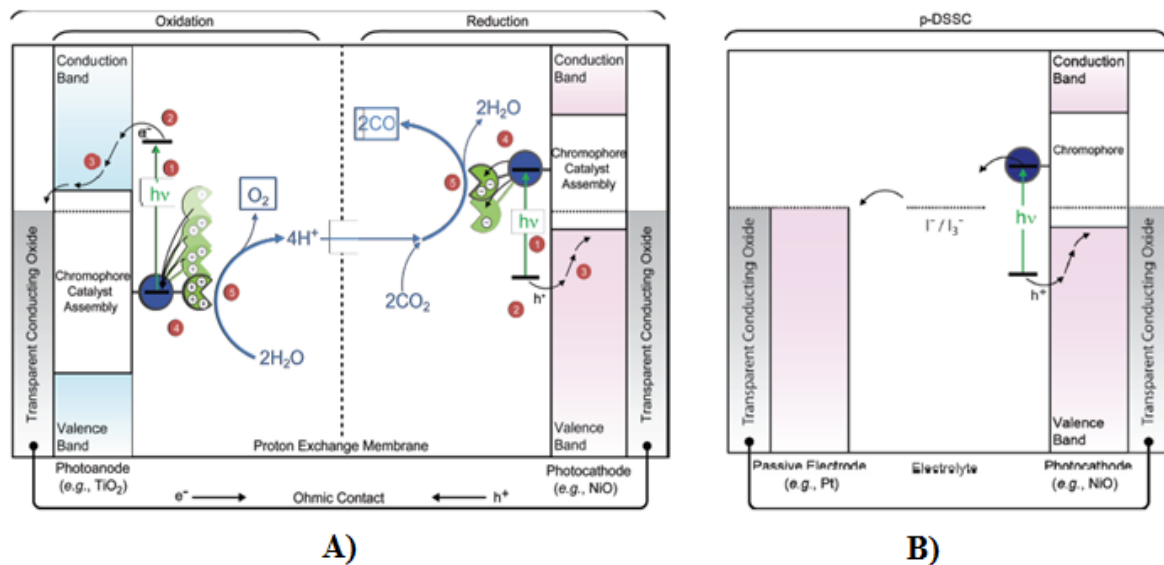


Figure I.17 : Schéma du système d'exploitation de A) DSPEC et B) p-DSSC [42].

Selon la figure I.17.A, à la photoanode du DSPEC, la lumière du soleil est absorbée par le chromophore-catalyseur l'assemblage excite les électrons de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) au plus bas orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) du chromophore. L'ensemble chromophore-catalyseur est oxydé lorsque les électrons excités sont injectés dans la bande de conduction du film de TiO₂, un type n matériau photo anode. Ensuite, ces électrons sont finalement recueillis dans des verres revêtus d'étain dopé au fluor oxyde (FTO), qui est un oxyde conducteur transparent. L'ensemble chromophore-catalyseur oxydé peut puis oxyder les molécules d'eau en les divisant en molécules d'oxygène et en protons.

À la photocathode électrode, la lumière solaire absorbée par un ensemble chromophore-catalyseur différent excite les électrons, laissant des trous dans le HOMO du chromophore. Le chromophore est ensuite réduit en injectant des trous dans le type p

matériau de photocathode. Les trous sont recueillis dans des verres FTO du côté de la cathode de la cellule. Le réduit montage de catalyseur chromophore réduit deux molécules de dioxyde de carbone lorsque quatre protons de la photo anode réagissent avec le dioxyde de carbone pour produire deux molécules d'eau et deux monoxydes de carbone molécule. Le monoxyde de carbone et l'oxygène moléculaire sont tous deux utilisés comme combustible solaire; quand ils subissent combustion, il produit de l'énergie et libère du dioxyde de carbone et de l'eau en tant que sous-produits. Ces sous-produits, l'eau et le dioxyde de carbone, sont à nouveau utilisés par la DSPEC pour répéter le cycle de production d'énergie. Ce permet au DSPEC de produire de l'énergie propre et renouvelable à partir de la lumière du soleil sans produire des déchets.

Selon la figure I.17.B, la configuration DSSC est analogue à celle de DSPEC, mais l'ensemble chromophore-catalyseur est remplacé par un chromophore (colorant) [43]. Dans un DSSC de type p, le chromophore moléculaire est excité et rapidement réduit en injectant des trous dans le matériau de type p. le chromophore réduit est ensuite régénéré par un électrolyte liquide pour compléter la séparation des charges [44]. Contrairement à la conception DSPEC, qui produit du monoxyde de carbone comme combustible solaire, le DSSC produit de l'énergie électrique directement à partir de la lumière du soleil incident. Parce qu'il a une configuration plus simple que le DSPEC, et au même temps, c'est un moyen pratique d'examiner les propriétés matérielles des films, le DSSC est fréquemment utilisé comme un modèle pour étudier les performances de DSPEC.

I.5.4. Capteurs de gaz des nanoparticules de $ZnCo_2O_4$

Les mesures de détection de gaz sont effectuées sur des pastilles de $ZnCo_2O_4$ avec une épaisseur de 0,5 mm et un diamètre de 12 mm. Les pellets sont préparés avec 0,350 g de poudres de $ZnCo_2O_4$ employant une machine à pression manuelle (Simple Ital Equip) à 20 tonnes pour 120 min. Un détecteur TM20 Leybold a été utilisé pour contrôler la concentration de gaz et la pression partielle.

La réponse de détection est étudiée en mesurant la résistance électrique à l'aide d'un multimètre numérique (Keithley). Les pastilles de $ZnCo_2O_4$ sont exposées à plusieurs concentrations (1, 5, 50, 100, 200 et 300 ppm) de CO et C_3H_8 . Un diagramme schématique du système de mesure de détection de gaz est représenté sur la figure I.18.

La réponse de détection de gaz, ou sensibilité, a été définie comme $S = R_a / R_g$ pour le gaz réducteur, où R_a et R_g se réfère aux résistances mesurées dans l'air et le gaz, respectivement [45, 46, 47].

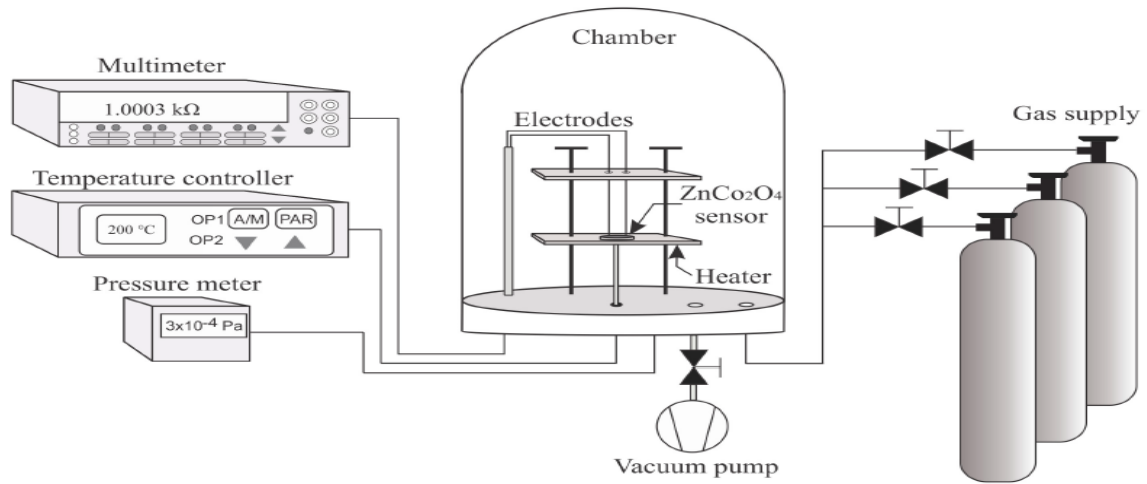


Figure I.18 : Configuration expérimentale pour les mesures de sensibilité aux gaz des nanoparticules de ZnCo₂O₄.

Références bibliographiques


- [1] Ismail Abidat, Matériaux catalytiques innovants pour la réalisation d'électrodes à air réversibles : applications aux accumulateurs métal-air à haute densité d'énergie, Thèse : 2017
- [2] He Junhui, Nanomaterials in energy and environmental applications, 2016
- [3] Jingfa Li, Jiazhao Wang, Xin Liang, Jianwen Liang, Shulei Chou, Huakun Liu, Shenglin Xiong and Yitai Qianb, Simple Synthesis of the Yolk-Shelled ZnCo₂O₄ Microspheres towards Enhancing the Electrochemical Performance by Using Sodium Carboxymethyl Cellulose Binders for Lithium Ion Batteries, **J. Mater. Chem. A**, 2013,**1**, 15292-15299
- [4] Yongcai Qiu, Shihe Yang, Hong Deng, Limin Jinb and Weishan Li, A novel nanostructured spinel ZnCo₂O₄ electrode material: morphology conserved transformation from a hexagonal shaped nanodisk precursor and application in lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 4439–4444
- [5] Tae Woo Kim, Myong A Woo, Morrisa Regis, and Kyoung-Shin Choi. Electrochemical Synthesis of Spinel Type ZnCo₂O₄ Electrodes for Use as Oxygen Evolution Reaction Catalysts, *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 2370–2374
- [6] Guadalupe Valverde Aguilar, Mónica R. Jaime Fonseca, Ángeles Mantilla Ramírez and Antonio G. Juárez Gracia, Photoluminescence Studies on ZnO Thin Films Obtained by Sol-Gel Method, Chapter 5, 2017
- [7] Garten, R.L., Dalla Betta, R.A., Schlatter, J.C., Ertl, G., H. Knozinger, Wertkamp, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol.4, VCH, Weinheim. Germany, 1998.
- [8] La fiche J.C.P.D.S. de la structure tetragonale de SnO₂.
- [9] J. Haines and J. M. Le, "X -ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: relationships between structure types and implications for other rutile- type dioxides," *Phys. Rev. B* , vol. 55, no. 17, pp. 144 – 154, 1997.
- [10] S. Das and V. Jayaraman, "SnO₂: a comprehensive review on structures and gas sensors," *Prog. Mater. Sci*, vol. 66, pp. 112 – 255, 2014.
- [11] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapour Deposition (Norwich, NY Noyes Publications, 1999).
- [12] : S. Gnanam, V. Rajendran, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 5, No3,(2010) 699-704

- [13] A. Ben-Shalom, L. Kaplan, RL. Boxman, S. Goldsmith, M. Nathan, *Thin Solid Films* 236 (1993) 20.
- [14] Z.M.jarzabski and J.P.marton, *J.Electrochem.Soc*, 123,199C, 1976.
- [15] Kohnke .E.E, Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, *Phys. Chem.Solids*, 23, 1557, 1962.
- [16] Goepel. W. Schierbaum, K. Wiemhoefer, H.D, and Maier .J, Defect chemistry of tin (IV)- oxide in bulk and boundary layers, *Solid State Ionics*, 32,440. 1989
- [17] F. Gu, S. F.Wang, M. K. Lu, X. F. Cheng, S. F. Liu, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan, *J. Cryst. Growth*, 262 (2004) 182.
- [18] Sk. F. Ahmed · S. Khan · P. K. Ghosh · M. K. Mitra ·K. K. Chattopadhyay
- [19] W.H. Bragg, The structure of the single group of crystal, *Nature*, 1915, Vol. 30, 305-315.
- [20] H.S.C. O'Neill, A. Navrotsky, Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution, *American Mineralogist*, Vol. 68, 1983, 181-191.
- [21] Maria Stoica and Cynthia S Lo 2014 *New J. Phys.* 16 055011 P-type zinc oxide spinels: application to transparent conductors and spintronics
- [22] H. J. Kim et al., “Structural and transport properties of cubic spinel ZnCo₂O₄ thin films grown by reactive magnetron sputtering”, *Solid State Communications*, Vol. 129, pp. 627–630, 2004
- [23] F. Odobel et al., “Recent advances and future directions to optimize the performances of p-type dyesensitized solar cells”, *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 256, pp. 2414-2423, 2012
- [24] C. Flynn et al., “Hierarchically-structured NiO nanoplatelets as mesoscale p-type photocathodes for dye-sensitized solar cells”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 118, pp 14177–14184, 2014
- [25] P. Monk et al., *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge University Press, 2007
- [26] Greenwood. N.N. and Earnshaw .A, *Chemistry of the Elements*, and Edition, Butterworth - Heinemann, Oxford, UK. 1997.
- [27] Amalric-Popescu. D. and Bozon-Verduraz F, SnO₂-supported palladium catalysts: activity in de NO_x at low temperature, *Catal. Lett.*64, 125, 2000.
- [28] Tagushi N., Gas-detecting device, US Patent N° 3631436, 1970.
- [29] N. Yamazoe et N. Niura, *Chemical Sensor Technology*, vol 4, Kodansha LTD, Elsevier.4 (1992), 19.

- [30] C. Matei Ghimbeu, R.C. van Landschoot, J. Schoonman and M. Lumbreras, *Journal of the European Ceramic Society*, vol 27 issue 1, (2007), 207-213
- [31] H. SEFARDJELLA, Thèse de Doctorat, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Université 20 août 1955- Skikda, 2015.
- [32] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'arts et Métiers, France (2009).
- [33] Francesca Di Lupo, Claudio Gerbaldi, Giuseppina Meligrana, Silvia Bodoardo, Nerino Penazzi *Int. J. Electrochem. Sci*, 6(2011)3580 - 3593
- [34] Bong-Ki Min, Soon-Don Choi, *Sensors and Actuators B* 98 (2004) 239–246
- [35] M.K. Nazeerudin, F. De Angelis, S. Fantacci, *journal*, 127 (ACS), 16835-16847
- [36] D. Hatem, F. Nemmar et M.S. Belkaid, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 12 N°1 (2009) 77 – 86
- [37] R. Tala-Ighil, M. Boumaour, K. Melhani, F. Ait Amar et A. Iratni, *Revue des énergies renouvelables* vol 11 n°2 (2008) 277-280
- [38] Zerdoum et A. Gueddim, *Rev. Energ. Ren. : Zones Arides* (2002) 87-93
- [39] O. Edenhofer et al., Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate, Cambridge University Press, 2011, pp1075
- [40] A. Valero, Physical Geonomics: Combining the exergy and Hubbert peak analysis for predicting mineral resources depletion, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 54, 2010, pp1074-1083
- [41] Benefits of Renewable Energy Use, Retrieved from http://www.ucsusa.org/clean_energy/our-energychoices/renewable-energy/public-benefits-of-renewable.html#.VCRcAdy-UWY
- [42] C. Flynn (UNC EFRC.), personal communication, June 30, 2014
- [43] Hagfeldt A, Brief Overview of Dye-Sensitized Solar Cells, *AMBIO*. Vol.41, 2012
- [44] A. Yella et al., "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency", *Science*, Vol. 334, pp. 629-634, 2011
- [45] Zhou, X.; Feng, W.; Wang, C.; Hu, X.; Li, X.; Sun, P.; Shimano, K.; Yamazoe, N.; Lu, G. Porous ZnO/ZnCo₂O₄ hollow spheres: Synthesis, characterization, and applications in gas sensing. *J. Mater. Chem. A*. 2014, 2, 17683–17690. [CrossRef]

[46] Wang, C.; Yin, L.; Zhang, L.; Xiang, D.; Gao, R. Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. *Sensors* 2010, 10, 2088–2106. [CrossRef] [PubMed]

[47] Qu, F.; Jiang, H.; Yang, M. Designed formation through a metal organic framework route of ZnO/ZnCo₂O₄ hollow core–shell nanocages with enhanced gas sensing properties. *Sensors* 2016, 8, 16349–16356. [CrossRef] [PubMed]



Chapitre II
Technique de Synthèse
et Caractérisation

II.1. Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques

Nous allons brièvement décrire les principales méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques avant d'évoquer les propriétés optiques des NP. Les NP d'oxydes métalliques sont généralement synthétisées selon deux types de méthodes : la voie dite "chimique", qui a généralement lieu en milieu liquide, et la voie dite "physique" qui concerne des synthèses sous vide. Ces deux méthodes présentent des avantages et des inconvénients.

II.1.1. Méthodes physiques**II.1.1.1. Les méthodes de condensation de vapeur**

Dans un premier temps, une poudre métallique est condensée sous forme de gaz inerte après qu'une sursaturation d'une vapeur en métal concerné soit obtenue au sein de la chambre de préparation. Ensuite, dans un second temps, la poudre est oxydée en introduisant de l'oxygène à l'intérieur de la chambre réactionnelle. Il s'agit d'une réaction fortement exothermique qui peut atteindre environ 1000°C. Une étape conséquente de recuit à plus haute température est souvent nécessaire pour achever l'oxydation [1].

II.1.1.2. L'évaporation thermique

Cette méthode peut utiliser différents types de sources de chauffage pour permettre l'obtention de la vapeur sursaturée. L'introduction de l'oxygène dans la vapeur métallique permet l'obtention de l'oxyde métallique [2].

II.1.1.3. La méthode Sputtering

Cette méthode est la plus aisée en ce qui concerne l'évaporation. Ainsi, les conditions sont très stables et contrôlables par le courant [3].

II.1.1.4. Les méthodes laser

L'évaporation par laser est obtenue par la mise au point (focus) d'un laser pulsé à haute énergie sur un barreau du métal souhaité. La température au point de focus peut excéder 10000K et peut vaporiser toute substance. Des atomes métalliques chauds sont alors obtenus et peuvent réagir avec l'oxygène pour former une phase vapeur d'oxyde métallique.

De façon générale, les méthodes de condensation de gaz ont le désavantage de leurs coûts de production qui sont élevés à cause de leurs faibles rendements. Les techniques de recuit utilisées présentent le désavantage qu'il existe une possibilité de réaction entre les vapeurs métalliques et les matériaux de la source chauffante entraînant une pollution des produits. D'autre part, ces méthodes utilisent des températures élevées et des appareils sophistiqués [4].

II.1.2. La méthode de pyrolyse par jet

Cette méthode est également appelée méthode par thermolyse de solution en aérosol, décomposition par évaporation de solution, vaporisation plasma de solution ou encore décomposition d'aérosol. Les matériaux de départ sont des précurseurs chimiques, généralement des sels, en solution, en sol ou en suspension. Le procédé nécessite de générer un aérosol constitué de gouttes par « atomisation » de la solution de départ, du sol ou de la suspension. Les gouttes subissent une évaporation suivie d'une condensation, d'un séchage, d'une thermolyse des particules précipitées à haute température pour former des particules microporeuses, et finalement, une étape de recuit est nécessaire pour obtenir les particules denses.

L'avantage de cette méthode est l'intégralité du procédé (évaporation, précipitation et thermolyse) qui a lieu en une étape. Egalement, des particules de tailles nanométriques et de haute pureté peuvent être obtenues. Comme désavantages, cette méthode nécessite une quantité importante de solvant et les changements d'échelle de production sont difficiles [5].

II.1.3. Décomposition thermochimique ou par flamme de précurseurs organométallique

Cette méthode est un autre type de technique de condensation de gaz avec comme matériau de départ un précurseur chimique liquide. Les précurseurs chimiques sont vaporisés et ensuite oxydés dans un procédé de combustion utilisant un mélange oxydant. La flamme produit généralement de hautes températures (1200-3000K) ce qui promeut de rapides réactions chimiques en phase gazeuse. Cette méthode présente un coût de production inférieur aux autres méthodes présentées ici [6].

II.1.4. Méthodes chimiques**II.1.4.1. La méthode sol-gel**

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications.

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [7].

A. Description

L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution gélification".

Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules.

Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé "sol".

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [7].

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont:

i. Voie inorganique ou colloïdale

Obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse, cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

ii. Voie métallo-organique ou polymérique

Obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure II.1

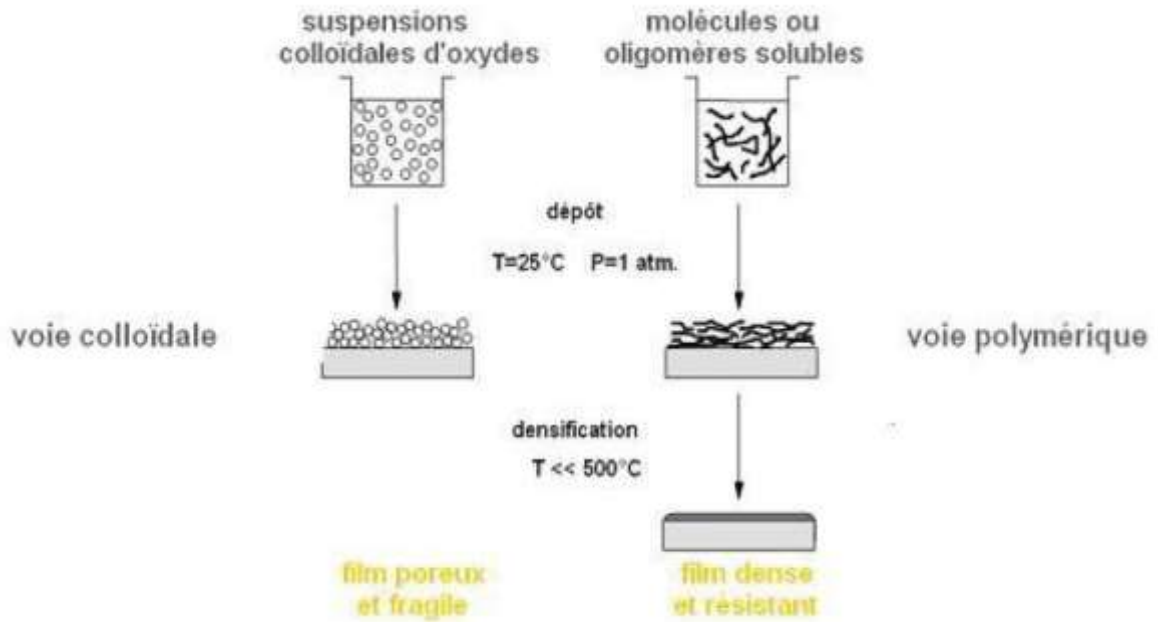


Figure II.1 : Procédé sol-gel.

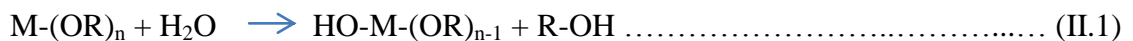
B. Réactions chimiques prédominantes

Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution, qui se transforment progressivement en un réseau d’oxydes par des réactions de polymérisation. La solution de départ est constituée d’un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule : $M(OR)_n$ où M : est un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type (C_nH_{2n+1}) auquel un solvant s’ajoute ; parfois un catalyseur et de l’eau. A savoir que, la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur adéquat.

Les réactions prédominantes peuvent se décomposer en deux catégories:

i. Réaction d’hydrolyse

L’hydrolyse d’une substance est sa décomposition par l’eau grâce aux ions H^+ et OH^- provenant de la dissolution de l’eau (figure II.2). Donc, c’est la substitution nucléophile d’un ligand $-OH$ par un ligand $-OR$. Cette réaction s’accompagne d’une consommation d’eau et d’une libération d’alcool, c’est les groupements hydroxyles (R-OH) comme le montre la réaction chimique suivante :



La solution ainsi obtenue est appelée sol.

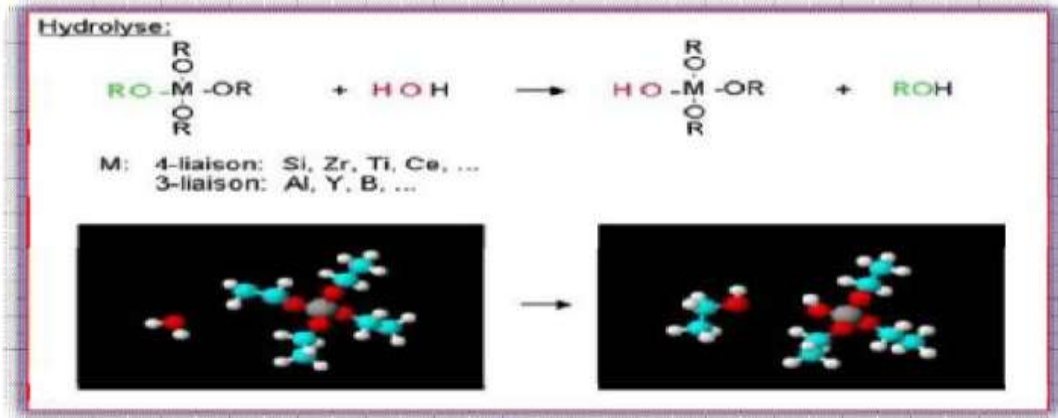
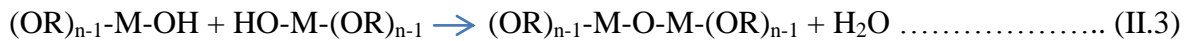
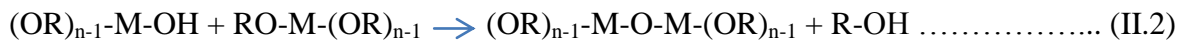


Figure II.2 : Schématisation du processus d'hydrolyse

ii. Réaction de condensation

Les groupements (HO-M (-OR)_{n-1}) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 3), soit avec une molécule de l'alcoxyde M(-OR) en donnant une molécule d'alcool (réaction 2) entraînant ainsi la création des ponts M-O-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagi.

Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :



La deuxième réaction peut aussi être schématisée comme suit :

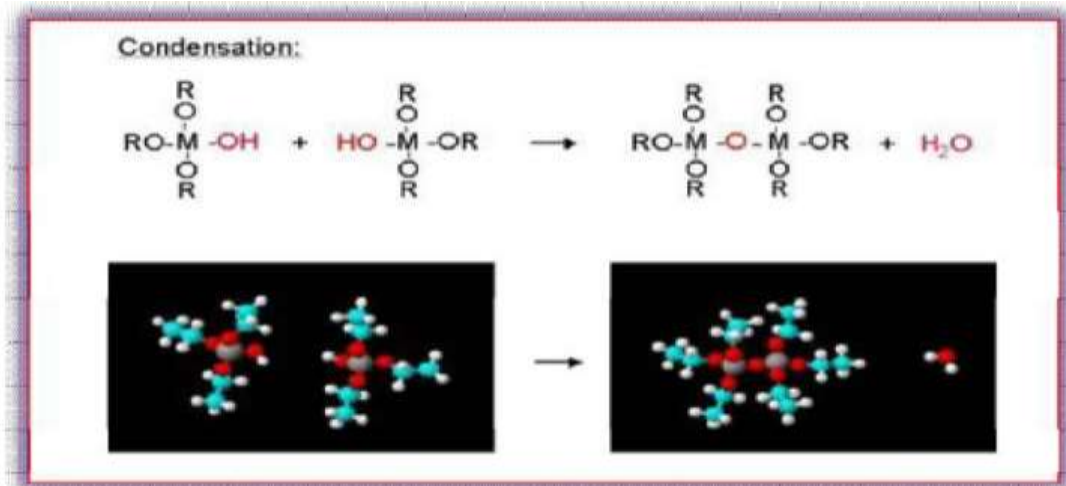


Figure II.3 : processus de condensation.

C. La transition sol-gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure II.4.

A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

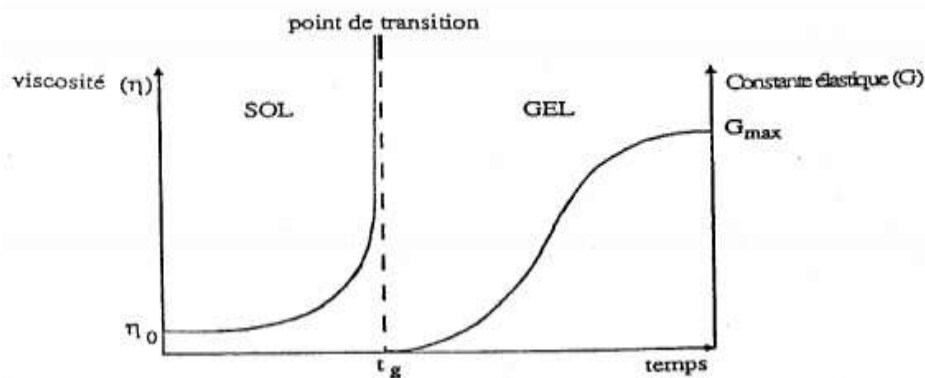


Figure II.4 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.

Le point T_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. La figure II.4 traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb G (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale.

D. Gélification et structure du gel

Les réactions précédentes conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-OM (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase "gel" dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un "squelette" solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel (Figure II.5).

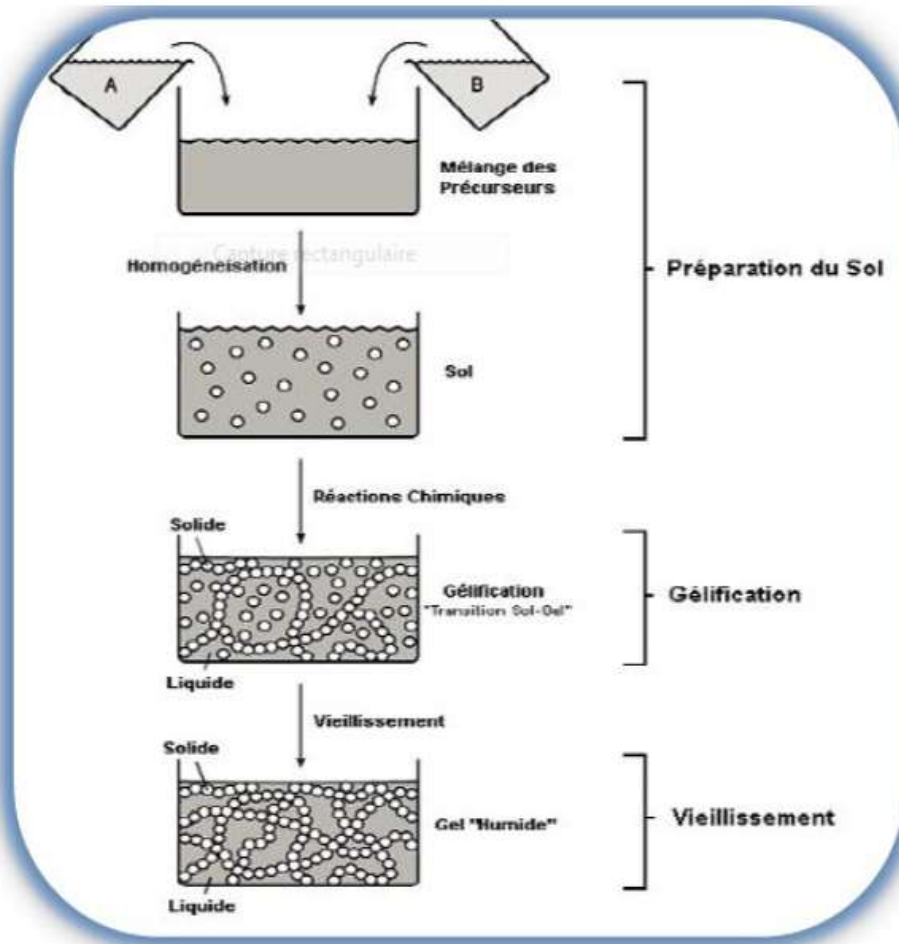


Figure II.5 : Les différentes étapes de formation des gels.

Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs.

E. Vieillissement des gels

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physicochimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire :

- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons).
- le murissement (processus de dissolution et de reprécipitation).
- la transformation de phase ou synérèse.

F. Vieillissement du sol

De même on peut parler de vieillissement du sol, Ce phénomène est caractérisé par la poursuite, au sein du sol, des réactions d'hydrolyse et de condensation se traduisant par une augmentation progressive de la viscosité. Des fibres de la solution ainsi que des séparations de phase peuvent être formés dans le sol. La modification de la solution avec le temps est fonction de la température du solvant et pH. Ce sol sera capable de se gélifier, une augmentation du pH ou de la température, a pour effet de favoriser les réactions de condensation ce qui catalyse le phénomène de vieillissement de la solution.

G. Traitement Thermique

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir à une opération d'évacuation du solvant

i. Séchage

Une fois gélifié, le matériau subit au séchage un durcissement dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permet l'obtention du matériau sol-gel, ce phénomène nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

➔ **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau.

Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

➔ **Aérogel** : séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression levée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux

avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation.

Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (Figure II.6)

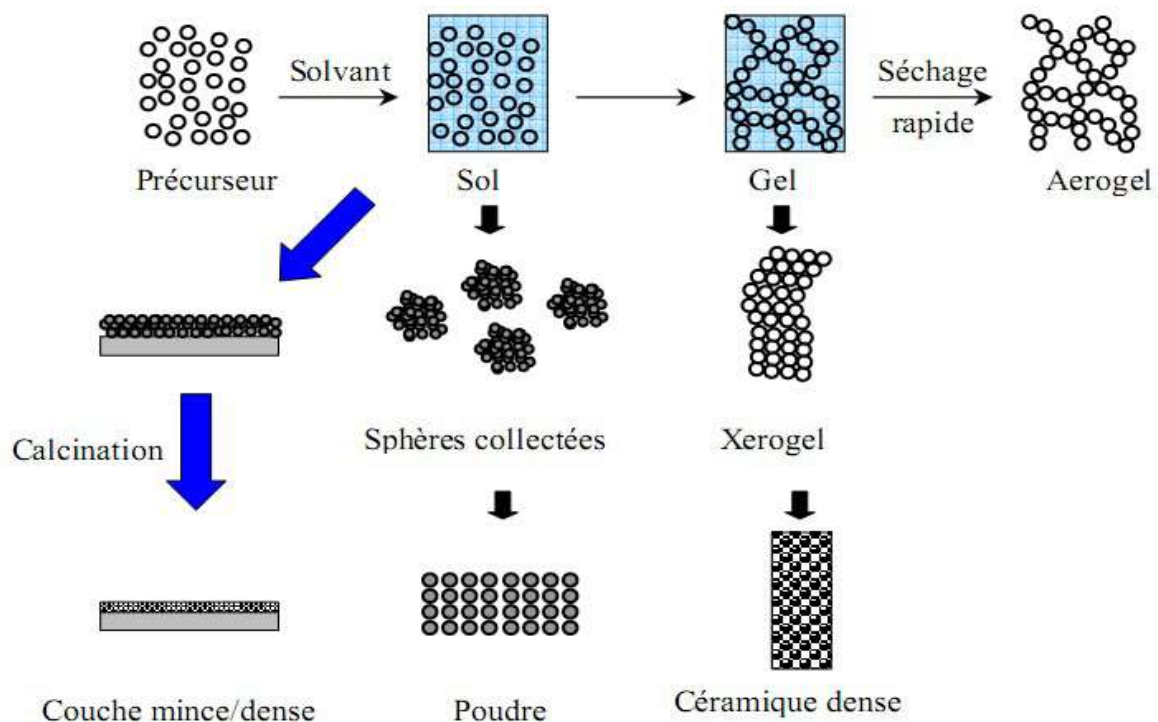


Figure II.6 : Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme.

ii. Recuit

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau.

Les recuits sont généralement réalisés aux températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

Si le séchage se réalise à une température fixe (limitée) pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variable. La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau.

Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur.

L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leur application [7].

H. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

• Les avantages du procédé sol-gel :

- faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

• Les limites du procédé sol gel :

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- manipulation d'une quantité importante de solvants.
- l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées

subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques.

II.1.4.2. La méthode de Co-précipitation

La méthode de synthèse par Co-précipitation, proposée par Wackowski et ses collaborateurs utilisent du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la pérovskite. Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l'oxygène à 500°C. Sont obtenus de cette façon des pérovskites avec des surfaces spécifiques de 30m²/g.

Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance :

- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.
- Contrôle de la température ambiante [8]

II.1.4.3. La synthèse solvothermale

La synthèse solvothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériau, dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température. Une réaction solvothermale donc, est une réaction chimique en présence d'un solvant, la température utilisée étant supérieure à celle d'ébullition du solvant. La réaction entre deux phases solides et d'une phase liquide conduit à un accroissement de la réactivité à l'interface du fait notamment des modifications des propriétés physico-chimique du solvant.

Des conditions plus douces mais toujours à haute pression ont permis de classer cette synthèse parmi les synthèses de la chimie douce.

II.2. Les méthodes de caractérisations

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en Évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant Ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques. Le domaine de longueur d'onde des

rayons X va de 0,1Å (limite des rayons g) à 100Å Limite de l’ultraviolet lointain) ; en termes d’énergie ceci correspond à la gamme 0, 1 – 100 Kev. En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d’onde est comprise Entre 0,5 et 2,5 Å [9]. La diffraction des rayons X est une technique d’analyse non destructive pour L’identification des phases cristallines d’un solide. Elle permet de suivre l’évolution de la Maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements Subis par les solides. La DRX consiste à applique un rayonnement de la longueur d’onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, y a absorption d’une partie de l’énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations Dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases Vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les Radiations soient en phase s’exprime par la loi de Bragg [10] :

$$2 \cdot dhkl \cdot \sin \theta = \lambda \dots\dots\dots (II.4)$$

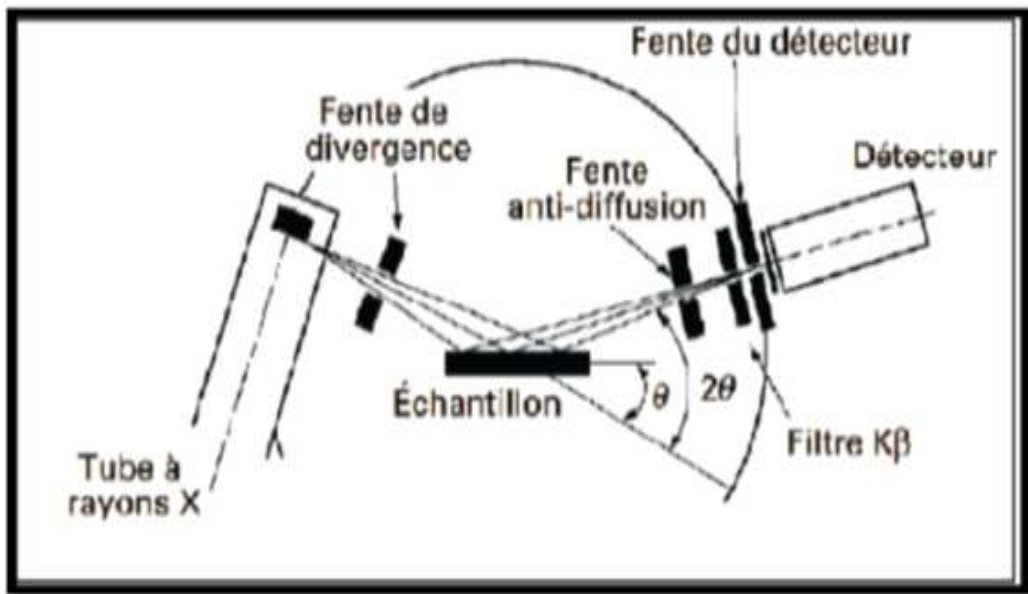


Figure II.7 : Schéma de principe du diffractomètre de poudre et définition des angles dans le Montage de Bragg-Brentano.

II.2.2. Détermination de la taille des grains

La taille des gains des poudres des différents échantillons peut être déduite tout d'abord à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (II.5)$$

Où : D : est la taille des grains ($[D] = \text{nm}$).

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

θ : est l'angle de diffraction.

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian

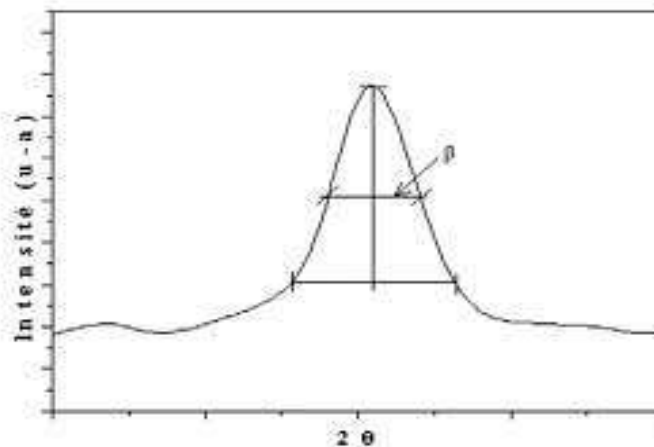


Figure II.8 : Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X

II.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction".

Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

La Figure II.9 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).

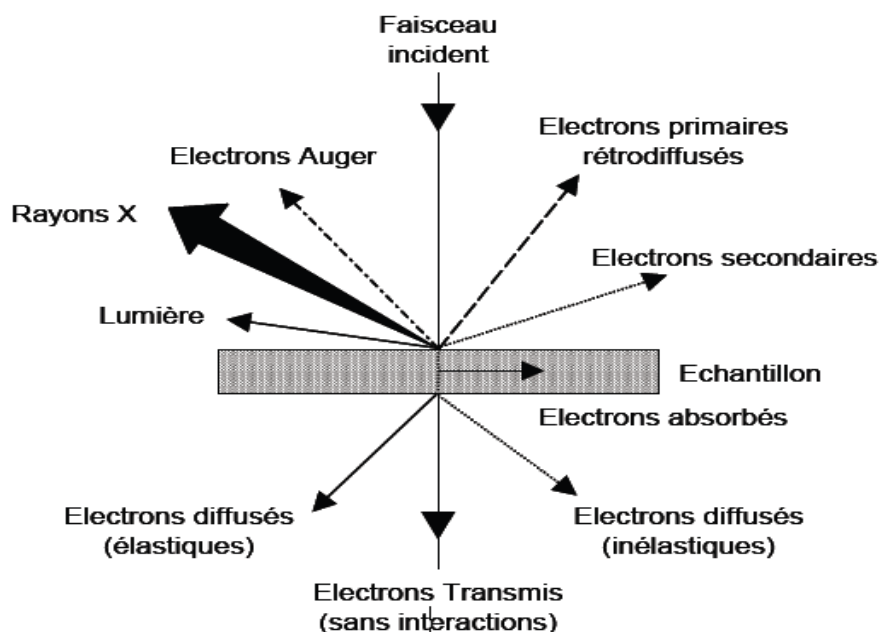


Figure II.9 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon

II.2.4. Spectroscopie par infrarouge

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption.

Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

La spectroscopie infrarouge est très répandue dans la recherche académique et l'industrie en tant que technique simple et sûre de mesure, de contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est, par exemple, utilisée en médecine légale pour les cas criminels ou civils pour la caractérisation de la dégradation polymérique. Elle est sans doute la technique de spectroscopie appliquée la plus utilisée. La spectroscopie infrarouge est une technique probante à la fois en chimie organique et en chimie inorganique. Ainsi on peut l'utiliser en analyse de surface dans l'industrie de la micro-électronique pour des semi-conducteurs comme le silicium, l'arséniure de gallium, le sélénium de zinc, le silicium amorphe, le nitrure de silicium, etc [11].

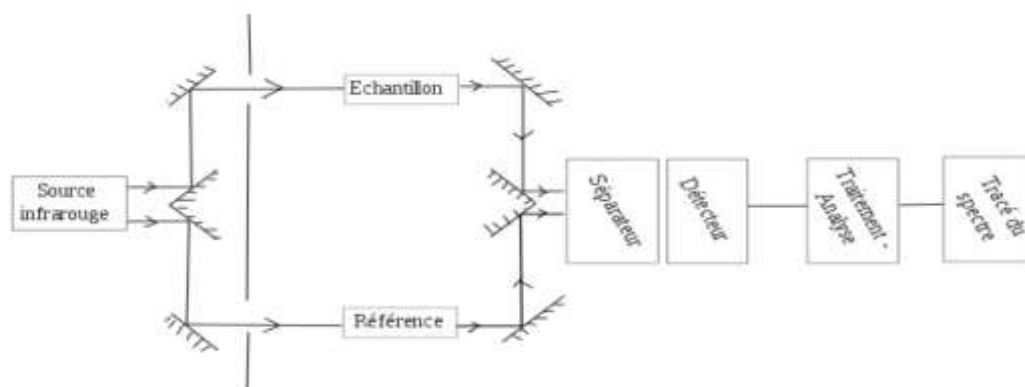


Figure II.10 : Schéma classique d'un spectromètre IR.

II.2.5. Spectroscopie UV-Visible

L'absorption des molécules dans les régions UV ou visible permet d'obtenir des informations sur leur structure électronique. La spectroscopie électronique correspond à des transitions des électrons de valence d'un niveau électronique à un autre.

La technique de transmission n'est pas applicable aux poudres opaques non transparentes. On opère par réflexion, ce qui englobe la réflexion spéculaire pour laquelle les microcristaux agissent comme un miroir et la réflexion diffuse pour laquelle les grains diffusent le rayonnement incident dans tout l'espace. Par suite de l'absorption, l'intensité diffusée I est plus faible que l'intensité incidente I_0 .

Une sphère d'intégration recouverte de BaSO_4 , matériau diffusant et peu absorbant, réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de rayonnement arrivant au détecteur. Le pourcentage de réflexion est comparé à celui d'une pastille de BaSO_4 , l'intensité I_0 étant envoyée alternativement sur l'échantillon et sur la référence. L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$. Mais, comme la relation entre la réflectance et l'absorption réelle de l'échantillon dépend de nombreux facteurs (diamètre des particules, coefficient d'absorption, profondeur de pénétration (au moins 1000 couches), réflexion spéculaire, domaine de longueur d'onde...), on utilise généralement la fonction de Schuster-Kubelka-Munk :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \dots\dots\dots (II.6)$$

L'appareil est un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 9 utilisé en mode réflexion diffuse. L'échantillon sous forme de pastille est placé dans une cellule en quartz permettant des traitements in situ, en statique ou sous flux, entre 25 et 600°C, mais les spectres sont enregistrés à température ambiante.

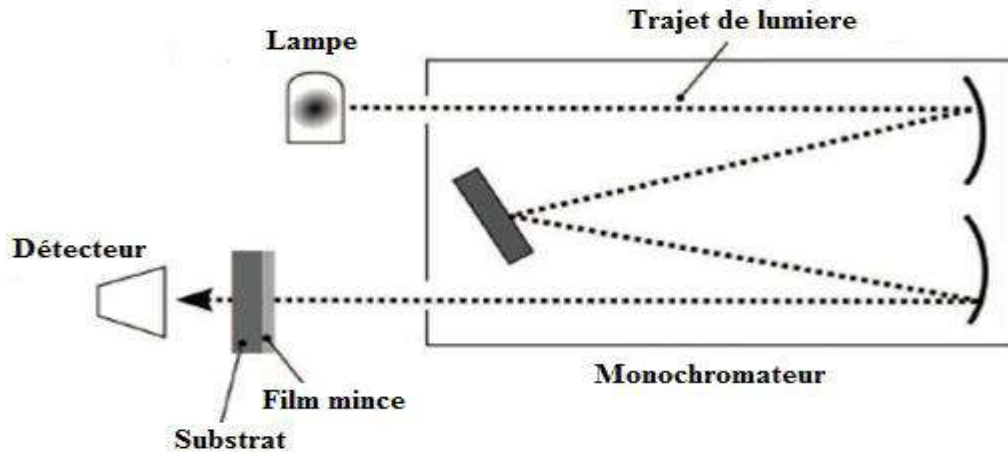


Figure II.11 : Principe des mesures de transmission UV-visible

Une des caractéristiques des matériaux semi-conducteurs est la largeur de la bande interdite, E_g (eV), c'est-à-dire la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette transition se traduit dans les spectres par une forte absorption aux longueurs d'onde inférieures à une valeur de seuil $\lambda_g = 1240/E_g$.

La largeur de la bande interdite apparente a été déterminée par la méthode décrite par Karvaly et Hevesi [12], en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk, $F(R)$. La méthode consiste à représenter $[F(R).hv]^2 = f(hv)$ puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue, jusqu'à absorption nulle. La Figure donne un exemple de la méthode.

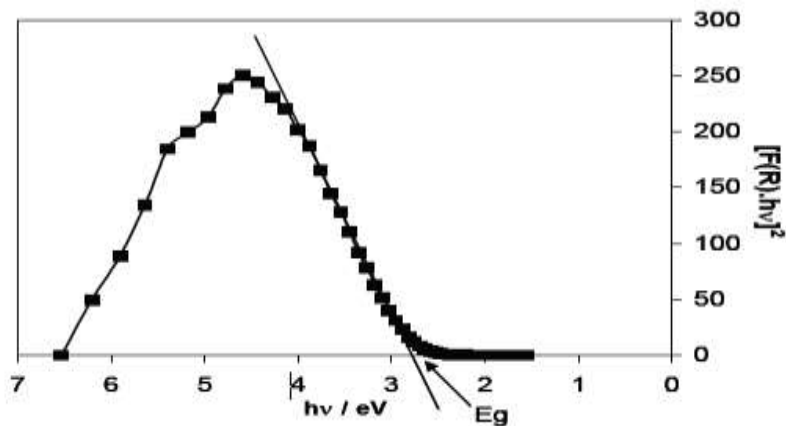


Figure II.12 : Illustration de la méthode proposée par Karvaly et Hevesi [70] pour la détermination de E_g .

II.2.6. Microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray)

La rencontre entre le faisceau électronique incident et les atomes de la surface de l'objet génère des photons X, captés par un détecteur. Un élément donné émet des photons X caractérisés par leur énergie (et par l ou n) car chaque émission correspond à une transition électronique entre niveaux de cœur de l'atome. Le traitement des signaux X permet de trier

les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative) mais aussi de compter les photons en fonction de leur énergie (en eV). Il est donc possible de procéder à une analyse chimique quantitative localisée de la surface d'un échantillon.

Remarque : Les photons X de trop basse énergie ne peuvent être détectés, l'analyse EDX ne prend pas en compte les éléments à petit numéro atomique (H, He, Li, Be, B).

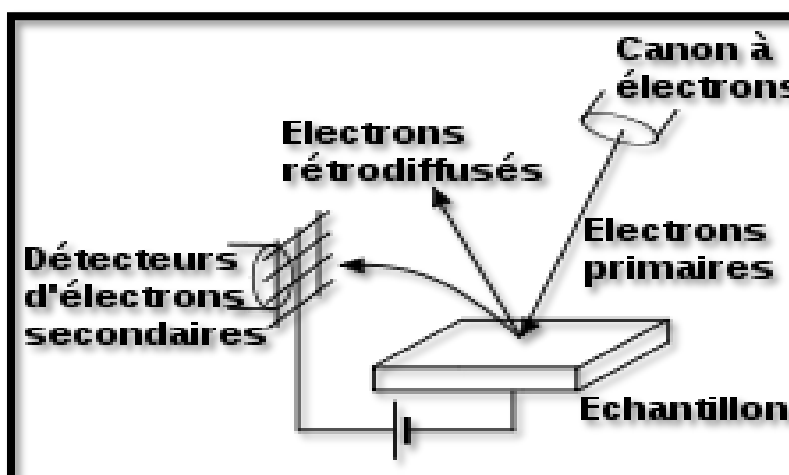


Figure II.13 : Principe du fonctionnement de microanalyse EDX

II.3. Photocatalyse

II.3.1. Définitions

La catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur qui permet d'augmenter la vitesse de réactions chimiques thermodynamiquement possibles. Le catalyseur est, en général, en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, il n'est pas consommé et se trouve inchangé à la fin de la réaction.

On peut distinguer différents types de catalyses selon la nature du catalyseur :

- La catalyse homogène où catalyseur et réactifs sont dans la même phase
- La catalyse hétérogène où catalyseur et réactifs forment plusieurs phases.

La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène. Lorsque ce phénomène prend place, les substances chimiques au contact d'un semi-conducteur sont modifiées sous l'action d'une irradiation lumineuse [13].

II.3.2. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréducteur est créé. Si leur durée de vie le

permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Pourvu que les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant que les transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées. La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. On peut, de manière succincte, schématiser le processus en trois étapes successives [14].

II.3.2.1. Production de paires-électron / lacune positive

Les oxydes métalliques sont des semi-conducteurs qui possèdent une structure électronique à bande interdite, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction, il y a alors création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence, et libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction : (II.1).

II.3.2.2. Séparation des électrons et des lacunes

La durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur, pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que ceci soit évité ; ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergies intermédiaires irrégularités de structure ou molécules adsorbées.

II.3.2.3. Réaction d'oxydation et de réduction

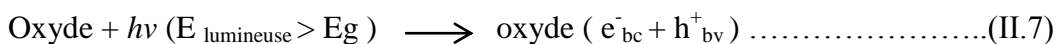
Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons, ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution : (II.7).

Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène adsorbé pour former le radical superoxyde : (II.8)

En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations ou des réactions : (II.9)

Les trous positifs oxydent certaines espèces adsorbées susceptibles de donner des électrons comme la vapeur d'eau ou les composés organiques : (II.10)

A leur tour, les espèces générées (OH^\cdot , O_2^\cdot , R^\cdot) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés sur la surface du semi-conducteur jusqu'à les minéraliser.



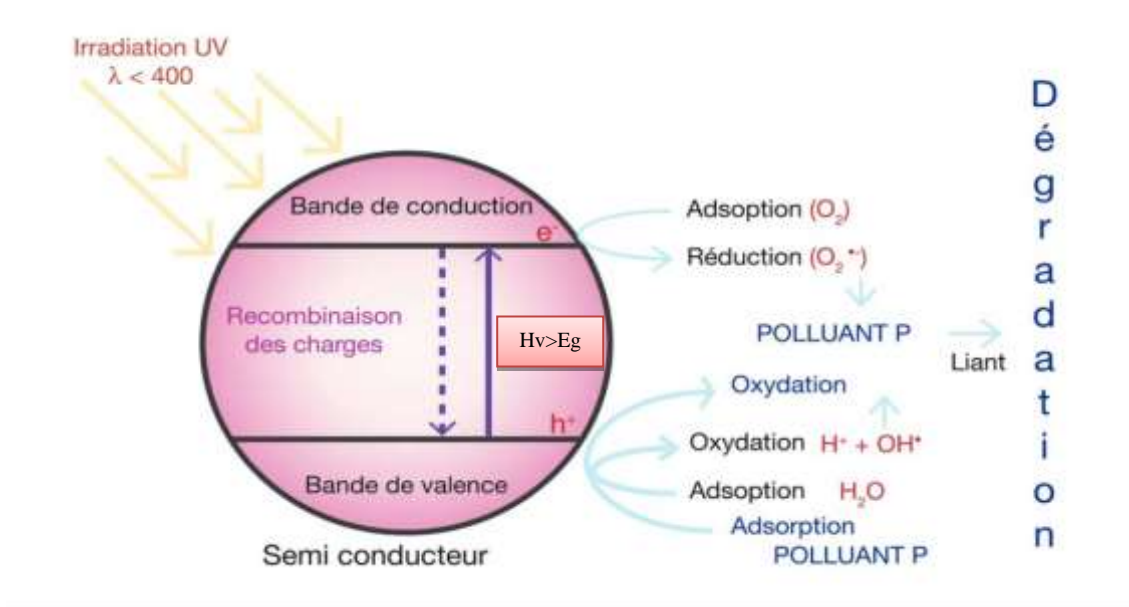
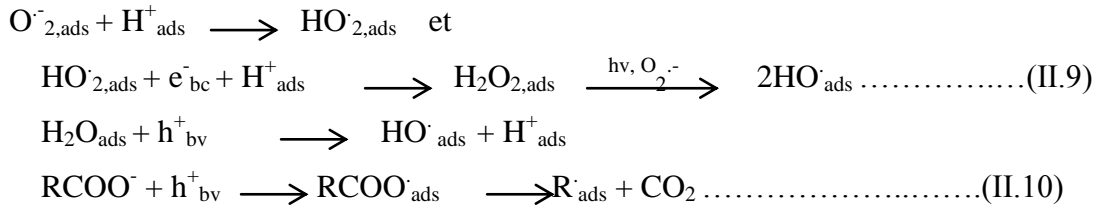


Figure II.14 : Principe de la photocatalyse.

II.3.3. Domaines d’application de la photocatalyse

Tableau II.1 : Différents domaines d’applications de la photocatalyse

Traitement de l’air			Traitement de l’eau		
Odeurs	Contaminants	Désinfection	Emanation de gaz	Eaux pures	Eaux usées
Réfrigérateurs	Air intérieur	Laboratoires	Lagunes	Electronique	Station d’épuration
Déjections	Caves à vin	Hôpitaux	Fosses de stockage	Pharmacie	Eaux de rejet de l’industrie
Bâtiments d’élevage	Hôpitaux	Chambres stériles		Eaux potables	
Habitacles de voitures, avions					

II.3.4. Les matériaux photocatalyseurs

Plusieurs critères doivent être retenus pour la sélection d'un matériau semi-conducteur utilisé en tant que photocatalyseur :

- L'énergie des photons incidents (radiations UV ou visible) doit être supérieure à l'énergie de la bande interdite, pour permettre l'activation du semi-conducteur. Le potentiel redox de la bande de conduction doit être plus négatif que le potentiel de réduction des espèces chimiques (cas d'une réaction $A + e^- \longrightarrow A^-$, par exemple $O_{2ads} + e^-_{bc} \longrightarrow O_{2^{\circ-}ads}$) ; et le potentiel redox de la bande de valence doit être plus positif que le potentiel d'oxydation des espèces chimiques (cas d'une oxydation $D \longrightarrow D^+ + e^-$)
- Il doit présenter une inertie chimique et être photo-stable, dans l'air ou dans l'eau selon l'application
- Sa toxicité doit être faible voire nulle [15].

II.3.5. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est basée sur le principe de la photo-excitation d'un semi-conducteur soumis au rayonnement UV artificiel ou solaire, permettant d'initier des réactions radicalaires. Les radicaux qui sont des espèces fortement oxydantes permettent la minéralisation d'un très grand nombre de polluants organiques.

L'étude de la dégradation du colorant BB41 sur une unité pilote utilisant le rayonnement solaire a montré que le procédé photo-Fenton (photocatalyse homogène) est très efficace. Ce procédé s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant une énergie renouvelable [16].



Figure II.15 : Réacteur photocatalytique

Références bibliographiques

- [1] J.Q.Hu, Q.Li,N.B.Wong,C.S Lee, S.T.Lee, Chem.Mater, 14, 1216-1219,
- [2] B.D. Yao, Y.F. Chan, N. Wang, Appl. Phys. Lett.,2002,81 757-759.
- [3] S.H. Bae, S.Y. Lee, B.J. Jin, S. Im, Appl. Surf. Sci., 2000, 154-155,458.
- [4] X. Q. Zhao, F. Zheng, Y. Liang, Z. Q. Hu, Y. B. Xu, J. Mater. Lett.,1994, 21, 285.
- [5] M.H,Huang,S.Mao,H.Feick,H.Yan,YWu, Y., Kind, H,Science,2001, 292, 1897-1899 .
- [6] P.H. Hess, P.H. Parker, J. Appl. Sci,1966, 10, 1915-1927.
- [7] Khaled Zhour Mémoire de fin d'étude « Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel », 2013-2014
- [8] N.Yamazoe, Y.Teraoka, Catal.Today 8 (1990) 175.
- [9] J-J. Rousseau, A. Gibaud : Cristallographie géométrique et radiocristallographie (3ème édition).D(1) : K.A. Baghdouche , (2011) : Synthèse et étude électrochimiques de nouveaux polymères
- [10] M. Aziz, (2010) : Synthèse et caractérisation de nano compositesPoly aniline-Sépiolite. Mémoire de Magister. Université Mohammed Boudiaf, Oran. P131.
- [11] http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge.
- [12] Karvaly B. and Hevesi I., Diffuse reflectance spectra of vanadium pentoxide powder, Z. Naturforsch. A, 26 (1971) 245-249.
- [13] Thomas Martinez doctorat de l'université de toulouse. Titre: Revêtements photocatalytiques pour matériaux de construction : formulation, évaluation de l'efficacité et écotoxicité, 2012
- [14] Sylvie Lacombe et Thu-Hoa Tran-Thi (*coordinatrices*), La photocatalyse pour l'élimination des polluants, l'actualité chimique - mai-juin 2007
- [15] Gaëlle CARRE, thèse : Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes. Application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminants, Université de Strasbourg 2013
- [16] CHERGUI-BOUAFIA Souâd, photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau 2011

PARTIE II
TECHNIQUE EXPERIMENTALE



Chapitre III
Synthèse et Caractérisation
des Matériaux

III.1. Préparation des matériaux

III.1.1. Préparation des solutions de ZnCo_2O_4

Les solutions de ZnCo_2O_4 sont obtenues par le mélange de deux types de préparations. La première préparation est obtenue par la dissolution de 2,11 g d'une poudre de nitrates de zinc hexahydratés ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 20 ml d'éthanol. L'agitation magnétique pendant 10 minutes conduit à la formation d'une solution incolore. La deuxième est une solution éthanolique de nitrates de cobalt obtenue par dissolution de 4,70 g de nitrates de cobalt hexahydratés ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 30 ml d'alcool éthylique, cette solution est caractérisée par une couleur violette foncée. Après mélange des deux préparations, on procède à l'ajout goutte à goutte d'une solution éthanolique de l'acide oxalique préparée par dissolution de 7mg $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ dans 50ml d'éthanol. Le mélange est chauffé lentement à 80°C pendant 2 heures sous agitation magnétique.

a/ Pour l'élaboration de la poudre ZnCo_2O_4 , la solution homogène a été séchée à 100°C pendant 2 heures puis calcinée à 450°C .

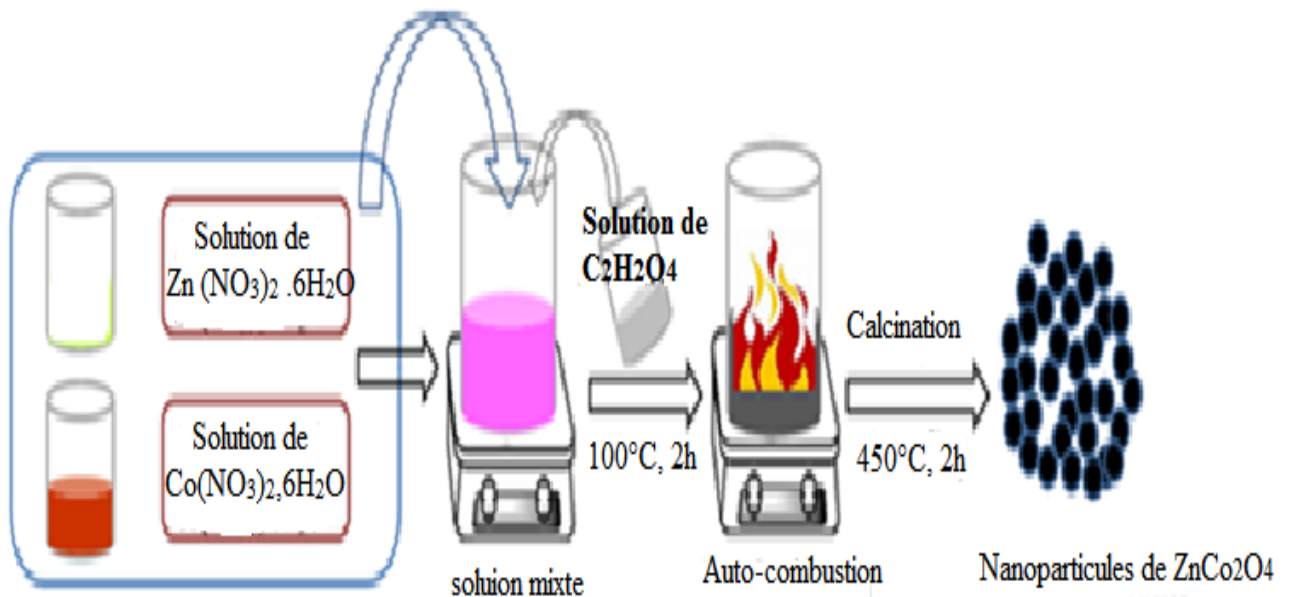


Figure III.1 : Synthèse de nanopoudre de ZnCo_2O_4

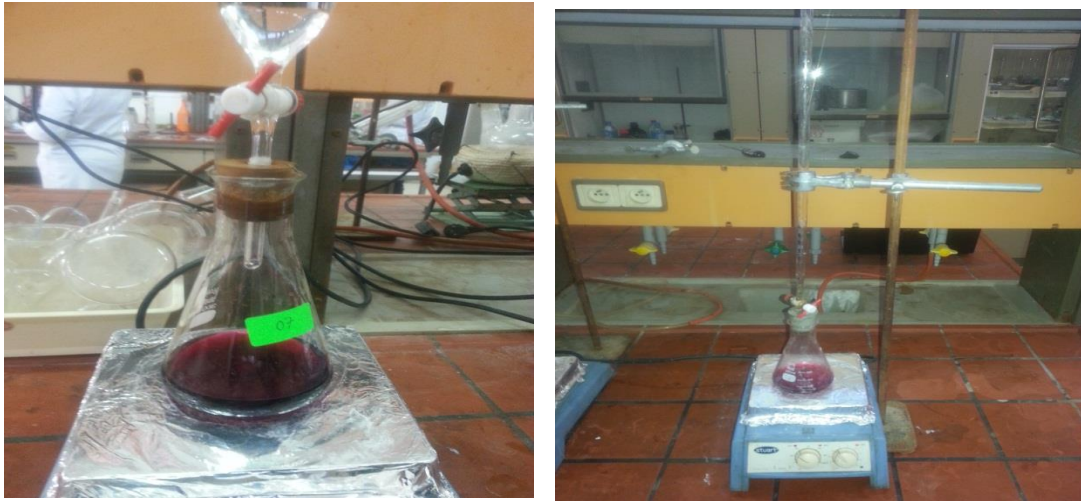


Figure III.2 : Montage de préparation de solution de ZnCo_2O_4

b/ pour l'élaboration des poudres de $\text{SnO}_2/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$, les solutions précédentes (ZnCo_2O_4) sont mélangées avec des solutions de SnO_2 préparées selon le protocole suivant :

1,5g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (chlorure d'étain) est dissoute dans 20 ml d'éthanol absolu. Ce mélange a été remué et chauffé à 80°C pendant 2 heures dans une étuve fermée. Ensuite on ouvre l'étuve et cette solution a été de nouveau remuée et chauffée jusqu'à ce que le solvant ait été complètement évaporé. Le résultat final était une poudre à laquelle on ajoute 10ml d'éthanol absolue et chauffée de nouveau sur une plaque chauffante tout en ajoutant 10 ml de l'eau distillée goutte à goutte.



Figure III.3 : Préparation de la solution de SnO_2

Les deux solutions de ZnCO_2O_4 et SnO_2 sont mélangées, le mélange a ensuite été agité pendant 5h puis évaporé à 80°C pendant 2h sous agitation constante, ce qui a conduit à la formation d'un sol. Le sol a été chauffé à 120°C jusqu'à la formation d'un gel. Ensuite séché et broyé la poudre, ainsi la poudre de précurseur d'oxalate a été atteinte. Le matériau résultant a été calciné à 450°C pendant 2 heures conduisant à la formations des matériaux qui seront caractérisés par la suite.



Figure III.4 : Solution de $\text{SnO}_2/\text{ZnCO}_2\text{O}_4$



Figure III.5 : Séchage de solution $\text{SnO}_2/\text{ZnCO}_2\text{O}_4$



Figure III.6 : Séchage de $\text{SnO}_2/\text{ZnCO}_2\text{O}_4$



Figure III.7 : Calcination de la poudre

Le protocole ainsi adopté pour la synthèse est représenté par le diagramme suivant ;

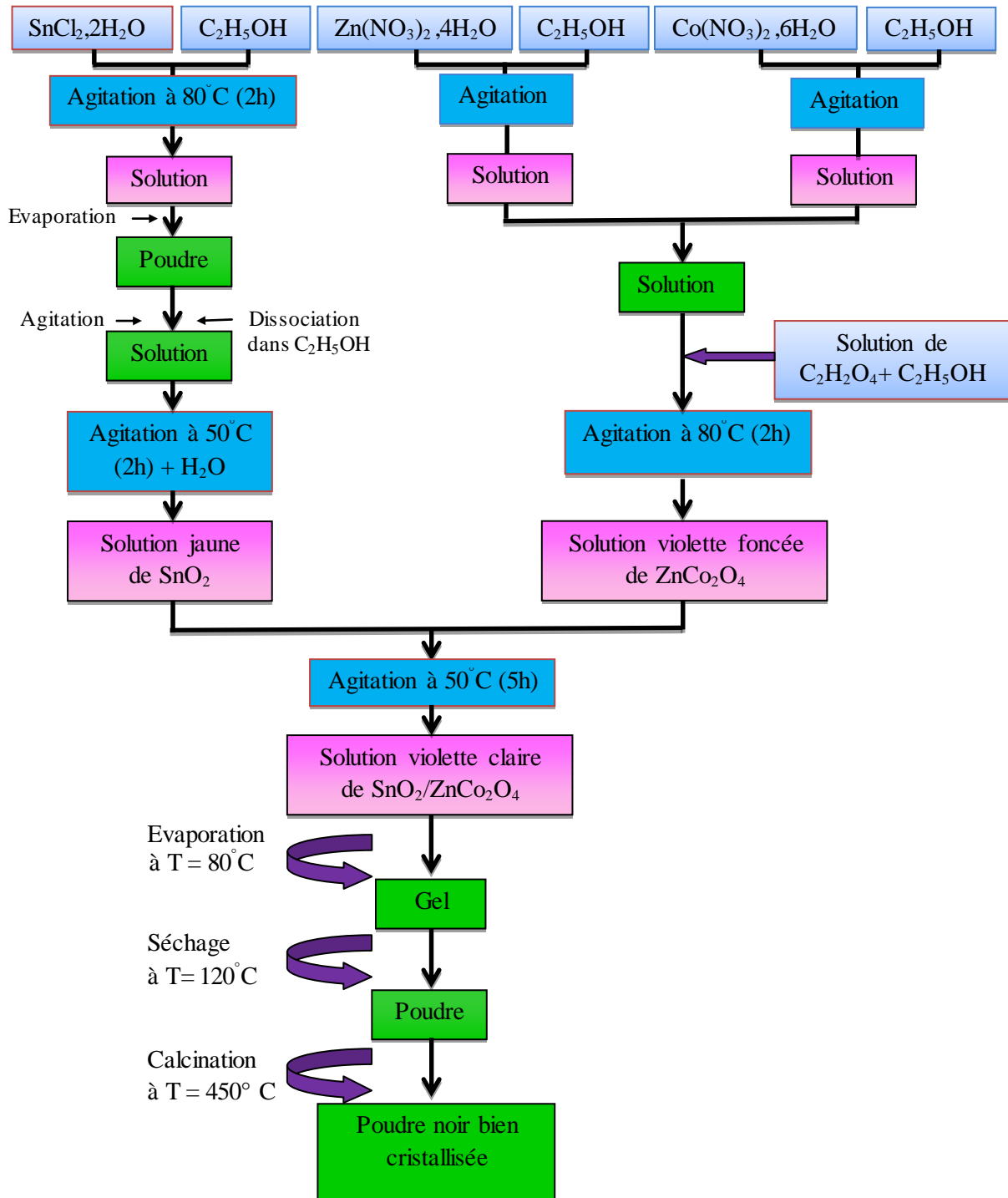


Figure III.8 : Organigramme de préparation des nanocomposites SnO₂/ZnCo₂O₄

III.2. Caractérisation des matériaux

Afin de déterminer la nature, la structure et la morphologie de nos matériaux, ceux-ci ont été caractérisés par les méthodes d'analyse suivantes :

III.2.1. Diffraction des rayons X

L'identification des phases cristallines des différents échantillons constituant les poudres des oxydes ZnCo_2O_4 et $\text{SnO}_2/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ (à 10, 20 et 30%) calcinées à 450°C pendant 2 heures par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600 avec une radiation Cu.K_α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) à une vitesse de balayage de 5° min^{-1} , alors que les spectres obtenus ont été identifiés par comparaison à la fiche JCPD correspondantes. Toutes les raies observées sur les diffractogrammes présentés par les figures III.9-12 qui correspondent aux plans (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) peuvent être attribuées à la structure cubique spinelle de ZnCo_2O_4 (JCPDS card no. 41-1445, caractéristique du groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$ et ayant un paramètre de maille $a=8,10440 \text{\AA}$) [1], avec une orientation préférentielle selon (311). L'intensité des pics et leur bon positionnement indiquent la bonne cristallinité et l'excellente pureté des échantillons. Cette intensité commence à diminuer avec l'augmentation de la quantité de SnO_2 incorporée dans le mélange laissant la place à l'apparition de la structure rutile tétragonale de SnO_2 (Carte JCPDS n°: 41-1445) représentée par les deux réflexions (110) et (101) positionnées à $2\theta = 26,60^\circ$ et $33,92^\circ$ [2].

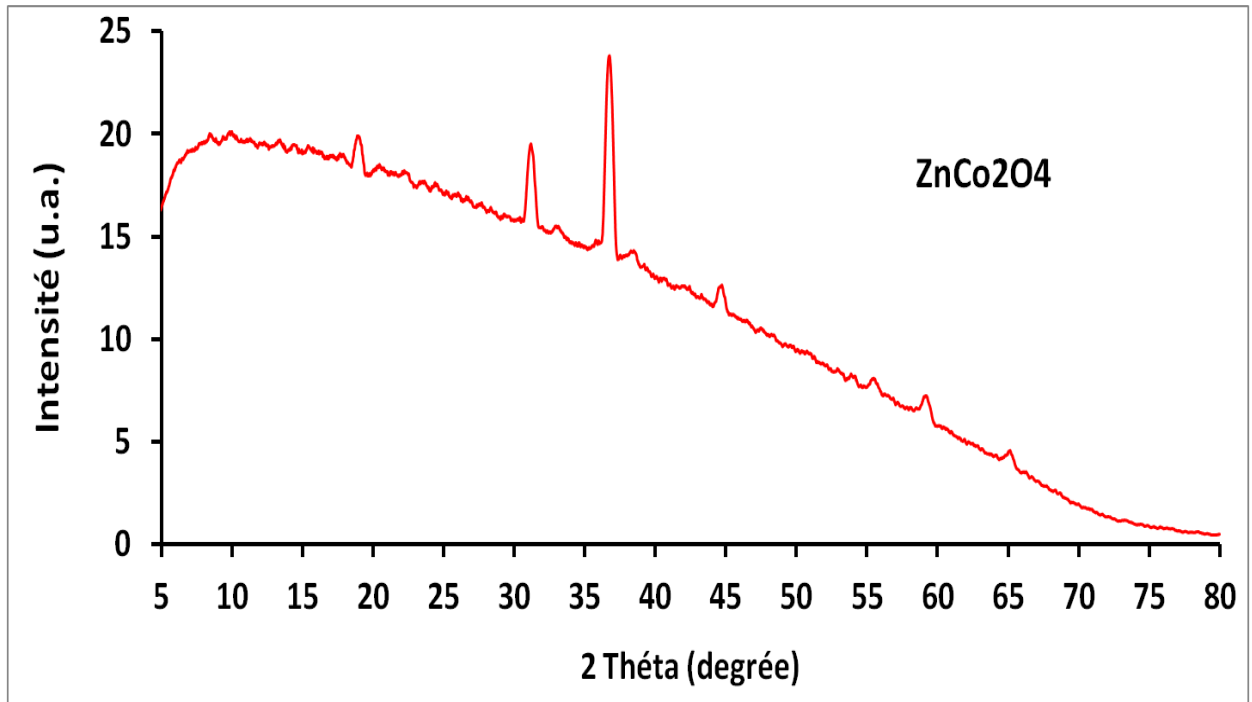


Figure III.9 : Spectre DRX des poudres de ZnCo₂O₄

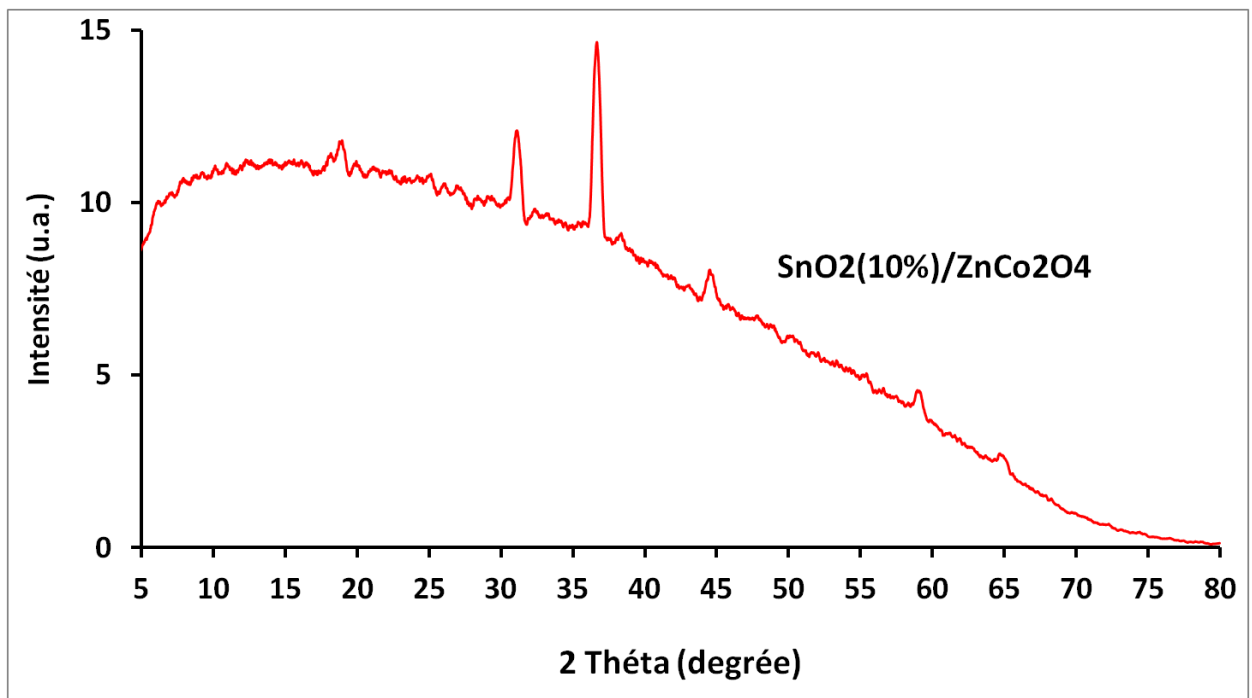


Figure III.10 : Spectre DRX des poudres de SnO₂(10%)ZnCo₂O₄

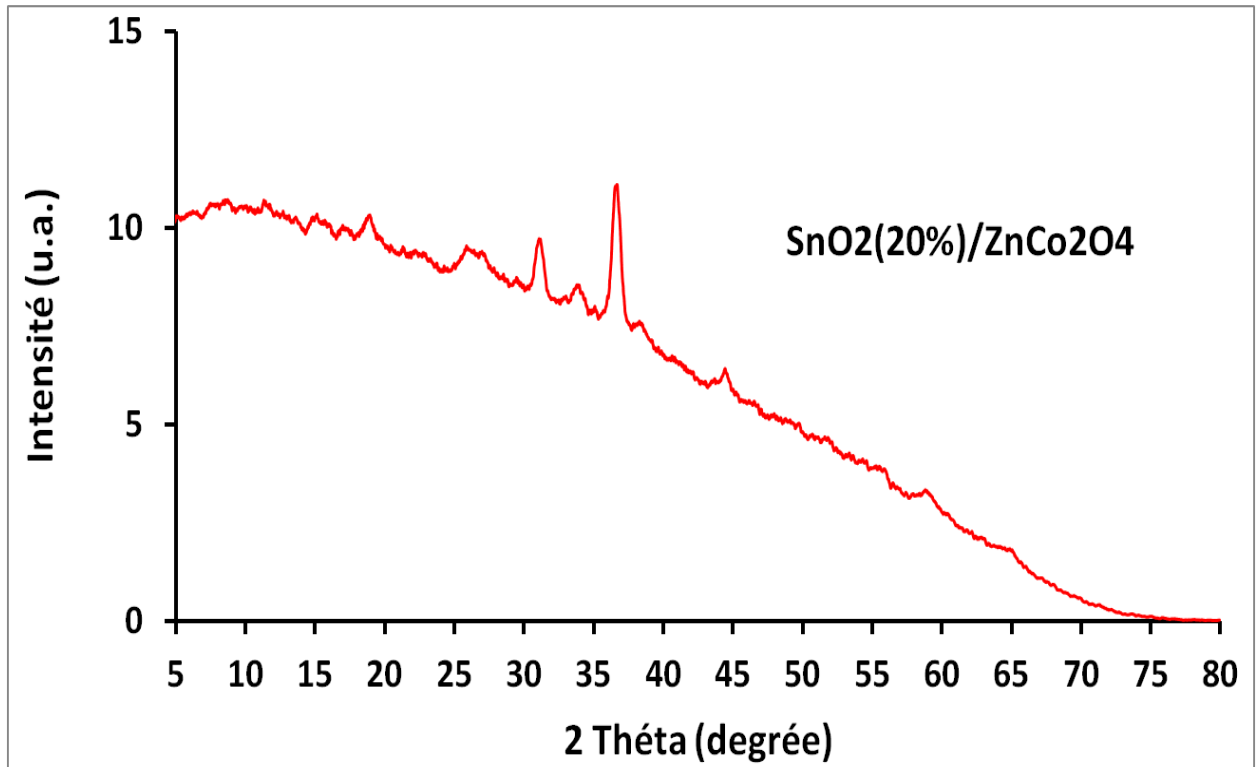


Figure III.11 : Spectre DRX des poudres de SnO₂(20%)ZnCo₂O₄

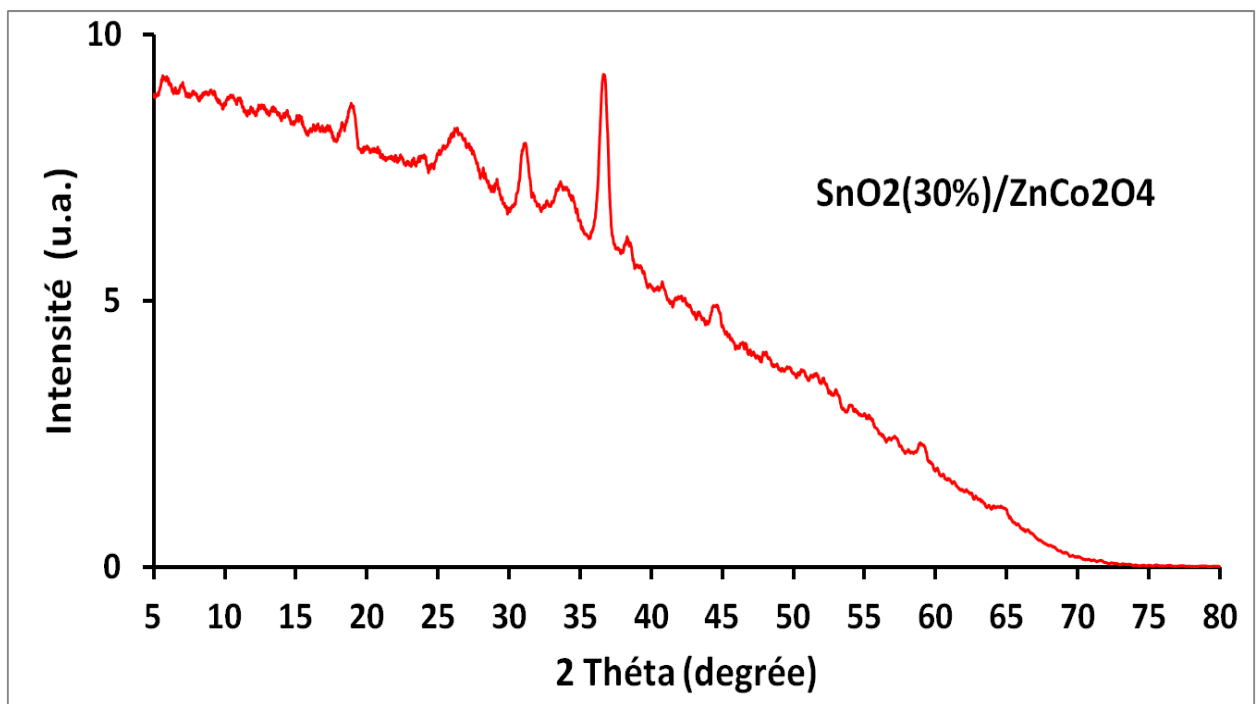


Figure III.12 : Spectre DRX des poudres de SnO₂(30%)ZnCo₂O₄

Afin d'étudier l'effet de la température sur SnO_2 (20%) / ZnCo_2O_4 , les échantillons ont été recuits à 400°C, 450°C et 500°C (2h). Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) dépendant de la température de recuit thermique des échantillons de SnO_2 (20%) / ZnCo_2O_4 sont rapportés sur les figures III.13-15. On peut voir que le recuit thermique n'a pas créé de phases extrinsèques dans les spectres mais a amélioré la qualité cristalline des matériaux, qui se manifeste par l'augmentation de l'intensité des pics cristallins avec l'augmentation de la température [3].

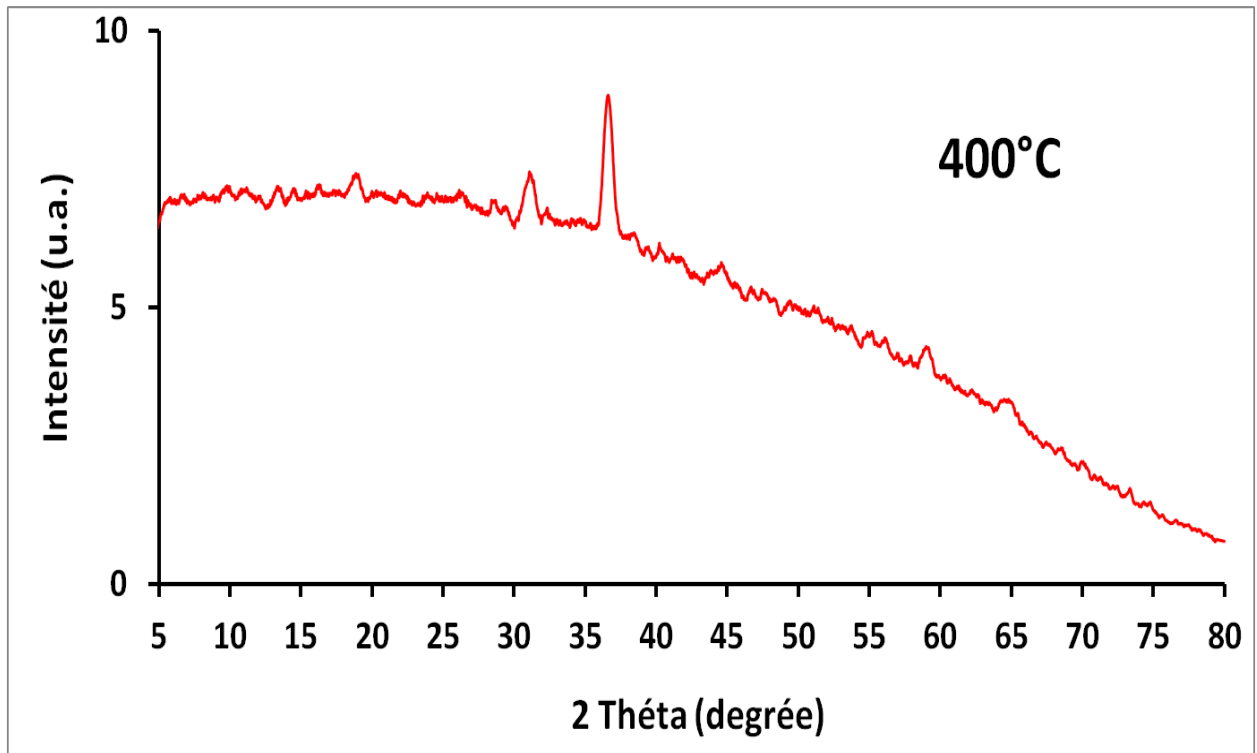


Figure III.13 : Spectre DRX de poudre de SnO_2 (20%)/ ZnCo_2O_4 calcinée à 400°C

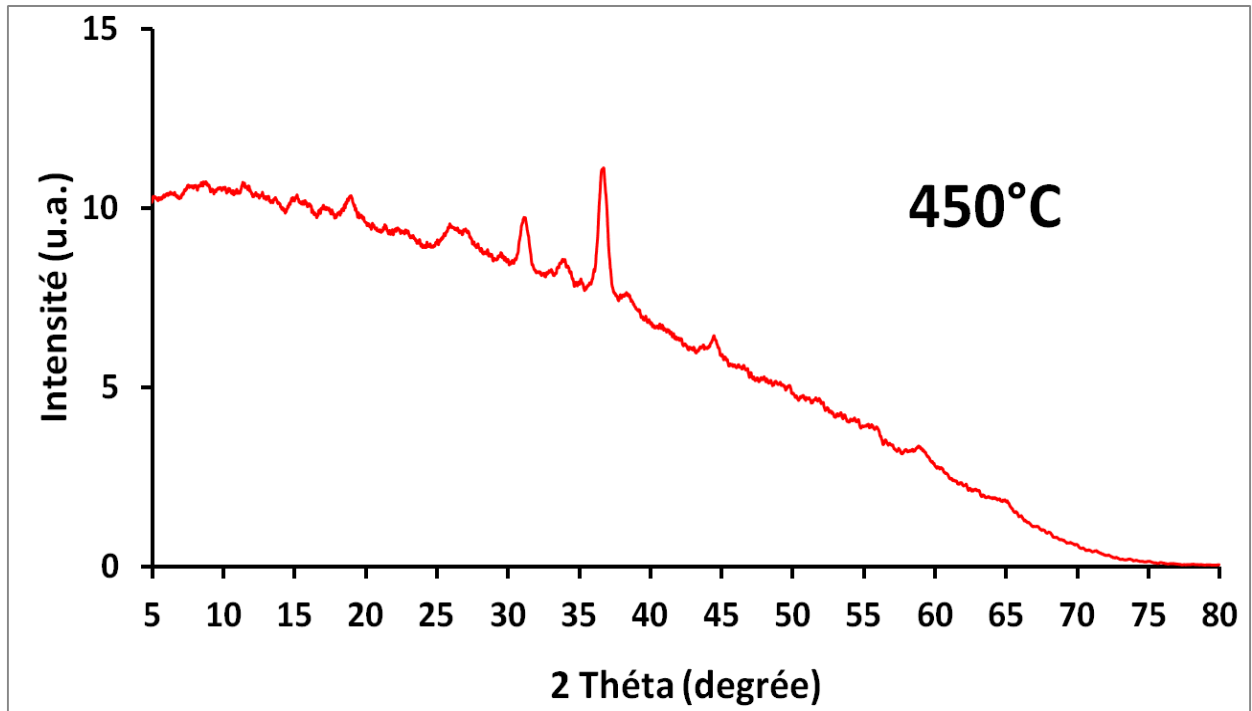


Figure III.14 : Spectre DRX de poudre de SnO₂(20%)/ZnCo₂O₄ calcinée à 450°C

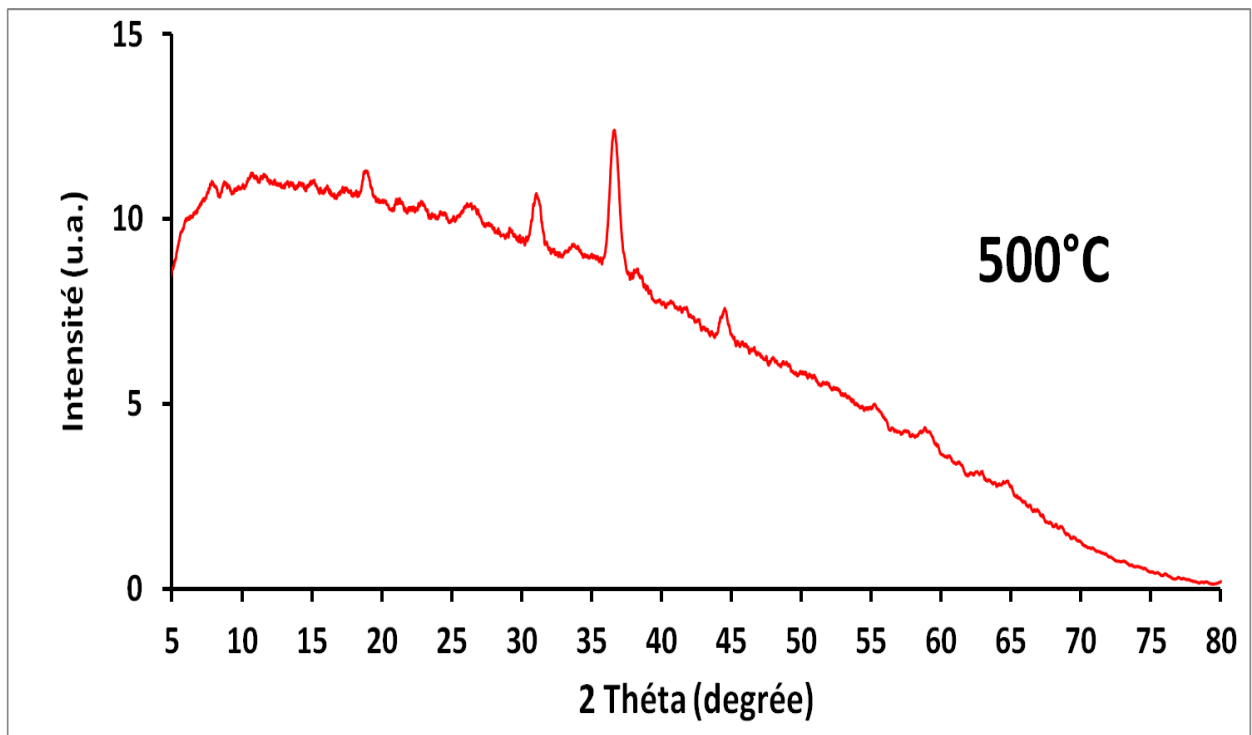


Figure III.15 : Spectre DRX de poudre de SnO₂(20%)/ZnCo₂O₄ calcinée à 500°C

Les spectres de diffractions des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains composant les poudres des photocatalyseurs. Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites de l'ensemble des échantillons élaborés à l'aide de la formule de Debye-Scherrer (Equation III.1) [4] appliquée à la raie de diffraction (311):

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots \text{III.1}$$

Ou, **K**= 0.9,

λ =1.5458 Å

β est la largeur à mi-hauteur

θ : l'angle de diffraction.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux III.1 et III.2

Tableau III.1 : Taille moyenne des cristallites (nm) en fonction du taux de SnO₂

Echantillons	2 θ /Cos θ	λ (Å)	β	D _c (nm)	Intensité
Non dopé	36,72854/ 0,949	1,5406	0,00591	24,7	23,5
10%	36,66769/ 0,9492	1,5406	0,00581	24,5	14,4
20%	36,60683/ 0,9494	1,5406	0,006105	24,0	11,1
30%	36,68797/ 0,9492	1,5406	0,00619	23,6	9,2

La représentation graphique de la taille moyenne des cristallites en fonction du taux d'incorporation du dioxyde d'étain dans le mélange (figure III.16) montre clairement qu'elle a été affectée, du moment qu'elle a enregistré une diminution avec l'augmentation du taux de SnO₂. Cette réduction de la taille des grains peut être justifiée par l'augmentation de la densité d'énergie de surface [5].

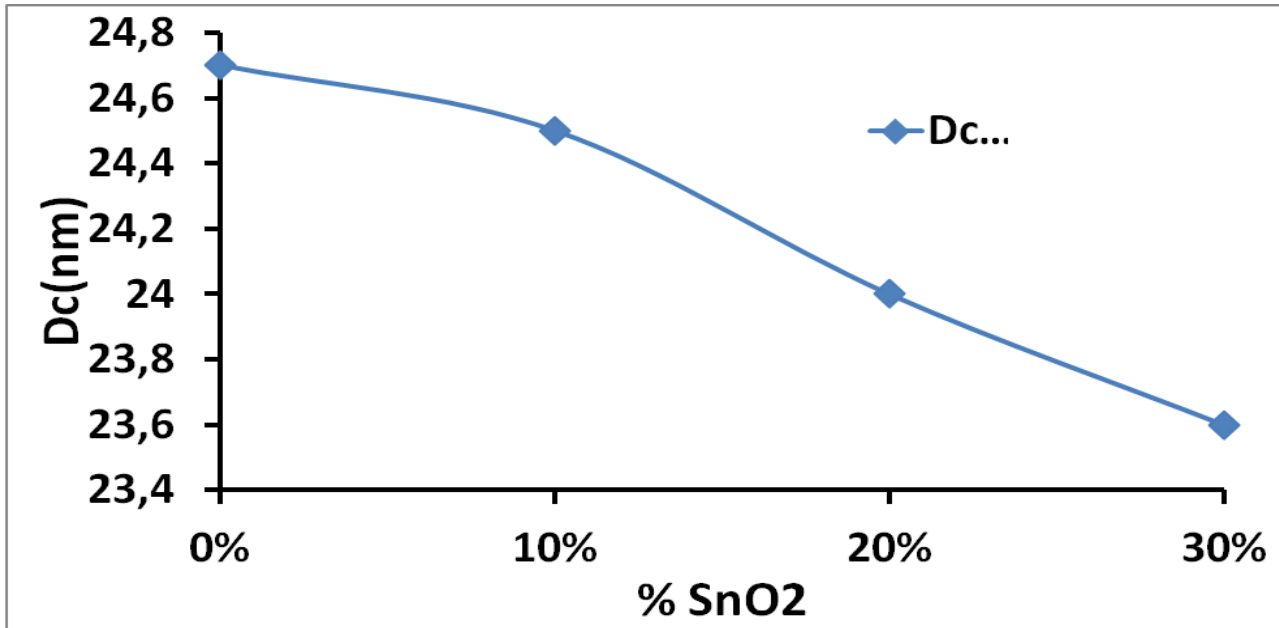


Figure III.16 : Variation de la taille moyenne des cristallites en fonction du taux de SnO₂

Tableau III.2 : Taille moyenne des cristallites (nm) en fonction de la température

SnO₂(20%)/ZnCO₂O₄

Echantillons	2θ/Cosθ	λ (Å)	β	D _c (nm)	Intensité
400°C	36,58655/0,9495	1,5406	0,00654	22,4	8,75
450°C	36,60683/0,9494	1,5406	0,006105	24,0	11,1
500°C	36,60683/0,9494	1,5406	0,006625	22,0	12,4

De même, la variation de la taille moyenne des cristallites sous l'effet de la température de recuit des poudres de SnO₂(20%)/ZnCO₂O₄ a été illustrée graphiquement sur la figure III.17

On peut observer que la taille moyenne des grains augmente légèrement de 22,4 nm à environ 24,0 nm quand la température passe de 400°C à 450°C, puis diminue rapidement jusqu'à environ 22,0 nm à 500°C. La légère augmentation avant décomposition est provoquée par l'agglomération et la croissance de nanoparticules de Sn(OH)₂ sous un chauffage à basse température en raison de l'énergie de surface plus élevée des nanoparticules de Sn(OH)₂. La diminution rapide correspond au processus de décomposition avec la formation du produit SnO₂ [6].

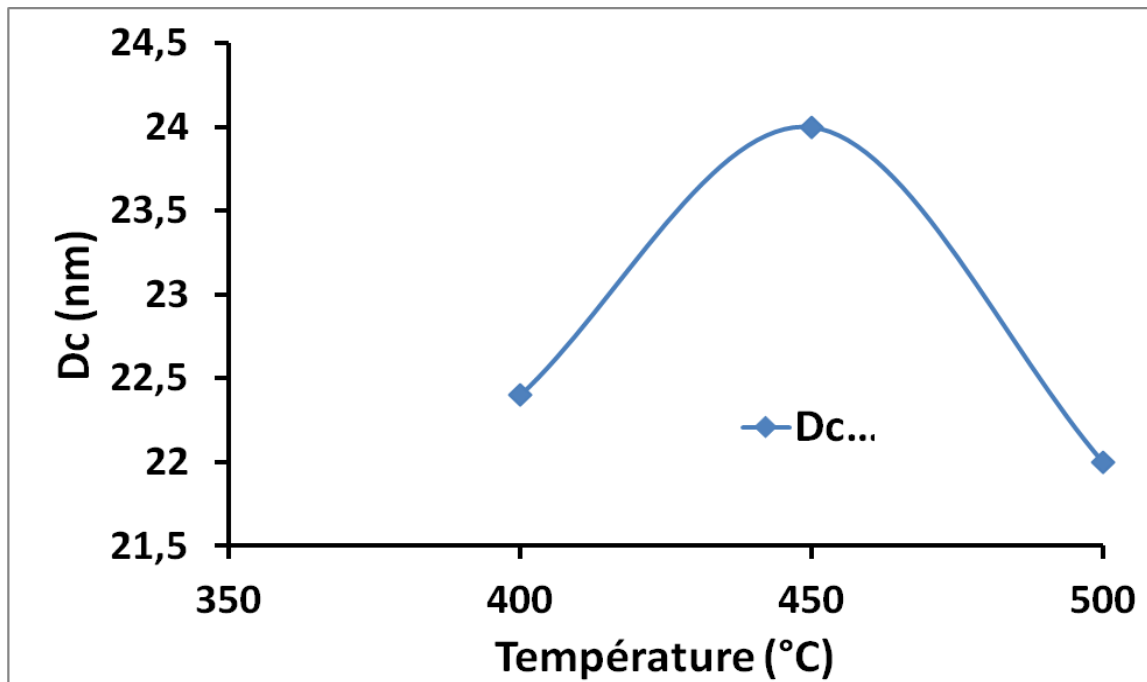


Figure III.17 : Variation de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température

III.2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la poudre de $ZnCO_2O_4$ a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies MEB ont été obtenues en utilisant un microscope Jeol – JSM-6360LV sous vide poussé, à une tension d'accélération de 20 kV. Les échantillons ont été déposés sur une bande de carbone et recouvert d'or dans un sputterer Balzers plasma (30 s à 30 mA).

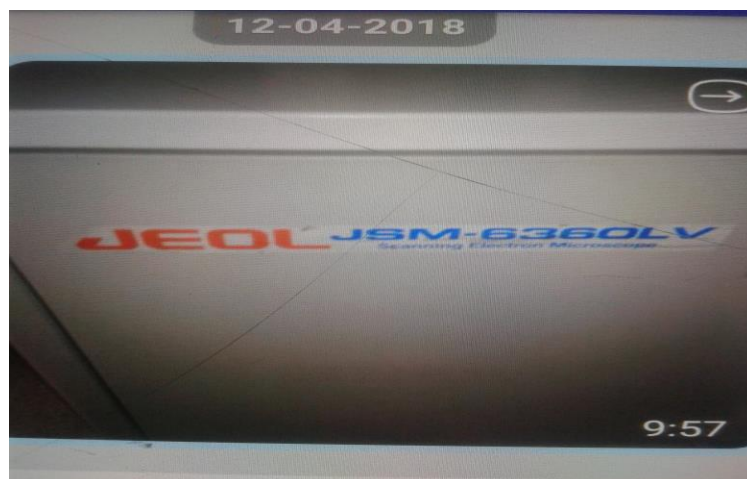


Figure III.18 : Microscope électronique à balayage

La figure III.19 illustre les micrographies MEB de poudres de ZnCo_2O_4 et de avec (a) des grossissements X7000, (b) X15000 et (c) X20000. Les images révèlent clairement que les particules sont de forme générale sphérique avec une distribution de taille irrégulière. Les particules de l'échantillon sont dans la gamme nanométrique ce qui confirme les résultats obtenus par XRD.

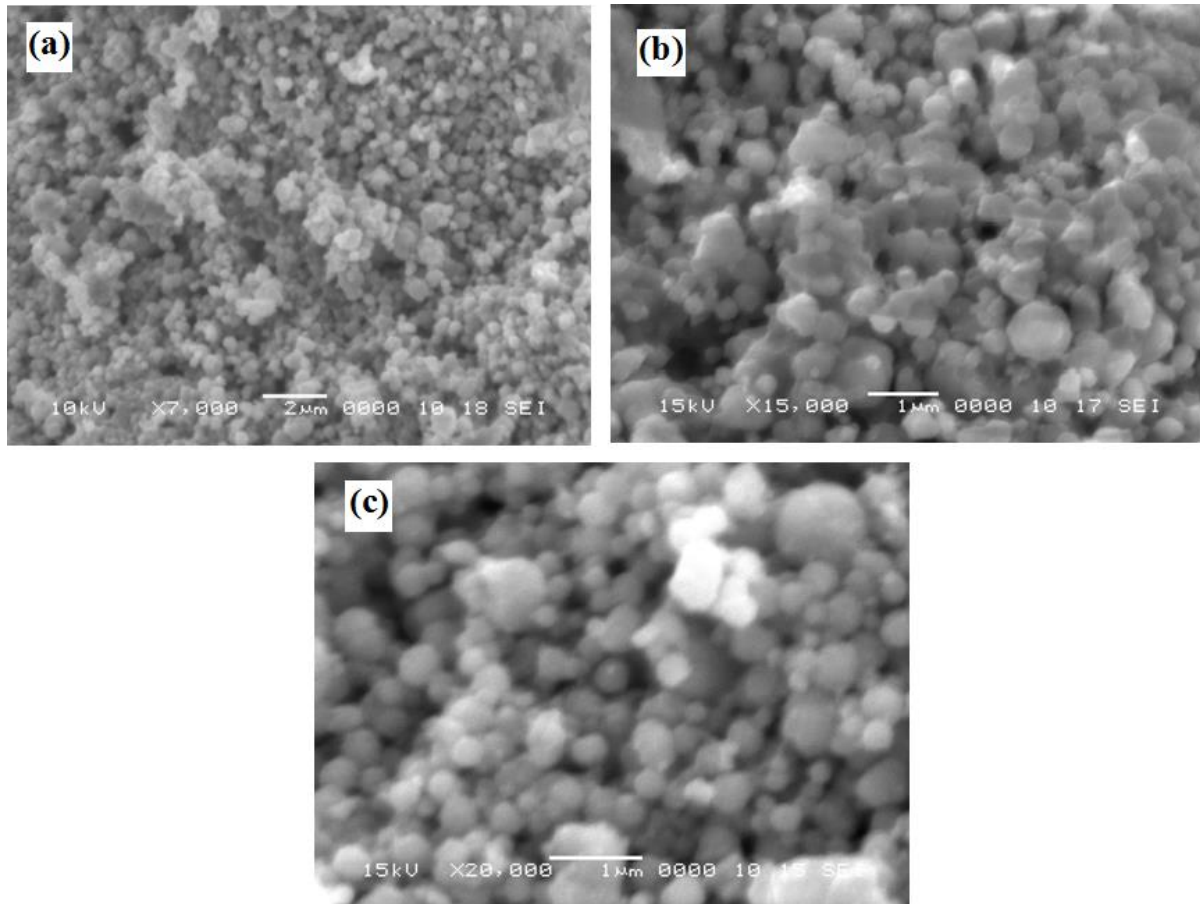


Figure III.19 : Images MEB de la poudre ZnCo_2O_4 (a) 7000 X , (b) 15.000X et (c) 20000X

De même la morphologie des poudres des trois échantillons [$\text{SnO}_2(10\%)/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$, $\text{SnO}_2(20\%)/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ et $\text{SnO}_2(30\%)/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$] a été aussi examinée par microscope électronique à balayage. Les figures III.20, 21 et 22 illustrent les micrographies MEB des poudres avec différents grossissements. Les particules constituant les poudres sont de forme irrégulière dans l'ensemble à cause de la formation de beaucoup d'agglomérats.

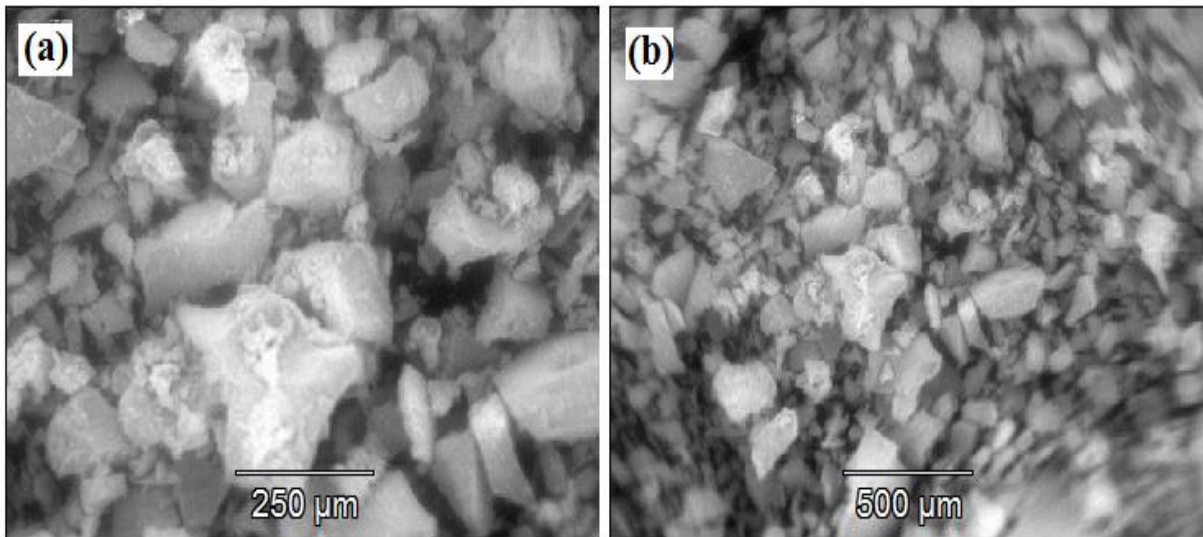


Figure III.20 : Images MEB de la poudre $\text{SnO}_2(10\%)\text{ZnCo}_2\text{O}_4$

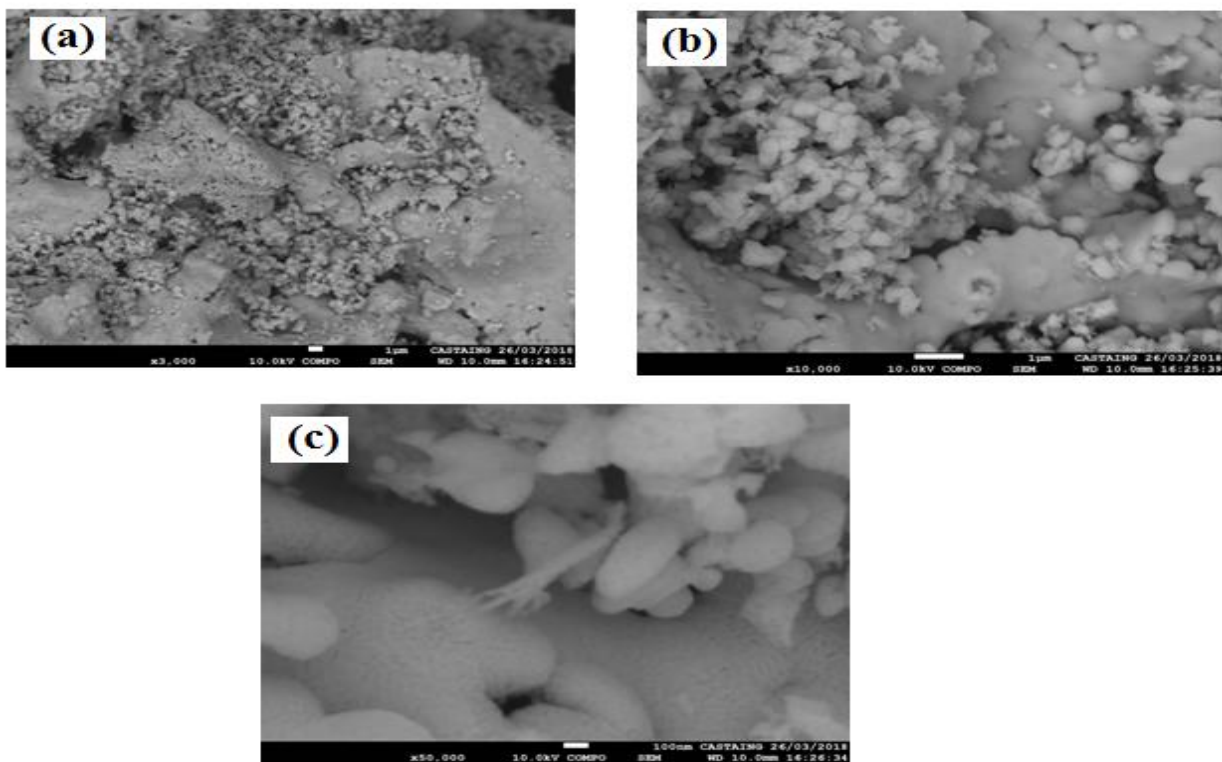


Figure III.21 : Images MEB de la poudre $\text{SnO}_2(20\%)\text{ZnCo}_2\text{O}_4$

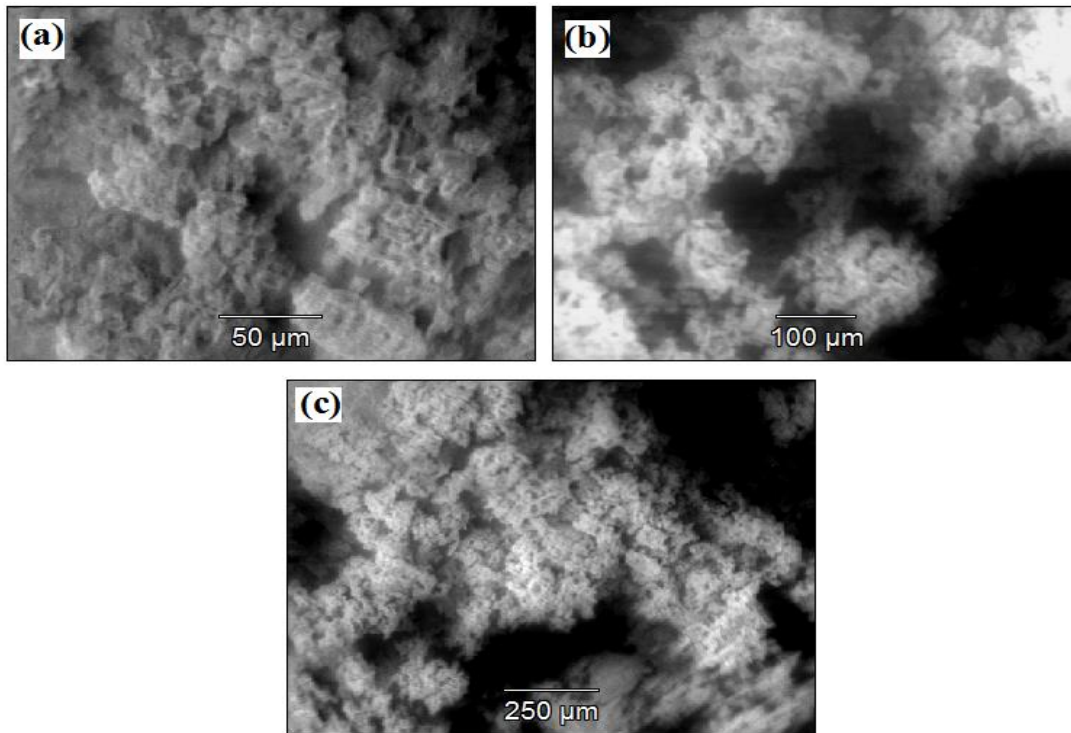


Figure III.22 : Images MEB de la poudre $\text{SnO}_2(30\%)\text{ZnCo}_2\text{O}_4$

III.2.3. Microanalyse par Energie Dispersive de Rayons X (EDX)

Les rayons X émis lors de l'excitation des niveaux électroniques de la matière sous l'effet du faisceau électronique sont caractéristiques de la composition élémentaire de la matière en surface du matériau. En détectant ces rayons X, il est possible de déterminer les éléments en surface du matériau étudié, c'est le principe de la microanalyse dispersive des rayons X.

La profondeur sondée en surface est fonction de la tension d'accélération des électrons incidents et de la densité du matériau [7].

Couplé au microscope électronique à balayage, la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie a été utilisée pour l'identification des éléments chimiques présents dans la poudre de ZnCo_2O_4 afin de confirmer l'aboutissement du protocole de synthèse.

Le spectre EDX présenté sur la figure III.23 montre la présence des trois éléments constitutifs du matériau synthétisé, à savoir, Co, Zn et O, indiquant la formation de ZnCo_2O_4 avec une très grande pureté. L'analyse montre également la présence d'une petite quantité de carbone (C) liée principalement au précurseur.

L'objectif principal de ce travail était de synthétiser des nanocomposites avec des taux d'incorporation de dioxyde d'étain (SnO_2) variés et voir son effet sur les propriétés structurale, morphologique, optique et photocatalytique par la suite. Afin mettre en évidence la formation de SnO_2 et sa présence effective dans le nanomatériaux, une analyse élémentaire par EDX a été aussi réalisée sur les échantillons SnO_2 (10%) ZnCo_2O_4 et SnO_2 (30%) ZnCo_2O_4 .

Comme le confirment les spectres des figures III.24 et 25 L'étain est bien présent dans les deux échantillons, en plus nous avons enregistré la réduction des pourcentages du zinc et cobalt quant le taux de SnO_2 passe de 10 à 30%.

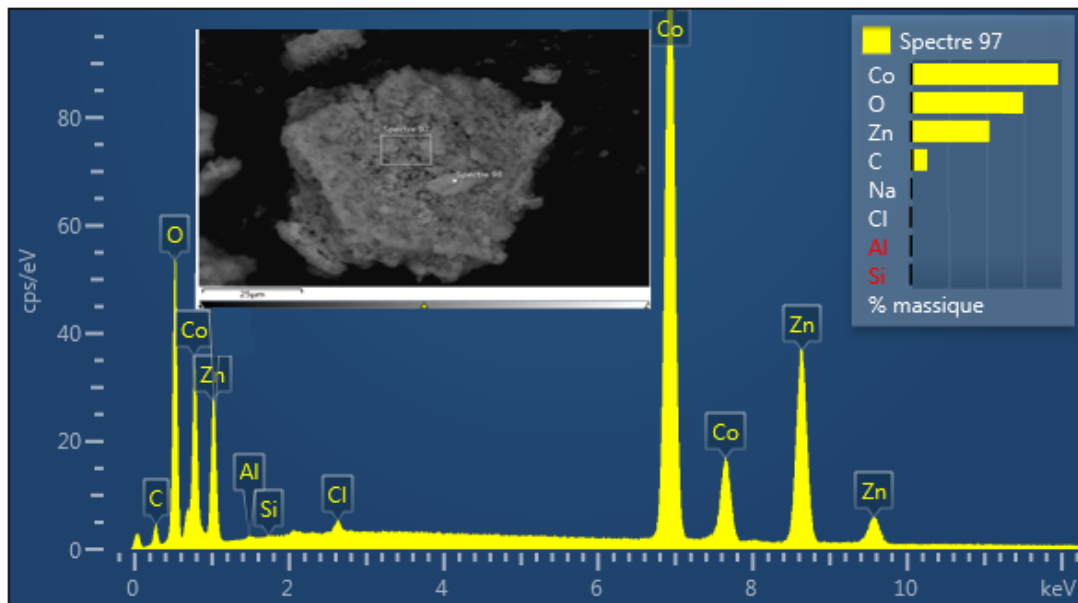


Figure III.23 : Spectre de dispersion en énergie (EDX) de ZnCo_2O_4 .

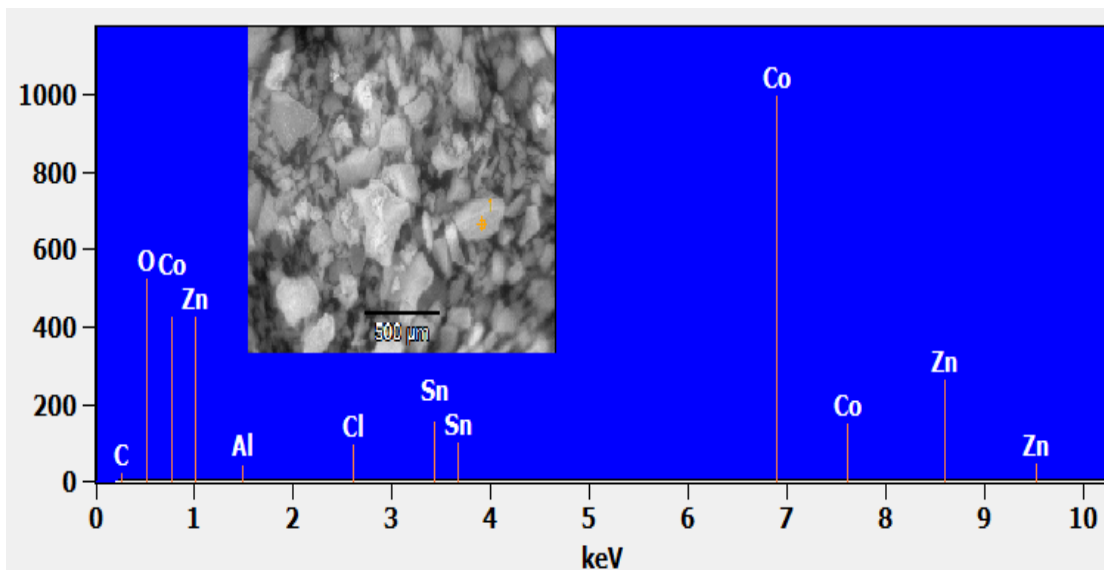


Figure III.24 : Spectre de dispersion en énergie (EDX) de SnO_2 (10%) ZnCo_2O_4 .

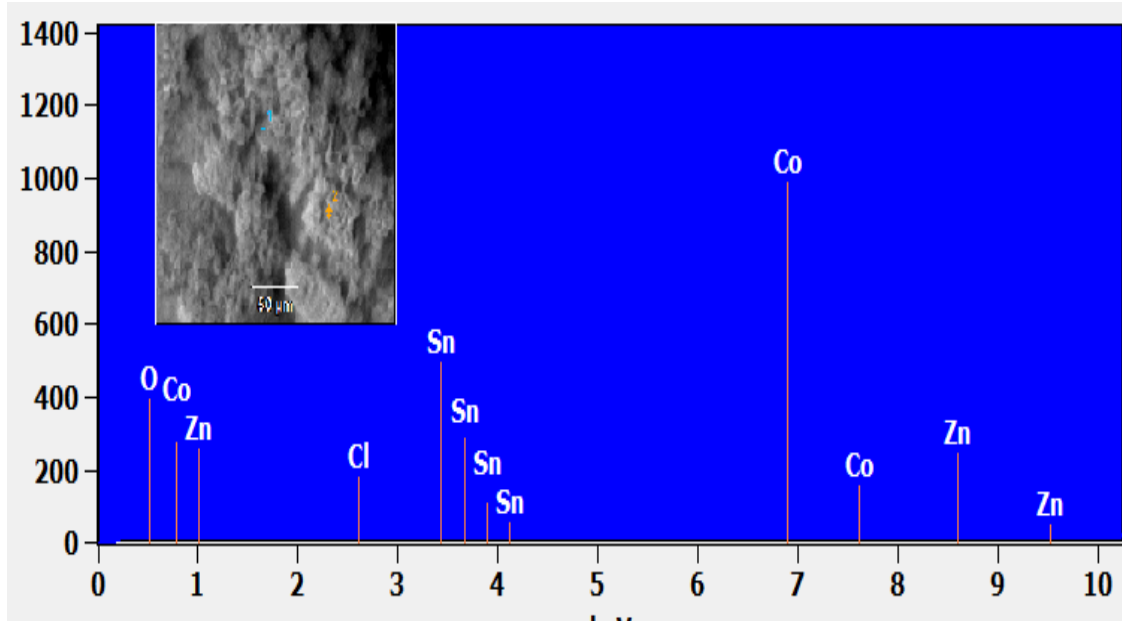


Figure III.25 : Spectre de dispersion en énergie (EDX) de SnO₂(30%)ZnCo₂O₄.

III.2.4 Caractérisation par Infraouge

La caractérisation par Infrarouge (FTIR) a été réalisée pour vérifier l'existence de la structure spinelle dans les échantillons des photocatalyseurs préparés. Les oxydes de structure spinelle présentent deux bandes distinctes dans la gamme des nombres d'onde entre 400 et 700 cm⁻¹.

L'identification des spectres FTIR réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Alpha Bruker (I. Rouge) dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm⁻¹ et présentés sur les figures III.27, 28, 29 et 30 correspondants aux matériaux ZnCo₂O₄, SnO₂(10%)/ZnCo₂O₄, SnO₂(20%)/ZnCo₂O₄ et SnO₂(30%)/ZnCo₂O₄ respectivement, montre la présence de deux pics forts à 669 et 578 cm⁻¹ issus des modes de vibration d'étirement de M-O pour la coordination tétraédrique des ions Zn et M-O pour les ions Co coordonnés octaédriques, respectivement, ce qui confirme la formation de la structure spinelle [8].



Figure III.26 : spectrophotomètre FTIR Alpha Bruker (I. Rouge)

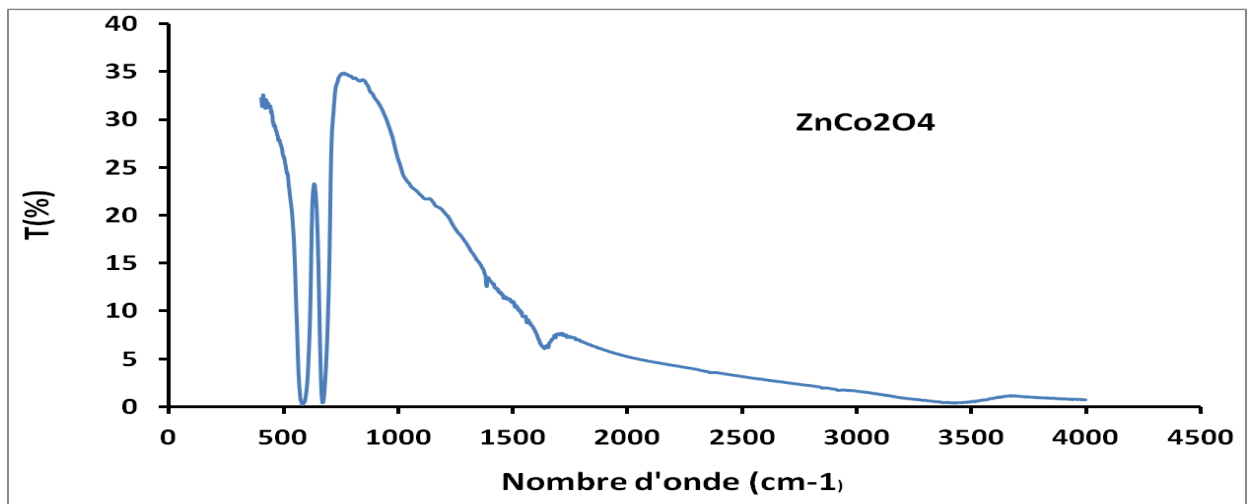


Figure III.27 : Spectre IR de $ZnCo_2O_4$

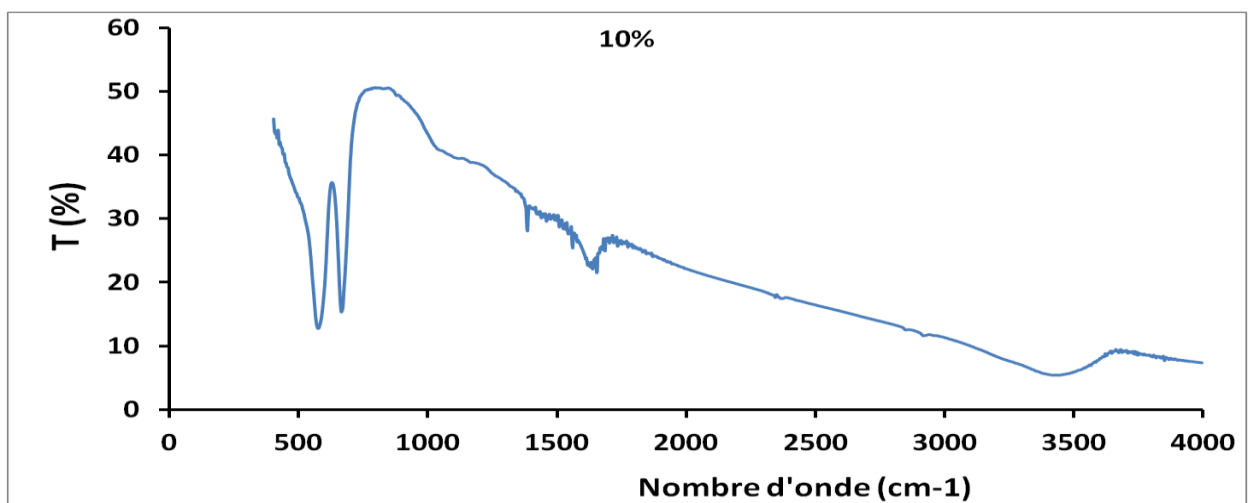


Figure III.28 : Spectre IR de $SnO_2(10\%)/ZnCo_2O_4$

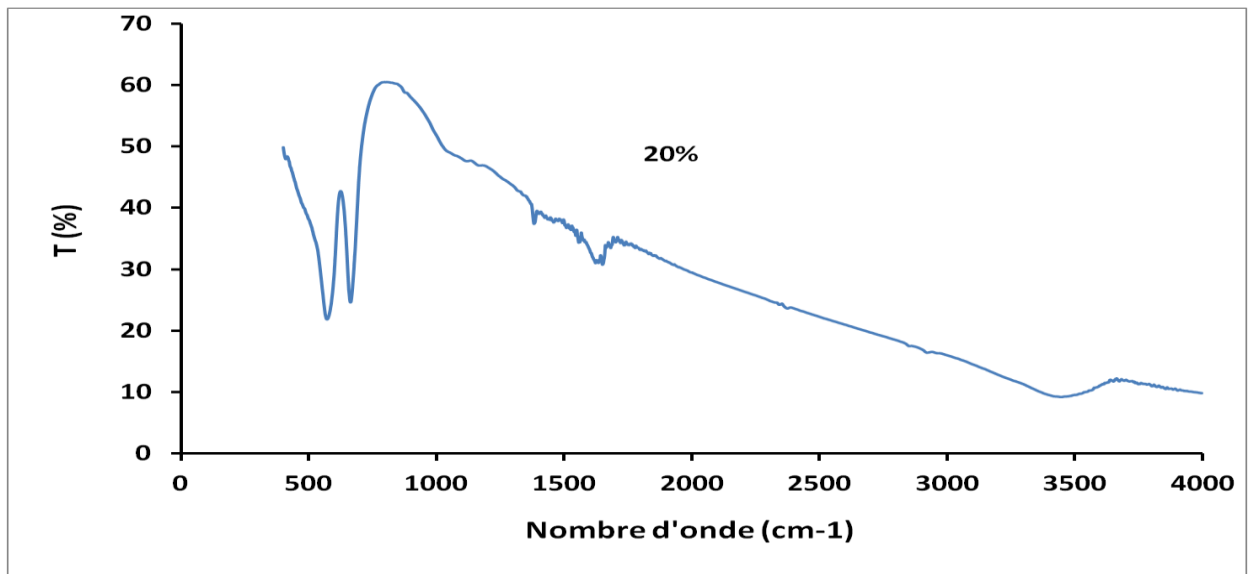


Figure III.29 : Spectre IR de $\text{SnO}_2(20\%)/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$

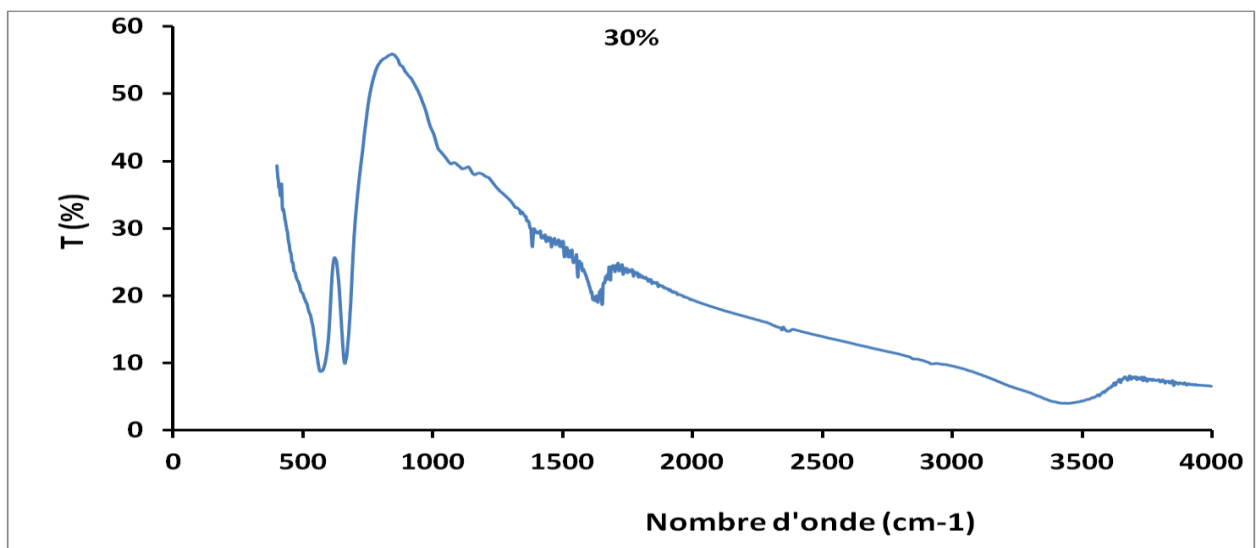


Figure III.30 : Spectre IR de $\text{SnO}_2(30\%)/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$

Le FTIR de $\text{SnO}_2(20\%)/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ a également été réalisé à des températures de calcination différentes, comme le montre les figures III.31, 32 et 33. Ces pics suggèrent que les intensités des bandes (entre $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) ont augmenté pour l'échantillon calciné à 500°C par rapport à ceux calcinés à 400°C et 450°C , résultat de l'augmentation de la cristallinité confirmée par XRD. Certains des pics ont disparu avec une augmentation de la température de calcination.

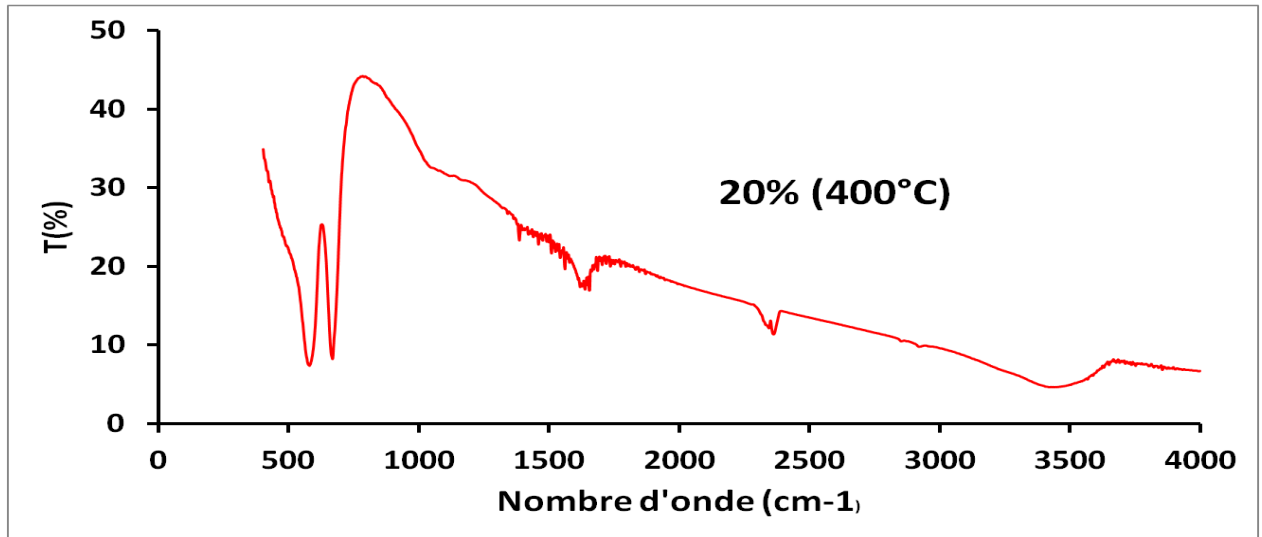


Figure III.31 : Spectre IR de $\text{SnO}_2(20\%)/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ calciné à 400°C

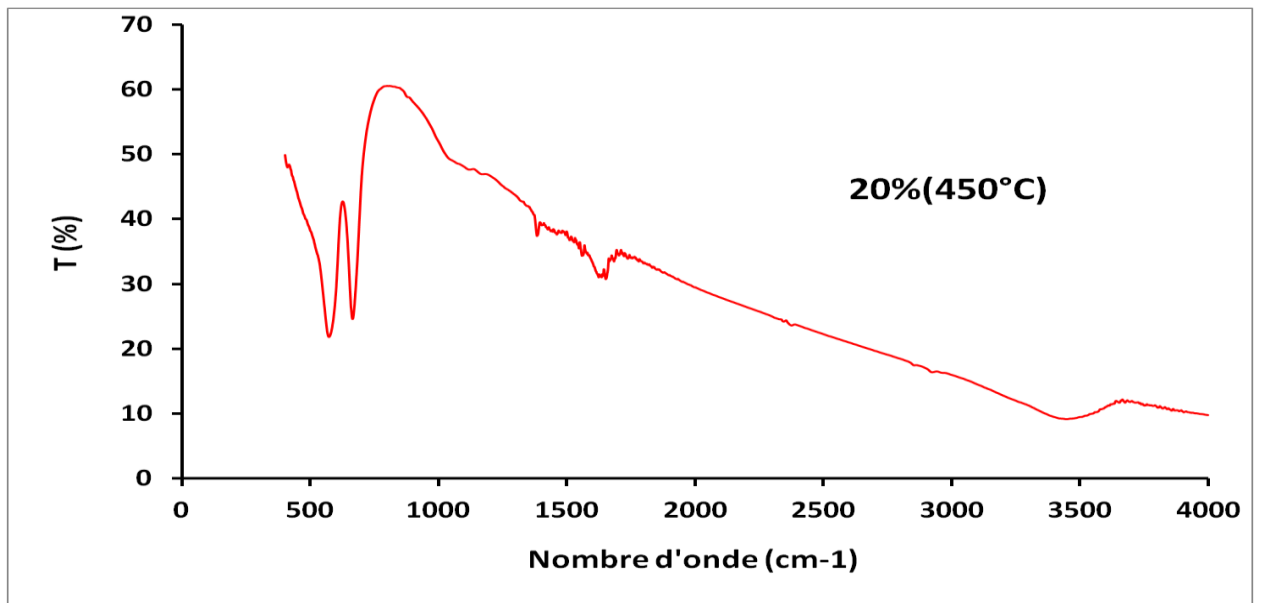


Figure III.32 : Spectre IR de $\text{SnO}_2(20\%)/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ calciné à 450°C

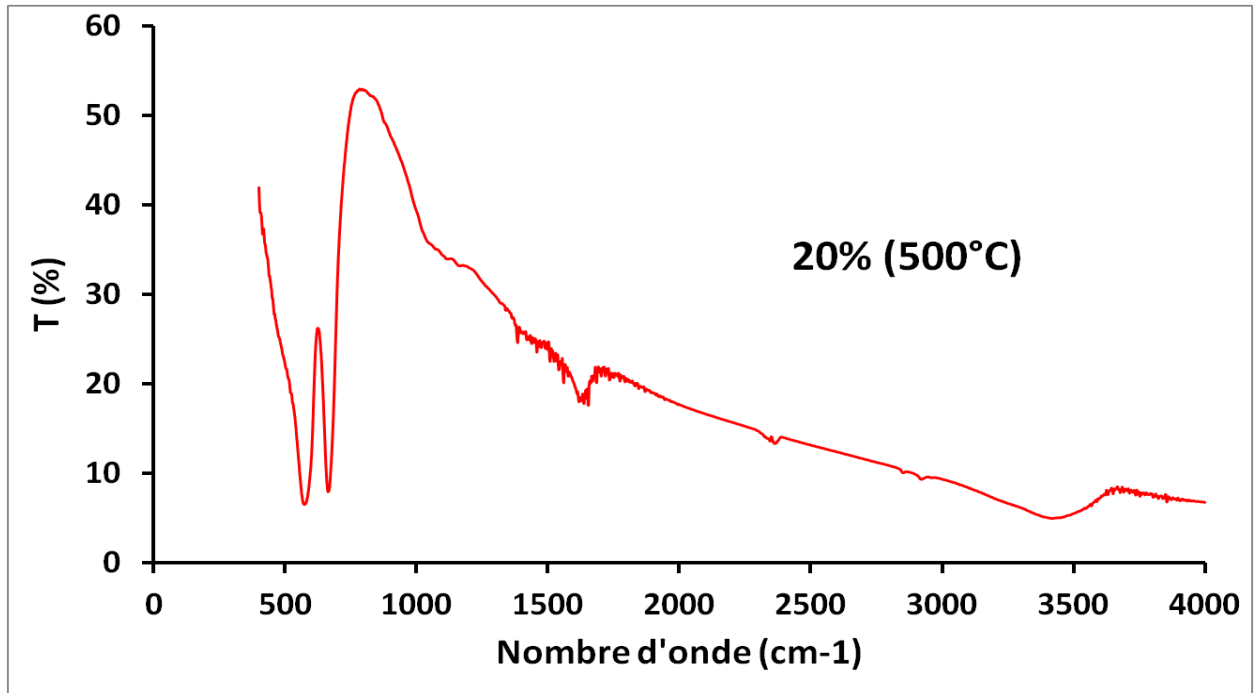


Figure III.33 : Spectre IR de $\text{SnO}_2(20\%)/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ calciné à 500°C

III.2.5 Caractérisation par spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman est une technique qui allie rapidité d'analyse à la possibilité d'étudier la matière dans tous ses états sans préparation préalable des échantillons. Il s'agit d'une technique non destructive qui nécessite très peu de matière pour les analyses sous microscope (micro-Raman) [9].

Les spectres Raman des poudres de ZnCo_2O_4 et $\text{SnO}_2(10\%, 20\% \text{ et } 30\%)/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ont été enregistrés pour servir de complémentaire à ceux de l'Infrarouge afin de confirmer la synthèse de ces matériaux. Dans cette perspective, des analyses par spectroscopie Raman réalisées au Laboratoire Agro-biotechnologie et de nutrition en zones semi-arides (Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie) sur un spectrophotomètre HORIBA Scientific. Les spectres de l'ensemble des échantillons caractérisés sont représentés sur les figures III.35-40. Selon la théorie des groupes pour les oxydes à structure spinelle, cinq bandes Raman actives étaient attendues: $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ [10] Sur les figures III.35-40 apparaissent les principales bandes vibrationnelles produites par la structure cristalline spinelle ZnCo_2O_4 . Les bandes marquées par $\nu_1, \nu_3, \nu_4, \nu_5$ et ν_6 correspondent à 182, 475, 516, 613 et 693 cm^{-1} , respectivement. Ces bandes sont attribuées aux espèces de symétrie $F_{2g}, E_g, F_{2g}, F_{2g}$ et A_{1g} . Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés pour les structures spinelles ZnCo_2O_4 [11]. Il faut noter qu'une bande d'intensité relativement faible est située

aux alentours de 200 cm^{-1} (ν_2) est un mode vibrationnel qui pourrait être attribué à une structure de spinelle Co_3O_4 [12]. La formation de Co_3O_4 est probablement due au trouble cationique (substitution de Zn^{2+} par Co^{2+}) dans la structure spinelle de la cobaltite de zinc. Notez que le Co_3O_4 possède une structure spinelle similaire à celle de ZnCo_2O_4 . Par conséquent, les modèles XRD entre Co_3O_4 et ZnCo_2O_4 sont presque indiscernables [13].



Figure III.34 : icroscope (micro-Raman)

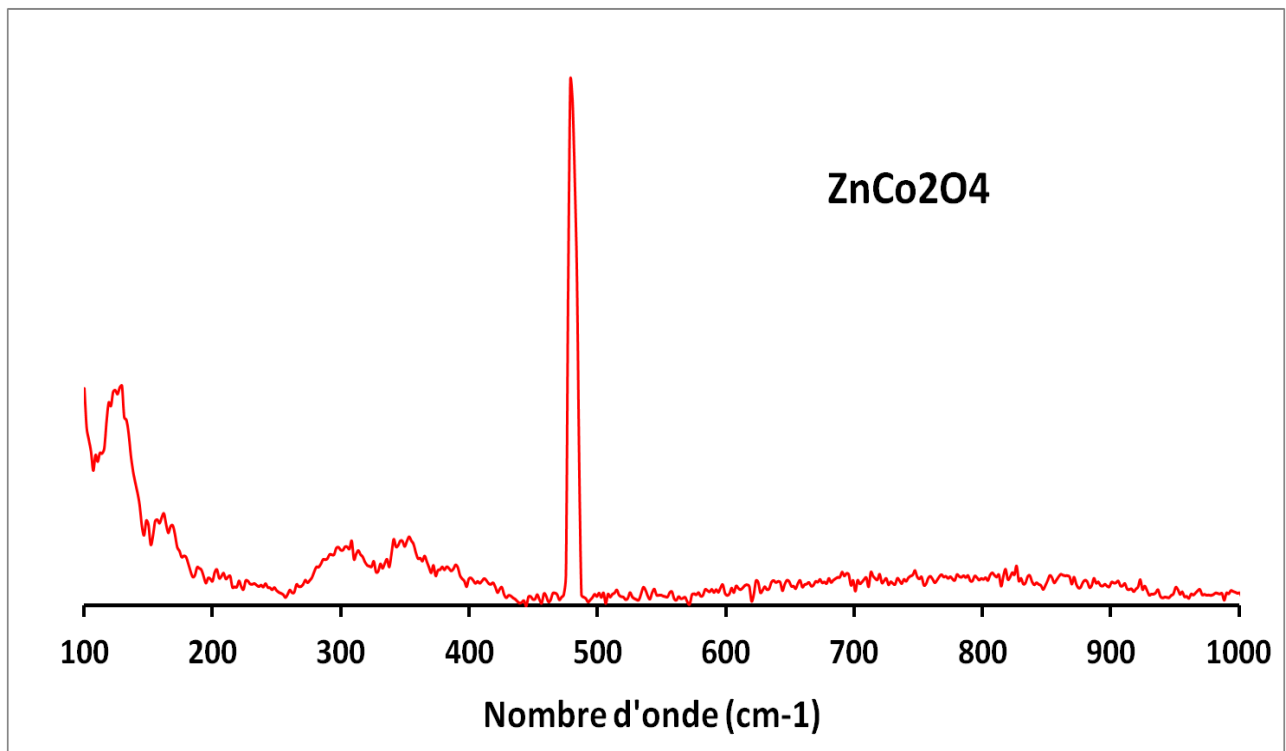


Figure III.35 : Spectre Raman de ZnCo_2O_4

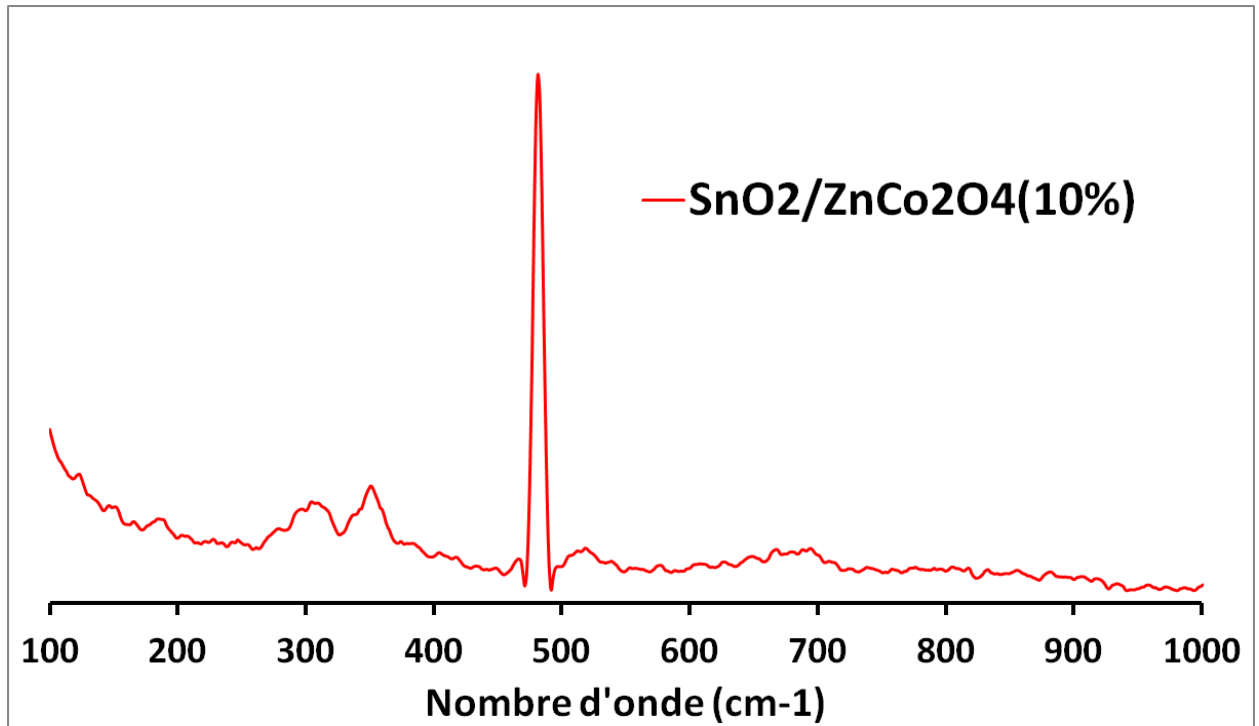


Figure III.36 : Spectre Raman de SnO₂/ZnCo₂O₄(10%) calciné à 450°C

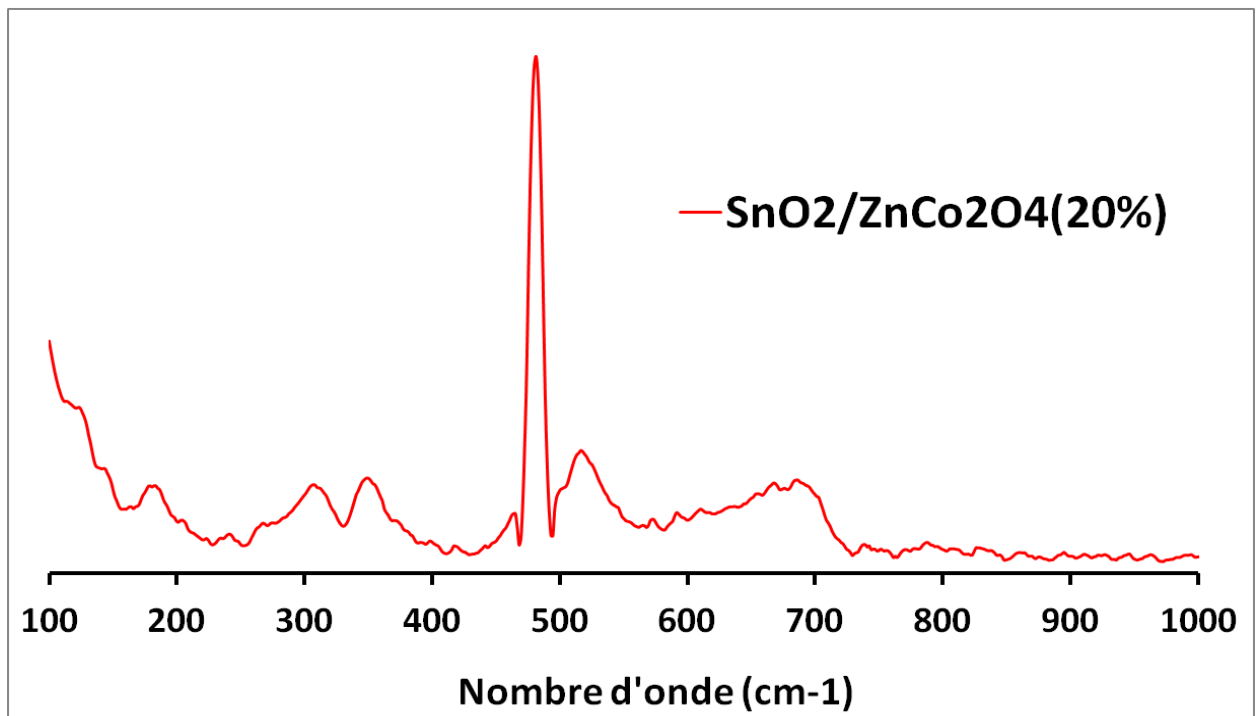


Figure III.37 : Spectre Raman de SnO₂/ZnCo₂O₄(20%) calciné à 450°C

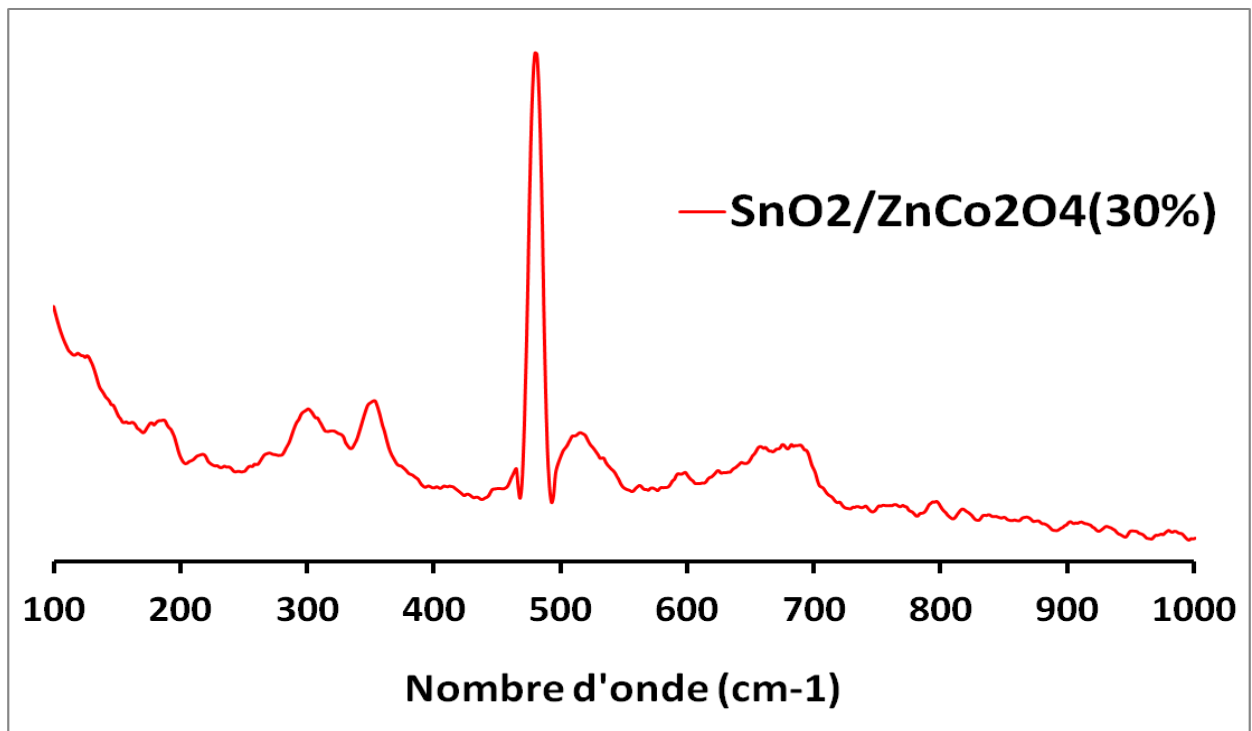


Figure III.38 : Spectre Raman de SnO₂/ZnCo₂O₄(30%) calciné à 450°C

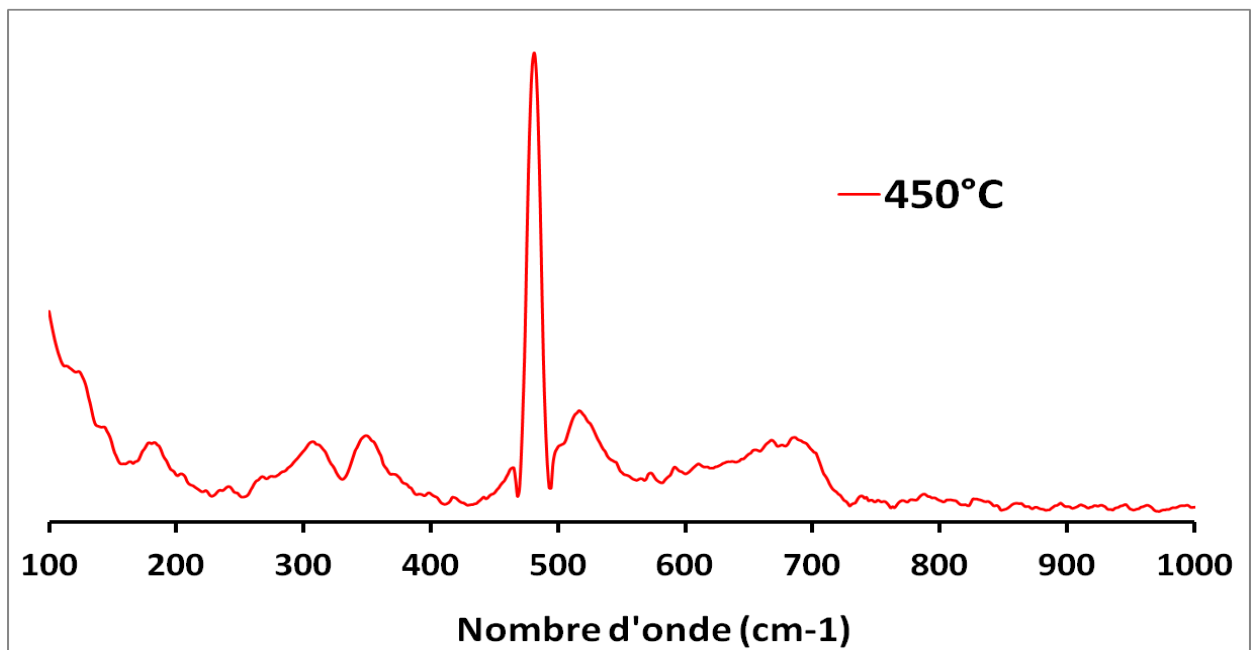


Figure III.39 : Spectre Raman de SnO₂/ZnCo₂O₄ (20%) calciné à 450°C

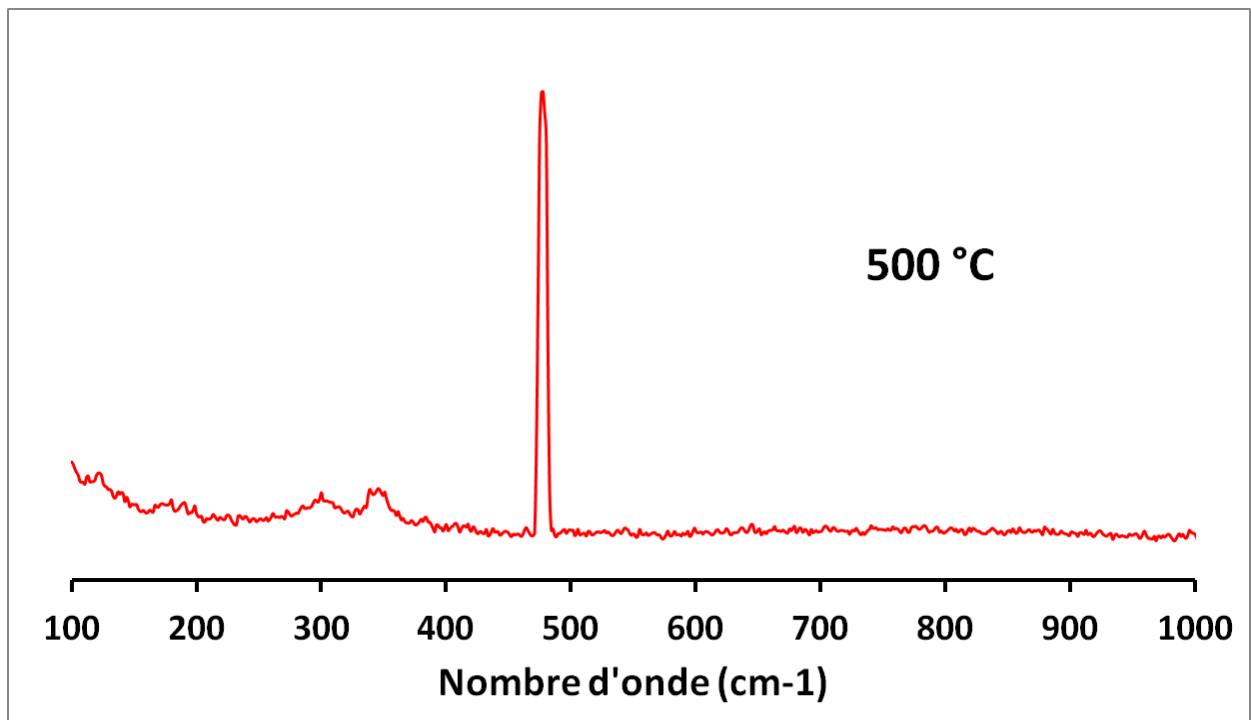
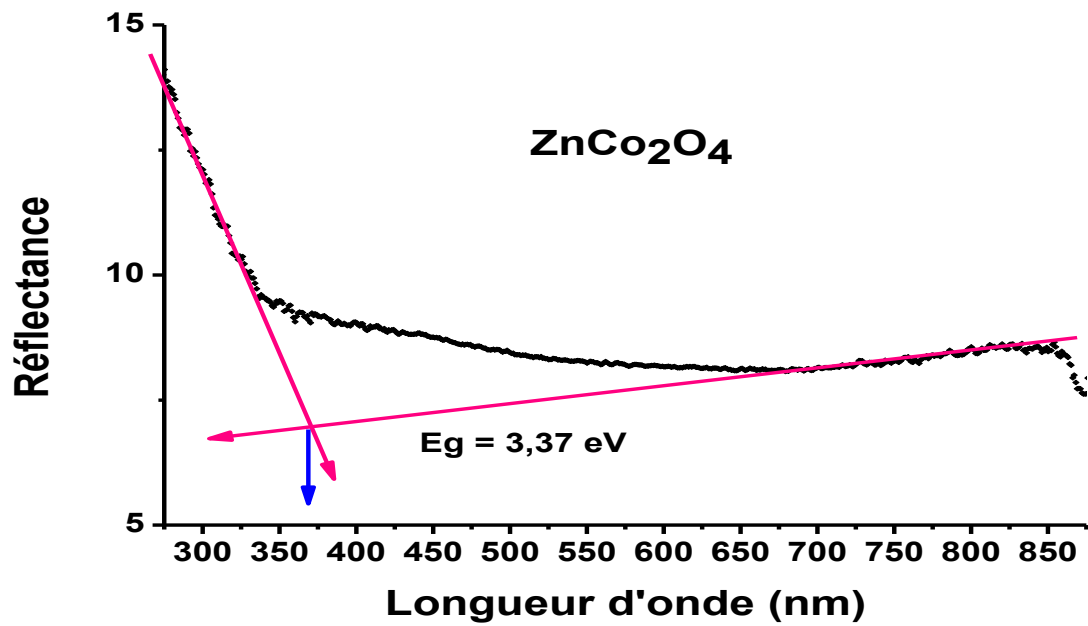
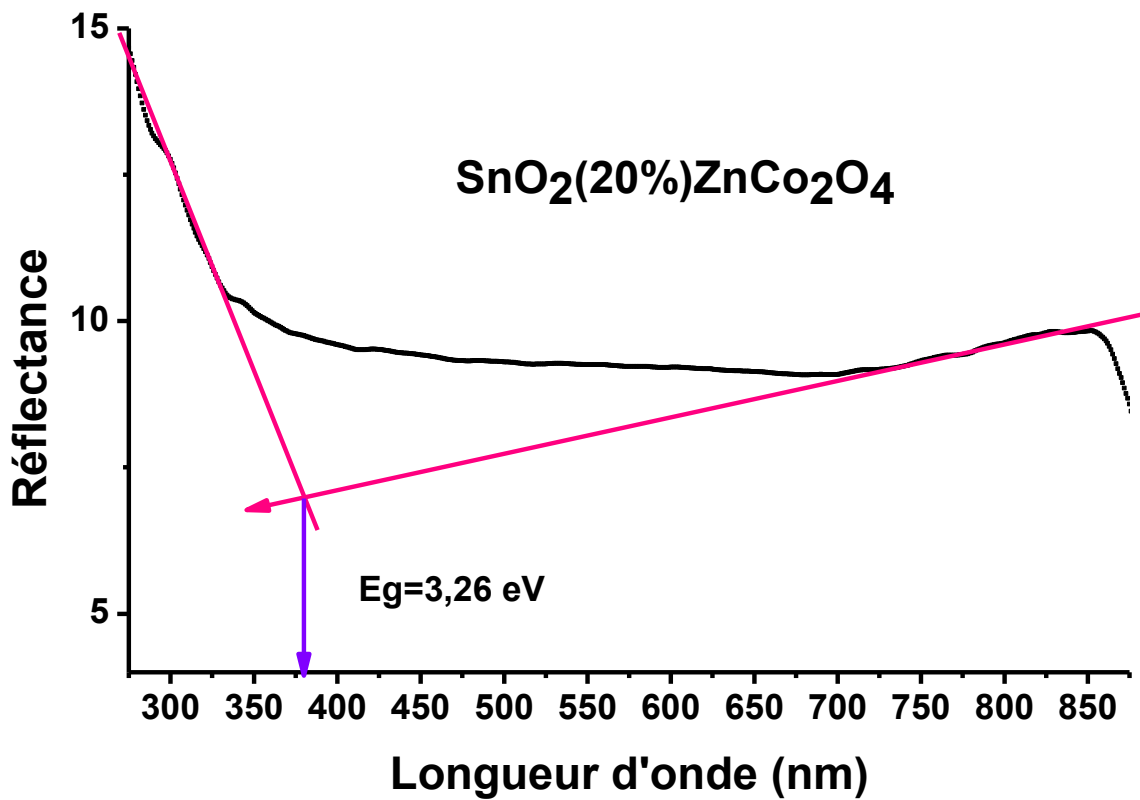


Figure III.40 : Spectre Raman de SnO₂/ZnCo₂O₄ (20%) calciné à 500°C

III.2.6. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

La modification de la structure de ZnCo₂O₄ et la variation de ses propriétés optiques suite à l'incorporation du dioxyde d'étain ont été suivies par spectroscopie d'absorption UV/Vis. Les poudres de ZnCo₂O₄ et SnO₂(20%)/ZnCo₂O₄ préparés dans les mêmes conditions et calcinés à 450°C. Les spectres de réflectance obtenus sont représentés sur les figures III.41 et 42.

A partir de ces spectres, il a été possible d'estimer les énergies de bande interdite des deux matériaux et qui ont été respectivement 3,37 et 3,26 eV. Cette réduction de l'énergie de bande interdite après insertion du dioxyde d'étain dans le matériau nanocomposite peut être considérée comme une amélioration des propriétés optiques du matériau vis-à-vis son comportement photocatalytique, du moment que la réduction de la largeur de la bande interdite d'un matériau facilite son excitation.

Figure III.41 : Spectre UV-Visible de ZnCo_2O_4 Figure III.42 : Spectre UV-Visible de $\text{SnO}_2(20\%)\text{ZnCo}_2\text{O}_4$

III.3. Matériels et méthodes analytiques

III.3.1. Description du réacteur photocatalytique

Le montage du réacteur photocatalytique utilisé pour l'ensemble des expériences de dégradation en phase aqueuse du colorant est représenté sur la figure III.43



Figure III.43 : Montage du dispositif de dégradation

Ce montage est composé d'une source lumineuse (Lampe visible de type LED CONFORT C35-E14, 40W) placée au centre et entourée d'un ensemble de tube à essai contenant les solutions à traiter. L'ensemble est placé dans un cristallisateur contenant de l'eau pour refroidissement. L'agitation thermique est assurée par un agitateur magnétique placé au dessous du cristallisateur.

III.3.2. Source d'irradiation

La source d'irradiation visible est constituée d'une lampe de type LED TAILED C35 E14 220-240 FROSTED de 40 Watts. Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum à 620 nm. Dans une jaquette de 2,5cm de diamètre intérieur thermostatée par une circulation d'eau est placée la lampe. La circulation d'eau permet d'absorber le rayonnement infrarouge émis par la lampe tout en permettant d'éviter l'échauffement de la solution. Le verre Pyrex ne laisse passer que des radiations de longueur d'onde supérieures

à 380 nm. Ainsi, la photolyse directe des polluants est limitée et les radiations incidentes sont absorbées principalement par le semi-conducteur. La réaction de dégradation photocatalytique est alors prédominante.

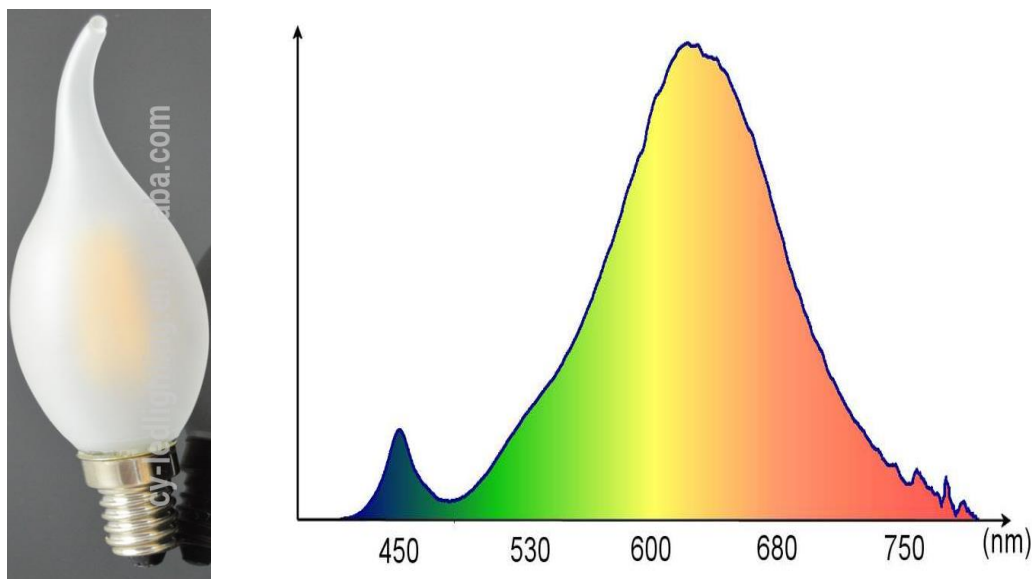


Figure III.44 : Spectre d'émission de la lampe utilisée.

III.3.3. Colorant : Rouge Congo

Le rouge Congo est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Le rouge Congo est à la fois un colorant organique – qui n'est plus beaucoup utilisé, en raison de sa toxicité – et un indicateur de pH. Il est aussi utilisé comme colorant histologique pour le diagnostic de certitude de l'amyloïdose hépatique.

a/ Indicateur de pH

Couleurs du rouge Congo	Forme acide Bleu	Zone de virage $3,0 \leq \text{pH} \leq 5,2$	Forme basique Rouge
-------------------------	---------------------	---	------------------------

b/ Origine du nom

Ce colorant a reçu son nom en hommage à l'exploration du fleuve Congo par Stanley l'année de sa découverte

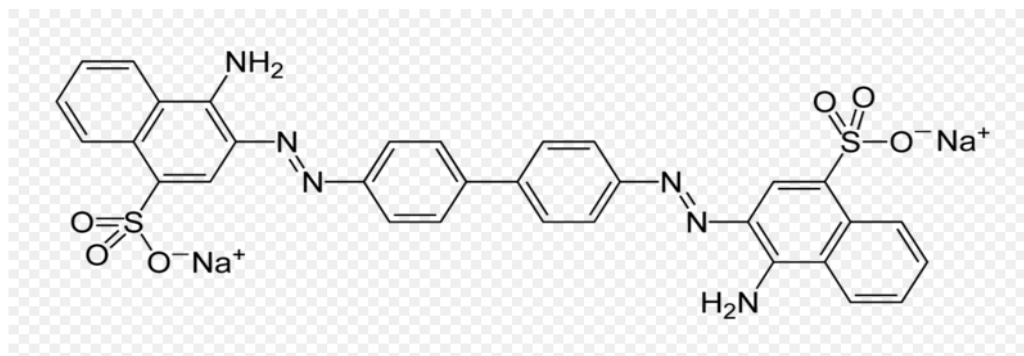


Figure III.45 : Structure du Rouge Congo

Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Colorants directs
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation chimique	acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol
λ_{max}	502 nm
T° de fusion	360°C
Solubilité	25 g·L ⁻¹ dans l'eau à 20 °C

Tableau III.3 : Propriétés de Rouge Congo

III.3.4. Méthode d'analyse : Spectrophotométrie UV/Visible

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées au niveau du laboratoire de génie physique à l'aide d'un spectrophotomètre type Shimadzu 1650 UV/Visible.

III.3.4.1. Activité photocatalytique

L'activité photocatalytique des différents photocatalyseurs a été évaluée en mesurant la dégradation du colorant organique rouge Congo (RC) qui a été utilisé comme molécule modèle représentative d'un polluant organique de l'eau. Une solution colorée avec une concentration de $2,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a été préparée en dissolvant RC dans de l'eau ultra pure. Les mesures de la dégradation photocatalytique du polluant sous irradiation par la lumière visible ont été réalisées à l'aide d'une installation artisanale. Six réacteurs

discontinus (10 ml chacun) ont été placés à égale distance d'une lampe LED TAILED C35 E14 220-240 FROSTED de 40 Watts et constamment homogénéisés en utilisant une agitation magnétique vigoureuse. Tous les réacteurs ont été fermés hermétiquement pour éviter l'évaporation et une chemise d'eau circulante a été utilisée pour refroidir les réacteurs discontinus. Le pH des suspensions a été ajusté à 6.5, alors que la température a été elle aussi maintenue constante et égale à 25 ° C.

III.3.4.2. Evaluation de l'activité des matériaux

L'étude de l'activité photocatalytique des différents échantillons photocatalyseurs avec différents taux d'incorporation du dioxyde d'étain et différentes températures de calcination, a été réalisée vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du colorant rouge Congo (CR) très utilisé dans le domaine de l'industrie textile. Le choix de ce colorant est justifié par le fait qu'il est connu d'être facilement dégradé par l'action photocatalytique afin de bien choisir le photocatalyseur idéal. Pour que notre étude soit plus fiable, nous avons mené la dégradation photocatalytique avec deux concentrations initiales du colorant à savoir ; 20 mg/L et 35 mg/L.

Les spectres d'absorption du colorant que présentent les figures III.45 et 46 confirment que l'ensemble des matériaux présentent une certaine activité photocatalytique. Cette activité qui sans doute a été influencée par le taux d'incorporation du dioxyde d'étain dans le matériau nanocomposite. Comme illustré sur les deux figures, le meilleur rendement de conversion du colorant RC a été obtenu avec le matériau SnO₂ (20%)/ZnCo₂O₄.

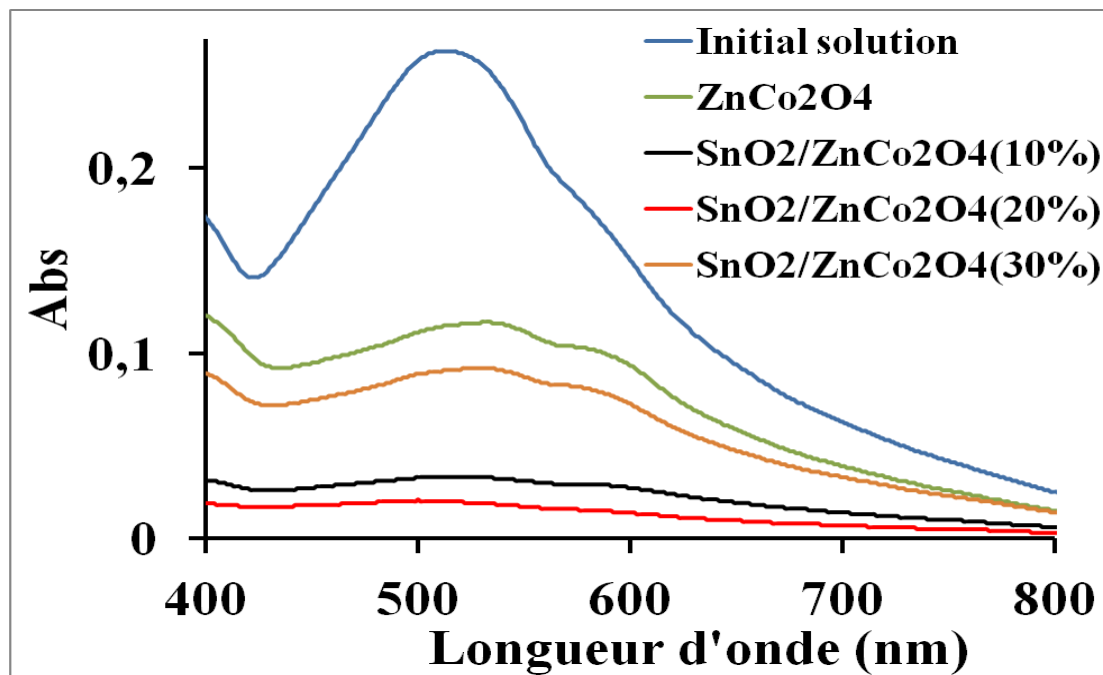


Figure III.46 : Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux [CR]=20mg/L

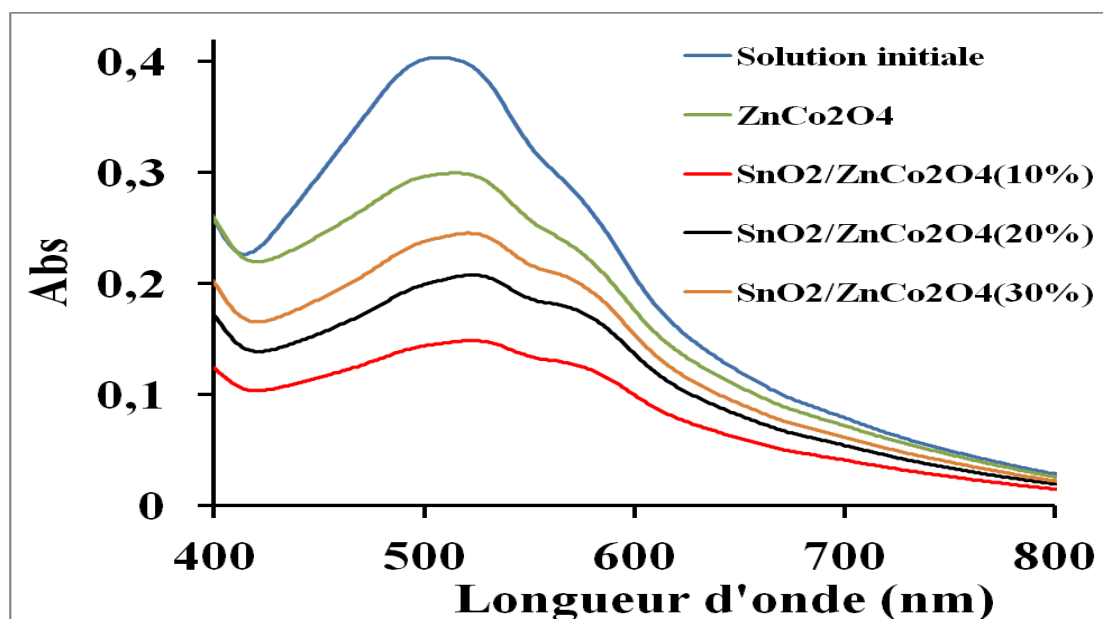


Figure III.47 : Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux [CR]=35mg/L

III.3.4.3. Effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique

Il a été souvent considéré que la température de traitement thermique des nanomatériaux est très déterminante puisqu'elle influe de façon directe sur leur cristallinité et par conséquent sur la taille des cristallites, donc il était évident d'étudier son influence sur l'activité photocatalytique du matériau ayant présenté la meilleure activité. Il est à noter que, ce matériaux a été calcinée à trois température ; 400, 450 et 500°C. Les résultats de l'activité photocatalytique de ces trois matériaux vis-à-vis du colorant rouge Congo au deux concentrations 20mg/L et 35mg/L sont représentés sur les figures III.47 et 48 Ces résultats montrent clairement le matériau traité thermiquement à 450°C présente la meilleure performance photocatalytique avec des rendements plus ou moins différent à cause de la concentration du colorant et son influence sur le déroulement du phénomène photocatalytique.

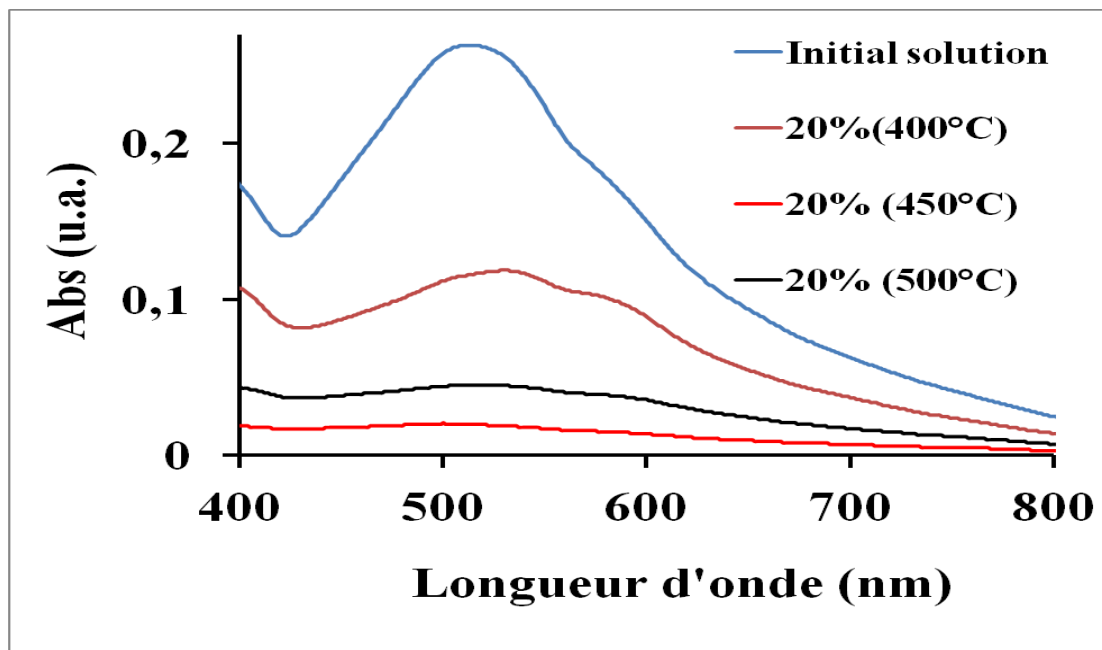


Figure III.48 : Effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique du $\text{SnO}_2(20\%)\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ [CR]=20mg/L

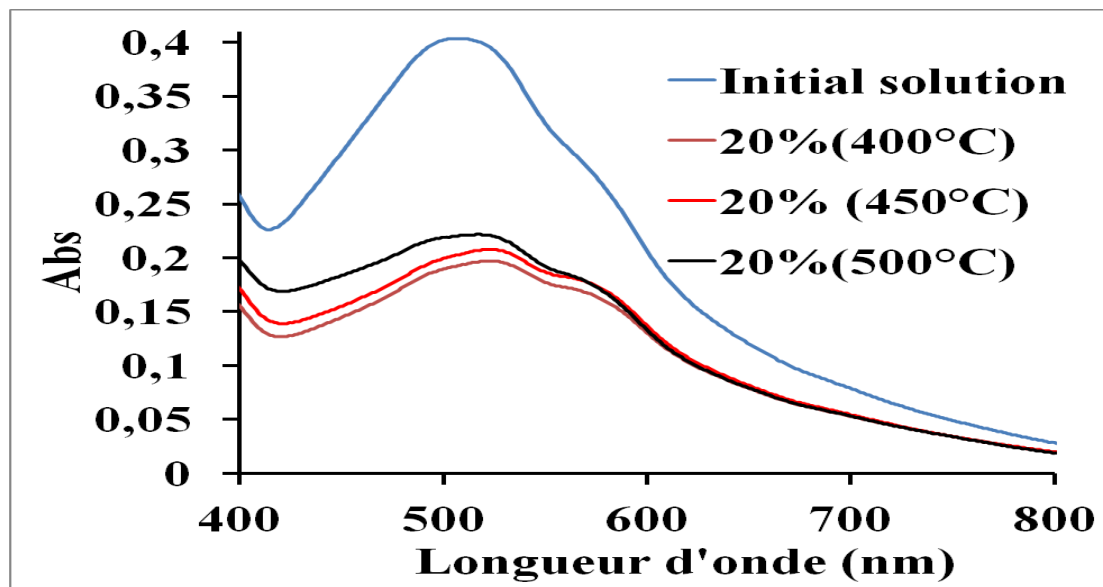
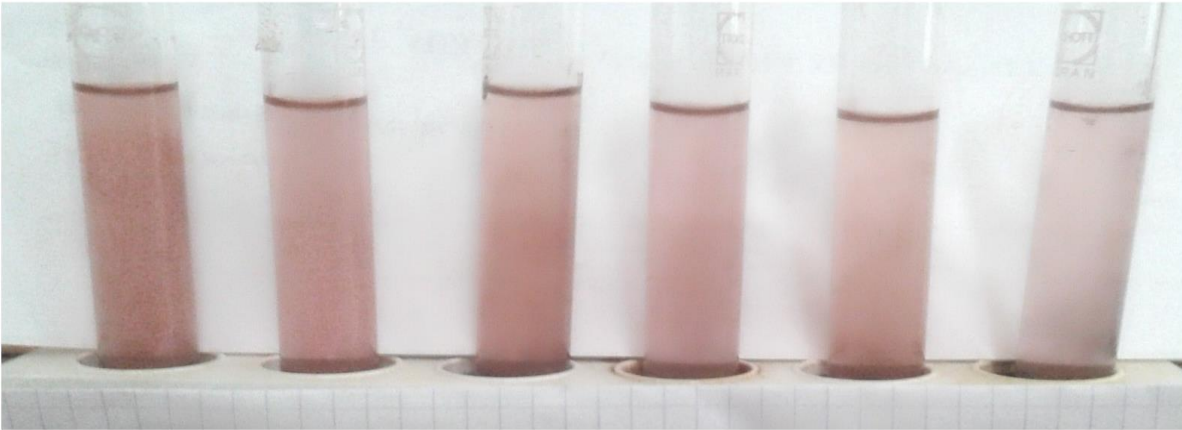


Figure III.49 : Effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique du $\text{SnO}_2(20\%)\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ [CR]=35mg/L

III.3.4.4. Etude cinétique de la dégradation sur $\text{SnO}_2(20\%)\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ calciné à 450°C

a/ Solution initiale (20 mg/L en colorant)

La dégradation du colorant RC a été examinée par des spectres d'absorbance UV-visible sur la surface du photocatalyseur $\text{SnO}_2(20\%)\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ nanoparticules sous illumination visible est les résultats sont présentés sur la figure III.50 Les spectres de cette figure montrent qu'avec l'augmentation du temps d'exposition aux rayonnement lumineux (0-6 heures), l'absorbance du colorant CR diminue, ce qui indique une réduction / décomposition du colorant par rapport aux nanocristaux de $\text{SnO}_2(20\%)\text{ZnCo}_2\text{O}_4$. Après 6 heures de temps d'exposition, l'absorbance du colorant CR diminue à environ 95%, ce qui suggère une dégradation presque complète et efficace.



Sens de dégradation



Figure III.50 : Evolution de la décoloration en fonction du temps

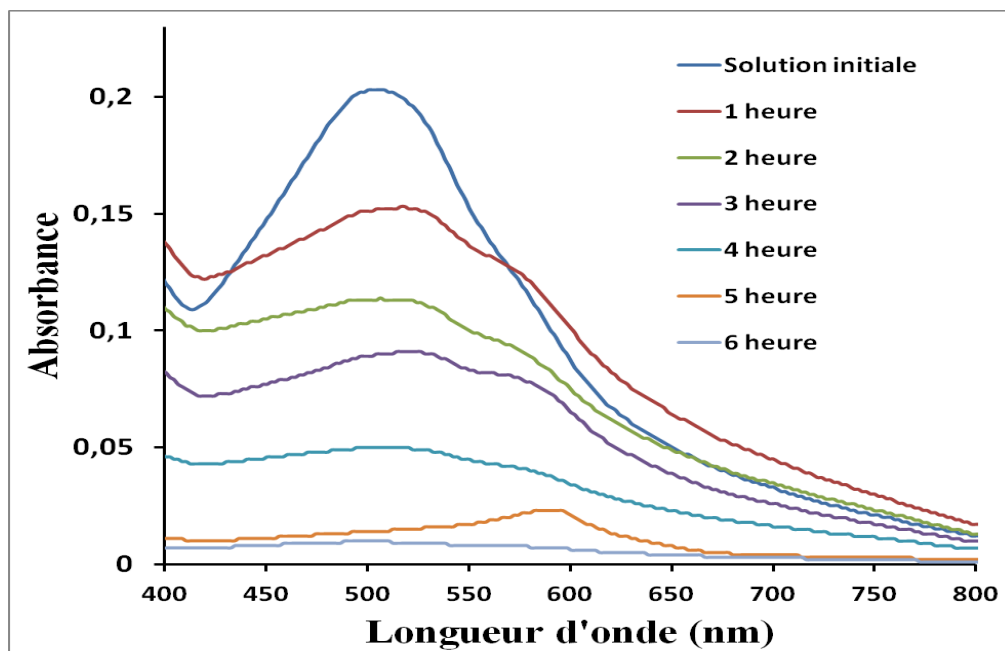


Figure III.51 : Etude cinétique de la dégradation photocatalytique [CR]=20mg/L

b/ Solution initiale (35 mg/L en colorant)

Le même travail, c'est-à-dire réaliser la dégradation photocatalytique du colorant rouge Congo sous rayonnement avec $\text{SnO}_2(20\%)/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ calciné à 450°C sous les mêmes conditions de température et de pH mais avec une autre concentration initiale de la solution colorée (35mg/L). Comme présentés sur la figure III.51 les spectres montrent clairement le matériau en question présente une activité photocatalytique relativement faible à celle qu'il avait à 20 mg/L en colorant. Ceci peut être justifié par l'encombrement en molécule organiques présentent dans la suspension (les molécules du colorant et celles issues de sa dégradation), du fait que le contact ou le recouvrement de la surface n'est pas identique d'une concentration à une autre.

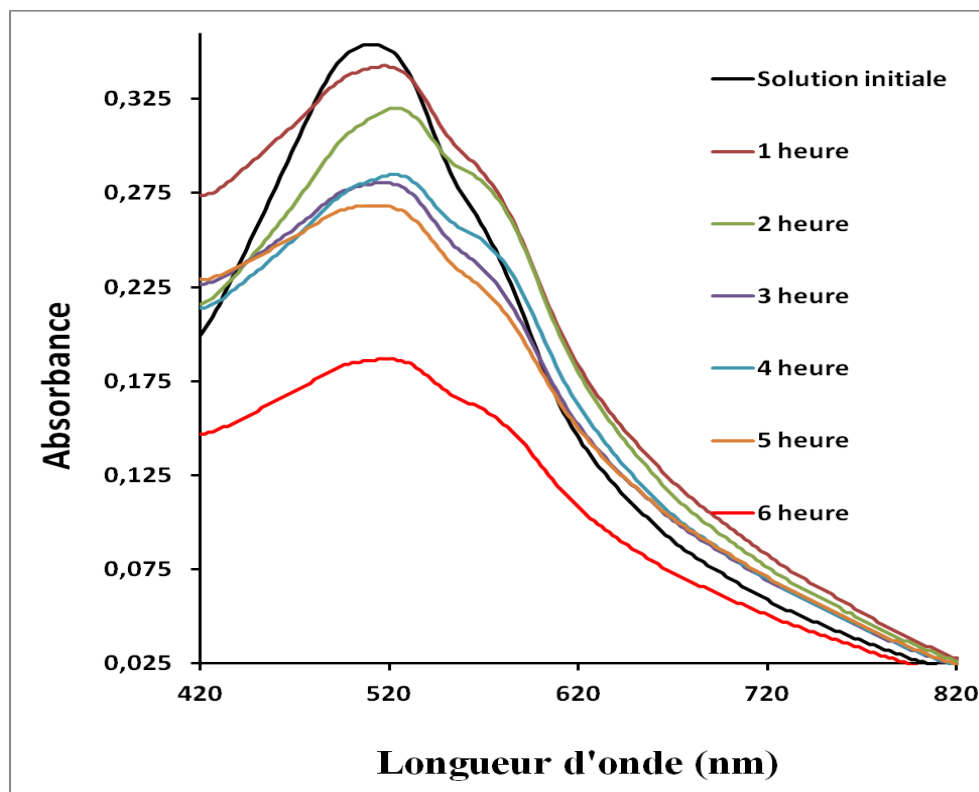


Figure III.51 : Etude cinétique de la dégradation photocatalytique [CR]=35mg/L

Références bibliographiques

- [1] Youqi Zhu, Chuanbao Cao, Junting Zhang and Xingyan Xu, Two-dimensional ultrathin ZnCo_2O_4 nanosheets : general formation and lithium storage application, Journal of Materials Chemistry A, *J. Mater. Chem. A*, 2015,3, 9556-9564
- [2] Ashok D. Bhagwat, Sachin S. Sawant, Balaprasad G. Ankamwar, Chandrashekhar M. Mahajan, Synthesis of Nanostructured Tin Oxide (SnO_2) Powders and Thin Films by Sol-Gel Method, *J. NANO- ELECTRON. PHYS.*7,04037(2015).
- [3] Azam A, Ahmed AS, Oves M, Khan MS, Memic A, Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and -negative bacterial strains, *Int J Nanomedicine* (2012), 7: 3527–3535.
- [4] G. Bergeret, P. Gallezot, in: G. Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp (eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis (Wiley-VCH, Weinheim, 1997), p. 439.
- [5] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, *Thin Solid Films*,366 (2000) 107.
- [6] W. Yang, Z. Zhu, J. Shi, B. Zhao, Z. Chen, Y. Wu, *Powder Technology*, 311 (2017) 206–212.
- [7] Quentin PICARD, Biomatériaux hybrides : Tissu de fibres de carbone / Phosphates de calcium Synthèse, Caractérisation et Biocompatibilité, Thèse de Doctorat, 2015.
- [8] 2727 (a) G. N. Kustova, E. B. Burgina, G. G. Volkova, T.M. Yurieva and L. M. Plyasova, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 158, 293; (b) X. H. Wei, D. H. Chen and W. J. Tang, *Mater. Chem. Phys.*, 2007, 103, 54; (c) N. A. M. Barakat, M. S. Khil, F. A. Sheikh and H. Y. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 12225.
- [9] Sébastien REYMOND-LARUINAZ, Biomolécules et systèmes nanostructurés : Caractérisation par spectrométrie Raman exaltée de surface (SERS), 2014.
- [10] Julien, C.M.; Gendron, F.; Amdouni, A.; Massot, M. Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries. VI: Ordered Spinels. *Mater. Sci. Eng. B*. **2006**, 130, 41–48
- [11] amanta, K.; Bhattacharya, P.; Katiyar, R.S. Raman scattering studies in dilute magnetic semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 245213.
- [12] Shirai, H.; Morioka, Y.; Nakagawa, I. Infrared and Raman spectra and lattice vibrations of some oxide spinels. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1982**, 51, 592–597.

[13] Juan Pablo Morán-Lázaro , Florentino López-Urías , Emilio Muñoz-Sandoval , Oscar Blanco-Alonso , Marciano Sanchez-Tizapa, Alejandra Carreon-Alvarez, Héctor Guillén-Bonilla, María de la Luz Olvera-Amador , Alex Guillén-Bonilla and Verónica María Rodríguez-Betancourt, Synthesis, Characterization, and Sensor Applications of Spinel ZnCo₂O₄ Nanoparticles.



Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude concerne la synthèse et la caractérisation de matériaux mixtes à base d'oxydes semiconducteurs.

Selon la littérature, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cobalt (II, III) et le dioxyde d'étain sont des semiconducteurs dont les propriétés photocatalytiques sont très remarquables.

Le choix de la technique de synthèse est souvent derrière l'amélioration des activités photocatalytiques des catalyseurs semi-conducteurs. Dans notre travail nous avons choisi le procédé sol gel pour l'élaboration des matériaux.

Le taux d'incorporation de SnO_2 ainsi que la température de recuit ont modifié de façon significative les propriétés de ZnCo_2O_4 .

De façon générale tous les matériaux ont montré une certaine efficacité photocatalytique pour la dégradation du colorant étudié avec des taux d'élimination plus ou moins différents.

Par comparaison des résultats de la dégradation photocatalytique, une amélioration des propriétés photocatalytique a été enregistrée dans le cas du matériaux ($\text{SnO}_2(20\%)/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$) calciné à 450°C .

ملخص :

قد تم تجميع ودراسة المواد بمركب متناهي في الصغر موضوع قطاع البحوث في السنوات الأخيرة، ليس فقط بسبب الفائدة العلمية الأساسية، ولكن أيضا لخصائص مثيرة للاهتمام بهم من حجم وشكل هذا أن الخصائص الكهربائية ، البصرية ، الحافز ، الحرارية والمغناطيسية. وكان الغرض من هذه الدراسة إلى تسليط الضوء على خصائص بهو توكالاتيتيك من مادة بمركب متناهي في الصغر تتألف من مزيج من cobaltite الزنك وثاني أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2 / \text{ZnCo}_2\text{O}_4$) تم تصنيع مواد المسحوق / SnO_2 ZnCo_2O_4 مع مستويات SnO_2 من 0 و 10 و 20 و 30٪ من خلال طريقة هلام سول وتتميز بتقنيات مختلفة. نتائج حيود الأشعة السينية تكشف عن أن العينات لديها بنية الإسبنيل مكعب. يقلل حجم البلورات للعينات مع زيادة محتوى SnO_2 . أظهرت نتائج الفحص المجهر الإلكتروني أن مورفولوجية المساحيق تختلف من عينة إلى أخرى. تم إجراء تقييم نشاط التحفيز الضوئي في درجة حرارة محيطية على معلق مائي لصبغة عضوية تحت إشعاع مرئي.

Résumé :

La synthèse ainsi que l'étude des matériaux nanocomposites ont fait l'objet de toute une filière de recherches ces dernières années, non seulement en raison de leur intérêt scientifique fondamental, mais aussi pour leurs propriétés intéressantes de taille et de forme telles que les propriétés électriques, optiques, catalytiques, thermiques et magnétiques. Le but de ce travail est de mettre en évidence les propriétés photocatalytiques d'un matériau nanocomposite constitué de la combinaison de la cobaltite de zinc et du dioxyde d'étain ($\text{SnO}_2/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$). Des matériaux $\text{SnO}_2/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ en poudres avec des taux de SnO_2 de 0, 10, 20 et 30% ont été synthétisés par la méthode sol gel et caractérisés par différentes techniques. Les résultats de diffraction des Rayons X révèlent que les échantillons ont une structure cubique spinelle. La taille des cristallites des échantillons de diminue avec l'augmentation de la teneur en SnO_2 . Les résultats de la microscopie électronique à balayage montrent que la morphologie des poudres diffère d'un échantillon à un autre. L'évaluation de l'activité photocatalytique a été menée à température ambiante sur des suspensions aqueuses d'un colorant organique sous rayonnement visible.

Abstract :

The synthesis as well as the study of nanocomposite materials have been the subject of a whole line of research in recent years, not only because of their fundamental scientific interest, but also for their interesting properties of size and shape such as the properties electric, optical, catalytic, thermal and magnetic. The aim of this work is to highlight the photocatalytic properties of a nanocomposite material consisting of the combination of zinc cobaltite and tin dioxide ($\text{SnO}_2 / \text{ZnCo}_2\text{O}_4$). $\text{SnO}_2 / \text{ZnCo}_2\text{O}_4$ powder materials with SnO_2 levels of 0, 10, 20 and 30% were synthesized by the sol gel method and characterized by various techniques. The X-ray diffraction results reveal that the samples have a cubic spinel structure. The crystallite size of the samples decreases with increasing SnO_2 content. The results of the scanning electron microscopy show that the morphology of the powders differs from one sample to another. The evaluation of the photocatalytic activity was carried out at ambient temperature on aqueous suspensions of an organic dye under visible radiation.