

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOD MAMMERI, TIZI OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER
SPECIALITE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE PHYSIQUE

Présentée par :

BOURAHLA Amina

KACI Lilia

Sujet :

*Elaboration d'une hétérojonction ZnO/CeO₂ :
Application en photocatalyse*

Devant le jury d'examen composé de :

M^{me} OUABADI Nadia	MCA	UMMTO	Présidente
M^{me} BOZETINE Hakima	MCA	UMMTO	Rapporteur
M^r MEZIANE Smail	Professeur	UMMTO	CO-Rapporteur
M^{me} AZIRI Sabrina	MCB	UMMTO	Examinatrice
M^{me} ALLAM Djawida	MCB	UMMTO	Examinatrice

Soutenu le : 29/09/2022

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

Nous tenons particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à notre promotrice Madame BOZETINE Hakima, Maître de conférences A pour son immense aide, son soutien, et pour son encadrement continu pour les remarques constructives qu'elle nous a fournies ainsi que pour ses précieux conseils durant toute la période du mémoire.

Nous tenons à remercier, Monsieur S. MEZIANE Professeur à L'Université Mouloud MAMMARI pour nous avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Nous remercions vivement Madame OUABADI Nadia, Maître de conférences A, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Nos remerciements vont également à nos examinatrices Madame SELLAM Djamilia Maître de conférences A et Madame ALLAM Djawida Maître de conférences B d'avoir accepté de faire partie de ce jury de mémoire et pour leurs temps dédiés à l'évaluation de ce travail.

Un grand merci à tous les membres de centre de recherche CETIM, pour leur contribution à la réalisation de ce travail en particulier, Madame BEDJAOUI Nouara pour son aide précieuse.

Nous adressons nos remerciements également à tous les ingénieurs du laboratoire et toutes celles et ceux ayant participé de près ou de loin à la réalisation de notre mémoire de fin d'études.

Enfin, nos vifs remerciements s'adressent à nos petites familles respectives pour leur amour, leur confiance, leurs conseils ainsi que leur soutien inconditionnel qui nous a permis de réaliser les études. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude. C'est grâce à vous que nous avançons .

Liste des Figures

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1: Le blanc de zinc (a) et la zincite (b)

Figure I.2: Représentation schématique de 3 formes cristallographiques de l'oxyde de zinc : (A): rocksalt, (B) : zinc blende, (C) : wurtzite(hexagonal).

Figure I.3: Structure wurtzite de ZnO.

Figure I.4: Structure de bande du ZnO

Figure I.5: Différentes nanostructures de ZnO a) Tetrapodes, b) nano-fils, c) nanorod, d) nanotube, e) nansphère, f) rubans/peigne

Figure I.6: Différents transferts de charge d'un semi-conducteur

Figure I.7: Différents transferts de charge d'une hétérojonction

CHAPITRE II : METHOES DE SYNTHESSES ET DE CARACTERISATION

Figure II.1: Micro-onde de laboratoire

Figure II.2: Spectre d'absorbance UV-Visible du méthyl-orange

Figure II.3: Schéma de diffraction de rayons X sur les plans réticulaires.

Figure II.4: Spectrophotomètre UV-1800 Double beam

Figure II.5: Schéma du montage d'un Microscope électronique à balayage (MEB).

Figure II.6: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier de type IRAffinity-1S.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III.1: Images MEB de ZnO pur (a), ZnO/CeO₂ [3/1] (b), ZnO/CeO₂ [5/1] (c) et ZnO/CeO₂ [7/1](d).

Figure III.2: Diffractogrammes DRX de ZnO pur (a), ZnO/CeO₂ [3/1] (b), ZnO/CeO₂ [5/1] (c) et ZnO/CeO₂ [7/1](d).

Figure III.3: Spectres infrarouge de ZnO et ZnO/CeO₂

Figure III.4: Spectres d'absorption UV- Visible de ZnO pur, ZnO/CeO₂ [3/1], ZnO/CeO₂ [5/1] et ZnO/CeO₂ [7/1]

Figure III.5: Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de MO en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV ($\lambda = 365$ nm) en absence d'un catalyseur

Figure III.6: Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de MO en fonction du temps d'irradiation en présence des photocatalyseur ZnO pur ZnO/CeO₂[3/1],ZnO/CeO₂[5/1]et ZnO/CeO₂[7/1] , $m_{\text{Catalyseur}} = 100$ mg, $V_{\text{Solution}} = 100$ ml

Figure III.7: Dégradation de MO en fonction du temps d'irradiation de la lumière UV ($\lambda = 365$ nm), en absence et en présence des différents photocatalyseurs.

Figure III.8: Cinétique de dégradation de méthyle orange en fonction du temps d'irradiation : Irradiation de méthyle orange en absence du photocatalyseur et en présence de : ZnO pur, ZnO/CeO₂ [3/1], ZnO/CeO₂ [5 /1], ZnO/CeO₂ [7/1].

Figure III.9: Cycles de la photodégradation de MO en présence de 100 mg de ZnO/CeO₂ sous la lumière UV. [MO] = 10 mg/l

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques et chimiques de méthyl-orange.

Tableau III.1 : Constantes de vitesse pour la dégradation de méthyl-orange en absence du catalyseur et en présence de différents catalyseurs.

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	
I.1. L'oxyde de Zinc (ZnO).....	3
I.1.1. Définition	3
I.1.2. Propriétés d'oxyde de zinc	3
I.1.2.a. Propriétés chimiques et catalytiques	3
I.1.2.b. Propriétés structurales et cristallographiques	4
I.1.2.c. Propriétés électronique	5
I.1.2. 3. Propriétés électriques de ZnO	6
I.1.2.4. Propriétés optiques et luminescence	6
I.1.3. Méthodes de synthèses de l'oxyde de zinc	6
I.1.3.a. Méthodes chimiques.....	7
I.1.3.b. Méthodes physiques.....	7
I.1.4. Les nanostructures de ZnO	7
I.1.5. Application de ZnO.....	8
I.2. La photocatalyse	8
I.2.1. Définition	8
I.2.2. Principe de la photocatalyse hétérogène	8
I.2.3. Les étapes de processus photocatalytique	9
I.2.4. Les avantages et les limites de ZnO en photocatalyse	10
I.2.5. Les méthodes adaptées pour améliorer les propriétés photocatalytiques de ZnO	10
I.2.5.a. Système semi-conducteur/semi-conducteur.....	11
I.3. l'oxyde de cérium	11
 Chapitre II : Matériels et méthodes	
II.1. Méthode de synthèse	13
II.1.1. Synthèse par la méthode de micro-onde.....	13
II.1.2. Réactifs utilisé	13
II.1.3. Préparation de ZnO pur	14
II.1.4. Synthèse de ZnO/CeO ₂	15
II.2. Application à la photocatalyse.....	15
II.2.1. Présentation du méthyl-orange (MO).....	15

II.2.2. Préparation des solutions de méthyl-orange	17
II.2.3. Tests photocatalytiques	17
II.2.4. Calcul du rendement de dégradation	18
II .3. Méthodes de caractérisation	18
II.3.1. Diffraction de rayon X(DRX)	18
II.3.2. Spectrophotométrie UV-Visible	19
II.3.3. La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM)	20
II.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	21

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation des matériaux	23
III.1.1. La caractérisation MEB	23
III.1.2.la caractérisation rayon X	24
III.1.3. Caractérisation Infrarouge	24
III.1.4. Caractérisation UV-Visible	26
III.2.Tests photocatalytiques	27
III.2.1. Dégradation de MO	27
III.2.2. Cinétique de dégradation.....	29
III.3. Stabilité et régénération	31
Conclusion générale	32

Références bibliographiques

Introduction Générale

De nos jours, la pollution de l'eau est devenue une préoccupation majeure dans le monde en raison de l'augmentation de la pollution et des activités industrielles, par exemple le rejet des effluents de colorants organiques toxiques de l'industrie du textile, du papier et de l'industrie pharmaceutique dans le milieu aquatique se fait sans passer par un système de traitement.

Le traitement efficace des eaux usées a suscité un grand intérêt par les chercheurs du monde entier afin d'économiser l'eau, de la recycler l'eau et de la réutiliser. Idéalement, le processus de traitement des eaux usées devrait être rentable et faisable pour les applications à grande échelle. La photocatalyse fait partie de ces processus car elle permet une oxydation complète de la plupart des polluants organiques.

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée qui nécessite l'utilisation d'un photocatalyseur. Les oxydes métalliques semi-conducteurs se sont révélés être de bons candidats et parmi les nombreux oxydes métalliques étudiés au cours de ces dix dernières années, on trouve l'oxyde de zinc (ZnO). Il est l'un des matériaux qui offre beaucoup d'avantages grâce à ses propriétés physiques et chimiques très intéressantes, nous pouvons citer son large gap direct 3.37 eV à la température ambiante, sa biocompatibilité, sa non toxicité et sa facilité de préparation. Cependant, la recombinaison des porteurs de charges peut diminuer significativement ces performances photocatalytiques.

Les efforts pour améliorer les propriétés photocatalytiques de ZnO sont basés sur l'amélioration de la séparation des charges (électrons-trous). Parmi les stratégies adaptées, la formation des hétérojonctions, le dopage avec les éléments métalliques et l'hybridation avec les nanomatériaux de carbone.

La construction d'hétérojonctions à base de semi-conducteurs est une approche émergente pour améliorer la dynamique des porteurs de charge des photocatalyseurs. Jusqu'à ce jour, plusieurs hétérojonctions à base d'oxyde métallique ont été préparées telles que ZnO/SiO₂, ZnO/Cu₂O, CeO₂/TiO₂, TiO₂/SiO₂.

Dans notre étude, on a élaboré des hétérojonctions d'oxydes de zinc et de cérium (ZnO/CeO₂) par la méthode micro-onde. L'activité photocatalytique de ces hétérojonctions a été évaluée par la photodégradation du méthyle orange (MO) sous la lumière UV.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres:

Le premier chapitre est dédié à une étude bibliographique incluant un rappel théorique concernant les différentes propriétés de l'oxyde de zinc, la photocatalyse, les hétérojonctions et l'oxyde de cérium.

Le deuxième chapitre est organisé en deux parties, la première est une description de la méthode d'élaboration des différents photocatalyseurs ainsi que la description de la méthode de réalisation des tests photocatalytiques. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous décrirons les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques et structurales comme la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-VIS et IR,

Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation des différents résultats obtenus lors des caractérisations des nanopoudres de ZnO pur et ZnO/CeO₂ et les tests photocatalytiques.

Enfin ce manuscrit est terminé par une conclusion générale regroupant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I: Partie bibliographique

I.1. Généralités sur L'oxyde de Zinc (ZnO)

I.1.1. Définition

L'oxyde de zinc est un composé binaire inorganique de formule chimique «ZnO». Il se présente généralement sous forme de poudre inodore, de couleur blanche, insoluble dans l'eau appelée « blanc de zinc ». Dans la nature est connu sous le nom de zincite. C'est un matériau non toxique, très abondant dans la nature, il est largement utilisé comme additif dans de nombreux matériaux comme les plastiques les céramiques, le verre et les aliments.

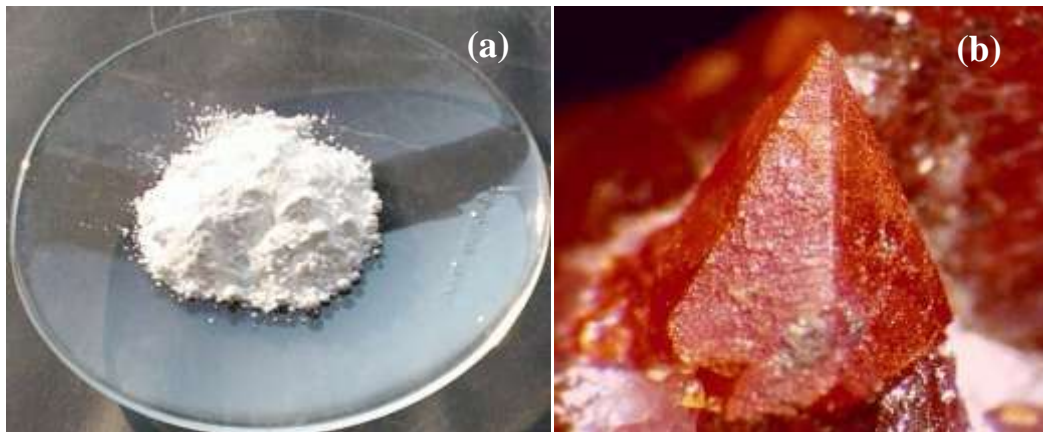


Figure I.1: Le blanc de zinc (a) et la zincite (b)

I.1.2. Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est l'un des matériaux qui offre beaucoup d'avantages grâce à ses propriétés physiques et chimiques très intéressantes.

I.1.2.a. Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc est un pigment blanc stable dont la stabilité est due aux interactions électrostatiques répulsives issues de son caractère ionique [1]. Le ZnO est un oxyde amphotère, c'est à dire soluble dans les solutions acides (sous forme Zn^{2+}) et basiques (sous forme d'anions zincates $Zn(OH)^{2-}$). Il est légèrement soluble dans l'eau pure, non soluble dans l'alcool, mais très soluble dans la plupart des acides et des alcalins. L'efficacité catalytique de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels) [2].

I.1.2.b. Propriétés structurales et cristallographiques

➤ Structure cristalline

L'oxyde de zinc existe sous trois différentes formes cristallines: la structure cubique instable (Blende) qui apparaît sous des pressions élevées (environ 9 GPa) , la structure Rocksalt sous pression hydrostatique (10-15 GPa), et la structure hexagonale de type Wurtzite (phase B4), qui est la phase la plus stable thermodynamiquement à température ambiante.

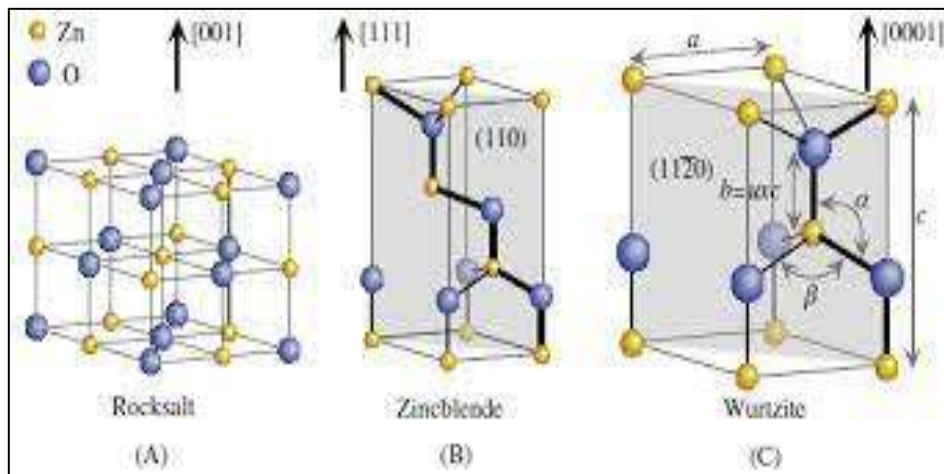


Figure I.2: Représentation schématique de 3 formes cristallographiques de l'oxyde de zinc : (A) :rocksalt ,(B) :zinc blende,(C) :wurtzite(hexagonal).

➤ Structure Wurtzite de ZnO

La structure hexagonale (de type Wurtzite) (Figure I.3), appartient au groupe d'espace $P63mc$. La superposition des plans de Zn et O alternés, forment des tétraèdres dont chacun peut se partager soit avec un sommet, un coté ou une face d'un autre tétraèdre. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp^3 , cependant la liaison Zn-O possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. La stabilité de la structure wurtzite dépend du rayon ionique de l'anion et de celui de cation.

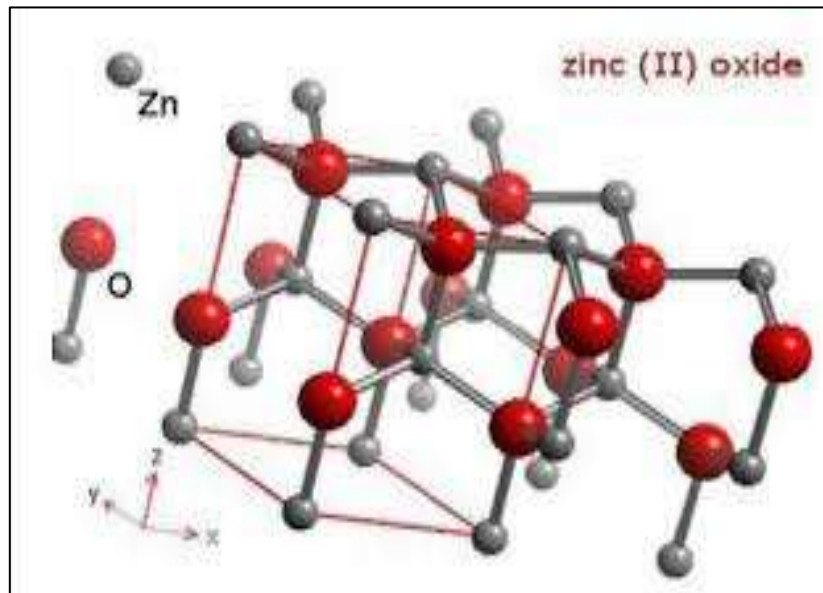
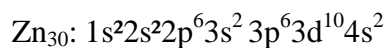
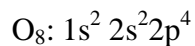


Figure I.3: Structure würtzite de ZnO .

I.1.2.c. Propriétés électroniques

On rappelle que les structures électroniques de l'oxygène et de zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du ZnO. La figure I.4 montre l'existence d'une bande vide d'états située entre 0 et 3,3 eV correspondant à la bande interdite du ZnO appelée énergie de gap, cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction (l'écart d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction). La figure montre également que la position du minimum de la bande de conduction et celle du maximum de la bande de valence se trouvent dans le même axe Γ de la zone de Brillouin où $k = 0$, Ce qui fait de ZnO un semi-conducteur à gap direct (qui peut émettre de la lumière) [2,3].

Lorsqu'un semi-conducteur absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un trou dans la bande de valence et un électron libre dans la bande de conduction. L'interaction coulombienne entre l'électron libre et le trou est appelée exciton. L'énergie de liaison de l'exciton de ZnO égale à 60 meV.

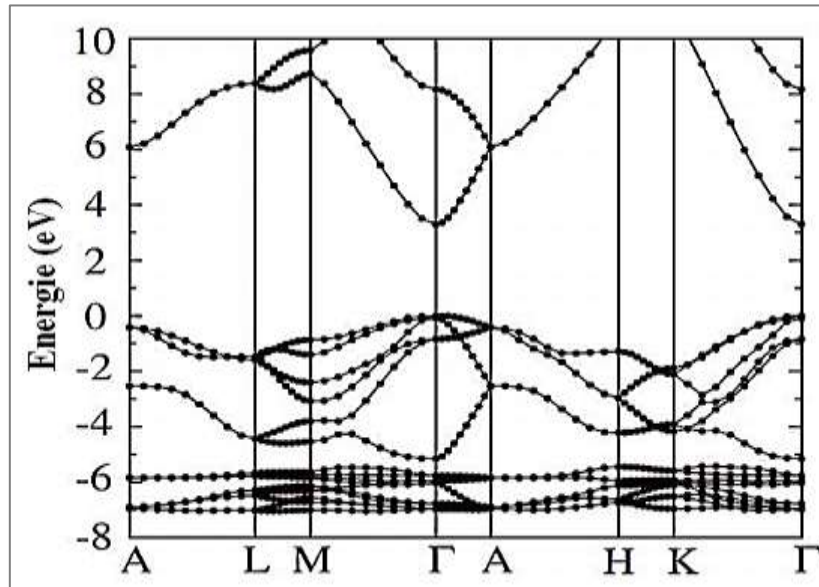


Figure I.4: Structure de bande du ZnO [4]

I.1.2.d. Propriétés électriques de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur transparent de la famille II-VI faisant partie des oxydes transparents conducteurs (TCO), avec une conductivité naturelle de type n. Cette conductivité est due à la présence d'atomes de zinc interstitiels. Afin d'augmenter la conductivité des couches de ZnO, celles-ci peuvent être dopées. Le dopage peut être de type n ou de type p [5]. L'oxyde de zinc de type p est difficile à obtenir, il a été récemment préparé à l'aide des méthodes physiques.

I.1.2.e. Propriétés optiques et luminescence

L'interaction lumière-matière peut expliquer d'une manière significative les propriétés optiques d'un matériau [6].

L'oxyde de zinc possède de très bonnes propriétés optiques. Ces dernières ont été étudiées par plusieurs techniques. Elles concernent l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion optique, la photoluminescence et le gap optique [7]. Ces propriétés sont caractérisées par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (Absorbance ou facteur d'absorption).

I.1.3. Méthodes de synthèses de l'oxyde de zinc

Diverses méthodes sont utilisées pour la synthèse de l'oxyde de zinc. Ces méthodes peuvent être divisées en deux types : méthodes chimiques et physiques.

I.1.3.a. Méthodes chimiques

La synthèse chimique est divisée en synthèse en phase gazeuse et synthèse en phase liquide. La synthèse en phase gazeuse comprend des méthodes de condensation de gaz inerte et la méthode de pyrolyse [8] et la synthèse en phase liquide comprend le sol-gel [9], la synthèse hydrothermale, la précipitation, la co-précipitation [10], et la méthode des microémulsions eau-huile.

I.1.3.b. Méthodes physiques

La synthèse physique comprend : le dépôt physique en phase vapeur, l'ablation laser [11], le dépôt par pulvérisation cathodique, la méthode de pyrolyse par jet ...etc. Ces méthodes nécessitent l'emploi de haute température et des dispositifs souvent coûteux et compliqués.

I.1.4. Les nanostructures de ZnO

Le ZnO constitue probablement la famille de nanostructures la plus riche de tous les matériaux. Il existe un grand nombre de nanostructures de ZnO comme les nanorods, nanofils, les nanotubes, nanotetrapodes, les nanosphères.....etc. Quelques exemples sont présentés sur la figure I.5.

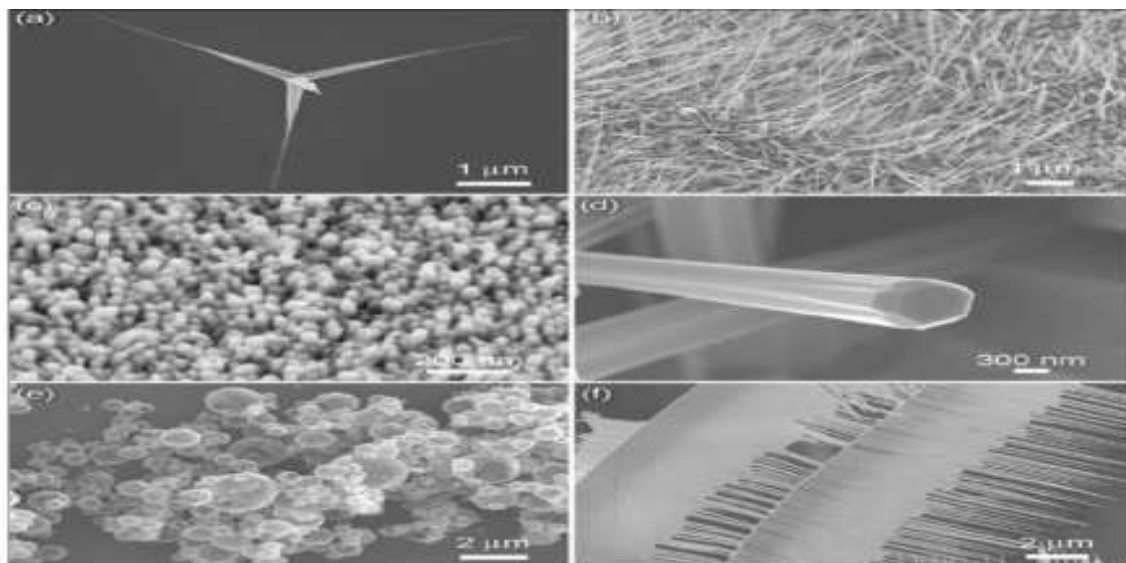


Figure I.5: Différentes nanostructures de ZnO a) Tetrapodes, b) nano-fils, c) nanorod, d) nanotube, e) nanosphère, f) rubans/peigne [12]

I.1.5. Application de ZnO

L'oxyde de zinc est largement exploité pour ses propriétés catalytiques, électriques, et piézoélectriques. L'oxyde de zinc joue un rôle important dans une très large gamme d'applications. En couches minces, le ZnO peut être utilisé comme détecteur de pression, détecteur de gaz et cellules solaires ou de photopiles [13]. Les propriétés optiques de ZnO en couches minces sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de photodétecteur ultraviolet et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV [14,15]. Ses propriétés piézo-électriques peuvent être utilisées pour les détecteurs mécaniques, dans des dispositifs à onde acoustique, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres.

L'oxyde de zinc est aussi utilisé comme capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [5] et comme photocatalyseur. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle d'un catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène et la synthèse du peroxyde d'hydrogène [16].

I.2. La photocatalyse

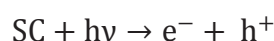
I.2.1. Définition

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.

La photocatalyse est souvent employée pour minéraliser totalement de nombreux composés organiques en phase liquide ou gazeuse. Elle peut être utilisée dans le traitement des eaux, de l'air, pour la désodorisation et comme agent antibactérien. Elle est aussi utilisée pour la production de l'énergie propre (production d'hydrogène). La photocatalyse est une technologie destructive et non sélective, fonctionne à pression et température ambiante et nécessite une faible consommation d'énergie. Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.

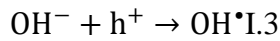
I.2.2. Principe de la photocatalyse hétérogène

Lorsqu'un semi-conducteur absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) selon la réaction (I.1).



I.1

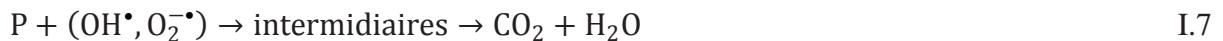
Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH^\bullet et R^\bullet . Les radicaux hydroxyles OH^\bullet sont des espèces oxydantes les plus fortes avec un potentiel d'oxydation de 2,8 V) [17,18].



Les électrons photogénérés (e^-) réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène pour former des radicaux superoxyde $O_2^{\bullet-}$ et par la suite H_2O_2 .



La photodégradation de la molécule organique (P) peut s'effectuer selon cette succession de réactions.



Toutefois, une seule partie de ces couples (électrons/trous) sera réellement utilisée dans un processus photocatalytique par la formation des radicaux libres. Une majeure partie de ces espèces se recombinent, en libérant leurs énergies sous forme de chaleur et/ou de lumière (photons) selon cette réaction :



Les différents transferts de charge possibles pour un semi-conducteur tel que le ZnO sont résumés dans la figure I.6

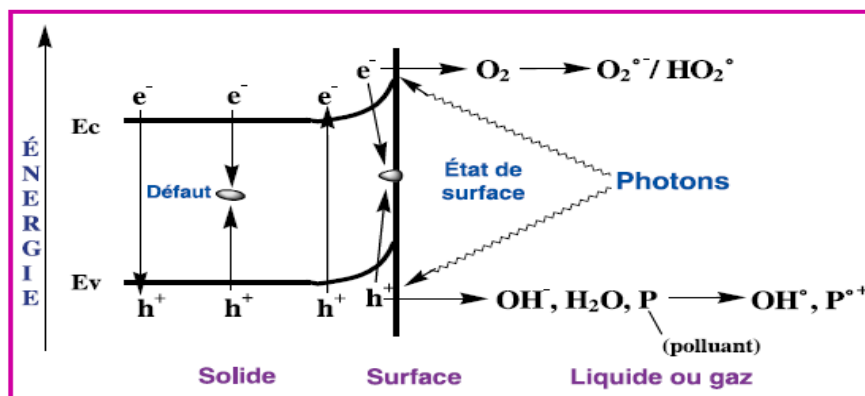


Figure I.6 : Schéma qui résume les différents transferts de charge d'un semi-conducteur [19].

I.2.4. Les étapes de processus photocatalytique

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu gazeux, aqueux ou en phase liquide organique pure. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes suivantes [20]:

- 1- Transfert des molécules de la phase liquide vers la surface à travers la couche limite;
- 2- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
- 3- Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
- 4- Désorption des produits de réaction ;
- 5- Transfert de produits de la réaction de la couche limite vers la solution ;

I.2.5. Les avantages et les limites de ZnO en photocatalyse

L'oxyde de zinc est l'un des catalyseurs qui a été largement étudié grâce à ses propriétés physiques et chimiques telles que sont activité catalytique élevée et sa fonctionnalisation facile. Il s'agit d'un composé biocompatible, non toxique pour l'environnement.

L'effet photocatalytique du ZnO dépend de sa méthode de préparation. Il peut être utilisé sous forme de particules en suspension ou supportée.

Deux facteurs limitent son application dans le domaine de la photo-catalyse[20] :

- ✓ Son absorption dans le domaine de l'ultra violet (bande interdite 3,30 - 3,60 eV), il utilise alors 3-4 % de la lumière du spectre solaire [21].
- ✓ Les paires électrons-trous générées par irradiation UV, se recombinent facilement, ce qui les rendent moins efficaces vis-à-vis de la photodégradation des polluants organiques.

I.2.6. Les méthodes adaptées pour améliorer les propriétés photocatalytiques de ZnO

Les efforts pour améliorer les propriétés photocatalytiques de ZnO sont basés sur la l'amélioration de la séparation des charges (électrons-trous). Parmi les stratégies adaptées, le dopage avec les éléments métalliques, l'hybridation avec les nanomatériaux de carbone comme les nanotubes de carbone, le graphène et les carbones quantum dots (CQDs) et la réalisation des hétérojonctions de type semi-conducteur /semi-conducteur. Jusqu'à ce jour, plusieurs hétérojonctions à base d'oxyde métallique ont été préparées telles que ZnO/SiO₂ [22,23], Cu₂O/ZnO[24], CeO₂/TiO₂[25], TiO₂/SiO₂ [26].

I.2.6.a. Système semi-conducteur/semi-conducteur

Une hétérojonction est obtenue lorsqu'on associe deux semi-conducteurs différents. L'utilisation d'un système qui se compose de deux semi-conducteurs nécessite que le second semi-conducteur ait un niveau d'énergie de Fermi plus bas que le premier semi-conducteur ainsi une haute fonction de travail de sortie. Deux types de mécanismes sont possibles: Les radiations incidentes sont absorbées par un seul matériau ou par les deux matériaux à la fois.

Dans le cas où l'hétérojonction ZnO-semi-conducteur est excitée par une irradiation supérieure ou égale à 380 nm, il y a création de charges au sein des deux semi-conducteurs. L'électron créé dans la bande de conduction de semi-conducteur est transféré vers la bande de conduction du ZnO tandis que le trou formé dans la bande de valence de ZnO est transféré vers la bande de valence de l'autre semi-conducteur. Ce système permet une séparation des charges efficace et l'augmentation de la durée de vie des charges photo-induites [21,27].

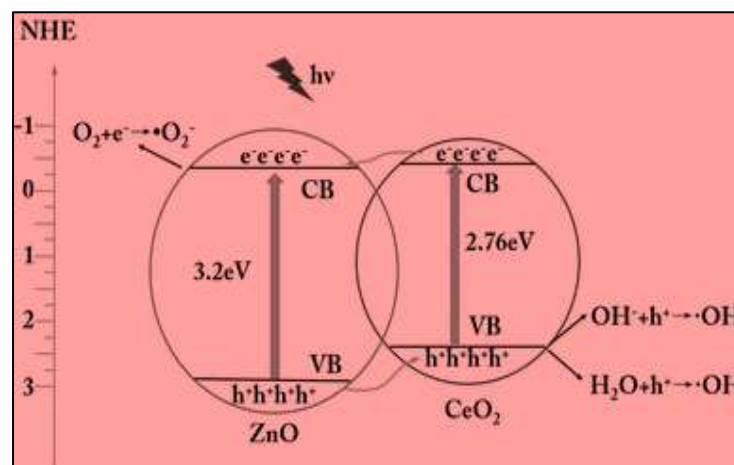


Figure I.7: Schéma qui résume les différents transferts de charge d'une hétérojonction

Lorsque le semi-conducteur de type p (M_xO_y) et le semi-conducteur de type n (ZnO) forment une hétérojonction p-n, le champ électrique interne se forme dans l'interface. En conséquence, les électrons et les trous photogénérés sont séparés efficacement par ce champ électrique interne, et l'activité photocatalytique est améliorée.

I.3. Généralités sur l'oxyde de cérium

L'oxyde de cérium et un matériau dont les propriétés physico-chimiques intéressent les groupes de recherche et les industriels pour des domaines d'applications très divers. Il s'agit d'un oxyde métallique semi-conducteur de type n dans lequel le cérium appartient au

groupe des lanthanides de terre rare. Dans cette formule, les degrés d'oxydation des atomes sont respectivement (-II) et (+IV) pour l'oxygène et le cérium. Il se présente, dans les conditions normales de température et de pression sous la forme d'un solide jaune pâle.

Le CeO_2 a été considéré comme un excellent matériau photocatalytique semi-conducteur en raison de son énergie de la bande interdite modérée de 3,19 eV.

Les propriétés d'absorption du CeO_2 dans l'UV sont dues à un transfert de charge entre les orbitales moléculaires 2p de l'oxygène et les orbitales 4f du cérium, vides dans le cas de Ce^{4+} [28-31]. Son spectre d'absorption UV-Visible est composé d'une large bande dont le maximum se situe généralement dans l'UV [32-34]. La position spectrale de cette bande dépend notamment de la taille et de la forme des particules [35].

L'oxyde de cérium CeO_2 cristallise dans une maille de type fluorine, dans le groupe d'espace Fm-3m . Cette structure correspond à une maille cubique faces-centrées (CFC) de cations Ce^{4+} dont l'ensemble des sites octaédriques est occupé par les anions O^{2-} . Son paramètre de maille à température ambiante est 5,411 Å.

Le cérium présente en effet un double degré d'oxydation +III/+IV. Celui-ci rend les oxygènes du réseau très mobiles, voire labiles, et facilite la création de lacunes d'oxygènes.

Chapitre II

Matériels et méthodes

La première partie est une description de la méthode d'élaboration des différents photocatalyseurs ainsi que la méthode de réalisation des tests photocatalytiques. Dans la seconde partie, nous décrirons les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques et structurales comme la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-VIS et IR.

II.1. Méthode de synthèse

II.1.1. Synthèse par la méthode micro-onde

Depuis une vingtaine d'années les fours à micro-ondes sont largement utilisés dans les laboratoires de chimie pour activer des réactions chimiques et aussi pour préparer des matériaux dits « avancés » qui sont d'un grand intérêt dans les nouvelles technologies. Actuellement l'activation par micro-ondes est utilisée dans des domaines très divers comme la synthèse organique en phase supportée, la préparation des nanomatériaux inorganiques et la préparation des matériaux céramiques.

Un four à micro-ondes (Figure II.1) est un appareil électroménager utilisé principalement pour le chauffage rapide d'aliments, par agitation des molécules d'eau qu'ils contiennent sous l'effet d'un rayonnement micro-onde. Les micro-ondes sont des radiations électromagnétiques dont les longueurs d'onde varient de 1 mm à 1 m, une région comprise entre l'infra-rouge et les fréquences hertziennes.



Figure II.1 : Micro-onde de laboratoire

Le chauffage du milieu par les micro-ondes est basé sur deux mécanismes. Le premier mécanisme est la rotation dipolaire. Ce mécanisme dépend de l'existence des molécules polaires dans le matériau. Pour la molécule d'eau, les différences d'électronégativités des atomes individuels conduisent à l'existence d'un dipôle électrique permanent. Lorsqu'un champ électromagnétique oscillant est généré, les molécules d'eau tendent à se réaligner suivant la direction du champ électrique. En raison du champ électrique à haute fréquence, ce réalignement se produit un million de fois par seconde et provoque un frottement interne des molécules conduisant à un échauffement volumique du produit.

Le deuxième mécanisme est la polarisation ionique ou conduction ionique. La chaleur est générée par la migration oscillatoire des ions sous l'action d'un champ électrique à haute fréquence. Ces mouvements ioniques entraînent des collisions entre les ions et d'autres molécules, entraînant la conversion de l'énergie cinétique des ions en énergie thermique.

L'utilisation des fours micro-ondes de laboratoire procurent un certain nombre d'avantages :

- **Économie de temps** : L'avantage tient au fait que le temps de réaction est diminué. cela permet d'obtenir plus rapidement des résultats.
- **Rendement optimisé** : Le four micro-ondes permet de réaliser des réactions rapide (quelques minutes) et avec des rendements excellents (entre 90 et 100%).
- **Économie d'énergie et conservation de l'environnement**: Tout processus chimique qui fait intervenir un four micro-onde de laboratoire est considéré comme une chimie verte. L'utilisation donc de cet appareil évite le recours à des solvants organiques. En plus d'être onéreux, ces derniers sont polluants, toxiques et néfastes pour la santé.

II.1.2. Réactifs utilisés

Les produits utilisés pour la synthèse de nos matériaux sont: l'hydroxyde de sodium (NaOH), les nitrates de zinc Hexahydratée $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$ et les nitrates de cérium $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}]$.

II.1.3.préparation de ZnO pur

La poudre de ZnO pur a été synthétisée en utilisant la voie assistée par micro-ondes. Une masse de 2,97 g de nitrate de zinc hexahydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$) a été dissoute dans 100 ml d'eau distillée sous agitation pendant 1h. Une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de

concentration 1M est ajoutée goutte à goutte sous agitation pendant 30 min pour atteindre un pH de 10,50. Le mélange obtenu est transféré dans un cristalliseur en verre de 500 ml. Ce dernier est placé dans le four à micro-ondes réglé à une puissance de 800 W pendant 4 minutes (deux fois). Après le traitement par micro-ondes, le mélange est refroidi à la température ambiante. Le précipité obtenu est récupéré par centrifugation, lavé à l'eau distillée et séché à 80°C pendant 12 heures. La poudre blanche est calcinée durant 2^h à 400 °C dans un four à moufle.

II.1.4. Synthèse de ZnO/CeO₂

Pour préparer l'hétérojonction ZnO/CeO₂, 14,85 g de nitrate de zinc hexahydraté (Zn(NO₃)₂·6H₂O) et 4,34 g de nitrate de cérium (Ce(NO₃)₃·6H₂O) ont été dissous dans 100 mL d'eau distillée. Une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 1M est ajoutée goutte à goutte sous agitation pendant 30 min jusqu'à pH de 10,50. Le mélange obtenu est transféré dans un cristalliseur en verre de 500 ml puis placé dans le four à micro-ondes à une puissance de 800 W pendant 4 minutes (deux fois). Après le traitement par micro-ondes, le précipité produit est récupéré, lavé avec l'eau distillée et séché à 80°C pendant 12 heures. Enfin, la poudre jaune pâle obtenue a été broyée et calcinée durant 2h à 400 °C. Le produit final est noté ZnO/CeO₂ [5/1].

Pour étudier l'effet de la quantité de cérium, la même procédure expérimentale a été suivie pour la synthèse de ZnO/CeO₂ avec des rapports $[Zn^{2+}]/[Ce^{4+}] = 3/1$ et $7/1$. Les produits sont notés ZnO/CeO₂ [3/1] et ZnO/CeO₂[7/1].

II.2. Application à la photocatalyse


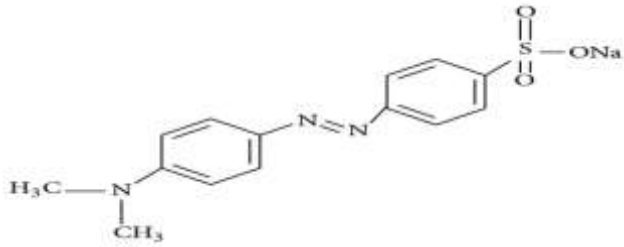
L'activité photocatalytique des poudres obtenues a été étudiée par la dégradation du méthyl-orange comme model polluant sous rayonnement UV. La réaction de la photodégradation a été effectuée dans un réacteur en verre sous la lumière UV. La source de la lumière est une lampe UV de longueur d'onde égale à 365 nm.

II.2.1. Le Méthyl-orange (MO)

Le méthyl-orange (l'hélianthine) est un colorant anionique appartenant au groupe de colorants azoïques (N=N). La présence de ce groupe dans sa structure et sa faible biodégradabilité en font de lui un sujet de préoccupation pour la science environnementale. Il est largement utilisé dans l'industrie du papier, du textile et pharmaceutique. En raison de sa

variation de couleur simple et distincte à différentes valeurs de pH, l'orange méthylique est utilisé en chimie comme indicateur coloré pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire au rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire au jaune-orangé). Les caractéristiques physiques et chimiques du méthyle orange sont présentées dans le tableau II. 1.

Tableau II .1: Caractéristiques physiques et chimiques du méthyle orange.

Etat physique	Solide
Apparence et odeur	 Poudre fine inodore
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Poids moléculaire	327.34 g/mol
Densité	1.28 g/cm^3
Point de fusion	$>300^\circ\text{C}$
Densité spécifique de la vapeur	11.3
Solubilité	$5,20 \text{ g l}^{-1}$ dans l'eau à 20°C
pH	6,5 (5 g/l, H_2O , 20°C)
Structure	

Le méthyl- orange est très toxique, Il peut être mortel en cas d'inhalation, d'ingestion ou d'absorption par la peau. La substance elle-même ne brûle pas mais peut se décomposer en chauffant pour produire des fumées corrosives et/ou toxiques.

II.2.3. Préparation des solutions de méthyl-orange

Une solution mère (A) de méthyl-orange (MO) a été préparée par la dissolution d'une quantité appropriée (0,1 g) de MO dans 100 ml d'eau distillée. Ensuite une solution de 10

mg/l a été préparée à partir de la solution mère. Le spectre d'absorption UV-Visible de cette solution dans une gamme allant de 250 nm à 800 nm est représenté sur la figure II.2.

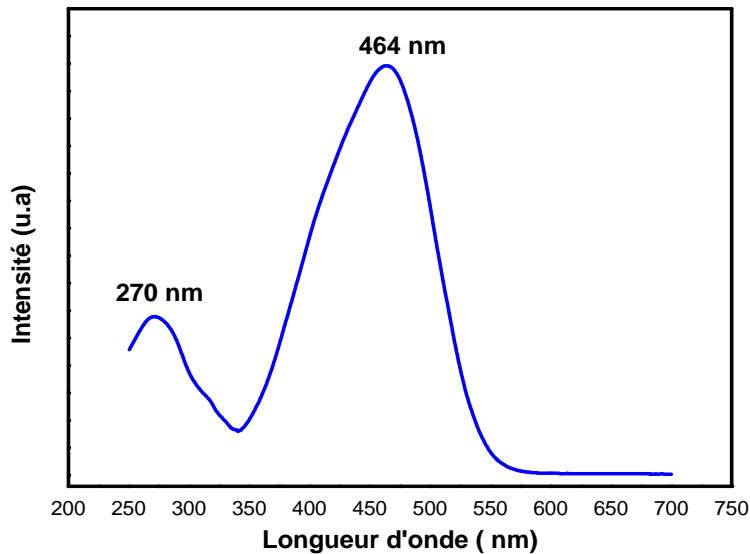


Figure II.2 : Spectre d'absorbance UV-Visible du méthyl-orange

Le spectre UV-Visible de MO dans l'eau distillée montre deux bandes d'absorption maximales. La première bande est observée à 270 nm et la deuxième bande à 464 nm. La bande à 464 nm est attribuée à la transition électronique π - π^* dans la configuration trans de la molécule de méthyl-orange, qui est la plus stable en solution.

II.2.4. Tests photocatalytiques

Une masse de 0,1g du catalyseur ZnO /CeO₂ a été ajoutée à 100 ml de la solution de méthyl- orange (MO) de concentration 10 mg/L. La suspension est agitée à l'abri de la lumière pendant 30 min, afin d'atteindre l'équilibre adsorption-désorption à la surface du catalyseur. Après équilibre, la suspension est irradiée par une lumière UV. Durant l'irradiation, un volume de 2 ml du mélange est prélevé chaque 10 min et centrifugé pour éliminer les traces du catalyseur. La concentration de MO dans le surnageant est déterminée par la mesure de l'intensité de pic d'absorption de MO avec un spectrophotomètre UV-Visible.

II.2.5 Calcul du rendement de dégradation

Le degré de décoloration en fonction de temps (l'efficacité de dégradation (%)) est observé en termes de changement de l'intensité de l'absorbance à la longueur d'onde λ_{\max} du colorant. Il est calculé par les expressions suivantes:

$$R(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Où:

A_0 : Absorbance initiale du colorant,

A_t : Absorbance à un instant t du traitement.

Ou bien

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où :

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L),

C_t : Concentration résiduelle du colorant en solution (mg/L).

II .3 Méthodes de caractérisation

II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle est basée sur l'interaction élastique entre les photons incidents et les atomes qui se situent dans le réseau cristallin. La méthode générale consiste à faire diffracter l'échantillon avec un faisceau incident de photons monochromatiques et à analyser la position, l'élargissement et l'intensité des pics de diffraction selon l'orientation dans l'espace. Cette technique permet d'accéder à des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structurels notamment la taille moyenne des cristallites et la cristallinité.

Un diffractogramme est constitué d'un ensemble de raies dont chacune correspond à une famille unique de plans réticulaires (hkl) à un angle d'incidence vérifiant la loi de Bragg.

$$2. (hkl). \sin\theta = n. \lambda$$

Où :

$d_{hkl}[\text{Å}]$: Distance inter réticulaire caractérisant la famille des plans repérés par les indices h, k et l.

n : Nombre entier,

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié,

λ : Longueur d'onde du rayonnement X.

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire (Fig. II.1)

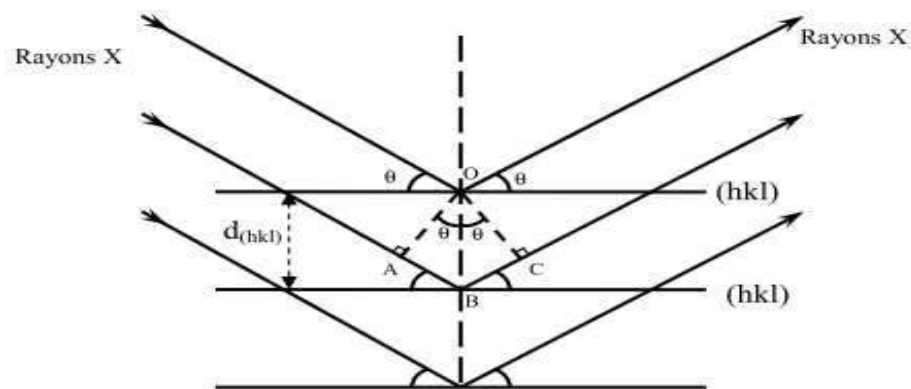


Figure II.3: Schéma de la diffraction des rayons X sur les plans réticulaires.

II.2.2 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode d'analyse qualitative et quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une espèce chimique, généralement en solution. La valeur de l'absorbance, notée A , est définie par :

$$A = -\log T = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon l C$$

Avec:

A : Absorbance de la solution (sans unité),

T : Transmission,

l : Longueur du chemin lumineux à travers l'échantillon (cm),

C : Concentration de la solution (mol. L^{-1}),

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$),

I_0 : Intensité transmise (intensité à la sortie de la cuve) ,

I : Intensité après passage à travers la cuve contenant la solution. (Intensité lumineuse du faisceau à l'entrée de la cuve).

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière, allant du proche ultraviolet au très proche infrarouge. La plupart des spectrophotomètres commerciaux couvrent la gamme de 190 à 950 nm. L'absorption du rayonnement dans ce domaine de longueur d'onde par les atomes ou plus généralement par les molécules est due au passage des électrons du niveau d'énergie inférieur à un autre niveau d'énergie supérieur.

L'appareil utilisé dans notre étude est un spectrophotomètre de type Shimadzu UV - 1800 à double faisceau (Figure II.4.)



Figure II.4 : Spectrophotomètre UV-1800 à double faisceau

II.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la morphologie des surfaces. Cette technique nous permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de la surface de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale, et d'estimer parfois les tailles des particules qui forment l'échantillon. Le principe de cette technique est basé sur une forte interaction entre un

faisceau d'électrons primaires et la matière (échantillon). Il existe deux types d'électrons émis: secondaire et rétrodiffusion. Ce type d'électrons fournit des informations sur la topologie de l'échantillon à analyser.

Le microscope électronique à balayage utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est de type Philips ESEM XL 30 à filament du tungstène. Il est donné par la figure II.5.

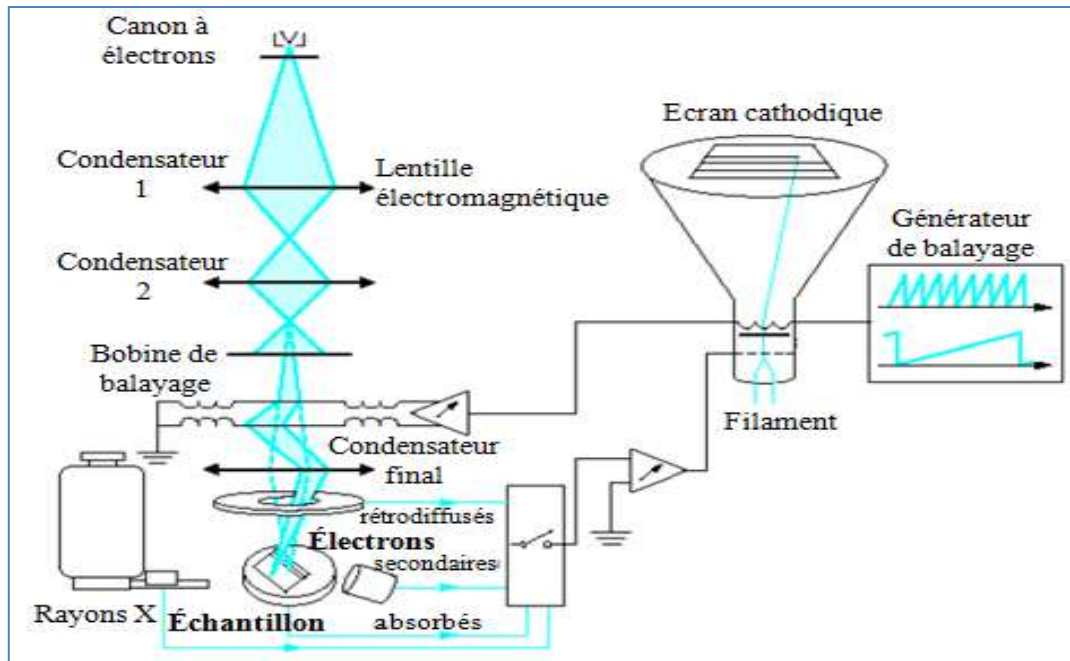


Figure II.5 : Schéma du montage d'un microscope électronique à balayage (MEB).

II.2.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus efficaces pour identifier les molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. C'est une technique analytique non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle détecte les vibrations caractéristiques des liaisons et analyse des fonctions chimiques. Le principe de la technique repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de liaison.

L'appareil utilisé (Figure II.6) est un spectromètre FTIR de type IR Affinity-1S. Sa gamme spectrale s'étend de 8000 à 350 cm^{-1} et la résolution maximale est de 0,5 cm^{-1} .



Figure II.6 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier de type IR Affinity-1S.

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous allons exposer et discuter l'ensemble des résultats obtenus. Ce dernier est organisé en deux parties. La première partie est consacrée à la discussion des résultats de la caractérisation des différents échantillons et la deuxième partie est consacrée à la discussion des résultats des différents tests photocatalytique effectués.

III.1. Caractérisation des matériaux

Les nanomatériaux obtenus ont été caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-Visible.

III.1.1. La caractérisation MEB

La morphologie de ZnO pur et les différentes hétérojonctions ZnO/CeO₂ ont été observées par la microscopie électronique à balayage (MEB) et les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.1. Ces résultats montrent que les poudres obtenues sont poreuses et une forte agglomération a été observée après l'ajout de cérium. Le même résultat a été observé par Tauseef and al [36].

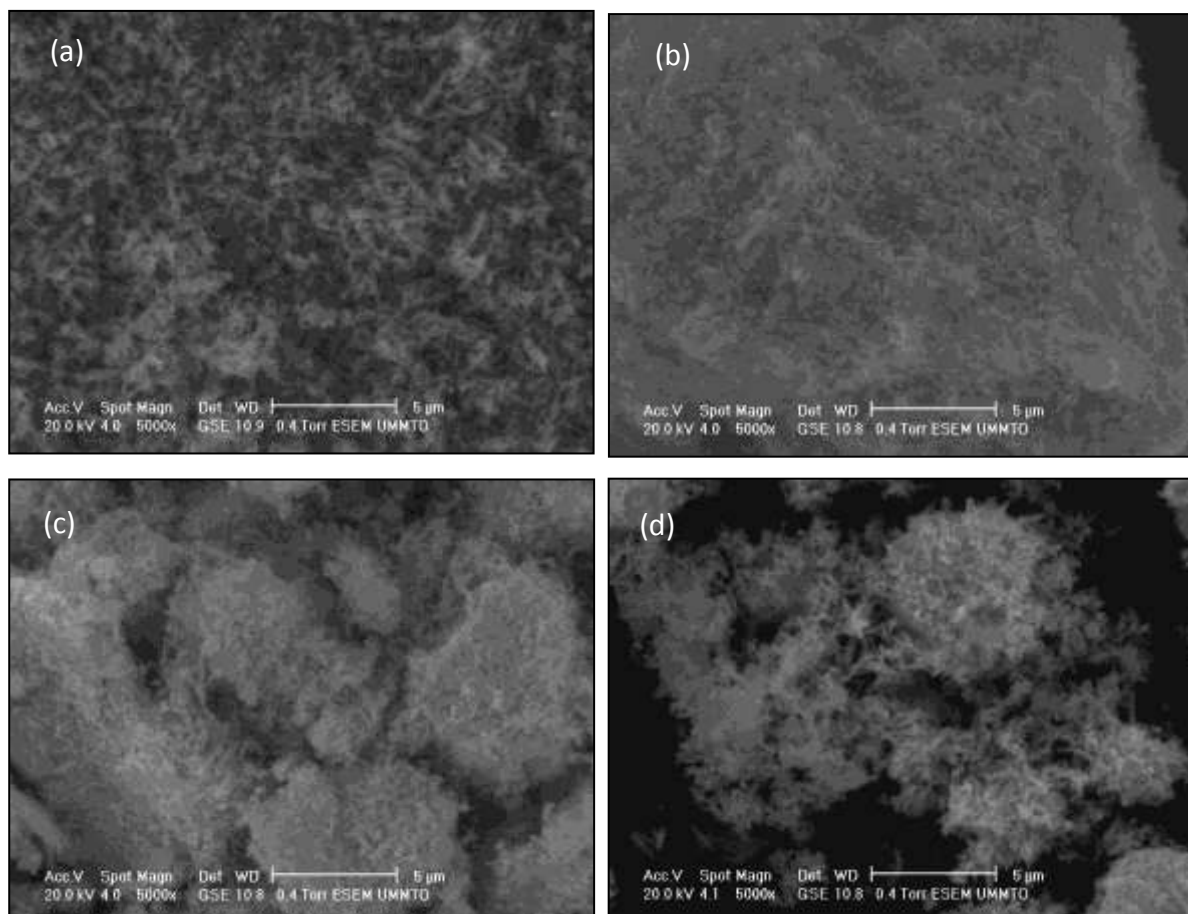


Figure III.1 : Images MEB de ZnO pur (a), ZnO/CeO₂ [3/1] (b), ZnO/CeO₂[5/1] (c) et ZnO/CeO₂[7/1](d).

III.1.2. Caractérisation aux rayons X

Les diffractogrammes DRX de de ZnO pur, ZnO/CeO₂ [3/1], ZnO/CeO₂ [5/1] et ZnO/CeO₂ sont représentés sur la [figure III.2](#). Les deux échantillons montrent des pics de diffraction à $2\theta = 31.68^\circ, 34.35^\circ, 36.09^\circ, 47.36^\circ, 56.48^\circ$ attribués respectivement aux plans cristallins: (100), (002), (101), (102), (110), de la structure hexagonale Wurtzite de ZnO (JCPDS card No 65-3411). L'hétérostructure ZnO/CeO₂ montre d'autres pics à 29° et 33.5° qui sont assignés respectivement aux plans cristallins (111), (200) de l'oxyde de cérium [37,38].

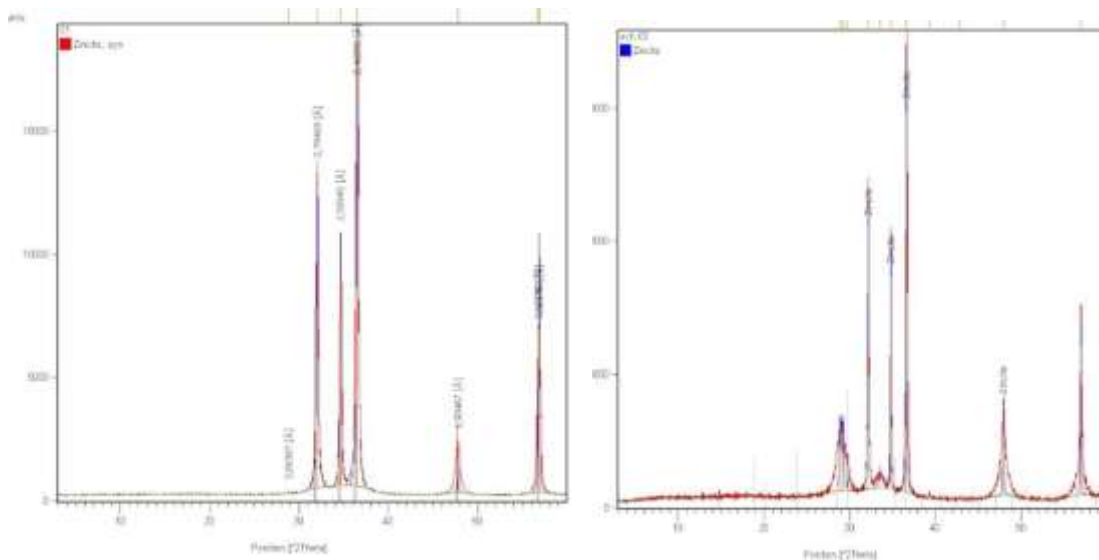


Figure III.2: Diffractogrammes DRX de ZnO pur (a), ZnO/CeO₂

III.1.3. Caractérisation Infrarouge

Les spectres infrarouges sont effectués en mode de transmission, la [figure III.3a](#) présente les spectres FTIR de ZnO purs et les différentes hétérostructures obtenues dans la gamme de nombre d'ondes de 500 à 4000 cm⁻¹. Tous les spectres montrent des pics dans l'intervalle allant de 400 à 550 cm⁻¹. Ces pics sont attribués à la bande de vibration des liaisons Métal-Oxygène (Zn-O et Ce-O) [39]. En comparant le spectre FTIR de ZnO pur et le spectre de l'hétérostructures ZnO/CeO₂ ([figure III.3b](#)), les mêmes pics sont observés (430, 471, et 509 cm⁻¹) avec un faible déplacement vers le bleu. Ce déplacement est expliqué par une interaction entre ZnO et CeO₂. Une autre bande est observée à 1362 cm⁻¹ dans le spectre de ZnO/CeO₂ qui est une bande caractéristique de CeO₂ [40]. On observe une bande très faible

autour de 2177 cm^{-1} qui correspond à la présence du dioxyde de carbone CO_2 lors de l'analyse [41].

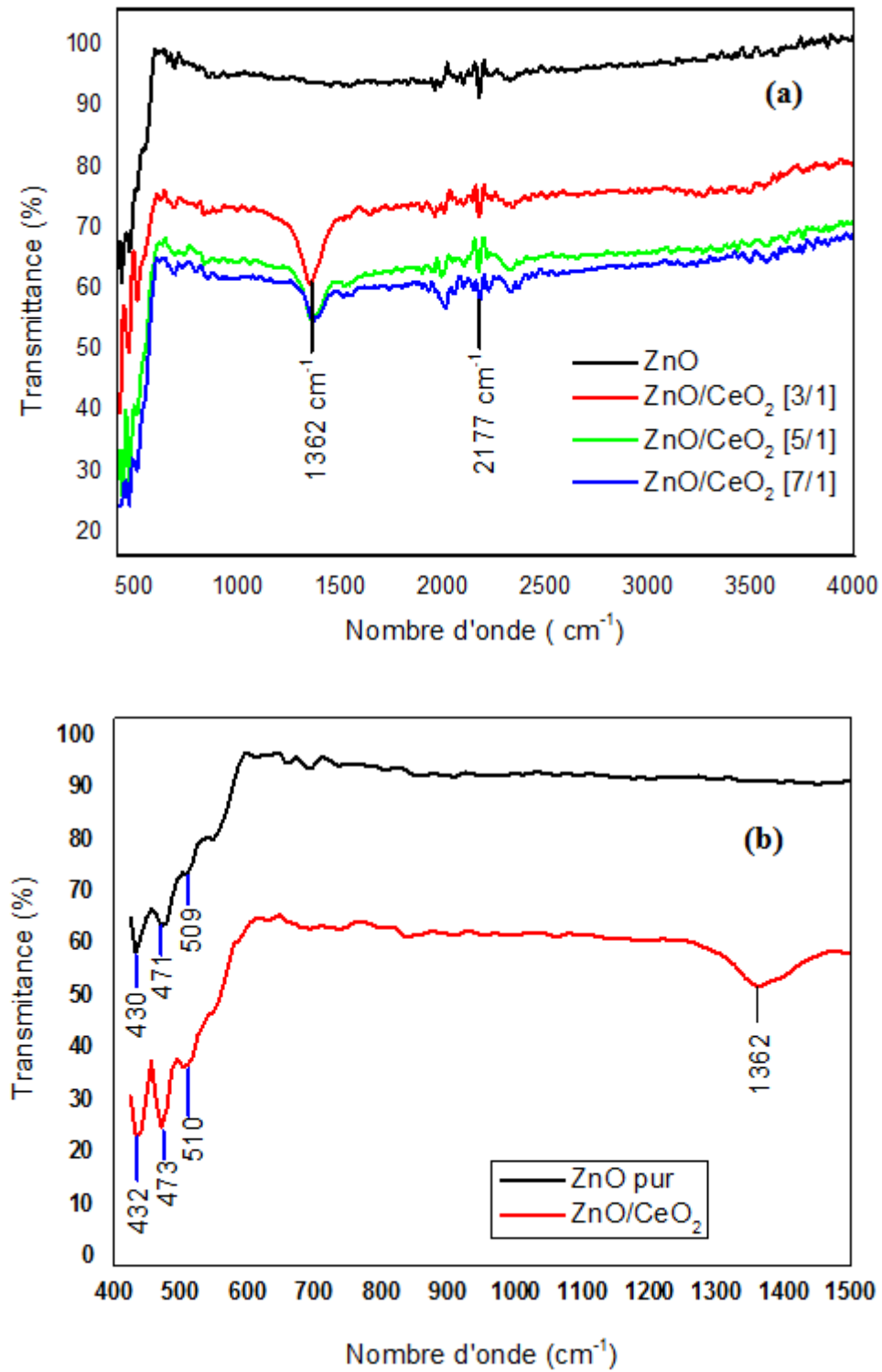


Figure III.3: Spectres infrarouge de ZnO pur et ZnO/CeO₂

III.1.4. Caractérisation UV-Visible

Les propriétés optiques des photocatalyseurs préparés ont été déterminées par l'analyse UV-Visible dans une gamme de longueur d'onde allant de 200 à 800 nm et les résultats obtenus sont représentés sur la [figure III.4](#). Les résultats montrent que, tous les échantillons absorbent dans le domaine de l'UV. Dans ce domaine, le pic situé à 380 nm est attribué à l'énergie du gap de ZnO qui correspond à la transition électronique de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) ($O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$) [42,43]. Les résultats montrent également une forte absorption dans le domaine du visible pour les hétérojonctions ZnO/CeO₂.

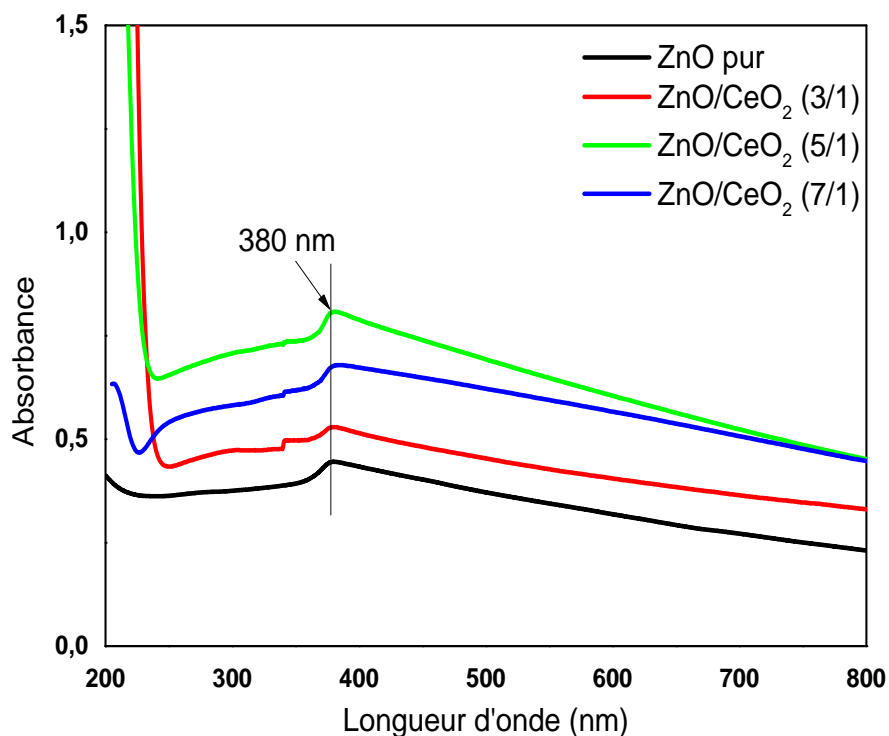


Figure III.4: Spectres d'absorption UV- Visible de ZnO pur, ZnO/CeO₂ [3/1], ZnO/CeO₂[5/1] et ZnO/CeO₂[7/1]

III.2. Tests photocatalytiques

III.2.1. Dégradation de MO

Avant d'évaluer l'activité photocatalytique des différents photocatalyseurs obtenus, des tests préliminaires sur la dégradation de MO en présence de la lumière seule en été effectué. La [figure III.5](#) montre l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible de MO en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en absence d'un photocatalyseur. On remarque que la diminution de l'intensité de pic d'absorption caractéristique de MO (464 nm) est négligeable avec le temps d'irradiation, ce qui indique que la lumière UV seule ne dégrade pas cette molécule. Il s'agit de la photolyse qui a une cinétique très lente, ce qui indique que la photodégradation de MO nécessite la présence d'un photocatalyseur.

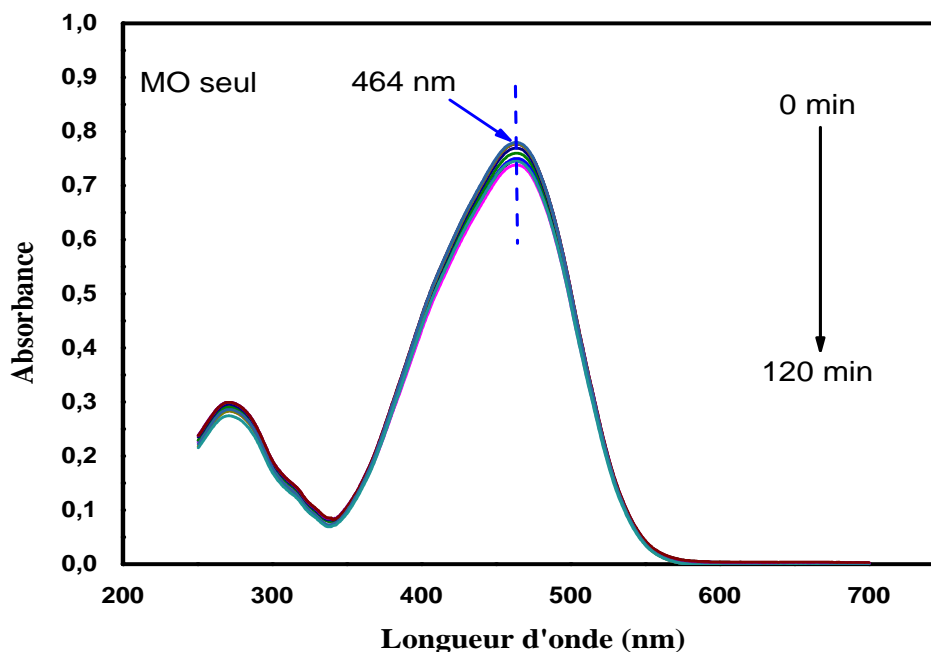


Figure III.5 : Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de MO en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV ($\lambda = 365$ nm) en absence d'un catalyseur

Les tests de la photodégradation en présence des différents photocatalyseurs ZnO pur, ZnO/CeO₂ [3/1], ZnO/CeO₂[5/1] et ZnO/CeO₂[7/1] sont représentés sur la figure III.6. Les résultats montrent que l'intensité du pic d'absorption caractéristique de MO (464 nm) diminue graduellement avec l'augmentation de temps d'irradiation. Pour le photocatalyseur ZnO/CeO₂ [5/1], cette bande disparaît après 120 min d'irradiation avec la décoloration de la solution et

aucune nouvelle bande n'apparaît. Ces résultats indiquent la décomposition totale de la structure de MO.

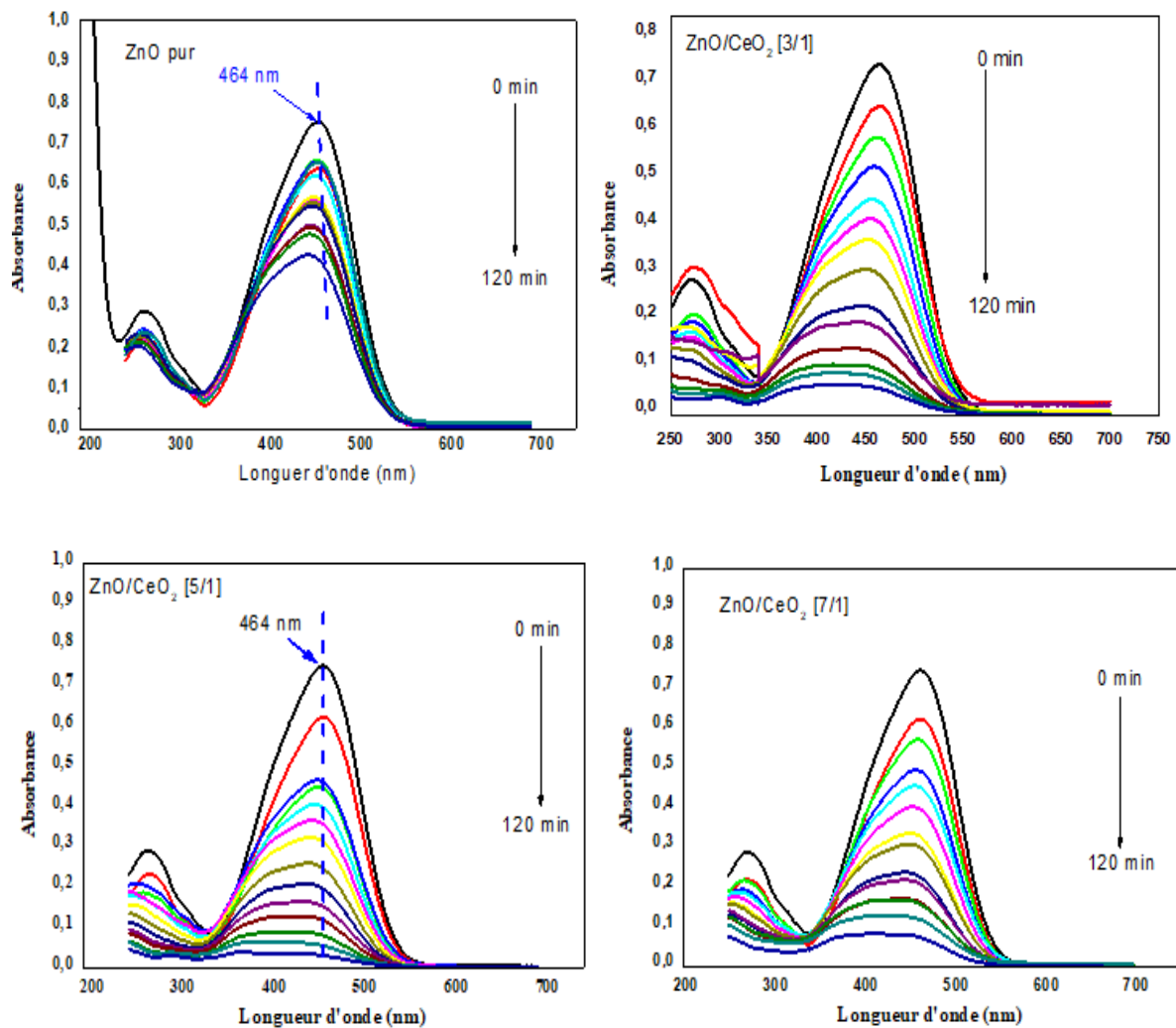


Figure III.6: Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de MO en fonction du temps d'irradiation en présence des photocatalyseurs ZnO pur ZnO/CeO₂[3/1], ZnO/CeO₂[5/1] et ZnO/CeO₂[7/1], $m_{\text{Catalyseur}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{Solution}} = 100 \text{ ml}$

La figure III.7 montre la variation du rapport C/C_0 qui représente le taux de MO non dégradé à un temps t sous irradiation UV (C_0 représente la concentration initiale et C la concentration après irradiation). La dégradation de MO est faible en absence de catalyseur, uniquement 7 % MO est dégradé après 120 min d'irradiation. Le pourcentage de dégradation de MO atteint 43.7 % en présence de ZnO pur. Ce pourcentage augmente avec l'augmentation de la quantité de cérium pour atteindre un taux maximale pour ZnO/CeO₂ [5/1] avec un pourcentage de dégradation de 96% après 120 min d'irradiation. La meilleure activité photocatalytique de ZnO/CeO₂ [5/1] et peut être due à sa forte absorption des rayonnements

UV (Figure III.4) ou à une meilleure séparation de charge [44]. En effet, les électrons photogénérés dans la bande de conduction de ZnO sont transférés vers la bande de conduction de cérium.

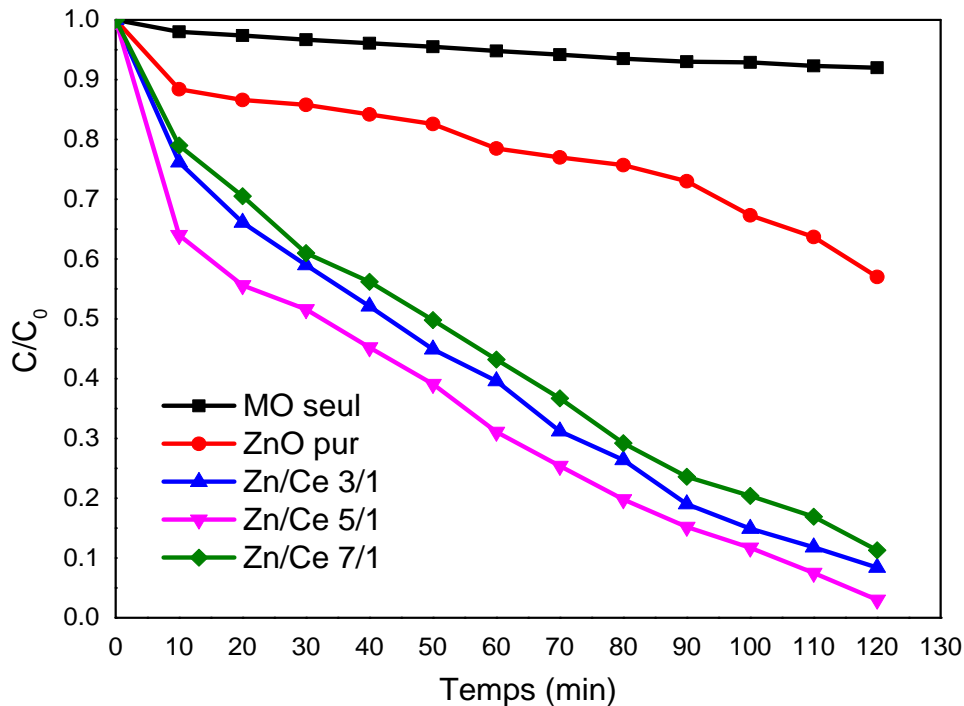


Figure III.7: Dégradation de MO en fonction du temps d'irradiation de la lumière UV ($\lambda = 365$ nm), en absence et en présence des différents photocatalyseurs.

III.2.2. Cinétique de dégradation

Dans le cas des solutions diluées en polluant ($C_0 < 10^{-3}$ mol/L), comme le cas de la photocatalyse, la réaction de la photodégradation suit la cinétique du premier ordre [45]. La vitesse de la réaction est donnée par la relation suivante :

$$V = -\frac{d[c]}{dt} = k_{app} \times [c]^1 \quad \text{III.1}$$

où V est la vitesse de dégradation catalytique ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$), k_{app} est la constante apparente de dégradation (min^{-1}), $[c]$ est la concentration de MO (mg.L^{-1}) et t est le temps de réaction (min). La forme linéaire de cette équation est donnée par la relation suivante:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad \text{III.2}$$

Les valeurs de la constante k_{app} pour les différents photocatalyseurs sont déterminées à partir du tracé $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (Figure III.8). Les valeurs des constantes de

vitesse apparentes obtenues et les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) correspondants sont représentés sur le [tableau III.1](#). Ces résultats indiquent que la constante de vitesse de la réaction de dégradation de MO en présence de ZnO/CeO₂ [5/1] est 1.13, 1.35 et 6 fois plus grande que celle de ZnO/CeO₂ [3 /1], ZnO/CeO₂ [7 /1] et ZnO pur respectivement.

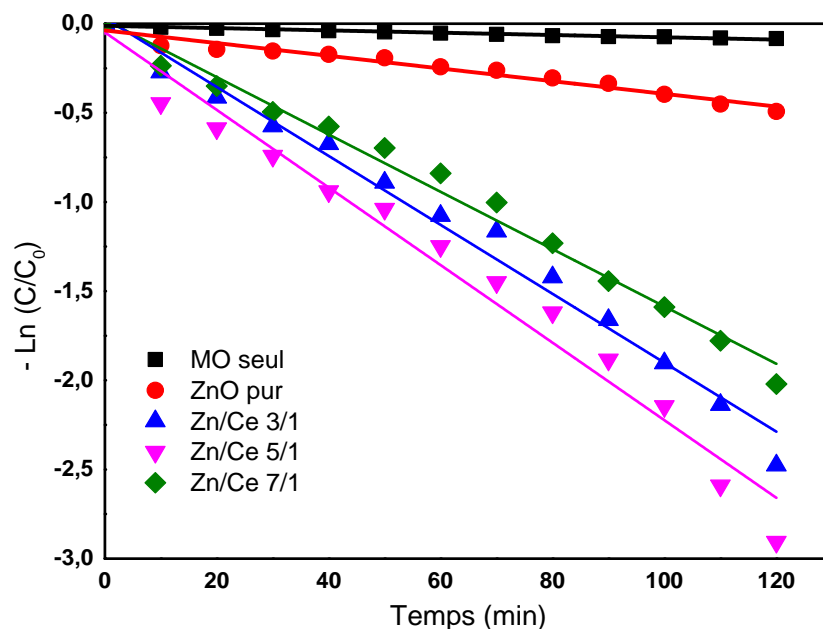


Figure III.8: Cinétique de dégradation de méthyle-orange en fonction du temps d'irradiation : Irradiation de méthyle orange en absence du photocatalyseur et en présence de: ZnO pur, ZnO/CeO₂ [3/1], ZnO/CeO₂ [5 /1], ZnO/CeO₂ [7/1].

Tableau III.1: Constantes de vitesse pour la dégradation de MO en absence du catalyseur et en présence de différents catalyseurs

Photocatalyseur	R^2	k_{app} (min ⁻¹)
MO sans catalyseur	$6,457 \cdot 10^{-4}$	0,965
ZnO pur	$3,560 \cdot 10^{-3}$	0,960
ZnO/CeO ₂ [3/1]	$1,908 \cdot 10^{-2}$	0,984
ZnO/CeO ₂ [5/1]	$2,171 \cdot 10^{-2}$	0,973
ZnO/CeO ₂ [7/1]	$1,608 \cdot 10^{-2}$	0,986

III.3. Stabilité et régénération

La régénération d'un catalyseur est un facteur important qui influe directement sur le coût d'un processus [46]. Pour évaluer sa stabilité de nos catalyseurs, l'hétérojonction ZnO/CeO₂ [5/1] a été utilisée pour plusieurs cycles de dégradation. Une masse de 100 mg de ZnO/CeO₂ [5/1] est dispersée dans 100 ml d'une solution de MO. Le mélange est irradié avec la lumière UV pendant 120 min. le catalyseur est récupéré par centrifugation (premier cycle de la dégradation). La même procédure a été effectuée pour les autres cycles. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.9. Ces résultats montrent que le pourcentage de dégradation atteint 95 % après le quatrième cycle indiquant une photostabilité et une reproductibilité du photocatalyseur ZnO/CeO₂ [5/1].

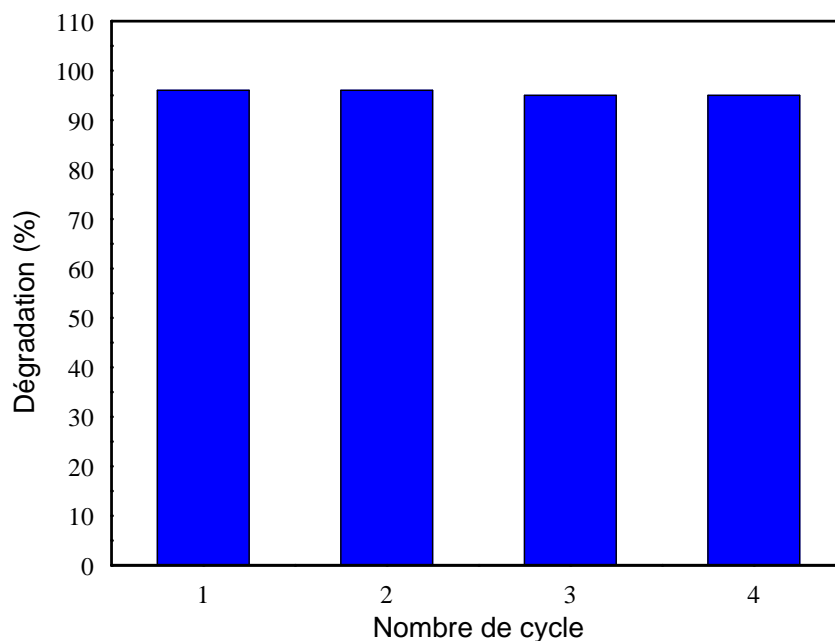


Figure III.9: Cycles de la photodégradation de MO en présence de 100 mg de ZnO/CeO₂ [5/1] sous la lumière UV [MO] = 10 mg/l

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire décrit l'élaboration et la caractérisation des poudres de ZnO pur et ZnO/CeO₂. Nous avons utilisé pour la synthèse la méthode micro-onde, qui est une méthode non coûteuse et facile à mettre en œuvre. Enfin nous avons testé ZnO /CeO₂ pour la dégradation photocatalytique du méthyle orange sous rayonnement UV.

Les nanopoudres synthétisées ont été caractérisées par la diffraction des rayons-X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la morphologie, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), les propriétés optiques ont été caractérisées par l'analyse UV-visible.

D'après les résultats obtenus dans ce travail de fin d'études, nous concluons que :

- La microscopie électronique à balayage (MEB) de ZnO pur et les différentes hétérojonctions ZnO/ CeO₂ montre que les poudres obtenues sont poreuses et une agglomération a été observée après l'ajout de cérium.
- La caractérisation spectroscopique par IR a permis de révéler toutes les liaisons chimiques existant. On notera en particulier les liaisons Métal-Oxygène (Zn-O et Ce-O) et l'interaction entre ZnO et CeO₂.
- L'analyse par la spectroscopie UV-Visible montre que l'hétérojonction absorbe dans le domaine de l'UV
- Les résultats des tests photocatalytiques ont indiqué que l'hétérojonction ZnO/CeO₂ présente une meilleure activité photocatalytique que le ZnO pur. La présence de cérium a amélioré la performance photocatalytique par l'augmentation de la capacité d'adsorption des rayonnements UV et/ou une meilleure séparation des paires électrons/trous.
- L'étude de la cinétique de la réaction de la photodégradation de méthyl-orange par ZnO/CeO₂ indique qu'elle est de premier ordre

Références bibliographiques

Références Bibliographiques :

- [1] Lahmer, M. A. (2018). The effect of doping with rare earth elements (Sc, Y, and La) on the stability, structural, electronic and photocatalytic properties of the O-terminated ZnO surface; A first-principles study. *Applied Surface Science*, 457, 315-322.
- [2] Jin, H. J., Song, M. J., & Park, C. B. (2009). A novel phenomenon: p-Type ZnO: Al films deposited on n-Si substrate. *Physica B: Condensed Matter*, 404(8-11), 1097-1101.
- [3] Li, Y., Liu, X., Zou, Y., & Guo, Y. (2009). The growth morphology of ZnO hexangular tubes synthesized by the solvothermal method. *Materials Science (0137-1339)*, 27(2).
- [4] Shu, X., He, J., Chen, D., & Wang, Y. (2008). Tailoring of phase composition and photoresponsive properties of Ti-containing nanocomposites from layered precursor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(11), 4151-4158.
- [5] Davidson, J. M., Lawrie, C. H., & Sohail, K. (1995). Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(9), 2981-2989.
- [6] Bekhti, W. (2015). *Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro/nanostructures d'Oxyde de Zinc* (Doctoral dissertation, Lyon 1).
- [7] Chaoua, A., & Guergouri, K. (2020). Synthèse et caractérisation des nanopoudres de ZnO pur par Sol-Gel et hydrothermale.
- [8] Lee, Y. B., Kim, S. K., Ji, S., Song, W., Chung, H. S., Choi, M. K., ... & Lee, S. S. (2019). Facile microwave assisted synthesis of vastly edge exposed 1T/2H-MoS₂ with enhanced activity for hydrogen evolution catalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(8), 3563-3569.
- [9] Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y., & Yakuphanoglu, F. (2011). Boron doped nanostructure ZnO films onto ITO substrate. *Journal of alloys and compounds*, 509(6), 3177-3182.
- [10] Chen, C., Liu, P., & Lu, C. (2008). Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 509-513.
- [11] He, C., Sasaki, T., Shimizu, Y., & Koshizaki, N. (2008). Synthesis of ZnO nanoparticles using nanosecond pulsed laser ablation in aqueous media and their self-assembly towards spindle-like ZnO aggregates. *Applied Surface Science*, 254(7), 2196-2202.

- [12] Demangeot, F., Paillard, V., Chassaing, P. M., Pages, C., Kahn, M. L., Maisonnat, A., & Chaudret, B. (2006). Experimental study of LO phonons and excitons in ZnO nanoparticles produced by room-temperature organometallic synthesis. *Applied physics letters*, 88(7), 071921
- [13] Karageorgopoulos, D., Stathatos, E., & Vitoratos, E. (2012). Thin ZnO nanocrystalline films for efficient quasi-solid state electrolyte quantum dot sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 219, 9-15.
- [14] Huang, G. Y., Wang, C. Y., & Wang, J. T. (2009). First-principles study of diffusion of Li, Na, K and Ag in ZnO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(34), 345802.
- [15] Minami, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor science and technology*, 20(4), S35.
- [16] Gueroui, S., Maameri, B., & Mahdjoub, A. (2015). Etude des couches minces Zn (1-x) MgxO déposées par sol-gel.
- [17] Huang, N., Shu, J., Wang, Z., Chen, M., Ren, C., & Zhang, W. (2015). One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 919-929.
- [18] Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2012). Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 183, 1-9.
- [19] Bozetine, H. (2017). *Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [20] Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.
- [21] Toubane, M. (2017). *Etude des propriétés physiques des couches Minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaboré par la méthode sol-gel* (Doctoral dissertation, Université M'hamed Bougara: Faculté des sciences).

- [22] Omar, N. A. S., Fen, Y. W., Matori, K. A., Aziz, S. H. A., Alassan, Z. N., & Samsudin, N. F. (2016). Development and characterization studies of Eu³⁺-doped Zn₂SiO₄ phosphors with waste silicate sources. *Procedia Chemistry*, 19, 21-29.
- [23] Anuar, M. F., Fen, Y. W., Zaid, M. H. M., & Omar, N. A. S. (2020). Optical studies of crystalline ZnO–SiO₂ developed from pyrolysis of coconut husk. *Materials Research Express*, 7(5), 055901.
- [24] Liu, X., Du, H., Wang, P., Lim, T. T., & Sun, X. W. (2014). A high-performance UV/visible photodetector of Cu₂O/ZnO hybrid nanofilms on SWNT-based flexible conducting substrates. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(44), 9536-9542.
- [25] Liu, H., Wang, M., Wang, Y., Liang, Y., Cao, W., & Su, Y. (2011). Ionic liquid-templated synthesis of mesoporous CeO₂–TiO₂ nanoparticles and their enhanced photocatalytic activities under UV or visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 223(2-3), 157-164.
- [26] Xu, Y. H., & Zeng, Z. X. (2008). The preparation, characterization, and photocatalytic activities of Ce-TiO₂/SiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279(1), 77-81.
- [27] Fayçal, B. (2014). *Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane obtenues par le procédé sol-gel* (Doctoral dissertation, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, Département Génie).
- [28] Sronek, L. (2007). *Nouveaux oxydes et oxyfluorures divisés à base de cérium à propriétés anti-UV* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [29] Tsunekawa, S., Fukuda, T., & Kasuya, A. (2000). Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 87(3), 1318-1321.
- [30] Chevire, F., Muñoz, F., Baker, C. F., Tessier, F., Larcher, O., Boujday, S., ... & Marchand, R. (2006). UV absorption properties of ceria-modified compositions within the fluorite-type solid solution CeO₂–Y₆WO₁₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(10), 3184-3190.

- [31] Zhang, Y. W., Si, R., Liao, C. S., Yan, C. H., Xiao, C. X., & Kou, Y. (2003). Facile alcohothermal synthesis, size-dependent ultraviolet absorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, *107*(37), 10159-10167.
- [32] Chen, H. I., & Chang, H. Y. (2005). Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. *Ceramics International*, *31*(6), 795-802.
- [33] Sujana, M. G., Chattopadhyay, K. K., & Anand, S. (2008). Characterization and optical properties of nano-ceria synthesized by surfactant-mediated precipitation technique in mixed solvent system. *Applied Surface Science*, *254*(22), 7405-7409.
- [34] Phoka, S., Laokul, P., Swatsitang, E., Promarak, V., Seraphin, S., & Maensiri, S. (2009). Synthesis, structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route. *Materials Chemistry and Physics*, *115*(1), 423-428.
- [35] Lu, X., Li, X., Chen, F., Ni, C., & Chen, Z. (2009). Hydrothermal synthesis of prism-like mesocrystal CeO₂. *Journal of Alloys and Compounds*, *476*(1-2), 958-962.
- [36] Munawar, T., Mukhtar, F., Nadeem, M. S., Riaz, M., ur Rahman, M. N., Mahmood, K., ... & Iqbal, F. (2020). Novel photocatalyst and antibacterial agent; direct dual Z-scheme ZnO–CeO₂-Yb₂O₃ heterostructured nanocomposite. *Solid State Sciences*, *109*, 106446.
- [37] Zhu, L., Li, H., Xia, P., Liu, Z., & Xiong, D. (2018). Hierarchical ZnO decorated with CeO₂ nanoparticles as the direct Z-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic activity. *ACS applied materials & interfaces*, *10*(46), 39679-39687.
- [38] Cáceres-Hernández, A., Torres-Torres, J. G., Silahua-Pavón, A., Godavarthi, S., García-Zaleta, D., Saavedra-Díaz, R. O., ... & Cervantes-Urbe, A. (2022). Facile Synthesis of ZnO–CeO₂ Heterojunction by Mixture Design and Its Application in Triclosan Degradation: Effect of Urea. *Nanomaterials*, *12*(12), 1969.
- [39] Das, A., Patra, M., Bhagavathiachari, M., & Nair, R. G. (2021). Defect-induced visible-light-driven photocatalytic and photoelectrochemical performance of ZnO–CeO₂ nanoheterojunctions. *Journal of Alloys and Compounds*, *858*, 157730.

- [40] Ye, Z., Li, J., Zhou, M., Wang, H., Ma, Y., Huo, P., ... & Yan, Y. (2016). Well-dispersed nebula-like ZnO/CeO₂@ HNTs heterostructure for efficient photocatalytic degradation of tetracycline. *Chemical Engineering Journal*, 304, 917-933.
- [41] Panda, N. R., Sahu, D., Acharya, B. S., & Nayak, P. (2015). High UV absorption efficiency of nanocrystalline ZnO synthesized by ultrasound assisted wet chemical method. *Current Applied Physics*, 15(3), 389-396.
- [42] Wu, J. J., & Tseng, C. H. (2006). Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(1-2), 51-57.
- [43] Georgekutty, R., Seery, M. K., & Pillai, S. C. (2008). A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(35), 13563-13570.
- [44] Xiong, Z., Lei, Z., Xu, Z., Chen, X., Gong, B., Zhao, Y., ... & Zheng, C. (2017). Flame spray pyrolysis synthesized ZnO/CeO₂ nanocomposites for enhanced CO₂ photocatalytic reduction under UV-Vis light irradiation. *Journal of CO₂ Utilization*, 18, 53-61.
- [45] Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., & Murugesan, V. (2002). Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere*, 46(8), 1173-1181.
- [46] Samsudin, E. M., Goh, S. N., Wu, T. Y., Ling, T. T., Hamid, S. A., & Juan, J. C. (2015). Evaluation on the photocatalytic degradation activity of reactive blue 4 using pure anatase nano-TiO₂. *Sains Malaysiana*, 44(7), 1011-1019.

Résumé

Le traitement photocatalytique se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ce travail de recherche a pour objectif d'étudier l'efficacité du procédé photocatalytique sur la dégradation du méthyle orange sous la lumière UV en utilisant de différents photocatalyseurs. Nous nous sommes intéressés sur l'Oxyde de Zinc (ZnO) pur et les différentes hétérojonctions ZnO/CeO₂ qui ont été synthétisés par la méthode Micro-onde. D'après les différentes caractérisations, on conclut que le catalyseur ZnO/CeO₂ [5/1] présente une meilleure activité photocatalytique que de celle de ZnO pur, due à une meilleure séparation des paires électrons/trous.

Mots clés : hétérojonction ZnO/CeO₂, micro-onde, MO, photocatalyse.

Abstract

The photocatalytic treatment is therefore presented as a technology of choice for the depollution, because it is an efficient, simple and economical system. The objective of this research is to study the effectiveness of the photocatalytic process on the degradation of orange methyl under UV light using different photocatalysts. We looked at pure zinc oxide (ZnO) and ZnO/CeO₂ heterojunctions that were synthesized by the Microwave method. Based on the different characterizations, it is concluded that the ZnO/CeO₂ catalyst [5/1] has a better photocatalytic activity than pure ZnO, due to better separation of electron/hole pairs.