

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

**MEMOIRE DE MASTER**  
SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

## *THEME*

*Elaboration d'une hétérojonction ZnO/CuO pour la  
photodégradation de bleu de méthylène*

*Présenté par M<sup>lle</sup> FADANI Nouara*

*Soutenu publiquement, le 24 / 06 /2024, devant le Jury composé de :*

|                          |         |     |       |               |
|--------------------------|---------|-----|-------|---------------|
| M <sup>me</sup> REKEB    | LEYLA   | MCB | UMMTO | Présidente    |
| M <sup>me</sup> BOZETINE | HAKIMA  | MCA | UMMTO | Encadrante    |
| M <sup>me</sup> AZIRI    | SABRINA | MCB | UMMTO | Co-encadrante |
| M <sup>me</sup> SELLAM   | DJAMILA | MCA | UMMTO | Examinatrice  |

**Session 2023 / 2024**



## **Remerciements**

Je souhaite exprimer ma sincère gratitude envers Madame Hakima BOZETINE, maître de conférences classe A à l'université de Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou pour son encadrement exceptionnel, sa patience, sa rigueur et sa disponibilité tout au long de la préparation de ce travail. Sa compétence et son dévouement ont grandement contribué à son amélioration.

J'adresse mes remerciements à Madame Sabrina AZIRI, maître de conférences classe B à l'université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou pour son aide et ses conseils autant que Co-encadrante de ce travail.

J'exprime mes remerciements à Madame REKAB Lydia MCB à l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou pour avoir accepté de présider le jury de ce travail.

J'exprime également mes remerciements à Madame SELLAM Djamila MCA à l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou pour avoir accepté de juger ce travail.

En fin à toute personne qui a participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce mémoire soit sincèrement remerciée.

## Dédicace

A mon cher Père... Ma Mère, Mes chers Frères et sœurs...

A mes amis intimes... A toute la promotion de Chimie des Matériaux...

Je dédie ce modeste travail

Nouara

|                                     |          |
|-------------------------------------|----------|
| <b>Introduction générales .....</b> | <b>1</b> |
|-------------------------------------|----------|

## **Chapitre I : partie bibliographique**

|  |    |
|--|----|
| I.1. La photocatalyse .....                                    | 3  |
| I.1.1. Contexte historique .....                               | 3  |
| I.1.2 principe de la photocatalyse hétérogène .....            | 3  |
| I.1.3. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène..... | 4  |
| I.1.4. Les avantages de la photocatalyse hétérogène .....      | 5  |
| I.1.5. Les semi-conducteur et photocatalyse .....              | 5  |
| I.2. L'oxyde de zinc (ZnO) .....                               | 6  |
| I.2.1 Propriétés de ZnO .....                                  | 7  |
| I.2.1.1 Propriétés structurales de ZnO .....                   | 7  |
| I.2.1.2 Propriétés optique de ZnO.....                         | 9  |
| I.2.2 Applications de ZnO .....                                | 9  |
| I.2.3 Méthodes de synthèse de ZnO .....                        | 10 |
| I.2.3.1 La voie sol gel .....                                  | 10 |
| I.2.3.2 La méthode co-précipitation.....                       | 10 |
| I.2.3.3 La méthode hydrothermale.....                          | 10 |
| I.2.3.4 La méthode polyol.....                                 | 10 |
| I.2.4 Les nanostructures de ZnO.....                           | 11 |
| I.3 L'oxyde de cuivre.....                                     | 11 |
| I.3.1 L'oxyde de cuivre I (Cu <sub>2</sub> O) .....            | 11 |
| I.3.2 L'oxyde de cuivre II (CuO).....                          | 12 |
| I.3.3 Méthodes de synthèse d'oxyde de cuivre.....              | 13 |
| I.4 Applications d'oxyde de cuivre (I).....                    | 13 |
| I.5 Application de l'oxyde de cuivre CuO (II) .....            | 13 |

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

|  |    |
|--|----|
| II.1 Méthodes de synthèse de ZnO .....           | 14 |
| II.1.1 Synthèse de ZnO pur.....                  | 14 |
| II.1.2 Synthèse de l'hétérojonction ZnO-CuO..... | 14 |
| II.2 Méthode de caractérisation de ZnO .....     | 15 |

|  |    |
|--|----|
| II.2.1 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible .....    | 15 |
| II.2.2 Spectroscopie Infrarouge (FTIR) .....                 | 17 |
| II.2.3 N <sub>2</sub> adsorption désorption (BET) .....      | 17 |
| II.3 Photodégradation de Bleu de Méthylène (BM) .....        | 19 |
| II.3.1 Préparation d'une solution de bleu de méthylène ..... | 20 |
| II.3.2 Tests photocatalytiques <sup>2</sup> .....            | 0  |
| II.3.3 Calcul de taux de dégradation .....                   | 20 |
| II.3.4 Cinétique de dégradation .....                        | 20 |

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

|  |           |
|--|-----------|
| III.1 Caractérisation des catalyseurs .....                                    | 22        |
| III.1.1 Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge (FTIR) .....           | 22        |
| III.1.2 Caractérisation par UV-Visible .....                                   | 23        |
| III.1.3 Détermination de la de surface spécifique .....                        | 26        |
| III.2 Application en photocatalyse .....                                       | 27        |
| III.2.1 Photodégradation de bleu de méthylène par le rayonnement UV .....      | 27        |
| III.2.2 Cinétique de la photodégradation de BM sous rayonnement UV .....       | 29        |
| III.2.3 Photodégradation de bleu de méthylène en présence des scavengers ..... | 31        |
| III.2.4 Effet de la masse de catalyseur .....                                  | 32        |
| III.2.5 Influence de la concentration initiale en colorant .....               | 33        |
| <b>Conclusion générale .....</b>   | <b>35</b> |
| <b>Références bibliographiques .....</b>                                       | <b>36</b> |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure I. 1</b> : Schéma illustrant le principe de la photocatalyse hétérogène .....   | 4  |
| <b>Figure I.2</b> : Base de données bibliographiques SCOPUS montre une tendance à la hausse du nombre de publications sur l'oxyde de zinc au fil du temps.....  | 6  |
| <b>Figure I. 3</b> : (a) Cristal de zincite orange, (b) Cristal d'oxyde de zinc .....   | 7  |
| <b>Figure I.4</b> : Poudre d'oxyde de zinc .....  | 7  |
| <b>Figure I.5</b> : Différentes formes cristallines de ZnO : (a) Rocksalts, (b) Zinc blend et (c) hexagonale de type wurtzite .....   | 8  |
| <b>Figure. I.6</b> : Structure cristalline Wurtzite de ZnO sous différents angles.....  | 9  |
| <b>Figure I.7</b> : Exemples de nanostructures d'oxyde de zinc : fleur (a) ; tiges (b) ; fils (c,d) .....   | 11 |
| <b>Figure I.8</b> : Structure cristallographique de Cu <sub>2</sub> O.....  | 12 |
| <b>Figure I.9</b> : Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO .....  | 12 |
| <b>Figure II.1</b> : Micro-onde de laboratoire .....  | 14 |
| <b>Figure II.2</b> : Absorption de la lumière lorsqu'elle traverse une solution transparente.....   | 15 |
| <b>Figure II.3</b> : Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ .....  | 16 |
| <b>Figure II.4</b> : Modèle et structure de la molécule de colorant BM.....   | 18 |
| <b>Figure II.5</b> : Formes oxydées et réduites de la BM.....   | 18 |
| <b>Figure III.1</b> : Photographie des différents échantillons ZnO pur et ZnO/CuO à différentes concentrations de cuivre.....   | 22 |
| <b>Figure III.2</b> : Spectres Infrarouge des catalyseurs ZnO pur et ZnO /CuO.....  | 23 |
| <b>Figure III.3</b> : Spectres d'absorption UV-visible des catalyseurs ZnO pur, CuO et ZnO /CuO .....   | 24 |
| <b>Figure III.4</b> : Spectres de réflectance de ZnO pur, CuO pur et ZnO/CuO .....  | 25 |
| <b>III.5</b> : Le tracé de F(R) en fonction de $E_g$ de ZnO pur, CuO pur et ZnO/CuO .....   | 25 |
| <b>Figure III.6:</b> Isotherme N <sub>2</sub> absorption desorption BET des catalyseurs ZnO pur, ZnO/CuO [1-0.5] ZnO/CuO [1-1] et CuO .....   | 26 |
| <b>Figure III.7</b> : Spectres d'absorption UV-visible de BM en absence de photocatalyseur (a) et en présence de : (b) ZnO pur, (c) CuO pur, (d) ZnO/CuO [1/05] (e) ZnO/CuO [1/1] et (f) ZnO/CuO [1 /1,25] .....                                      | 28 |
| <b>Figure III.8</b> : (a) Dégradation de BM en fonction du temps d'irradiation UV en absence et en présence de différents photocatalyseur et (b) Evolution de taux de dégradation de BM en absence et en présence de différents photocatalyseur ..... | 29 |
| <b>Figure III 9</b> : Détermination des constantes de vitesse apparentes pour la réaction de dégradation de BM sous irradiation UV (pH = 6.73, V = 100 mL, [BM] <sub>0</sub> = 10 mg/L) .....   | 30 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure III.10</b> : Evolution des spectres d'absorption de BM en présence des différents scavengers .....   | 31 |
| <b>Figure III. 11</b> : Evolution des spectres d'absorption de BM en présence de différentes masses de ZnO/CuO [1/1] (a, b et c) et dégradation de BM..... | 33 |
| <b>Figure III. 12</b> : Effet de la concentration sur la photodégradation de BM par ZnO-CuO [1-1] sous rayonnement UV .....                                | 34 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau I.1</b> : Énergie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs.....                   | 5  |
| <b>Tableau III. 1</b> : La surface spécifique des différents catalyseurs .....   | 27 |
| <b>Tableau III.2</b> : Constantes de vitesse de dégradation de BM en présence des différents photocatalyseurs sous irradiation UV..... | 30 |
| <b>Tableau III.3</b> : Evolution du pourcentage de dégradation de BM en présence de différents scavengers .....                        | 31 |

**Symboles**

C : concentration finale du colorant ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_0$  : concentration initiale du colorant ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$E_g$  : Énergie du gap (eV)

h : constante de Plank

$k_{app}$  : la constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ )

R : taux de photodégradation de bleu de méthylène (%)

$R^2$  : Coefficient de détermination

T : Température ( $^{\circ}\text{C}$ )

t : Temps (min)

V : la vitesse de dégradation catalytique ( $\text{mg.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$\alpha$  : coefficient d'absorption donné par la loi de Beer Lambert

$\lambda_{max}$  : la longueur d'onde d'absorption maximale (nm)

**Abréviations**

A : Absorbance

BC : Bande de Conduction

BET : Brunauer Emmet Teller

BM : Bleu de Méthylène

BV : Bande de Valence

IR : Infra Rouge

Cu : cuivre

T : Transmittance

UV- Vis : Ultraviolet- Visible

L'industrie grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante dans le milieu aquatique avec des rejets fortement contaminés par des polluants organiques. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur. Le fait que ces polluants ne soient pas facilement biodégradables en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycle aromatique, implique que les effluents aqueux contenant ces polluants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact négatif qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits).

Les techniques conventionnelles de traitement tel que l'adsorption, la coagulation, la séparation par membrane et floculation ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires.

Diverses méthodes d'élimination capables de dégrader/éliminer efficacement ces contaminants nocifs du milieu aqueux ont été étudiées pour faire face à ce défi environnemental ; la photocatalyse est la méthode la plus efficace puisqu'elle permet une minéralisation complète des polluants organiques.

Dans cette étude, notre attention s'est portée principalement sur les oxydes à base de zinc (ZnO) qui sont actuellement parmi les semi-conducteurs les plus prometteurs pour diverses applications. ZnO est classé comme un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite directe de 3,37 eV et une énergie d'exciton élevée d'environ 60 meV à température ambiante, en plus de sa non toxicité, sa polyvalence dans de nombreux domaines tels que la luminescence, la photocatalyse, la piézoélectricité, les capteurs à gaz, les cellules solaires, le stockage d'hydrogène et les technologies de l'information a suscité un intérêt considérable.

Cependant, le principal inconvénient du ZnO en tant que photocatalyseur est le taux élevé de recombinaison électron-trou, qui réduit l'efficacité de la dégradation et sa faible sensibilité à l'irradiation de la lumière visible et l'agrégation des nanoparticules.

Pour surmonter ce problème, de nombreux chercheurs ont montré que la réalisation d'hétérojonction avec d'autre semi-conducteur permettait d'améliorer son activité photocatalytique. La réalisation d'hétérojonction crée un champ électrique interne qui influence la séparation et le transfert des porteurs de charge photogénérés. Plusieurs hétérostructures à base de ZnO ont été rapportées dans la littérature telle que ZnO- CeO<sub>2</sub>, ZnO/ZnS et ZnO/MgO. [1]

L'objectif de cette étude est la synthèse d'une hétérojonction ZnO/CuO par une simple méthode qui est la méthode micro-onde et d'étudier ses propriétés photocatalytiques sous la lumière UV.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres

Le premier chapitre, est consacré à une recherche bibliographique sur la photo catalyse, l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre.

Le deuxième chapitre décrit la méthode de synthèse des quatre catalyseurs utilisés, les expériences de photodégradation et les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre représente les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

Ce travail se termine par une conclusion générale dans laquelle sont rapportés les principaux résultats obtenus.

## I.1. La photocatalyse

### I.1.1. Contexte historique

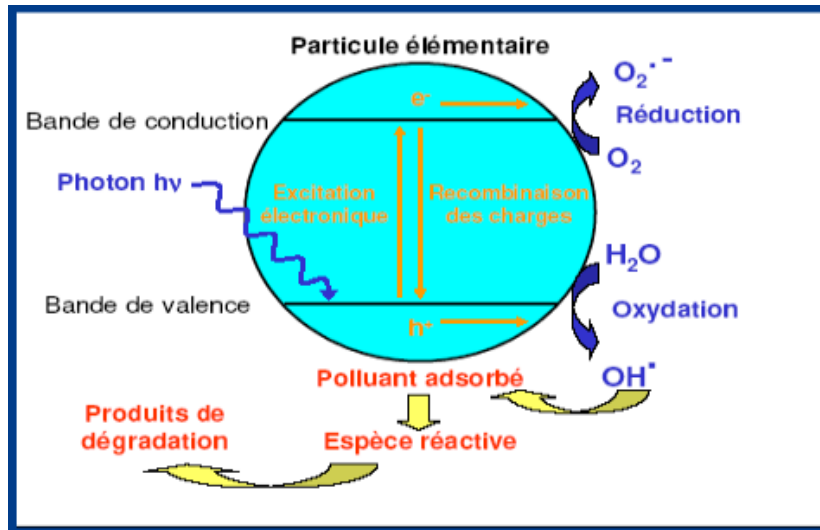
La photocatalyse représente un processus avancé de catalyse des réactions chimiques en utilisant des espèces électroniquement excitées générées par l'absorption de photons. En 1839, Becquerel a posé les bases de la photochimie des semi-conducteurs en observant la production d'un courant électrique lors de l'exposition à la lumière solaire d'une électrode en chlorure plongée dans une solution électrolytique [2]. En 1972, Fujishima et Honda ont démontré que l'eau pouvait être décomposée en  $O_2$  et  $H_2$  sur des électrodes en  $TiO_2$ , subissant simultanément une oxydation et une réduction [3]. Cette découverte a marqué le début des réactions redox induites par la lumière sur des surfaces semiconductrices. Il a rapidement été reconnu que de tels processus redox pouvaient être exploités pour des applications de dépollution environnementale, ce qui a conduit Franck et Bard en 1977 [4] à étudier l'oxydation photocatalytique du  $SO_3^-$  en utilisant divers matériaux semiconducteurs tels que le  $TiO_2$ ,  $ZnO$ , le  $CdS$  et le  $Fe_2O_3$ . Ces derniers ont été employés avec succès dans la dégradation de plusieurs contaminants, y compris les alcanes, les alcools, les acides, les carboxyliques, les alcènes, les phénols, les colorants, les hydrocarbures aromatiques, les agents tensioactifs et les pesticides. L'utilisation des semi-conducteurs  $TiO_2$  et  $ZnO$  comme photocatalyseurs a été d'un grand intérêt vu leur rendement élevé, leur stabilité photochimique, leur inertie du point de vue chimique et biologique, leur nature non toxique et leur faible coût.

### I.1.2 principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse hétérogène illustré par la Figure I.1 consiste à éclairer un semiconducteur avec une source de lumière. Cette configuration entraîne des réactions physico-chimiques qui détruisent la plupart des polluants non biodégradables présents dans l'eau en les transformant en  $CO_2$ . Comme toute réaction de catalyse-hétérogène, les réactions photo-catalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes consécutives qui influencent de manière plus ou moins importantes la vitesse globale de la transformation [5]. Ces cinq étapes sont :

1. Transfert des réactifs vers la surface du solide ;
2. Adsorption des réactifs sur le catalyseur ;
3. Interactions entre réactifs adsorbés à la surface ;
4. Désorption des produits de la surface catalytique ;
5. Transfert des produits vers le milieu extérieur.

Globalement une réaction photo-catalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs [5].



**Figure I. 1** : Schéma illustrant le principe de la photocatalyse hétérogène

Les réactions à la surface du semi-conducteur provoquant la dégradation des polluants organiques peuvent être exprimées comme suit :



### I.1.3. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène

Plusieurs facteurs affectent le taux de réaction photo-catalytique, une distinction peut être faite entre les paramètres opératoires et ceux en rapport avec les caractéristiques du photo-catalyseur.

Les paramètres opératoires ou extrinsèques sont des facteurs externes tel que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dopage du catalyseur, la température, le débit de circulation, le débit de l'oxygène et la présence des ions en solution.

Les paramètres en rapport avec les propriétés du photo-catalyseur ou intrinsèques sont ceux liés aux propriétés du photo-catalyseur lui-même : surface spécifique, gap, taille des cristallites [5].

#### I.1.4. Avantages de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est une technologie destructive et non sélective, elle permet généralement la minéralisation totale de polluant (formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>), elle fonctionne à température et à pression ambiante et elle utilise des catalyseurs non toxiques, actifs sous différentes formes physiques, elle est efficace pour la dégradation de faibles concentrations en polluants et elle nécessite une faible consommation d'énergie. Ces multiples avantages mènent à dire que la photocatalyse hétérogène est un bon marché.

#### I.1.5. Semi-conducteurs et photocatalyse

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CdS. Les semiconducteurs CdS ont l'avantage d'absorber par rapport au ZnO une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photo-catalytique. Contrairement, le ZnO est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et de sa grande efficacité à minéraliser les polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photo-catalytique plus importante en présence de ZnO. [6]. Le tableau I.1 présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour activation photo-catalytique.

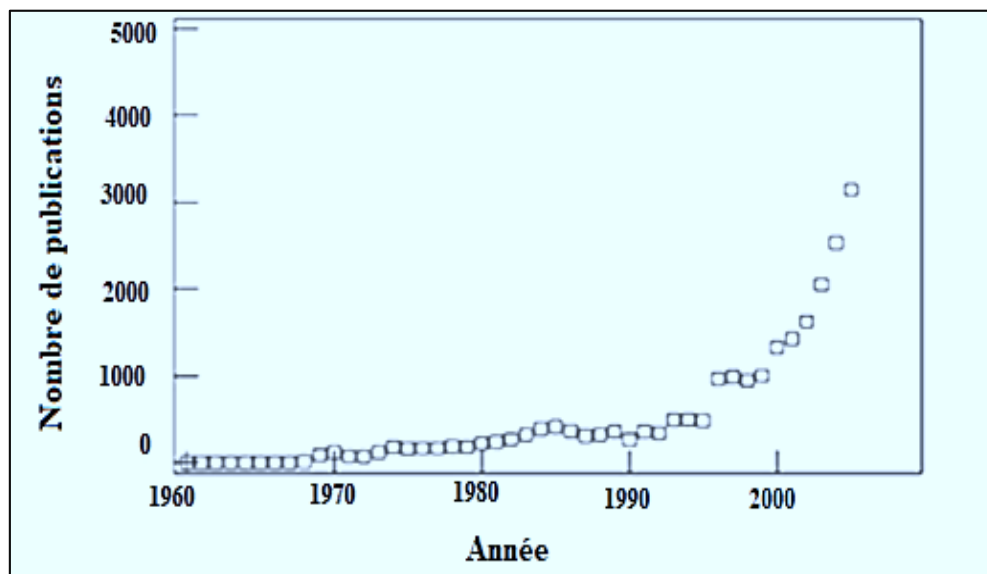
**Tableau I.1** : Énergie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs.

| Semi-conducteurs     | CdO | CdS | CdSe | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SnO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | WO <sub>3</sub> | ZnO | ZnS |
|----------------------|-----|-----|------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|-----|-----|
| Énergie de gap (eV)  | 2,1 | 2,5 | 1,7  | 2,2                            | 3,9              | 3,2              | 2,8             | 3,2 | 3,7 |
| Longueur d'onde (nm) | 590 | 497 | 730  | 565                            | 318              | 390              | 443             | 390 | 336 |

Afin d'être efficace comme photo-catalyseur, un semi-conducteur doit respecter certaines conditions, il doit être capable d'utiliser la lumière visible et/ou la lumière proche du domaine de l'UV, biologiquement et chimiquement inerte, photo-stable, peu coûteux et non toxique. L'oxyde de zinc répond à tous ces critères, en plus c'est le catalyseur le plus fréquemment utilisé en photocatalyse hétérogène, en phase gazeuse ou liquide.

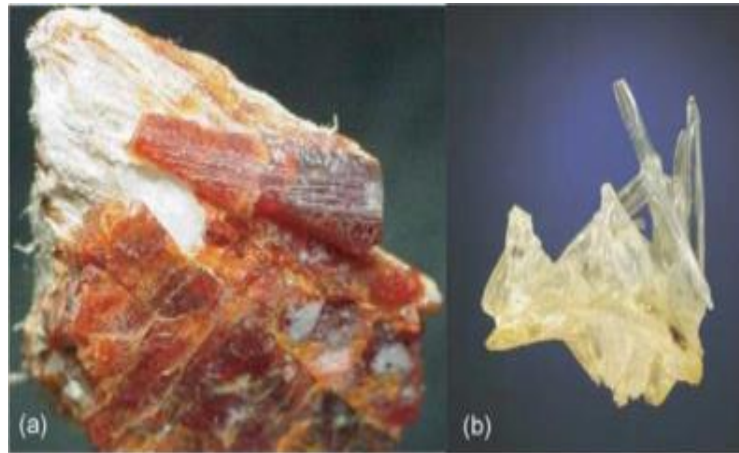
## I.2. L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grand gap direct possédant un écart entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) de 3,37 eV à température ambiante). L'énergie de l'exciton est 60 meV [7], Il est moins toxique, peu cher et il a donc été utilisé dans la commercialisation des crèmes solaires, des peintures blanches, des verres conducteurs et des réactifs antibactériens. ZnO, avec des propriétés physiques et chimiques uniques, telles qu'une grande stabilité chimique, un coefficient de couplage électrochimique élevé, une large gamme d'absorption et une photostabilité élevée, est un matériau multifonctionnel. En raison de ces diverses propriétés et des applications potentielles de ZnO, il y a eu beaucoup de travaux consacrés à la photodegradation des colorants organiques au cours de ces dernières années [8]. La Figure I.2 montre la hausse du nombre de publications sur l'oxyde de zinc au fil du temps.



**Figure I.2 :** Base de données bibliographiques SCOPUS montre une tendance à la hausse du nombre de publications sur l'oxyde de zinc au fil du temps [8].

L'oxyde de zinc est un minéral naturel connu sous le nom de zurge (zincite), les impuretés de manganèse lui donnent généralement une couleur rouge ou orange. La Figure I.3 représente des photographies de la zincite [8].



**Figure I. 3 :** (a) Cristal de zincite orange, (b) Cristal d'oxyde de zinc

En termes de production industrielle, il est possible d'obtenir l'oxyde de zinc sous forme de poudre blanche (Figure I.4) ou de cristal massif, couramment connu sous le nom de « zinc blanc » ou « blanc de zinc ». Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides et les alcalis [9].



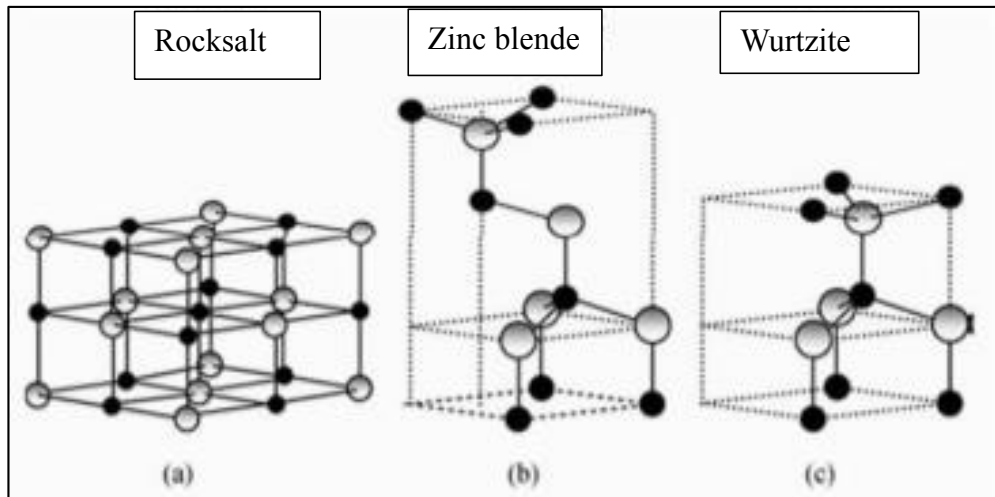
**Figure I.4 :** Poudre d'oxyde de zinc

## I.2.1 Propriétés de ZnO

### I.2.1.1 Propriétés structurales de ZnO

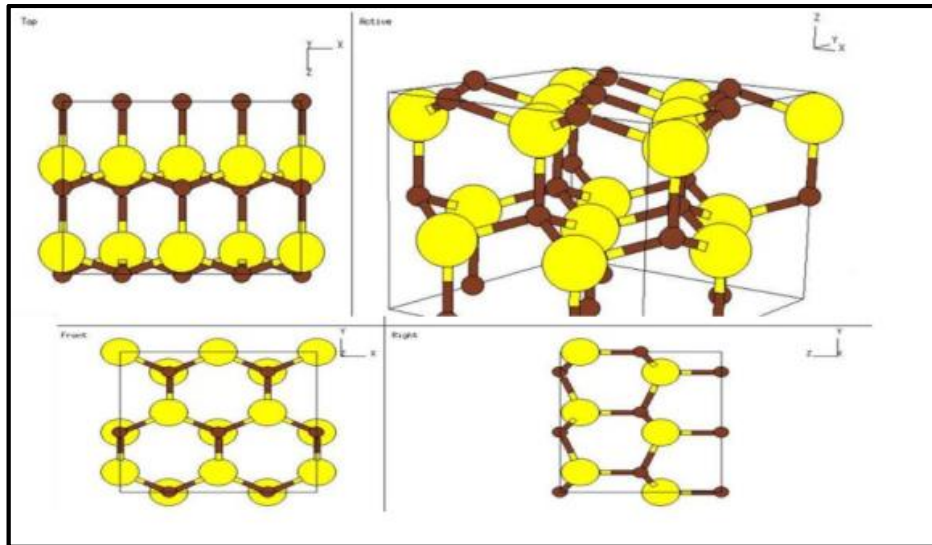
L'oxyde de zinc, désigné par ZnO, est classé dans la catégorie des semi-conducteurs des groupes II-VI. On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). Cette fusion de diverses structures cristallines est illustrée visuellement par la Figure I.5 [10].

- La structure B4 est stable dans les conditions normales.
- La structure B3 est instable et apparaît sous des pressions élevées.
- La structure B1 apparaît sous des pressions très élevées.



**Figure I.5** : Différentes formes cristallines de ZnO : (a) Rocksalts, (b) Zinc blend et (c) hexagonale de type wurtzite

La structure cristalline de l'oxyde de zinc la plus répandue est hexagonale de type wurtzite (groupe d'espace  $P_{63}mc$ ). C'est en effet, la phase thermodynamiquement la plus stable sous pression atmosphérique. Elle est composée de deux sous-réseaux entrelacés comprenant des ions  $Zn^{2+}$  et  $O^{2-}$ . Chaque ion Zn est entouré de tétraèdres à ions O et, inversement, cette coordination tétraédrique est caractéristique d'une liaison covalente entre les électrons  $d$  du zinc et les électrons  $p$  de l'oxygène. Cette structure possède une symétrie polaire le long de l'axe hexagonal. Cette polarité entraîne de nombreuses caractéristiques de ZnO, notamment la piézoélectricité et la polarisation spontanée, et joue un rôle crucial dans la croissance des cristaux, la gravure et la formation de défauts. La [Figure I.6](#) représente la structure cristalline Wurtzite de ZnO [9].



**Figure. I.6 :** Structure cristalline Wurtzite de ZnO sous différents angles

### I.2.1.2 Propriétés optiques de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [10]. L'absorption optique de ZnO est dans la région violette (UV) [11]. La transmission optique du ZnO est dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire ; cela est une conséquence de son grand gap ( $E_g = 3.37$  eV) [12].

### I.2.2 Applications de ZnO

Les caractéristiques uniques de l'oxyde de zinc font de lui une perspective intéressante pour la mise en œuvre dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique et de la technologie laser [13, 14]. Il se distingue par un niveau d'énergie excitonique important de 60 meV, ce qui en fait de lui un candidat viable pour la fabrication de diodes laser ultraviolettes et d'autres dispositifs lumineux fonctionnant à température ambiante.

Les propriétés piézoélectriques de ZnO lui confèrent une grande polyvalence dans le domaine de l'électronique, où il peut être utilisé comme capteur, convertisseur et générateur d'énergie, ainsi que comme photocatalyseur. En effet, il est capable de produire de l'hydrogène grâce à cette dernière fonction [14, 15]. En raison de sa dureté, de sa rigidité et de sa constante piézoélectrique, ZnO est largement utilisé dans l'industrie céramique. De plus, sa faible toxicité, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité ont fait de lui un matériau attractif pour les

applications en biomédecine et dans les systèmes respectueux de l'environnement comme la photocatalyse [16-17].

### I.2.3 Méthodes de synthèse de ZnO

Différentes méthodes sont utilisées pour la synthèse des nanoparticules de zinc, ces méthodes peuvent être divisées en deux types : les méthodes chimiques et les méthodes physiques. La voie dite physique consiste à synthétiser des nanoparticules sous vide, par exemple le dépôt physique en phase vapeur, l'ablation laser, le dépôt par pulvérisation cathodique.... Les méthodes chimiques sont généralement réalisées dans un milieu liquide et elles ont été beaucoup étudiées ces dernières années pour la production des nanoparticules de zinc. Parmi elles, on peut citer :

#### I.2.3.1 La voie sol gel

La voie sol-gel est une technique polyvalente pour la fabrication de nanomatériaux à partir de solutions chimiques [18-19]. Elle se déroule en deux étapes principales :

##### 1. Formation d'un sol :

- Des précurseurs moléculaires, souvent des sels métalliques ou des alkoxydes métalliques, sont dissous dans un solvant approprié (eau, alcool, etc.).
- Des réactions d'hydrolyse et de condensation s'ensuivent, conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel poreux appelé "sol".

##### 2. Gélification et densification :

- Le sol se transforme en gel, un solide semi-rigide qui emprisonne le solvant.
- Le gel est ensuite séché pour éliminer le solvant résiduel.
- Un traitement thermique (calcination) est appliqué pour densifier le matériau, le transformant en un solide poreux ou dense selon les conditions employées.

##### Avantages de la voie sol-gel :

- Simplicité et flexibilité
- Contrôle de la morphologie et de la structure

- Basse température de synthèse
- Homogénéité
- Synthèse de matériaux complexes
- Dépôt de couches minces

#### Applications :

- Optique et photonique
- Catalyse
- Électronique
- Séparation et purification
- Biomatériaux

#### I.2.3.2 la méthode coprécipitation

La coprécipitation est une technique couramment utilisée pour synthétiser des oxydes mixtes, des matériaux composés de plusieurs oxydes métalliques. Cette méthode simple et flexible repose sur la précipitation simultanée de cations métalliques dans une solution basique, aboutissant à la formation de nanoparticules homogènes. [20-21].

#### Étapes clés de la coprécipitation :

1. **Préparation de la solution** : Dissoudre les sels des cations métalliques dans un solvant et ajuster le pH à une valeur basique.
2. **Précipitation simultanée** : Ajouter un agent précipitant pour induire la précipitation simultanée des cations sous forme d'hydroxydes métalliques.
3. **Lavage et filtration** : Séparer le précipité par filtration et le laver pour éliminer les impuretés.
4. **Séchage et calcination** : Sécher le précipité à basse température puis le calciner à haute température pour obtenir les oxydes mixtes cristallins.

#### Avantages de la coprécipitation :

- **Simplicité et flexibilité** : Mise en œuvre facile et adaptabilité aux choix des cations et des conditions de précipitation.

- **Production de nanoparticules** : Contrôle de la taille, de la forme et de la morphologie des nanoparticules d'oxydes mixtes.
- **Homogénéité** : Favorise la formation d'oxydes mixtes homogènes à l'échelle nanométrique.
- **Production à grande échelle** : Adaptable aisément à la synthèse de nanomatériaux en grande quantité.

#### **Applications des oxydes mixtes synthétisés par coprécipitation :**

- **Catalyse** : Nanocatalyseurs pour la conversion d'énergie et la protection de l'environnement.
- **Optique et photonique** : Pigments, phosphores et matériaux pour l'optique non linéaire.
- **Électronique** : Conducteurs, semi-conducteurs et diélectriques pour les composants électroniques.
- **Biomatériaux** : Applications dans la délivrance de médicaments, l'ingénierie tissulaire et la bio-imagerie.

#### **I.2.3.3 La méthode hydrothermale**

La méthode hydrothermale est une technique remarquable pour la croissance de cristaux à partir de solutions aqueuses sous des conditions de température et de pression élevées [22]. Elle offre plusieurs avantages pour la synthèse de cristaux de haute qualité :

- **Production de cristaux de haute qualité** : Structure cristalline bien définie, morphologie contrôlée et pureté élevée.
- **Large gamme de matériaux** : Oxydes, halogénures, sulfures, phosphates, matériaux organométalliques, etc.
- **Contrôle des paramètres de croissance** : Taille, forme et propriétés des cristaux.
- **Production à grande échelle** : Synthèse de cristaux en grande quantité.

#### **Le principe fondamental :**

- **Augmentation de la solubilité** : L'eau maintenue à l'état liquide à des températures extrêmes par haute pression, augmente considérablement la solubilité des réactifs.

- **Accélération des réactions chimiques** : Température et pression élevées stimulent la vitesse des réactions, permettant une synthèse rapide de cristaux de haute qualité.

#### Applications :

- **Optique et photonique** : Lasers, LED, dispositifs optoélectroniques.
- **Catalyse** : Nanocatalyseurs pour la conversion d'énergie et la protection de l'environnement.
- **Électronique** : Transistors, circuits intégrés, capteurs.
- **Biomatériaux** : Délivrance de médicaments, ingénierie tissulaire, imagerie médicale.
- **Séparation et purification** : Membranes cristallines pour la filtration et l'adsorption.

#### I.2.3.4 La méthode polyol

La méthode polyol, ou synthèse en milieu polyol, est une technique simple et polyvalente pour synthétiser des nanomatériaux, en particulier des oxydes métalliques. Elle repose sur la réaction de précurseurs métalliques dans un polyol liquide à des températures modérées [23].

#### Étapes clés de la méthode :

##### 1. Préparation de la solution :

- Choix d'un polyol liquide (éthylène glycol, 1,2-propanediol).
- Dissolution d'un précurseur métallique soluble (nitrate de zinc, acétate de manganèse).
- Ajustement du pH avec un agent basique (hydroxyde de sodium, ammoniac).

##### 2. Réaction en milieu polyol :

- Chauffage de la solution à température modérée (100-200°C) sous agitation.
- Décomposition du précurseur et formation de nanocristaux d'oxyde métallique.
- Rôle du polyol : stabilisation et contrôle de la croissance des nanocristaux.

##### 3. Récupération des nanomatériaux :

- Refroidissement de la solution à température ambiante.
- Séparation des nanomatériaux par centrifugation ou filtration.
- Lavage et séchage pour éliminer les résidus de polyol et impuretés.

**Avantages de la méthode :**

- **Simplicité et flexibilité** : Mise en œuvre facile, choix des précurseurs, polyols et conditions de réaction.
- **Production de nanoparticules** : Contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules d'oxydes métalliques.
- **Homogénéité** : Formation de nanomatériaux homogènes à l'échelle nanométrique.
- **Production à grande échelle** : Synthèse aisée de nanomatériaux en grande quantité.
- **Basse température de synthèse** : Obtention de nanomatériaux de haute qualité sans altération des propriétés.

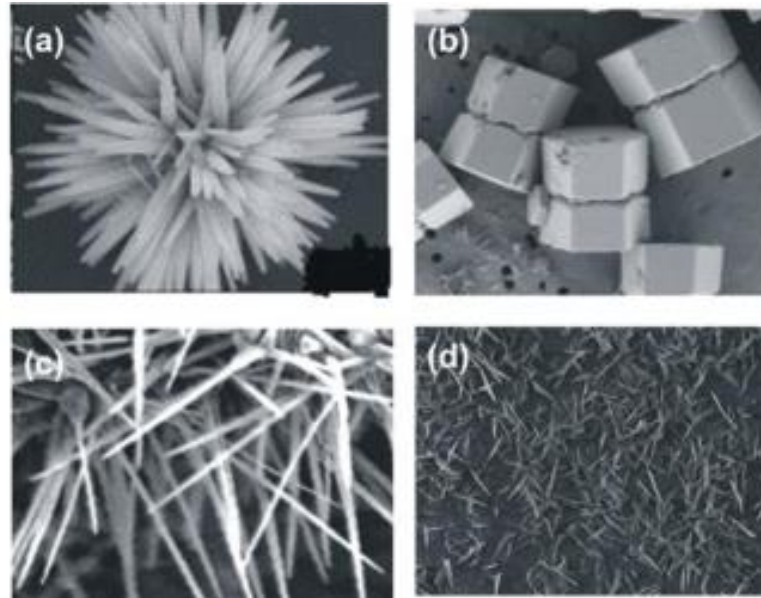
**Applications des nanomatériaux synthétisés :**

- **Catalyse** : Nanocatalyseurs pour la conversion d'énergie et la protection de l'environnement.
- **Optique et photonique** : Nanomatériaux pour lasers, LED, cellules solaires.
- **Électronique** : Nanomatériaux pour transistors, circuits intégrés, capteurs.
- **Biomatériaux** : Nanomatériaux pour la délivrance de médicaments, l'ingénierie tissulaire et l'imagerie médicale.
- **Renforcement de matériaux** : Nanomatériaux pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux composites.

**I.2.4 Les nanostructures de ZnO**

La nature variée des structures nanométriques de l'oxyde de zinc ont fait de lui un nouveau matériau doté d'un immense potentiel d'application dans une multitude de domaines économiques. ZnO est considéré comme un matériau prometteur dans de nombreux domaines de la nanotechnologie en raison de ses différentes structures, notamment unidimensionnelles, bidimensionnelles et tridimensionnelles. Les structures unidimensionnelles, en particulier les nanorubans [24], sont les plus importantes pour sa grande surface spécifique, Flexibilité et sa Mobilité électronique élevée [25] on trouve aussi les structures en forme d'aiguilles [26-27], les structures en forme d'hélice, de ressort et d'anneau [28], les tubes [29-30], les ceintures [31], les fils [32-33] et les peignes [34]. L'oxyde de zinc peut être obtenu aussi dans des structures bidimensionnelles telles que les nanoplaquettes/nanosheet et les nanopellets [35,36] et

tridimensionnelle telles que les nanofleur, flocons de neige et conifères en forme d'oursin [37-38]. ZnO fournit l'un des plus grands assortiments de structures particulières variées parmi tous les matériaux connus (voir Figure I.7).



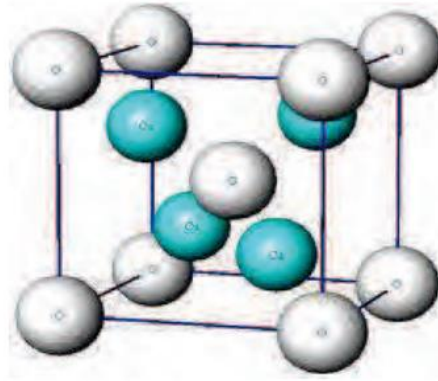
**Figure I.7** : Exemples de nanostructures d'oxyde de zinc : fleur (a) ; ronde (b) ; fils (c,d)

### I.3 L'oxyde de cuivre

L'oxyde de cuivre est composé de l'oxygène et de cuivre qui se présente sous différentes formes notamment, l'oxyde de cuivre I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et l'oxyde de cuivre II ( $\text{CuO}$ ).

#### I.3.1 L'oxyde de cuivre I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) cristallise dans un réseau de Bravais cubique, son groupe spatial est ( $\text{Pn}3\text{m}$ ). Comme on peut le voir sur la Figure I.8 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), sa maille élémentaire contient six atomes, les quatre atomes de cuivre sont disposés dans le centre du réseau cubique, les deux atomes d'oxygène sont sur des sites tétraédriques formant un sous-réseau cubique centré. En conséquence, les atomes d'oxygène sont en coordination d'ordre quatre avec les atomes de cuivre les plus proches et les atomes de cuivre sont linéairement coordonnés avec les deux atomes d'oxygène qui sont les plus proches voisins.

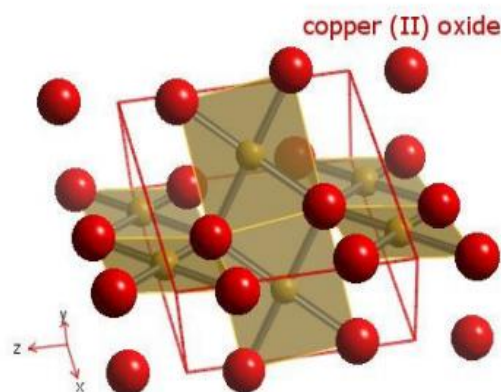


**Figure I.8** : Structure cristallographique de  $\text{Cu}_2\text{O}$

### II.3.2 L'oxyde de cuivre II ( $\text{CuO}$ )

L'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ) est un semi-conducteur naturellement de type p avec une bande interdite de 1,4 eV et un gap indirect.  $\text{CuO}$  est utilisé dans les capteurs de gaz, dans les piles solaires, comme catalyseur et comme agent de polissage des verres optiques ou comme pigment.

$\text{CuO}$  présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$ . Chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (Figure I.9).



**Figure I.9** : Représentation schématique de la maille élémentaire de  $\text{CuO}$

### I.3.3 Méthodes de synthèse d'oxyde de cuivre

La synthèse de nanoparticules est un domaine de recherche important en nanotechnologie qui vise à produire des nanoparticules avec des tailles, des formes et des propriétés spécifiques pour des applications diverses.

Les poudres d'oxyde de cuivre ont été synthétisées premièrement par l'évaporation thermique de la poudre de métal suivie d'une oxydation à la vapeur du métal par le gaz plasma (air ou oxygène) et finalement par la condensation de la vapeur. Comme le cuivre possède deux états d'oxydation CuO (II) et Cu<sub>2</sub>O (I), une tentative préliminaire a été faite afin de convertir le cuivre pur en oxyde de cuivre (CuO (II)). La conversion en Cu<sub>2</sub>O (I) est déterminée par la concentration en oxygène dans le plasma et la température dans le réacteur. Le plasma par induction permet d'avoir une productivité et un contrôle de la qualité sans générer de coûts élevés. Cette méthode permet d'avoir des particules très pures [39].

#### **I.4 Applications d'oxyde de cuivre (I)**

Les propriétés physico-chimiques spectaculaires des nano poudre d'oxyde cuivreux ouvrent des perspectives d'applications dans différents domaines fondamentaux comme la santé, l'énergie ou l'environnement. Sa stabilité structurale fait de lui un meilleur soutien des catalyseurs ou alors un catalyseur important. Il est également utilisé comme matériau d'anode dans les batteries au lithium aussi bien qu'en piles solaires. Il est utilisé comme fibre, céramique, détecteur de gaz, fabrication des produits phytopharmaceutiques et la fabrication du matériel électrique. Son grand potentiel d'application fait de lui un matériau attractif ce qui a mené à développer les méthodes d'élaboration de cet oxyde à basse taille et à différentes morphologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique [40].

#### **I.5 Application de l'oxyde de cuivre CuO (II)**

Le CuO a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses applications possibles dans divers domaines grâce à son inertie chimique, sa non-toxicité, son faible coût de production, son indice de réfraction élevé et en raison d'avantages liés aux propriétés de sa surface. Par exemple, cet oxyde est considéré comme un catalyseur efficace pour la conversion hétérogène des hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau, les nanoparticules de CuO ont été utilisées comme additifs dans l'huile lubrifiante, la bande interdite de ce matériau favorise son utilisation dans les applications orientées vers la photoconduction, la photo-thermie et les cellules solaires

## II.1 Mode opératoire d'élaboration des différents catalyseurs

La méthode choisie pour la synthèse des différents échantillons est la méthode micro-onde. La synthèse par micro-onde est similaire à la synthèse thermique, mais l'apport de chaleur se fait par un chauffage micro-onde. Cette synthèse permet une meilleure homogénéité de la chaleur dans la solution et un chauffage direct des réactifs contrairement à une plaque chauffante dont la chaleur diffuse à travers la verrerie. La [Figure II.1](#) représente le micro-onde utilisé dans nos synthèses.



**Figure II.1** : Micro-onde de laboratoire

### II.1.1 Synthèse de ZnO pur

Dans un bécher de 100 mL, on prépare une solution de nitrates de zinc hexahydraté de concentration 1 M, ensuite on ajoute  $\text{NH}_4\text{OH}$  de concentration 1 M goutte à goutte jusqu'à avoir un pH égal à 7,29. On laisse la solution sous agitation pendant 30 minutes pour obtenir une solution blanche laiteuse. Le mélange ainsi obtenu est versé dans un cristalliseur de 300 mL puis irradié à l'aide d'un micro-onde domestique à la puissance 800 W pendant 4 min deux fois. Le précipité est récupéré par centrifugation, puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée et l'éthanol puis séché dans une étuve à 80 °C pendant 24 h. La poudre obtenue est calcinée à 400°C pendant 2h en utilisant un pas de 5 C°/min.

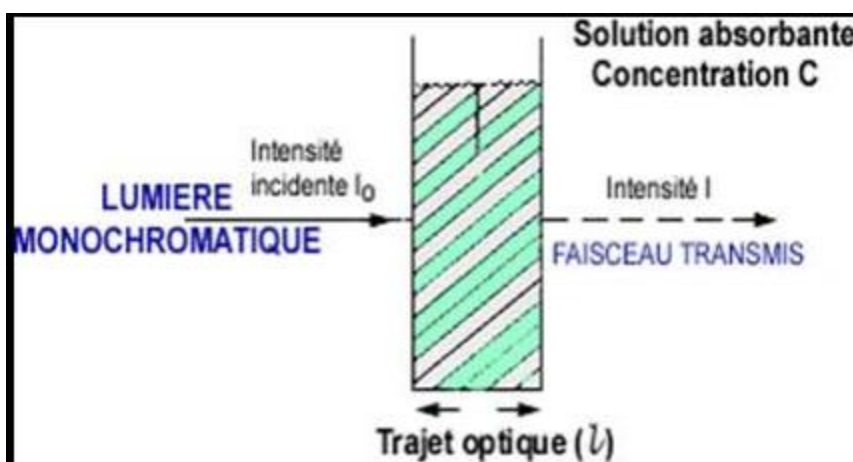
### II.1.2 Synthèse de l'hétérojonction ZnO-CuO

Pour la préparation de l'hétérojonction ZnO-CuO, nous avons procédé au même mode opératoire que celui de la synthèse de ZnO pur avec l'ajout des quantités appropriées des nitrates de cuivre. Nous avons préparé trois hétérojonctions dont les concentrations de ZnO et CuO sont les suivantes : [1M - 0.5M], [1M -1M], [1M - 1,25M].

## II.2 Techniques de caractérisation des différents catalyseurs

### II.2.1 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible est basée sur la propriété que possède certaines molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde allant de 200 à 800 nm équivalente à une énergie allant de 160 à 665 kJ·mol<sup>-1</sup>. L'ordre de grandeur de cette énergie est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Lorsqu'une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration contenue dans une cuve d'épaisseur (l), une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise (Figure II.2). Suivant la loi de Beer-Lambert, l'intensité de la lumière monochromatique décroît de façon exponentielle lorsqu'elle traverse un milieu transparent en fonction de la distance parcourue et de la densité des espèces absorbantes dans ce milieu.



**Figure II.2 :** Absorption de la lumière lorsqu'elle traverse une solution transparente

La loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = \log T = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{II. 1})$$

A : Absorbance.

T : Transmittance (%)

$I_0$  : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité de la lumière transmise.

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé dans cette étude est de type SHIMADZU UV1800PC (Japon).

#### ❖ Détermination de l'énergie de gap

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, pour un grand nombre de semi-conducteurs, nous pouvons déterminer l'énergie de gap optique à partir de la relation de Kubelka et Munk, en effet, leurs travaux permettent de lier le coefficient d'absorption de poudres  $K$  à leur coefficient de dispersion  $S$  (ces coefficients étant exprimés par unité d'épaisseur)

$$F(R_\alpha) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\alpha)^2}{2R_\alpha}$$

$$(F(R_\alpha)hv)^\alpha = A(hv - E_g) \quad (\text{II.2})$$

Ou :

$R$  : est la réflectance, c'est-à-dire le rapport entre l'intensité diffusée et l'intensité incidente.

$K$  : étant proportionnel au tracé des courbes  $2^{-1} (\alpha \cdot hv)$  et  $2^{-2} (\alpha \cdot hv)$  en fonction de  $hv$  permettra, comme précédemment, d'évaluer les valeurs des énergies des transitions directes et indirectes. (Figure II.3).

$E_g$  : énergie du gap optique,

$A$  : constante

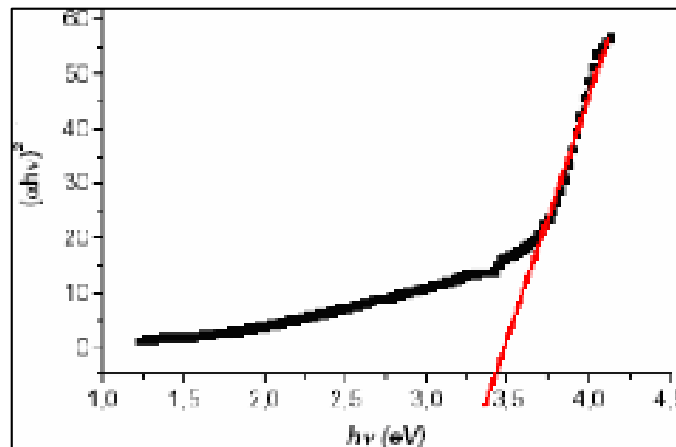


Figure II.3 : Le tracé de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$

### II.2.2 Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique qui permet d'étudier les mouvements de vibration et de rotation des molécules en mettant en évidence les groupements chimiques ayant des fréquences de vibration spécifiques. En utilisant des rayonnements infrarouges, certains de ces rayonnements sont absorbés par l'échantillon et convertis en énergie de vibrations moléculaires. Les bandes vibratoires caractéristiques présentes dans le spectre IR indiquent la présence des liaisons correspondantes dans l'échantillon étudié.

Le spectromètre Infrarouge utilisé est de type SHIMADZU IRAffinity-1S CE (Japon).

### II.2.3 adsorption désorption de N<sub>2</sub> (méthode BET)

Cette technique d'analyse est basée sur l'adsorption d'un azote liquide par un matériau en donnant des informations sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide. Selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (1940), l'équation de BET est la méthode la plus couramment utilisée pour déterminer la monocouche et les valeurs de surface spécifiques dans divers domaines physicochimiques.

$$\frac{p}{v(P_0 - P)} = \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (\text{II. 3})$$

Où :

$v$  : le volume de vapeur adsorbé par gramme de solide [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ].

$P_0$  : la pression atmosphérique

$V_m$  : le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [ $\text{cm}^3 / \text{g}$ ].

$C$  : une constante caractéristique du système gaz.

### II.3 Photodégradation de Bleu de Méthylène (BM)

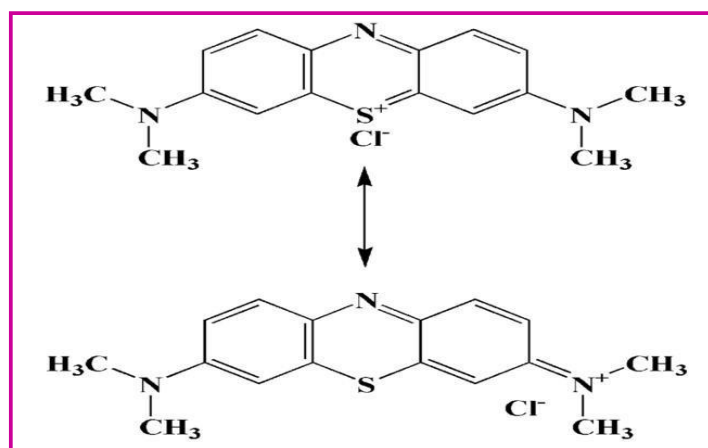
Le colorant BM a été choisi comme modèle chimique pour évaluer l'efficacité photocatalytique des nanoparticules de ZnO pur et ZnO-CuO. Le BM a été utilisé comme modèle en raison de sa présence fréquente dans les déchets industriels et de ses effets néfastes sur la santé. Le bleu de méthylène est l'un des colorants le plus consommé dans l'industrie des teintures, il est couramment utilisé pour colorer la soie, la laine, le coton et le papier [41]. Le bleu de méthylène est un colorant basique hétérocyclique aromatique [42], c'est un colorant

cationique dont la formule moléculaire est  $C_{16}H_{18}N_3ClS$  et dont la longueur d'absorption maximale est  $\lambda_{max} = 664$  nm. Il est très soluble dans l'eau et forme donc une solution stable avec l'eau à température ambiante. La structure de la molécule de BM est présentée dans la Figure II.4 et ses différentes structures de résonance sont indiquées dans la Figure II.5.



**Figure II.4 :** Modèle et structure de la molécule de colorant BM

Le bleu de méthylène est une poudre inodore, de couleur vert foncé à température ambiante et donne une solution bleue lorsqu'il est dissout dans l'eau. La couleur de la BM dépend de ses groupes chromophore et auxochrome, le groupe chromophore de BM est le système conjugué N-S sur l'hétérocycle aromatique central, tandis que le groupe auxochrome est constitué de groupes contenant des N avec des électrons solitaires sur le cycle benzénique.



**Figure II.5 :** Formes oxydées et réduites de la BM

Dans les études de photo-dégradation et d'adsorption, l'analyse UV de BM est très importante, car presque tous les calculs sont mesurés à partir de ses spectres UV-Visible. Les spectres d'absorption de BM révèlent le pic d'absorption le plus intense à environ 664 nm associé à un monomère de BM, avec un pic d'épaule à environ 612 nm attribué au dimère de BM. Deux autres bandes apparaissent dans la région ultraviolette avec des pics autour de 292 et 245 nm (associés à des cycles de benzène substitués) [43], ces pics d'absorption diminuent progressivement au fur et à mesure de la réaction de photo-dégradation [44].

Les industries textiles rejettent généralement une grande quantité de colorants BM dans les sources d'eau naturelles, ce qui constitue une menace pour la santé des êtres humains et des microbes. Il est nocif pour la santé humaine au-delà d'une certaine concentration en raison de sa toxicité importante [45]. Le BM est toxique, cancérigène et non biodégradable et peut constituer une menace sérieuse pour la santé humaine et avoir des effets destructeurs sur l'environnement [46, 47]. Le BM présente plusieurs risques pour la santé humaine, tels que la détresse respiratoire, les troubles abdominaux, la cécité et les troubles digestifs et mentaux [48].

Il provoque également des nausées, des diarrhées, des vomissements, une cyanose, une gastrite, une jaunisse, une méthémoglobinémie, une nécrose des tissus et une accélération du rythme cardiaque, entraînant la mort de cellules prématurées dans les tissus et des irritations de la peau et des yeux [49]. Les contacts de BM avec la peau peuvent entraîner des rougeurs et des démangeaisons. Les rejets de BM dans l'environnement constituent une menace importante pour des raisons esthétiques et toxicologiques. Il réduit également la pénétration de la lumière et constitue un apport toxique pour les chaînes alimentaires des organismes [50]. La présence de BM dans les masses d'eau, même à une très faible concentration, produit des sous-produits très colorés. En raison de son coefficient d'absorption molaire élevé ( $\sim 8,4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 664 nm), qui réduit la transmittance de la lumière solaire, il diminue la solubilité de l'oxygène, affecte l'activité photosynthétique de la vie aquatique et réduit la diversité et l'esthétique de la communauté biologique [51].

### II.3.1 Préparation d'une solution de bleu de méthylène

Une solution mère de BM de concentration 1 g/L a été préparée par dissolution de 1 g de colorant BM dans un litre d'eau distillée. Les solutions de travail pour les tests photocatalytiques sont obtenues par dilution de la solution mère.

### II.3.2 Tests photocatalytiques

La photodégradation a été réalisée en utilisant un rayonnement UV assuré par une lampe UV de longueur d'onde 365 nm. Les expériences de photodégradation sont effectuées dans un bécher de 300 ml. Une masse de 0.1 g des catalyseurs synthétisées est mise en contact avec 100 mL d'une solution de BM de concentration initiale de 10 mg/L. Avant l'irradiation, la suspension obtenue est agitée magnétiquement dans l'obscurité pendant 30 minutes pour établir l'équilibre adsorption-désorption. La vitesse d'agitation est maintenue constante durant le processus de photodégradation.

Pendant l'irradiation, 2 ml de la suspension sont prélevés régulièrement toutes les 10 minutes et centrifugés pour séparer les deux phases. Le surnageant est ensuite analysé par spectroscopie UV-Visible. Cette analyse nous permet de suivre la diminution de l'intensité du pic d'absorption de BM ( $\lambda = 664$  nm) en fonction du temps d'irradiation.

### II.3.3 Calcul de taux de dégradation

Le taux de dégradation de bleu de méthylène a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Taux de dégradation(\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{II. 4})$$

Où :

$A_0$  et  $A_t$  représentent, respectivement, l'absorbance initiale et l'absorbance à l'instant « t ».

### III.3.4 Cinétique de dégradation

La cinétique de la dégradation de bleu de méthylène est déterminée par l'évaluation de l'absorbance. La détermination de la constante de vitesse permet de donner un ordre de grandeur de vitesse.

Dans cette étude, la cinétique de dégradation du colorant bleu de méthyle en présence des différents catalyseurs sous rayonnement UV a été analysée en utilisant la loi cinétique du premier ordre. La vitesse de dégradation est donnée par la relation suivante :

$$V = -\frac{d[C]}{dt} = k_{app} \times [C]^1 \quad (\text{II. 5})$$

Avec :

V : Vitesse de dégradation catalytique ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

$K_{\text{app}}$  : constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ ).

[C] : concentration du bleu de méthylène ( $\text{mg/L}$ ).

t : Temps de réaction (min).

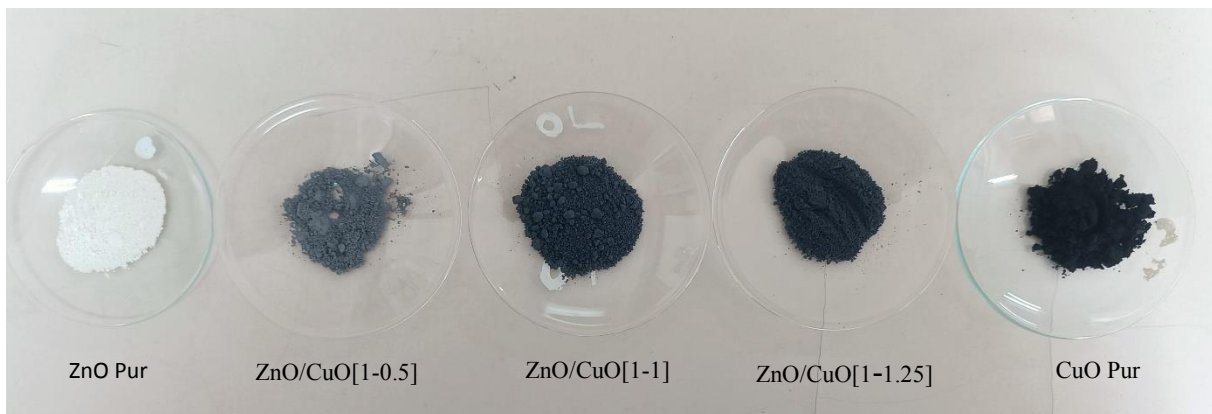
L'intégration de cette équation et l'application des conditions aux limites conduit à l'équation linéaire suivante :

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{\text{app}} \times t \quad (\text{II. 6})$$

La constante de vitesse,  $k_{\text{app}}$ , pour chaque catalyseur peut être obtenue à partir de la pente de l'ajustement linéaire des tracés  $\text{Ln}(C_0/C_t)$  en fonction du temps d'irradiation.

### III.1 Caractérisation descatalyseurs

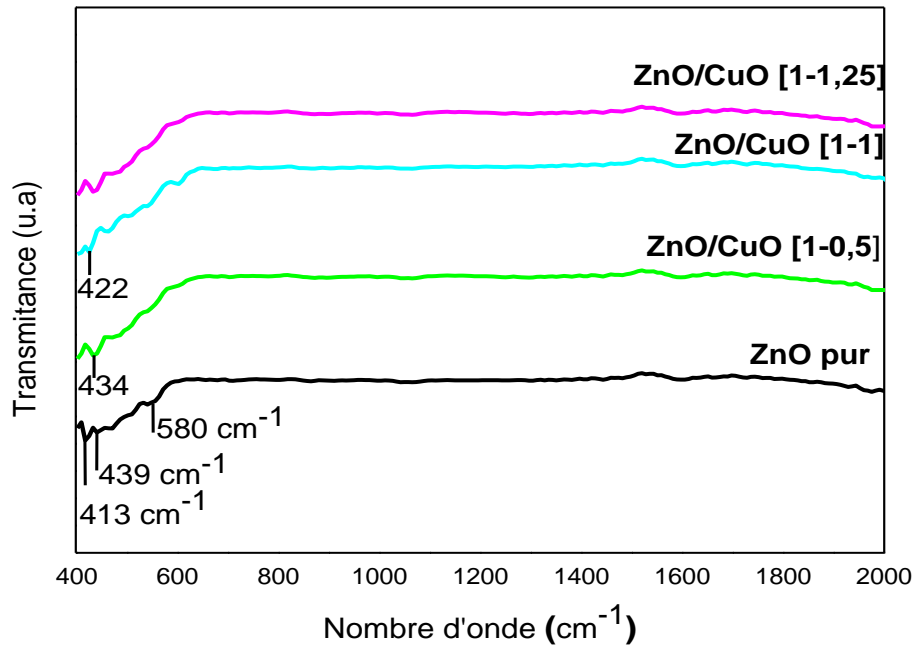
Le ZnO pur, le CuO pur et les nanocomposites (ZnO/CuO) ont été obtenus par la méthode micro-onde. La [Figure III.1](#) représente la photographie des échantillons respectivement ZnO pur, ZnO-CuO [1-0,5], ZnO-CuO [1-1], ZnO-CuO [1-1.25] et CuO pur. On remarque que la poudre de ZnO pur est d'une couleur blanche et que la couleur de ZnO/CuO dépend de la concentration des nitrates de cuivre utilisée, la couleur noire indique la présence de la phase de CuO. La structure de ZnO pur, de CuO pur et des hétérostructures ZnO/CuO a été étudiée par la spectroscopie Infra-rouge (FTIR). Les propriétés optiques ont été étudiées par la spectrophotométrie UV-Visible. La surface spécifique a été déterminée par la méthode N<sub>2</sub> adsorption-désorption (BET).



**Figure III.1 :** Photographie des cinq catalyseurs synthétisés

#### III.1.1 Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

La [Figure III.2](#) représente les spectres IR des échantillons ZnO pur et des hétérostructures ZnO/CuO. Les résultats obtenus pour ZnO pur montrent des bandes à  $413\text{cm}^{-1}$ ,  $539\text{cm}^{-1}$  et  $580\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations des liaisons Zn-O [52]. Les spectres IR des échantillons ZnO/CuO montrent les mêmes bandes avec un léger déplacement vers les faibles nombre d'ondes, ce qui indique une interaction entre ZnO et CuO.

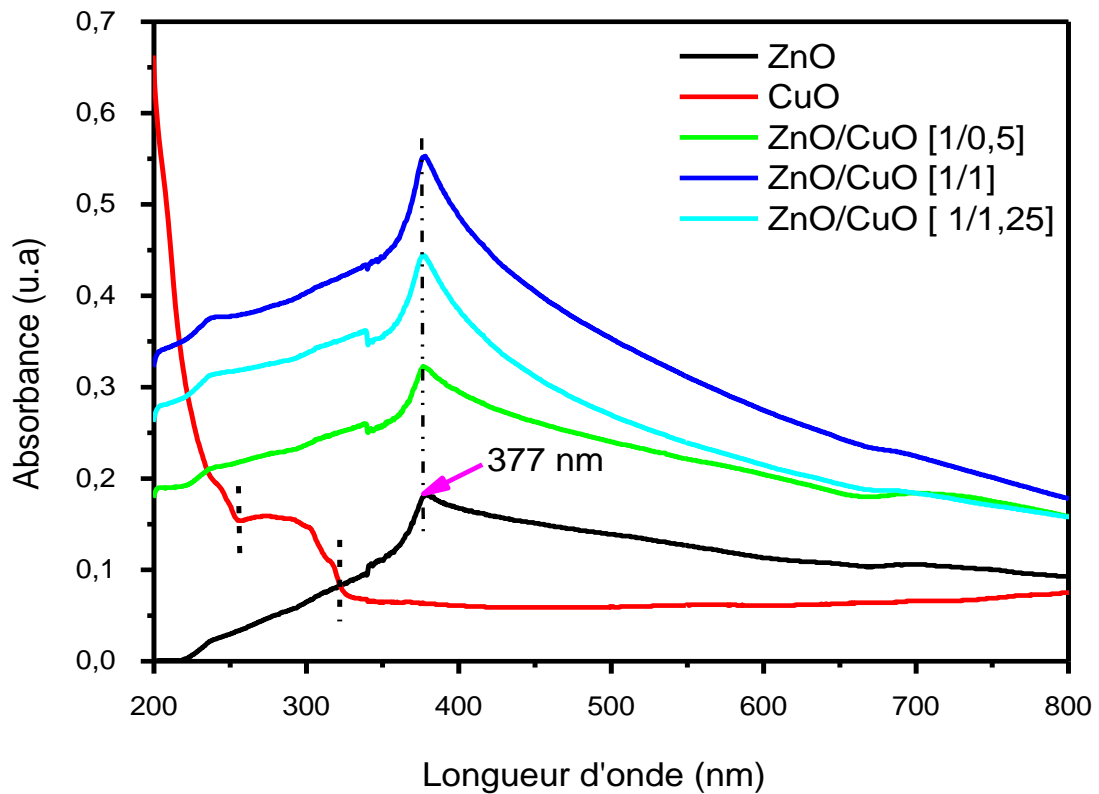


**Figure III.2 :** Spectres Infrarouges de ZnO pur et des hétérostructures ZnO /CuO

### III.1.2 Caractérisation par UV-Visible

Les propriétés optiques de ZnO pur, CuO pur et des hétérostructures ZnO/CuO ont été déterminées par l'analyse UV-visible en effectuant un balayage dans un intervalle de longueur d'ondes allant de 200 à 800 nm. La [Figure III.3](#) montre les spectres d'absorption UV-visible des poudres synthétisées dissoutes dans l'eau distillée.

Le spectre d'absorption de ZnO pur montre une absorption dans le domaine de l'UV avec un pic à 377 nm. Cette absorption correspond à la transition électronique de la bande de valence, à la bande conduction dans ZnO [53]. Les spectres UV-Visible des nanocomposites ZnO/CuO à différentes concentrations de cuivre montrent le même pic d'absorption qui caractérise la transition Zn-O sans aucun déplacement [54]. Les spectres des nanocomposites ZnO/CuO présentent également une forte absorption dans le visible, tandis que le spectre d'absorption de CuO pur montre une bande d'absorption entre 254 nm et 323 nm qui caractérisent la transition de Cu-O.



**Figure III.3** : Spectres d'absorption UV-visible de ZnO pur, de CuO pur et des hétérostructures ZnO /CuO

L'énergie du gap des différents catalyseurs est déterminée à partir des spectres de réflectance. La [Figure III.4](#) montre les spectres de réflectance de ZnO pur, CuO pur et ZnO/CuO.

Le tracé de  $F(R)$  en fonction de l'énergie de gap ( $E_g$ ) est représenté par la [Figure III.5](#). L'énergie de gap de CuO pur est 2.63 eV. Les valeurs de l'énergie de gap obtenu pour le ZnO pur, ZnO/CuO [1-0,5], ZnO/CuO [1-1] et ZnO/CuO [1-1,25] sont respectivement 3.39, 3.39, 3.38 et 3.37 eV. On remarque que l'énergie de gap reste invariable après l'interaction avec le cuivre.

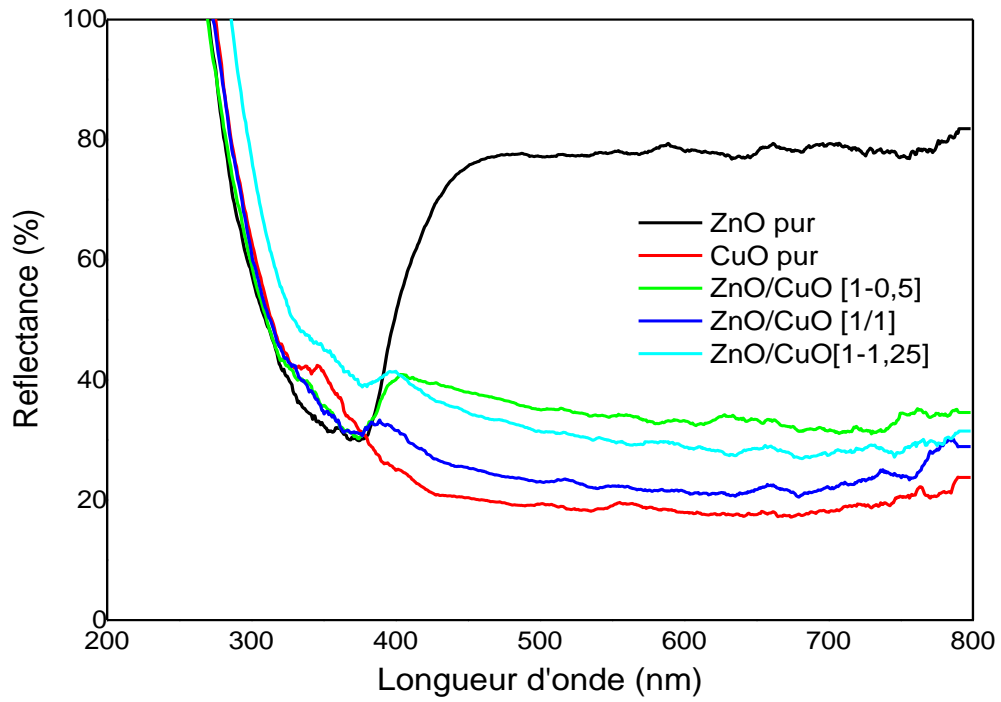


Figure III.4 : Spectres de réflectance de ZnO pur, CuO pur et ZnO/CuO

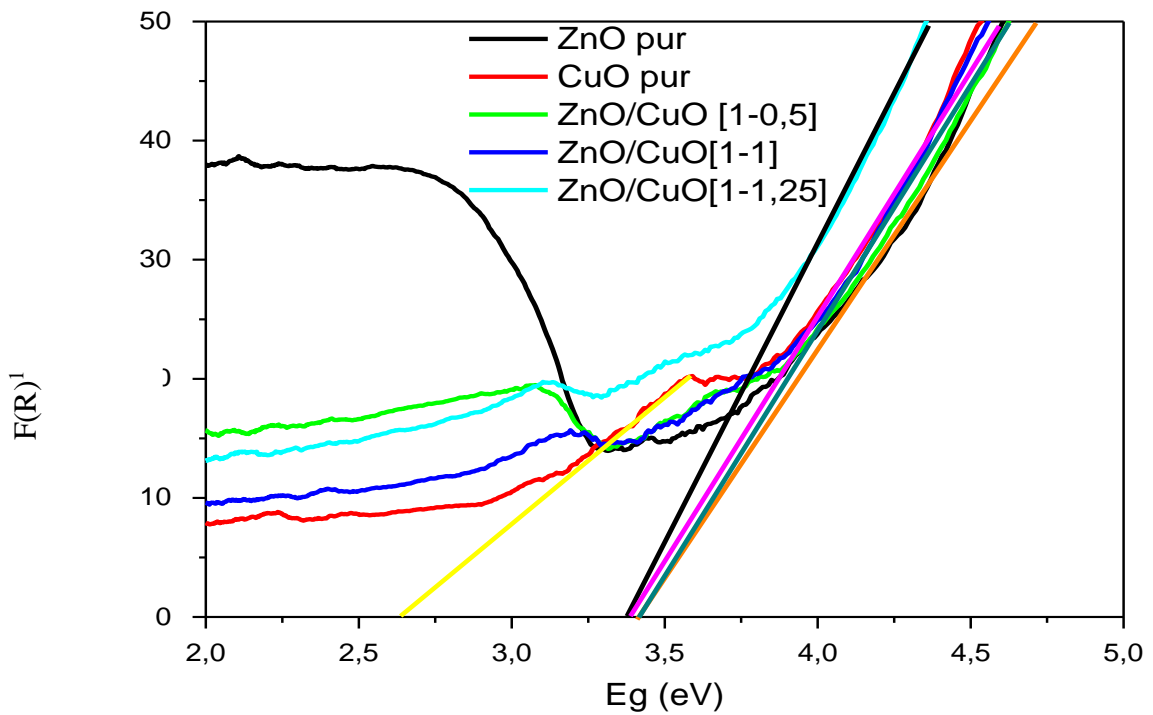
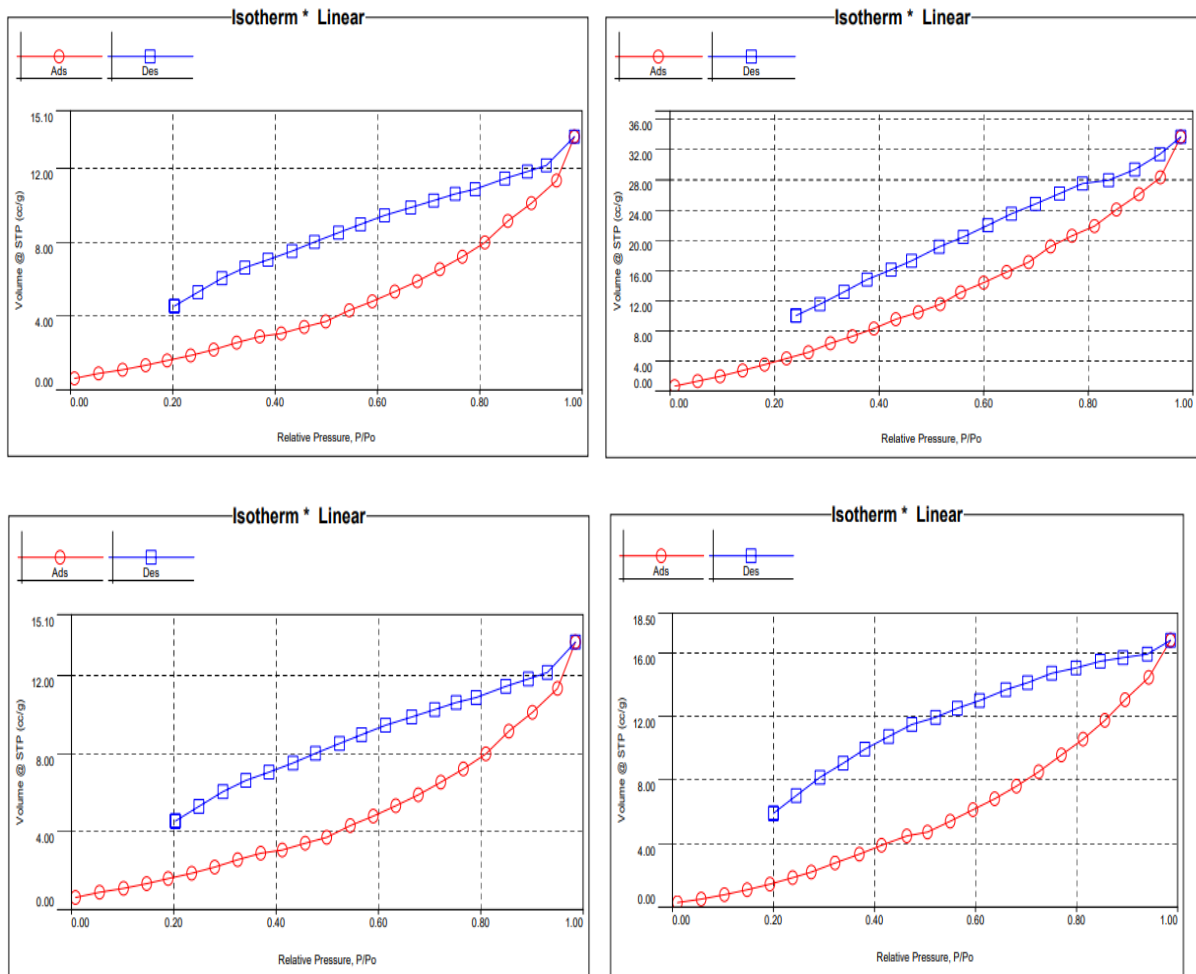


Figure III.5 : Le tracé de  $F(R)^{1/2}$  en fonction de  $E_g$  de ZnO pur, CuO pur et ZnO/CuO

### III.1.3 Détermination de la de surface spécifique

Le phénomène d'adsorption joue un rôle déterminant dans le processus photocatalytique. Les interactions entre le catalyseur solide et les molécules organiques en phase liquide jouent donc un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique.

Les isothermes d'adsorption-désorption présentés dans la [Figure III.6](#) montrent que les catalyseurs ZnO, ZnO-CuO [1-0,5], ZnO-CuO [1-1] et CuO révèlent un comportement similaire, caractéristique d'une isotherme de type III selon la classification IUPAC. Ce type d'isotherme est généralement observé pour les matériaux non poreux ou macroporeux, où les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont relativement faibles.



**Figure III.6 :** Isothermes N<sub>2</sub> Adsorption – desorption des catalyseurs ZnO pur, ZnO/CuO [1-0.5] ZnO/CuO [1-1] et CuO

Dans le cas des isothermes de type III, l'adsorption initiale est rapide à basse pression, suivie d'une augmentation progressive de l'adsorption avec l'augmentation de la pression. Ce comportement est souvent attribué à l'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes ou à une combinaison d'adsorption sur des surfaces externes et internes. La surface spécifique des différents catalyseurs est mentionnée dans le [Tableau III.1](#), ces valeurs montrent que l'hétérostructure ZnO/CuO [1-1] possède la surface la plus élevée.

**Tableau III. 1 :** La surface spécifique des différents catalyseurs

| Echantillon                            | ZnO pur | ZnO/CuO[1-0.5] | ZnO/CuO[1-1] | CuO    |
|--|---------|----------------|--------------|--------|
| Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | 10.995  | 15.621         | 31.621       | 17.580 |

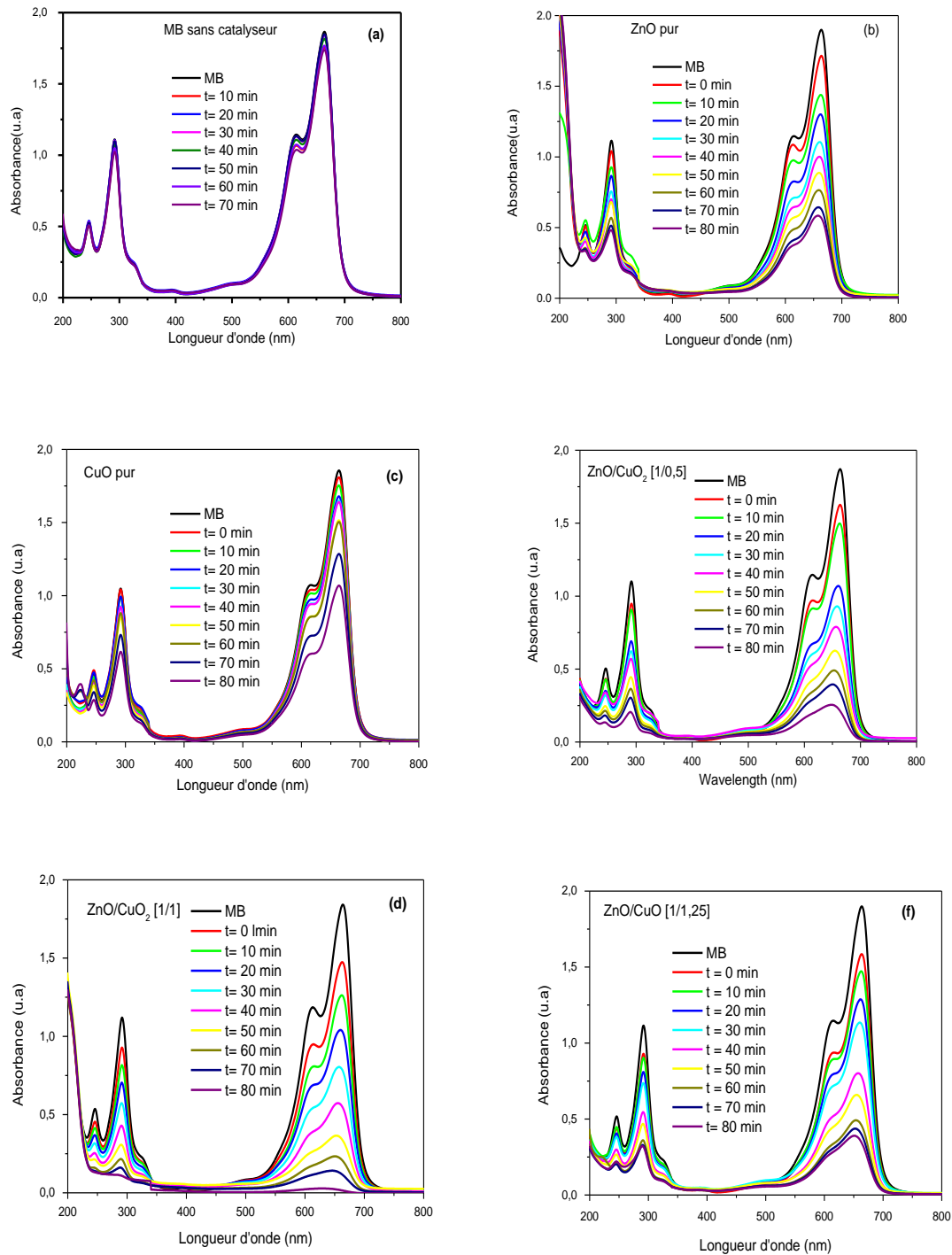
## III.2 Application en photocatalyse

### III.2.1 Photodégradation de bleu de méthylène par le rayonnement UV

L'activité photocatalytique des catalyseurs synthétisés a été évaluée par la photodégradation de bleu de méthylène (MB) sous irradiation UV.

Avant d'étudier l'efficacité de dégradation de BM à l'aide d'un catalyseur sous irradiation UV, il est nécessaire de vérifier également la possibilité de la dégradation de ce polluant organique sous irradiation UV en absence du catalyseur. La [Figure III.7a](#) montre l'évolution du spectre UV-visible de dégradation de BM en présence uniquement de la lumière UV. Les résultats montrent une légère diminution de la bande d'absorption qui caractérise le BM (664 nm), ce qui indique une très faible dégradation de ce dernier. Donc la lumière UV seule n'est pas suffisante pour dégrader complètement cette molécule.

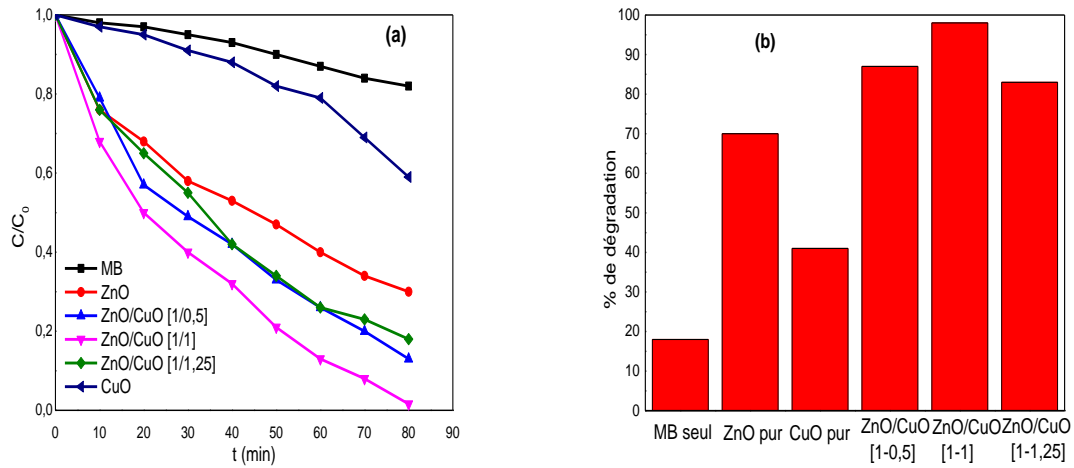
Les [Figures III.7 \(b,c,d,e\)](#) représentent l'évolution des spectres d'absorption UV-visible bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation UV en présence respectivement de ZnO pur, CuO pur, ZnO/CuO [1-0,5], ZnO/CuO [1-1] et ZnO/CuO [1-1,25]. On peut observer que dans tous les graphiques, l'intensité du pic correspondant au bleu de méthylène (664 nm) diminue au fur et à mesure que le temps d'irradiation augmente. Cela pourrait indiquer que la présence des catalyseurs est nécessaire pour provoquer une dégradation de BM. La dégradation la plus significative est enregistrée pour ZnO/CuO [1-1].



**Figure III.7 :** Spectres d'absorption UV-visible de BM (10mg/l) en absence de photocatalyseur (a) et en présence de : (b) ZnO pur, (c) CuO pur, (d) ZnO/CuO<sub>2</sub> [1/0,5] (e) ZnO/CuO [1/1] et (f) ZnO/CuO [1 /1,25].

Dans la [Figure III.8b](#), nous avons représenté le taux de dégradation de la solution de BM à une concentration de 10 mg L<sup>-1</sup> au bout de 80 minutes d'irradiation, nous avons obtenu un

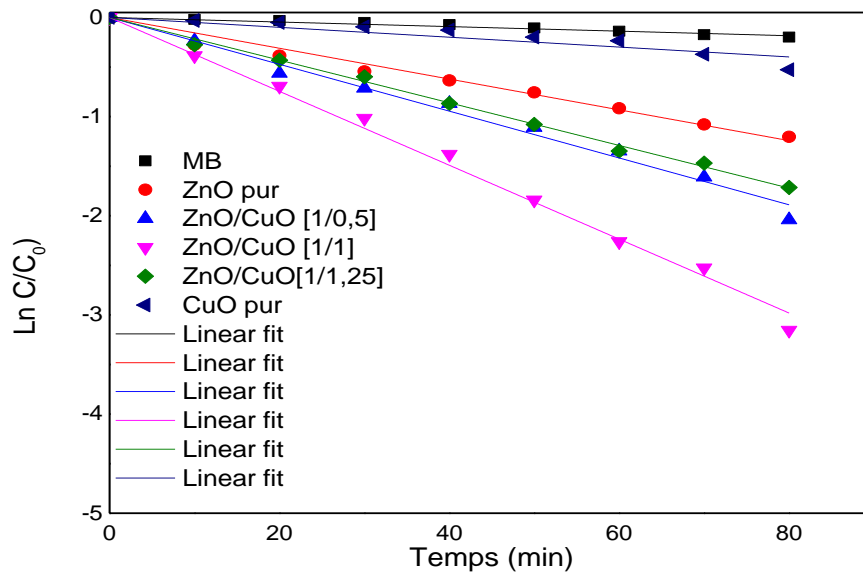
taux de dégradation de 18%, 70% , 89%, 41% , 87% , 98 % et 83 % pour le MB seul , ZnO pur , CuO pur , ZnO/CuO [1-0,5] , ZnO/CuO [1-1] et ZnO/CuO [1-1,25] respectivement.



**Figure III.8 :** (a) Dégradation de BM en fonction du temps d'irradiation UV en absence et en présence de différents photocatalyseurs et (b) Evolution de taux de dégradation de BM en absence et en présence de différents photocatalyseurs

### III.2.2 Cinétique de la photodégradation de BM sous rayonnement UV

Le modèle cinétique pseudo premier ordre est utilisé pour étudier la dégradation photocatalytique du colorant BM. La représentation graphique des formes linéaires pour la dégradation de BM par les cinq catalyseurs sous irradiation UV est donnée par la [Figure III.9](#).



**Figure III 9 :** Détermination des constantes de vitesse apparentes pour la réaction de dégradation de MB sous irradiation UV (pH = 6.73, V = 100 mL, [BM]<sub>0</sub> = 10 mg/L)

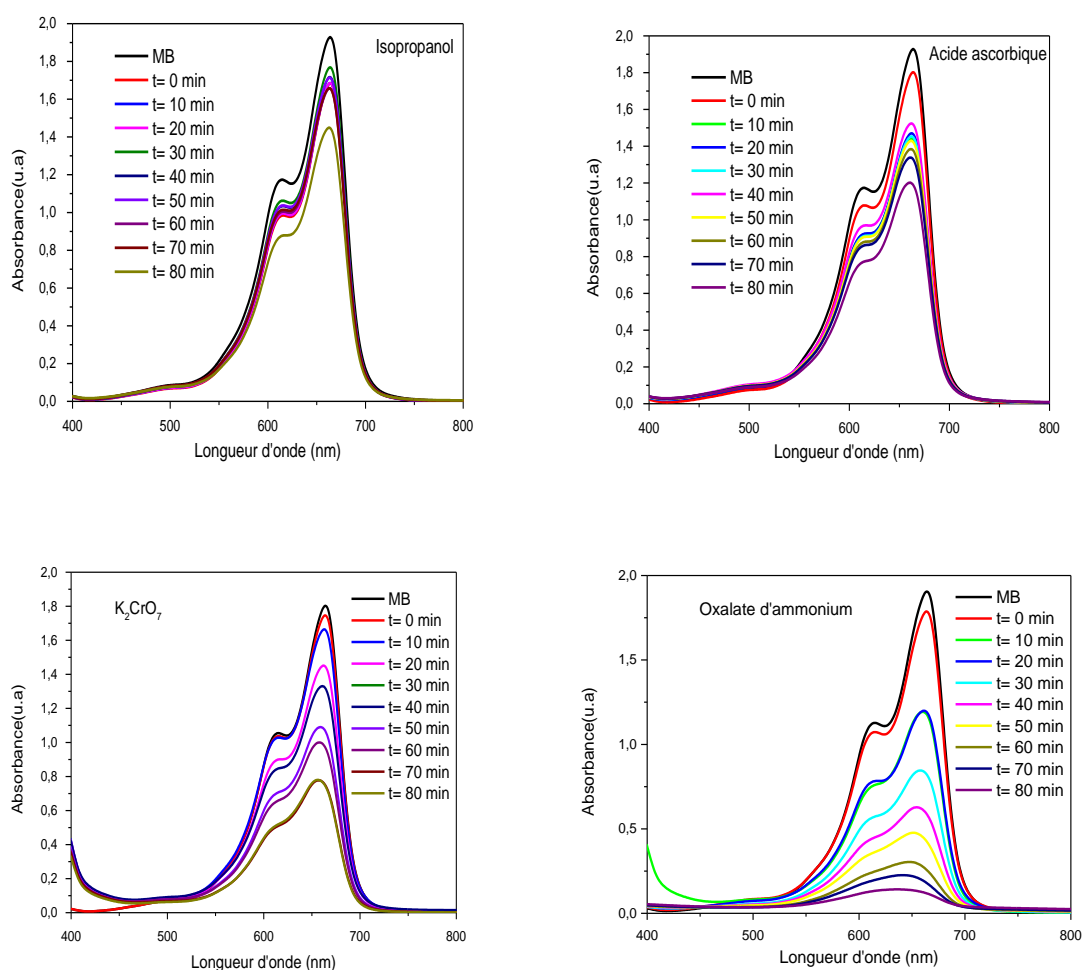
Les coefficients de corrélation et les constantes de vitesse sont regroupés dans le [Tableau III.2](#), la constante de vitesse la plus élevée signifie un meilleur taux de dégradation par rapport à la constante de vitesse la plus faible. Les valeurs des coefficients de corrélation sont tous supérieures à 0.95, cela indique que la cinétique de photodégradation suit fortement le modèle cinétique pseudo-premier ordre. Le nanocomposite ZnO/CuO [1-1] possède la constante de vitesse la plus importante, cela confirme que ce dernier est le plus efficace pour la photodégradation de MB sous irradiation UV.

**Tableau III.2 :** Constantes de vitesse de dégradation de MB en présence des différents photocatalyseurs sous irradiation UV

| Echantillon                               | MB sans catalyseur    | ZnO pur               | ZnO /CuO [1/0 ,5]     | ZnO /CuO [1/1]        | ZnO /CuO [1/1.25]     | CuO pur              |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| <b>k<sub>app</sub> (min<sup>-1</sup>)</b> | 2,30.10 <sup>-3</sup> | 1,55.10 <sup>-2</sup> | 2,23.10 <sup>-2</sup> | 3,72.10 <sup>-2</sup> | 2,15.10 <sup>-2</sup> | 4,9.10 <sup>-3</sup> |
| <b>R<sup>2</sup></b>                      | 0.985                 | 0.993                 | 0.995                 | 0.997                 | 0.998                 | 0.927                |

### III.2.3 Photodégradation de bleu de méthylène en présence des Scavengers

Pour comprendre le mécanisme de dégradation de BM par ZnO/CuO [1-1] sous irradiation UV, il est nécessaire de détecter les espèces réactives qui jouent un rôle majeur dans le processus de dégradation photocatalytique. Pour cela, nous avons ajouté les différents scavengers à savoir : l'isopropanol (ISO), l'acide ascorbique (AA), l'oxalate d'ammonium (OA) et le dichromate de potassium  $K_2Cr_2O_7$  pour piéger les radicaux hydroxyles  $\bullet OH$ , les radicaux  $O_2^{\bullet -}$ , les trous ( $h^+$ ) et les électrons respectivement. La Figure III.10 montre l'impact de ces scavengers sur la photodégradation du colorant MB par ZnO/CuO [1-1].



**Figure III.10 :** Evolution des spectres d'absorption de BM en présence de différents scavengers

Les résultats mentionnés dans le Tableau III.3 montrent qu'en absence des scavengers, le taux de dégradation de BM par ZnO/CuO [1-1] après 80 minutes d'irradiation est de 97%. Cependant, en présence d'isopropanol, d'acide ascorbique, d'oxalate d'ammonium et de

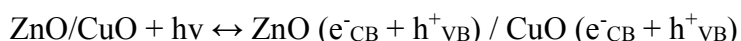
dichromate de potassium, les taux de photodégradation sont 13,95%, 33,29%, 92,05% et 55,32%, respectivement.

**Tableau III.3 :** Evolution du pourcentage de dégradation de BM en présence de différents scavenger

| Test                           | ZnO/CuO<br>seul | ZnO/CuO<br>ISO | ZnO/CuO<br>AA | ZnO/CuO<br>OA | ZnO/CuO<br>K <sub>2</sub> CrO <sub>7</sub> |
|--------------------------------|-----------------|----------------|---------------|---------------|--|
| Pourcentage de dégradation (%) | 97              | 13,95          | 33,29         | 92,05         | 55,32                                      |

La photodégradation de polluants organiques en présence de photocatalyseurs implique des mécanismes réactionnels complexes dépendant du matériau et de la source lumineuse. L'absorption photonique génère des porteurs de charges qui vont initier des réactions d'oxydoréduction à la surface du catalyseur, conduisant à la dégradation du polluant. La photodégradation catalytique du colorant organique bleu de methylene (BM) en présence de l'hétérojonction CuO/ZnO est fondée sur un mécanisme similaire. Les étapes de la proposition mécaniste de l'activité photocatalytique de ZnO/CuO sont les suivantes :

(1 et 2) Processus de photo-excitation des semi-conducteurs :



(3) Formation du radical hydroxyle à la surface de ZnO :  $\text{H}_2\text{O} + \text{ZnO} \cdot (h^+_{\text{VB}}) \rightarrow \bullet\text{OH}$

(4) Formation du radical superoxyde à la surface de ZnO :  $\text{O}_2 + \text{ZnO} \cdot (e^-_{\text{CB}}) \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$

(5) Dégradation progressive des colorants sous l'action des espèces radicalaires :

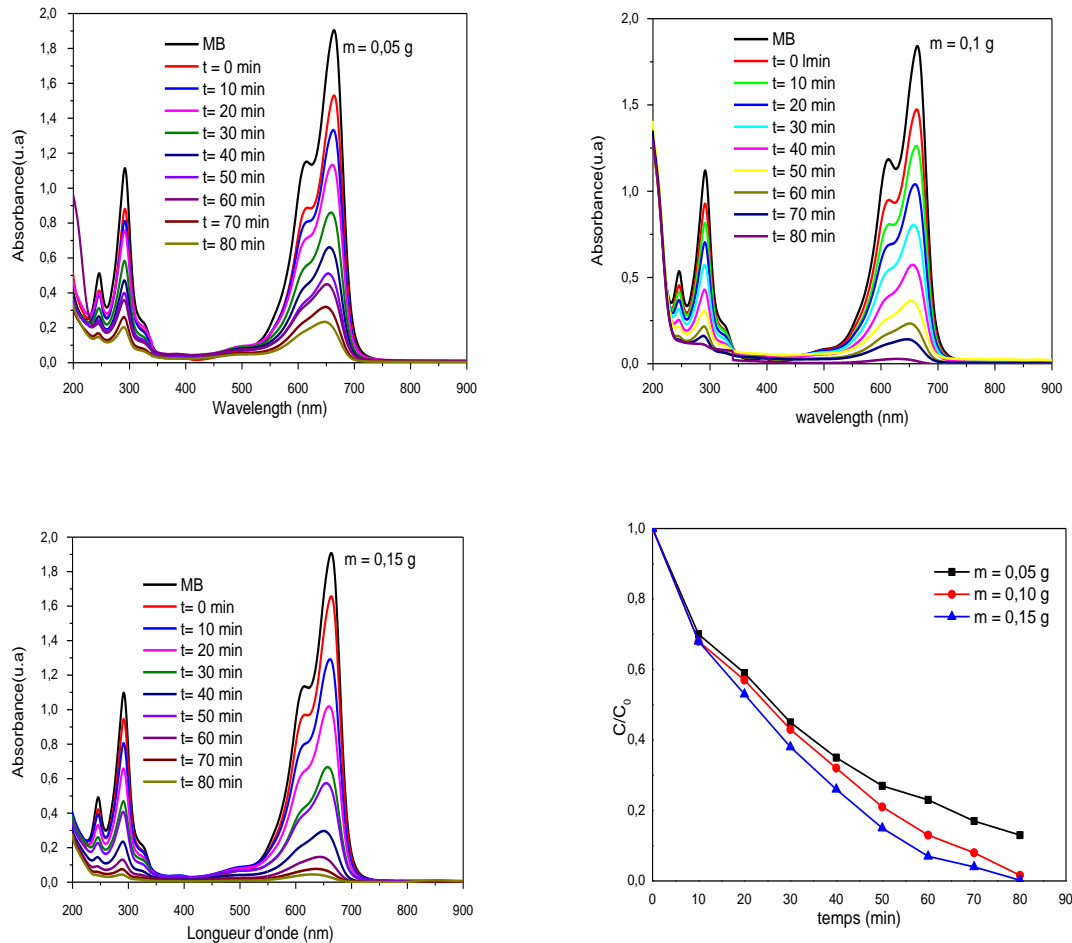


### III.2.4 Effet de la masse de catalyseur

L'influence de la masse de catalyseur sur la photodégradation de BM a été étudiée dans l'intervalle de 0,05 g à 0.15 g. La Figure III.11 (a,b, c) rapporte l'évolution de spectre d'absorption de MB en fonction de temps d'irradiation avec la masse du catalyseur utilisé.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la masse du catalyseur entraîne une augmentation de dégradation du BM lorsque la masse passe de 0,05 g à 0.15 g. Ceci peut

être attribué à l'augmentation de la surface disponible et à l'augmentation du nombre de sites actifs à la surface du matériau utilisé [55].

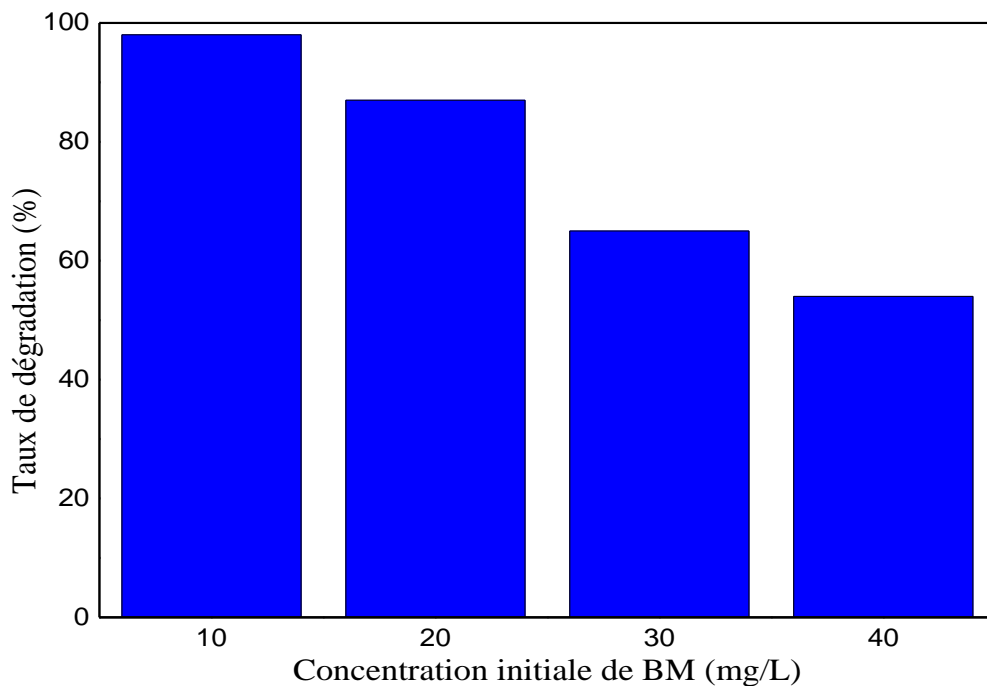


**Figure III. 11** : Evolution des spectres d'absorption de BM en présence de différentes masses de ZnO/CuO [1/1] (a, b et c) et dégradation de BM

### III.2.5 Influence de la concentration initiale en colorant

Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre. Puisque les concentrations caractéristiques en colorants dans l'eau usagée de l'industrie textile est dans la gamme de 10 à 50 mg L<sup>-1</sup>, la concentration initiale de BM a été variée de 10 à 40 mg/L. L'objectif de cette étude était d'évaluer l'impact de la concentration initiale du colorant BM sur l'efficacité du ZnO/CuO [1-1] en tant que photocatalyseur. Le taux de dégradation du colorant a été mesuré après 80 minutes sous l'irradiation UV. Les résultats obtenus, présentés dans la Figure III.12, indiquent que le taux de dégradation de BM diminue progressivement, lorsque la

concentration augmente. En effet, lorsque la concentration initiale du BM augmente, un plus grand nombre de molécules de colorant s'adsorbent à la surface du photocatalyseur. Cela entraîne une saturation des sites actifs du ZnO-CuO[1-1], réduisant ainsi l'adsorption de  $O_2$  et de  $OH^-$  sur sa surface. Ces molécules jouent un rôle crucial dans la génération de radicaux libres, essentiels pour la dégradation du colorant. De plus, l'augmentation de la concentration du BM bloque une partie des photons avant qu'ils n'atteignent la surface du photocatalyseur, diminuant ainsi son efficacité d'adsorption lumineuse. Ces observations confirment les travaux de Chen et al. (2017) [56] sur l'effet inhibiteur des concentrations élevées de colorant sur l'activité photocatalytique.



**Figure III. 12 :** Effet de la concentration sur la photodégradation de BM (10mg/l) par ZnO-CuO [1-1] sous rayonnement UV (pH = 6.73, V = 100 mL,  $m_{ZnO-CuO [1-1]} = 0.1$  g, t irradiation = 80 min)

Ce travail rapporte la synthèse de l'oxyde du zinc et l'hétérojonction ZnO-CuO, pour la synthèse de ces photocatalyseurs, nous avons utilisé la méthode micro-onde, qui est une méthode non coûteuse et facile à mettre en œuvre. Enfin nous avons testé nos échantillons pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous rayonnement UV.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour caractériser les photocatalyseurs synthétisés, à savoir la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV-visible et la méthode BET.

La caractérisation infrarouge (IR) confirme la formation de la structure ZnO par l'apparition des bandes entre 400 et 800  $\text{cm}^{-1}$  qui caractérisent la liaison Zn-O et l'interaction entre CuO par le déplacement de ces bandes.

L'analyse UV-visible, montre que le ZnO pur absorbe uniquement dans le domaine de l'UV et les nanocomposites ZnO/CuO absorbent dans les deux domaines UV et visible. Cette analyse nous confirme également que le cuivre n'est pas inséré dans la structure de ZnO.

La caractérisation par la méthode BET montre que la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la concentration de cuivre.

Les tests de photodégradation du bleu de méthylène en présence des différents catalyseurs sous rayonnement UV montrent que ZnO/CuO [1M - 1M] présente la meilleure activité photocatalytique. Un taux de photodégradation de 97 % est observé après 80 min d'irradiation sous lumière UV.

Les cinétiques de photodégradation de BM sous irradiation UV par les cinq catalyseurs sont bien décrites par le modèle du pseudo-premier ordre. ZnO/CuO 1-1 possède la constante de vitesse apparente la plus élevée.

Les hétérostructures ZnO-CuO se distinguent comme des photocatalyseurs prometteurs pour la remédiation de l'environnement en raison de leur activité remarquable et de leur potentiel de production à grande échelle. Pour exploiter pleinement leur potentiel, une approche multidimensionnelle est nécessaire, englobant l'optimisation de la synthèse, l'élargissement de la gamme de polluants dégradés, l'élucidation des mécanismes photocatalytiques et le développement d'applications pratiques.

En s'attaquant systématiquement à ces perspectives, les photocatalyseurs ZnO-CuO peuvent s'affirmer comme des acteurs clés dans la protection de l'environnement et la promotion d'un avenir durable.



- [1] X. Zhang et al: "ZnO-Based Heterojunction Photocatalysts", (2020) .
- [2] S. Goel and B. Kumar, "A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures," *J. Alloys Compd.*, vol. 816, p. 152491, 2020.
- [3] C. Yan, *Electronic structure and optical properties of zinc oxide: Bulk and surface*, livre, Univ. Oregon State, 1994.
- [4] C. M. Gariel, *Traité pratique d'électricité : comprenant les applications aux sciences et à l'industrie et notamment à la physiologie, à la médecine, à la télégraphie, à l'éclairage électrique, à la galvanoplastie, à la météorologie, etc., etc.*, vol. 2. O. Doin, 1886.
- [5] ZIDANI Leila : étude de la dégradation de quatre colorations Quoique par photocatalyse\_ Comparaison avec D'autres procédés D'oxydation Avances (POAs) ».
- [6] Sihem, H., "Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B) " Thèse de doctorat université Claude Bernard Lyon 1 (2012)
- [7] Z. Moussa, L. Hadjeris, L. Herissi, N. Attaf, and N. Moussa, "Zn-Doped Iron Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique and Characterized for Use as an Efficient Photocatalyst for Methyl Green Organic Dye," *Nano Hybrids Compos.*, vol. 35, pp. 95–109, 2022.
- [8] L. C. Tien, S. J. Pearton, D. P. Norton, and F. Ren, "Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, pp. 6925–6932, 2008.
- [9] S. Abed, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par Spray Pyrolyse, Thèse de Magister, Univ. Frère Mantouri Constantine 1, 2005.
- [10] S. Hariech, "Élaboration et caractérisation des films minces chalcogénures à base de cadmium et de cuivre pour des applications photovoltaïques," Thèse de doctorat, Univ. Frère Mantouri Constantine 1, 2013.
- [11] M. Heurlin, T. Stankevic, S. Mickevicius, S. Yngman, D. Lindgren, A. Mikkelsen, R. Feidenhans'l, M. Borgström, L. Samuelson, "Structural properties of wurtzite InP--InGaAs nanowire core--shell heterostructures," *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 2462–2467, 2015.
- [12] D. Segets, J. Gradl, R. K. Taylor, V. Vassilev, and W. Peukert, "Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy," *ACS Nano*, vol. 3, pp. 1703–1710, 2009.
- [13] X. Lou, H. S. Shen, and Y. S. Shen, "Development of ZnO series ceramic semiconductor gas sensors," *J. Sens. Trans. Technol*, vol. 3, pp. 1–5, 1991.
- [14] E. I. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Özçelik, M. Karak\iz, and M. Altunba\cs, "The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 466, pp. 447–450, 2008.
- [15] J. Wang, J. Cao, B. Fang, P. Lu, S. Deng, and H. Wang, "Synthesis and characterization of multipod, flower-like, and shuttle-like ZnO frameworks in ionic liquids," *Mater. Lett.*, vol 59, pp.1405-1408, 2005.
- [16] Z. L. Wang, "Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: a new nanomaterial family for nanotechnology," *ACS Nano*, vol. 2,pp. 1987–1992, 2008.

- [17] M. Chaari and A. Matoussi, “Electrical conduction and dielectric studies of ZnO pellets,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, pp. 3441–3447, 2012.
- [18] CORRIU, R., NGUYEN, T. A. *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux*, Éditions École Polytechnique, Paris, 2008.
- [19] ALAIN, C. P. *Introduction to Sol-Gel Processing*, 2ème éd, Springer, France, 1998.
- [20] FU, C.M., CHAO, Y. C., HUNG, S. H., LIN, C. P., TANG, J. Impedance spectra of field-aligned CrO<sub>2</sub> needle-shape powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. vol 282, , 283-286(2004).
- [21] NAZARI, M., GHASEMI, N., MADDAH, H., MOLTAGH, M. M. Synthesis and characterization of maghemite nanopowders by chemical precipitation method. *Journal of Nanostruct. Chem*, vol 4, , P 2-5(2014).
- [22] RIMAN, R. E., SUCHANEK, W. L., LENCKA, M.M. Hydrothermal crystallization of ceramics. *Journal of Ann. Chim-Sci. Mat*, vol 27, , P 15-36(2002).
- [23] Palchik O., Zhu J., Gedanken A. (2000), Microwave assisted preparation of binary oxide nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*,5,pp. 1251\_1254[PAL2000].
- [24] R. Wahab, S. G. Ansari, Y.-S. Kim, H.-K. Seo, and H.-S. Shin, “Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, pp. 7622–7626, 2007.
- [25] B. Ludi and M. Niederberger, “Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization,” *Dalt. Trans.*, vol. 42, pp. 12554–12568, 2013.
- [26] D. Banerjee et al., “Large-quantity free-standing ZnO nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 2061–2063, 2003.
- [28] Y.-B. Hahn, “Zinc oxide nanostructures and their applications,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28,pp. 1797–1813, 2011.
- [29] T. Frade, M. E. M. Jorge, and A. Gomes, “One-dimensional ZnO nanostructured films: Effect of oxide nanoparticles,” *Mater. Lett.*, vol. 82, pp. 13–15, 2012.
- [30] J.-J. Wu, S.-C. Liu, C.-T. Wu, K.-H. Chen, and L.-C. Chen, “Heterostructures of ZnO-- Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81,pp. 1312–1314, 2002.
- [31] W. J. Chen, W. L. Liu, S. H. Hsieh, and T. K. Tsai, “Preparation of nanosized ZnO using  $\alpha$  brass,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, pp. 6749–6753, 2007.
- [32] J. Liu, X. Huang, J. Duan, H. Ai, and P. Tu, “A low-temperature synthesis of multiwhisker-based zinc oxide micron crystals,” *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 3710–3714, 2005.
- [33] B. Nikoobakht, X. Wang, A. Herzing, and J. Shi, “Scalable synthesis and device integration of self-registered one-dimensional zinc oxide nanostructures and related materials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 342–365, 2013.
- [34] L. C. Tien, S. J. Pearton, D. P. Norton, and F. Ren, “Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, pp. 6925–6932, 2008.
- [35] J. Cui, “Zinc oxide nanowires,” *Mater. Charact.*, vol. 64, pp. 43–52, 2012.
- [36] G. Xu, “Growth and Structure of pure ZnO micro/nanocombs,” *J. Nanomater*, vol. 2012, pp.12-12, 2012.

- [37] W.S. Chiu, P.S. Khiew, M. Cloke, D. Isa, T.K. Tan, S. Radiman, R. Abd-Shukor, M.A. Abd. Hamid, N.M. Huang, H.N. Lim, C.H. Chia,. Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, pp. 345-352, 2010.
- [38] Q. Xie, Z. Dai, J. Liang, L. Xu, W. Yu, and Y. Qian, “Synthesis of ZnO threedimensional architectures and their optical properties,” *Solid State Commun.*, vol. 136, pp. 304–307, 2005.
- [39] Y.Wang ,J.Hu“One-step synthesis of fluorescent carbon dots for imaging bacterial and fungal cells ”*Mater. Chem. C*, 2 . 6921 -6939.2014..
- [40] B. De, N.Karak “A novel one-step synthesis of PEG passivated multicolour fluorescent carbon dots for potential biolabeling application” *RSC Advances*, 3 . 8286.2013..
- [41] Derakhshan, Z., Baghapour, M. A., Ranjbar, M., & Faramarzian, M. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions by modified pumice stone : kinetics and equilibrium studies. (2013).
- [42] Ahmed, M. J. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 89-99. (2016).
- [43] Mondal, S., Reyes, M. E. D. A., & Pal, U. Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light. *RSC advances*, 7(14), 8633-8645. (2017).
- [44] Lin, J., Luo, Z., Liu, J., & Li, P. Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO<sub>2</sub> nanocomposites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 87, 24- 31. (2018).
- [45] Cheng, J., Zhan, C., Wu, J., Cui, Z., Si, J., Wang, Q., ... & Turng, L. S. Highly efficient removal of methylene blue dye from an aqueous solution using cellulose acetate nanofibrous membranes modified by polydopamine. *ACS omega*, 5(10), 5389-5400. (2020).
- [46] Sun, L., Hu, D., Zhang, Z., & Deng, X. Oxidative degradation of methylene blue via PDS-based advanced oxidation process using natural pyrite. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(23), 4773. (2019).
- [47] Contreras, M., Grande-Tovar, C. D., Vallejo, W., & Chaves-López, C. Bio-removal of methylene blue from aqueous solution by *Galactomyces geotrichum* KL20A. *Water*, 11(2), 282. (2019).
- [48] Abdelrahman, E. A., Hegazey, R. M., & El-Azabawy, R. E. Efficient removal of methylene blue dye from aqueous media using Fe/Si, Cr/Si, Ni/Si, and Zn/Si amorphous novel adsorbents. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 5301-5313. (2019).
- [49] Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., & Mastuli, M. S. Acid-factionalized biomass material for methylene blue dye removal: a comprehensive adsorption and mechanism study. *Journal of Taibah University for Science*, 14(1), 305-313. (2020).
- [37] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, 12, 593-6011931.
- [51] Sagadevan, S., Alshahateet, S. F., Lett, J. A., Fatimah, I., Sivasankaran, R. P., Sibhatu, A. K., ... & Soga, T. Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye over Ag<sub>2</sub>O nanoparticles under solar light irradiation. *Inorganic Chemistry Communications*, 148, 110288. (2023).

- [52] Ullah, R, Ahmed, E, Ul Haq, I, &Ullah, H. Structural, optical and dielectric properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(2), p.2052-2059. (2017).
- [53] Aljawfi, R. N., Alam, M. J., Rahman, F., Ahmad, S., Shahee, A., & Kumar, S. Impact of annealing on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles and tracing the formation of clusters via DFT calculation. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 2207- 2218. (2020).
- [54] Hakima Bozetine, Qi Wang, Alexandre Barras, Musen Li, Toufik Hadjersi, Sabine Szunerits, Rabah Boukherroub, Green chemistry approach for the synthesis of ZnO-carbon dots nanocomposites with good photocatalytic properties under visible light, *Journal of Colloid and Interface Science*.
- [55] M. Giahi, \* N. Badalpoor,† S. Habibi,† and H. Taghavi Synthesis of CuO/ ZnO Nanoparticles and Their Application for Photocatalytic Degradation of Lidocaine HCl by the Trial-and-error and Taguchi Methods, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2013, Vol. 34, No. 7
- [56] Chen, X., & Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), 2891-2959. (2007).

## **Résumé**

Dans la présente étude, nous avons synthétisé des poudres de ZnO pur et l'hétérojonction ZnO-CuO à différentes concentrations ZnO /CuO [1-0.5M], ZnO/CuO [1-1M] et ZnO/CuO [1-1.25M] en utilisant la méthode de synthèse micro-ondes. Les photocatalyseurs synthétisés ont été analysés par différentes méthodes de caractérisation telles que la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie UV-visible et la BET. L'activité photocatalytique des catalyseurs synthétisés a été évaluée en mesurant la dégradation du bleu de méthylène sous rayonnements UV. Les résultats ont montré que ZnO/CuO [1-1M] présente une activité photocatalytique supérieure aux autres photocatalyseurs.

**Mots clés :** Heterojonction ZnO/CuO, colorant bleu de méthylène, activité photocatalytique

## **Abstract**

In this study, we synthesized pure ZnO and ZnO-CuO heterojunction powders with different ZnO/CuO ratios [1-0.5M], ZnO/CuO [1-1M] and ZnO/CuO [1-1.25M] using the microwave synthesis method. The synthesized photocatalysts were analyzed by various characterization techniques such as infrared spectroscopy, UV-visible spectroscopy and BET. The photocatalytic activity of the synthesized catalysts was evaluated by measuring the degradation of methylene blue under UV irradiation. The results showed that ZnO/CuO [1-1M] exhibits higher photocatalytic activity than the other photocatalysts.

**Keywords:** ZnO/CuO heterojunction, methylene blue dye, photocatalytic activity