



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences Exactes  
Département des Sciences de la matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine de Sciences de la matière  
Filière de chimie  
Chimie des matériaux  
Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

***Guessouri Asma***

**Le : 02 Juin 2025**

## **Influence du dopage sur les propriétés physico-chimiques d'un oxyde mixte**

---

**Jury :**

|    |                   |       |                                  |              |
|----|-------------------|-------|----------------------------------|--------------|
| Dr | Chadli Abdelhakim | M.C.A | Université Mohamed khider Biskra | Président    |
| Dr | Farhati Samiha    | M.A.A | Université Mohamed khider Biskra | Examinatrice |
| Dr | Djoudi Lynda      | M.C.A | Université Mohamed khider Biskra | Rapportrice  |

Année universitaire : 2024/2025

## **Remerciements**

*Tout d'abord et avant tout, je remercie **ALLAH** tout puissant de m'avoir donnée la force et le courage pour mener à bien ce travail de recherche.*

*Mes plus vifs remerciements s'adressent à Madame **DJOUDI LYNDA** Maître de Conférences à l'Université de Biskra, qui m'a assurées l'encadrement avec compétence et responsabilité, ainsi que pour la confiance qu'elle m'a accordée et pour son soutien précieux.*

*Je tiens également à remercier respectueusement les membres du jury **Dr. Chadli Abdelhakim**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de faire partie de ce jury, ainsi que **Dr. Farhati Samiha**, Maître assistant à l'Université de Biskra, pour avoir accepté d'évaluer, de juger et d'enrichir ce travail par ses propositions.*

*J'associe à ces remerciements l'ensemble de personnel du laboratoire pédagogique de Chimie de l'Université de Biskra, pour l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à notre disposition, pour mener à bien ce travail de recherche et tous les enseignants de Département des Sciences de la Matière filière Chimie de l'Université de Biskra pour leur encadrement tout au long de mes cinq années de formation.*

*A Tous Pour Tout Merci*



## *Dédicace*

*Du fond du cœur, je dédie ce mémoire à tous ceux qui me sont chers.*

*À mon père, la prunelle de mes yeux, mon premier soutien et ma plus grande fierté. Merci pour ton amour incommensurable et pour avoir toujours été le pilier constant de ma vie.*

*À ma mère, compagne de ma vie, fleur d'une générosité éternelle. Celle qui a inclus mon nom dans ses prières. Ce succès est inscrit en ton nom dans mon cœur, bien avant même mon diplôme*

*« Que Dieu les protèges »*

*À moi-même. Pour ceux qui ont cru en mes capacités, j'ai avancé avec confiance, persévéré avec dévouement et atteint mon objectif avec dignité. Je leur dédie cette réalisation, car ils en ont toujours été dignes.*

*À mes sœurs et mes frères, vous êtes pour moi une source de joie. Je vous souhaite plein de succès, de la joie et du bonheur.*

*À toute ma famille, à mes très chères amies et à tous ceux qui sèment le bonheur sur mon chemin.*

*À Toute la Promotion Master 2 Chimie des Matériaux 2025.*



# Sommaire

Remerciements

Dédicace

Liste des figures i

Liste des tableaux iii

**Introduction générale** 1

## **Chapitre I**

### **Revue bibliographique**

|         |                                                                        |    |
|---------|------------------------------------------------------------------------|----|
| I.1     | Les oxydes mixtes                                                      | 4  |
| I.1.1   | Classification des oxydes mixtes                                       | 4  |
| I.1.1.1 | Classification chimique                                                | 4  |
| I.1.1.2 | Classification structurale                                             | 5  |
| I.2     | Généralités sur la structure delafossite                               | 7  |
| I.2.1   | Historique                                                             | 7  |
| I.2.2   | Description de la structure delafossite                                | 8  |
| I.2.3   | Polytypes de la structure delafossite                                  | 9  |
| I.3     | Propriétés des composés de structure delafossite et leurs applications | 10 |
| I.4     | Notions de matériaux semi-conducteurs                                  | 11 |
| I.5     | Généralités sur Les colorants                                          | 12 |
| I.5.1   | Définition                                                             | 12 |
| I.5.2   | Les catégories des colorants                                           | 12 |
| I.5.3   | L'utilisation et l'application des colorants                           | 13 |
| I.5.4   | Gentian violet                                                         | 13 |
| I.5.4.1 | Usage du Gentian violet                                                | 14 |
| I.5.4.2 | Effets nocifs du Gentian violet                                        | 15 |
| I.6     | La photocatalyse hétérogène                                            | 15 |
| I.6.1   | Définition                                                             | 15 |
| I.6.2   | Principe de la photocatalyse hétérogène                                | 15 |
| I.6.3   | Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène                     | 18 |

|       |                                                   |    |
|-------|---------------------------------------------------|----|
| I.6.4 | Avantages de la photocatalyse et ses applications | 20 |
|       | <b>Référence bibliographiques</b>                 | 21 |

## **Chapitre II**

### **Méthode de Synthèse et Techniques de Caractérisation**

|            |                                                          |    |
|------------|----------------------------------------------------------|----|
| II.1       | Synthèse par voie humide                                 | 26 |
| II.2       | Méthode sol-gel                                          | 26 |
| II.2.1     | Historique                                               | 26 |
| II.2.2     | Principe du procédé Sol-gel                              | 27 |
| II.2.3     | Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel          | 27 |
| II.2.4     | Les voies de procédé sol-gel                             | 31 |
| II.2.5     | Paramètres influençant le procédé sol-gel                | 31 |
| II.2.6     | Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel         | 32 |
| II.3       | Techniques de caractérisation                            | 33 |
| II.3.1     | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) | 33 |
| II.3.1.1   | Principe                                                 | 34 |
| II.3.2     | Spectroscopie d'absorption UV-Visible                    | 34 |
| II.3.2.1   | Principe                                                 | 35 |
| II.3.2.2   | Absorption optique                                       | 36 |
| II.3.2.2.1 | Principe                                                 | 36 |
| II.3.2.2.2 | Mesure du gap optique                                    | 36 |
|            | <b>Références bibliographiques</b>                       | 38 |

## **Chapitre III**

### ***Résultats et discussion***

|         |                                                                |    |
|---------|----------------------------------------------------------------|----|
| III.1   | Protocole de synthèse                                          | 42 |
| III.1.1 | Synthèse de CuZnO <sub>2</sub> pure et dopé                    | 42 |
| III.2   | Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) | 45 |
| III.3   | Caractérisation par spectromètre ultraviolet-visible           | 46 |
| III.3.1 | Analyse des spectres UV-Visible                                | 46 |
| III.3.2 | Estimation de l'énergie de gap ( $E_g$ )                       | 47 |
| III.4   | Activité photocatalytique de CuZnO <sub>2</sub> pur et dopé    | 48 |
| III.4.1 | Protocole expérimental de la photocatalyse                     | 48 |
| III.4.2 | Détermination de la longueur d'onde du gentian violet GV       | 50 |

|         |                                                                                               |    |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.4.3 | Test d'auto dégradation de GV                                                                 | 51 |
| III.4.4 | Activité photocatalytique de $\text{CuZnO}_2$ et $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$ | 53 |
|         | <b>Références bibliographiques</b>                                                            | 54 |
|         | <b>Conclusion générale</b>                                                                    | 56 |
|         | <b>Résumé</b>                                                                                 |    |

# Liste des figures

## ***Chapitre I***

---

| <b><u>N°</u></b> | <b><u>Figure</u></b>                                                                                         | <b><u>Page</u></b> |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| I.1              | La structure cristalline des composés de spinelle $AB_2O_4$                                                  | 6                  |
| I.2              | Structure de type pérovskite dans sa structure cubique idéale                                                | 6                  |
| I.3              | Structure cristalline de l'oxyde de pyrochlore                                                               | 7                  |
| I.4              | Structure cristalline de la delafossite de type $ABO_2$                                                      | 7                  |
| I.5              | delafossite minéral                                                                                          | 8                  |
| I.6              | (a) Représentation de la structure de type delafossite. (b) Polyèdre de coordination de l'oxygène            | 9                  |
| I.7              | Représentation des séquences d'empilement compact dans les polytypes : (a) 3R et (b) 2H du composé $CuAlO_2$ | 10                 |
| I.8              | Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur                          | 12                 |
| I.9              | Structure du gentian violet                                                                                  | 14                 |
| I.10             | Principe de la photocatalyse hétérogène                                                                      | 17                 |

## ***Chapitre II***

---

|      |                                                                                                                                         |    |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1 | Schématisation des étapes de formation du gel                                                                                           | 29 |
| II.2 | Différents types de séchage                                                                                                             | 30 |
| II.3 | Principales étapes via le procédé sol-Gel                                                                                               | 30 |
| II.4 | schéma représente Les deux voies de synthèse dans le procédé sol-gel                                                                    | 31 |
| II.5 | Composant de base du spectromètre infrarouge à transformation de Fourier (FTIR) de valence occupée et la bande du conduction inoccupée. | 34 |
| II.6 | Principe de fonctionnement d'une spectroscopie UV-Visible                                                                               | 35 |
| II.7 | Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande du conduction inoccupée                                  | 36 |
| II.8 | Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: <b>a)</b> direct, <b>b)</b> indirect                                                     | 36 |
| II.9 | Détermination du l'énergie de gap                                                                                                       | 37 |

## ***Chapitre III***

---

|        |                                                                                                                                                                           |    |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.1  | Les étapes de la synthèse de <b>CuZn<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2</sub></b> par la méthode sol-gel                                                                  | 43 |
| III.2  | Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde <b>CuZn<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2</sub></b> par la méthode sol-gel.                           | 44 |
| III.3  | Spectres FTIR pour les compositions <b>CuZnO<sub>2</sub></b> et <b>CuZn<sub>0,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub></b>                                                    | 46 |
| III.4  | Spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions <b>CuZnO<sub>2</sub></b> , et <b>CuZn<sub>0,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub></b> .                            | 47 |
| III.5  | Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour les compositions <b>CuZnO<sub>2</sub></b> et <b>CuZn<sub>0,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub></b>                               | 48 |
| III.6  | Dispositif expérimental utilisé lors des essais de dégradation photocatalytique du GV sous irradiations solaires                                                          | 50 |
| III.7  | Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution GV                                                                                                                         | 50 |
| III.8  | Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution GV sans catalyseur                                                                                                         | 51 |
| III.9  | Évolution des spectres d'absorption de la solution de GV en présence des catalyseurs <b>CuZnO<sub>2</sub></b> et <b>CuZn<sub>0,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub></b> . | 52 |
| III.10 | Efficacité photocatalytique de dégradation de GV par les catalyseurs <b>CuZnO<sub>2</sub></b> et <b>CuZn<sub>0,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub></b> .                 | 53 |

# Liste des tableaux

## *Chapitre I*

---

| <u>N°</u> | <u>Tableaux</u>                                 | <u>page</u> |
|-----------|-------------------------------------------------|-------------|
| I.1       | Les différentes classes des colorants           | 13          |
| I.2       | Propriétés physico-chimiques du Gentian Violet. | 14          |

## *Chapitre III*

---

|       |                                           |    |
|-------|-------------------------------------------|----|
| III.1 | Caractéristiques des produits de départs. | 42 |
|-------|-------------------------------------------|----|

# ***Introduction générale***

## *Introduction générale*

La pollution de l'eau par les colorants organiques représente un défi environnemental majeur. Parmi ces polluants, le gentian violet (GV), un colorant cationique largement utilisé dans l'industrie textile, pharmaceutique et biologique, suscite une préoccupation particulière en raison de sa toxicité potentielle et de sa persistance dans l'environnement. Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées, bien qu'efficaces dans une certaine mesure, peuvent s'avérer coûteuses, générer des sous-produits toxiques ou être inefficaces pour la dégradation complète de ces molécules complexes [1].

La photocatalyse hétérogène émerge comme une technologie prometteuse pour l'élimination des polluants organiques. Cette approche repose sur l'utilisation de photocatalyseurs semi-conducteurs qui, sous irradiation lumineuse, génèrent des espèces réactives (électrons, trous, radicaux hydroxyle) capables de dégrader les molécules organiques en composés inoffensifs. [2]

Parmi les nombreux matériaux étudiés, les oxydes de Delafossite de formule générale  $ABO_2$  ont récemment attiré une attention considérable en raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques.

Ces composés se distinguent par leur structure lamellaire unique où leur architecture cristalline est caractérisée par des couches alternées d'octaèdres  $BO_6$  et de cations **A** linéaires, offrant une grande stabilité thermique et chimique, ainsi qu'une bande interdite ajustable en fonction de leur composition [3-5]. Ces caractéristiques les rendent particulièrement attrayants pour des applications photocatalytiques, notamment pour la dégradation de polluants organiques tels que le gentian violet

Dans cette optique, l'objectif de ce travail porte sur la synthèse des oxyde de type delafossite de formule  $CuZn_{1-x}Ca_xO_2$  avec  $x=0$  et  $0,1$  via le procédé sol-gel voie citrate pour étudier l'influence du dopage par le calcium (Ca) dans le site B sur les propriétés structurales et optiques de  $CuZnO_2$ , afin d'évaluer leurs performances photocatalytiques vis-à-vis de la dégradation du gentian violet (GV) choisi comme colorant cible sous irradiation solaire.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres:

- Le premier chapitre est dédié à une étude bibliographique répertoriant des généralités sur les oxydes mixtes de type delafossite  $ABO_2$ , ainsi qu'une brève description sur la photocatalyse hétérogène.
- Le deuxième chapitre est destiné à la description de la méthode expérimentale de préparation des oxydes de type delafossite par voie sol-gel. Il détaille également les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des poudres synthétisées, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie UV-Visible.
- Le troisième chapitre est consacré aux discussions des résultats obtenus, mettant l'accent sur l'influence de la substitution cationique dans le site B sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs synthétisés et sur l'évaluation de leurs performances photocatalytiques vis-à-vis de la dégradation du gentian violet.

Ce travail s'achève par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus.

## Références bibliographiques

- [1] S Mani, RN Bhargava (2016) Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 237: 71-104.
- [2] A. Mancuso , N. Blangetti , O Sacco (2023) Photocatalytic Degradation of Crystal Violet Dye under Visible Light by Fe-Doped  $\text{TiO}_2$  Prepared by Reverse-Micelle Sol–Gel Method. *Nanomaterials* .13(2): 270
- [3] Akin, S. Sadegh, F. Turan et al (2019) Inorganic  $\text{CuFeO}_2$  delafossite nanoparticles as effective hole transport materials for highly efficient and long-term stable perovskite solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11: 45142–45149.
- [4] Moreira, M. Afonso, J. Crepellier et al (2022): A review on the p-type transparent Cu–Cr–O delafossite materials. *J. Mater. Sci*. 57: 3114–3142.
- [5] Woods-Robinson, R. Han, Y. Zhan et al (2020) Wide band gap chalcogenide semiconductors. *Chem. Rev.* 120:4007–4055.

# ***Chapitre I***

## ***Revue Bibliographique***

Dans ce chapitre nous présenterons une étude bibliographique répertoriant des généralités sur les oxydes mixtes de type delafossite  $ABO_2$ , ainsi qu'une brève description sera abordée sur la photocatalyse hétérogène, en tant qu'application dans le cadre de cette étude.

## **I.1 Les oxydes mixtes**

L'oxyde est un composé chimique qui se forme lorsque l'oxygène se combine avec un métal ou un métalloïde. On utilise également le mot « oxyde » pour désigner la couche de différentes couleurs qui apparaît à la surface des métaux sous l'effet de l'oxydation, et que l'on appelle souvent « rouille ».

En ce qui concerne la stœchiométrie des composés, nous distinguerons les oxydes binaires qui résultent de la combinaison de l'oxygène avec un seul autre élément et les oxydes mixtes qui sont formés de l'oxygène et de deux éléments différents ou plus, généralement à l'état solide.

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxyde  $O^{2-}$  pour donner des structures cristallographiques bien définies. La composition chimique, la nature chimique des cations, ainsi les méthodes de préparation des oxydes sont d'une importance fondamentale. Elles influencent les propriétés physiques des oxydes tels que la conductivité électrique, la structure cristallographique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [1].

### **I.1.1. Classification des oxydes mixtes**

Deux classifications sont possibles, l'une fondée sur la réaction acido-basique des oxydes, l'autre sur leurs caractéristiques structurales.

#### **1.1.1.1. Classification chimique**

##### **a) Les oxydes acides**

On observe fréquemment ces oxydes lorsque les métaux atteignent un degré d'oxydation important. Leur interaction avec les solutions d'hydroxydes alcalins conduit à la formation de sels qui sont habituellement instables. Ce sont toujours des oxydants ( $K_2CrO_4$ ,  $Mn_2O_7$ ) [2].

**b) Les oxydes basiques**

Ces oxydes réagissent avec les acides pour former un sel et de l'eau. Ils se caractérisent par une faible proportion d'oxygène dans leur composition et on peut citer : les oxydes des métaux alcalins, alcalino-terreux ( $Na_2O$ ), qui, par action de l'eau, donnent les hydroxydes, ( $C(OH)_2$ ) on les appelle oxydes suivis du nom du métal[3].

**c) Les Oxydes amphotères**

La formation de ces composés implique la présence d'un élément amphotère. On appelle amphotères des oxydes ayant la particularité de se comporter soit comme un acide, soit comme une base, en fonction de la substance avec laquelle ils réagissent. Leur électronégativité est typiquement neutre et stable, et ils se caractérisent par de bas points de fusion ainsi que de multiples utilisations.

**d) Les oxydes salins**

Ces composés peuvent être vus comme le produit de la combinaison de deux oxydes métalliques d'un même métal, comme  $Fe_3O_4$  ou  $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$  l'oxyde de fer (II, III), que l'on a appelé oxyde salin ou ferrite ferreux ou encore  $Pb_3O_4$  ou  $Pb_2^{II}Pb^{IV}O_4$  l'oxyde de plomb (II, IV), que l'on a appelé plombate plombéux [4].

**e) Les sous oxydes**

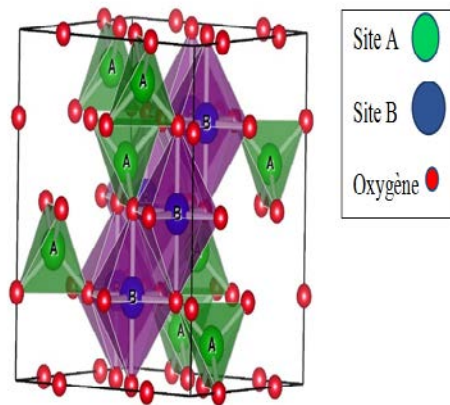
Ils se décomposent spontanément ou par chauffage, en donnant un oxyde où la proportion de l'élément autre que l'oxygène est plus élevée, exemple : l'oxyde cuivreux  $Cu_2O$  [5].

**I.1.1.2. Classification structurale**

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles:

 **Les spinelles**

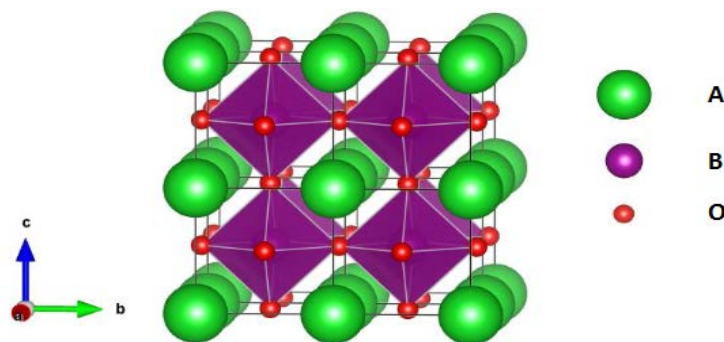
Les spinelles sont des composés ayant la formule chimique  $AB_2O_4$ , où A et B sont en général des éléments de la colonne 2, 13, ou bien des métaux de transitions de la première ligne. Il existe des spinelles se composent de cations  $A^{+2}$  et  $B^{+3}$  (cas de  $Co_3O_4$ ) et des spinelles formés des cations  $A^{+4}$  et  $B^{+2}$  (cas de  $MnCo_2O_4$ ) [6].



**Figure I.1 :** La structure cristalline des composés de spinelle  $AB_2O_4$  [7].

### Les pérovskites

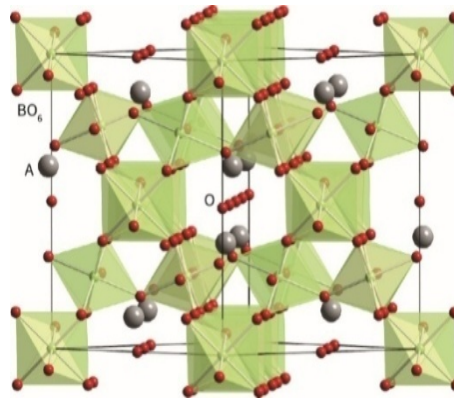
Les pérovskites ont pour formulation  $ABX_3$ , où A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B est un métal de transition ou de post-transition [8]. X est fréquemment l'oxygène, mais peut aussi être le soufre, l'hydrogène, l'azote ou un halogène [9]. Selon la formule générale, l'atome A se trouve au centre de la maille cristalline. Cet atome central (A) est entouré de 8 atomes B situés aux sommets et de 12 atomes d'oxygène (O) au milieu des arêtes. On peut envisager cette structure comme un arrangement cubique à faces centrées d'atomes A et O, où les atomes A occupent les sites octaédriques [10].



**Figure I.2 :** Structure de type pérovskite dans sa structure cubique idéale [11].

### Les pyrochlores

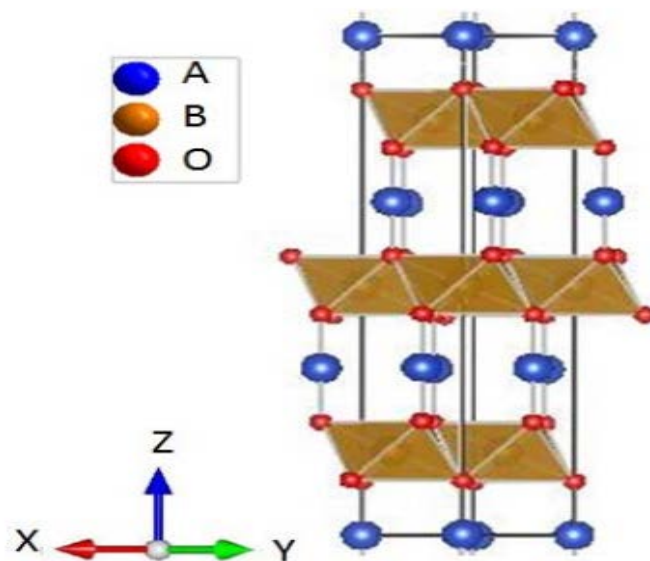
Les pyrochlores de formule  $A_2B_2O_7$  où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple :  $Y_2Zr_2O_7$ ,  $Nd_2Zr_2O_7$ . Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.



**Figure I.3 :** Structure cristalline de l'oxyde de pyrochlore [12].

### Les Delafossites

Les delafossites sont des composés ayant la formule chimique  $ABO_2$  ou le cation A est un métal noble monovalent tel que  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Pt^+$  ou  $Pd$ . Le cation B se trouve dans les sites octaédriques des doubles couches d'empilement compact d'atomes d'oxygène  $BO_6$ , avec un cation central d'un métal dont l'état d'oxydation est 3+, tels que : les métaux du bloc-p (Ga, In et Al...), les métaux de transition (Fe, Co et Y...), et les éléments des terres rares (La, Nd et Eu...). [13].



**Figure I.4 :** Structure cristalline de delafossite de type  $ABO_2$  [14].

## I.2 Généralités sur la structure delafossite

### I.2.1. Historique

En 1873, Charles Friedel minéralogiste et chimiste français a rapporté pour la première fois, l'existence d'un nouveau minéral composé d'oxyde de cuivre et de fer

$\text{CuFeO}_2$  (Figure I.5.), lors de l'observation d'un échantillon de graphite provenant de Sibérie [13]. Ce minéral a été nommé delafossite en hommage au minéralogiste et cristallographe français Gabriel Delafosse [15]. Par la suite, les recherches de Rogers ont confirmé la présence de ce minéral dans plusieurs mines de cuivre aux États-Unis [16]. La structure cristalline de la delafossite de type  $\text{ABO}_2$  a été établie en 1935 par Soler et Thompson à partir d'un échantillon synthétique [17], puis confirmée par Pabst sur un échantillon naturel [18].

Les oxydes à structure delafossite représentent une famille intéressante de matériaux relativement peu étudiés au cours du 20<sup>ième</sup> siècle malgré l'intérêt à la fois fondamental et appliqué qu'ils peuvent représenter. En 1971, Shannon, Prewitt et Rogers ont publié trois articles majeurs sur la synthèse, la structure cristalline et les propriétés électriques de plusieurs composés à structure delafossite ( $\text{PtCoO}_2$ ,  $\text{PdCoO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$ , et  $\text{AgFeO}_2$ ) [19]. Les propriétés optiques et électroniques des composés  $\text{CuMO}_2$  ont été rapportées dans une série d'articles par Benko et Koffyberg dans les années 1980 [20]. L'année 1997 a marqué un tournant dans l'intérêt scientifique à l'égard de ces composés à structure delafossite, à la suite des travaux de Kawazoe et al [21].

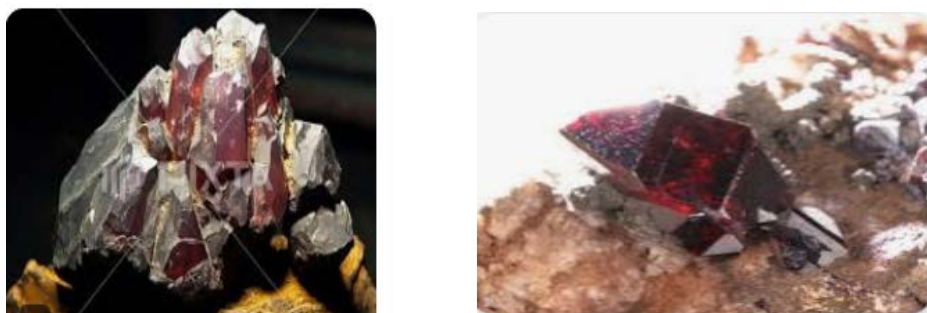


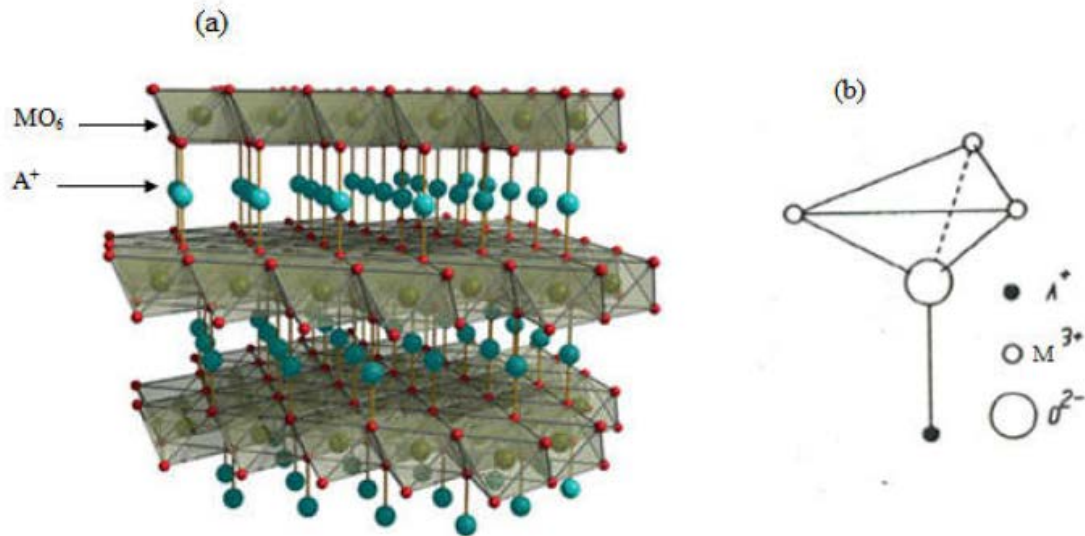
Figure I.5 : Delafossite minéral

### I.2.2. Description de la structure delafossite

Dans la structure cristallographique des composés delafossites de type  $\text{AMO}_2$ , le cation A est un élément monovalent ( $A = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Pd}$  ou  $\text{Pt}$ ) et le cation M peut être constitué de la plupart des métaux de transition trivalents, des éléments du groupe III et des terres rares. Cette structure peut être décrite comme une alternance de deux couches planes, une couche de cations  $A^+$  à motifs triangulaires et une couche d'octaèdres  $\text{MO}_6$  reliés entre eux par les arêtes, compactées par rapport à l'axe c (Figure I.6 a).

De même, cette structure est constituée de doubles couches d'empilement compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les ions  $M^{3+}$  et dont la

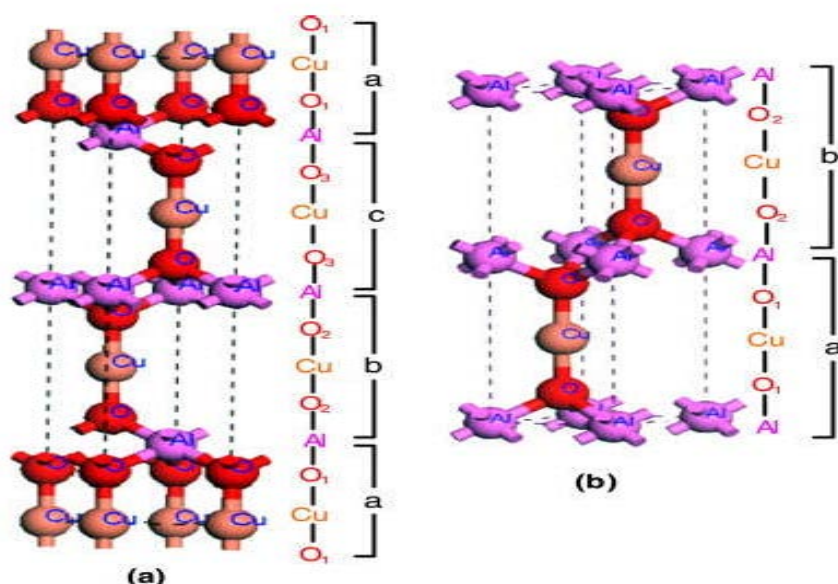
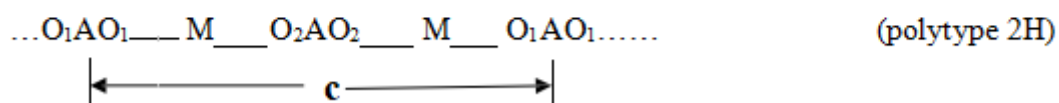
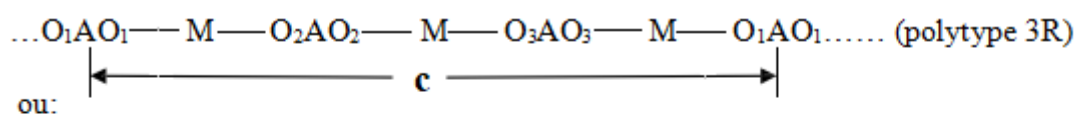
cohésion interne (entre couches) est assurée par des ions  $A^+$ . Ces derniers sont associés linéairement à deux oxygènes appartenant aux couches d'octaèdres  $MO_6$  de deux couches consécutives, supérieure et inférieure, pour former des groupements  $AO_2^{3-}$ . Chaque ion  $A^+$  possède six proches voisins  $A^+$  dans le plan parallèle à celui des doubles couches d'oxygènes. L'ion oxygène est en coordination pseudo-tétraédrique avec un cation A et trois M (Figure I.6.b)[22].



**Figure I.6:** (a) Représentation de la structure de type delafossite. (b) Polyèdre de coordination de l'oxygène [22].

### I.2.3. Polytypes de la structure delafossite

Selon, l'arrangement d'empilement des plans compacts d'oxygènes dans ce type de structure, divers polytypes peuvent facilement apparaître. Si l'on appelle  $O_1$ ,  $O_2$  et  $O_3$  les trois types de plans d'oxygène possibles, nous pouvons observer par exemple des séquences présentées ci-après, qui correspondent, respectivement, à un polytype rhomboédrique (3R) de groupes d'espace  $R3m$  et un polytype hexagonal (2H) de groupes d'espace  $P63/mmc$ . La différence entre les deux polytypes réside dans la troisième couche (Figure I.7) [23].



**Figure I.7:** Représentation des séquences d'empilement compact dans les polytypes : (a) 3R et (b) 2H du composé  $\text{CuAlO}_2$  [24].

### I.3 Propriétés des composés de structure delafossite et leurs applications

Les composés de type delafossite peuvent présenter des propriétés électriques variées en fonction de leur composition [25]. Par exemple, lorsque le cation A est constitué de platine ou de palladium (comme dans  $\text{PtCoO}_2$  et  $\text{PdCoO}_2$ ), ces composés sont conducteurs. En revanche, si le cation A est du cuivre ou de l'argent (comme dans  $\text{AgMO}_2$  et  $\text{CuMO}_2$ ), ils se comportent comme des semi-conducteurs [19]. Ceci est dû au fait que la bande de valence est à moitié remplie en raison de l'état d'oxydation du  $\text{Pd}^{+1}$  ;  $\text{Pt}^{+1}$  et de configuration  $d^9$ , comparé à une valence  $d^{10}$  remplie pour  $\text{Cu}^{+1}$  et  $\text{Ag}^{+1}$ .

Ces matériaux sont des candidats prometteurs pour les oxydes conducteurs transparents (**TCO**), particulièrement ceux avec des cations  $M^{3+}$  de petite taille ( $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) qui offrent une bonne transparence dans le visible et une conductivité électrique de type p comme  $CuAlO_2$  et  $CuCrO_2$  [26]. De plus, Ils sont utilisés dans la photocatalyse pour la

dégradation de polluants toxiques, comme les colorants et les ions métalliques lourds, grâce à leur stabilité chimique et leurs propriétés électroniques [27].

Grâce à leur conductivité électrique et à leurs propriétés magnétiques, les delafossites sont utilisés dans [28] :

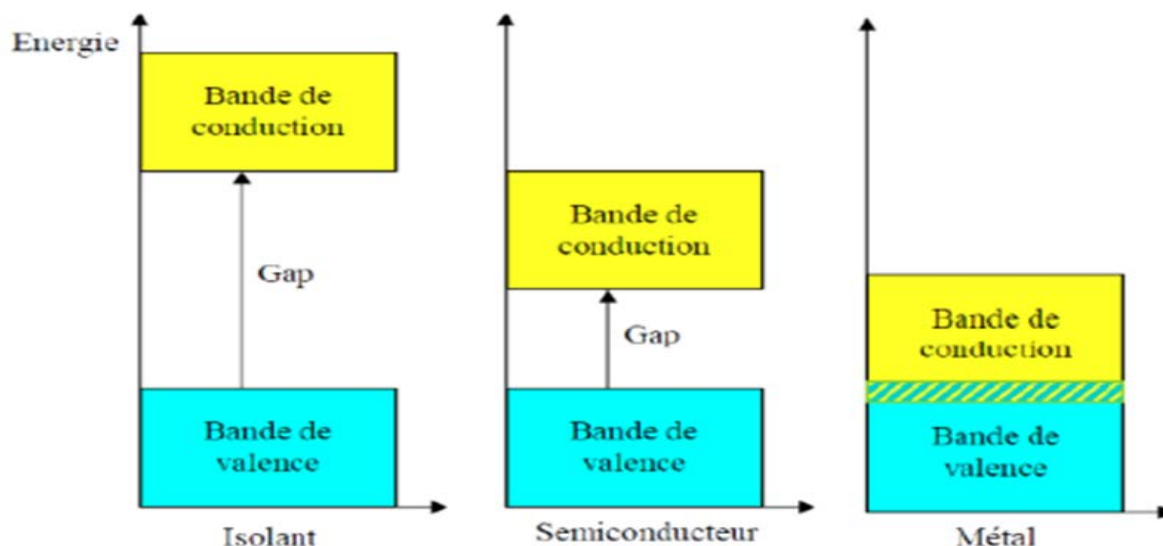
- Les captures de gaz.
- Les dispositifs électroniques et optoélectroniques, y compris les semi-conducteurs magnétiques dilués.
- Les générateurs d'hydrogène photocatalytiques.
- Les convertisseurs thermoélectriques.

#### **I.4 Notions de matériaux semi-conducteurs**

Les matériaux peuvent être classés selon leurs propriétés électriques, on distingue les matériaux isolants, conducteurs et semi-conducteurs [29] (Figure I.8).

- **Isolants** : sont très résistants au courant électrique, et les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau, ce qui nécessite beaucoup d'énergie pour les libérer.
- **Conducteurs** : ont une faible résistance au courant, et de ce fait ; une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ils peuvent alors circuler facilement dans un champ électrique.
- **Semi-conducteur** est un corps dont la conductivité électrique croît avec la température. La semi-conductrice des oxydes mixtes résulte de leur écart à la stœchiométrie qui se manifeste par l'apparition de divers types de défaut (lacunes anioniques, cationiques). On peut classer les semi-conducteurs comme:
  - **Semi-conducteurs de type n**: les porteurs de charge majoritaires sont des électrons.
  - **Semi-conducteurs de type p**: la conductivité électrique est assurée par les trous positifs qui correspondent physiquement à des lacunes électriques.

Les oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des propriétés semi-conductrices soit de type p, soit de type n.



**Figure I.8:** Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur [29].

## I.5 Généralités sur Les colorants

### I.5.1. Définition

Un colorant est un produit chimique coloré capable de teindre des substances qui sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Actuellement, la plupart des colorants utilisés proviennent des hydrocarbures présents dans le goudron de houille [30].

Les composés colorés capable d'absorber les radiations lumineuses dans le spectre visible (400nm-750 nm). Ils possèdent des groupements, appelés chromophores, qui leur donnent la couleur et des groupements auxochromes, qui permettent leur fixation sur un support. Les chromophores sont des systèmes conjugués de liaisons  $\pi$  ou des complexes de métaux de transition, et la coloration correspond aux différentes transitions qui peuvent survenir après l'absorption du rayonnement lumineux entre les différents niveaux d'énergie propres à chaque molécule [31].

### I.5.2. Les catégories des colorants

On peut classer les colorants en fonction d'une classification chimique ou d'une classification tinctoriale.

- La classification chimique repose sur la composition chimique du colorant, plus précisément sur la nature de son groupe chromophore [32].
- La classification tinctoriale repose sur la manière dont la couleur est utilisée, ce qui dépend à son tour du groupe auxochrome [33].

Tableau I.1 : Les différentes classes des colorants

| classification chimique                                                                                                                                                                                                              | classification tinctoriale                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les colorants anthraquinoniques</li> <li>• Les colorants indigoïdes</li> <li>• Les colorants xanthène</li> <li>• Les phthalocyanines</li> <li>• Les colorants nitrés et nitrosés</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les colorants acides ou anioniques.</li> <li>• Les colorants basiques ou cationiques</li> <li>• Les colorants de cuve</li> <li>• Les colorants directs</li> <li>• Les colorants à mordants</li> <li>• Les colorants ou azoïques insolubles</li> <li>• Les colorants réactifs</li> <li>• Les colorants disperses.</li> </ul> |

### I.5.3. L'utilisation et l'application des colorants

On utilise les colorants dans presque tous les secteurs : ils sont employés pour imprimer et teindre les fibres textiles, les papiers, les cuirs, les fourrures, les bois, les matières plastiques et les élastomères. Ils sont également utilisés pour fabriquer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et comme additifs pour colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques différents. Ils sont employés dans le domaine de la cosmétique, de la coloration des métaux (aluminium anodisé), de la photographie (sensibilisateurs), de la biologie (coloration des préparations microscopiques), des indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont utilisés dans le domaine de la thérapeutique (antiseptiques, malaria, etc.) [34].

### I.5.4. Gentian violet

Le Gentian violet encore appelé cristal violet ou méthyle violet 10B est un colorant organique de la famille des triphénylméthanes. Sa formule brute est  $C_{25}H_{30}ClN_3$  et il est retrouvé sous la forme de cristaux verts à l'état solide et de solution violette à l'état liquide. Il est totalement soluble dans l'eau et l'est partiellement dans le chloroforme, dans l'éthanol et le glycérol. Le cristal violet est généralement présenté sous forme de sel de chlorure [35]. Les propriétés physico-chimiques du Gentian Violet sont regroupées dans le tableau I.2

Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques du Gentian Violet.

| Propriétés               | Gentian Violet                                                                                           |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Noms chimique            | Chlorure de 4-[4,4'-bis (diméthylamino) benzhydrylidène] cyclohexa-2,5-dien-1-llidène] diméthyl ammonium |
| Formule chimique         | C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> C <sub>1</sub> N <sub>3</sub>                                            |
| Masse moléculaire        | 407 g/mol                                                                                                |
| λ <sub>max</sub>         | 595(nm)                                                                                                  |
| Caractérisation chimique | Colorant cationique (basic)                                                                              |
| Etat                     | poudreux                                                                                                 |
| Couleur                  | Brillant violet                                                                                          |
| Odeur                    | inodore                                                                                                  |

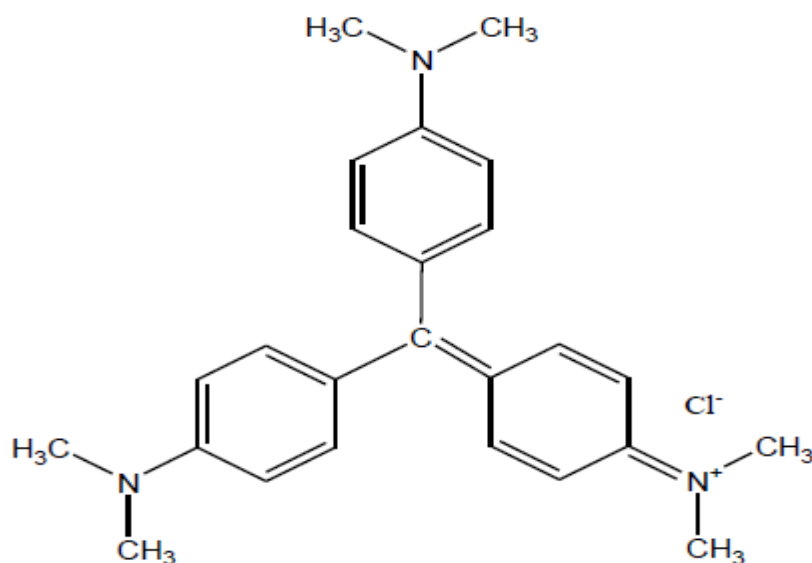


Figure I.9 : Structure du Gentian violet

#### I.5.4.1. Usage du Gentian violet

Le GV est utilisé dans divers domaines parmi lesquelles on peut citer ; les tests biologiques, les agents dermatologiques, les agents désinfectants, la médecine vétérinaire, comme additif dans les aliments de la volaille pour inhiber la propagation des parasites intestinaux. En médecine, il est utilisé comme colorant histologique et dans le procédé de classification des bactéries de Gram. Le gentian violet possède également de grandes vertus

antiseptiques : il permet en particulier de traiter le muguet buccal (maladie parasitaire due à un champignon *Candida*) du nourrisson. En industrie, il est utilisé pour teindre du papier et colorier des produits divers tels que les engrais, les antigels, les détergents et les vestes en cuir [36].

#### **I.5.4.2. Effets nocifs du Gentian violet**

Le Gentian violet avait des effets cancérogènes et mutagènes chez l'homme et les rongeurs en affectant sévèrement leur foie, leurs reins, leur système nerveux reproductif et cardiovasculaire. Le gentian violet peut provoquer une ulcération de la bouche et de la gorge d'un bébé lorsqu'il est utilisé en grandes quantités.

### **I.6 La photocatalyse hétérogène**

#### **I.6.1. Définition**

La photocatalyse hétérogène est une transformation (accélération) de la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement envisageable sous l'influence de la lumière en présence d'une substance, connue sous le nom de photocatalyseur. En général, le photocatalyseur est présent en quantité plus faible que les réactifs, car il n'est pas consommé par la réaction et doit rester constant à la fin de celle-ci [37].

Le photocatalyseur est une substance semi-conductrice de type oxyde ou sulfure, qui peut absorber les photons dont l'énergie dépasse ou égale sa largeur de bande interdite ( $h\nu \geq E_g$ ). Différents oxydes métalliques peuvent servir de catalyseurs tels que le  $ZrO_2$ , le  $SnO_2$ , le  $TiO_2$ , le  $WO_3$ , le  $Fe_2O_3$  et le  $CdS$ .

La photocatalyse hétérogène peut être réalisée en cinq étapes distinctes, tout comme toute autre catalyse hétérogène [38].

- La matière polluante se diffuse du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur.
- Adsorption sur la surface du catalyseur.
- Réactions de réduction d'oxyde en surface.
- Le produit de la réaction est dissous.
- Le produit est diffusé vers le milieu liquide (dans une phase homogène) [39].

#### **I.6.2. Principe de la photocatalyse hétérogène**

On peut décrire le processus de dégradation par la photocatalyse hétérogène en utilisant les étapes principales suivantes :

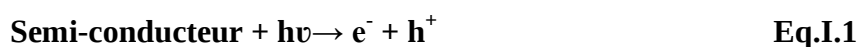
- **Adsorption à l'obscurité**

L'objectif de l'adsorption des réactifs à la surface du photo-catalyseur est de trouver un équilibre entre l'adsorption et la désorption, et de déterminer la quantité adsorbée. Cette étape revêt une grande importance car le processus de dégradation se déroule à la surface du semi-conducteur, ce qui peut avoir un impact sur l'absorbance des photons et/ou modifier les caractéristiques de surface du solide [40, 41].

- **Activation du semi-conducteur**

L'activation d'un semi-conducteur par photocatalyse hétérogène repose sur l'absorption d'irradiations naturelles ou artificielles dont l'énergie dépasse ou égale l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.

Quand les photons excitent le semi-conducteur, un électron est photo-libéré en passant de l'orbitale occupée la plus haute énergie de la bande de valence (BV) à l'orbitale non occupée la plus basse énergie de la bande de conduction (BC). Dans le matériau, cette transition crée une paire électron-trou ( $e^-/h^+$ ) (Eq.I.3) [41].



- **Réactions d'oxydoréductions**

Les propriétés oxydo-réductrices du solide sont obtenues grâce au trou d'oxydation, ce qui provoque des réactions avec les polluants adsorbés sur la surface du photo-catalyseur. Ces espèces adsorbées sont soumises à des réactions d'oxydoréduction qui créent différents radicaux [40].

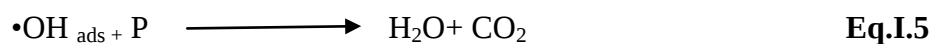
La réaction entre le trou  $h^+$  et des molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur peut entraîner la formation de radicaux hydroxyles :



Selon la réaction suivante [42], l'électron présent dans la bande de conduction peut réagir avec l'oxygène adsorbé sur la surface du photocatalyseur afin de créer le radical anion superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ).



La concentration en oxygène dissous est un facteur limitant de la réaction photocatalytique, car elle empêche la recombinaison  $\text{e}^-/\text{h}^+$  [40]. Finalement, le polluant « P » (molécules organiques) a la capacité de provoquer la dégradation oxydante, ce qui peut entraîner une minéralisation totale [43,39].



La recombinaison électron/trou est un facteur qui restreint l'efficacité du traitement par photocatalyse hétérogène [39].

#### • Désorption des sous-produits

Les sous-produits d'oxydation résultant de la dégradation de la molécule du polluant sont désorbés et diffusés dans la solution.

Les étapes mentionnées précédemment peuvent être synthétisées dans la figure I.10

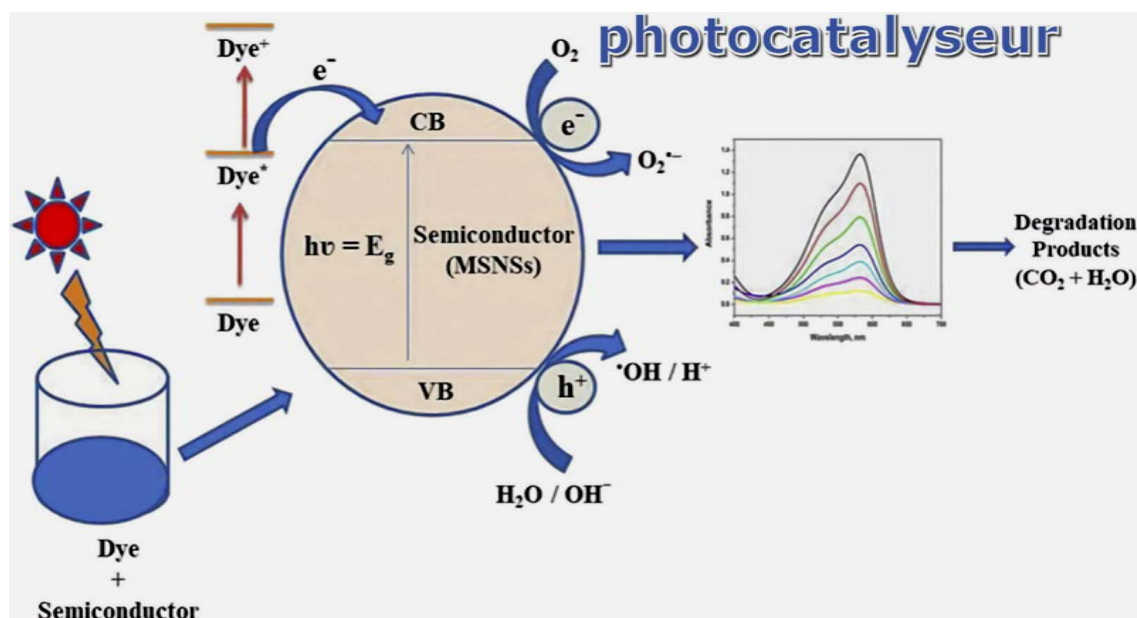


Figure I.10: Principe de la photocatalyse hétérogène [44].

**I.6.3. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène**

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

**I.6.3.1. Influence de la masse du photocatalyseur**

La vitesse initiale de la réaction est directement liée à la quantité de catalyseur employée. Toutefois, dès qu'une concentration en catalyseur est établie, la vitesse de la réaction devient indépendamment de la quantité de catalyseur [45,46]. Ce seuil varie en fonction de la configuration et des conditions de fonctionnement du photo-réacteur. Effectivement, pour une quantité précise de catalyseur, il est essentiel de bien identifier la surface réellement irradiée par le catalyseur ; lorsque la quantité de catalyseur est très importante, la lumière peut difficilement atteindre le cœur du réacteur.

**I.6.3.2. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules**

L'efficacité photocatalytique est directement liée à la taille des particules, qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique. Selon la littérature [47], il est suggéré que la réduction de la taille des particules réduit la probabilité de recombinaison des paires électrons trous. Ismat et ses collaborateurs[48] ont étudié la dégradation de solutions de 2-chlorophénol sous irradiation UV, en utilisant une couche de TiO<sub>2</sub> anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17, 23 nm). Les chercheurs ont découvert une photo-réactivité accrue de l'anatase à une longueur d'onde de 17nm.

**I.6.3.3. Influence de la concentration du polluant**

En règle générale, la vitesse de la réaction est liée à la concentration des réactifs. Effectivement, à mesure que la concentration initiale du polluant augmente, celle des sous-produits augmentera également, ce qui entraîne une réduction de la vitesse de dégradation. La concurrence entre tous ces composés entraîne une adsorption compétitive, ce qui peut restreindre l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [49].

**I.6.3.4. Influence du flux lumineux**

Les photons jouent un rôle essentiel dans l'activité photocatalytique, ce qui a un impact direct sur la vitesse de réaction. Il a été établi que pour tout type de réactions photocatalytiques, la vitesse de réaction est proportionnelle à l'énergie d'exposition [50]. Ollis et ses collaborateurs [51] ont étudié l'effet du flux lumineux sur la cinétique du processus

photocatalytique en milieu colloïdal; ils concluent que pour un faible flux photonique, la dégradation est proportionnelle à l'énergie lumineuse. Pour un flux plus grand, la dégradation est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie. Cette transition résulte de la prédominance des phénomènes de recombinaison des paires électrons/trous. Alors que, pour des intensités lumineuses plus grandes, la vitesse de dégradation devient indépendante du flux de photons et un système gouverné par le transfert de masse se produit [52].

#### **I.6.3.5. Influence de pH**

L'importance du pH dans les réactions photo-catalytiques réside dans son impact sur la charge du catalyseur et les espèces présentes dans les composés à oxyder (qu'ils soient dissociés ou moléculaires) [53]. Lorsqu'il s'agit de photocatalyseurs en suspension, le pH joue un rôle crucial sur la répartition des charges à la surface du photocatalyseur et la taille des agrégats formés. Le pH où l'oxyde n'a aucune charge de surface est appelé point de charge nulle ou point isoélectrique (PHPZC)[54].

Les radicaux  $\text{OH}^\cdot$  peuvent être créés, lors de la réaction qui se produit entre les trous et les ions hydroxyde. On considère, que Les trous sont les espèces oxydantes majoritaires à un pH acide, tandis que les radicaux hydroxyles sont prédominants à un pH basique [55,56]. Il est logique que ce constat favorise l'efficacité du processus photocatalytique à un pH élevé [60]. Le pH influe sur l'adsorption des colorants, ce qui entraîne une modification de leur vitesse de dégradation.

#### **I.6.3.6. Influence de l'oxygène dissous**

Selon le principe de la photocatalyse hétérogène, l'oxygène présent dans la solution est un élément positif car il réduit les risques de recombinaison trou/électron. Selon Simon et ses collaborateurs, une fois que tout l'oxygène a été utilisé, le processus s'interrompt. Toutefois, si l'oxygène est réintroduit dans le milieu, la réaction reprend. Il n'est pas nécessaire d'injecter de l'oxygène dans le réacteur. Effectivement, l'eau peut être oxygénée grâce à son agitation et à son échange avec l'air [57].

#### **I.6.3.7. Influence de la température**

Le processus photocatalytique n'est pas chauffé, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. La plupart des réactions photo-réactions sont insensibles aux légères fluctuations de température. La baisse de la température encourage l'adsorption, qui est un

processus exothermique spontané. En revanche, lorsque la température dépasse 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est diminuée [40].

#### **I.6.4. Avantages de la photocatalyse et ses applications**

En raison de sa capacité à détruire des molécules, les utilisations de la photocatalyse ont connu un développement récent. Plusieurs entreprises spécialisées dans le traitement des eaux offrent des systèmes qui utilisent cette méthode. Il s'agit principalement de réacteurs utilisés pour épurer les effluents phytosanitaires provenant de l'industrie agricole. Une autre application de la photocatalyse hétérogène consiste à purifier l'air et à désodoriser les espaces confinés tels que les rames de métro et les lieux publics [24]. Dans le domaine industriel, on utilise le principe de la photocatalyse pour fabriquer des verres autonettoyants. L'application de couches de peinture à base de  $\text{TiO}_2$  sur les façades des bâtiments permet leur auto-entretien [58].

Le processus photocatalytique en tant que processus écologique présente de nombreux avantages par rapport à certaines technologies existantes :

- Une technologie qui n'est pas sélective et destructive.
- La possibilité de minéraliser une variété étendue de composés organiques dans l'eau et l'air, avec une minéralisation complète envisageable.
- L'irradiation photonique entraîne la réaction photocatalytique, qui peut se produire à température ambiante et à pression atmosphérique, avec une installation simple et abordable.
- Catalyseur non toxique, disponible sous diverses formes physiques, à prix abordable
- Elle fonctionne avec de faibles niveaux de polluants [38].

**Références Bibliographiques**

- [1] K. Noureddine (2018) Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$  vis -à-vis de la production d'hydrogène. Thèse de doctorat. Université de Sétif.
- [2] G. Aicha et H Majija (2017) Etude de l'effet catalytique d'un oxyde mixte de type pyrochlore du formule  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_7$  sur la dégradation de phénol. Mémoire de Master. Université d'Adrar.
- [3] K. Karolina (2009) Nomenclature des composés chimiques. *Studia Romanica Postaniensia*. 36 :71-88.
- [4] A.H. Roqiya et W. Elkeyal (2017) Etude de la dégradation du phénol par l'utilisation de l'oxyde de Manganèse de formule  $\text{MnO}_2$ . Mémoire de Master Université d'Adrar.
- [5] I. Amiour (2021) Elaboration et caractérisation des oxydes de type pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ). Mémoire de Master. Université de Jijel.
- [6] R. J. Hill, J. R. Craig, G.V. Gibbs (1979) Systematics of the Spinel Structure Type .*Physics and Chemistry of Minerals*. 4: 317 - 339.
- [7] D. Debashish, R. B. Ghosh (2016) Systematic analysis of structural and magnetic properties of spinel  $\text{CoB}_2\text{O}_4$  (B = Cr, Mn and Fe) compounds from their electronic structure. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 28: 44.
- [8] M.T Anderson (1992) Synthesis, crystal chemistry and physical properties of new mixed-metal perovskite-related oxides. Thèse de doctorat Northwestern University.
- [9] S. Courjault (2002) Physico-chimie de cobaltites à mono-couche de thallium de type 1222. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1.
- [10] Q.Ji, L.Bi, J. Zhang, H.Cao et al (2020) The role of oxygen vacancies of  $\text{ABO}_3$  perovskite oxides in the oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*. 13:1408-1428.
- [11] T. Broux (2014) Caractérisation structurales in situ avancées d'oxydes de structures dérivées de la pérovskite pour des applications électrochimiques à haute température .Thèse de doctorat .Université de Rennes 1.

- [12] H.Sakai, K.Yoshimura, H.Ohno, et al (2001) Superconductivity in a pyrochlore oxide  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*. 13:33.
- [13] M. A. Marquardt, N. A. Ashmore, D. P. Cann (2006). Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure. *Thin Solid Films* 496:146 - 156.
- [14] A. B. Garg, R.Rao (2018) Copper Delafossites under High Pressure: A Brief Review of XRD and Raman Spectroscopic Studies. *Crystals* 8: 255.
- [15] J. Pinto (2020) Etude expérimentale et modélisation thermodynamique de systèmes de delafossites à base de cuivre .Thèse de doctorat .Université de Toulouse.
- [16] A.F.Rogers (1913) Delafossite a cuprous metaferrite from Bisbee. *American Journal of Science*.35:290-294
- [17] A. J.Thompson, W. Soller (1935) The crystal structure of cuprous ferrite. *Physical Revisor* 47:644.
- [18] A. Pabst (1946) Notes on the structure of delafossite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. 31: 539-546.
- [19] R.D. Shannon, D.B Rogers, C.T. Prewitt (1971) Syntheses and properties of  $\text{ABO}_2$  delafossite compounds. *Inorganic Chemistry. Chemistry of noble metal oxides*.10:4.
- [20] F.A. Benko, F.P. Koffyberg (1987) Opto-electronic properties of p- and n-type delafossite  $\text{CuFeO}_2$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.48:431-434.
- [21] H .Kawazoe, M .Yasukawa, H .Hyodo et al (1997) P-type electrical conduction in transparent thin films of  $\text{CuAlO}_2$ . *Nature*.389 :939-942.
- [22] F. Shoudar (2018) Synthèse et caractérisation structurale des composés de structure delafossite  $\text{AMO}_2$ . Mémoire de Master Université Mohamed Khider –Biskra.
- [23] J.P. Doumerc , A. Ammar, A .Wichainchai, et al (1987) Sur quelques nouveaux composés de structure de type delafossite . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.48 : 37-43.
- [24] A.Fujishima, X.Zhang, D.A.Tryk (2007) Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. *International journal of hydrogen energy*.32:2664-2672.

- [25] A. Jacob, C. Parema, P.Boutinaud, et al (1997) Luminescent properties of delafossite type oxides  $\text{LaCuO}_2$  and  $\text{YCuO}_2$ . Solid State Communications.103:529-532.
- [26] N. Ahmed (2020) Etude Ab-initio des propriétés physico-chimiques d'oxydes transparents conducteurs de types delafossite  $\text{ABO}_2$ .Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem.
- [27] K. Toyoda, R. Hinogami, N. Miyata et al (2015) Calculated Descriptors of Catalytic Activity for Water Electrolysis Anode: Application to Delafossite Oxides .The Journal of Physical Chemistry Article. 119:6495–6501.
- [28] N. Harmouche, N. Haddad, A. Saadi (2012) Elaboration et caractérisation de la delafossite  $\text{CuAlO}_2$ : Application a la décomposition de l'isopropanol. Mémoire de master .Université Kasdi Merbah-Ouergla.
- [29] H. BenChaira (2023) Préparation, caractérisation et propriétés optique des pérovskites  $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ . Mémoire de Master. Université Mohamed Khider –Biskra
- [30] H. BenMansour, O. Boughzala, D. dridi (2011) Dyes as a source of waste water contamination: screening of the toxicity and treatment methods. Journal of Water Science.24:209-238.
- [31] M. Capon, V. Courilleau, C. Valette(1993). Chimie des couleurs et des odeurs. Cultures and techniques.1-255.
- [32] K.Hunger (2007). Industrial dyes: chemistry, properties, applications. John Wiley & Sons.
- [33] M.A.Gouda, al (2016) Synthesis and antitumor evaluation of thiophene based azo dyes incorporating pyrazolone moiety. Journal of Saudi Chemical Society.20: 151-157.
- [34] I.Mourtzinis, P.Prodromidis , S.Grigorakis et al (2018) Natural food colorants derived from onion wastes: Application in a yoghurt product. Electrophoresis.39:1975-1983.
- [35] M.Loukil (2017) Elimination Du Cristal Violet Par Un Charbon Actif Granulé. Mémoire de Master. Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem.
- [36] M.Abdallah Ben Selloua et W.Azroug (2022) Etude paramétrique de l'élimination d'un

polluant organique par un matériau argileux. Mémoire de master .Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem.

[37] B.Torck (1992) Catalyse acido-basique .Technique de l'ingénieur.1200 :843-851.

[38] J.M. Herrmann (1999) Heterogeneous photo catalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis today.53:115-129.

[39] C. Minero, D. Vione (2006) A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> slurries.Applied Catalysis B: Environ.67:257-269.

[40] N. Fessi (2018) Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering. Chimie organique. Thèse de doctorat .Université Claude Bernard –Lyon.

[41] R. Huchon (2006) Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médias) application a la conception d'un photo-réacteur pilote. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard – Lyon.

[42] C. Joseph, G. Puma, A. Bono (2009) Sono photocatalysis in advanced oxidation process: A short review. Ultrasonics Sono-chemistry .16:583-589.

[43] M. Nan, B. Jin, K. Chow (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment. Technology: A review. Water Research .44:2997-3027.

[44] A. Achour (2025) Elaboration et étude des propriétés structurales et photocatalytiques d'oxydes mixtes dérivés de pérovskites d'orthoferrite de Lanthane (LFO) : La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>O<sub>3</sub>. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider –Biskra.

[45] A. Mills, S.Hunte (1997) An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry.108:1-35.

[46] S. Malato (2002) Solar de toxification. Chapitre 4.Edition De L'unesco.

[47] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, et al (1985) Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles. Journal of the American Chemical Society.107:8054-8059.

- [48] S. I. Shah, C.P. Huang, J.G. Chen, et al (2003) Semiconductor Metal Oxide nanoparticles for visible light photocatalysis. NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference.16-18.
- [49] H. Lêvinh (2009) Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse de Doctorat. Université de poitiers- France.
- [50] J.M. Herrmann (2005) Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*. 34:49-65.
- [51] D. F. Ollis, E. Pelizzetti, N.Serpone (1991) Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environ Science and Technology*. 9 :1523-1529.
- [52] M.Zekri (2012) Mise au point d'un réacteur photocatalytique pour la dépollution de l'eau. Thèse de doctorat. Université Paris-Sud.
- [53] K.Madoui(2019). Étude des propriétés photophysiques de  $\text{TiO}_2$  - $\text{SiO}_2$  en présence d'un colorant et son application. Thèse de doctorat. Université de Sétif.
- [54] I.Poulios , I. Tsachpinis (1999) Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 71: 349-354.
- [55] I.K.Konstantinou,T.A.Albanis (2004) $\text{TiO}_2$ -Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 49: 1-14.
- [56] A.Houas,H. Lachheb, M.Ksibi, et al (2001) Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*.31 :145-157.
- [57] J.Simon, C.Dauby, B.S. Nonet (2008) Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/ $\text{TiO}_2$  sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue Scientifique des ISILF* .22.
- [58] K.Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, et al (2012) Photoenergy conversion with  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta*.84:103-111.

## ***Chapitre II***

# ***Méthodes de Synthèse et Techniques de Caractérisation***

La chimie du solide offre un éventail de méthodes physico-chimiques et électrocatalytiques pour l'élaboration d'oxydes mixtes, tels que les delafossites, les spinelles ou les pyrochlores. Les propriétés intrinsèques de ces matériaux dépendent significativement de la méthode de synthèse, des conditions opératoires et de la température de cristallisation.

## **II.1 Synthèse par voie humide**

Grâce à la méthode humide, il est possible de maîtriser avec précision les caractéristiques physiques et chimiques des poudres et des précurseurs. Cette technique offre de nombreux atouts, notamment l'obtention de solutions d'une très grande pureté et homogénéité, car les composants sont mélangés au niveau moléculaire en phase liquide. [1]

## **II.2 Méthode sol-gel**

La technique sol-gel est connue depuis de nombreuses années. Ce procédé permet de fabrication des matériaux. Elle rend possible de générer des verres, des céramiques et des composés organo-minéraux hybrides à partir de précurseurs en solution. On l'utilise aussi pour réaliser des films minces constitués d'un empilement de nanoparticules d'oxydes métalliques.

### **II.2.1 Historique**

La plus ancienne mention de la synthèse "sol-gel" remonte à 1845 lors de la découverte la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide par le chimiste français Jacques Joseph Ebelmen. [2]

Au 20<sup>ième</sup> siècle, cette méthode a gagné en notoriété essentiellement grâce à l'œuvre de Livage, qui est reconnu comme l'inventeur du terme chimie douce .Toutefois, l'intérêt de la méthode sol-gel a commencé en 1980 et a connu un intérêt continu et croissant jusqu'à aujourd'hui.[3]

Néanmoins, il a fallu attendre presque d'un siècle pour que cette technique soit repris et mise en œuvre par l'industrie verrière. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 par la société allemande Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs [4].

Ce procédé s'effectue sous des conditions chimiques dites douces, à des températures nettement plus basses que celles requises par les méthodes de traitements. Le procédé peut être utilisé dans divers domaines, tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux ultra poreux, mais son application principale se situe dans la réalisation de dépôts en couches minces [5].

### II.2.2 Principe du procédé Sol-gel

Le procédé Sol-Gel, terme présenté par le "Oak Ridge National Laboratory" (ORNL), est de le décrire comme étant : "le procédé Sol-Gel part d'une solution d'un matériau précurseur adéquat (sol) qui est alors gélifié (gel) puis finalement converti en un produit par traitement chimique ou thermique" [6].

Une autre définition de ce dernier peut se définir ainsi : "une voie colloïdale de synthèse de céramiques dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol ou un gel" [7].

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «solution-gélification». Brièvement, un sol est une suspension stable et homogène des particules colloïdales à l'intérieur de solvant, Le sol peut être obtenu par hydrolyse et condensation partielle d'un précurseur tel un sel inorganique chélate ou un alcoxyde métallique, La taille des particules solides doit être convenablement petite (entre 1 et 1000 nm) et plus denses que le liquide pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation, Si le solvant utilisé est de l'eau, nous les appelons **aquasol** et **alcosol** si le solvant d'un alcool. [8]

Ce qui est intéressant, c'est que même avec une grande quantité de liquide encore présente, ce type de matériau est appelé un gel. Donc, un gel est fondamentalement un réseau solide tridimensionnel stable qui se forme au sein d'un liquide. Lorsque la partie solide, qui n'occupe qu'une petite fraction de l'espace, est constituée de particules colloïdales, on l'appelle un gel colloïdal. Si elle est constituée de macromolécules, alors c'est un gel polymérique [9].

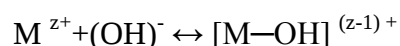
Le principe de cette méthode consiste à disperser des précurseurs tels que les sels métalliques nitrates et sulfates ou des chlorures dans un solvant organique pour former un réseau d'oxyde [10]

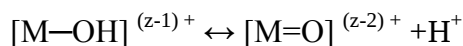
### II.2.3 Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel

Les solutions du procédé sol-gel sont préparées à partir de deux précurseurs :

#### ❖ Les sels métalliques

On utilise une solution aqueuse d'un sel minéral qui est obtenu à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates, sulfates). Dans cette solution, les cations  $M^{z+}$  sont captés par les molécules polaires du solvant [11]. Les groupements  $(M-OH)^{(z-1)+}$  se forment lorsqu'un électron d'une orbitale saturée  $\sigma$  est transféré vers une orbitale de plus basse énergie et non saturée. Ceci se traduit en fait par les deux réactions partielles suivantes :





### ❖ Les alcoxydes

Les alcoxydes, de formule générale  $M(OR)_n$  où M désigne un atome métallique de valence n et R désigne une chaîne alkyle  $= (C_nH_{2n+1})$  ont été largement étudiés dans les années 1960 et 1970 par Bradley et Mehrotra [12]. Les réactions des alcoxydes sont décrites comme des réactions de substitution nucléophile [13] d'un groupe -OR par un groupe -OX, où X représente soit H (réaction d'hydrolyse), soit M (réaction de condensation), ou L (réaction de complexation, (L) étant un ligand de complexation organique ou inorganique.

La méthode sol-gel est composée de plusieurs étapes unitaires formation d'une solution colloïdale par hydrolyse via condensation des particules de sol en formant un gel, un vieillissement puis séchage.

#### 1. Hydrolyse

La réaction commence en ajoutant de l'eau, ou un mélange eau-alcool à la solution organique contenant l'alcoxyde, elle entraîne par une attaque nucléophile du métal par l'oxygène contenu dans l'eau, ce qui forme un groupe hydroxyle sur le monomère et libère de l'alcool.[14]



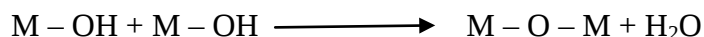
#### 2. Condensation

Elle met en jeu trois mécanismes concurrentiels :[15]

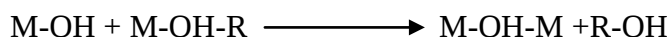
**Alcoxolation :** Formation d'un groupe oxo pontant avec l'élimination d'une molécule d'alcool.

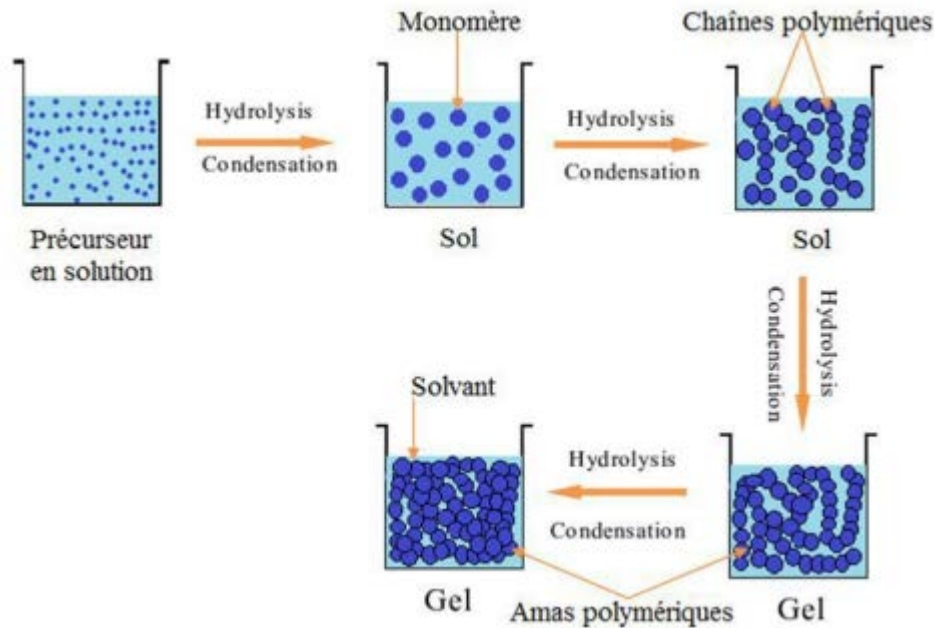


**Oxolation:** Formation de ponts d'oxygène et élimination d'une molécule d'eau ( $H_2O$ )



**Olation:** Formation de pont hydroxo. Elimination soit d'une molécule de solvant (Alcool R-OH) ou de l'eau ( $H_2O$ )





**Figure II.1** : Schématisation des étapes de formation du gel. [16]

### 3. Gélification

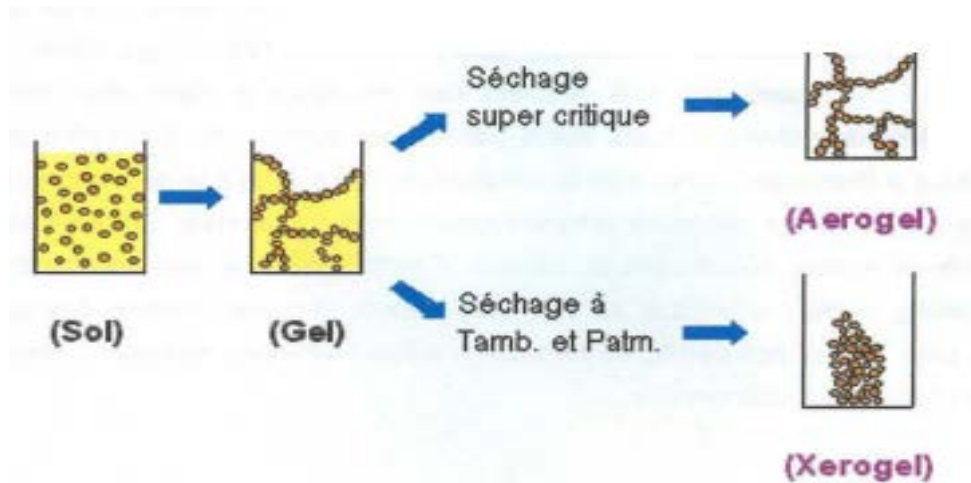
Les réseaux polymères se lient pour former un réseau tridimensionnel dans le liquide. Le solvant reste à l'intérieur des pores du gel. Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante.

### 4. Le séchage

Où la température joue un rôle fondamental, le solvant est éliminé de façon supercritique. Ce séchage peut entraîner une perte de volume. Il existe différentes méthodes de séchage pour obtenir plusieurs types de produits :

- **Xérogel** : Il s'agit d'un séchage classique (évaporation normale) entraînant une perte de volume de 5% à 10%.
- **Aérogels** : Le séchage dans des conditions supercritiques (haute pression dans un autoclave) entraîne peu ou pas de retrait volumique.

Selon la technique de séchage du gel, on obtient des matériaux finaux très différents à partir d'une même solution. Un séchage supercritique génère un aérogel, caractérisé par une structure très ouverte et une porosité élevée. Un séchage classique, quant à lui, où les forces capillaires maintiennent une quantité significative de liquide, aboutit également à une porosité importante et, en fin de compte, à la formation d'un xérogel d'aspect vitreux. [17]



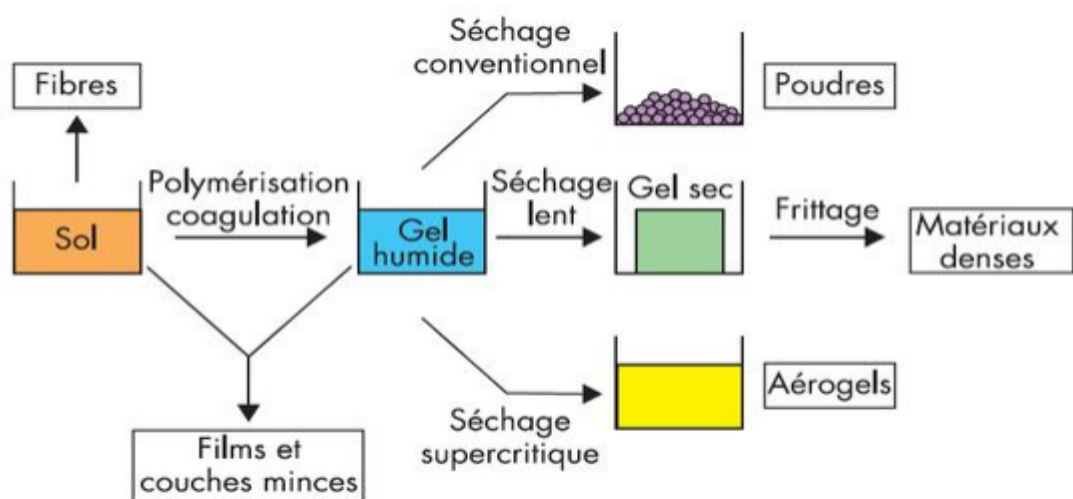
**Figure II.2 :** Différents types de séchage. [18]

## 5. Déshydratation

C'est une étape pour chasser les résidus organiques et l'eau chimiquement liée, produisant un oxyde métallique vitreux ayant jusqu'à 20%-30% de microporosité. [19]

## 6. Densification

Par traitement thermique se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales. [20]



**Figure II.3 :** Principales étapes via le procédé sol-Gel.[21]

### II.2.4 Les voies de procédé sol-gel

Il existe deux types de procédés sol-gel : le sol-gel « polymérique » et le sol-gel « colloïdal », qui se différencient d'une part par la nature du précurseur utilisé (alcoxyde pour le sol-gel polymérique ou sels pour le sol-gel colloïdal) mais surtout par la nature physico-chimique du sol relative aux conditions de polymérisation inorganique [22]

La figure II.4, représente Les deux voies de synthèse dans le procédé sol-gel.

- **Le sol-gel polymérique** ou la transition sol-gel s'effectue par la formation de chaînes polymériques (phénomène de croissance) qui vont s'entrelacer pour former le réseau tridimensionnel créant ainsi un gel « polymérique ».
- **Le sol-gel colloïdal** repose quant à lui sur la formation d'un sol, c'est-à-dire une dispersion de particules denses (phénomène de nucléation) de taille nanométrique (de quelques nanomètres jusqu'à quelques dizaines de nanomètres), qui va être déstabilisée de manière contrôlée afin de former un réseau tridimensionnel composé des particules du sol : le gel « colloïdal »



**Figure II.4:** schéma représente Les deux voies de synthèse dans le procédé sol-gel.

### II.2.5 Paramètres influençant le procédé sol-gel

- **La température:** C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides. [23]

➤ **Le solvant** : Les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).[24]

➤ **Le pH du sol (choix du catalyseur)** : Vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions : les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction.

Le cation  $\text{H}_3\text{O}^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR et donc l'hydrolyse, tandis que l'anion  $\text{OH}^-$ , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M par condensation. Donc un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. résumer, un milieu acide favorise l'hydrolyse tandis qu'un milieu basique accélère la condensation. [25,26]

➤ **Le type et la concentration en alcoxyde**

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde (ou précurseur) et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol, quant à elle, est surtout importante lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions. Les précurseurs commerciaux les plus répandus sont les Tétraméthoxy et Tétraéthoxysilanes (en abrégé TMOS et TEOS respectivement).[27]

### II.2.6 Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel

De nombreux avantages sont apportés par cette méthode [28] :

- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- On peut réaliser un dopage relativement simple au cours de la phase sol.
- Elle offre la possibilité de produire des matériaux d'une grande pureté, homogénéité et performance, tout en améliorant la capacité à contrôler la vitesse de la réaction.

- Cette méthode réactionnelle opère au niveau moléculaire, ce qui permet d'obtenir des produits en respectant les proportions initiales des réactifs (stœchiométrie).
- Cette méthode facilite la formation d'oxydes mixtes grâce à la décomposition de la molécule organique à des températures relativement basses.

Malgré ces avantages, la technique sol gel a les inconvénients suivants :

- Séchage délicat
- Changement volumique important durant l'élaboration du matériau,
- Procédés longs et complexes.
- Coût des précurseurs alcoxydes élevé
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

## II.3 Techniques de caractérisation

### II.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse structurale importante en chimie. Elle permet d'identifier les liaisons chimiques dans les matériaux organiques (groupements fonctionnels) et inorganiques en mesurant l'absorption de radiations électromagnétiques par l'échantillon. La détermination des principales fonctions chimiques d'un échantillon repose sur la comparaison du rayonnement incident et du rayonnement qui a passé à travers lui. Le domaine infrarouge s'étend de  $0,8\mu\text{m}$  à  $1000\mu\text{m}$ . Il comprend 3 zones: le proche infrarouge ( $0,8$  à  $2,5\mu\text{m}$  soit  $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge ( $2,5$  à  $25\mu\text{m}$  soit  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge ( $25$  à  $1000\mu\text{m}$  soit  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ).

Différents modes vibratoires peuvent être détectés par spectroscopie infrarouge [29]:

Les vibrations dites d'élongation ( $\nu$ ) sont attribués d'une vibration en fonction de la liaison. On distingue deux types d'élongation : symétrique et antisymétrique.

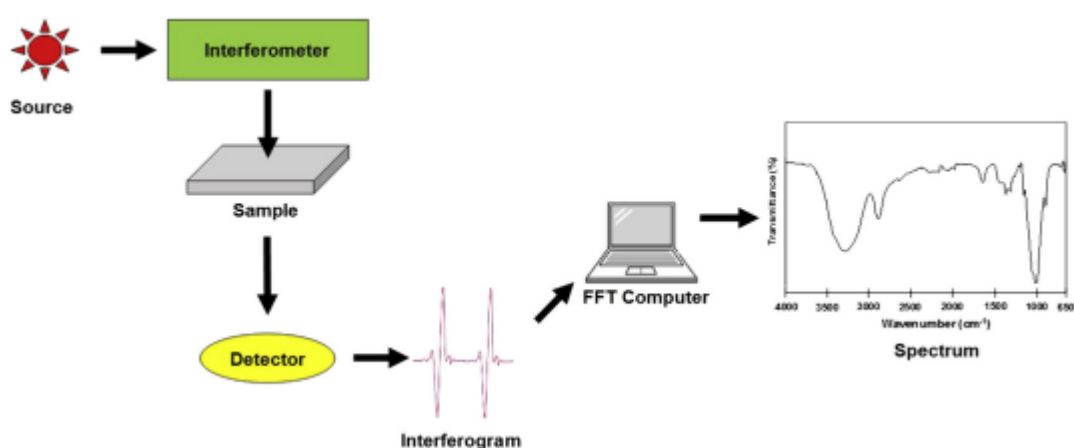
Les vibrations de déformation ( $\delta$ ). Les données obtenues à partir des spectres se divisent en deux types : [30]

- **Qualitatives** : L'absorption de certaines longueurs d'onde par l'échantillon révèle la présence de groupements chimiques spécifiques au matériau analysé

- **Quantitatifs** : La mesure de l'intensité d'absorption à une longueur d'onde spécifique permet de déterminer la concentration du groupement chimique absorbant.

### III.3.1.1 Principe

L'échantillon est traversé par un faisceau de lumière IR. La lumière qui a passé à travers est dispersée par un prisme ou un réseau, l'élément central du monochromateur. Le détecteur permet de convertir le rayonnement en un signal électrique, lequel est ensuite amplifié. De nos jours, l'infrarouge moyen commence à être appliqué à l'analyse quantitative d'échantillons complexes, en utilisant les techniques de spectrométrie d'absorption et d'émission. [31]



**Figure II.5** : Composant de base du spectromètre infrarouge à transformation de Fourier (FTIR) [32]

### II.3.2 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique qui se base sur l'étude de la modification de l'intensité lumineuse lorsqu'elle traverse une solution colorée dans une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm, afin de quantifier les substances qui absorbent la lumière[33]. Les résultats sont des spectres d'émission ou d'absorption [34], qui ont l'apparence de courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes. Ils sont obtenus par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, où le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou Visible. Il se démarque par sa longueur d'onde la plus absorbée ( $\lambda_{\max}$ ) et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde ( $\xi_{\max}$ )[35].

### II.3.2.1 Principe

Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité  $I$  inférieure à  $I_0$ . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. L'absorbance est exprimée par la loi de Beer-Lambert : [36].

$$A = \text{Log } I / I_0 = \epsilon c l$$

Où

A: Absorbance.

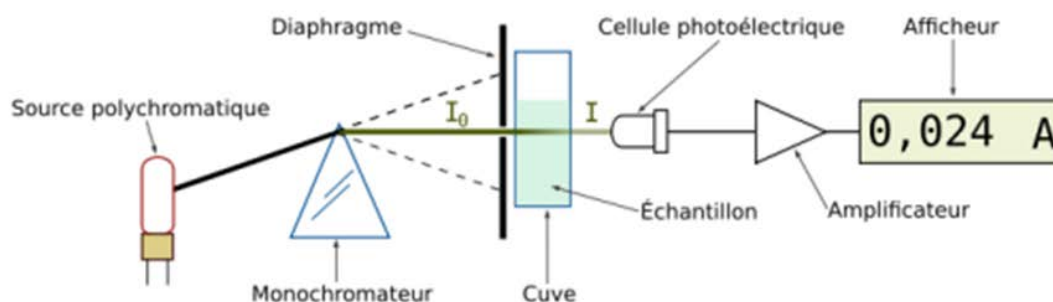
$I_0$ : Intensité du faisceau lumineux incident.

$I$ : Intensité du faisceau lumineux transmis.

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire ou d'absorptivité molaire ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

C : Concentration de la solution analysée en (mole/litre).

$l$ : Epaisseur de la cuve (1 cm).



**Figure II.6:** Principe de fonctionnement d'une spectroscopie UV-Visible [37]

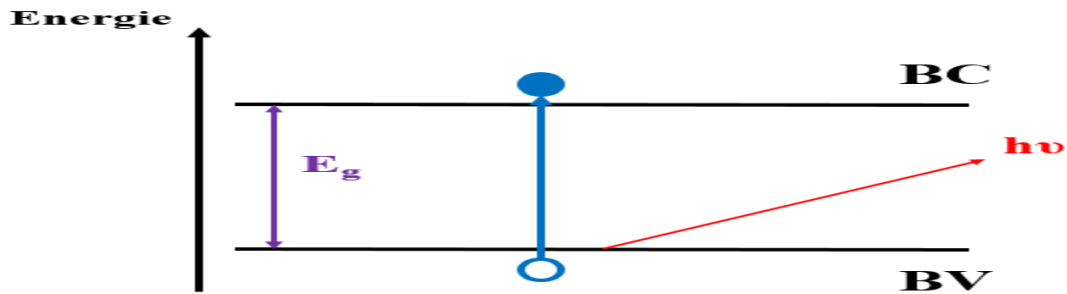
Les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm).

Lorsqu'un photon passe au voisinage d'une particule, il peut être absorbé si et seulement si l'énergie du photon est exactement égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état d'énergie plus élevé de la particule [38]. Le nombre de photons absorbés entraînent une diminution de l'intensité du rayonnement UV-Visible transmis par le milieu. [39]

### II.3.2.2 Absorption optique

#### II.3.2.2.1 Principe

Lors de l'absorption optique, l'énergie du photon absorbé est donnée à un électron, qui est ainsi transféré de la bande de valence (**BV**) à la bande de conduction (**BC**). L'énergie entre la partie inférieure de la **BC** et la partie supérieure de la **BV** est l'énergie de bande interdite, appelée souvent énergie du gap  $E_g$ . L'absorption ne peut avoir lieu que si l'énergie du photon  $h\nu$  soit supérieure à  $E_g$  (Figure II.7). [40]

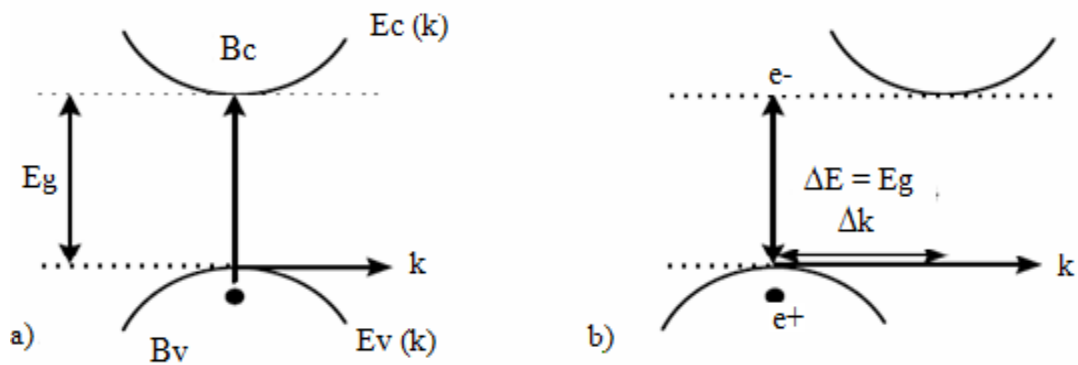


**Figure II.7 :** Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande du conduction inoccupée. [40]

#### II.3.2.2.2 Mesure du gap optique

On parle de gap direct, lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont face à face (même valeur de  $k$ ) (Figure II.8.a). La nature du gap joue un rôle essentiel dans l'interaction rayonnement matière, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique.

Alors que pour le gap indirect, le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (différents vecteurs d'onde  $k$ ) (Figure II.8.b). [41]



**Figure II.8:** Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: **a)** direct, **b)** indirect. [42]

Le gap optique est calculé à partir du modèle de Tauc dans la région de forte absorption :

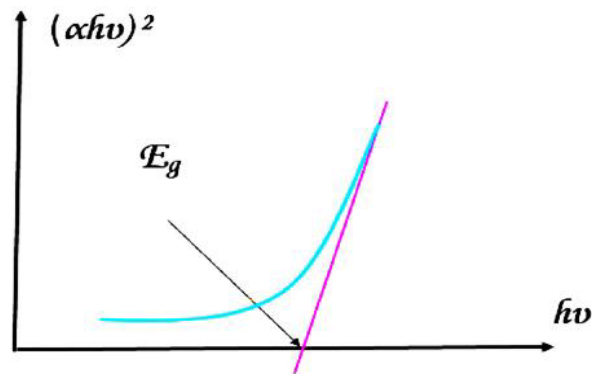
$$(\alpha h\nu) = [h\nu - E_g]^n \quad (1)$$

Où  $n$  est un entier dépendant de la nature de transition ; dans le cas d'un gap direct,  $n=1/2$  et alors que pour un gap indirect,  $n=2$ ,  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence,  $A$  est une constante qui dépend des propriétés du matériau et  $(\alpha)$  est le coefficient d'absorption déterminé à partir des mesures expérimentales de l'absorbance ( $A$ ) suivant la relation [43]:

$$\alpha = \frac{2,3026A}{d} \quad (2)$$

Où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon.

En extrapolant la courbe à ordonnée nulle c'est-à-dire pour  $(\alpha h\nu)^n = 0$ , nous en déduisons la valeur expérimentale du gap optique  $E_g$  (figure II.9.)



**Figure II.9 :** Détermination du l'énergie de gap [44].

## Références Bibliographiques

- [1] B.Sara et Y.Sara (2020) Elaboration et étude de l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales et microstructurales du composé  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_3$ . Mémoire de Master. Université mohamed Seddik Benyahia-Jijel.
- [2] J.Livage (2015) Les procédés sol-gel .Revue verre 6 :5
- [3] A.Hassen, A.Sayed, A.A Ghamdi et al (2023) Synthesis of Some Functional Oxides and Their Composites Using Sol-Gel Method. I ntech Open.
- [4] J.Livage (1997) Les procédés sol-gel : de l'art du feu à la chimie douce. L'actualité chimique 10 :4-10.
- [5] G. Amani (2023).Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des oxydes perovskite  $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  et  $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ . Mémoire de master .Université Mohamed Khider –Biskra.
- [6] C.Sanchez (1993) Précurseurs Moléculaires de Matériaux Inorganiques. Procédés Sol-Gel, Greco.93.
- [7] A. C. Pierre (1992). Introduction aux procédés Sol-Gel .Edition Septima- Paris.
- [8] T.Nesrine (2014) Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes  $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$  (M = Cr, Cu,V) et de 5%  $\text{RuO}_2/\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  :Application à l'oxydation du cyclohexane. Thèse de doctorat .Université Abou Bekr Belkaid -Tlemcen.
- [9] B. Fatma (2010) Synthèse par voie sol –gel et caractérisation d'oxydes de type bimevox . Thèse de doctorat .Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf-Oran.
- [10] M.kakihana (1996) Sol gel preparation of high temperature superconducting oxides. Journal of sol gel science and technology 6: 7-55.
- [11] A Poczynajło, Z Janiszewski (1988) Potentiometric determination of Ca (II), Nd (III) and Pu (III) chelates formed by diethylenetriaminepenta acetic acid. Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry 125:189-202.
- [12] R.C. Mehrotra (1988) Synthesis and reactions of metal alkoxides . Journal of Non-Crystalline Solids 1-15.
- [13] S.Sallard (2004) Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogel .Thèse de doctorat.L'Ecole Normale Supérieure – Cachan.

- [14] Ş.Toygun, G.Koneçoglu, Y.Kalpakli (2013) General principles of sol-gel. Journal of Engineering and Natural Sciences 31:456-476.
- [15] S.Labidi (2015) Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie sol-gel : Mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel.Thèse de doctorat.Université Paris13.
- [16] C. Selma (2022) Synthèse et étude des propriétés physiques des matériaux inorganiques de la famille des grenats. Mémoire de Master. Université Saad Dahleb - Blida
- [17] C. D. Maya (2016) Photodégradation du vert de malachite sur une couche mince de montmorillonite élaborée par procédé sol-gel. Mémoire de Master. Université Saad Dahleb-Blida.
- [18] G. Kaouthar et S.Amina (2021) Elaboration et Caractérisation Des Oxydes de Type Pérovskite  $\text{XFeO}_3$  Dopés. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider - Biskra
- [19] X. Wang (2020) Preparation, synthesis and application of Sol-gel method.Vidyasirimedhiinstitute of science and technology 25:1-30.
- [20] C.J.Brinker, D.R.Tallant, E.P.Roth et al (1986) Sol-gel transition in simple silicates: III. Structural studies during densification. Journal of Non-Crystalline Solids 82 :117-126.
- [21] F.B.Slimen (2016) Caractérisation de verres luminescents préparés par la méthode Sol-Gel. Thèse de doctorat. Université d'Angers et Université de Monastir.
- [22] A.Gossard (2014) Synthèse d'oxydes par voie sol-gel colloïdale : Application aux précurseurs de combustibles nucléaires. Thèse de Doctorat .École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier- France.
- [23] A Fadila (1995) Préparation et analyse des gels en vue de l'obtention d'un verre ou d'un vitro-céram. Mémoire PFE. Ecole Nationale Polytechnique-Alger.
- [24] D.Gallagher, T. A.Ring (1989) Sol-Gel Processing of Ceramic Films. Chimia 43:98-304.
- [25] E.J.A .Pope, J.D .Mackenzie (1986) Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst. Journal of Non-crystalline Solids 87: 185-198.
- [26] J. Livage, M. henry (1988) Sol-Gel chemistry of transition metal oxides. Progress in solid state chemistry 18:259-341.

- [27] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, et al (1988) Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids* 100:65-76.
- [28] B. Ahlamet et H. Meriama (2022). Synthèse, Caractérisation et Propriétés Photocatalytiques de quelques Oxydes Mixtes de type Pérovskite. Mémoire de Master. Université Mohamed Seddik Ben Yahia- Jijel.
- [29] G. Faiza et A. Redouane (2016) Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte à base de Zn, Fe et Ni : Application à la dépollution. Mémoire de Master. Université Dr Moulay Tahar Saida .
- [30] F. Hanane (2016) Etude physicochimique des oxydes mixtes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ . Thèse de doctorat . Université Mohamed Khider – Biskra
- [31] S. Bouacherine (2013) Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université Mohamed Chérif Messaadia. Souk-Ahras.
- [32] M.A. Mohamed, J. Jaafar, A.F. Ismail et al (2009). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Photo synthesis research* 101:157-170.
- [33] N. Yahiaoui (2012) Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif .Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou.
- [34] S. Ramdani et F. Soltana (2003) Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero-Crossing. Mémoire de Master. Université Abderrahmane Mira -Bejaia.
- [35] R. Meyer, C (1996) *Détermination par spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet*. Bulletin d'union physiciens 90 :895 – 908
- [36] Z. Omaret et A. Saadi (2020) Synthèse de particules polymériques hydrophiles biocompatibles : modification chimique du polychlorure de vinyle. Mémoire de Master. Université Mohamed El Bachir Elibrahimi -Bordj Bou Arreridj .
- [37] A.J. Ninfa, D.P. Ballou, M. Benore ( 2009) *Fundamental laboratory approaches for biochemistry and biotechnology*. Hoboken: Wiley anssons.

- [38] A.Skoog, M.Donald, F.West, J. Holler (1997). Chimie analytique, 7<sup>ème</sup> édition. Bruxelles, De boek.
- [39] D. Benedetto, P. Breuil (2007) Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible. Techniques de l'Ingénieur 2595 :1-20.
- [40] M. Yangui (2016) Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche, Thèse de Doctorat .Université Paris-Saclay et Université de Sfax.
- [41] A.Chovet, P. Masson (2004) Physique des semi-conducteurs. École Polytechnique, Universitaire de Marseille.
- [42] A. Mebrek (2018) Elaboration et caractérisation de céramiques ZnO–TiO<sub>2</sub>. Thèse de Doctorat .Université Badjimokhtar-Annaba.
- [43] H. M. Pathan, J. D. Desai , C. D. Lokhande (2002) Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu<sub>2</sub>S) thin films.Applied Surface Science 202 :47–56.
- [44] L. Fayçal (2018) Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titane pur et dopés Nd et Ag .Thèse de Doctorat. Université de Jijel.

## ***Chapitre III***

### ***Résultats et discussion***

Ce chapitre est destiné à la description du protocole de synthèse des compositions élaborées par le procédé sol-gel et l'application à la photocatalyse, ainsi que l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

### III.1 Protocole de synthèse

Dans le cadre de ce travail, la méthode sol-gel est adoptée pour la synthèse des compositions de type delafossite de formule  $\text{CuZn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  avec  $x = 0,00$  et  $0,1$ . Les caractéristiques des réactifs utilisés pour la synthèse sont regroupées dans le tableau III. 1.

**Tableau III.1:** Caractéristiques des produits de départ.

| Nom                | Formule chimique                                          | Masse molaire (g/mol) | Pureté (%) | Etat physique  | Fournisseur        |
|--------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------|------------|----------------|--------------------|
| Nitrate de Zinc    | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$      | 297.48                | 98.0       | Poudre blanche | Biochem chemopharm |
| Nitrate de cuivre  | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$      | 241,60                | 98,0       | cristaux bleu  | FLUKA              |
| Nitrate de calcium | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$      | 236,07                | 99.0       | Poudre blanche | Prolabo            |
| Acide Citrique     | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 210.14                | 99.5       | Poudre blanche | Biochem chemopharm |

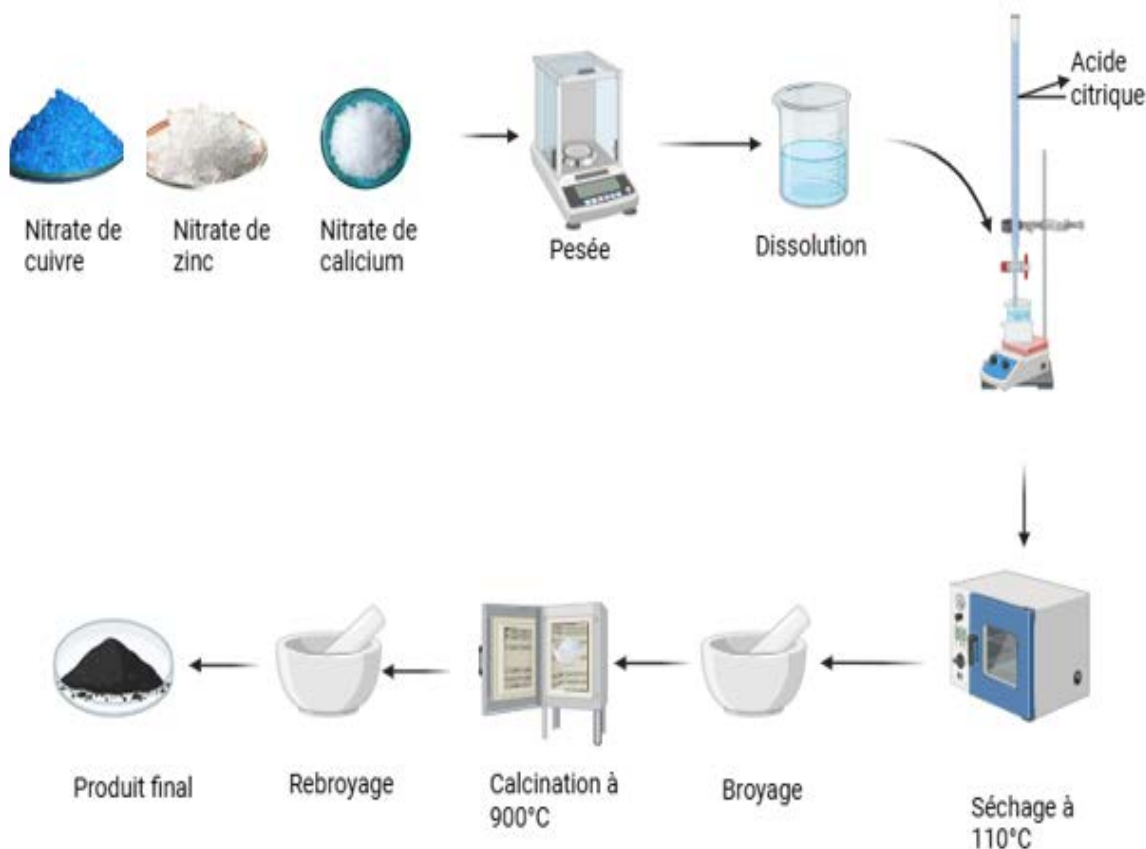
#### III.1.1 Synthèse de $\text{CuZnO}_2$ pure et dopé

La synthèse de la solution solide  $\text{CuZnO}_2$  par la méthode sol-gel voie citrate est réalisée selon le protocole suivant : Les différents précurseurs nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et nitrate de zinc  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  préalablement pesés dans les proportions stœchiométrique dissout dans l'eau distillée sous agitation modérée à température ambiante, ensuite mélangés et agités pendant 20 minutes. Une fois le mélange est homogène, on y introduit le complexant l'acide citrique agent chélatant dissout dans l'eau distillée au préalable goutte à goutte sous agitation magnétique. Lorsque les réactifs en solution sont complètement homogènes, le bécher est ensuite plongé dans un bain marie dont la température est maintenu à  $80^\circ\text{C}$  sous agitation

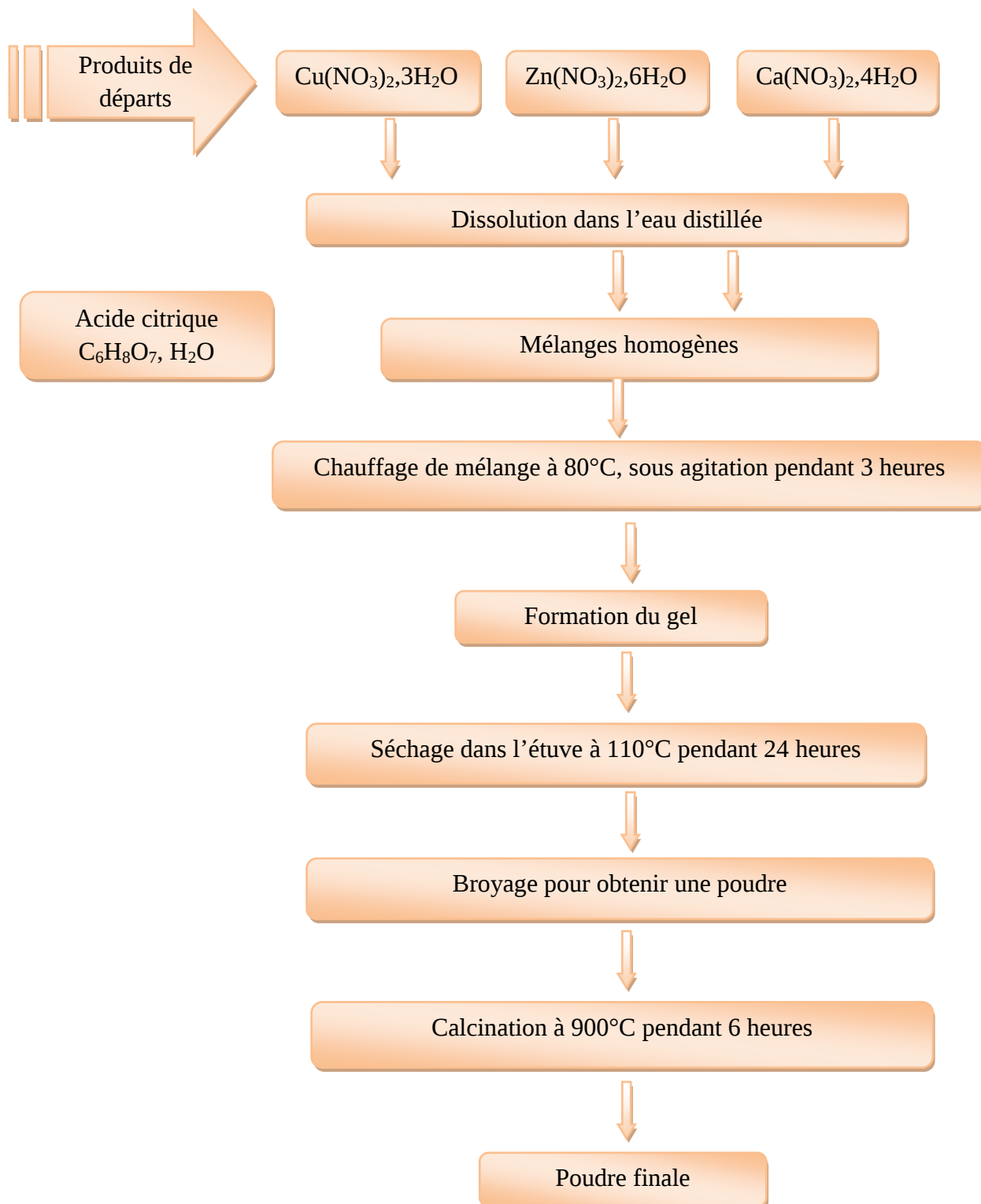
magnétique rigoureuse pour assurer la complexation des cations, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux formé par évaporation de l'eau durant trois heures environ.

Le gel obtenu est alors séché à l'étuve à 110°C pendant une nuit, afin d'éliminer l'eau résiduelle, menant à la formation d'un soufflet. Le soufflet obtenu est ensuite broyé soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée, calcinée dans un four à moufle porté à 900°C sous air pendant 6 heures avec une montée en température de 5°C/min. Le même protocole de synthèse a été adopté pour la composition  $\text{CuZn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$ .

Le processus utilisé pour la synthèse des poudres  $\text{CuZn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  est représenté sur la figure III.1 et figure III.2.



**Figure III.1.** Les étapes de la synthèse de  $\text{CuZn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  par la méthode sol-gel.



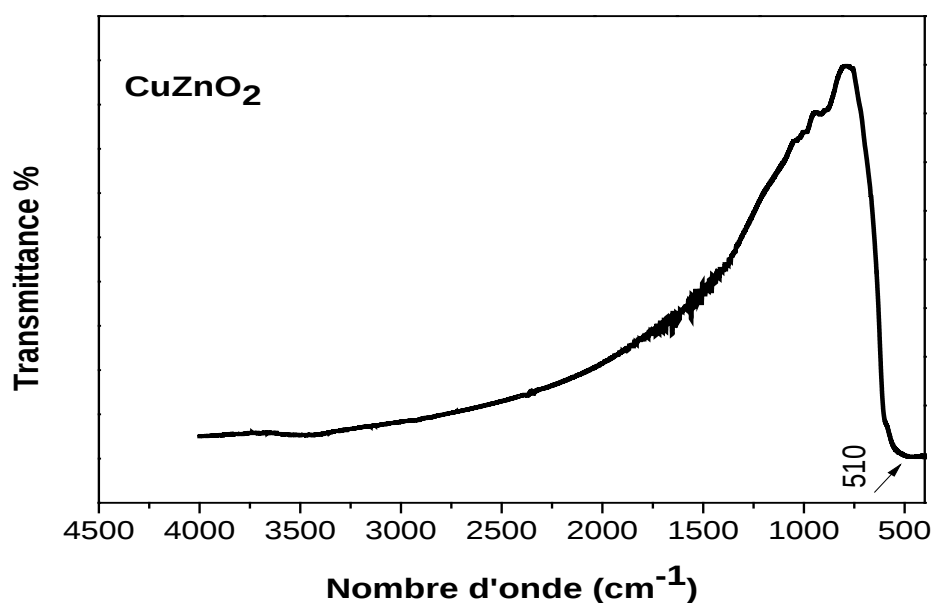
**Figure III.2:** Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde  $\text{CuZn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  par la méthode sol-gel.

### III.2 Caractérisation par infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres de transmission infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) enregistrés dans la gamme de nombres d'onde  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  à température ambiante, après calcination à  $900^{\circ}\text{C}$  pendant 6h, relatifs aux compositions  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  sont illustrés dans la figure III.3.

Le spectre FTIR de la composition  $\text{CuZnO}_2$  (Figure III.3), révèle une large bande de transmittance située à  $510\text{ cm}^{-1}$  provient aux vibrations des liaisons **Cu-O** et **Zn-O**. Même constatation a été observée pour le composé  $\text{CuAlO}_2$  [1–3]. Aucune autre d'impureté de résidu inorganique n'est détectée par le spectre FTIR ce qui suggère la grande pureté de la poudre.

Le spectre FTIR pour la composition  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  (Figure III.3) montre une large bande caractéristique à  $478\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux vibrations des liaisons **métal –oxygène (M–O ; M= Cu, Zn et Ca)**. Les pics de fréquence plus élevée d'environ  $712\text{ cm}^{-1}$  et  $870\text{ cm}^{-1}$  sont associés aux vibrations d'élongation **Zn-O (Ca-O)** au sein de l'octaèdre déformé  $\text{ZnO}_6$  dans  $\text{CuZnO}_2$  [4,5]. L'apparition d'une bande d'absorption vers  $1431\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux nitrates [6,7].



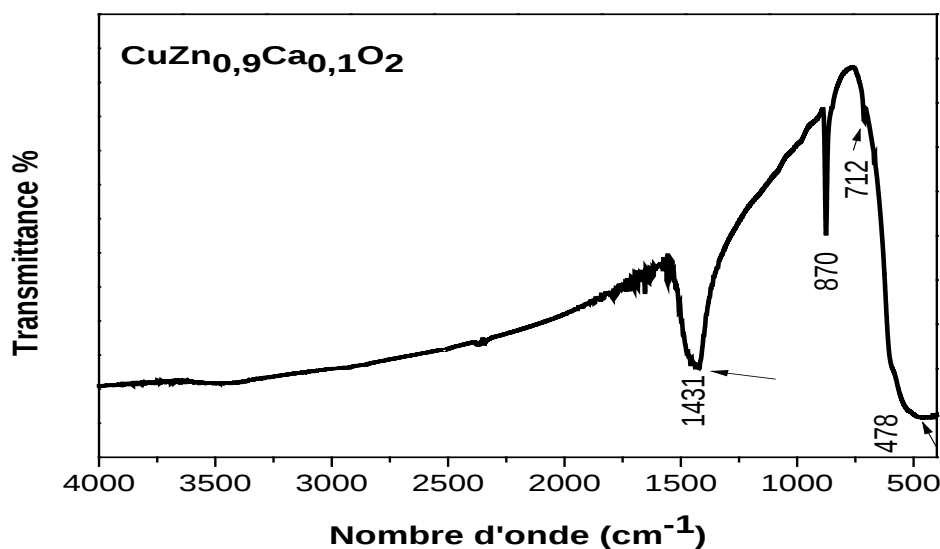


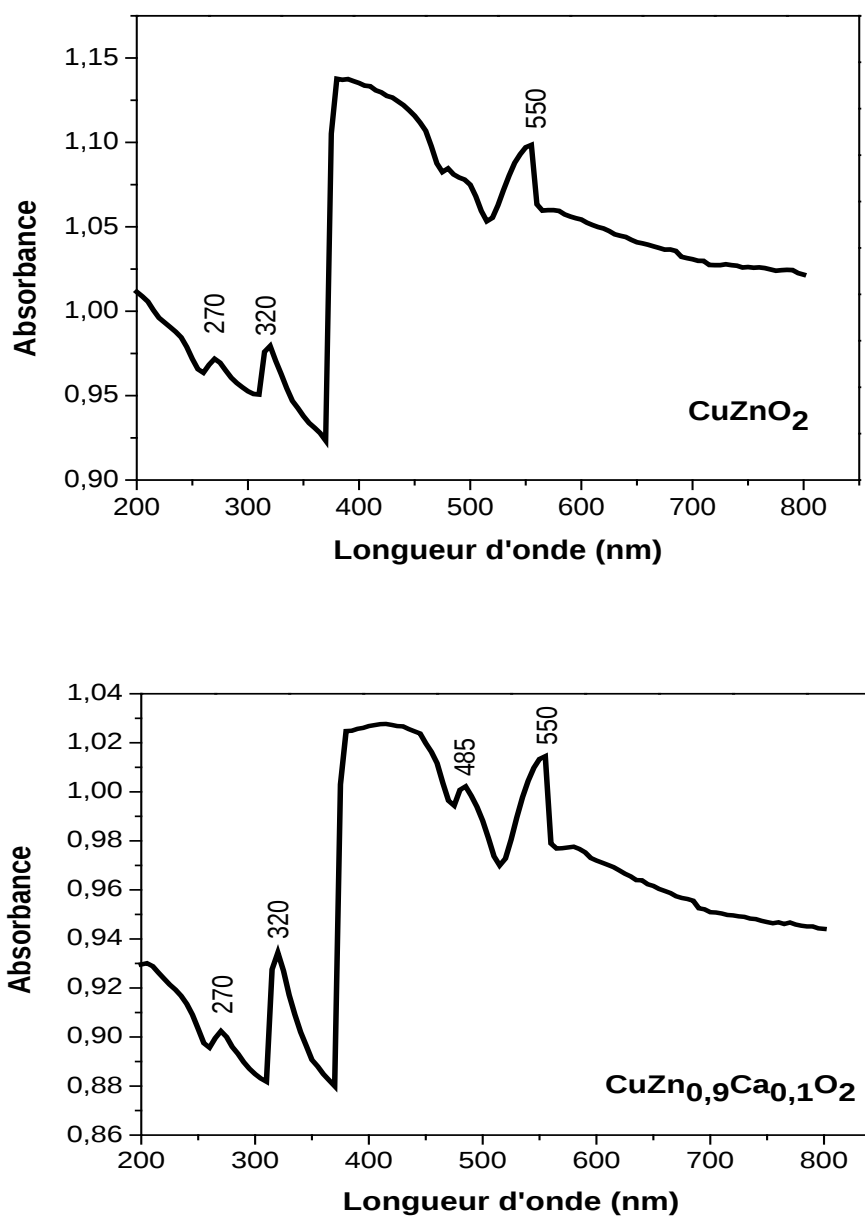
Figure III.3 : Spectres FTIR pour les compositions  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$

### III.3. Caractérisation par spectromètre ultraviolet -visible

#### III.3.1. Analyse des spectres UV-Visible

Les mesures de l'absorption optique UV-Visible des composés  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$  ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV-visible de type **Perkin Elmer Lambda 950** à température ambiante, dans la gamme spectrale de 200 à 800 nm, représenté dans la figure III.4

On observe sur les spectres d'absorption de  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$  deux bandes d'absorption à 270 nm et 320 nm, situées dans la région ultraviolette qui peuvent être attribuées au transfert de charge entre la bande de valence du  $\text{O}^{2-}$  et la bande de conduction du zinc. La région visible des deux spectres d'absorption comporte une bande d'absorption autour de 550 nm qui est associée à la transition **d-d** de cuivre [8-10]. De plus on observe une bande d'absorption vers 485 nm pour la composition dopée  $\text{CuZn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$  qui est due au transfert de charge entre la bande de valence du  $\text{O}^{2-}$  et la bande de conduction du  $\text{Cu}^{2+}$  [11]. Cela signifie que les compositions élaborées ont atteint une plage d'absorption dans la région visible. Ces résultats indiquent que ces oxydes  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$  pourraient être des matériaux prometteurs pour les applications photocatalytiques.



**Figure III.4:** Spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$ .

### III.3.2. Estimation de l'énergie de gap ( $E_g$ )

L'estimation du gap optique des composés élaborés  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$ , a été calculé en appliquant la relation de Tauc [12] pour un gap direct du composé  $\text{CuZnO}_2$  pur et dopé.

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2}$$

La valeur estimée de  $E_g$  est déduite par extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  sur l'axe des abscisses ( $h\nu$ ), comme le montre la figure III.5.

Les valeurs calculées de la bande interdite  $E_g$  des échantillons  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  sont 2.80 eV et 2.74 eV respectivement (Voir figure III.5). On constate que la valeur de la bande interdite  $E_g$  est réduite comparativement au composé non dopé  $\text{CuZnO}_2$ , comme le montre la figure III.5. La diminution de la bande interdite est attribuée à l'effet de dopage.

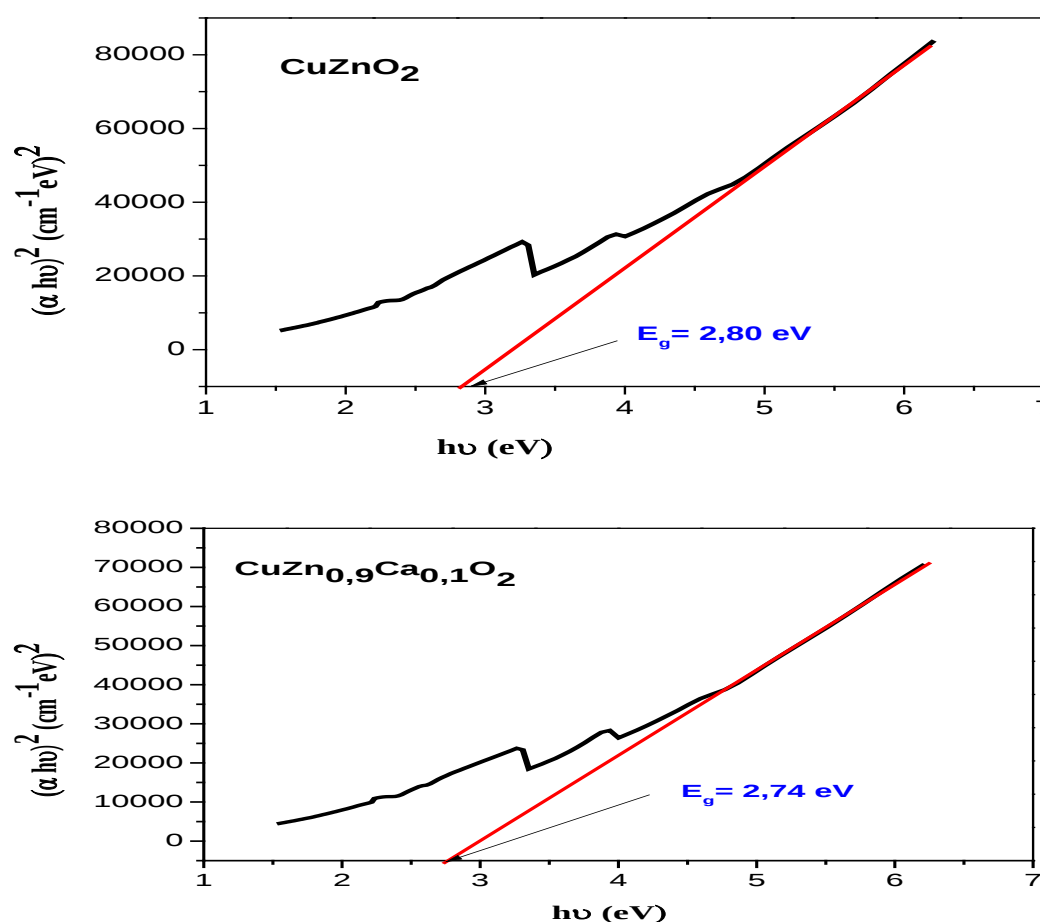


Figure III.5 : Courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour les compositions  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$

### III.4. Activité photocatalytique de $\text{CuZnO}_2$ pur et dopé

#### III.4.1. Protocole expérimental de la photocatalyse

Dans le but d'évaluer les performances photocatalytiques de catalyseurs synthétisés, sur la photodégradation du colorant gentian violet (GV), choisi comme

modèle de polluant organique. Une série d'expériences a été réalisée, sous la lumière du soleil dans la région de Biskra, durant le mois d'Avril de 10h à 14h, avec une quantité précise de catalyseur pour chaque échantillon (100 mg) et une solution de GV (100 mL à 10mg/L).

Avant d'aborder la réaction photocatalytique, une quantité de 100 mg du catalyseur en poudre a été ajoutée à 100 ml de la solution du gentian violet GV. Ensuite, la suspension a été mise dans l'obscurité sous agitation magnétique continue pendant 30 min à température ambiante à fin d'atteindre l'équilibre adsorption-désorption pour les molécules de gentiane violet à la surface des particules du catalyseur utilisé.

Après 30 min d'adsorption, et avant de se mettre le mélange réactionnel à la lumière du soleil, avec une seringue un prélèvement de 4 ml a été effectué et filtré par centrifugeuse afin d'éliminer le catalyseur, ensuite le filtrat recueilli et analysé par spectrophotométrie UV-visible.

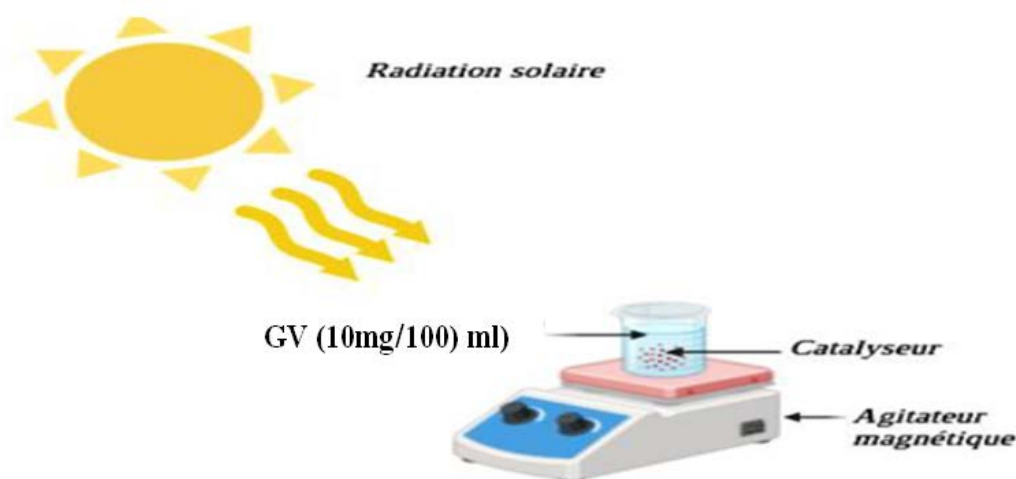
Pour suivre la dégradation photocatalytique du polluant, la suspension a été exposée au rayon solaire et maintenu sous agitation à température ambiante. La décoloration de la solution a été suivie en effectuant des prises de 4ml, dans des intervalles de 30min, pendant une durée de 3 heures. Les échantillons prélevés ont été filtrés et analysés pour mesurer l'absorbance du GV.

Le pourcentage d'élimination ou de dégradation de GV a été calculé à l'aide de la formule suivante:

$$D_{GV}(\%) = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\%$$

Où  $C_0$  : la concentration initiale du GV,  $C_t$  : la concentration du GV après un temps  $t$  d'irradiation [13].

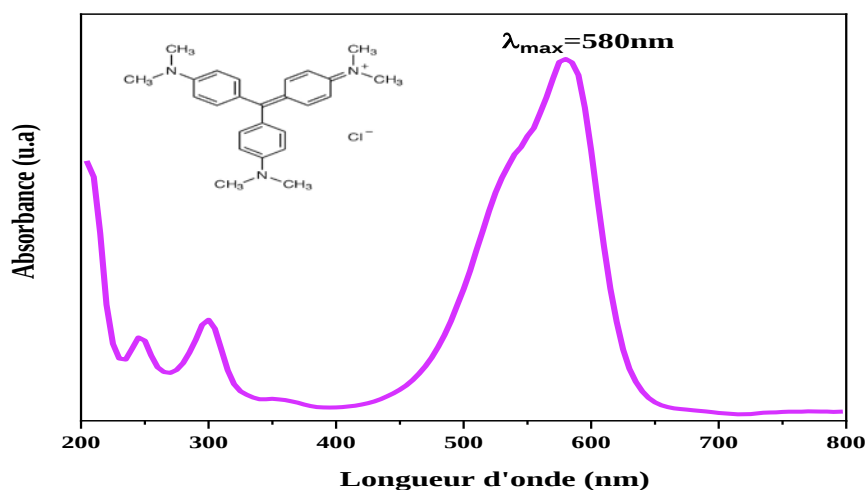
La **Figure III.6**, présente l'illustration schématique du dispositif expérimental utilisé lors des essais de dégradation photocatalytique du GV sous irradiations solaires.



**Figure.III.6 :** Dispositif expérimental utilisé lors des essais de dégradation photocatalytique du GV sous irradiations solaires [14].

#### III.4.2. Détermination de la longueur d'onde du gentian violet GV

Avant de procéder aux études de dégradation du gentian violet GV, il est nécessaire de commencer par évaluer les caractéristiques spectro-photométriques UV-Visible de ce colorant. Cela implique de déterminer la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  pour laquelle l'absorbance est maximale comme le montre la Figure III.7

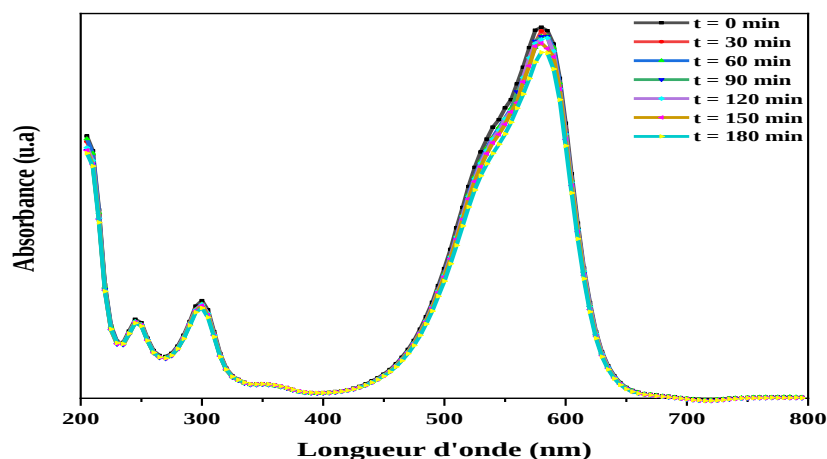


**Figure III.7 :** Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution GV.

### III.4.3. Test d'auto dégradation de GV

Avant de procéder aux différentes analyses concernant l'activité photocatalytique des catalyseurs élaborés, nous avons commencé par les tests blancs du gentian violet pur (sans catalyseur), sous irradiation solaire, pendant 3 heures, afin d'examiner si le GV peut se dégrader de manière spontanée, sans intervention d'un processus photo-induit.

L'évolution initiale de la dégradation photocatalytique du GV sans catalyseur sous irradiation solaires pendant 3 heures est illustrée dans la figure III.8.



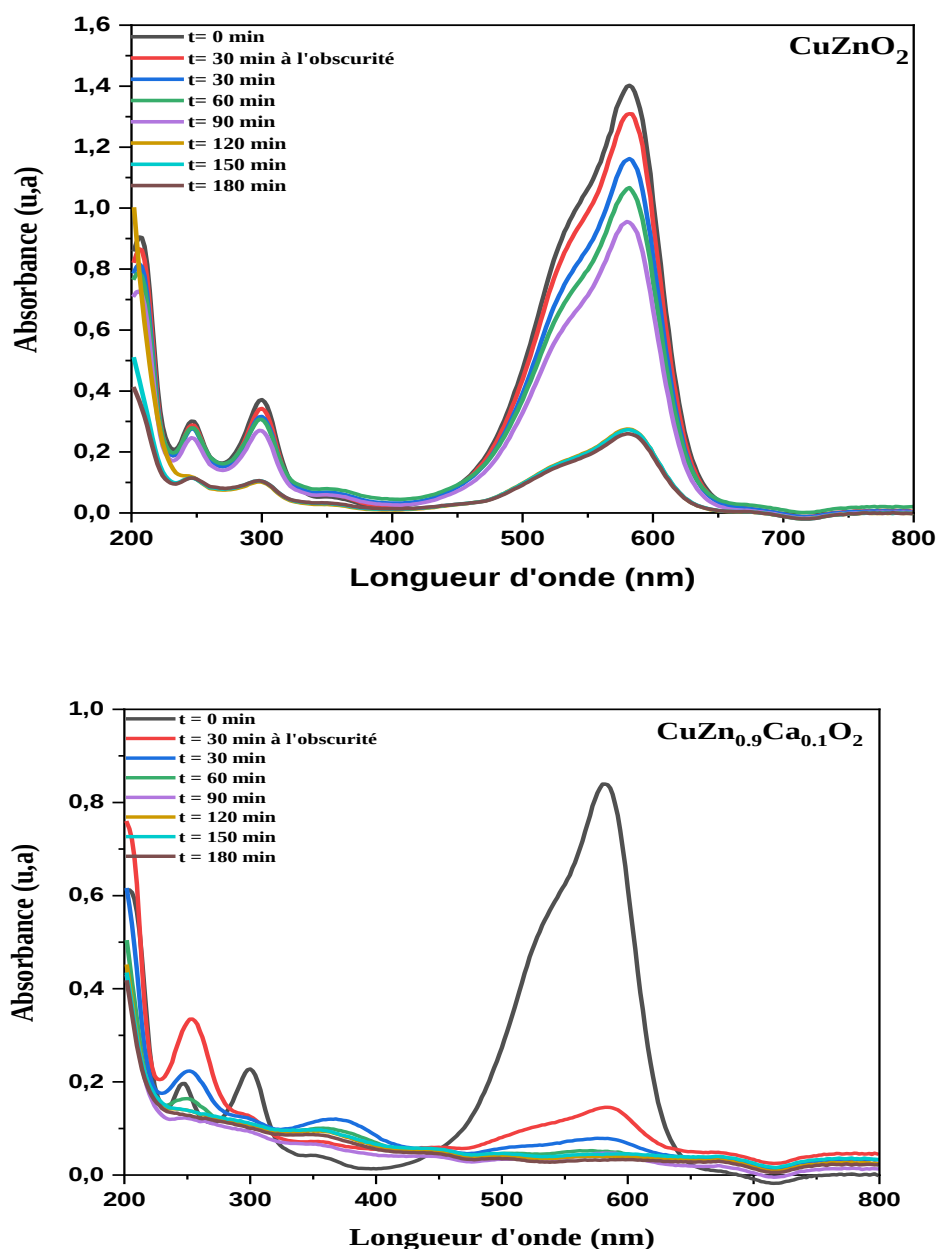
**Figure III.8 :** Évolution des spectres d'absorption de la solution GV sans catalyseur

D'après les résultats portés dans la figure III.8, nous avons constaté que la dégradation du gentillan violet sous la lumière du soleil (photolyse) au bout de 3h a atteint un taux de 6.80%. Cette observation confirme que les processus de dégradation observés dans les expériences ultérieures seront essentiellement dus à l'effet photocatalytique des catalyseurs étudiés.

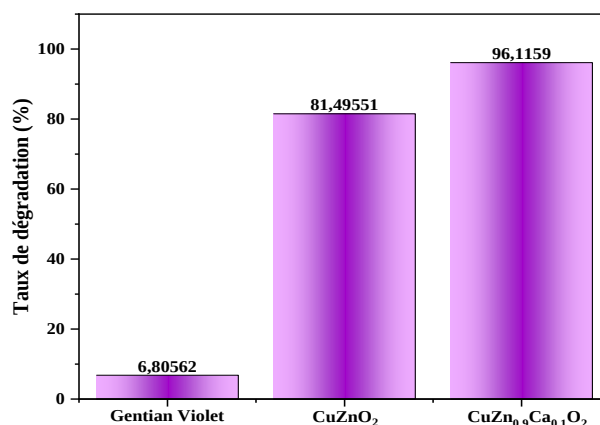
### III.4.4. Activité photocatalytique de $\text{CuZnO}_2$ et $\text{CuZn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$

Pour mettre en évidence l'influence de dopage au calcium  $\text{Ca}^{2+}$  en site B, sur les performances photocatalytique de  $\text{CuZnO}_2$  pour la dégradation du colorant Gentian violet sous irradiation solaire, nous avons tracé les courbes de la variation temporelle des spectres d'absorption UV-visible de GV qui sont portées sur la figure III.9 et l'efficacité de dégradation du GV (figure III.10)

On constate, d'après la figure III.9 que le pic caractéristique d'absorption de GV (580 nm) diminue rapidement en fonction du temps de réaction, en présence du catalyseur  $\text{CuZn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$  par rapport au catalyseur  $\text{CuZnO}_2$  au cours de 180 minutes d'irradiation, avec un taux de dégradation du polluant de 81,49. % pour  $\text{CuZnO}_2$  et 96.11%  $\text{CuZn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$  comme le montre la figure III.10.



**Figure III.9 :** Évolution des spectres d'absorption de la solution de GV en présence des catalyseurs  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$ .



**Figure III.10:** Efficacité photocatalytique de dégradation de GV par les catalyseurs  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$ .

Afin d'expliquer la différence d'efficacité photocatalytique observée dans la dégradation du violet de gentiane (GV) entre les deux compositions, il est nécessaire d'analyser les facteurs qui peuvent contribuer à cette variation : l'effet du dopage dans le site B par le calcium (Ca) dans la composition  $\text{CuZnO}_2$  peut entraîner des changements dans la structure électronique et les propriétés de surface, ce qui peut affecter le rendement de la dégradation du colorant. La présence de Ca peut introduire de nouveaux sites actifs ou modifier la chimie de surface, améliorant l'efficacité de la dégradation et entraînant un rendement plus élevé.

Par ailleurs, l'énergie de gap optique ( $E_g$ ) joue un rôle crucial dans la détermination de l'activité photocatalytique d'un matériau. L'écart d'énergie entre la bande de valence et conduction appropriée, permet au matériau d'absorber des photons, favorisant la génération de paires électron-trou et facilitant le processus de dégradation. L'énergie de gap optique a diminué pour le composé dopé par le calcium (Ca)  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  (2,74 eV) par rapport au composé pur  $\text{CuZnO}_2$  (2,80 eV), ce qui conduit, le rendement de dégradation de GV augmente pour le catalyseur  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$ . Ces résultats suggèrent que le catalyseur  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  présente une activité photocatalytique supérieure, confirmant sa performance prometteuse pour la dégradation des colorants organiques et sa pertinence dans les applications de traitement des eaux.

## Références bibliographiques

- [1] B. Saha, R. Thapa, K. Chattopadhyay (2009) A novel route for the low temperature synthesis of p-type transparent semiconducting  $\text{CuAlO}_2$ . *Mater Lett* 63(3-4):394–396.
- [2] D. K. Sarkar, M Mottakin, A K Mahmud Hasan et al (2024) Numerical investigation of Aloe Vera-mediated green synthesized  $\text{CuAlO}_2$  as HTL in Pb-free perovskite solar cells. *Journal of Taibah University for Science* 18(1): 2300856.
- [3] N. Benreguia, A.Barnabé, M.Trari (2015) Sol–gel synthesis and characterization of the delafossite  $\text{CuAlO}_2$ . *J Sol Gel Sci Technol* 75 (3): 670-679.
- [4] J.R. Ferraro (1963) Infrared spectra of inorganic and coordination compounds .J. Chem. Educ 40(9):501.
- [5] C.K. Ghosh, S.R. Popuri, T. Mahesh et al (2009) Preparation of nanocrystalline  $\text{CuAlO}_2$  through sol–gel route. *J Sol Gel Sci Technol* 52:75–81
- [6] M. Nadeem, W. Khan, S. Khan et al (2018) Significant enhancement in photocatalytic performance of Ni doped  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles. *Mater. Res. Express* 5: 065506.
- [7] M. Abushad, W. Khan, S. Naseem et al (2019) Influence of Mn doping on microstructure, optical, dielectric and magnetic properties of  $\text{BiFeO}_3$  nanoceramics synthesized via sol-gel method. *Ceram Int* 45: 7437–7445
- [8] Y.G. Xiao, W.Q. Zhong, Z.Y.Deng ZY, et al (2015) Investigation on structural and functional properties of Nd doped  $\text{BiFeO}_3$  particles prepared by hydrothermal method. *J Mater Sci-Mater* 26:1–7
- [9] Gholam et al (2019). Synchrotron X-ray absorption spectroscopy study of local structure in Al-Doped  $\text{BiFeO}_3$  powders nanoscale. *Research Letters* 14:137.
- [10] A.P. Blessington Selvadurai, V. Pazhanivelu, R. Murugaraj (2014) Structural, magnetic, optical and electrical properties of Ba substituted  $\text{BiFeO}_3$ . *J Supercond Nov Magn* 27:839-844.
- [11] P.R. Vanga, R.V. Mangalaraja, M. Ashok (2016) Sol-gel synthesis and characterisation of (Nd, Cr) co-doped  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles, *Journal of Experimental Nanoscience* 11:17, 1348-1359.
- [12] Tauc, J. *Optical Properties of Solids*; North-Holland: Amsterdam, 1970.

[13] L.Djoudi L, A.Achour , Z.Necira et al (2024) Kinetics of the photocatalytic degradation of methylene blue under natural sunlight irradiation using nanocatalysts  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  co-doped  $\text{CaFeO}_{3-\delta}$ . React Kinet Mech Catal 137:1141–1155.

[14] A.Achour (2025) Élaboration et étude des propriétés structurales et photocatalytiques d'oxydes mixtes dérivés de pérovskites d'orthoferrite de Lanthane (LFO) :  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ . Thèse de Doctorat, université Mohamed Khider Biskra.

## ***Conclusion générale***

### Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet du dopage par le calcium (Ca) dans le site B sur les propriétés structurales et optiques de  $\text{CuZnO}_2$  pour les applications en photocatalyse.

Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- ✚ L'examen par spectroscopie infrarouge FTIR pour les compositions relatives aux  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  montre que le composé  $\text{CuZnO}_2$  présente une large bande située à  $510\text{ cm}^{-1}$  provient aux vibrations des liaisons **Cu-O** et **Zn-O**. Aucune autre d'impureté de résidu inorganique n'est détectée par le spectre FTIR ce qui suggère la grande pureté de la poudre. Pour la composition  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  présente une large bande caractéristique à  $478\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux vibrations des liaisons **métal – oxygène (M-O ; M= Cu, Zn et Ca)** et les pics de fréquence plus élevée d'environ  $712\text{ cm}^{-1}$  et  $870\text{ cm}^{-1}$  sont associés aux vibrations d'élongation **Zn-O (Ca-O)** au sein de l'octaèdre déformé  $\text{ZnO}_6$  dans  $\text{CuZnO}_2$ . L'apparition d'une bande d'absorption vers  $1431\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux nitrates
- ✚ L'étude par spectroscopie UV-Visible montre que les spectres d'absorptions de  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  peuvent être divisés en deux régions : la région ultraviolette dans la plage [200 - 400] et la région visible entre [400 - 800]  
La région UV présente deux bandes d'absorption pour les deux échantillons à environ 270 et 320 nm. Par ailleurs, dans la région visible comporte deux bandes d'absorption autour de 485nm et 550 nm pour le composé dopé par le calcium, tandis que le composé pure  $\text{CuZnO}_2$  comporte une bande d'absorption autour de 550 nm, cela signifie que les compositions élaborées ont atteint une plage d'absorption dans la région visible. Ces résultats indiquent que ces oxydes  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  pourraient être des matériaux prometteurs pour les applications photocatalytique.
- ✚ Le gap optique ( $E_g$ ) des composés élaborés a été réduit de 2,80 eV à 2,74 eV pour  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  respectivement. Cette diminution est attribuée à l'effet de dopage. Ces résultats indiquent que l'oxyde  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  pourrait être un matériau prometteur dans des applications optiques la photocatalyse.

## ***Conclusion générale***

---

- ✚ l'évaluation des performances photocatalytique de deux catalyseurs, vis-à-vis de la photodégradation du colorant cible gentian violet GV sous irradiation solaire, montre que le catalyseur dopé par le calcium (Ca)  $\text{CuZn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$  présente une meilleure efficacité photocatalytique avec un taux de dégradation 96,11%, durant 180min.

**Résumé :** Ce travail a porté sur la synthèse des oxyde de type delafossite de formule  $\text{CuZn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  avec  $x=0$  et  $0,1$  via le procédé sol-gel voie citrate pour étudier l'influence du dopage par le calcium (Ca) dans le site B sur les propriétés structurales et optiques de  $\text{CuZnO}_2$ , afin d'évaluer leurs performances photocatalytiques vis-à-vis de la dégradation du gentian violet (GV) choisi comme colorant cible sous irradiation solaire. La spectroscopie infrarouge (FTIR) a montré une large bande de transmittance située à  $510\text{ cm}^{-1}$  et  $478\text{ cm}^{-1}$  provient aux vibrations des liaisons métal-oxygène (M-O ; M= Cu, Zn, Ca) pour  $\text{CuZnO}_2$  et  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  respectivement. Deux pics de fréquence plus élevée d'environ  $712\text{ cm}^{-1}$  et  $870\text{ cm}^{-1}$  sont associés aux vibrations d'élongation Zn-O (Ca-O) au sein de l'octaèdre déformé  $\text{ZnO}_6$  dans  $\text{CuZnO}_2$ . La spectroscopie UV-Visible a révélé que l'énergie de gap  $E_g$  a été réduite comparativement au composé non dopé  $\text{CuZnO}_2$ . Les tests photocatalytiques, réalisés montre que le catalyseur  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  présente une activité photocatalytique supérieure de 96,11%, confirmant sa performance prometteuse pour la dégradation des colorants organiques et sa pertinence dans les applications de traitement des eaux.

**Mots clés :** oxydes, delafossite , sol-gel, UV-Visible, gap.

**Abstract:** This work focused on the synthesis of delafossite type oxides of formula  $\text{CuZn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  with  $x=0$  and  $0.1$  via the sol-gel citrate process to study the influence of calcium (Ca) doping in the B site on the structural and optical properties of  $\text{CuZnO}_2$ , in order to evaluate their photocatalytic performances with respect to the degradation of gentian violet (GV) chosen as the target dye under solar irradiation. Infrared spectroscopy (FTIR) showed a broad transmittance band located at  $510\text{ cm}^{-1}$  and  $478\text{ cm}^{-1}$  originating from metal-oxygen (M-O; M= Cu, Zn, Ca) bond vibrations for  $\text{CuZnO}_2$  and  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  respectively. Two higher frequency peaks at about  $712\text{ cm}^{-1}$  and  $870\text{ cm}^{-1}$  are associated from Zn-O (Ca-O) stretching vibrations of the distorted  $\text{ZnO}_6$  octahedra in  $\text{CuZnO}_2$ . UV-Visible spectroscopy revealed that the gap energy  $E_g$  was reduced compared to the undoped  $\text{CuZnO}_2$  compound. Photocatalytic tests carried out show that the  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  catalyst exhibits a higher photocatalytic activity of 96.11%, confirming its promising performance for the degradation of organic dyes and its suitability in water treatment applications.

**Key words:** oxides, delafossite, sol-gel, UV-Visible, gap

**ملخص :** ركز هذا العمل على تخليق أكاسيد نوع الدلافوسيت من الصيغة  $\text{CuZn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  مع  $x = 0$  و  $0.1$  عبر عملية ستراتات السول-جيل لدراسة تأثير إضافة الكالسيوم (Ca) في موقع B على الخصائص البنيوية والبصرية لـ  $\text{CuZnO}_2$ ، من أجل تقييم أدائها الضوئي فيما يتعلق بتحلل البنفسجي الجنتياني (GV) المختار كصبغة مستهدفة تحت الإشعاع الشمسي. أظهر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) نطاق نفاذية واسع يقع عند  $510\text{ cm}^{-1}$  و  $478\text{ cm}^{-1}$  ناتج عن اهتزازات رابطة الأكسجين المعدني (M-O : M = Cu, Zn, Ca)، ترتبط قمتان بتردد أعلى يبلغان حوالي  $712\text{ cm}^{-1}$  و  $870\text{ cm}^{-1}$  باهتزازات تمدد (Ca-O) Zn-O داخل ثماني السطوح المشوه  $\text{ZnO}_6$  في  $\text{CuZnO}_2$ . أظهر التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية أن طاقة الفجوة  $E_g$  انخفضت مقارنة بالمركب  $\text{CuZnO}_2$  غير المشوب. ولقد أظهرت الاختبارات الضوئية التحفيزية التي أجريت أن محفز  $\text{CuZn}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$  يظهر نشاطاً ضوئياً تحفيزياً عالياً بنسبة 96.11%، مما يؤكد أداءه الواعد في تحليل الأصباغ العضوية وأهميته في تطبيقات معالجة المياه.

**الكلمات المفتاحية:** الأكاسيد، الدلافوسيت ، السول جل، الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الفجوة



### تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لانجاز بحث  
(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا المصنف أخطه

السيد(ة): .....

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء تخصص: كيمياء.....

الحامل(ة) لبطاقة التعرف الوطنية رقم: .....  
المسجل بكلية: .....  
بأنجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: *Influence du dopage sur les propriétés physico-chimiques d'un composé métallique*

أصرح بشرفي في التزامي بمبادئ المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالقولبة من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2022/01/05

إمضاء المصنف بالشعر

*Ques*