



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des
Sciences de la Nature et de la Vie
Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Chimie Spécialité
Chimie des Matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :

ZABOUB NESRINE

Le : 03-6-2025

Synthèse et caractérisation de matériaux oxydes pour applications catalytiques

Jury :

Dr	Elies OMARI	MCA	Université Med Kider Biskra	Président
Dr	Salima HOUHOU	MCB	Université Med Kider Biskra	Examinatrice
Dr	Sofiane MAKHLOUFI	MCA	Université Med Kider Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2024/2025

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie Dieu de m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail

*Ce travail de Master a été réalisé au sein du **Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement** ainsi qu'au **laboratoire pédagogique** du Département des Sciences de la Matière de l'Université de Biskra.*

*J'adresse également mes sincères remerciements au **Dr. Makhloufi Sofiane**, directeur de ce travail, pour ses orientations scientifiques précises, ses conseils avisés, et son soutien constant qui m'ont permis de franchir les différentes étapes de ce projet.*

*Mes remerciements vont aussi aux membres du jury, **Mme Salima Houhou** et **Dr. Elies Omari**, pour le temps précieux qu'ils ont consacré à l'évaluation de ce travail, ainsi que pour leurs remarques enrichissantes qui ont contribué à l'approfondissement de cette recherche.*

*Enfin, je tiens à remercier chaleureusement la **Dr. Lemya Lahag** pour son soutien, ses encouragements et ses observations constructives, qui ont grandement enrichi mon expérience de recherche et laissé une empreinte positive dans mon parcours.*

Dédicace

À ceux qui ont semé en moi les graines de l'ambition,

à mon père et ma mère, source d'amour inconditionnel, de force et de prières...

Toute ma gratitude vous est dédiée ; cet accomplissement est l'un des fruits de votre dévouement

sans limite.

À mes chers amis, compagnons de route et lumière de mon quotidien,

Merci pour votre soutien, vos paroles réconfortantes et votre présence fidèle dans les moments

difficiles.

Je dédie ce travail à tous ceux qui ont cru en moi et qui ont contribué, d'une manière ou d'une

autre, à ce que je vive cet instant

Sommaire

Liste des symboles.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux	III

Introduction générale

Introduction générale.....	1
Référence.....	3

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1 Introduction	6
I.2 Généralité sur les oxydes métallique	6
I.3 Généralités sur l'oxyde de Zinc	7
I.3.1 Structure et propriétés du ZnO	8
I.3.1.1 Propriétés structurales	8
I.3.1.1.1 La phase B4 (Wurtzite)	9
I.3.1.1.2 La phase B3 (Blende)	9

I.3.2 Propriétés de ZnO	10
I.3.2.1 Propriétés optiques	10
I.3.2.2 Propriétés luminescences	10
I.3.2.3 Propriétés électriques	11
I.3.2.4 Propriétés chimiques et catalytiques	12
I.4 Dopage des semi-conducteurs	12
I.4.1 Dopage de type N	13
I.4.2 Dopage de type P	14
I.5 L'oxyde de zinc dope	15
I.5.1 ZnO dopé métaux de transition	15
I.5.2 ZnO dopé aux terres rares	15
I.6 Photo-dégradation	16
I.6.1 Définition	16
I.6.2 Les photo catalyseurs	16
I.6.3 Type de procédé photocatalyse	16
I.6.3.1 Photocatalyse homogène	16
I.6.3.2 Photocatalyse hétérogène	17
I.6.4 Intérêt des oxydes mixtes pour la catalyse hétérogène	18
I.6.5 Paramètre influençant l'activité catalytique	18
I.6.6 Avantages de la photocatalyse	19

I.7 Conclusion	19
Référence	20

Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

II.1 Introduction	22
II.2 Méthodes d'élaboration	22
II.2.1 Par voie liquide.....	22
II.2.1.1 Sol-gel	22
II.2.1.2 Co-précipitation	24
II.2.2 Par voie sèche (céramique)	26
II.3 Méthodes de caractérisation	27
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	27
II.3.1.1 Principe de la méthode	27
II.3.1.2 Appareillage	28
II.3.1.3 Analyse des spectres de diffraction de rayons X	29
II.3.1.4 Calcul de la taille moyenne des cristallites	30
II.3.2 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)	31
II.3.3 Spectroscopie UV-Vis.....	33
II.3.3.1 Détermination du gap optique	34

II.4 Conclusion	35
Référence	36

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	37
III.2. Synthèse des composés $Zn_{1-x}La_xO$ ($0 \leq x \leq 0.06$)	37
III.2.1. Produits de départs	37
III.2.2. Protocole expérimental.....	37
III.3. Caractérisation des Matériaux obtenus	42
III.3.1. Analyses par diffraction des rayons X	42
III.3.2. Analyses par spectroscopie infrarouge	45
III.3.3. Résultats d'absorption optique	46
III.4. Résultats d'activité photo catalytique	48
Référence	54
Conclusion général	55
Résumé	56
Annexe.....	58

Liste des symboles

Abréviations	Définitions
ZnO	L'oxyde de zinc
B1	rocksal
B3	blende
B4	wurtzite
a ; b ; c	des paramètres de maille
HC	réseaux hexagonaux compacts
E_g	L'énergie de gap
DRX	La diffraction des rayons X
FTIR	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
d(hkl)	Distance entre les plans réticulaire
θ(hkl)	est l'angle d'incidence des rayons X.
λ(Å)	Longueur d'onde du rayonnement
α, β et γ	Angles formés
D	Taille moyenne des cristallites
θ: Angle de Bragg	Angle de Bragg
A	absorbance
ϵ	Coefficient d'extinction molaire.
hν	l'énergie d'un photon

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Liste des principaux oxydes métalliques	7
--	---

Chapitre II

Tableau II .1 : Les avantages et inconvénients de la méthode sol gelW.....	24
---	----

Tableau II .2 : Les avantages et inconvénients de la méthode Co-précipitation	26
--	----

Tableau II .3 : Les avantages et inconvénients de la méthode céramique.....	27
--	----

Chapitre III

Tableau III. 1 : Caractéristiques des produits utilisés	37
--	----

Tableau III .2 : Paramètres cristallographiques des oxydes	44
---	----

Listes des figures

Chapitre I

Figure I.1 Oxydes de zinc : (a) sous forme de poudre et (b) sous forme naturelle.....	7
Figure I.2 Structure cristalline de l'oxyde de zinc (a) Structure de Rocksalt, (b) Structure de blende, (c) Structure (würtzite).....	8
Figure I.3 Schéma de la maille primitive de la phase Würtzite ZnO.....	9
Figure I.4 Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite.....	11
Figure I.5 Dopage de type N.....	14
Figure I.6 Dopage de type P.....	14
Figure I.7 Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2	17

Chapitre II

Figure II.1 potentiel de la chimie sol-gel	23
Figure II.2 Principe de la loi de Bragg	28
Figure II.3 diffractomètres de type D8 Advance Bruker	29
Figure II .4 Schéma représente une raie de diffraction.....	31
Figure II.5 Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S	33

Chapitre III

Figure III.1 : Les solutions des nitrates utilisés pour préparer le $Zn_{1-x}La_xO$ désiré	38
Figure III.2: Protocole expérimental suivi pour la synthèse de $Zn_{1-x}La_xO$ par coprécipitation après ajout de NaOH.....	39
Figure III.3: Filtration de la précipitation de $Zn(OH)_2$ et/ou $La(OH)_3$	39
Figure III.4: Séchage dans l'étuve	40
Figure III.5: Broyage de solide après séchage	40
Figure III.6: Mise en place de la poudre dans le four de calcination	41
Figure III.7: La calcination de poudre obtenue à 300 °C	41
Figure III.8: Echantillon du matériau préparé prêt à différentes analyses	42
Figure III.9 : Diffractogramme de $Zn_{1-x}La_xO$ ($0 \leq x \leq 0.06$) calcinés à 300 °C, (*) : La_2O_3	43
Figure III.10 : Spectres FTIR de ZnO et de $Zn_{0.96}La_{0.04}O$	45
Figure III.11 : Tracé de Tauc pour ZnO et $Zn_{0.96}La_{0.04}O$	47
Figure III.12: Spectres UV-Visible du colorant rhodamine Rh-B photodégradé en présence de : (a) ZnO, (b) $Zn_{0.98}La_{0.02}O$, (c) $Zn_{0.96}La_{0.04}O$, (d) $Zn_{0.94}La_{0.06}O$	51
Figure III.13 : Évolution du rapport A/A_0 de la Rhodamine B sous irradiation solaire en présence de $Zn_{1-x}La_xO$ photocatalyseurs	52
Figure III.14 : Histogramme montre le rendement de dégradation du BM après 30 min sous irradiation solaire	53

Introduction Générale

Introduction

Avec l'expansion rapide des activités industrielles et agricoles, l'environnement est de plus en plus exposé à une contamination par divers composés chimiques. Parmi ceux-ci, les colorants organiques, largement utilisés dans les industries textile, cosmétique et agroalimentaire, représentent une menace sérieuse pour les ressources en eau en raison de leur faible biodégradabilité, ce qui rend leur élimination difficile par les traitements classiques.

Dans ce contexte, les procédés d'oxydation avancée (POA), en particulier la photocatalyse hétérogène, suscitent un intérêt croissant en tant que solution prometteuse pour la dégradation complète des polluants organiques. Cette technique repose sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs activés par une source lumineuse, capables de générer des espèces réactives très oxydantes. L'oxyde de zinc (ZnO) se distingue comme photocatalyseur efficace grâce à sa large bande interdite, sa non-toxicité, son faible coût et sa facilité de synthèse.

Les oxydes métalliques nanostructurés présentent des propriétés uniques telles qu'un comportement semi-conducteur, isolant, etc., par rapport à leurs matériaux massifs équivalents [1], [2], [3]. Ces dernières années, les nanomatériaux à base d'oxyde de zinc (ZnO) ont suscité un grand intérêt parmi les chercheurs scientifiques en raison de leur faible coût, leur facilité de fabrication, leur activité photocatalytique, leur large bande interdite [4], [5], [6], [7], [8], [9], ainsi que de leurs propriétés optiques, magnétiques et électroniques uniques [10], [11], [12]. Les matériaux à base de ZnO sont des matériaux translucides, piézoélectriques et électroconducteurs. De plus, les matériaux ZnO agissent comme d'excellents absorbeurs d'ultraviolets et agents antibactériens. Les matériaux ZnO possèdent une énergie de bande interdite de 3,37 eV et une grande énergie de liaison excitonique de 60 meV à température ambiante (RT), ce qui permet une émission excitonique plus efficace même à haute température. Les matériaux ZnO ont été synthétisés par de nombreuses méthodes, notamment la précipitation chimique, le procédé sol-gel, l'irradiation micro-ondes et les méthodes hydrothermales, etc.

Le dopage des matériaux à base de ZnO avec différents types d'ions métalliques [12], [13], [14], [15] améliore leurs propriétés optiques, magnétiques et conductrices. De tels matériaux ZnO

modifiés peuvent être utilisés comme matériaux de base pour les semi-conducteurs magnétiques, les cellules solaires, les transistors à effet de champ, les capteurs de gaz, les matériaux électroluminescents, les photocatalyseurs et les systèmes biologiques (imagerie biologique, administration de médicaments, etc.) [16], [17]. En outre, le dopage avec des éléments de terres rares (par exemple, La, Tb, Er, Eu, Dy et Sm) confère aux matériaux ZnO de nombreuses propriétés intéressantes, notamment une modulation efficace de l'émission dans le domaine du visible grâce à leurs propriétés optiques uniques. Surtout, les matériaux à base de ZnO dopés au lanthane (La) présentent une excellente sensibilité aux gaz ainsi qu'une grande activité photocatalytique.

Dans cette étude, nous nous intéressons d'abord sur la synthèse de nano-poudres Les $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ par la méthode de co-précipitation, puis, les matériaux préparés ont été examinés à l'aide d'analyses DRX, FTIR et UV-Visible. Ensuite, évaluer ses propriétés photocatalytique pour dégrader la rhodamine B Rh-B.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

Chapitre I : regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de l'oxyde de zinc et les différentes applications

Chapitre II : présente les différentes conditions et techniques expérimentales utilisées dans cette étude.

Chapitre III : présente les résultats avec discussion

Et enfin une conclusion.

References

- [1] B. Meenatchi, V. Sathiya Lakshmi, A. Manikandan, V. Renuga, A. Sharmila, K. R. Nandhine Deve & Saravana Kumar Jaganathan, Protic ionic liquid assisted synthesis and characterization of ferromagnetic cobalt oxide nanocatalyst, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 27 (2017) 446–454.
- [2] A. Manikandan, M. Durka, K. Seevakan, S. Arul Antony, A novel one-pot combustion synthesis and opto-magnetic properties of magnetically separable spinel $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) Nanophotocatalysts, *J. Supercond. Nov. Magn.* 28 (2015) 1405-1416.
- [3] A. Manikandan, M. Durka, S. Arul Antony, A novel synthesis, structural, morphological, and opto-magnetic characterizations of magnetically separable spinel $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) nanocatalysts, *J. Supercond. Nov. Magn.* 27 (2014) 2841-2857.
- [4] E. Manikandan, M. K. Moodley, S. S. Ray, B. K. Panigrahi, R. Krishnan, K. G. M. Nair, A. K. Tyagi, Zinc oxide epitaxial thin-film deposited over carbon on various substrates by PLD technique, *J. Nanosci. Nanotech.* 10 (2010) 5601-5611.
- [5] J. F. Zhu and Y. J. Zhu, Microwave-assisted one-step synthesis of polyacrylamide-metal ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Cu}$) nanocomposites in ethylene glycol, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8593-8597.
- [6] N. C. S. Selvam, A. Manikandan, L. John Kennedy and J. Judith Vijaya, Comparative investigation of zirconium oxide (ZrO_2) nano and microstructures for structural, optical and photocatalytic properties, *J. Colloid Interf. Sci.* 389 (2013) 91-98.
- [7] A. H. Shah, E. Manikandan, M B. Ahmed. Enhanced bioactivity of Ag/ZnO nanorods-a comparative antibacterial study. 2013. *J. Nanomed. Nanotech.* 4 (2013) 6p.
- [8] J Kennedy, PP Murmu, J Leveneur, A Markwitz, J Futter. Controlling preferred orientation and electrical conductivity of zinc oxide thin films by post growth annealing treatment, *Applied*

Surface Science 367 (2016) 52-58.

[9] E. Manikandan, J. Kennedy, G. Kavitha, K. Kaviyarasu, M. Maaza, B.K. Panigrahi, U.

Kamachi Mudali. “Hybrid Nanostructured Thin-Films by PLD for Enhanced Field Emission

Performance for Radiation Micro-Nano Dosimetry Applications. 2015. J. Alloys & Comps 647

(2015) 141-145.

[10] J Kennedy, B Sundrakannan, RS Katiyar, A Markwitz, Z Li, W Gao, Raman scattering investigation of hydrogen and nitrogen ion implanted ZnO thin films, Current Applied Physics 8 (2008) 291-294

[11] PP Murmu, J Kennedy, GVM Williams, BJ Ruck, SGranville, SV Chong, Observation of magnetism, low resistivity, and magnetoresistance in the near-surface region of Gd implanted ZnO, Applied Physics Letters 101 (2012) 082408

[12] J Kennedy, GVM Williams, PP Murmu, BJ Ruck, Intrinsic magnetic order and inhomogeneous transport in Gd-implanted zinc oxide,Physical Review B 88 (2013) 214423

[13] B. Sathyaseelan, E. Manikandan, K. Sivakumar, J. Kennedy, M. Maaza. Enhanced visible photoluminescent and structural properties of ZnO/KIT-6 nanoporous materials for white light emitting diode (w-LED) application, J. Alloys Comps 651 (2015) 479-482.

[14] E. Hema, A. Manikandan, P. Karthika, S. Arul Antony, B. R. Venkatraman, A novel synthesis of Zn^{2+} -doped CoFe_2O_4 spinel nanoparticles: Structural, morphological, opto-magnetic and catalytic properties, J. Supercond. Nov. Magn. 28 (2015) 2539–2552.

[15] B. Meenatchi, K. R. Nandhine Deve, A. Manikandan, V. Renuga, and V. Sathiyalakshmi,

Protic ionic liquid assisted synthesis, structural, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO nanoparticles, Adv. Sci. Eng. Med. 8 (2016) 653-659.

[16] J Kennedy, PP Murmu, E Manikandan, SY Lee, Investigation of structural and photoluminescence properties of gas and metal ions doped zinc oxide single crystals, Journal of Alloys and Compounds 616 (2014) 614-617

[17] F Fang, J Kennedy, DA Carder, J Futter, P Murmu, A Markwitz, Modulation of field emission properties of ZnO nanorods during arc discharge, Journal of nanoscience and nanotechnology 10 (2010) 8239-8243

CHAPTER I:

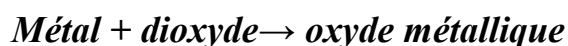
Recherche Bibliographique

I.1 Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) a suscité un intérêt croissant dans la recherche scientifique en raison de son caractère de semi-conducteur à large bande interdite et de ses propriétés photocatalytiques remarquables, le rendant efficace pour la dépollution environnementale. Il se distingue par son faible coût, son absence de toxicité et sa facilité de synthèse, favorisant son utilisation dans la dégradation des polluants organiques dans l'eau et l'air. Cette étude vise à explorer les propriétés du ZnO, ses méthodes de synthèse et ses applications environnementales, en s'appuyant sur les recherches les plus récentes.

I.2 Généralité sur les oxydes métalliques

Un métal est une substance élémentaire identifiable par son éclat particulier (qualifié de métallique), sa ductilité, sa malléabilité et sa capacité efficace à conduire la chaleur et l'électricité. La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène, s'oxydant pour former un oxyde métallique.



Généralement, un oxyde métallique est une substance constituée d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène. On distingue généralement les oxydes métalliques en deux grandes catégories : Les oxydes métalliques simples sont composés d'un seul métal tel que : MgO, ZnO... tandis que les oxydes métalliques mixtes se composent de Composés de deux ou plusieurs métaux tels que : BaTiO₃.

On distingue deux principales catégories d'oxydes métalliques (tableau I.1). La première se rapporte aux types P (conduction par trous). On considère généralement que les oxydes métalliques sont assez instables. Une seconde classe d'oxydes métalliques, nommée type N (conduction électronique), se distingue par sa stabilité relative [1].

Tableau I.1 Liste des principaux oxydes métalliques. [1]

<i>Oxyde métallique de type n</i>	<i>Oxyde métallique de type p</i>
SnO ₂	NiO
WO ₃	PdO
ZnO	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
In ₂ O ₃	Ag ₂ O
Ta ₂ O ₅	BaTiO ₃

I.3 Généralités sur l'oxyde de Zinc

Le zinc oxyde est une substance chimique dont la formule est « ZnO ». On le trouve dans la croûte terrestre sous forme de zinicite, un minéral qui contient souvent du manganèse et qui présente une teinte allant du jaune au rouge en conséquence. Il peut également être produit en grande quantité sous forme de poudre blanche, connue sous le nom de « blanc de zinc », qui est insoluble dans l'eau. Ce matériau est couramment exploité dans les secteurs de l'industrie chimique et pharmaceutique, tels que la fabrication de plastiques, de pneus, de céramiques, de verres, de ciment et de peintures, entre autres [2].



Figure I.1. Oxydes de zinc : (a) sous forme de poudre et (b) sous forme naturelle. [2]

I.3.1 Structure et propriétés du ZnO

I.3.1.1 Propriétés structurales

À ce jour, trois phases cristallographiques distinctes de l'oxyde de zinc ont été identifiées (Fig. I.2) : la phase B4 (wurtzite), la phase B3 (blende) et la phase B1

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

La structure wurtzite **B4** (hexagonale) constitue la phase thermodynamiquement stable de l'oxyde de zinc à température ambiante. La structure blende (cubique, **B3**) apparaît lorsque le ZnO est déposé sur certains substrats à symétrie cubique. Quant à la structure rocksalt **B1** (de type NaCl), elle est obtenue sous l'application d'une pression hydrostatique comprise entre 10 et 15 GPa sur la structure wurtzite **B4**. Il est à noter que la phase rocksalt est une phase métastable pouvant subsister à la pression atmosphérique. [3]

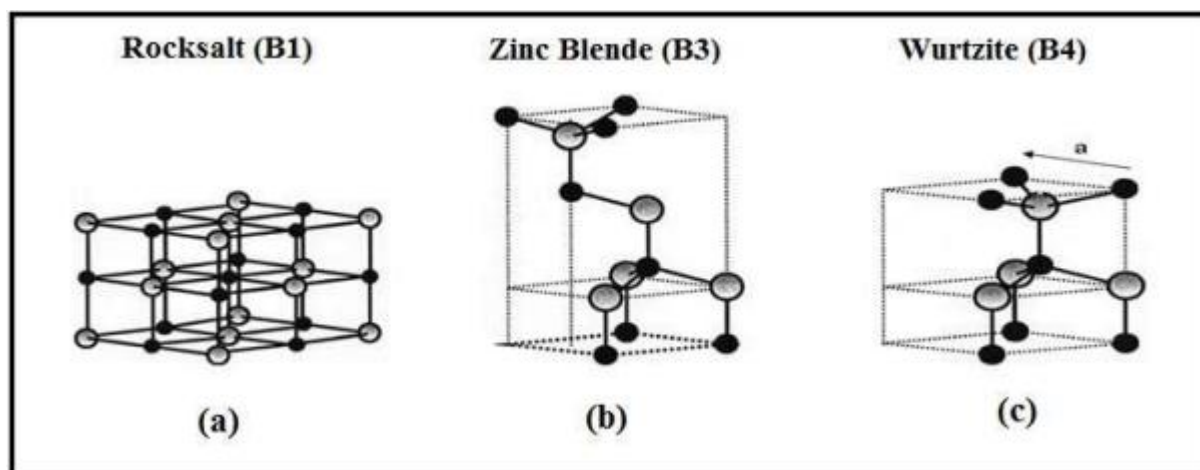


Figure I.2 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc (a) Structure de Rocksalt, (b) Structure de blende, (c) Structure (würtzite). [3]

I.3.1.1.1 La phase B4 (Wurtzite)

La structure cristalline la plus courante de l'oxyde de zinc est de type hexagonal wurtzite (groupe d'espace $P6_3mc$). Il s'agit de la phase thermodynamiquement stable à la pression atmosphérique. [3]

La Figure I.3 illustre la maille primitive de la structure wurtzite du ZnO, avec des paramètres de maille $a = 3,2498 \text{ \AA}$, $c = 5,2066 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$. Cette structure peut être simplement décrite comme deux réseaux hexagonaux compacts (HC), l'un formé par les ions Zn^{2+} et l'autre par les ions O^{2-} décalés l'un par rapport à l'autre d'un vecteur $\vec{u} = 0,379c$, correspondant à la translation entre les deux sous-réseaux. Il en résulte un empilement de tétraèdres $\text{Zn}[\text{O}]_4$ imbriqués les uns dans les autres [4].

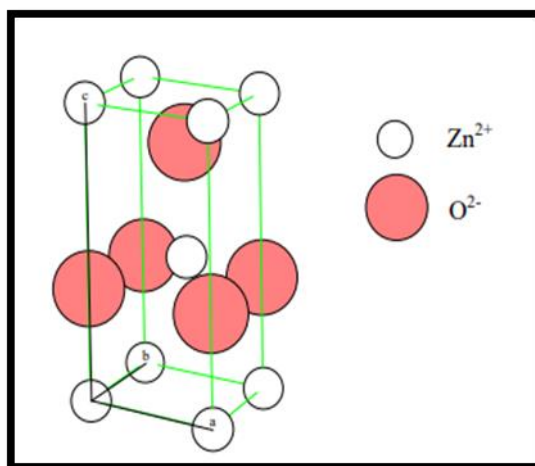


Figure I.3 Schéma de la maille primitive de la phase Wurtzite ZnO.

I.3.1.1.2 La phase B3 (Blende)

La structure blende du ZnO n'est stable que lorsqu'elle est obtenue par croissance sur des structures cubiques. Quant à la structure rocksalt, elle se forme sous haute pression (à environ 10 GPa) à partir de la phase métastable, mais elle ne peut être stabilisée par croissance épitaxiale. Par ailleurs, des calculs théoriques prédisent l'existence possible d'une quatrième

phase, de type chlorure de césium cubique, à des températures extrêmement élevées ; toutefois, cette phase n'a pas encore été observée expérimentalement [3].

I.3.2 Propriétés de ZnO

I.3.2.1 Propriétés optique

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est d'environ 2 à l'état massif. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction ainsi que son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions de dépôt. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO entraîne une diminution du coefficient d'absorption et une augmentation de l'énergie de la bande interdite. Selon Ashraf Shah et al. , l'absorption optique du ZnO se situe principalement dans la région ultraviolette (UV). Par ailleurs, le ZnO présente une bonne transmission optique dans les régions du visible et du proche infrarouge du spectre solaire, ce qui est attribué à sa large bande interdite ($E_g = 3,3$ eV) [4]. La forme du spectre d'absorption intrinsèque ne peut être observée que sur des couches minces, en raison de leur coefficient d'absorption élevé [3]

En raison de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant à travers un cristal de ZnO est soumise au phénomène de biréfringence optique. Dans ce cas, la propagation lumineuse se fait selon deux directions distinctes : d'une part, avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (axe c), la lumière est associée à un indice de réfraction ordinaire, noté n_o ; d'autre part, avec une polarisation perpendiculaire à l'axe optique, la lumière est caractérisée par un indice de réfraction extraordinaire, noté n_e [3]

I.3.2.2 Propriétés luminescences

L'indice de réfraction du ZnO varie entre 1,90 et 2,20. Sous l'effet d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement électronique, l'oxyde de zinc émet des photons, un phénomène connu sous le nom de luminescence. Selon les conditions d'élaboration et les traitements postérieurs, plusieurs bandes de luminescence ont été observées, s'étendant du proche ultraviolet ($\lambda \approx 350$ nm) jusqu'au domaine du visible (émission verte autour de $\lambda \approx 550$ nm). La luminescence visible est principalement attribuée aux défauts liés aux émissions de niveaux profonds (niveaux virtuels situés entre la bande de conduction et la bande de

valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène, ainsi que les impuretés introduites par dopage [3].

I.3.2.3 Propriétés électriques

Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc sont :

- O: $1s^2 2s^2 2p^4$
- Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

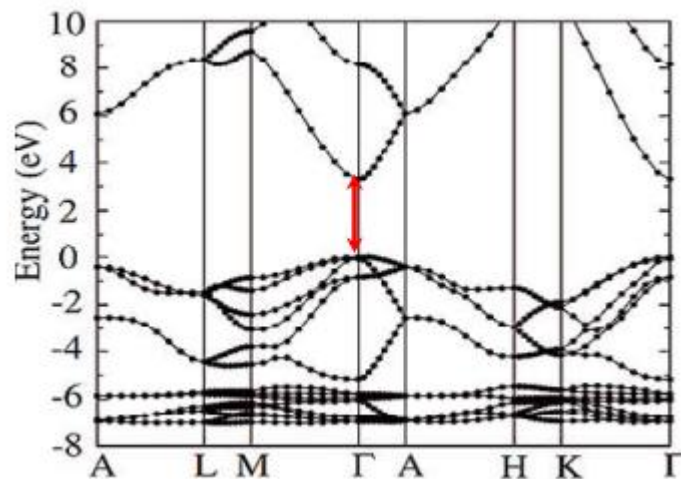
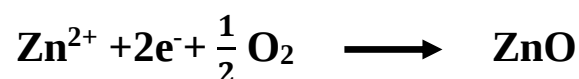


Figure I.4 Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite [5]

Dans le semi-conducteur ZnO, les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence tandis que les états 4s du zinc constituent la bande de conduction. Pour établir une liaison ionique, un atome de zinc doit transférer deux électrons de son orbital 4s à un atome d'oxygène, qui obtiendra ensuite une orbitale 2p saturée avec six électrons. L'équation de réaction pour la formation du ZnO est la suivante : [5]



L'oxyde de zinc est un composé appartenant au groupe $A^{IV} B^{II}$, caractérisé par une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui le classe parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur peut varier en fonction du mode de préparation et du taux de dopage, se situant entre 3,30 eV et 3,39 eV. [3].

Les propriétés de l'oxyde de zinc peuvent être largement modifiées par dopage :

- Soit en déviant de la stœchiométrie idéale du ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès aux sites interstitiels ou par la création de lacunes d'oxygène, ces défauts agissant alors comme des donneurs d'électrons ;
- Soit en remplaçant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau cristallin par des atomes étrangers de valence différente, tels que l'aluminium (Al) ou le cuivre (Cu)

De manière générale, la conductivité des couches d'oxyde pur est principalement attribuée à la forte concentration en porteurs de charge (électrons), la mobilité de ces derniers étant significativement plus faible dans les couches minces que dans le matériau massif correspondant [3].

I.3.2.4 Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc présente également des propriétés catalytiques remarquables, notamment dans les réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau agissent comme catalyseur pour diverses réactions, telles que : l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ainsi que l'oxydation des phénols.

Ces propriétés catalytiques dépendent principalement du degré de perfection du réseau cristallin, qui influence l'énergie de surface, ainsi que du dopage du semi-conducteur [3].

I.4 Dopage des semi-conducteurs

Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est défini comme étant l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité. Le dopage des semi-conducteurs est un élément décisif pour la fabrication des

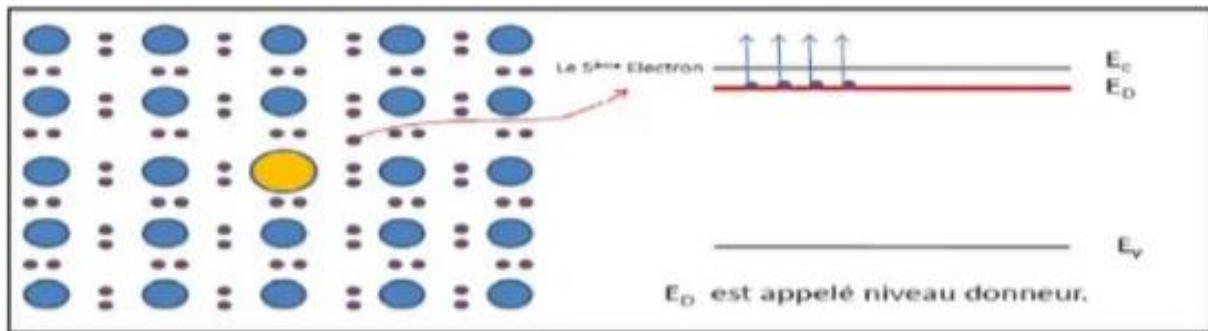
composants électroniques. En effet un semi-conducteur pur (intrinsèque) est quasiment un isolant à la température ambiante, avec une bande de valence presque entièrement pleine, et une bande de conduction presque entièrement vide. À titre d'exemple, la densité intrinsèque de porteurs libres dans le silicium est seulement de l'ordre de 10^{10}cm^{-3} à 300 K. Les propriétés électroniques intéressantes sont donc liées à la possibilité de dopage le matériau par l'introduction d'impuretés adéquates (les dopants) permettant d'introduire des porteurs libres [4].

On sait que la technique du dopage augmente la densité des porteurs à l'intérieur du matériau semi-conducteur. Si elle augmente la densité d'électrons, il s'agit d'un dopage de type N, alors que si elle augmente celle des trous, il s'agit d'un dopage de type P.

I.4.1 Dopage de type N

Un semi-conducteur de type n est un semi-conducteur intrinsèque (ex : silicium Si) dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs (introduit impuretés de la colonne V de la table périodique par exemple : le phosphore P, l'arsenic As). Ces derniers possèdent 5 électrons sur leur couche périphérique. On dit que le semi-conducteur est dopé. Le 5^{ème} électron étant facilement libérable, il suffit de lui fournir une très faible énergie pour le libérer. Avant sa libération, il occupait donc un niveau d'énergie très proche de la liberté, c'est à dire de la bande de conduction le niveau qu'il occupait avant d'être libéré, est donc situé dans la BI et très proche de E_c . À la température ambiante, tous ces atomes étrangers sont pratiquement ionisés c'est à dire, ont libéré leur 5^{ème} électron [4].

Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteur de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons négativement chargés. L'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste au-dessus de la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction, plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque.



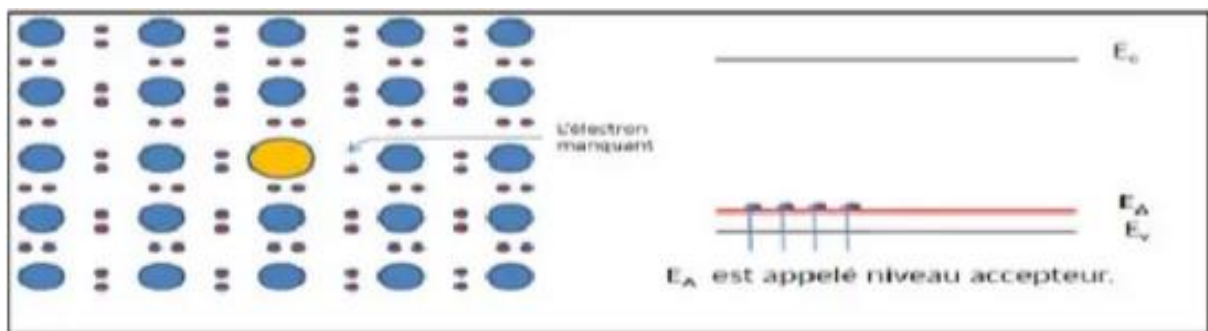
FigureI.5 Dopage de type N

I.4.2 Dopage de type P

Ce sont les semi-conducteurs dans lesquels nous avons introduit volontairement d'impuretés de la colonne III de la classification périodique. Ces derniers possèdent 3 électrons sur leur couche périphérique. On déduit que le semi-conducteur est dopé. Ces impuretés peuvent facilement capter un électron pour saturer sa couche externe. Le niveau occupé sera donc proche de E_v .

A la température ambiante, tous ces atomes étrangers sont pratiquement ionisés c'est à dire, ont capté un 4^{ème} électrons. Danc des semi-conducteurs de type P : Les trous sont dits majoritaires et les électrons minoritaires.

L'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence. L'énergie fournie aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence.



FigureI.6 Dopage de type P

I.5 L'oxyde de zinc dope

Pour de nombreuses applications dans les domaines optiques et optoélectroniques, l'amélioration des propriétés optiques et électriques des nanostructures de ZnO se fait généralement par dopage. Ces propriétés dépendent directement du type de dopant, de son état de valence, qu'il soit en substitution ou en interstitiel. Le meilleur candidat pour le dopage doit être relativement stable au sein du réseau cristallin et posséder une énergie d'ionisation suffisamment faible. Dans ce contexte, plusieurs études et résultats dans la littérature montrent qu'il est possible de doper la matrice de ZnO en fonction des propriétés recherchées. En général, les métaux de transition sont utilisés pour améliorer les propriétés électriques, tandis que le dopage par les terres rares a pour objectif de conférer de nouvelles propriétés optiques, telles que l'émission de photoluminescence [3]

I.5.1 ZnO dopé métaux de transition

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau de la famille des oxydes conducteurs transparents (TCO) de type N. Il est donc possible de modifier la structure électronique du ZnO par dopage intentionnel, c'est-à-dire en introduisant des atomes étrangers pentavalents pour améliorer la conductivité de type N. En revanche, l'introduction d'atomes trivalents permet de convertir la conductivité en type P. [3]

I.5.2 ZnO dopé aux terres rares

Les terres rares sont des éléments qui présentent des transitions entre les états électroniques 4f, dont certaines sont radiatives. Les systèmes dopés à l'erbium sont particulièrement intéressants, car la luminescence de l'erbium à 1,54 μm coïncide avec le minimum d'absorption des fibres optiques. Cependant, le rendement d'émission de l'erbium n'est pas suffisamment élevé pour permettre la réalisation de composants optoélectroniques efficaces. [3]

I.6 Photo-dégradation

I.6.1 Définition

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance, le photocatalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même. Son principe est simple : il réside dans la décomposition et la dégradation de la matière sous l'action des rayons lumineux principalement ultraviolets. [6] La photocatalyse est également utilisée en chimie fine dans le but de synthétiser certaines molécules cibles en solution dans un solvant inerte.[7] Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent ainsi se produire entre les électrons capturés et les substances chimiques absorbées.

I.6.2 Les photo catalyseurs

Les photo-catalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction, alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée band gap. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont ($\text{OH}^\cdot$) au fort pouvoir oxydant. [7]

I.6.3 Type de procédé photocatalyse

Le catalyseur selon **Ostwald** 1902, un catalyseur est une substance qui modifie la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux. Le catalyseur peut être formé d'un corps ou d'un système de corps parfois complexe. Il a souvent deux effets distincts sur l'évolution du système chimique de départ : un effet accélérateur et un effet orienteur. Le premier cite se traduit par la création d'un « nouveau chemin réactionnel » [8].

I.6.3.1 Photocatalyse homogène

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation [9].

I.6.3.2 Photocatalyse hétérogène

Par définition, il y a une catalyse hétérogène lorsque le catalyseur est insoluble dans les systèmes chimiques dont il provoque la transformation et forme une phase distincte. Dans la majorité des réactions de catalyse hétérogène, le catalyseur est solide et les réactifs sont gazeux et/ou solides [8].

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO_2 ; SrFeO_3 ; SrNiO_3 ; SrAlO_3), qui peut être photoexcité pour former des sites électrodonneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC) [9].

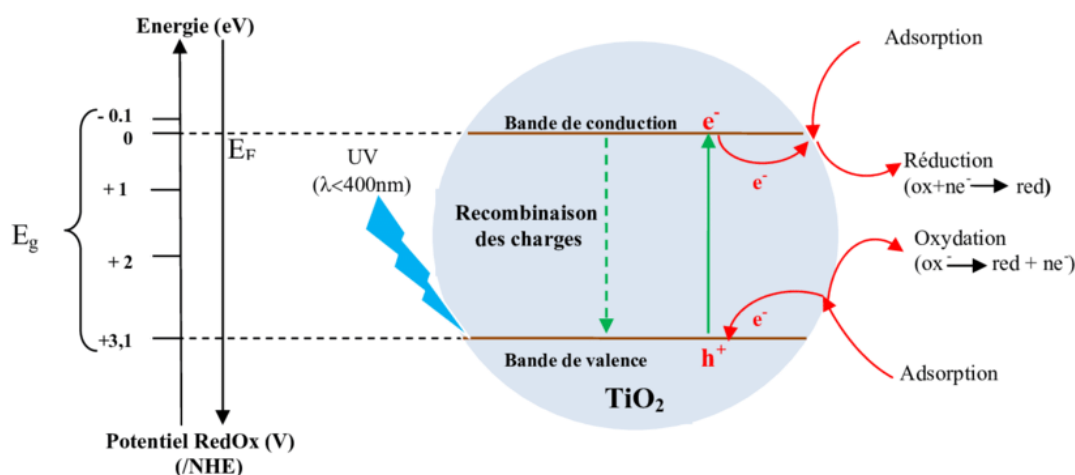


Figure I.7 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2

Les électrons passant dans la bande de conduction du SC sont transférés dans la bande de conduction du TiO_2 . Il y a moins de recombinaison de charges et les composés donneur ou accepteur d'électron peuvent alors réagir avec le semi-conducteur.

La photocatalyse hétérogène est une technologie de type procédé d'oxydation avancée basée sur l'oxydant et sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart

production et l'utilisation de radicaux hydroxyles OH° . Ces radicaux ont un important pouvoir des composés organiques [10].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [11] :

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4 - Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

I.6.4 Intérêt des oxydes mixtes pour la catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène occupe une place importante dans la majorité des procédés industriels de conversion d'énergie et de dépollution.

Les systèmes catalytiques à base de métaux nobles supportés restent parmi les systèmes les plus utilisés et les plus actifs pour de telles applications. Cependant, les températures élevées et les conditions sévères de travail de ces procédés conduisent à une désactivation paramétrée de ces matériaux[12].

I.6.5 Paramètre influençant l'activité catalytique

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

1. La concentration en catalyseur
2. La concentration initiale du polluant
3. Le pH
4. Le flux lumineux
5. La structure cristalline
6. La taille des particules
7. La composition aqueuse
8. L'oxygène dissous
9. La température
10. Le débit [13]

I.6.6 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- ☑ C'est une technologie destructive et non sélective.
- ☑ Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces.
- ☑ Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- ☑ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- ☑ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- ☑ Elle nécessite une faible consommation d'énergie [13].

I.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les principales propriétés et applications du ZnO , en mettant particulièrement l'accent sur ses caractéristiques optiques, électriques, chimiques et catalytiques. Nous avons constaté que l'oxyde de zinc existe sous deux formes principales : massif et en nanopoudre. Grâce à ses propriétés exceptionnelles, telles que sa haute conductivité, sa capacité d'absorption, son efficacité en tant que catalyseur ainsi que sa non-toxicité, le ZnO s'impose comme un matériau prometteur pour de nombreuses applications industrielles et technologiques modernes.

Références

- [1] R. Rym. Étude des propriétés physiques des oxydes métalliques ZnO et MgO par le calcul Ab initio . Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi– Bordj Bouarreridj, 2023.
- [2] A. Arzika . Synthèse et caractérisation des nanostructures de ZnO (Application en photocatalyse) . Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri De TIZI–OUZOU, 2019.
- [3] Mr. NOURI Abdelhak . Elaboration et caractérisation de nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) par électrodéposition : application aux photoluminescences. Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas– Setif 1 Ufas 1 (ALGERIE). 2021.
- [4] K. Laurent. Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et Optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi₂O₃ et ZnO) Synthétisés par voie électrochimique. Thèse doctorat, Université Paris–Est, 2008.
- [5] GH. Abd Errezzaq. L'importance de caractérisations spectroscopiques pour le matériau ZnO . Mémoire de Master, Université Belhadj Bouchaib d'Ain–Temouchent 2019.
- [6] P. Mihir Kumar, G. Bramha, D. Pranjali, Pratim . . Advancements in photocatalysis: Basics, classifications, and controlling parameters. Advances in Chemical Engineering, Academic Press, 2025.
- [7] D. Alexandre CAZOI. Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales . Thèses de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2011.
- [8] F. Grasset. Propriétés structurales, magnétiques et catalytiques de nouveaux oxydes à base de ruthénium ou de platine à empilements mixtes dérivés de la structure perovskite .. Thèses De Doctorat, Université Bordeaux I, 1998.
- [9] F. Zaviska, P. Drogué, G. Mercier, et J.-F. Blais. PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX ET DES EFFLUENTS INDUSTRIELS : APPLICATION À LA DÉGRADATION DES POLLUANTS RÉFRACTAIRES, vol. 22, n° 4. 2009.

- [10] J. C. Simon, B. Dauby, et S. Nonet. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue Scientifique des ISILF* n°22, 2008.
- [11] H. Jean-Marie. *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. 1999
- [12] S. Laassiri. Synthèse et caractérisation des oxydes-mixtes nanocristallins de type hexaaluminate : Propriétés en mobilité d'oxygène et en catalyse d'oxydation. Thèses De Doctorat, Université Laval Québec, Canada et Université de Poitiers, France, 2014.
- [13] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Thèses De Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 2012

CHAPITRE II :

Techniques Expérimentales de Synthèse et Caractérisations

II.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes pour l'élaboration des poudres nanométriques, et le choix de la technique dépend principalement des applications envisagées. Ces méthodes peuvent généralement être classées en deux catégories. Les méthodes de préparation par voie sèche, Et les méthodes par voie humide. Après la synthèse, différentes techniques d'analyse sont utilisées pour la caractérisation des matériaux, telles que : La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et la spectrophotométrie UV-Visible.

II.2 Méthodes d'élaboration

II.2.1 Par voie liquide

II.2.1.1 Sol-gel

➤ Le principe de la méthode sol-gel

Le terme sol-gel est dérivé des mots solution et gélification. Avant d'atteindre l'état de gel, le système se trouve à l'état liquide. Il est alors constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux, de petites macromolécules, ainsi que, selon l'avancement de la réaction de polymérisation, de divers monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide est appelée sol. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces de dispersion l'emportent sur les effets de la gravité[1].

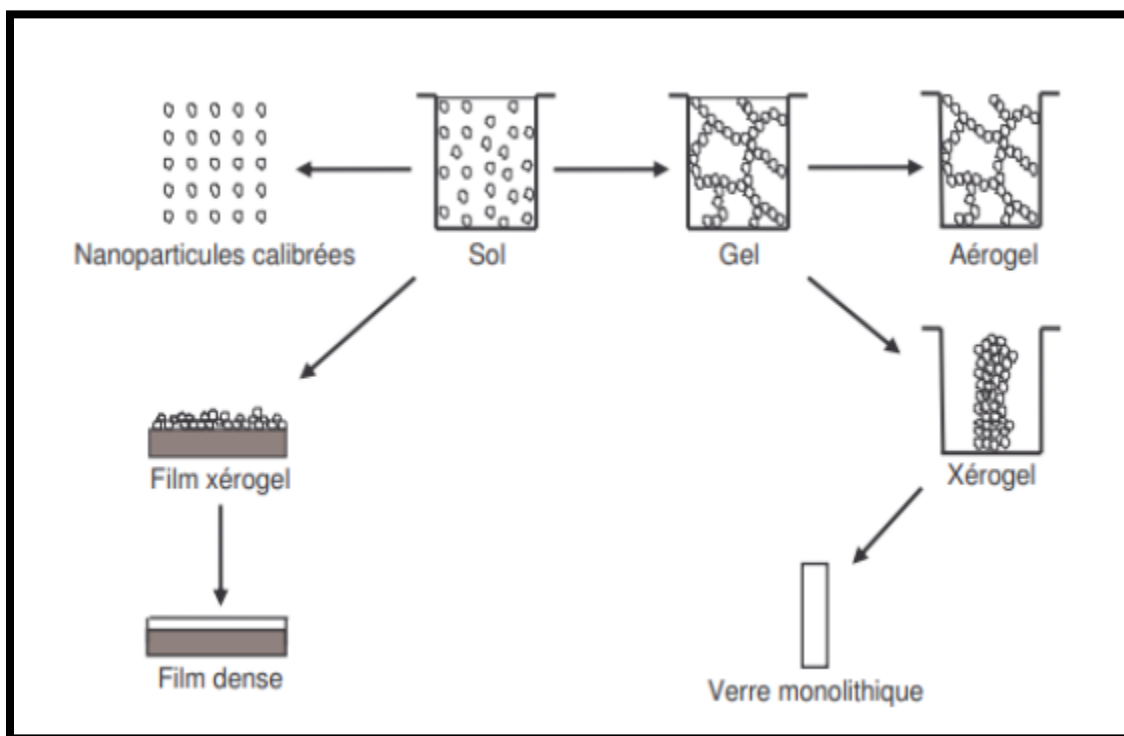


Figure II.1 : potentiel de la chimie sol-gel [1].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel sont :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : Cette méthode repose sur l'utilisation de sels métalliques (comme les chlorures, nitrates ou oxychlorures) dissous dans une solution aqueuse. Bien qu'elle soit peu coûteuse, elle demeure difficile à maîtriser, ce qui explique pourquoi elle reste peu exploitée à ce jour. Néanmoins, elle constitue la voie privilégiée pour la synthèse de matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique-ou polymérique** : Cette méthode repose sur l'utilisation d'alcoxydes métalliques dissous dans des solvants organiques. Bien qu'elle soit relativement coûteuse, elle offre un bon contrôle de la granulométrie, ce qui constitue un avantage notable[1].

❖ **Les avantages et les inconvénients du procédé sol gel**

Tableau II .1 : Les avantages et inconvénients de la méthode sol gel

Les avantages du procédé sol-gel	Les inconvénients du procédé sol gel
Production de poudres à grain fin.	Des résidus de groupements hydroxyles et de carbonates peuvent persister même après le traitement thermique.
Amélioration de l'homogénéité chimique du matériau.	Le temps nécessaire à la formation des gels peut s'étendre de quelques heures à plusieurs jours.
Maîtrise précise de la structure et de la composition au niveau moléculaire.	Le gel subit un retrait significatif lors de l'étape de séchage.
Possibilité de synthétiser de nouvelles phases cristallines à partir de solides amorphes.	Le coût élevé des précurseurs constitue un inconvénient majeur de cette méthode[2]
Réduction des pertes par évaporation et diminution de la pollution atmosphérique.	-
La synthèse des matériaux s'effectue à des températures relativement basses par rapport à la méthode à l'état solide, ce qui permet une réduction significative de la consommation d'énergie thermique.	-

II.2.1.2 Co-précipitation :

Parmi les différentes méthodes de chimie douce telles que la décomposition de précurseurs, les microémulsions ou encore la méthode sol-gel, la Co-précipitation se distingue par sa capacité à produire des quantités importantes de poudre, tout en permettant l'obtention de particules de taille nanométrique.

Cette méthode est l'une des plus anciennes utilisées pour la synthèse des oxydes, notamment les pérovskites ou oxydes simples, par voie chimique. La Co-précipitation simultanée des précurseurs de l'oxyde permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. Les précurseurs des cations de l'oxyde (sous forme d'acétates, de chlorures ou de nitrates) sont dissous dans l'eau ou dans un solvant (éthanol), puis précipités à pH basique sous forme d'oxalates ou d'hydroxydes.

Après les étapes de décantation, de rinçage et de filtration, le précipité est lavé soigneusement afin de désagréger les agglomérats. Une fois séché, ce précipité amorphe est soumis à une étape de calcination pour obtenir la phase cristalline de type pérovskite. Cette méthode permet de produire des cristaux très fins [3].

Pour contrôler la morphologie, la taille et la distribution granulométrique des particules obtenues par Co-précipitation, il est essentiel de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques impliquées dans ce processus :

- ✓ La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- ✓ La naissance de germes par condensation.
- ✓ La croissance de germes par condensation également.
- ✓ Le vieillissement des particules [3] .

Les paramètres suivants ont une grande importance :

- ✓ Contrôle du pH. Temps d'agitation.
- ✓ Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.

- ✓ Contrôle de la température ambiante [3].

❖ **Les avantages et les inconvénients par rapport aux autres techniques :**

Les avantages et inconvénients de la méthode Co-précipitation sont résumés dans le tableau II .2 [4].

Tableau II .2 : Les avantages et inconvénients de la méthode Co-précipitation

Les avantages	Les inconvénients
Homogénéité du mélange des sels obtenus lors de la précipitation	Le coût élevé de synthèse
Contrôle de la morphologie des produits	La gamme de valeur du pH doit être extrêmement commandée afin de précipiter les constituants
Obtention d'une surface spécifique de produits importante	Il faut contrôler à chaque fois la valeur exacte de pH de la solution
Nécessitant pas de solvant organique	Les réactions chimiques sont très compliquées
Faible traitement thermique	-

II.2.2 Par voie sèche (céramique) :

C'est une méthode classique largement employée, notamment dans le domaine industriel. Elle consiste à mélanger plusieurs oxydes solides, puis à chauffer ce mélange à une température inférieure à leurs points de fusion respectifs, de manière à permettre la réaction à l'état solide. Celle-ci débute généralement aux interfaces entre les grains des solides, puis se propage par diffusion des réactifs du cœur des particules vers les zones de réaction. L'augmentation de la température favorise ce processus de diffusion à travers le solide, lequel constitue souvent l'étape limitante du mécanisme réactionnel. Malgré sa simplicité et sa large utilisation, cette méthode présente néanmoins certains inconvénients et avantages[4] :

Tableau II .3 : Les avantages et inconvénients de la méthode céramique

Inconvénients	Avantages
La lenteur des réactions à l'état solide, le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique.	Haute résistance à l'usure à la chaleur et à la pression.
Elle met en jeu de haute température qui nécessite des grandes quantités d'énergie.	Dureté élevée [5]
L'hétérogénéité de composition du produit final	-

II.3 Méthodes de caractérisation :

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Dans ce qui suit nous allons rappeler les principes de fonctionnement de quelques méthodes en indiquant les conditions de mesure pour chaque méthode.

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

II.3.1.1. Principe de la méthode

La diffraction des rayons X constitue une méthode très efficace pour l'étude des solides cristallins. Elle permet d'obtenir des informations précieuses sur la structure (comme la symétrie cristalline, les paramètres de la maille et la position des atomes dans la maille élémentaire), la texture (notamment la taille des cristallites et les contraintes internes du réseau), ainsi que sur la composition chimique (de façon qualitative et quantitative, en analysant la position et l'intensité des pics de diffraction).

Dans le cas d'un échantillon en poudre, on suppose l'existence d'un grand nombre de cristallites orientés de manière aléatoire. La condition de diffraction est remplie lorsque certains de ces cristallites se trouvent orientés de façon à ce que le faisceau de rayons X incident frappe un ensemble de plans réticulaires (hkl) avec un angle d'incidence θ qui vérifie la loi de Bragg, entraînant ainsi la réflexion dite de Bragg (Figure II.2) :

$$2. d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{Equation. II.1})$$

Avec : n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

λ est la longueur d'onde des rayons X.

d est la distance interréticulaire.

θ est l'angle d'incidence des rayons X.

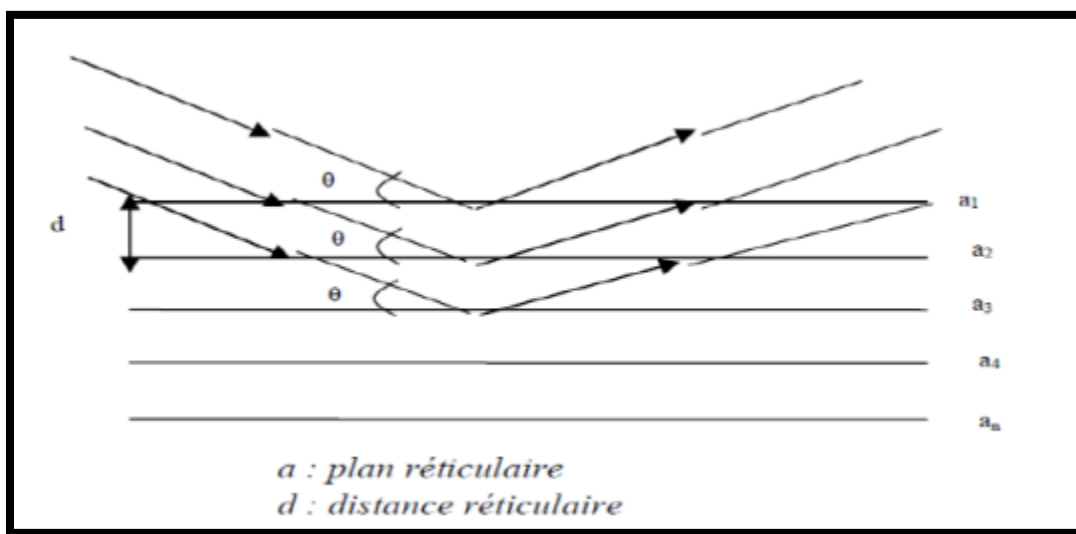


Figure II.2 : Principe de la loi de Bragg [4].

II.3.1.2. Appareillage

Dans le cadre de ce travail, un diffractomètre de type D8 Advance Bruker AXS, (voir figure II.3), a été utilisé.

Le faisceau incident de rayons X est généré à partir d'une anticathode en cuivre, émettant les rayonnements caractéristiques $K_{\alpha 1}$ ($= 11\text{\AA}$) et $K_{\alpha 2}$ ($= 12\text{\AA}$). Cette source est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de KV et une intensité de mA.

L'appareil est équipé de fentes de divergence et d'anti-diffusion programmables, ainsi que d'un monochromateur arrière en graphite, qui a pour rôle de supprimer les effets indésirables liés à la fluorescence et au rayonnement K_{β} [4].



Figure II.3 : diffractomètre de type D8 Advance Bruker [4].

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide du logiciel X'Pert HighScore de PANalytical, intégré à une base de données cristallographiques. Ce logiciel offre la possibilité de comparer les spectres expérimentaux des échantillons avec ceux des matériaux de référence. Il permet également d'identifier les positions et les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction les plus marquants.

Ces données ont ensuite été utilisées pour estimer la taille des cristallites à l'aide de la formule de Scherrer, ainsi que la microcontrainte à partir de l'analyse de Williamson-Hall.

II.3.1.3. Analyse des spectres de diffraction de rayons X

L'analyse détaillée d'un diffractogramme fournit des informations précieuses sur les différentes caractéristiques d'un matériau cristallisé.

1. La position : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et calcul de ses paramètres de maille.

2. La forme : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

3. L'intensité relative : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [4].

II.3.1.4. Calcul de la taille moyenne des cristallites

La formule de Scherrer constitue un outil efficace pour estimer la taille moyenne des cristallites nanométriques, généralement dans une plage de 2 à 100 nm, en supposant une géométrie sphérique. Cette méthode, bien qu'approximative, s'avère souvent suffisante pour caractériser les composés de type pérovskite. La figure II.4 en illustre le principe de manière simplifiée. Elle présente également l'avantage d'être facile à utiliser et rapide à mettre en œuvre. L'équation de Scherrer s'écrit comme suit :

$$D_{hkl} = 0.9 \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (\text{Equation.II.2})$$

D_{hkl} : taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en nm

β : largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian,

θ : Angle de Bragg,

λ : longueur d'onde du rayonnement = 1,54060 en Å [4].

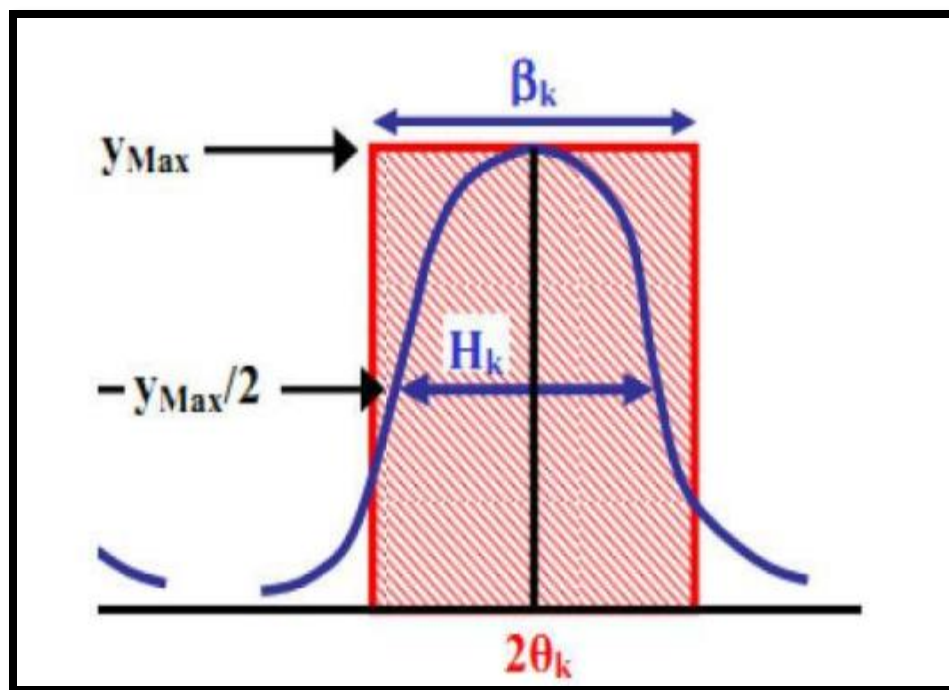


Figure II .4 : Schéma représente une raie de diffraction [4].

II.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse des phénomènes d'absorption infrarouge dans les solides inorganiques permet de mettre en évidence certains groupements fonctionnels et fournit des informations précieuses sur la structure des matériaux à travers leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge induit des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, telles que les élongations et les déformations. En comparant le rayonnement incident à celui transmis par l'échantillon, il est possible d'identifier les différentes espèces chimiques présentes.

Le domaine infrarouge compris entre 400 et 4000 cm^{-1} correspond aux vibrations moléculaires. Cependant, toutes les vibrations ne se traduisent pas nécessairement par une absorption : cela dépend également de la géométrie et notamment de la symétrie de la molécule. La position des bandes d'absorption est influencée par la différence d'électronégativité entre les atomes et par leurs masses respectives. Ainsi, à une composition chimique et à une structure cristalline donnée

correspond un ensemble spécifique de bandes d'absorption, permettant l'identification du matériau.

L'étalonnage de l'appareil s'effectue à l'aide d'une pastille de KBr pur, préalablement séchée en raison de son caractère hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes vibrationnels se fait par comparaison avec les données de la littérature. Cette technique fournit également des informations précieuses sur certaines caractéristiques des structures de type pérovskite, puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la nature de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- ✓ **Analyse qualitative** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon présente une absorption sont propres aux groupements chimiques présents dans le matériau étudié, permettant ainsi leur identification.
- ✓ **Analyse quantitative** : L'intensité de l'absorption à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration du groupement chimique responsable de cette absorption.

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de marque Shimadzu IRTF-8400 S (voir figure II.5).

La méthode adoptée pour la préparation des échantillons en poudre repose sur la technique des pastilles. Elle consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon avec 200 mg de bromure de potassium (KBr), puis à comprimer le mélange sous une pression élevée pour former une pastille homogène. Avant l'analyse, les pastilles sont séchées dans une étuve pendant toute une nuit, afin d'éliminer toute trace d'humidité, le KBr étant un composé hygroscopique[6].



Figure II.5 : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier IRTF-Shimadzu 8400S [6].

II.3.3 Spectroscopie UV-Vis

La spectrophotométrie est une technique d'analyse quantitative qui permet de mesurer l'absorbance (ou densité optique) d'une substance dissoute dans une solution.

Elle repose sur le principe de la loi de Beer-Lambert, qui établit une relation entre l'absorbance, la concentration de l'espèce absorbante et l'épaisseur de la solution traversée.

Cette loi exprime que l'intensité de la lumière diminue proportionnellement à la concentration de la substance et à la distance parcourue par le faisceau lumineux dans le milieu absorbant.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{Equation.II.3})$$

A : absorbance.

l : Longueur du chemin optique.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

C : la concentration.

La spectrophotométrie UV-Visible permet de suivre la décoloration des solutions en enregistrant l'évolution des absorbances au cours du temps de traitement.

Elle permet également de surveiller la variation des concentrations en ions par le biais de dosages appropriés.

La région ultraviolette (UV) s'étend de 10 à 400 nm, bien que la plupart des dispositifs soient limités à une plage allant de 190 à 400 nm.

En ce qui concerne le domaine visible, il couvre des longueurs d'onde comprises entre 400 et 750 nm.

Les deux paramètres fondamentaux caractérisant une molécule dans le spectre UV-Visible sont la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) et le coefficient d'absorption molaire (ϵ_{max}) correspondant[7] .

II.3.3.1 Détermination du gap optique

Le gap optique peut être déterminé par deux approches.

❖ **La première consiste à utiliser la dérivée première du spectre de transmittance :**

Cette méthode permet d'identifier la longueur d'onde correspondant au pic maximal de la dérivée, laquelle est ensuite introduite dans une formule spécifique pour calculer la valeur du gap optique [8] :

$$E_g \text{ (eV)} = \frac{1.24}{\lambda(\mu\text{m})} \quad \text{(Equation.II.4)}$$

❖ **La relation de Tauc:**

Dans le cas d'un gap direct, comme c'est le cas pour le ZnO, le coefficient d'absorption α est lié à l'énergie de la bande interdite (E_g) selon l'équation suivante [8] :

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Equation.II.5})$$

Avec :

A : constant.

E_g : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon.

Ainsi, en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$, on prolonge la partie linéaire du graphique jusqu'à ce qu'elle intersecte l'axe des abscisses (axe des énergies), c'est-à-dire lorsque $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

Cela permet de déterminer la valeur de la bande interdite E_g [8].

II.4 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté plusieurs des méthodes les plus importantes et couramment utilisées pour la préparation des nanopoudres et de les caractériser. Nous avons ensuite détaillé la technique de Co-précipitation, qui est celle utilisée dans ce travail.

Références

- [1] G. Merzaka, L'effet du temps de trempage sur les caractéristiques des couches minces TiO_2 super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (dip coating). Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [2] M. Nassima, A. Chahrazad, L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces du ZrO_2 élaborées par voie Sol-Gel (spin coating). Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2022.
- [3] GH. Nour Elhouda, A. Oumaima, Dégradation photo catalytique du colorant bleu de méthylène par des nanoparticules de NiFe_2O_4 sous une irradiation visible. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [4] Z. Selma, Z. Kenza, Synthèse par voie Sol-gel et caractérisation de l'oxyde $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$). Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [5] KH. Halima, Synthèse et étude de l'activité photo catalytique de titanate de baryum dopée. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2024.
- [6] A. Chaima, Synthèse de spinelle $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ par la méthode sol-gel pour un matériau cathode dans les piles à combustible. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [7] BE. Akila, CH. Akila Etude photo catalytique de décoloration du colorant AG25 par l'utilisation des nanoferrites. Mémoire de fin d'études de master Académique, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2023.
- [8] Mr. NOURI Abdelhak. Elaboration et caractérisation de nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) par électrodéposition : application aux photoluminescences. These de Doctorate, Université Ferhat Abbas-Sétif 1 Ufas 1 (Algérie), 2021.

CHAPITRE III :

Résultats et Discussion

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, le ZnO dopé au lanthane (La) a été synthétisé avec différentes concentrations, en suivant un protocole expérimental précis et en utilisant des réactifs de haute pureté. Les échantillons ont été utilisés comme catalyseurs pour la dégradation du colorant Rhodamine B. Leur caractérisation a été réalisée par DRX, IRTF et UV-Visible afin d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés structurales et optiques du ZnO.

III.2 Synthèse des composés $Zn_{1-x}La_xO$ ($0 \leq x \leq 0.06$)

III.2.1 Produits de départs

Dans cette étude une série de précurseurs a été mis en œuvre, leurs caractéristiques physicochimiques fournies par le fabricant sont reportées dans le tableau III.1.

Tableau III. 1 : Caractéristiques des produits utilisés

Produit	Formule chimique	Pureté (%)	Masse Molaire M (g/mol)
Ethanol	C_2H_6O	96	46
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	98	39,99
Nitrate de Lanthane (III) Hexahydraté	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99	433,01
Nitrate de Zinc	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98	371,37

III.2.2 Protocol expérimental

Les nanoparticules de ZnO et Zn dopée par Lanthane ($Zn_{1-x}La_xO$) avec différent concentration entre ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$), ont été synthétisées, par la méthode de co-précipitation.

La solution de départ a été préparée en dissolvant du nitrate de zinc hexahydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans de l'éthanol. Dans une procédure de synthèse typique, une certaine quantité de nitrate de lanthane hexahydraté de qualité analytique (le rapport atomique de La a été fixé à 0,02, 0,04 et 0,06) a été utilisée comme précurseur de dopant. La quantité requise de solution de NaOH (3 M) a été ajoutée à la solution précurseur jusqu'à ce que le pH atteigne 11. Le mélange préparé a été agité magnétiquement à température ambiante pendant 2 heures. Une fois la procédure terminée, l'ensemble a été laissé refroidir. Le produit final a été lavé, filtré, séché, puis calciné à 300 °C pendant 3 heures. Enfin, les poudres obtenues ont été broyées afin d'obtenir une granulométrie homogène

Les différentes étapes de synthèse réalisées sont illustrées en détail ci-dessous :

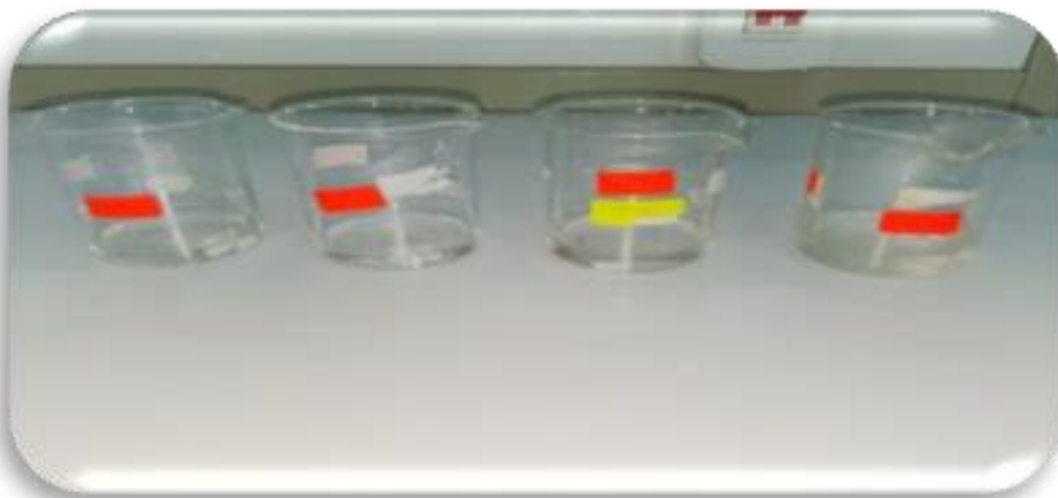


Figure III.1 : Les solutions des nitrates utilisés pour préparer le $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ désiré



Figure III.2: Protocole expérimental suivi pour la synthèse de $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ par coprécipitation après ajout de NaOH .



Figure III.3: Filtration de la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et/ou $\text{La}(\text{OH})_3$



Figure III.4: Séchage dans l'étuve



Figure III.5: Broyage de solide après séchage



Figure III.6: Mise en place de la poudre dans le four de calcination



Figure III.7: La calcination de poudre obtenue à 300 °C



Figure III.8: Echantillon du matériau préparé prêt à différentes analyses

III.3 Caractérisation des Matériaux obtenus

Différentes techniques ont été utilisées pour la caractérisation des poudres résultantes

III.3.1 Analyses par diffraction des rayons X

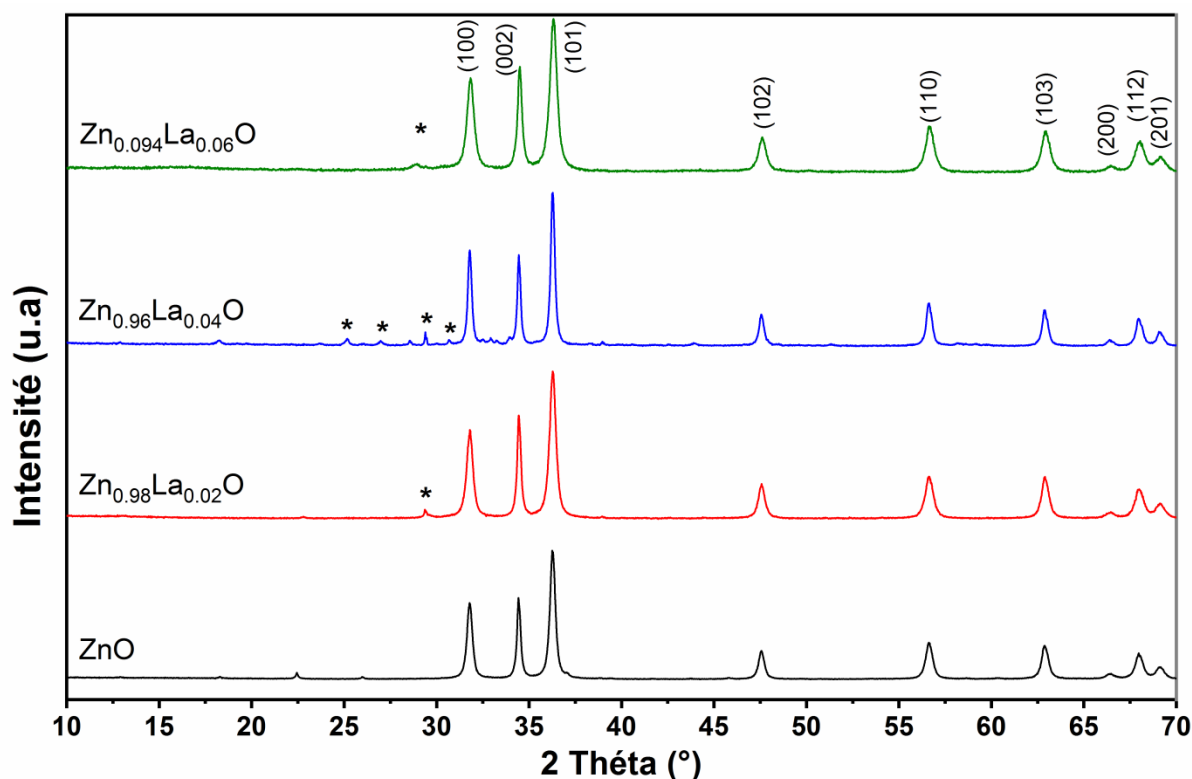


Figure III.9 : Diffractogramme de $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.06$) calcinés à 300 °C, (*) : La_2O_3

La figure III.9 montre les diffractogrammes des échantillons de $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.06$) calcinés à 300 °C. Il est clair que tous les échantillons préparés ont cristallisé dans une structure hexagonale du type Wurtzite de la phase ZnO avec le groupe spatial p63mc, et en bon accord avec la fiche JCPDS N° 01-089-0511 (Joint Committee Powder Diffraction System). Aucun déplacement significatif des pics principaux n'est observé avec l'augmentation de la concentration en La, ce qui suggère une incorporation limitée des ions La^{3+} dans le réseau cristallin du ZnO. D'autre part, le dopage au La conduit à l'apparition d'une phase secondaire correspondant à l'oxyde de lanthane La_2O_3 structure hexagonal et de groupe d'espace P321 (JCPDS N° 01-074-

1144). La présence de ces pics secondaires indique probablement que la poudre précurseur doit subir une re-calcination à une température supérieure à 300 °C pour former la solution solide $Zn_{1-x}La_xO$ souhaitée sans avoir de phase secondaire. De plus, une légère variation de l'intensité des pics est observée, pouvant être liée à une amélioration de la cristallinité ou à des modifications locales dans la structure cristalline.

Tableau III .2 : Paramètres cristallographiques des oxydes

Echantillons	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)
ZnO	3.2489	5.2012	47.5582	16.3615
Zn _{0.98} La _{0.02} O	3.2484	5.2056	47.5714	18.4544
Zn _{0.96} La _{0.04} O	3.2491	5.2088	47.6245	21.8350
Zn _{0.94} La _{0.06} O	3.2508	5.2097	47.6877	28.4821

Les données du tableau illustrent l'effet du dopage du ZnO par le lanthane (La) sur les paramètres de maille et la taille des cristallites. On observe que les constantes de réseau "a" et "c", ainsi que le volume de la cellule unitaire (V), augmentent légèrement avec la concentration croissante en La. Le paramètre "a" passe de 3,2489 Å pour le ZnO pur à 3,2508 Å pour x = 0,06 ; "c" augmente de 5,2012 Å à 5,2097 Å ; et le volume unitaire passe de 47,5582 Å³ à 47,6877 Å³. Cette augmentation progressive peut être attribuée à la substitution des ions Zn²⁺ (rayon ionique de 0,74 Å) par des ions La³⁺ plus gros (rayon ionique de 1,03 Å) [1,2] , ce qui provoque une légère expansion du réseau cristallin.

D'autre part, on constate que la taille des cristallites (D), calculée à l'aide de l'équation de Scherrer, augmente nettement avec la teneur en lanthane, passant de 16,36 nm pour le ZnO pur à 28,48 nm pour l'échantillon Zn_{0.94}La_{0.06}O. Cela suggère que le dopage favorise la croissance cristalline. Il convient également de noter que les tailles des cristallites restent dans la gamme nanométrique, variant entre 16.36 et 28.48 nm, ce qui confirme la nature nanostructurée des échantillons préparés. Cette taille nanométrique pourrait améliorer les propriétés physiques et catalytiques du matériau.

III.3.2 Analyses par spectroscopie infrarouge

Le spectre FTIR des nanoparticules (Nps) de ZnO et de $\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{O}$ a été enregistré dans la plage de 350 à 4000 cm^{-1} , comme illustré à la Figure III.10. À partir de ces spectres, divers groupes fonctionnels ainsi que la liaison métal-oxygène présents dans le composé ont été analysés. Dans le spectre FTIR, une bande de vibration significative située entre 400 cm^{-1} et 500 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation caractéristique de la liaison Zn-O [3]. Dans le cas des Nps de $\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{O}$, l'intensité du pic est réduite en raison de la formation de nanoparticules de La_2O_3 à la surface des Nps de ZnO [3]. Un large pic à 3434 cm^{-1} (élongation) ainsi qu'un intervalle entre 1330 cm^{-1} et 1670 cm^{-1} (déformation) indiquent la présence de résidus hydroxyles, due à l'humidité atmosphérique [4, 5].

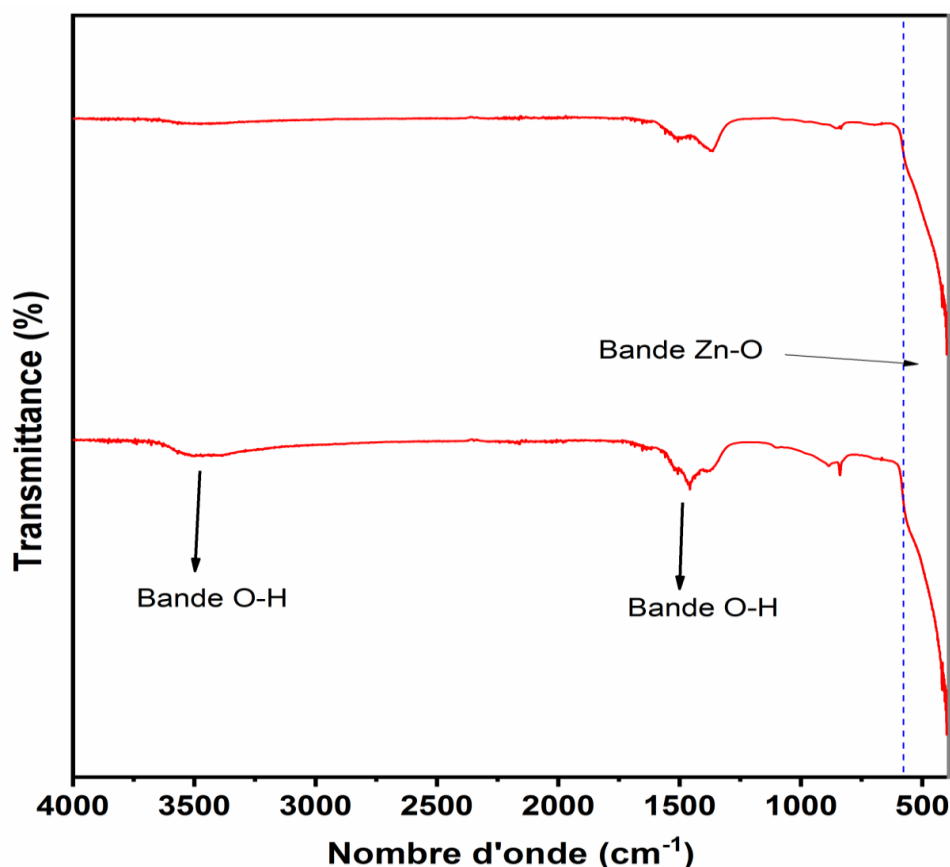


Figure III.10 : Spectres FTIR de ZnO et de $\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{O}$

III.3.3 Résultats d'absorption optique

Le spectre d'absorption optique a été obtenu en utilisant un spectrophotomètre UV–Vis–NIR de marque PERKINELMER Lambda 950 et les courbes de Tauc sont présentées dans la Figure III.9. L'absorption fondamentale qui correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la valeur de la bande interdite optique des matériaux préparés. La relation entre l'énergie des photons incidents ($h\nu$) et le coefficient d'absorption (α) est donnée par la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

Où :

A est constant

E_g est l'énergie de la bande interdite du matériau à analyser.

L'exposant n dépend du type de transition ; pour une transition permise directe $n = 1/2$, pour une transition permise indirecte $n = 2$, pour une transition interdite directe $n = 3/2$ et pour une transition interdite indirecte $n = 3$.

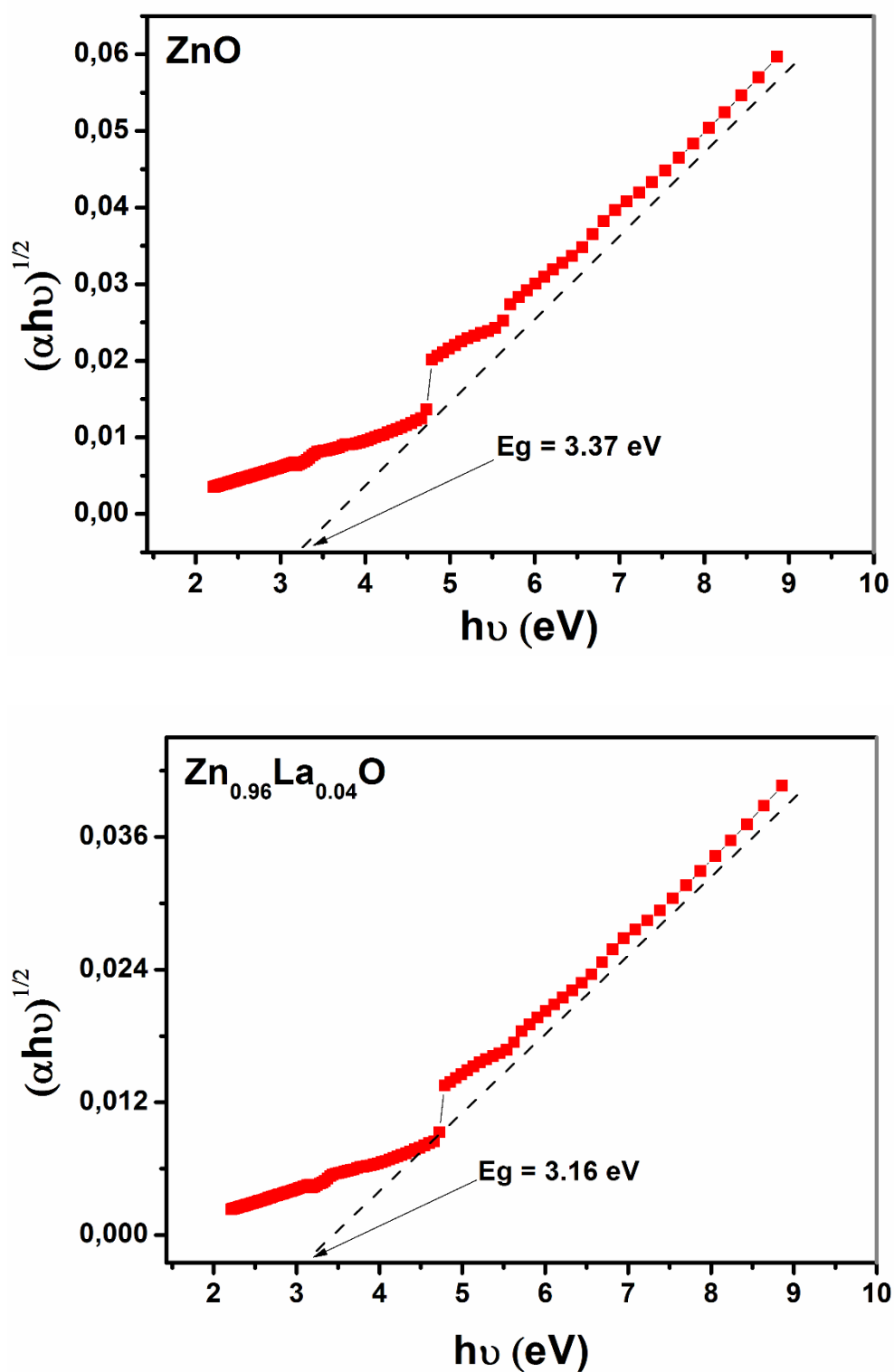


Figure III.11 : Tracé de Tauc pour ZnO et Zn_{0.96}La_{0.04}O

La bande interdite directe des échantillons est calculée en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(E = h\nu)$ puis en extrapolant la partie droite de la courbe sur l'axe $E = h\nu$ à $\alpha = 0$, comme illustré à la Figure III.11. Les valeurs de bande interdite optique E_g sont de 3,37 eV et 3.16 eV pour l'échantillon ZnO et $\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{O}$ respectivement. Ces valeurs obtenues des bandes interdites optique confirment que les matériaux élaborés dans cette étude sont des semiconducteurs.

III.4 Résultats d'activité photocatalytique

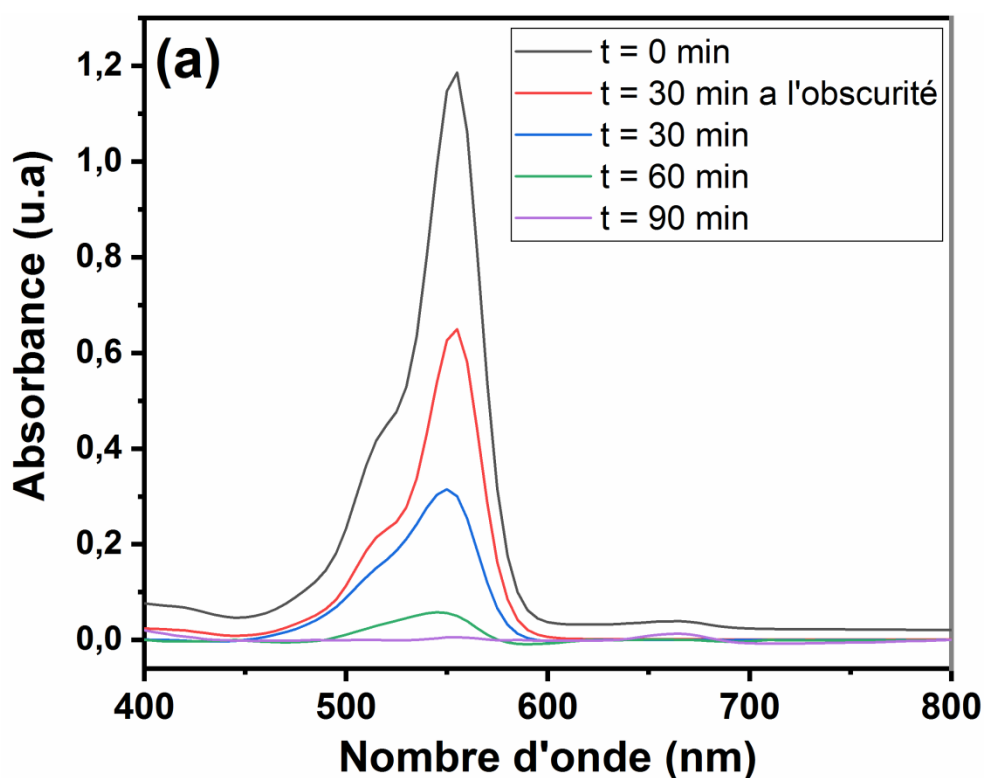
Afin d'évaluer les performances photo catalytiques des matériaux synthétisés, un test de dégradation photocatalytique a été réalisé en utilisant la Rhodamine B (Rh-B), un colorant organique cationique largement employé comme sonde de pollution organique en milieu aqueux. Une solution de Rh-B a été préparée à une concentration de 5 mg/L, avec un pH initial mesuré à 6,24. À cette solution, un poids précis de 0,1 g de photocatalyseur a été ajouté, le tout introduit dans un flacon en verre transparent de 100 ml, permettant le passage de la lumière solaire. Le mélange obtenu a été agité dans l'obscurité pendant 30 minutes, une étape cruciale permettant d'atteindre l'équilibre entre l'adsorption du colorant sur la surface du catalyseur et sa désorption, garantissant ainsi que toute diminution ultérieure de la concentration soit exclusivement due à la photo dégradation.

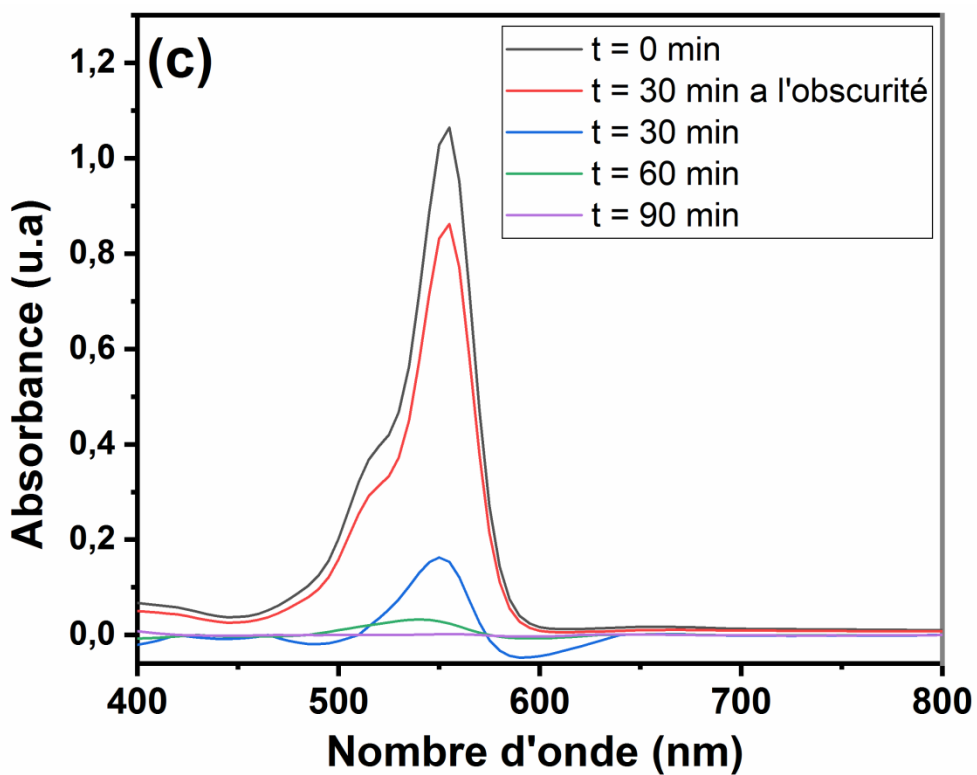
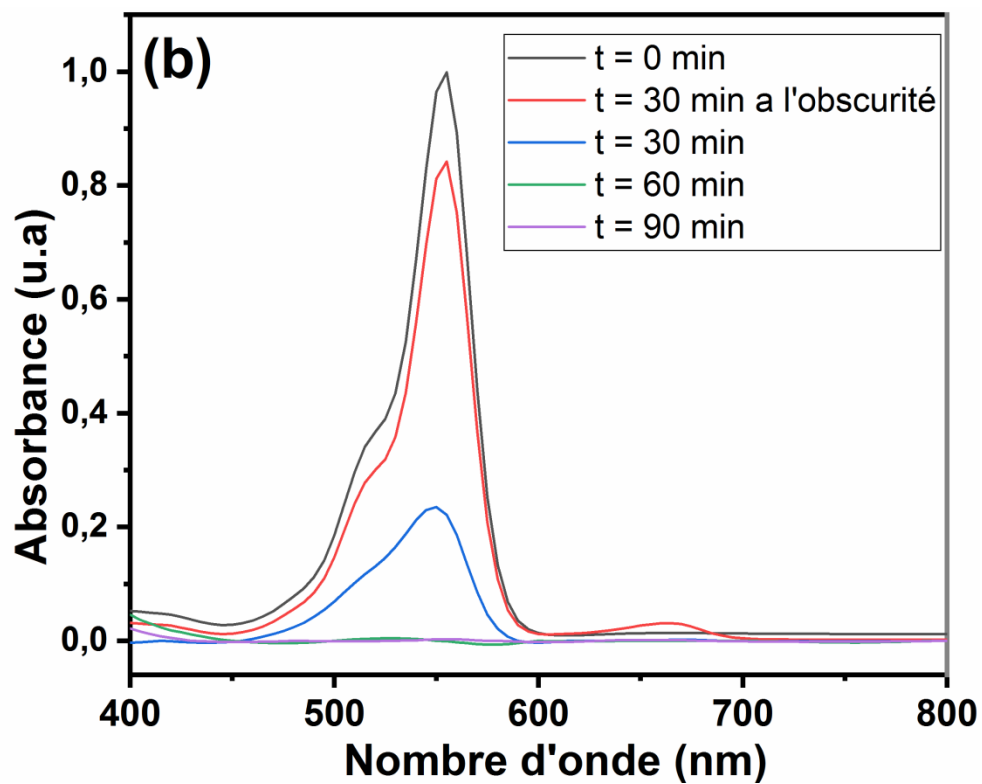
À l'issue de cette phase d'obscurité, le système a été soumis à une irradiation solaire directe, en conditions ambiantes, pour une durée totale d'une 90 min. Des échantillons de 5 ml ont été prélevés à intervalles réguliers de 30 minutes, immédiatement filtrés à l'aide d'une membrane de porosité 0,45 μm afin d'éliminer toute particule solide en suspension, puis analysés par spectroscopie UV-Visible. Les mesures ont été effectuées à la longueur d'onde de 554 nm, correspondant au maximum d'absorption de la Rhodamine B. L'intensité d'absorption enregistrée à chaque intervalle de temps a permis de suivre l'évolution de la concentration du colorant en solution, et donc l'avancement de la réaction photo catalytique.

Le taux de dégradation du colorant a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$R \% = [1 - (C_t / C_0)] \times 100\% = [1 - (A_t / A_0)] \times 100\% \quad \text{Equation. III.1}$$

Où C_0 et A_0 représentent respectivement la concentration initiale et l'absorbance initiale du colorant, tandis que C_t et A_t désignent les valeurs correspondantes à un instant t . Cette équation repose sur la relation de proportionnalité entre la concentration du colorant et son absorbance selon la loi de Beer-Lambert, et permet d'estimer avec précision l'efficacité du catalyseur en termes de dégradation photo-induite du polluant.





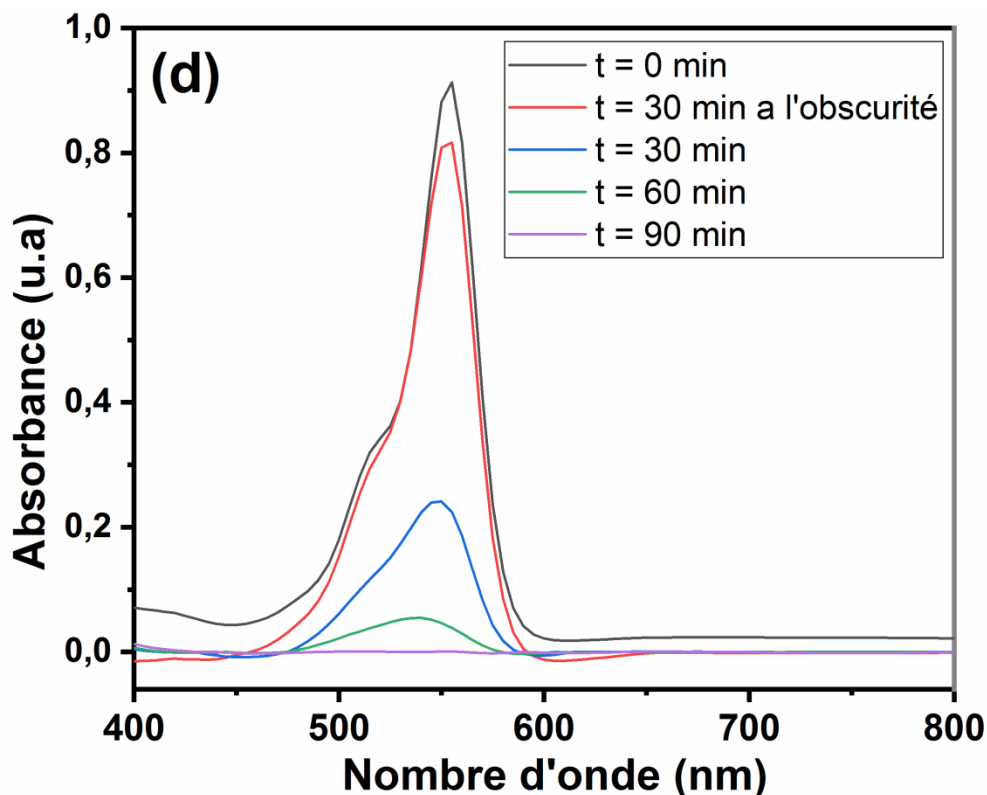


Figure III.12: Spectres UV-Visible du colorant rhodamine Rh-B photodégradé en présence de :
 (a) ZnO, (b) $\text{Zn}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{O}$, (c) $\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{O}$, (d) $\text{Zn}_{0.94}\text{La}_{0.06}\text{O}$

La figure III.12 montre la dépendance temporelle de l'absorbance correspondant aux solutions Rh-B, soumis à une irradiation solaire en présence de différents photocatalyseurs $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.04$ et 0.06). Dans chaque graphique, on observe un pic d'absorbance caractéristique autour de 554 nm, qui diminue progressivement avec le temps, indiquant la dégradation progressive du colorant.

Comme le montre la figure III.13, l'adsorption se produit au début et semble plus importante sur l'échantillon vierge (ZnO) que sur l'échantillon dopé. Le temps de référence $t = 0$ correspond à l'exposition au soleil. Sous irradiation solaire, une forte dégradation est observée. A $t = 60$ min tous les échantillons présentent une dégradation quasi complète du colorant. Dans le cas des poudres dopées au lanthane, l'augmentation des performances photocatalytiques est peut-être attribuée à l'émergence de nouveaux états électroniques au milieu de la bande interdite du ZnO.

Par conséquent, la distance de transfert de charge entre les électrons f du lanthane et la bande de conduction ou de valence du ZnO est réduite, ce qui augmente la réactivité du matériau à l'absorption de la lumière visible.

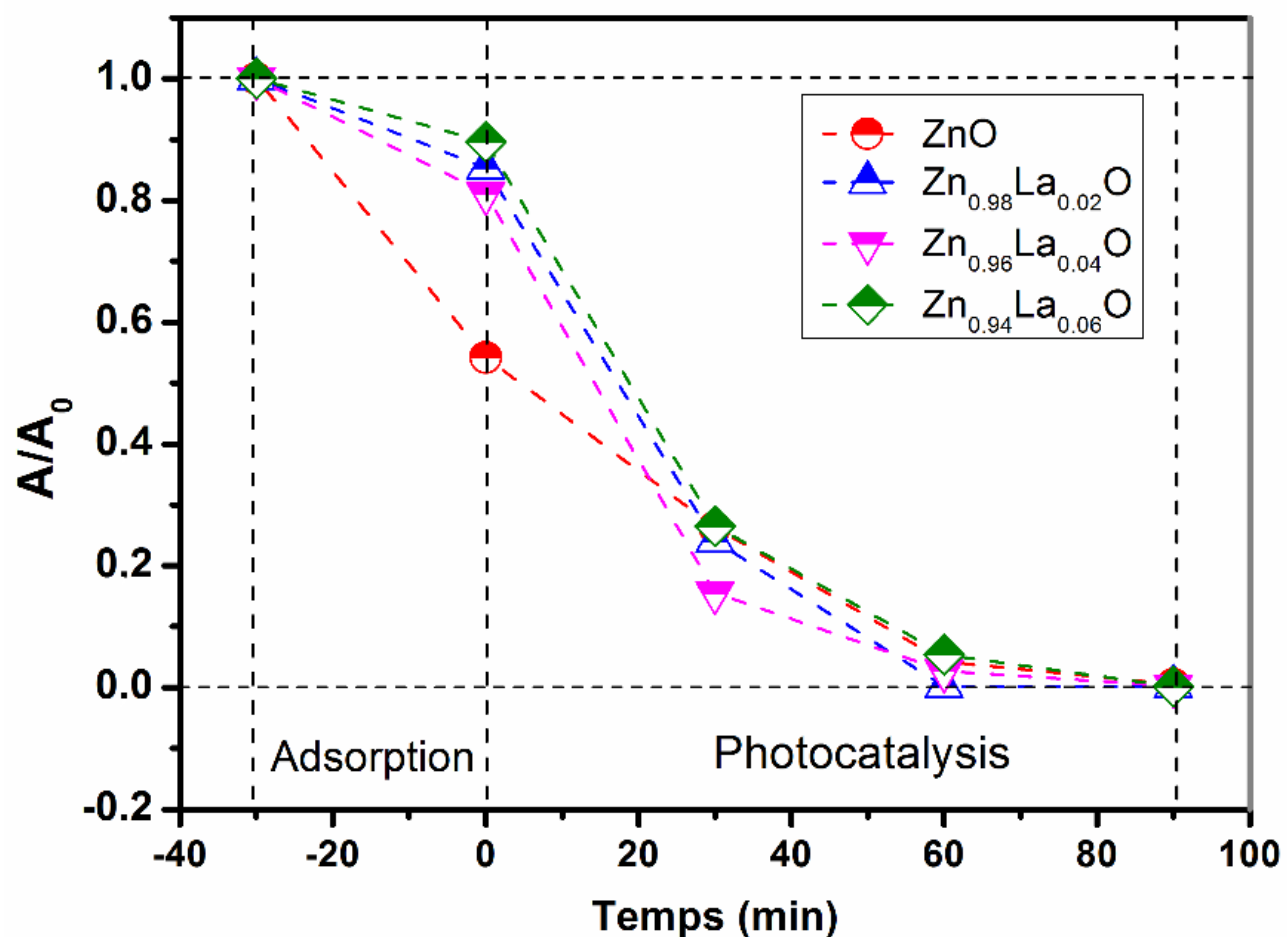


Figure III.13 : Évolution du rapport A/A_0 de la Rhodamine B sous irradiation solaire en présence de $Zn_{1-x}La_xO$ photocatalyseurs.

La Figure III.14, montre l'évolution temporelle de taux dégradation du colorant Rh-B après 30 minutes d'irradiation solaire.

On observe que :

- ❖ Le matériau de base ZnO présente une efficacité modérée de 73.72 %.
- ❖ En dopant légèrement avec du lanthane ($\text{Zn}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{O}$), l'efficacité légèrement améliorée à 76.76 %.
- ❖ En augmentant le dopage à 4 % de lanthane ($\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{O}$), l'efficacité s'améliore et atteint son maximum de 84,9 %.
- ❖ Le dopage à 6 % ($\text{Zn}_{0.94}\text{La}_{0.06}\text{O}$), l'efficacité légèrement diminuée à 73.71 %.

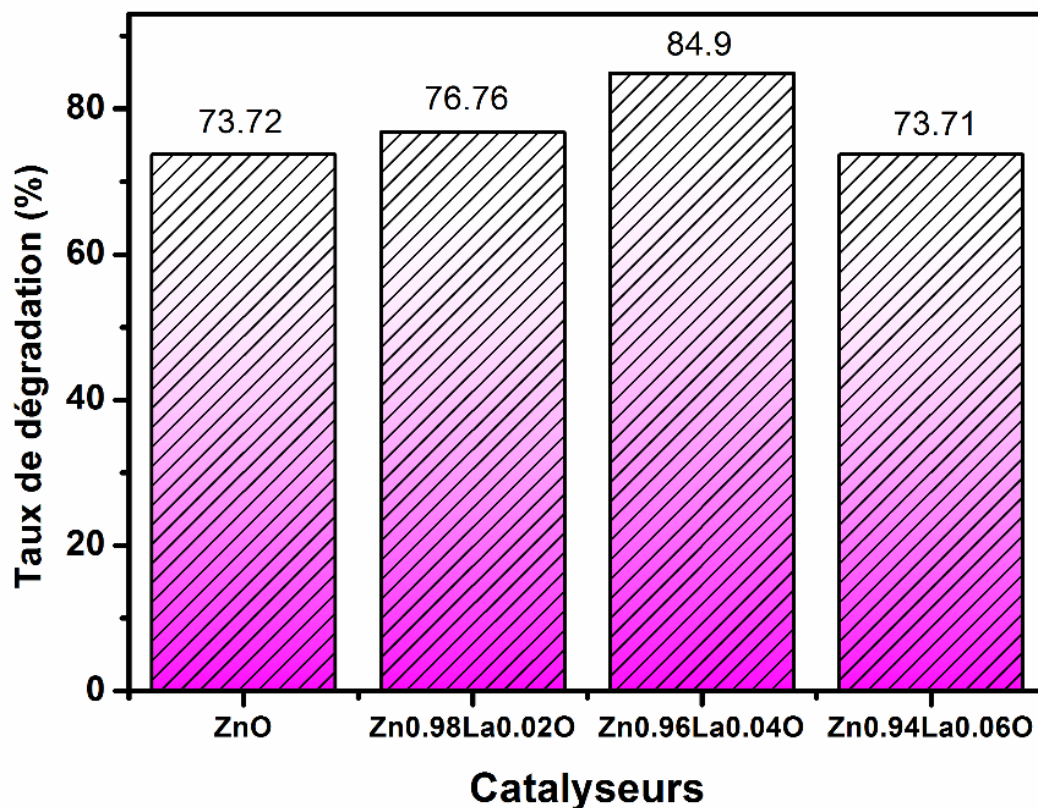


Figure III.14 : Histogramme montre le rendement de dégradation du Rh-B après 30 min sous irradiation solaire

Références

- [1] R. Amel . ETUDE STRUCTURALE ET OPTIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET TRANSMISSION DE L'OXYDE DE ZINC DOPE AZOTE (ZNO : N) ; DEPOSE PAR SPRAY PYROLYSE ULTRASONIQUE . Mémoire De Master, Université Ibn Khaldoun - Tiaret, 2014
- [2] R. Saravanan . Multiferroic Materials . Materials Research Forum LLC, volume (140) 2023.
- [3] G. Nagaraju, Udayabhanu, Shivaraj, S.A. Prashanth, M. Shastri, K.V. Yathish, C. Anupama, D. Rangappa .Electrochemical heavy metal detection, Photocatalytic, Photoluminescence, Biodiesel production and Antibacterial activities of Ag-ZnO nanomaterial. Volume 94, 2017, Pages 54-63, ISSN 0025-5408, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.05.043>
- [4] P. Hower, T. Gupta, A barrier model for ZnO varistors, Journal of Applied Physics. 50(1979) 4847-4855
- [5] R. Wahab, S.G. Ansari, Y.S. Kim, H. K. Seo, G. S. Kim, G. Khang, H.S. Shin . Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers. Materials Research Bulletin. 42 (2007) 1640-1648.

Conclusion générale

Dans cette contribution scientifique, des poudres de $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ ont été synthétisées par la méthode de coprécipitation. Leurs performances photocatalytiques ont été évaluées pour l'élimination du colorant rhodamine B (Rh-B) des eaux usées. À la lumière des discussions précédentes, on peut conclure :

- Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé la formation de ZnO ainsi que de ZnO dopé au lanthane à 300 °C, présentant une phase hexagonale de structure wurtzite avec un groupe d'espace $p6_3mc$.
- Les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont identifié de larges bandes caractéristiques entre 400 et 500 cm^{-1} , correspondant à la liaison Zn-O.
- Les résultats en UV-Visible ont montré que les deux matériaux testés sont des semi-conducteurs. Le ZnO présente une bande interdite de 3,37 eV, tandis que le $\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.06}\text{O}$ montre une bande légèrement plus faible, de 3,16 eV.
- Les tests photocatalytiques ont démontré que les poudres préparées peuvent être utilisées comme d'excellents photocatalyseurs. Le $\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{O}$ a montré une efficacité photocatalytique améliorée par rapport au ZnO pour la dégradation de la Rh-B

Abstract:

In this study, $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ oxide powders were successfully synthesized via the co-precipitation method and evaluated as photocatalysts for the removal of Rhodamine B (Rh-B) dye from wastewater. Comprehensive characterization of the samples was performed using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy and UV-Vis spectroscopy. XRD confirmed the formation of ZnO and La-doped ZnO at 300 °C, all samples exhibiting a hexagonal phase of wurtzite structure. FTIR analysis revealed characteristic large band at 400-500 cm^{-1} , corresponding to the Zn–O reflection mode. Optical and photocatalytic investigations indicated that the two materials possess semiconductor properties, with ZnO and $\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{O}$ exhibiting band gaps of 3.37 eV and 3.16 eV, respectively. Photocatalytic tests under sun light revealed significant degradation of Rhodamine B. ZnO achieved removal efficiencies of 73.72 %, while $\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{O}$ demonstrated superior performance, reaching 84.9%, after irradiation for 30 minutes. These findings underscore the enhanced catalytic efficiency of $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ prepared by co-precipitation method, making it a promising candidate for the photodegradation of organic pollutants under sun light irradiation.

Keywords: $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$, DRX, co-precipitation, rhodamine B

Résumé :

Dans cette étude, des poudres d'oxyde $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ ont été synthétisées avec succès par coprécipitation et évaluées comme photocatalyseurs pour l'élimination du colorant rhodamine B (Rh-B) des eaux usées. Une caractérisation complète des échantillons a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectroscopie UV-Vis. La DRX a confirmé la formation de ZnO et de ZnO dopé au La à 300 °C, tous les échantillons présentant une phase hexagonale de structure wurtzite. L'analyse FTIR a révélé une large bande caractéristique à 400-500 cm^{-1} , correspondant au mode de réflexion Zn–O. Les

analyses optiques et photocatalytiques ont indiqué que les deux matériaux possèdent des propriétés semi-conductrices, le ZnO et le $\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{O}$ présentant des bandes interdites de 3,37 eV et 3,16 eV, respectivement. Des tests photocatalytiques sous lumière solaire ont révélé une dégradation significative de la rhodamine B. Le ZnO a atteint un rendement d'élimination de 73,72 %, tandis que le $\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{O}$ a affiché une performance supérieure, atteignant 84,9 %, après 30 minutes d'irradiation. Ces résultats soulignent l'efficacité catalytique accrue du $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ préparé par coprécipitation, ce qui en fait un candidat prometteur pour la photodégradation des polluants organiques sous irradiation solaire.

Mots-clés : $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$, DRX, coprécipitation, rhodamine B

ملخص:

في هذه الدراسة، تم بنجاح تصنيع مساحيق أكسيد $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ بطريقة الترسيب المشترك، وتم تقييمها كمحفزات ضوئية لإزالة صبغة رودامين ب (Rh-B) من مياه الصرف الصحي. أُجري توصيف شامل للعينات باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، وطيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، وطيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية. أكد حيود الأشعة السينية (XRD) تكوين أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد الزنك المشوب باللاكروم عند درجة حرارة 300 درجة مئوية، حيث أظهرت جميع العينات طورًا سداسيًا من بنية وورترزيت. كشف تحليل FTIR عن نطاق عريض مميز عند 400-500 سم^{-1} ، يتوافق مع نمط انعكاس Zn-O. أشارت الدراسات البصرية والتحفيزية الضوئية إلى أن المادتين تتمتعان بخصائص أشباه الموصلات، حيث أظهر أكسيد الزنك (ZnO) و $\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{O}$ فجوات نطاقية قدرها 3.37 إلكترون فولت و 3.16 إلكترون فولت على التوالي. أظهرت الاختبارات التحفيزية الضوئية تحت أشعة الشمس تحللًا ملحوظًا للرودامين ب. حقق أكسيد الزنك كفاءة إزالة بلغت 73.72 %، بينما أظهر أكسيد الزنك ($\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{O}$) أداءً متفوقًا، حيث وصل إلى 84.9 % بعد تعريضه للإشعاع لمدة 30 دقيقة. تؤكد هذه النتائج على الكفاءة التحفيزية المحسنة لمركب $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ المحضر بطريقة الترسيب المشترك، مما يجعله مرشحًا واعدًا للتحلل الضوئي للملوثات العضوية تحت أشعة الشمس.

الكلمات المفتاحية:

$\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ ، DRX ، الترسيب المشترك، رودامين ب

Annexe

Reference Pattern: 01-089-0511

Name and formula

Reference code: 01-089-0511
 ICSD name: Zinc Oxide
 Empirical formula: OZn
 Chemical formula: ZnO

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P63mc
 Space group number: 186

a (?): 3,2490
 b (?): 3,2490
 c (?): 5,2052
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 5,68
 Volume of cell (10⁶ pm³): 47,58
 Z: 2,00
 RIR: 5,37

Subfiles and Quality

Copy Print Graphics... Print All... Intensity Scale ▾ Angle Scale ▾ Wavelength ▾ 0,10000 Close

Reference Pattern: 01-074-1144

Name and formula

Reference code: 01-074-1144

ICSD name: Lanthanum Oxide

Empirical formula: La_2O_3

Chemical formula: La_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal

Space group: P321

Space group number: 150

a (?): 3,9300

b (?): 3,9300

c (?): 6,1200

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 6,61

Measured density (g/cm³): 6,48

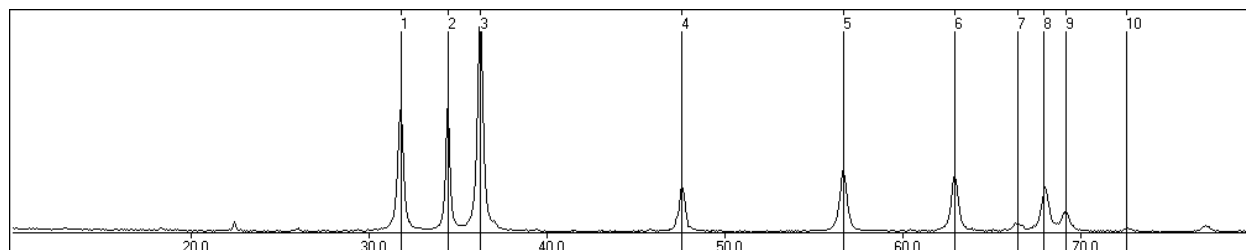
Volume of cell (10⁶ pm³): 81,86

Z: 1,00

RIR: 8,20

Paramètre de maille (CELREF V3)

ZnO:



CELREF Version 3. 12/05/2025 14:43:59

Initial values : (Refinement keys on 2nd line)

```
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma
volume
0.000 1.54180 3.2489 3.2489 5.2012 90.00 90.00 120.00
47.55
0      0      1      0      1      0      0      0
```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	0	31.8400	31.8400	31.8034	0.0366
0	0	2	34.5048	34.5048	34.4868	0.0180
0	1	1	36.3277	36.3277	36.3003	0.0274
0	1	2	47.6466	47.6466	47.6143	0.0323
1	1	0	56.6436	56.6436	56.6615	-0.0179
0	1	3	62.9334	62.9334	62.9712	-0.0378
0	2	0	66.4673	66.4673	66.4565	0.0108
1	1	2	68.0647	68.0647	68.0473	0.0174
0	2	1	69.1470	69.1470	69.1753	-0.0283
0	0	4	72.7178	72.7178	72.7209	-0.0031

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / (Nref-Npar)) : 0.0284

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / Nref) : 0.0254

Final values : (Standard errors on 2nd line)

```
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma
volume
0.000 1.54180 3.2489 3.2489 5.2012 90.00 90.00 120.00
47.55
```

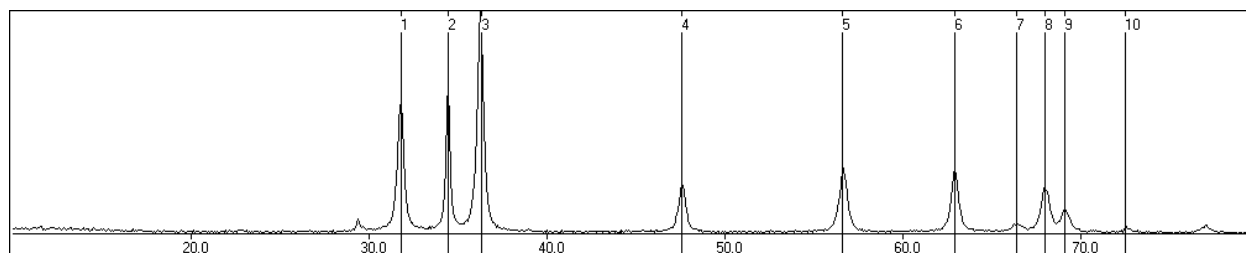
0.0000 0.00000 0.0022 0.0000 0.0003 0.000 0.000 0.000
0.033

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	0	31.8400	31.8400	31.8033	0.0367
0	0	2	34.5048	34.5048	34.4865	0.0183
0	1	1	36.3277	36.3277	36.3001	0.0276
0	1	2	47.6466	47.6466	47.6140	0.0326
1	1	0	56.6436	56.6436	56.6614	-0.0178
0	1	3	62.9334	62.9334	62.9707	-0.0373
0	2	0	66.4673	66.4673	66.4563	0.0110
1	1	2	68.0647	68.0647	68.0470	0.0177
0	2	1	69.1470	69.1470	69.1751	-0.0281
0	0	4	72.7178	72.7178	72.7202	-0.0024

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / (Nref-Npar)) : 0.0284

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) /Nref) : 0.0254

Zn_{0.98}La_{0.02}O :



CELREF Version 3. 12/05/2025 14:26:38

Initial values : (Refinement keys on 2nd line)

```
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma
volume
0.000  1.54180   3.2484  3.2484  5.2056  90.00  90.00 120.00
47.57
0      0      1      0      1      0      0      0
```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	0	31.7959	31.7959	31.8084	-0.0125
0	0	2	34.4577	34.4577	34.4567	0.0010
0	1	1	36.2884	36.2884	36.2975	-0.0091
0	1	2	47.5832	47.5832	47.5948	-0.0116
1	1	0	56.6655	56.6655	56.6710	-0.0055
0	1	3	62.9311	62.9311	62.9312	-0.0001
0	2	0	66.4966	66.4966	66.4680	0.0286
0	2	1	69.1759	69.1759	69.1821	-0.0062

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 0.0145

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0126

Final values : (Standard errors on 2nd line)

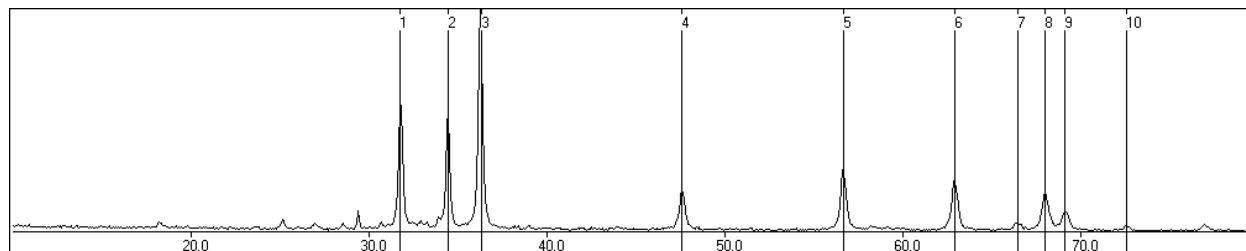
```
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma
volume
0.000  1.54180   3.2484  3.2484  5.2056  90.00  90.00 120.00
47.57
0.0000  0.00000   0.0015  0.0000  0.0004  0.000  0.000  0.000
0.023
```

H	K	L	2Th (obs)	2Th_obs-shift	2Th (Calc)	diff.
0	1	0	31.7959	31.7959	31.8084	-0.0125
0	0	2	34.4577	34.4577	34.4568	0.0009
0	1	1	36.2884	36.2884	36.2976	-0.0092
0	1	2	47.5832	47.5832	47.5949	-0.0117
1	1	0	56.6655	56.6655	56.6710	-0.0055
0	1	3	62.9311	62.9311	62.9312	-0.0001
0	2	0	66.4966	66.4966	66.4680	0.0286
0	2	1	69.1759	69.1759	69.1821	-0.0062

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / (Nref-Npar)) : 0.0145

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / Nref) : 0.0126

Zn_{0.96}La_{0.04}O



CELREF Version 3. 12/05/2025 14:40:27

Initial values : (Refinement keys on 2nd line)

```
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma
volume
0.000 1.54180 3.2491 3.2491 5.2088 90.00 90.00 120.00
47.62
0      0      1      0      1      0      0      0
```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	0	31.7427	31.7427	31.8014	-0.0587
0	0	2	34.4512	34.4512	34.4349	0.0163
0	1	1	36.2920	36.2920	36.2861	0.0059
0	1	2	47.5820	47.5820	47.5731	0.0089
1	1	0	56.6750	56.6750	56.6577	0.0173
0	1	3	62.9254	62.9254	62.8958	0.0296
0	2	0	66.4673	66.4673	66.4518	0.0155
1	1	2	67.9952	67.9952	68.0122	-0.0170
0	2	1	69.0960	69.0960	69.1629	-0.0669
0	0	4	72.5789	72.5789	72.5979	-0.0190

Sqrt (Sum (2Th O-C)**2) / (Nref-Npar)) : 0.0360

Sqrt (Sum (2Th O-C)**2) / Nref) : 0.0322

Final values : (Standard errors on 2nd line)

```
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma
volume
0.000 1.54180 3.2491 3.2491 5.2088 90.00 90.00 120.00
47.62
0.0000 0.00000 0.0028 0.0000 0.0003 0.000 0.000 0.000
0.042
```

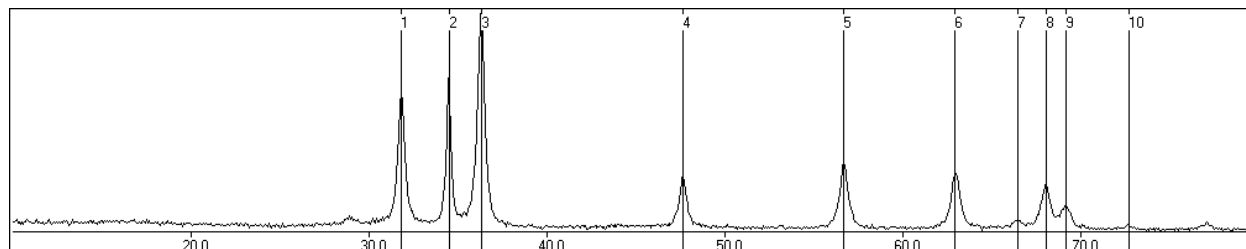
H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
---	---	---	----------	---------------	-----------	-------

0	1	0	31.7427	31.7427	31.8015	-0.0588
0	0	2	34.4512	34.4512	34.4348	0.0164
0	1	1	36.2920	36.2920	36.2861	0.0059
0	1	2	47.5820	47.5820	47.5730	0.0090
1	1	0	56.6750	56.6750	56.6578	0.0172
0	1	3	62.9254	62.9254	62.8956	0.0298
0	2	0	66.4673	66.4673	66.4520	0.0153
1	1	2	67.9952	67.9952	68.0122	-0.0170
0	2	1	69.0960	69.0960	69.1630	-0.0670
0	0	4	72.5789	72.5789	72.5975	-0.0186

$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^2) / (\text{Nref}-\text{Npar})$: 0.0360

$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^2) / \text{Nref}$: 0.0322

Zn_{0.94}La_{0.06}O:



CELREF Version 3. 12/05/2025 14:35:27

```
Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda    a      b      c      alpha  beta  gamma
volume
0.000  1.54180    3.2508  3.2508  5.2097  90.00  90.00 120.00
47.68
0      0      1      0      1      0      0      0

H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
0      1      0      31.7978   31.7978   31.7843   0.0135
0      0      2      34.4741   34.4741   34.4288   0.0453
0      1      1      36.3015   36.3015   36.2694   0.0321
0      1      2      47.5901   47.5901   47.5562   0.0339
1      1      0      56.5945   56.5945   56.6254  -0.0309
0      1      3      62.9229   62.9229   62.8769   0.0460
0      2      0      66.3979   66.3979   66.4126  -0.0147
1      1      2      67.9989   67.9989   67.9794   0.0195
0      2      1      69.1257   69.1257   69.1235   0.0022
0      0      4      72.5094   72.5094   72.5833  -0.0739
```

```
Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / (Nref-Npar)) : 0.0412
Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / Nref          ) : 0.0368
```

```
Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero      Lambda    a      b      c      alpha  beta  gamma
volume
0.000  1.54180    3.2508  3.2508  5.2097  90.00  90.00 120.00
47.68
0.0000 0.00000    0.0033  0.0000  0.0004  0.000  0.000  0.000
0.048
```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	0	31.7978	31.7978	31.7838	0.0140
0	0	2	34.4741	34.4741	34.4288	0.0453
0	1	1	36.3015	36.3015	36.2690	0.0325
0	1	2	47.5901	47.5901	47.5559	0.0342
1	1	0	56.5945	56.5945	56.6245	-0.0300
0	1	3	62.9229	62.9229	62.8766	0.0463
0	2	0	66.3979	66.3979	66.4115	-0.0136
1	1	2	67.9989	67.9989	67.9785	0.0204
0	2	1	69.1257	69.1257	69.1224	0.0033
0	0	4	72.5094	72.5094	72.5833	-0.0739

$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th } O-C)^2 / (\text{Nref}-\text{Npar})) : 0.0412$
 $\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th } O-C)^2 / \text{Nref}) : 0.0369$