

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie inorganique

Par : SIGA Amira Belkiss

THEME

Elaboration d'oxydes Zn-La-Cu et applications à la photocatalyse

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Mr. FERHAT Mahmoud</i>	<i>Maitre de conférences « A »</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme. BELHADJ Soraya</i>	<i>Maitre de conférences « B »</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. SAIDAT Boubakeur</i>	<i>Professeur</i>	<i>Encadreur</i>

Année Universitaire 2020- 2021

*« Il faut avoir beaucoup
étudié pour savoir peu »
« Montesquieu (philosophie Français) »*

Dédicace

*Arrivé à terme de mon étude de Master, j'ai le grand plaisir de
dédier ce modeste travail :*

A mes chers parents pour leurs amours et leur support continu

A mes chers frères et sœurs et surtout mon cher frère Haitham

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour

*A ceux qui m'ont encouragé et soutenue dans mes moments les
plus difficiles*

Et à ceux qui je dois tant

SIGA Amira Belkiss

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire physico-chimie des Matériaux (**LPCM**) de l'université Amar Telidji de Laghouat (**UATL**) sous la direction de **Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah**. Je voudrais présenter mes remerciements à mon encadreur **Mr.SAIDAT Boubakeur**, pour son encouragement, conseils, patiences et son soutien. J'ai pu bénéficier de son expérience et de sa compétence.

Je remercie les membres de jury : **Mr.FERHAT Mahmoud, Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah** et **Mme.BELHADJ Soraya** d'avoir accepté à juger ce modeste travail.

Je voudrais par la suite remercier **Mr DOULACHE Mohamed** et **Mr, HAMDI Ahmed** pour m'avoir aidé et effectué les analyses de la partie électrochimique.

Je souhaiterai aussi adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Liste des tableaux

Tableau 1 :	Quantités des réactifs utilisées pour le système «Zn»	05
Tableau 2 :	Quantités des réactifs utilisées pour le système «La-Cu»	06
Tableau 3 :	Quantités des réactifs utilisées pour le système «Zn-La-Cu»	07
Tableau 4 :	Quantités des réactifs utilisées pour le système «Zn-La-Cu»	08
Tableau 5 :	Quantités des réactifs utilisées pour le système «Zn-La-Cu»	09
Tableau 6 :	Quantités des réactifs utilisées pour le système «Zn»	10
Tableau 7 :	Quantités des réactifs utilisées pour le système «La-Cu»	11
Tableau 8 :	Quantités des réactifs utilisées pour le système «Zn-La-Cu»	12
Tableau 9 :	Quantités des réactifs utilisées pour le système «Zn-La-Cu»	13
Tableau 10:	Calcule de pourcentage de dégradation de BM	23
Tableau 11:	Calcule de pourcentage de dégradation de MOR	22
Tableau 12:	Calcule de pourcentage de dégradation de FN	27
Tableau 13:	Calcule de pourcentage de dégradation de VM	29
Tableau 14:	les résultats des mesures de pH et la conductivité des oxydes 3 et 5 (Avant lavage)	34
Tableau 15:	la taille des particules pour l'oxyde 4	46
Tableau 16:	la taille des particules pour l'oxyde 5	46
Tableau 17:	la taille des particules pour l'oxyde 20	46
Tableau 18:	la taille des particules pour l'oxyde 21	47
Tableau 19:	la taille des particules pour l'oxyde 30	47
Tableau 20:	la taille des particules pour l'oxyde 3	47
Tableau 21:	la taille des particules pour l'oxyde 11	47
Tableau 22:	la taille des particules pour l'oxyde 12	48

Liste des figures

Figure 1 :	Protocole de synthèse par voie co-précipitation pour le système « Zn»	05
Figure 2 :	Protocole de synthèse par voie co-précipitation pour le système « La-Cu»	06
Figure 3 :	Protocole de synthèse par voie co-précipitation pour le système « Zn-La-Cu» avec les réactifs sous forme liquide	07
Figure 4 :	Protocole de synthèse par voie co-précipitation pour le système « Zn-La-Cu» avec $ZnCl_2$ sous forme solide	08
Figure 5 :	Protocole de synthèse par voie co-précipitation pour le système « Zn-La-Cu» avec la source de réactifs est le nitrate et $Zn(NO_3)_2$ sous forme solide	09
Figure 6 :	Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le système « Zn»	10
Figure 7 :	Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le système « La-Cu»	11
Figure 8 :	Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le système «Zn- La-Cu»	12
Figure 9:	Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le système «Zn- La-Cu» avec l'utilisation de 0.2g d'oxyde de Zn synthétisé calciné à 600°C	13
Figure 10 :	Les spectres IR pour les oxydes synthétisés de système Zn	16
Figure 11 :	Les spectres IR pour les oxydes synthétisés de système La-Cu.	17
Figure 12 :	Les résultats d'IR pour les oxydes synthétisés de système Zn-La-Cu.	18
Figure 13 :	le spectre d'absorption UV-V du colorant Bleu de Méthylène en présence de la lumière (BM-L)	22
Figure 14 :	le spectre d'absorption UV-V du colorant Bleu de Méthylène en absence de la lumière (BM-D)	22
Figure 15 :	le spectre d'absorption UV-V du colorant orange de méthyle en présence de la lumière (MOR-L)	24
Figure 16 :	le spectre d'absorption UV-V du colorant orange de méthyle en absence de la lumière (MOR-D)	24
Figure 17:	le spectre d'absorption UV-V du colorant fuchsine diamante en	26

	présence de la lumière (FN-L)	
Figure 18 :	le spectre d'absorption UV-V du colorant fuchsine diamante en absence de la lumière (FN-D)	26
Figure 19:	le spectre d'absorption UV-V du colorant oxalate de vert de malachite en présence de la lumière (VM-L)	28
Figure 20 :	le spectre d'absorption UV-V du colorant oxalate de vert de malachite en absence de la lumière (VM-D)	28
Figure 21 :	la structure de BM	30
Figure 22 :	la structure de MOR	31
Figure 23 :	la structure de FN	33
Figure 24:	la structure de VM	33
Figure 25 :	le test acido-basique avec le VM	34
Figure 26:	le test acido-basique avec le FN	34
Figure 27:	le spectre d'absorption UV-V du colorant fuchsine diamante en présence de la lumière (FN-L) avec les oxydes 3, 5, 24, 26 (l'oxyde 3 et 5 après calcination 900°C respectivement) et les oxydes 3 et 5 après lavage.	35
Figure 28:	le spectre d'absorption UV-V du colorant fuchsine diamante en absence de la lumière (FN-D) avec les oxydes 3, 5, 24, 26 (l'oxyde 3 et 5 après calcination 900°C respectivement) et les oxydes 3 et 5 après lavage	35
Figure 29:	le spectre d'absorption UV-V du colorant oxalate de vert de malachite en présence de la lumière (VM-L) avec les oxydes 3, 5, 24, 26 (l'oxyde 3 et 5 après calcination 900°C respectivement) et les oxydes 3 et 5 après lavage	36
Figure 30:	le spectre d'absorption UV-V du colorant oxalate de vert de malachite en absence de la lumière (VM-D) avec les oxydes 3, 5, 24, 26 (l'oxyde 3 et 5 après calcination 900°C respectivement) et les oxydes 3 et 5 après lavage	36
Figure 31 :	le mécanisme de dégradation des colorants.	38
Figure 32:	Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie co-précipitation d'oxyde 3	39

Figure 33:	Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie sol-gel d'oxyde 11.	40
Figure 34:	Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie sol-gel d'oxyde 12.	41
Figure 35:	Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie co-précipitation d'oxyde 4	42
Figure 36:	Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie co-précipitation d'oxyde 4	42
Figure 37:	Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie sol-gel d'oxyde 20	43
Figure 38:	Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie sol-gel d'oxyde 21	43
Figure 39:	Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie co-précipitation d'oxyde 30	44
Figure 40 :	Comparaison entre les diffractogrammes des oxydes 3 et 11	48
Figure 41 :	Comparaison entre les diffractogrammes des oxydes 4,5, 20 ,21 et 30	49
Figure 42 :	Comparaison entre les diffractogrammes des oxydes 4 ,20 et 21.	50
Figure 43 :	Comparaison entre les diffractogrammes des oxydes 5 et 30	51
Figure 44 :	Courbe de type Mott-Schottky relative au matériau $ZnLa_2CuO_4$ dans une solution de KCl 0.1M	52

Liste d'abréviation :

Numéro d'oxyde	la nature d'oxyde
2	Co-prec-Cl-Cu-La-600
3	Co-prec-Cl-Zn-600
4	Co-prec-Cl-ZnCuLa-600
5	Co-prec-Cl-Zn (masse)-Cu-La-600
10	sol-gel-Zn-600
11	sol-gel-Zn-900
12	sol-gel-La-Cu-900
13	sol-gel-La-Cu-600
16	sol-gel-0,2ZnO(600)-La-Cu-600
17	sol-gel-Zn-Cu-La-600
18	sol-gel-0,2ZnO(900)-La-Cu-600
19	sol-gel-0,2ZnO(600)-La-Cu-900
20	sol-gel-0,2ZnO-La-Cu-900
21	sol-gel-Zn-Cu-La-900
24	Co-prec-Cl-Zn-900
26	Co-prec-Cl-Zn(masse)-Cu-La-900
27	Co-prec-NO ₃ -Zn-600
28	Co-prec-NO ₃ -Zn(masse)-Cu-La(ACAC)-600
29	Co-prec-NO ₃ -Zn-900
30	Co-prec-NO ₃ -Zn(masse)-Cu-La(ACAC)-900

SOMMAIRE

I.	Introduction générale.....	01
II.	Méthodologie expérimentale.....	03
	II.1 Méthodes de synthèse.....	03
	II.1.1 Synthèse par voie Co-précipitation.....	03
	II.1.2 Synthèse par voie sol-gel.....	03
	II.2 Matériels utilisés.....	03
	II.3 produits utilisés.....	04
	II.4 Protocole expérimental.....	04
	II.4.1 Introduction.....	04
	II.4.2 Synthèses effectuées pour la synthèse des trois systèmes.	04
	A- Synthèse par voie co-précipitation.....	04
	B- Synthèse par voie sol-gel.....	09
	II.5 Méthodes de caractérisation.....	14
	II.5.1. Spectroscopie infrarouge FTIR.....	14
	II.5.2. La spectroscopie UV-Visible	14
	II.5.3. Essai électrochimique.....	14
	II.5.4. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX).....	15
III.	Résultats et discussion.....	16
	III.1. Les résultats d'analyse FTIR.....	16
	III.1.1. Interprétation des spectres IR.....	16
	A – Cas de système Zn	16
	B - Cas de système La-Cu.....	17
	C - Cas de système Zn-La-Cu.....	18
	III.1.2. Discussion.....	19
	III.2. Les résultats de photo-catalyse.....	20
	III.2.1. Le choix du la lampe.....	20
	III.2.2. Choix d'oxyde (catalyseur).....	20
	III.2.3. Discussion.....	30
	A- Cas de colorant BM (Bleu de méthylène).....	30
	B- Cas de colorant MOR (Orange de méthyle).....	31
	C- Cas de colorant FN (Fuchsine diamante).....	32

D- Cas de colorant VM (oxalate de vert de malachite).....	32
III.2.4. Le mécanisme de dégradation des colorants.....	37
III.3. Les résultats d'analyse DRX.....	39
III.3.1. Résultats obtenus pour le système 1(l'oxyde de Zn « ZnO »).....	39
III.3.2. Résultats obtenus pour le système 1(l'oxyde de La-Cu-O « La ₂ Cu O ₄ »).....	41
III.3.3. Résultats obtenus pour le système 1 (l'oxyde de Zn-La-Cu-O « ZnO-La ₂ Cu O ₄ »).....	42
III.3.4. Calcul de la taille des particules.....	45
III.3.5. Comparaison entre les diffractogrammes.....	48
A- Cas de système 1(l'oxyde de Zn « ZnO »).....	48
B- Cas de système 3 (l'oxyde de Zn-La-Cu-O « ZnO-La ₂ Cu O ₄ »)....	49
III.4. Les résultats d'essai électrochimique.....	52
IV. Conclusion générale.....	53
Les perspectives.....	55

Introduction générale

I- Introduction générale

La chimie des matériaux est devenue une branche à part pluridisciplinaire qui s'intéresse à l'élaboration et à l'étude des propriétés chimiques, physiques et mécaniques de différents type de matériaux : polymères, céramiques, métalliques (alliages) et oxydes métalliques.

Plusieurs familles d'oxyde métalliques ont été largement étudiés et utilisés dans différents domaines allant de la catalyse jusqu'à leur introduction dans la technologie de pointe. L'élaboration de ces oxydes par différentes techniques et méthodes a connu un grand essor au cours des dernières années. Ces techniques sont très variées allant des plus simples telles que la chimie douce, la co-précipitation et la préparation en phase solide vers les plus compliquées telles que la synthèse hydrothermale, la méthode sol-gel et les techniques électrochimiques. Le choix de la méthode utilisée dépend de la propriété recherchée et de son domaine d'application.

Les familles des oxydes métalliques les plus réponsus sont : les oxydes de type MO, les Spinelle, les pérovskites, les chalcogénure. Leurs propriétés dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse.

Les métaux oxydes, tels que ZnO, CuO, SiO₂ et TiO₂ sont des matériaux prometteurs, principalement pour l'énergie et application environnementale [1]. De plus, l'oxyde de zinc (ZnO) a été largement développé comme nano laser, transistor, capteur et photo-catalyseur [2]. Différentes méthodes ont été signalées pour synthétiser ZnO, comme la co-précipitation, la méthode sol-gel et la technique hydrothermale [3].

Les propriétés de l'oxyde de zinc ZnO présente une efficacité photo-catalytique élevée, une excellente absorption dans la région Ultraviolette. Cependant, son application dans le domaine du visible est limitée en raison de son énergie de gap assez large environ 3,30 eV [2-4]. Le dopage avec d'autres métaux ou d'autres oxydes est une voie efficace pour améliorer son activité photo-catalytique. En effet, plusieurs travaux ont lié la faible valeur de l'énergie de gap à la forte activité photo-catalytique pour l'oxyde ZnO dopés [5]. De plus, des recherches sur la combinaison du ZnO avec des oxydes de métaux de type Pérovskite (BiFeO₃ / ZnO, NaTaO₃ / ZnO, et BaTiO₃ /ZnO) ont montré qu'ils possèdent une activité photo-catalytique pour l'élimination des polluants organiques sous la lumière visible [6-7].

Les travaux de Yoki Yulizar et all ont montré que la combinaison d'un oxyde type pérovskite, à l'échelle nanométrique, l'oxyde de lanthane et de cuivre La₂CuO₄ avec le ZnO,

peut générer des propriétés photo-catalytiques dans le domaine visible [3-8]. Ce type de combinaison a été appliqué à la dégradation d'un colorant organique. La structure cristalline de La_2CuO_4 (A_2BO_4) est déterminée elle est de forme orthorhombique de type K_2NiF_4 [9]. Les nanoparticules La_2CuO_4 absorbent la lumière visible avec une valeur d'énergie de gap d'environ 1,24-2,80 eV [3]. Le système oxyde de zinc - La_2CuO_4 été préparé par la méthode sol-gel en utilisant un extrait d'une plante [3] et par co-précipitation en variant le pourcentage du cuivre [10].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des trois systèmes : ZnO , La_2CuO_4 et $\text{ZnO-La}_2\text{CuO}_4$ avec les deux méthodes sol-gel en utilisant la glycine et l'éthylène glycol comme complexant et par co-précipitation en utilisant le carbonate de sodium comme agent précipitant.

La manuscrit est divisé en deux parties. La première partie est une description des différentes méthodes de synthèses et de caractérisations utilisées pour l'élaboration de nos matériaux (l'analyse FTIR, UV-Visible, DRX et un essai électrochimique). La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour l'étude de la photo dégradation de quatre colorants.

La deuxième partie est consacrée à l'interprétation et discussion des résultats obtenus pour chaque type d'analyse. Une étude comparative est présentée.

A la fin de ce modeste travail nous présenterons une conclusion ainsi que des perspectives seront formulées.

Méthodologie expérimentale

II- Méthodologie expérimentale

II.1 Méthodes de synthèse :

Nous résumons dans ce qui suit les deux méthodes utilisées pour la synthèse des oxydes dans ce travail :

II.1.1 Synthèse par voie Co-précipitation

La co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M'. Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. La chaleur active la co-précipitation et le pH du milieu réactionnel une grande importance pour la majorité des réactions de co-précipitation puisqu'il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité [11].

II.1.2 Synthèse par voie sol-gel

La méthode sol-gel consiste à solubiliser puis transformer cette dernière en gel qui est colloïdale ou polymérique. Elle utilise des précurseurs plus ou moins coûteux. Une étape de calcination sera toujours nécessaire afin d'obtenir un matériau cristallisé [12].

II.2 Matériels utilisés

Nous avons utilisé le matériel suivant : l'étuve de la marque Nabertherm , four tubulaire Nabertherm, bain sonore (ULTRASONS), centrifugeuse, balance électrique, plaque chauffante.

II.3 Produits utilisés :

Chlorure de Zinc ($ZnCl_2$), chlorure de cuivre ($CuCl_2$), chlorure de lanthane ($LaCl_3 \cdot 7H_2O$), Glycine ($C_2H_9NO_2$), l'éthylène glycol ($C_2H_6O_2$), carbonate de sodium (Na_2CO_3) , nitrate de cuivre ($Cu(NO_3)_2$) , nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$) , lanthane (III) acétylacétonate hydraté « ACAC » ($C_{15}H_{21}LaO_6 \cdot x H_2O$) , acide acétique ($C_2H_4O_2$), l'eau distillée , les colorants : bleu de méthylène, orange de méthyl, oxalate de vert de malachite, fuchsine diamante. Elles proviennent de chez Sigma Aldrich.

II.4 Protocole expérimental

II.4.1 Introduction

Rappelons que l'objectif fixé dès le départ est l'élaboration d'oxyde par différentes techniques. Les systèmes choisis sont :

- Système 1 : l'oxyde de Zn « ZnO »
- Système 2 : l'oxyde de La- Cu « La₂CuO₄ »
- Système 3 : l'oxyde de Zn- La- Cu « ZnO- La₂CuO₄ »

II.4.2 Synthèses effectuées pour la synthèse de trois systèmes :

A- Synthèse par voie co-précipitation :

- Les organigrammes des figures suivantes regroupent les étapes utilisées pour la synthèse de [8] :

- Système 1 : l'oxyde de Zn « ZnO »

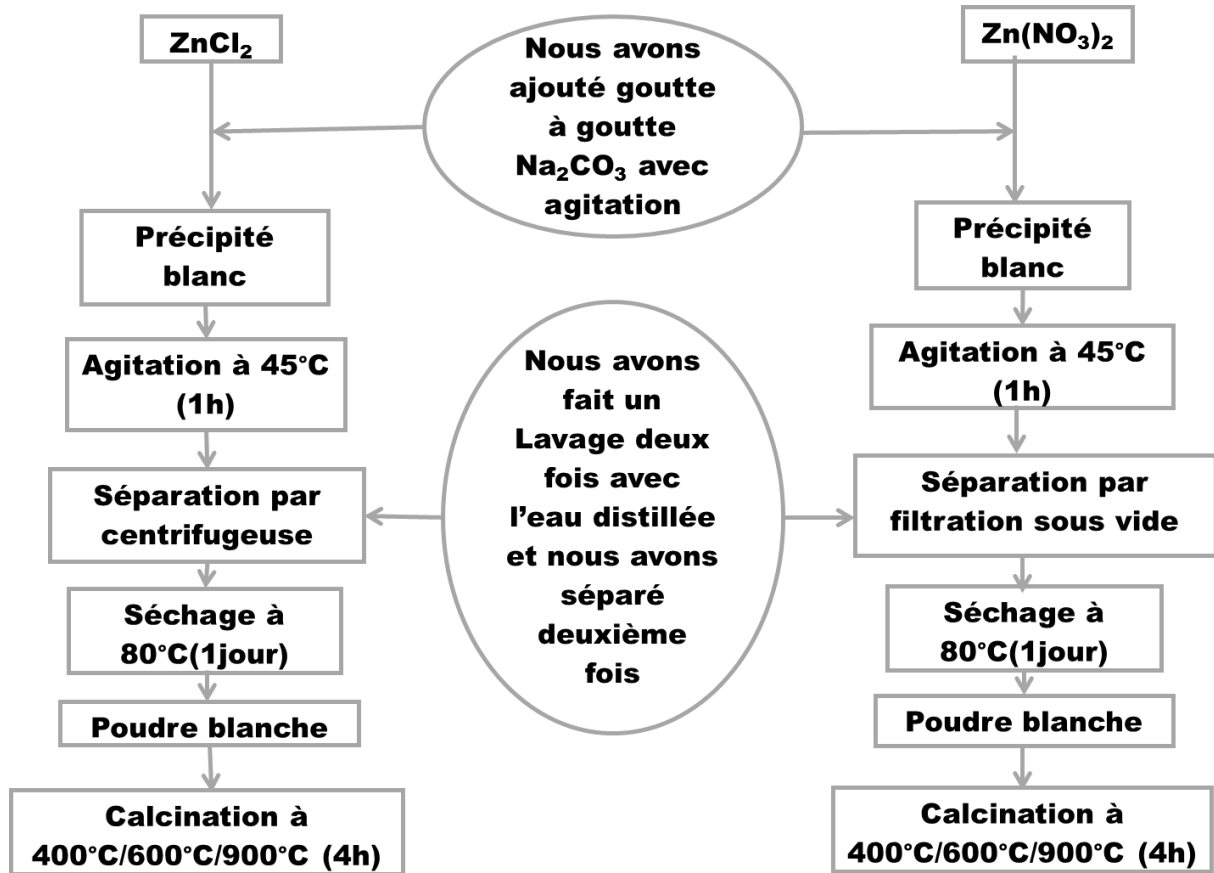


Figure 1 : Protocole de synthèse par voie co-précipitation pour le système « Zn »

Tableau 10 : Quantités des réactifs utilisées pour le système « Zn »

Réactifs	Nombre de mole (mol)	Volume (ml)
ZnCl ₂	25.10 ⁻³	100
Zn(NO ₃) ₂	12.5.10 ⁻³	50
Na ₂ CO ₃	25.10 ⁻³	25

- Système 2 : l'oxyde de La- Cu « La_2CuO_4 »

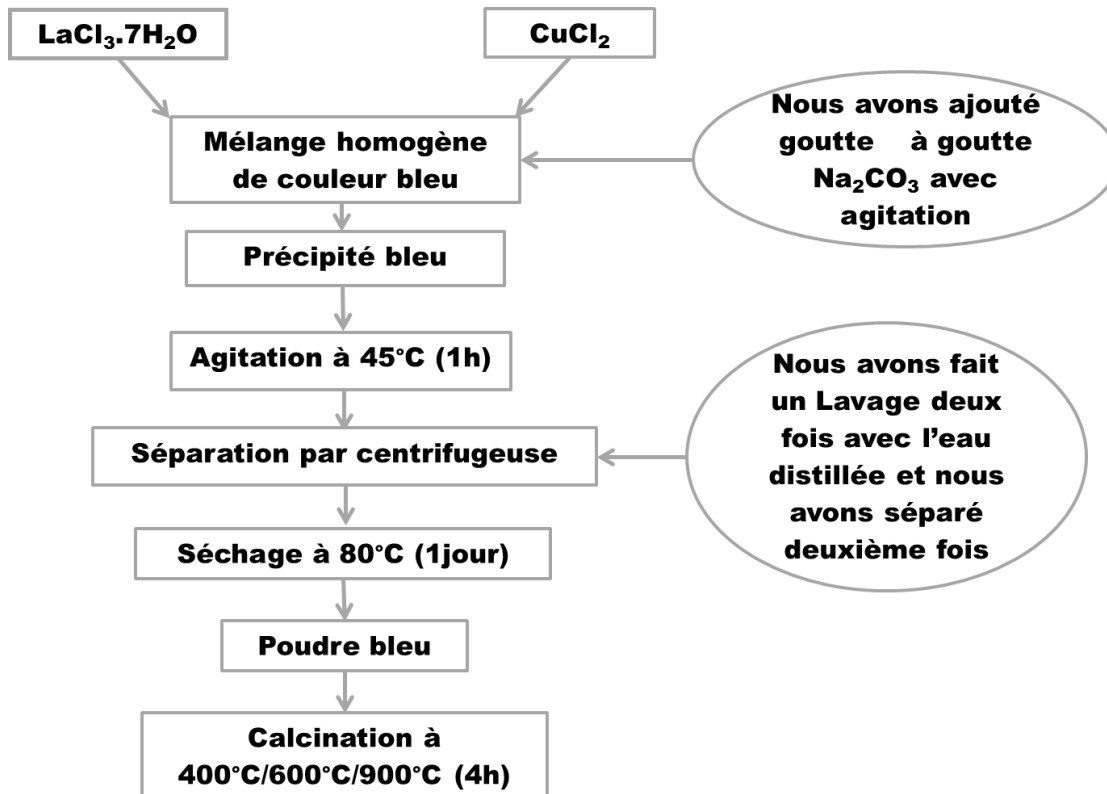


Figure 2 : Protocole de synthèse par voie co-précipitation pour le système « La-Cu »

Tableau 11 : Quantités des réactifs utilisées pour le système «La-Cu»

Réactifs	Nombre de moles (mol)	Volume (ml)
CuCl_2	$12.5 \cdot 10^{-3}$	50
$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$12.5 \cdot 10^{-3}$	50
Na_2CO_3	$25 \cdot 10^{-3}$	25

- Système 3 : l'oxyde de Zn- La- Cu « ZnO- La₂CuO₄ »

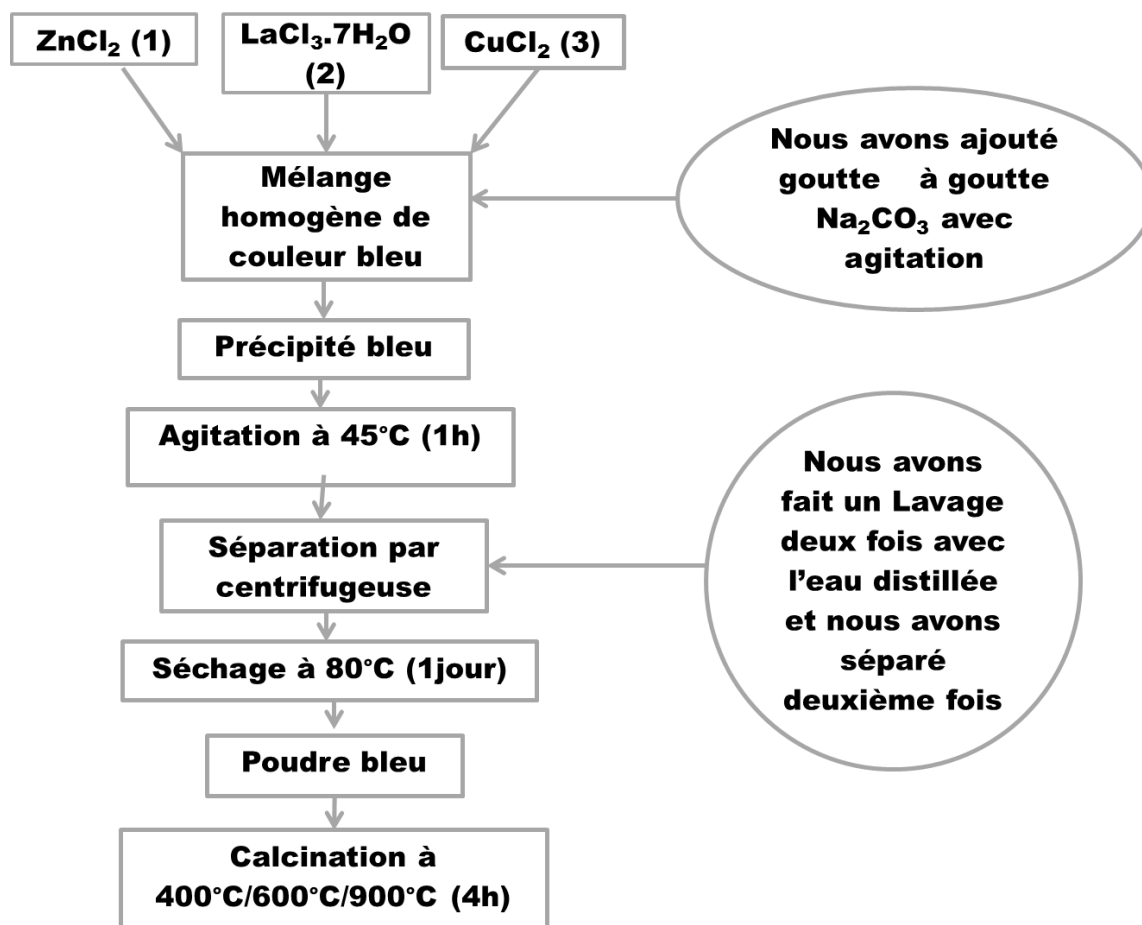


Figure 3 : Protocole de synthèse par voie co-précipitation pour le système « Zn-La-Cu » avec les réactifs sous forme liquide

Tableau 12 : Quantités des réactifs utilisées pour le système «Zn-La-Cu»

Réactifs	Nombre de moles (mol)	Volume (ml)
CuCl ₂	$12.5 \cdot 10^{-3}$	50
LaCl ₃ .7H ₂ O	$12.5 \cdot 10^{-3}$	50
Na ₂ CO ₃	$25 \cdot 10^{-3}$	25
ZnCl ₂	$12.5 \cdot 10^{-3}$	50

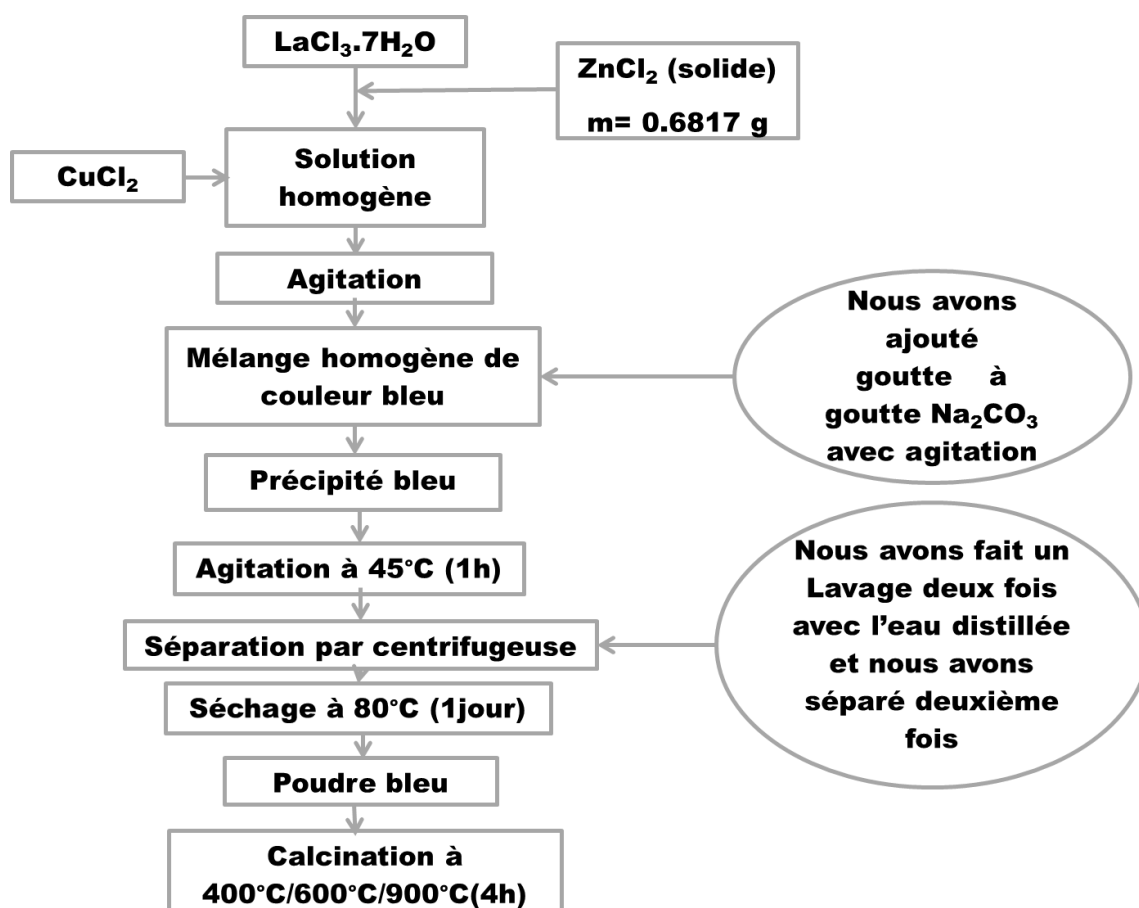


Figure 4 : Protocole de synthèse par voie co-précipitation pour le système « Zn-La-Cu » avec ZnCl_2 sous forme solide

Tableau 13 : Quantités des réactifs utilisées pour le système « Zn-La-Cu »

Réactifs	Nombre de moles (mol)	Volume (ml)
CuCl_2	$12.5 \cdot 10^{-3}$	50
$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$12.5 \cdot 10^{-3}$	50
Na_2CO_3	$25 \cdot 10^{-3}$	25
ZnCl_2	$5.00146 \cdot 10^{-3}$	

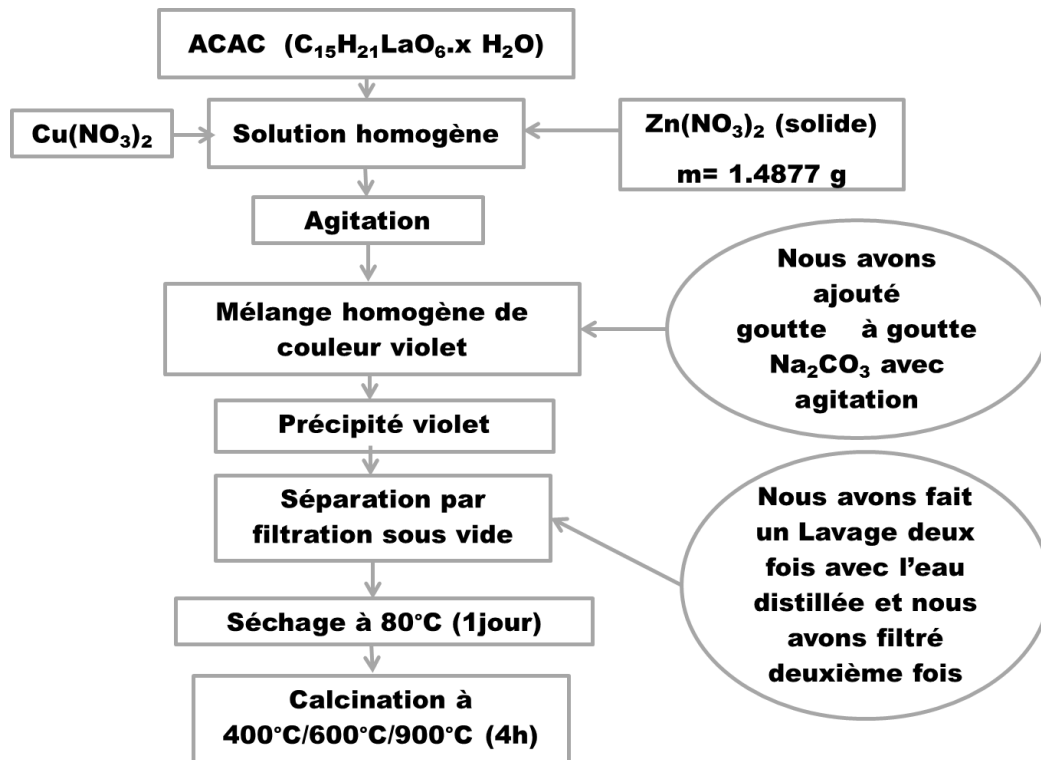


Figure 5 : Protocole de synthèse par voie co-précipitation pour le système « Zn-La-Cu » avec la source de réactifs est le nitrate et $Zn(NO_3)_2$ sous forme solide

Tableau 14 : Quantités des réactifs utilisées pour le système « Zn-La-Cu »

Réactifs	Nombre de moles (mol)	Volume (ml)
$Cu(NO_3)_2$	$25 \cdot 10^{-3}$	50
ACAC	$5 \cdot 10^{-3}$	50
Na_2CO_3	0.1	100
$Zn(NO_3)_2$	$5.0012 \cdot 10^{-3}$	

Remarque : l'ACAC dissout dans 50 ml d'acide acétique (l'ACAC est soluble dans l'acide acétique)

B- Synthèse par voie sol-gel :

- L'organigramme de la figure suivante regroupe les étapes utilisées pour la synthèse de [3]:

- Système 1 : l'oxyde de Zn « ZnO »

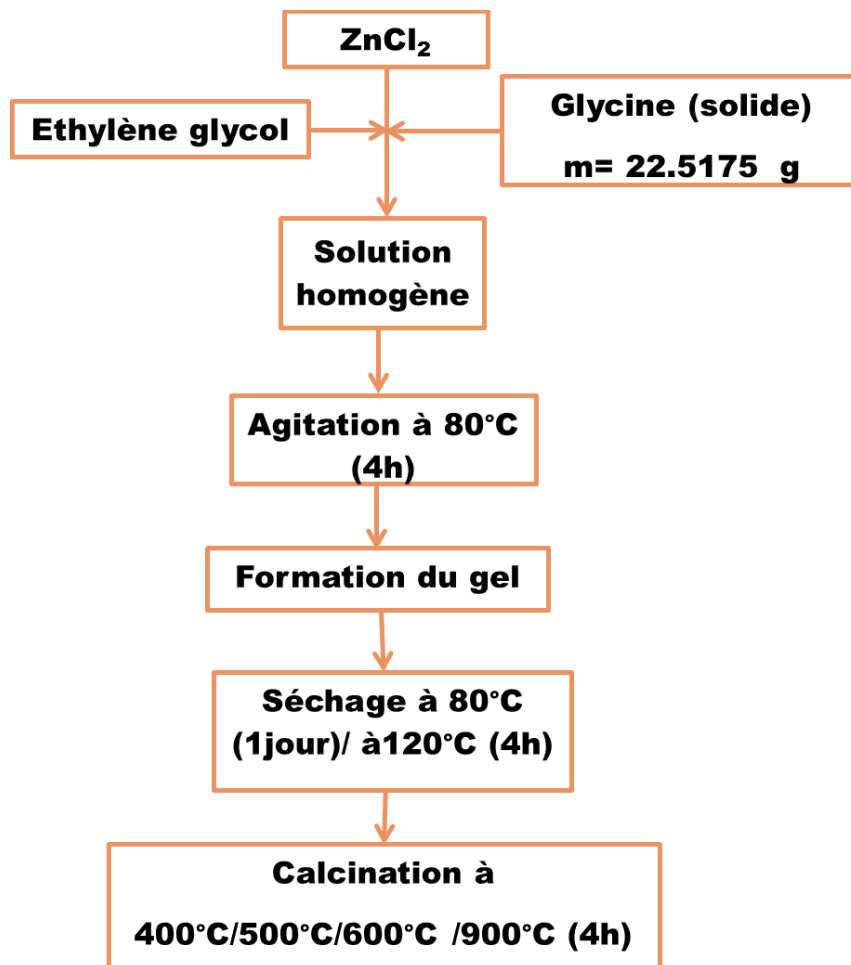


Figure 6 : Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le système « Zn »

Tableau 15 : Quantités des réactifs utilisées pour le système « Zn »

Réactifs	Nombre de moles (mol)	Volume (ml)
ZnCl ₂	0.2	200
Glycine	0.6	
Ethylène glycol	0.4	11.5

- Système 2 : l'oxyde de La- Cu « La_2CuO_4 »

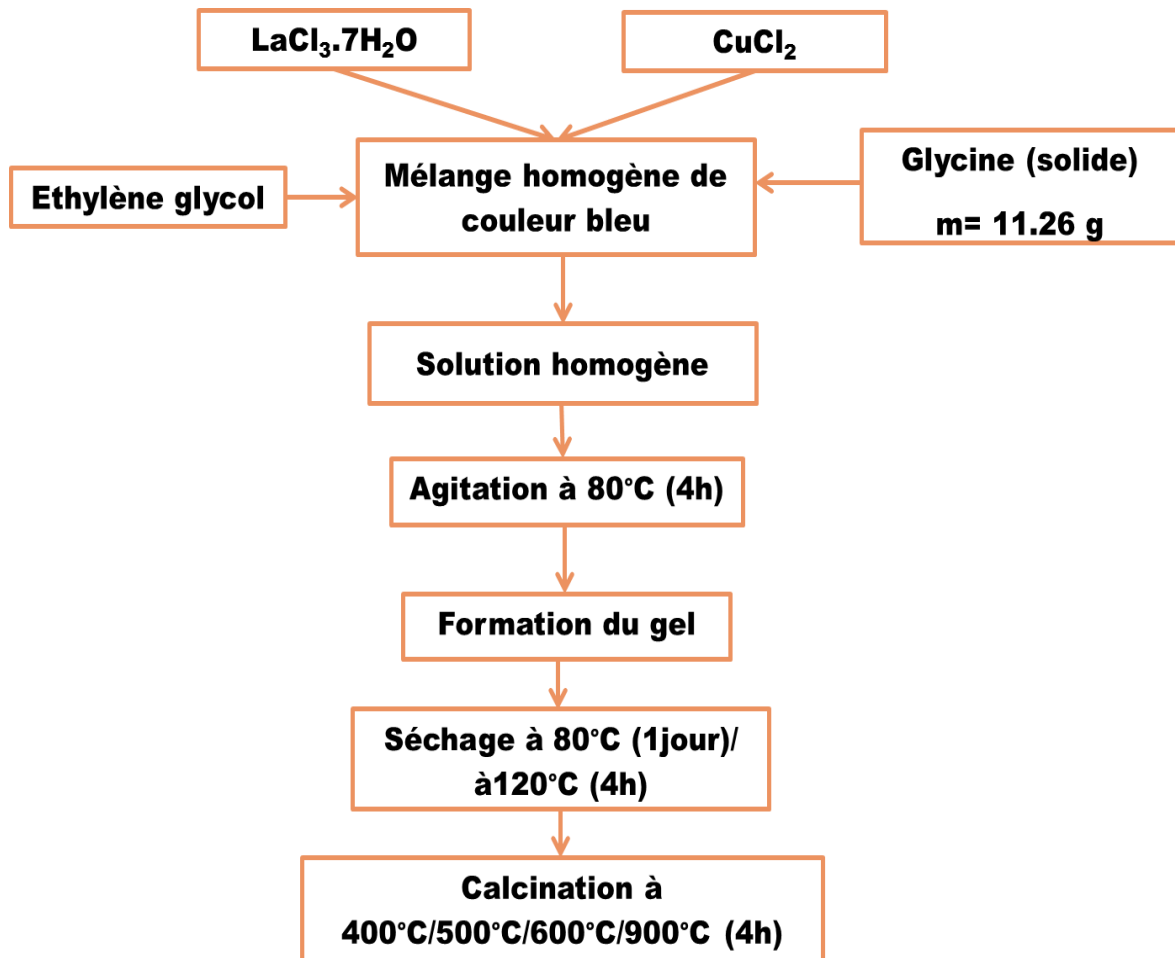


Figure 7 : Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le système « La-Cu »

Tableau 16 : Quantités des réactifs utilisées pour le système «La-Cu»

Réactifs	Nombre de moles (mol)	Volume (ml)
CuCl_2	0.05	100
$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.1	200
Glycine	0.15	
Ethylène glycol	0.15	8.5

- Système 3 : l'oxyde de Zn- La- Cu « ZnO- La₂CuO₄ »

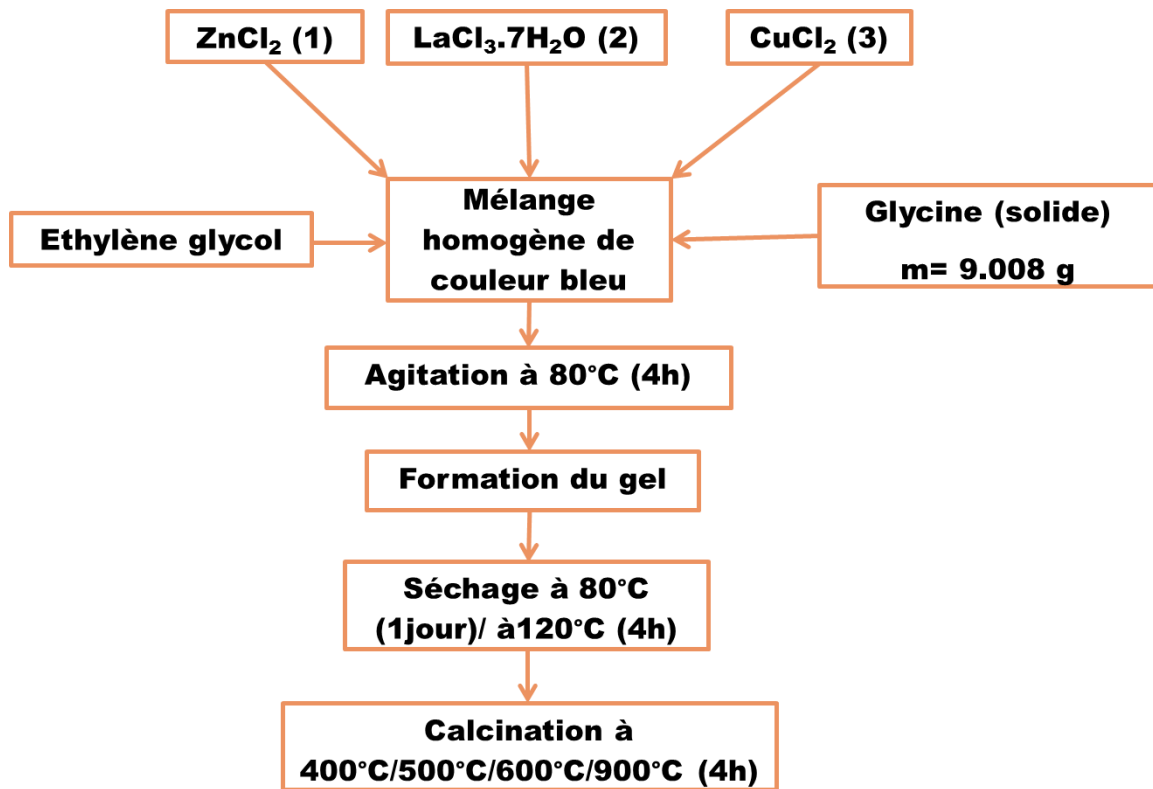


Figure 8 : Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le système «Zn- La-Cu»

Tableau 17 : Quantités des réactifs utilisées pour le système «Zn-La-Cu»

Réactifs	Nombre de moles (mol)	Volume (ml)
CuCl ₂	10. 10 ⁻³	50
LaCl ₃ .7H ₂ O	20. 10 ⁻³	100
ZnCl ₂	40. 10 ⁻³	100
Glycine	120. 10 ⁻³	
Ethylène glycol	80. 10 ⁻³	4.6

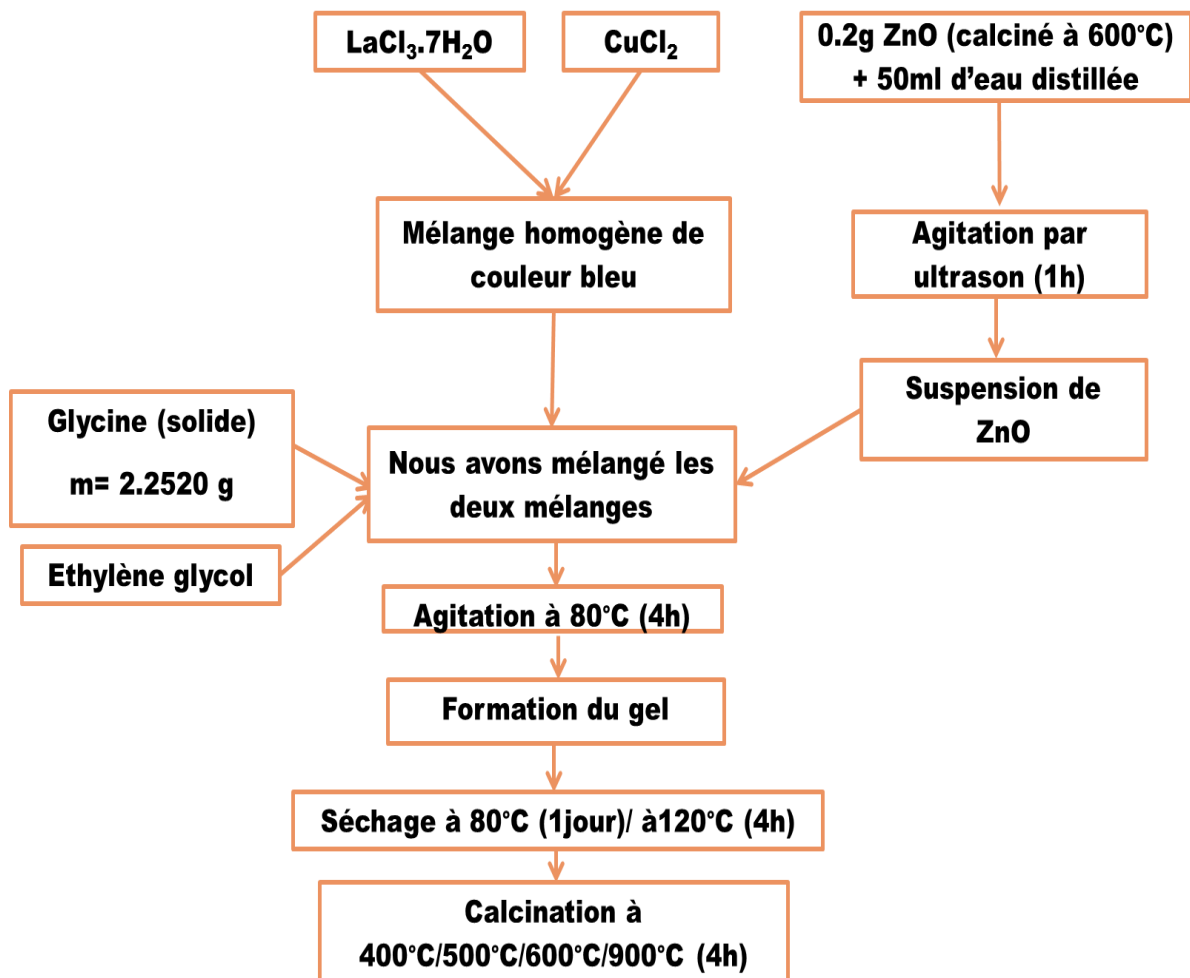


Figure 9: Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le système «Zn- La-Cu» avec l'utilisation de 0.2g d'oxyde de Zn synthétisé calciné à 600°C

Tableau 18 : Quantités des réactifs utilisées pour le système «Zn-La-Cu»

Réactifs	Nombre de moles	Volume (ml)
CuCl ₂	5. 10 ⁻³	50
LaCl ₃ .7H ₂ O	10. 10 ⁻³	100
Glycine	30. 10 ⁻³	
Ethylène glycol	30. 10 ⁻³	1.7

- Nous avons utilisé le même protocole expérimental avec l'utilisation de 0.2g d'oxyde de Zn « ZnO » calciné à 900°C.

II.5. Méthodes de caractérisation :

II.5.1. Spectroscopie infrarouge FTIR :

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse qualitative des fonctions chimiques présentes dans le matériau [13]. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre FT-IR...Jasco 4200.

II.5.2. La spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-Visible est basée sur l'interaction entre une onde électromagnétique dans les domaines de l'ultraviolet et le visible et les molécules. Des transitions électroniques des électrons des liaisons π et des doublets non liants sont observées [13].

La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UVILINE 9400 dans la plage de longueur d'ondes 300-900 nm.

II.5.3. Essai électrochimique :

- **Semi-conducteurs extrinsèques :** Ce sont des semi-conducteurs intrinsèques dopés avec des atomes d'impuretés convenablement choisies. Quand le taux de dopage par des impuretés dans la structure cristalline est assez important, la conductivité augmente. On distingue deux types de Semi-conducteurs extrinsèques :
 - ✓ **Type n :** Un semi-conducteur extrinsèque de type n contient des impuretés ou des défauts structuraux de type donneur créant un niveau d'énergie situé juste au-dessus de la bande de valence. Dans ce type de semi-conducteurs la densité d'électrons (n) dans la bande de conduction est plus élevée que la densité de trous (p) dans la bande de valence [14].
 - ✓ **Type p :** Un semi-conducteur extrinsèque de type p contient des impuretés ou des défauts structuraux de type accepteur créant un niveau d'énergie situé juste au-dessus de la bande de valence. Dans ce type de semi-conducteurs la densité d'électrons (p) dans la bande de valence est plus élevée que la densité de trous (p) dans la bande de conduction [14].

Les mesures des propriétés électrochimiques ont été effectuées en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes : électrode de travail (constituée de notre semi-conducteur), une contre électrode en Platine (Pt) et une électrode de référence en calomel (ECS). Les trois électrodes sont immergées dans une solution de KCl (0.1M). Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par un Potentiostat PGP 402.

Pour la préparation de l'électrode nous avons formé une pastille d'oxyde 4, puis on le met dans le four pendant 3 jours à 80°C. Nous avons enrobé la pastille avec une résine connecté à une file électrique après séchage nous avons utilisé l'électrode sans polissage.

II.5.4. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX. Un faisceau incident de rayon X tombe sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées. Les raies intenses peuvent devenir diffusées et mal résolues avec l'augmentation du désordre structural. Les composés synthétisés peuvent comporter des défauts cristallins ou plusieurs phases et donner des diagrammes de diffraction bien ou mal résolus. La condition de diffraction vérifie la loi de Bragg. Par cette loi, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique [15].

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées.

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta}$$

D_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å.

K : Constante égale à 0,9 ;

b : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

θ : Angle de Bragg en radian ;

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å [6]

Résultats et discussion

III. Résultats et discussion :

III.1. Les résultats d'analyse FTIR :

III.1.1. Interprétation des spectres IR :

L'étude FTIR a été menée pour identifier le groupe fonctionnel dans plus de détails. Nous avons remarqué que tous les spectres IR sont identiques pour chaque système quel que soit la méthode utilisée pour synthétiser l'oxyde, comme décrit dans les figures ci-dessous :

A - Cas de système Zn :

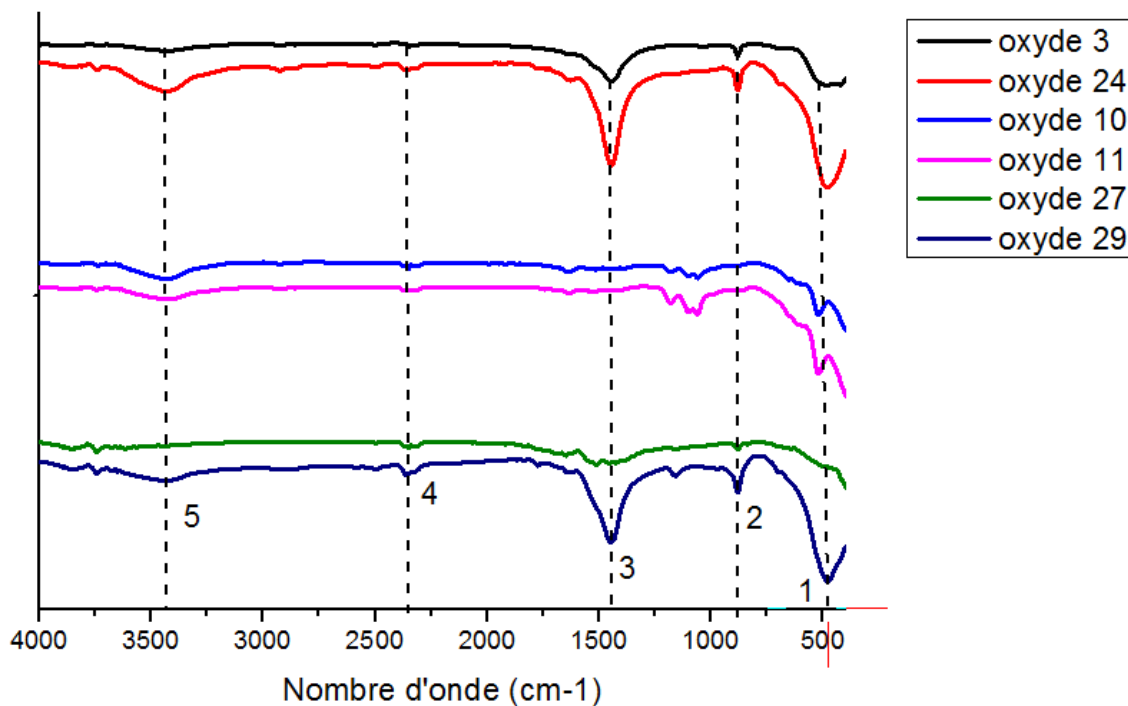


Figure 10: Les spectres IR pour les oxydes synthétisés de système Zn.

Nous avons remarqué 6 bandes d'absorptions pour le système Zn, pour tous les oxydes synthétisés par les deux méthodes (co-précipitation et sol-gel) tel que : les bandes (1) et (2) à 483.08 cm^{-1} et à 879.38 cm^{-1} respectivement ont été attribués à la vibration d'étirement de Zn-O[10], la bande (4) à 2337.33 cm^{-1} a été attribuée à la vibration d'étirement symétrique et asymétrique et vibration d'étirement C-O qui peut être de CO_2 , et les bandes (5) et (3) à 3423.99 cm^{-1} , 1435.33 cm^{-1} correspondent à la vibration d'étirement (-OH).

B - Cas de système La-Cu :

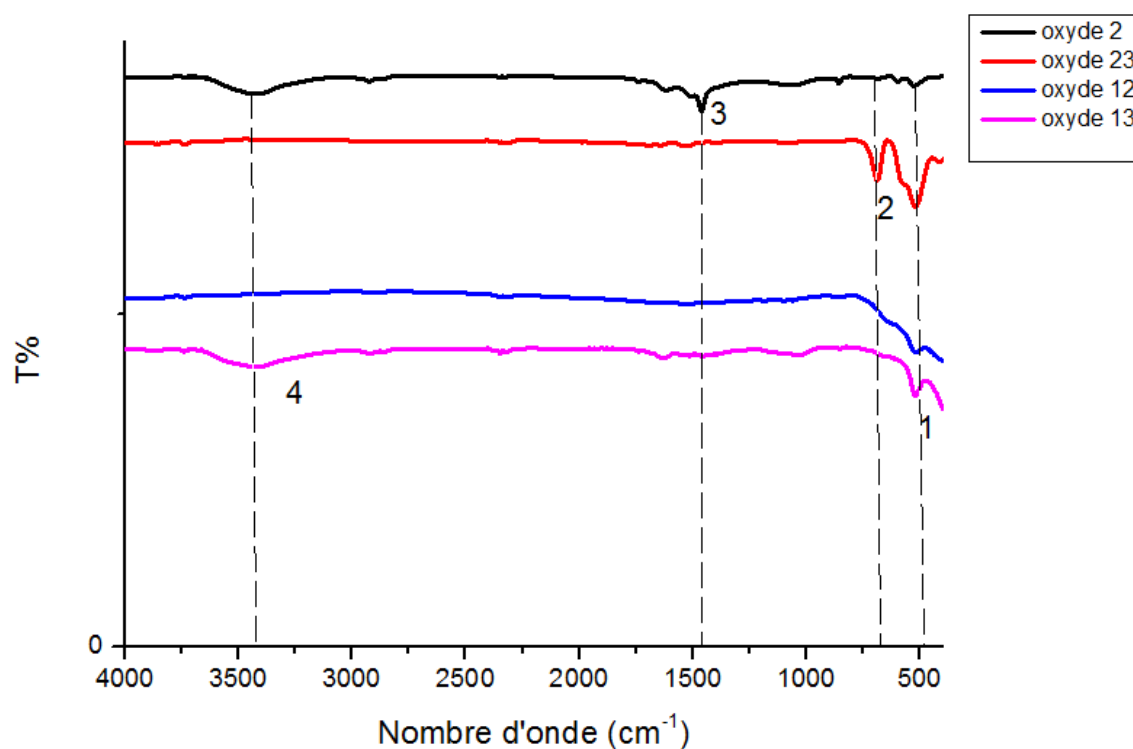


Figure 11 : Les spectres IR pour les oxydes synthétisés de système La-Cu.

Nous avons remarqué 4 bandes d'absorptions pour le système La-Cu pour tous les oxydes synthétisés par les deux méthodes (co-précipitation et sol-gel) tel que : la bande (1) à 525.50 cm^{-1} , a été attribué au mode de vibration d'étirement de La-O-Cu de la structure orthorhombique de type Perovskite La_2CuO_4 [3], la bande (2) à 691.35 cm^{-1} correspond au mode d'étirement des liaisons métal-oxygène (M-O) [3], la bande (3) à 1462.74 cm^{-1} , et la bande (4) à 3430.74 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement (-OH) des molécules d'eau.

C - Cas de système Zn-La-Cu :

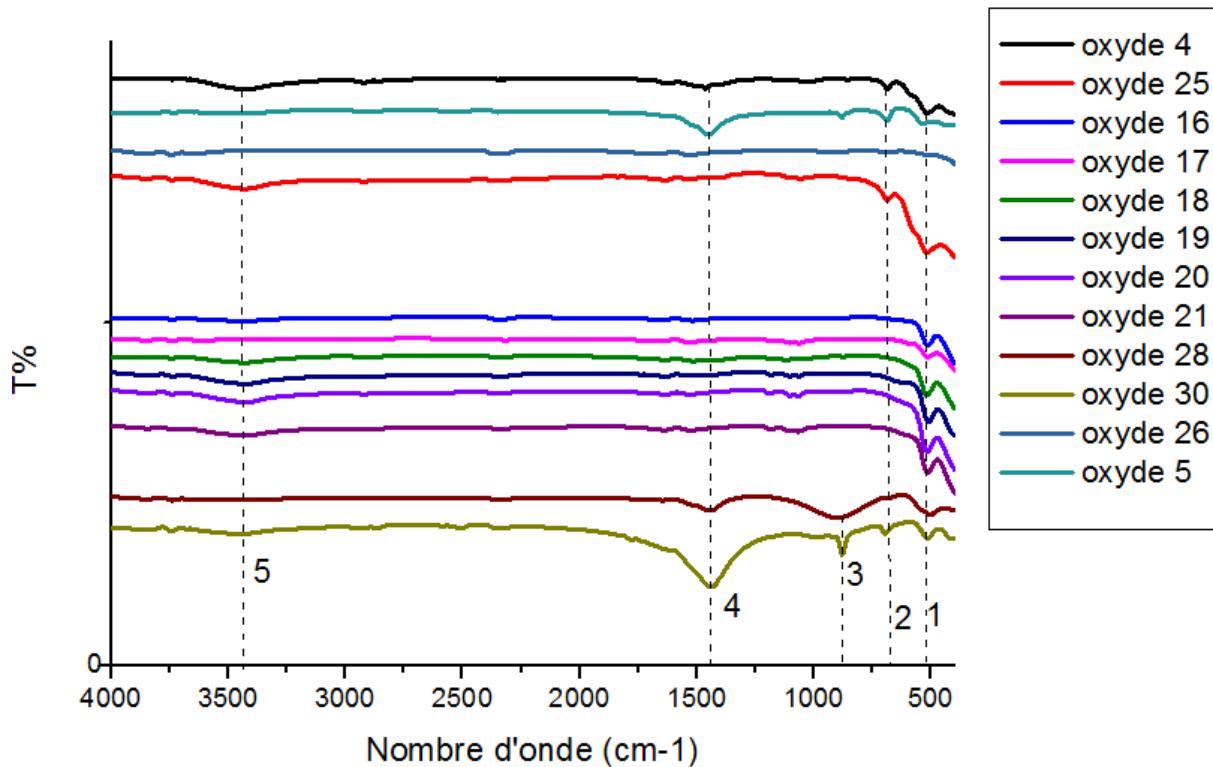


Figure 12 : Les spectres IR pour les oxydes synthétisés de système Zn-La-Cu.

Nous avons remarqué 5 bandes d'absorptions pour le système Zn-La-Cu, pour tous les oxydes synthétisés par les deux méthodes (co-précipitation et sol-gel) tel que : la bande (1) à 520.66 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement de la liaison Zn-O et Cu-O [3], la bande (2) à 701.21 cm^{-1} correspond à la vibration de Zn /La -O-Cu [10], la bande (3) à 873.59 cm^{-1} a été attribué à la vibration d'étirement de Zn-O [10], et les bandes (4) et (5) à 1441.52 cm^{-1} et à 3443.27 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement (-OH).

III.1.2. Discussion :

Les oxydes synthétisés ont été soumis à l'analyse FTIR, pour détecter les différents groupes fonctionnels caractéristiques associés.

D'après les résultats obtenus des pics caractéristiques des groupes fonctionnels présents dans les spectres des oxydes synthétisés et par une comparaison d'étude bibliographique nous pouvons dire que nous avons synthétisé l'oxyde de Zn, l'oxyde de La-Cu et l'oxyde de Zn-La-Cu, par les deux méthodes parce que :

- Pour la première méthode (co-précipitation) : nous pouvons confirmer que pour les trois systèmes les trois produits obtenus ont été bien calciné, c'est-à-dire l'élimination des impuretés et des composés secondaires comme les carbonates et les chlorures.

Nous avons fait plusieurs lavages par l'eau distillée des oxydes 3(oxyde de Zn calciné à 600°C), 4(oxyde de La-Cu calciné à 600°C) et 5(oxyde de Zn-La-Cu calciné à 600°C) pour éliminer les chlorures. Un test du nitrate d'argent est réalisé après chaque lavage. Par la suite, nous avons fait une calcination de ces oxydes (3,4 et5) à une température égale à 900°C pendant 4 heures. Les oxydes obtenus sont nommés : l'oxyde 24 (c'est l'oxyde 3 calciné à 900°C), l'oxyde 25(c'est l'oxyde 4 calciné à 900°C) et l'oxyde 26(c'est l'oxyde 5 calciné à 900°C) plus de ça nous avons synthétisé les oxydes de trois systèmes par changement des précurseurs par le remplacement de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) par le nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$), chlorure de cuivre ($CuCl_2$) par le nitrate de cuivre ($Cu(NO_3)_2$) et chlorure de lanthane ($LaCl_3 \cdot 7H_2O$) par l'ACAC mais nous avons utilisé le même protocole expérimental ; nous avons obtenus l'oxyde 27(l'oxyde de Zn calciné à 600°C), l'oxyde 28 (l'oxyde de Zn-La-Cu calciné à 600°C), l'oxyde 29 (l'oxyde de Zn calciné à 900°C) et l'oxyde 30 (l'oxyde de Zn-La-Cu calciné à 900°C).Nous avons comparé les spectres IR de tous les oxydes synthétisés par cette méthode et nous avons remarqué qu'il n'a y pas une différence entre les pics caractéristiques obtenus et les spectres sont identiques.

- Pour la deuxième méthode de synthèse (sol-gel) : nous avons remarqué que les spectres des oxydes calcinés à 600°C sont identiques avec les spectres des oxydes calcinés à 900°C.

Nous avons aussi fait une analyse FTIR pour l'éthylène glycol, glycine et l'ACAC afin de vérifier l'absence des pics caractéristiques de ces composés. Nous avons remarqué l'absence des pics caractéristiques des composés organiques.

Nous pouvons conclure qu'à partir d'une température supérieure à 500°C les liaisons des composés organiques se décomposent.

Donc la disparition des composés organiques et l'apparition des oxydes à partir d'une température de calcination égale à 600°C.

III.2. Les résultats de photo-catalyse:

La spectroscopie UV-Visible est une méthode de choix pour vérifier l'activité photo-catalytique de nos oxydes synthétisés.

Pour ce faire, nous avons choisi la méthode de dégradation des colorants exposés en présence et en absence de la lumière.

III.2.1. Le choix de la lampe :

Afin d'avoir une source de lumière stable et constante en intensité, nous avons utilisé une lampe du marque (BEETRO « 3000 heures » (42W daylight) AC 170v-240v 50/60Hz).

III.2.2. Choix d'oxyde (catalyseur) :

Nous avons utilisé 20 oxydes synthétisés. Pour ce faire, 5 mg de chaque oxyde est mélangé avec 10 ml de colorant de concentration 14 mg/l dans un tube à essai. L'ensemble est agité dans un bain ultrason pendant 1h 45 min en présence de la lumière et en absence de la lumière (agitation manuelle chaque 15 min). Nous avons utilisé ce protocole expérimental avec les quatre colorants (BM : bleu de méthylène, MOR : orange de méthyle, FN : fuchsine diamante, VM : oxalate de vert de malachite).

L'analyse par spectroscopie UV-visible est réalisée par un spectrophotomètre UV-Visible de marque (UViline 9400). Les spectres sont enregistrés dans l'intervalle de longueur d'onde égale à [300 nm- 900 nm].

Nous avons calculé le pourcentage de dégradation en présence et en absence de la lumière selon les relations suivantes [3] :

$$\text{Pourcentage de dégradation \% en présence de lumière} = \frac{\text{Abs}(\text{colorant} - \text{BLANC}) - \text{Abs}(\text{colorant} - L)}{\text{Abs}(\text{colorant} - \text{BLANC})}$$

$$\text{Pourcentage de dégradation \% en absence de lumière} = \frac{\text{Abs}(\text{colorant} - \text{BLANC}) - \text{Abs}(\text{colorant} - D)}{\text{Abs}(\text{colorant} - \text{BLANC})}$$

Tel que :

- ✓ Abs (colorant – BLANC) : absorbance du colorant seul.
- ✓ Abs (colorant – L) : absorbance du colorant avec le catalyseur en présence de la lumière.
- ✓ Abs (colorant – D) : absorbance du colorant avec le catalyseur en absence de la lumière.

Les spectres obtenus pour chaque colorant ainsi que le pourcentage de dégradation sont regroupés dans les figures et les tableaux suivants :

- **Cas du colorant BM :**

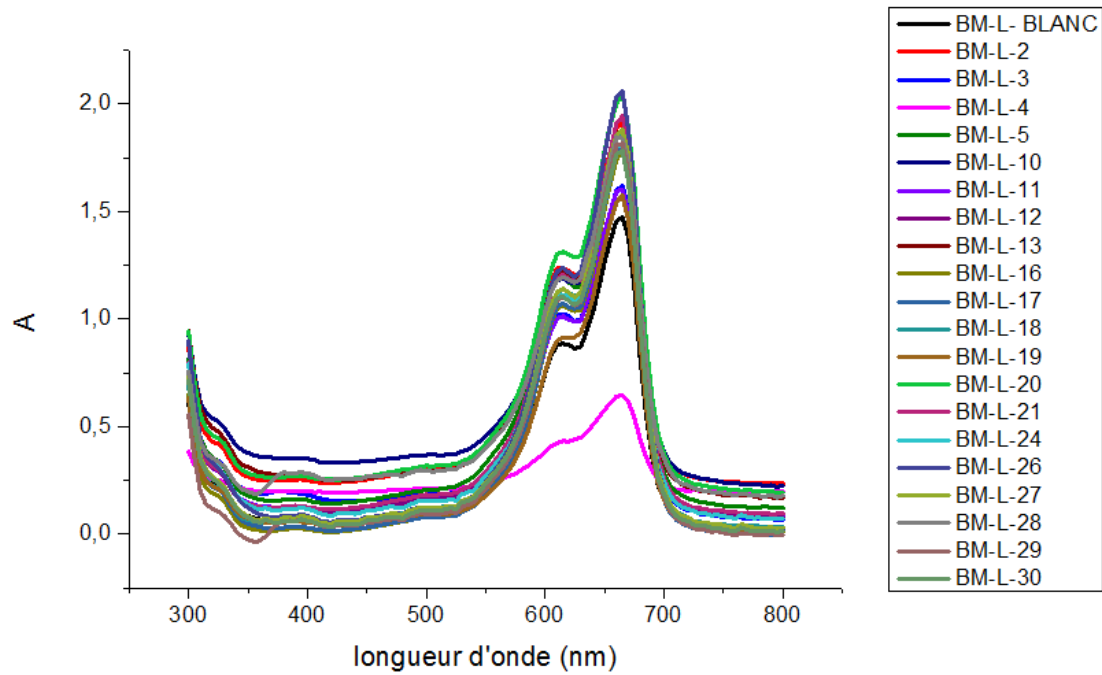


Figure 13 : le spectre d'absorption UV-V du colorant Bleu de Méthylène en présence de la lumière (BM-L)

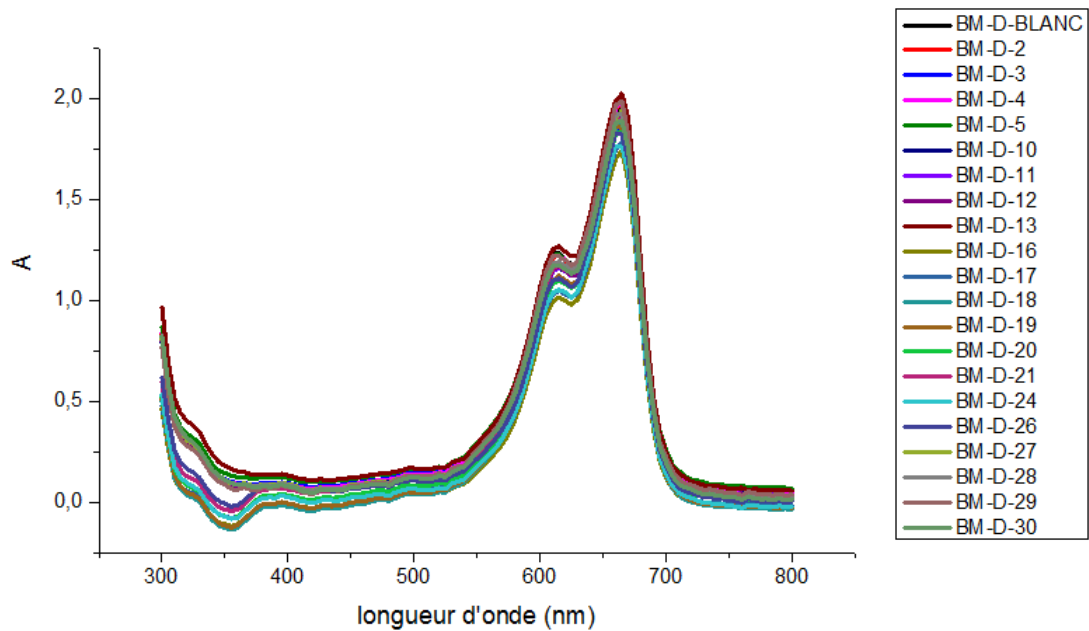


Figure 14 : le spectre d'absorption UV-V du colorant Bleu de Méthylène en absence de la lumière (BM-D)

Tableau 10 : Calcul de pourcentage de dégradation de BM :

N° d'oxyde	Abs (BM-L)	Abs (BM-D)	Abs(BM-BLANC)	pourcentage de dégradation % en absence de la lumière	pourcentage de dégradation % en présence de la lumière	la nature d'oxyde
2	1,911	1,978	1,959	-0,969	2,450	Co-prec-Cl-Cu-La-600
3	1,619	1,871	1,959	4,492	17,355	Co-prec-Cl-Zn-600
4	0,645	1,985	1,959	-1,327	67,075	Co-prec-Cl-Zn-Cu-La-600
5	1,874	1,94	1,959	0,969	4,339	Co-prec-Cl-Zn (masse)-Cu-La-600
10	1,8	1,893	1,959	3,369	8,116	sol-gel-Zn-600
11	1,603	1,912	1,959	2,399	18,172	sol-gel-Zn-900
12	1,782	1,908	1,959	2,603	9,035	sol-gel-La-Cu-900
13	1,882	2,025	1,959	-3,369	3,93	sol-gel-La-Cu-600
16	1,786	1,743	1,959	11,026	8,831	sol-gel-0,2ZnO(600)-La-Cu-600
17	1,805	1,787	1,959	8,7	7,861	sol-gel-Zn-Cu-La-600
18	1,882	1,878	1,959	4,134	3,93	sol-gel-0,2ZnO(900)-La-Cu-600
19	1,575	1,855	1,959	5,308	19,6	sol-gel-0,2ZnO(600)-La-Cu-900
20	2,048	1,834	1,959	6,38	-4,543	sol-gel-0,2ZnO-La-Cu-900
21	1,945	1,903	1,959	2,858	0,714	sol-gel-Zn-Cu-La-900
24	1,818	1,762	1,959	10,056	7,197	Co-prec-Cl-Zn-900
26	2,058	1,824	1,959	6,891	-5,05	Co-prec-Cl-Zn(masse)-Cu-La-900
27	1,882	1,943	1,959	0,816	3,93	Co-prec-NO3-Zn-600
28	1,839	1,923	1,959	1,837	6,125	Co-prec-NO3-Zn(masse)-Cu-La(ACAC)-600
29	1,817	1,988	1,959	-1,48	7,248	Co-prec-NO3-Zn-900
30	1,783	1,891	1,959	3,471	8,984	Co-prec-NO3-Zn(masse)-Cu-La(ACAC)-900

- Cas du colorant MOR :

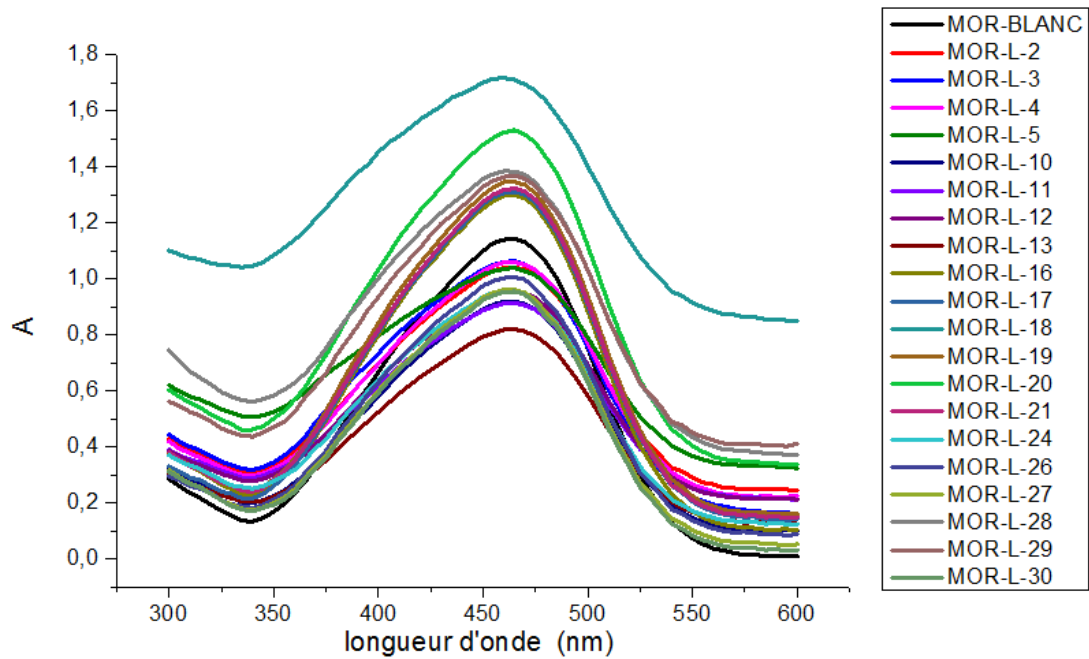


Figure 15 : le spectre d'absorption UV-V du colorant orange de méthyle en présence de la lumière (MOR-L)

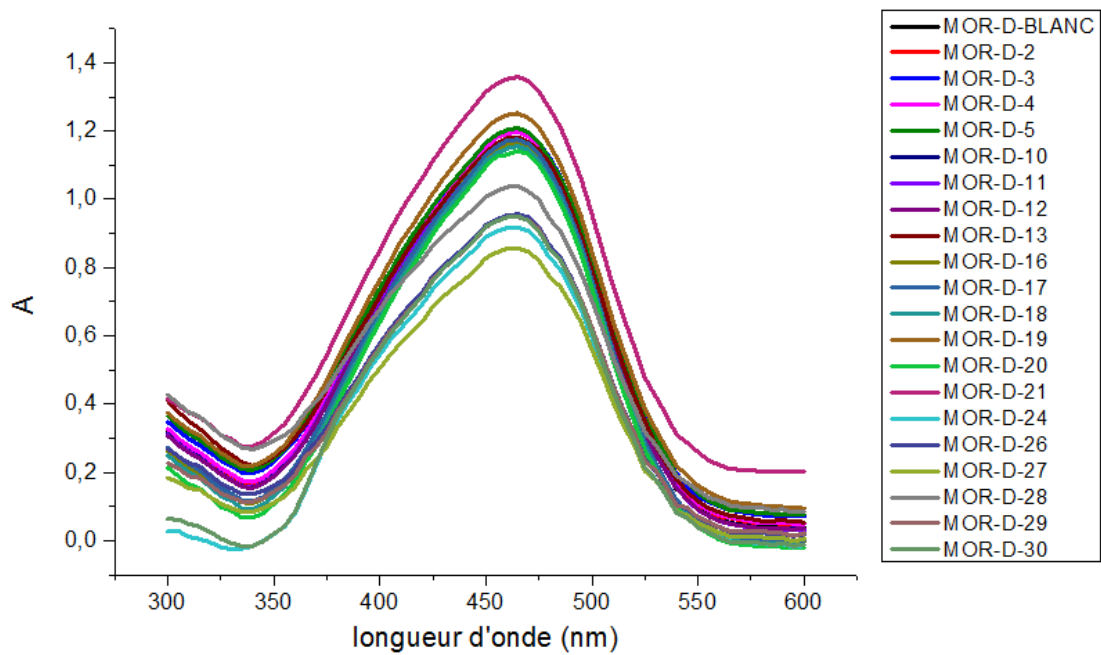


Figure 16 : le spectre d'absorption UV-V du colorant orange de méthyle en absence de la lumière (MOR-D)

Tableau 11 : Calcul de pourcentage de dégradation de MOR :

N° d'oxyde	Abs (MOR-L)	Abs (MOR-D)	Abs(MOR-BLANC)	pourcentage de dégradation % en absence de la lumière	pourcentage de dégradation % en présence de la lumière	la nature d'oxyde
2	1,039	1,177	1,173	-0,341	11,423	Co-prec-Cl-Cu-La-600
3	1,064	1,204	1,173	-2,642	9,292	Co-prec-Cl-Zn-600
4	1,059	1,198	1,173	-2,131	9,718	Co-prec-Cl-Zn-Cu-La-600
5	1,04	1,209	1,173	-3,069	11,338	Co-prec-Cl-Zn(masse)-Cu-La-600
10	0,92	1,175	1,173	-0,17	21,568	sol-gel-Zn-600
11	0,914	1,182	1,173	-0,767	22,08	sol-gel-Zn-900
12	0,958	1,155	1,173	1,534	18,329	sol-gel-La-Cu-900
13	0,82	1,182	1,173	-0,767	30,093	sol-gel-La-Cu-600
16	1,3	1,168	1,173	0,426	-10,826	sol-gel-0,2ZnO(600)-La-Cu-600
17	1,312	1,175	1,173	-0,17	-11,849	sol-gel-Zn-Cu-La-600
18	1,711	1,156	1,173	1,45	-45,86	sol-gel-0,2ZnO(900)-La-Cu-600
19	1,346	1,252	1,173	-6,734	-14,748	sol-gel-0,2ZnO(600)-La-Cu-900
20	1,531	1,142	1,173	2,642	-30,52	sol-gel-0,2ZnO-La-Cu-900
21	1,323	1,359	1,173	-15,856	-12,787	sol-gel-Zn-Cu-La-900
24	0,958	0,917	1,173	21,824	18,329	Co-prec-Cl-Zn-900
26	1,006	0,956	1,173	18,5	14,237	Co-prec-Cl-Zn(masse)-Cu-La-900
27	0,961	0,857	1,173	26,939	18,073	Co-prec-NO3-Zn-600
28	1,384	1,038	1,173	11,508	-17,988	Co-prec-NO3-Zn(masse)Cu-La(ACAC)-600
29	1,369	0,948	1,173	19,181	-16,709	Co-prec-NO3-Zn-900
30	0,955	0,95	1,173	19,011	18,584	Co-prec-NO3-Zn(masse)Cu-La(ACAC)-900

- Cas du colorant FN :

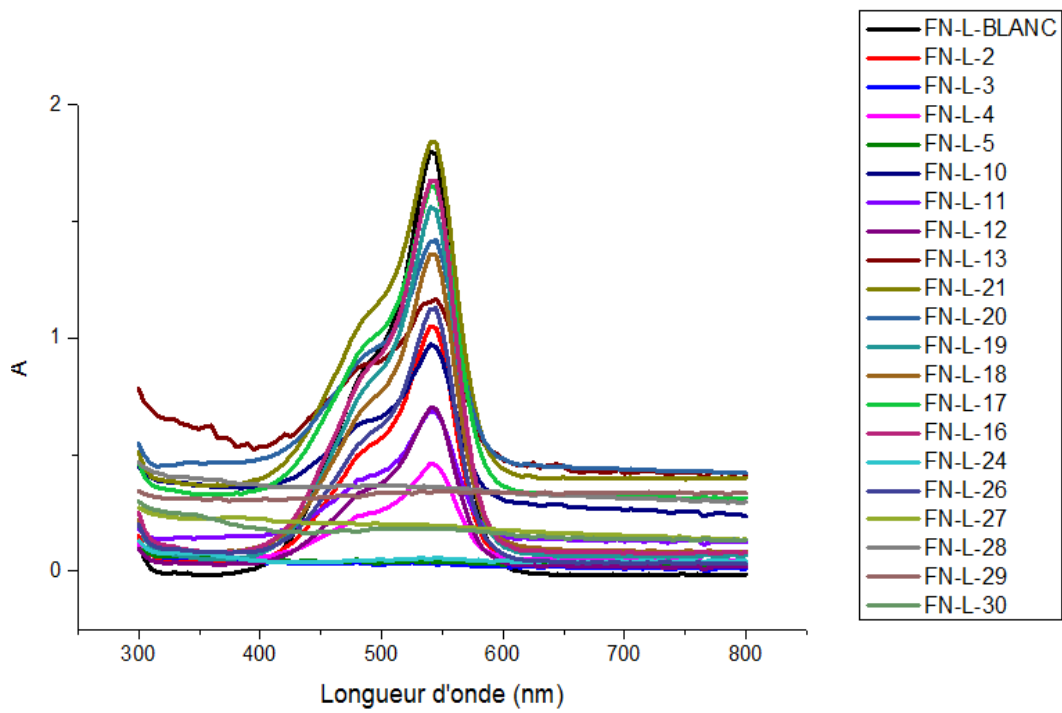


Figure 17: le spectre d'absorption UV-V du colorant fuchsine diamante en présence de la lumière (FN-L)

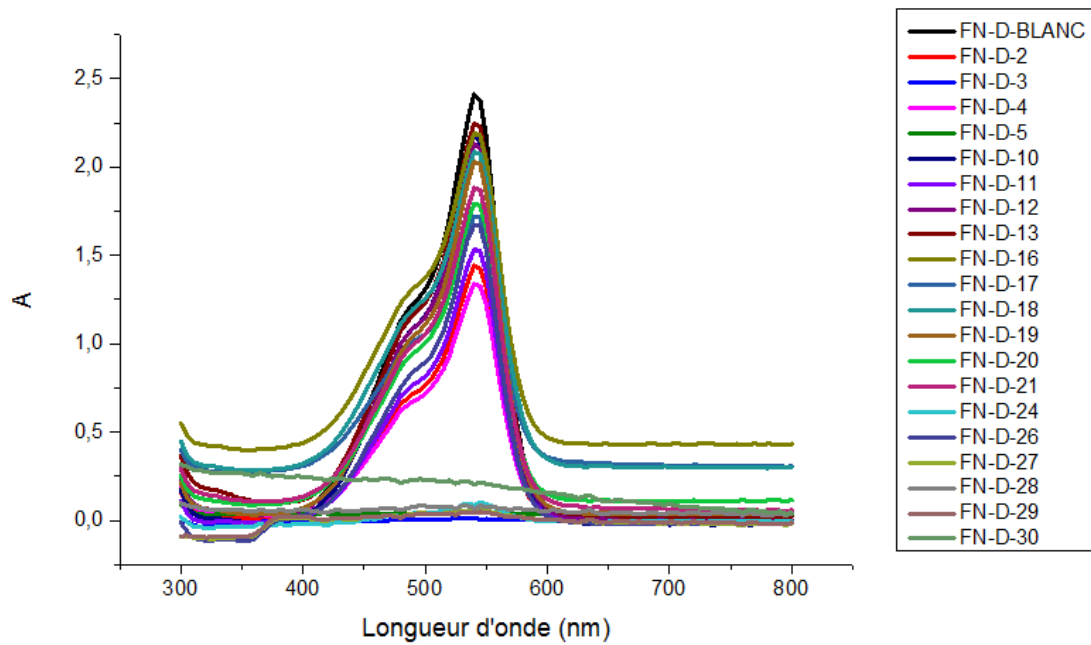


Figure 18 : le spectre d'absorption UV-V du colorant fuchsine diamante en absence de la lumière (FN-D)

Tableau 12 : Calcul de pourcentage de dégradation de FN :

N° d'oxyde	Abs (FN-L)	Abs (FN-D)	Abs (FN-BLANC)	pourcentage de dégradation % en absence de la lumière	pourcentage de dégradation % en présence de la lumière	la nature d'oxyde
2	1,05	1,441	2,41	40,204	56,431	Co-prec-Cl-Cu-La-600
3	0,035	0,011	2,41	99,543	98,547	Co-prec-Cl-Zn-600
4	0,461	1,338	2,41	44,481	80,871	Co-prec-Cl-Zn-Cu-La-600
5	0,043	0,048	2,41	98,01	98,215	Co-prec-Cl-Zn(masse)-Cu-La-600
10	0,972	2,176	2,41	9,709	59,668	sol-gel-Zn-600
11	0,687	1,533	2,41	36,39	71,493	sol-gel-Zn-900
12	0,701	2,131	2,41	11,576	70,912	sol-gel-La-Cu-900
13	1,151	2,245	2,41	6,846	52,240	sol-gel-La-Cu-600
16	1,675	2,19	2,41	9,128	30,497	sol-gel-0,2ZnO(600)-La-Cu-600
17	1,653	1,719	2,41	28,672	31,41	sol-gel-Zn-Cu-La-600
18	1,36	2,084	2,41	13,526	43,568	sol-gel-0,2ZnO(900)-La-Cu-600
19	1,56	2,03	2,41	15,767	35,269	sol-gel-0,2ZnO(600)-La-Cu-900
20	1,413	1,792	2,41	25,643	41,369	sol-gel-0,2ZnO-La-Cu-900
21	1,838	1,882	2,41	21,908	23,734	sol-gel-Zn-Cu-La-900
24	0,051	0,086	2,41	96,431	97,883	Co-prec-Cl-Zn-900
26	1,123	1,67	2,41	30,705	53,402	Co-prec-Cl-Zn(masse)-Cu-La-900
27	0,196	0,359	0,335	-7,164	41,492	Co-prec-NO3-Zn-600
28	0,359	0,066	2,41	97,261	85,103	Co-prec-NO3-Zn(masse)-Cu-La(ACAC)-600
29	0,335	0,04	2,41	98,340	86,099	Co-prec-NO3-Zn-900
30	0,179	0,203	2,41	91,576	92,572	Co-prec-NO3-Zn(masse)-Cu-La(ACAC)-900

- Cas du colorant VM :

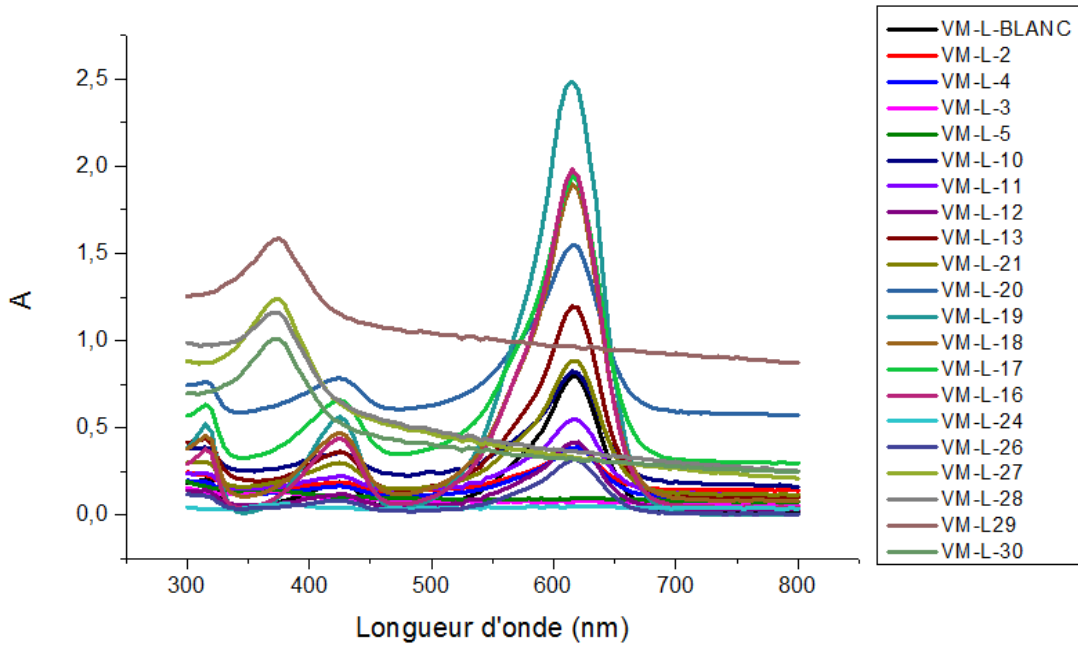


Figure 19: le spectre d'absorption UV-V du colorant oxalate de vert de malachite en présence de la lumière (VM-L)

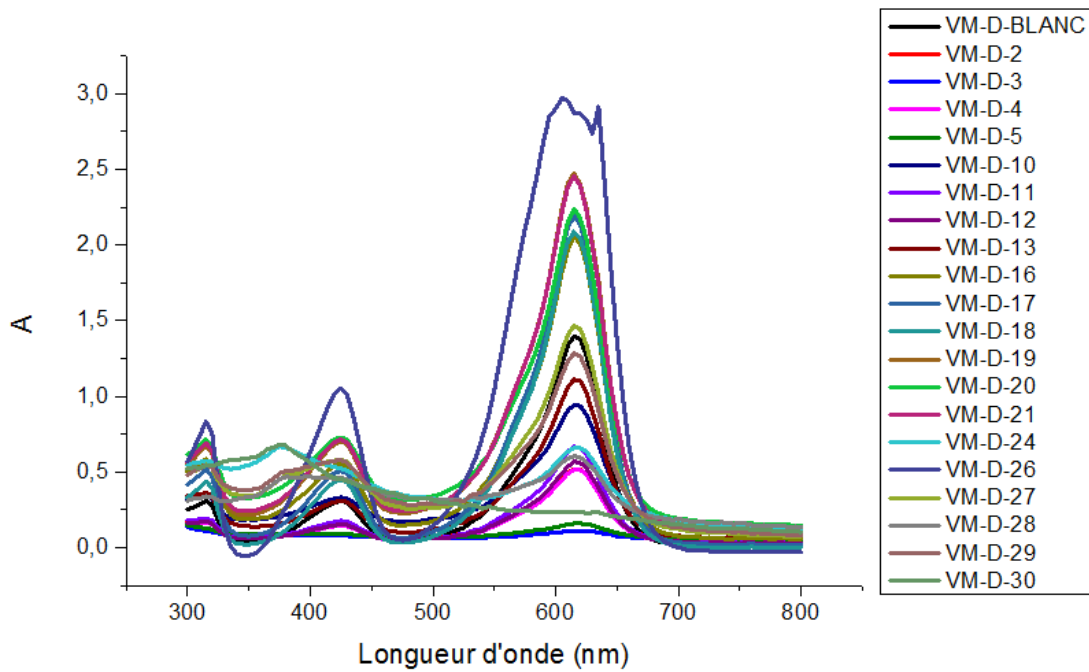


Figure 20 : le spectre d'absorption UV-V du colorant oxalate de vert de malachite en absence de la lumière (VM-D)

Tableau 13 : Calcul de pourcentage de dégradation de VM :

N° d'oxyde	Abs (VM-L)	Abs (VM-D)	Abs(VM-BLANC)	pourcentage de dégradation % en absence de la lumière	pourcentage de dégradation % en présence de la lumière	la nature d'oxyde
2	0,375	0,517	0,796	35,05	52,889	Co-prec-Cl-CuLa-600
3	0,072	0,109	0,796	86,306	90,954	Co-prec-Cl-Zn-600
4	0,382	0,513	0,796	35,557	52,01	Co-prec-Cl-ZnCuLa-600
5	0,092	0,158	0,796	80,150	88,442	Co-prec-Cl-Zn(masse)CuLa-600
10	0,822	0,943	0,796	-18,467	-3,266	sol-gel-Zn-600
11	0,546	0,666	0,796	16,331	31,407	sol-gel-Zn-900
12	0,414	0,568	0,796	28,643	47,989	sol-gel--LaCu-900
13	1,195	1,112	0,796	-39,698	-50,125	sol-gel--LaCu-600
16	1,982	2,053	0,796	-157,914	-148,994	sol-gel---0,2ZnO(600)-LaCu-600
17	1,946	2,193	0,796	-175,502	-144,472	sol-gel-ZnCuLa-600
18	1,9	2,088	0,796	-162,311	-138,693	sol-gel---0,2ZnO(900)-LaCu-600
19	2,485	2,476	0,796	-211,055	-212,185	sol-gel---0,2ZnO(600)-LaCu-900
20	1,548	2,24	0,796	-181,407	-94,472	sol-gel---0,2ZnO-LaCu-900
21	0,884	2,453	0,796	-208,165	-11,055	sol-gel-ZnCuLa-900
24	0,049	0,66	0,796	17,085	93,844	Co-prec-Cl-Zn-900
26	0,315	2,876	0,796	-261,306	60,427	Co-prec-Cl-Zn(masse)CuLa-900
27	0,331	1,467	0,796	-84,296	58,417	Co-prec-NO3-Zn-600
28	0,363	0,605	0,796	23,994	54,396	Co-prec-NO3-Zn(masse)CuLa(ACAC)-600
29	0,97	1,284	0,796	-61,306	-21,859	Co-prec-NO3-Zn-900
30	0,323	0,239	0,796	69,974	59,422	Co-prec-NO3-Zn(masse)CuLa(ACAC)-600

III.2.3. Discussion :

D'après les résultats de cette étude nous avons remarqué qu'il y a une dégradation des colorants utilisés avec différents pourcentages. Les valeurs du pourcentage de dégradation calculées sont :

- soit positives, alors l'oxyde est un photo-catalyseur ;
- Soit négatives et donc il y a une possibilité de formation d'un complexe qui a pour effet d'augmenter l'intensité de la coloration ou bien un changement du pH du milieu.

A- Cas du colorant BM (Bleu de méthylène):

La majorité des oxydes ont donné une dégradation faible, elle est inférieure à 19 % à l'exception de l'oxyde 4 qui a donné une bonne dégradation (67,075%).

Les oxydes 20 et 26 ont dégradé ce colorant en absence de la lumière mais l'intensité de l'absorbance a augmenté en présence de la lumière.

Donc le BM se dégrade avec l'oxyde de Zn-La-Cu synthétisé par la méthode de co-précipitation (600°C) avec les chlorures comme précurseur (oxyde 4).

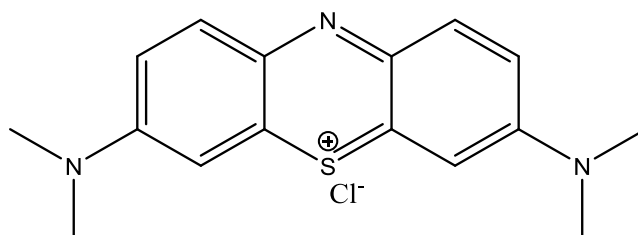


Figure 21 : la structure de BM

B- Cas du colorant MOR (Orange de méthyle):

Pour le colorant MOR nous avons quatre types des oxydes :

- Les oxydes 10, 11, 12 et 13 ont un pourcentage de dégradation positif alors, il y a une dégradation du colorant (photo-catalyse). Pour les oxydes 2, 3, 4 et 5 il y a une dégradation mais elle est faible.
- Les oxydes 17, 19 et 21 ont un pourcentage de dégradation négatif en présence et en absence de la lumière c'est-à-dire le MOR et les catalyseurs forment un complexe qui a pour effet d'augmenter l'intensité de la coloration ou bien il y a un changement du milieu (pH).
- Les oxydes 16, 18, 20, 28 et 29 ont un effet inverse, en présence de la lumière un pourcentage de dégradation négatif est observé par contre en absence de la lumière le pourcentage de dégradation est positif.
- Les oxydes 24, 27 et 30 ont donné un pourcentage de dégradation positif en présence et en absence de la lumière. c'est-à-dire il y a une dégradation du colorant par ces oxydes sans effet de la lumière.

Les oxydes actifs sont surtout l'oxyde de Zn synthétisé par les deux méthodes calciné à 600°C et 900°C avec les deux précurseurs (les chlorures et les nitrates), et l'oxyde La-Cu synthétisé par la méthode sol-gel calciné à 600°C et avec les chlorures comme précurseur.

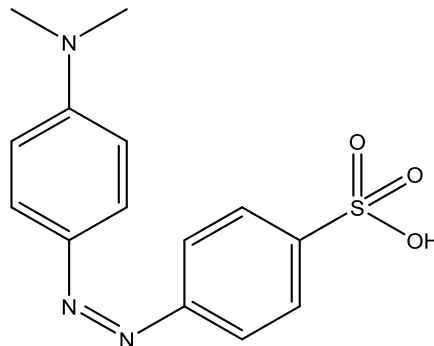


Figure 22 : la structure de MOR

C- Cas du colorant FN (Fuchsine diamante):

Tous les oxydes ont donné des pourcentages de dégradation supérieurs à 23% en présence de la lumière. En absence de la lumière oxydes ont donné aussi une dégradation positive avec des pourcentages différents. On distingue deux types de dégradation :

- Dégradation faible dans le cas des oxydes 2, 13, 16, 18, 19 et 20.
- Le pourcentage de dégradation est similaire en présence et en absence de la lumière dans le cas des oxydes 3, 5, 24, 28,29 et 30. Ces catalyseurs dégradent le FN sans effet de la lumière.

D- Cas du colorant VM (oxalate de vert de malachite):

Dans ce cas la plus part des catalyseurs ont dégradé le VM avec des pourcentages supérieurs à 52%. nous avons trois types de dégradation :

- Les oxydes 26 et 27 ont un pourcentage de dégradation positif en présence de la lumière (60%). Donc ils sont des photo-catalyseurs.
- Les oxydes 10, 13, 16, 17, 18, 19, 20, 21 et 29 ont un pourcentage de dégradation négatif en présence et en absence de la lumière c'est-à-dire le VM et les catalyseurs forment un complexe qui a pour effet d'augmenter l'intensité de la coloration ou bien il y a un changement du milieu (pH).
- Les oxydes 2, 3, 4, 5, 11, 12, 24, 28 et 30 qui ont un pourcentage de dégradation positif en présence et en absence de la lumière c'est-à-dire il y a une dégradation du colorant.

A partir des résultats obtenus le VM et FN sont dégradés par les mêmes oxydes (l'oxyde de Zn-La-Cu et l'oxyde de Zn) avec des différents pourcentages Cela est dû probablement à la structure chimique similaire.

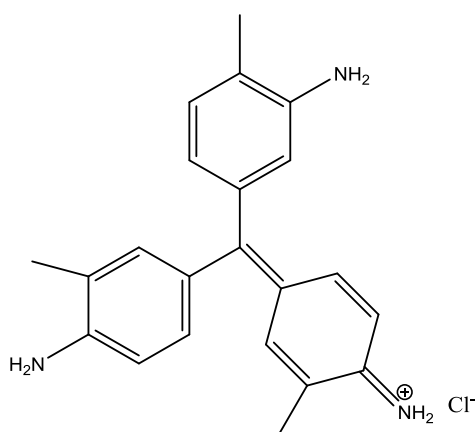


Figure 23 : la structure de FN

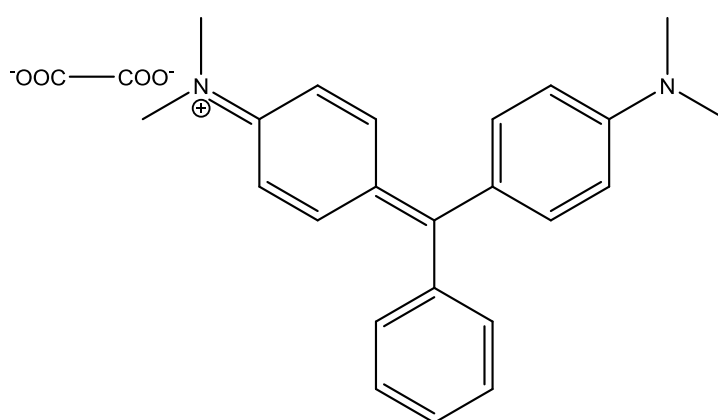


Figure 24: la structure de VM

Nous avons remarqué que les oxydes 3 et 5 ont donné des pourcentages de dégradations très grands avec le VM et le FN. Afin de vérifier cette observation, nous avons réalisé un lavage pour éliminer la présence probable des chlorures et une calcination à 900°C de ces deux oxydes (la procédure est décrite dans la partie FTIR).

Nous avons aussi mesuré le pH et la conductivité des oxydes 3 et 5 dans l'eau ultra-pure, et aussi nous avons fait un test avec deux milieux acide (H₂SO₄ (très concentré)) et basique (KOH (très concentré)). Nous avons obtenus les résultats suivants :

Tableau 14: les résultats des mesures de pH et la conductivité des oxydes 3 et 5 (Avant lavage):

solution	pH	Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)
Eau ultra-pure	6.203	6.1
Eau ultra-pure + oxyde 3	8.803	111.1
Eau ultra-pure + oxyde 5	8.451	87.7

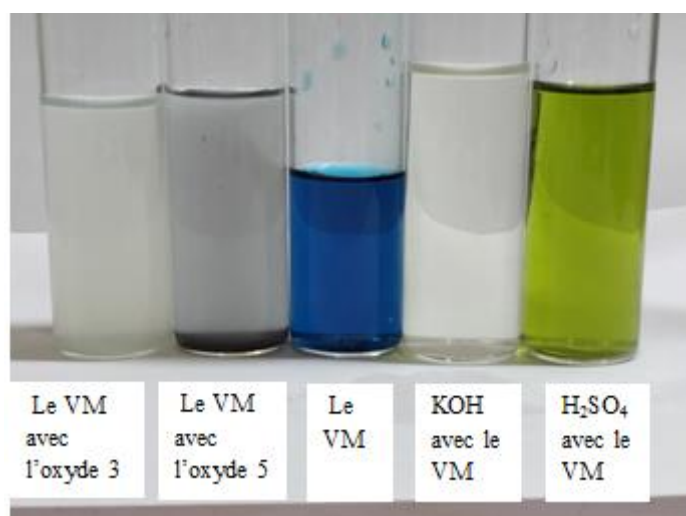


Figure 25 : le test acido-basique avec le VM

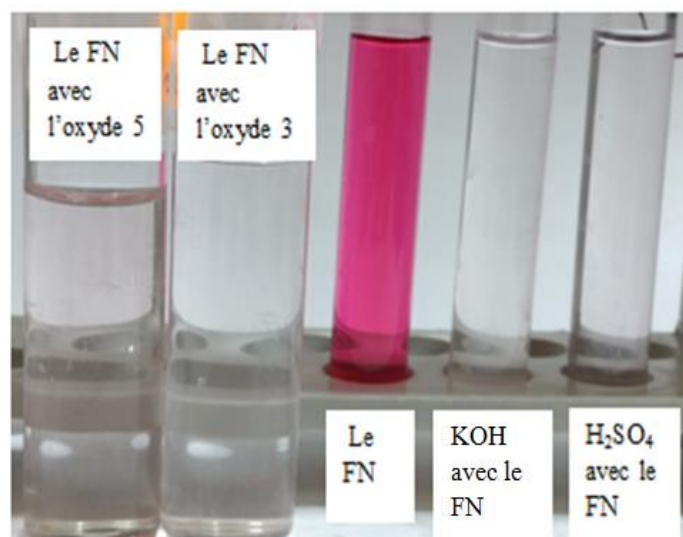


Figure 26: le test acido-basique avec le FN

D'après ces résultats nous avons conclu que l'oxyde 3 et l'oxyde 5 ont un caractère basique très fort (ce sont qualifiés comme des super-bases).

Nous avons mesuré l'absorbance des oxydes 3, 5, 24, 26 (24 et 26 sont les oxydes 3 et 5 après calcination 900°C respectivement) et les oxydes 3 et 5 après lavage avec les colorants FN et VM nous avons obtenus les spectres d'absorption suivants :

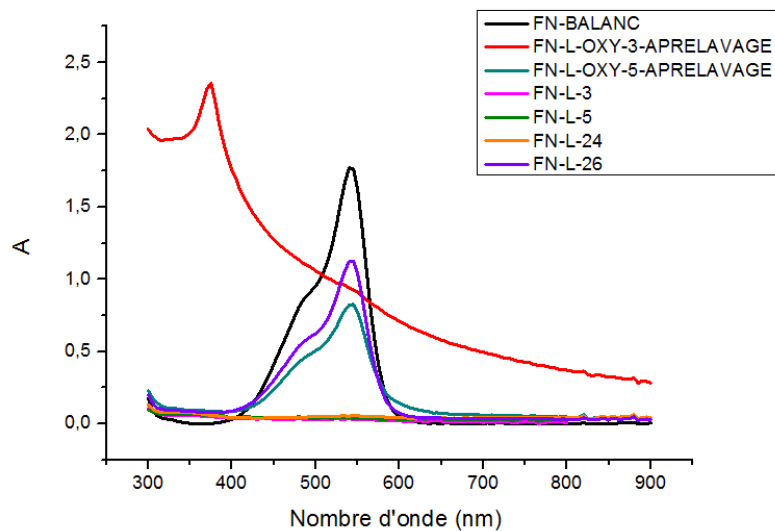


Figure 27: le spectre d'absorption UV-V du colorant fuchsine diamante en présence de la lumière (FN-L) avec les oxydes 3, 5, 24, 26 (l'oxyde 3 et 5 après calcination 900°C respectivement) et les oxydes 3 et 5 après lavage.

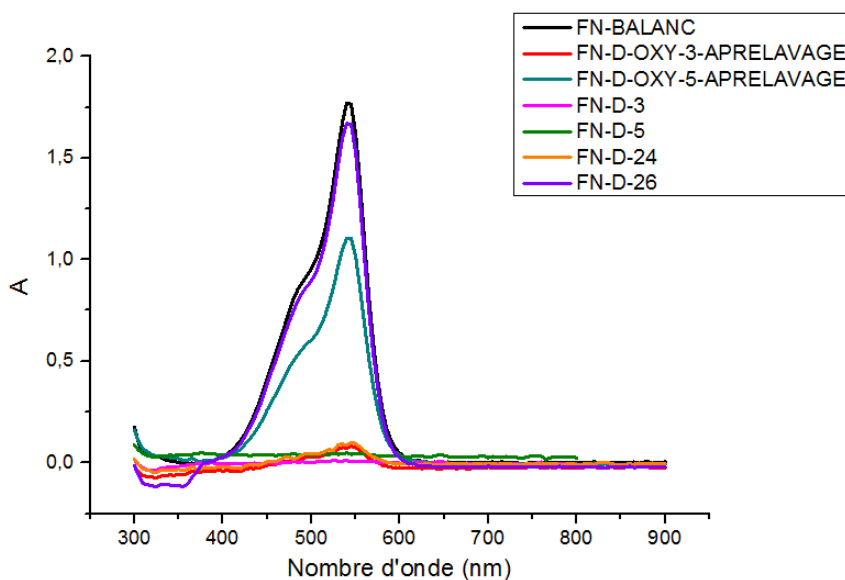


Figure 28: le spectre d'absorption UV-V du colorant fuchsine diamante en absence de la lumière (FN-D) avec les oxydes 3, 5, 24, 26 (l'oxyde 3 et 5 après calcination 900°C respectivement) et les oxydes 3 et 5 après lavage

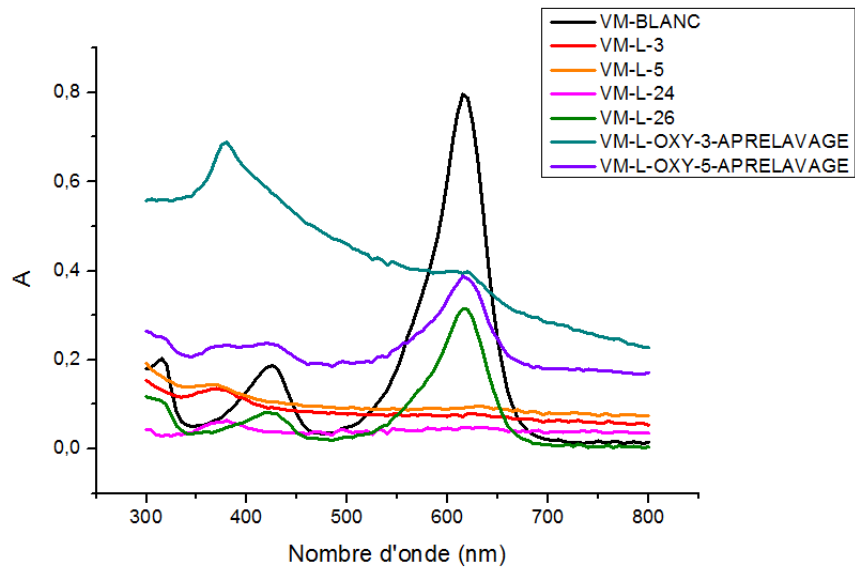


Figure 29: le spectre d'absorption UV-V du colorant oxalate de vert de malachite en présence de la lumière (VM-L) avec les oxydes 3, 5, 24, 26 (l'oxyde 3 et 5 après calcination 900°C respectivement) et les oxydes 3 et 5 après lavage

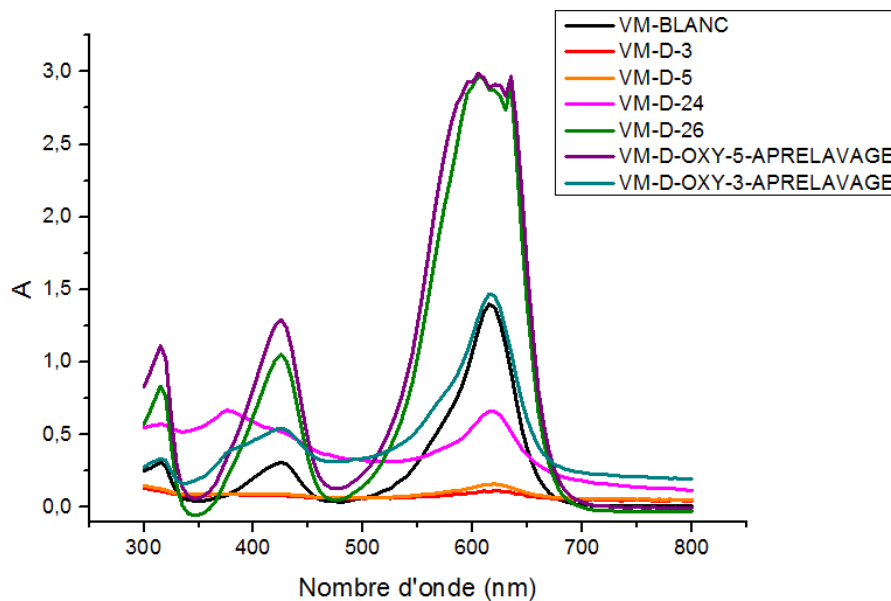


Figure 30: le spectre d'absorption UV-V du colorant oxalate de vert de malachite en absence de la lumière (VM-D) avec les oxydes 3, 5, 24, 26 (l'oxyde 3 et 5 après calcination 900°C respectivement) et les oxydes 3 et 5 après lavage

Nous avons remarqué que les oxydes 3, 5, 24, 26 (l'oxyde 3 et 5 après calcination 900°C respectivement) et les oxydes 3 et 5 après lavage ont dégradé les deux colorants FN et VM. Donc nous avons conclu que le changement des précurseurs, le lavage et la calcination ont donné les mêmes propriétés photocatalytiques des oxydes 3 et 5.

Remarque : nous avons vérifié la régénération du catalyseur (3 et 5) avec le VM pour cela nous avons lavé nos catalyseurs et réutilisé une deuxième fois. L'activité existe toujours.

Aussi nous avons utilisé des concentrations de VM (24 mg/l et 48 mg/l) avec les oxydes 3 et 5 et nous avons obtenu une dégradation avec un pourcentage très grand en présence et en absence de la lumière (98%).

Remarque générale : La coloration et l'aspect physique, de tous les oxydes préparés et utilisés avant et après le test de dégradation, n'a pas changé.

III.2.4. Le mécanisme de dégradation des colorants :

Les étapes d'oxydation photo-catalytique peuvent être expliquées dans le schéma de la **figure 31**.

- Les polluants organiques diffusent de la phase liquide à la surface de l'oxyde. Ils sont adsorbés à la surface du catalyseur,
- Déroulement des réactions d'oxydation et de réduction dans la phase adsorbée
- Désorption des produits,
- Retrait des produits de l'interface [15].

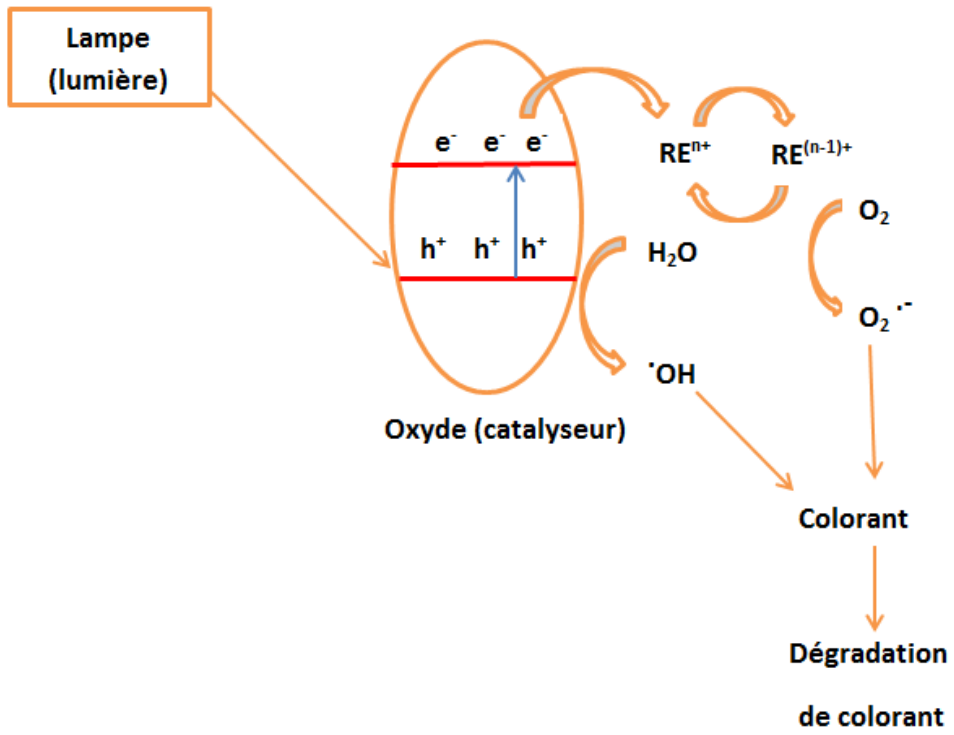


Figure 31 : le mécanisme de dégradation des colorants.

III.3. Les résultats d'analyse DRX :

Dans cette partie, nous allons présenter les différents résultats obtenus lors de la synthèse des oxydes des trois systèmes. La caractérisation des phases obtenues pour chaque système a été effectuée, par diffraction des rayons X, sur un diffractomètre en poudre de la marque EMPYREAN en utilisant le rayonnement K_{α} d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. La position, le fitting du profil de pic et la connaissance des phases ont été déterminés par les programmes : **HighScore plus**. La taille des cristallites (D_{hkl}) des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en employant l'équation de Debye Scherrer.

III.3.1. Résultats obtenus pour le système 1(l'oxyde de Zn « ZnO » :

- Pour les oxydes 3 et 11 :

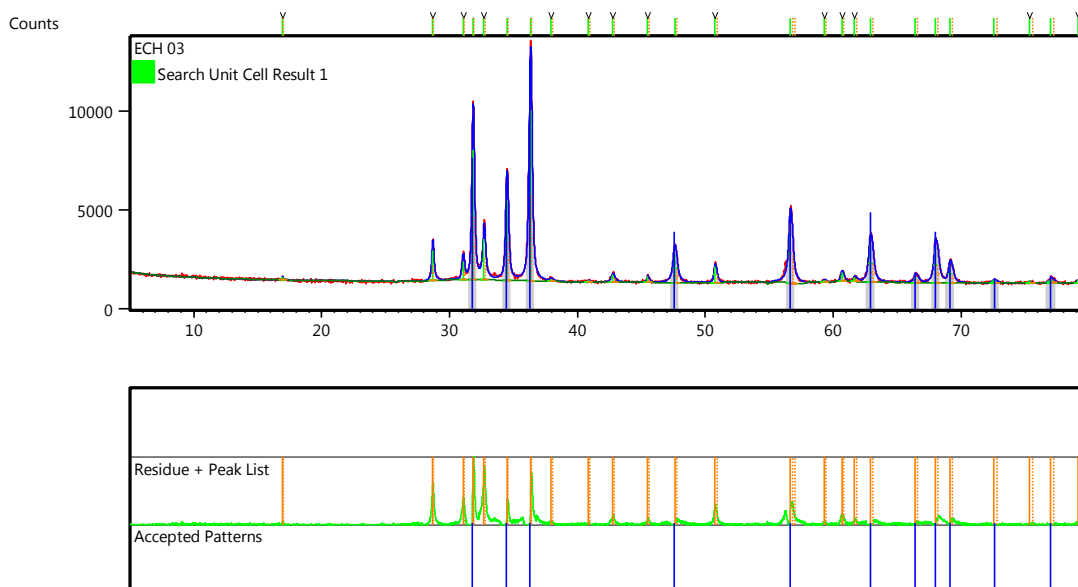


Figure 32: Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie précipitation d'oxyde 3.

co-

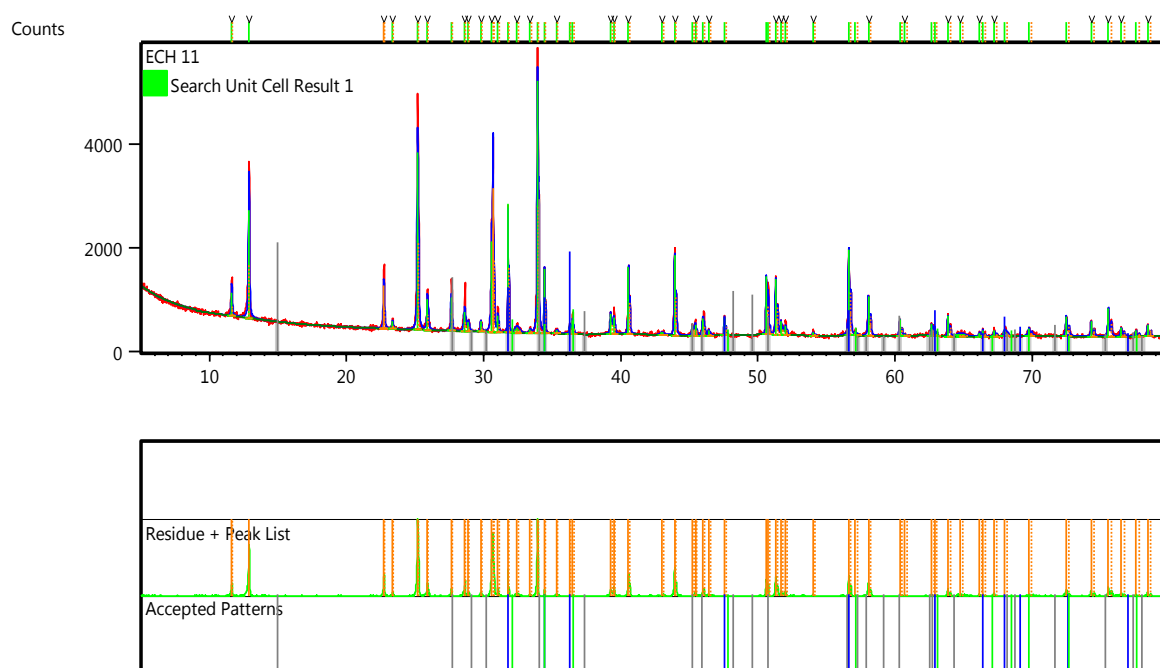


Figure 33: Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie sol-gel d'oxyde 11.

L'indexation des différents pics pour les deux oxydes (3 et 11) montre la formation d'une phase. Il s'agit du composé **Zincite** avec une formule chimique ZnO (code de référence 96-900-4179) qui se cristallise dans le système Hexagonal groupe d'espace **P 63 m c** (N° **186**), avec les paramètres de maille suivants :

$$a (\text{\AA}) = 3,2490$$

$$b (\text{\AA}) = 3,2490$$

$$c (\text{\AA}) = 5,2040$$

$$\text{Alpha } (^{\circ}) = 90,0000$$

$$\text{Beta } (^{\circ}) = 90,0000$$

$$\text{Gamma } (^{\circ}) = 120,0000.$$

III.3.2. Résultats obtenus pour le système 2(l'oxyde de La-Cu-O

« La_2CuO_4 » :

- Pour l'oxyde 12:

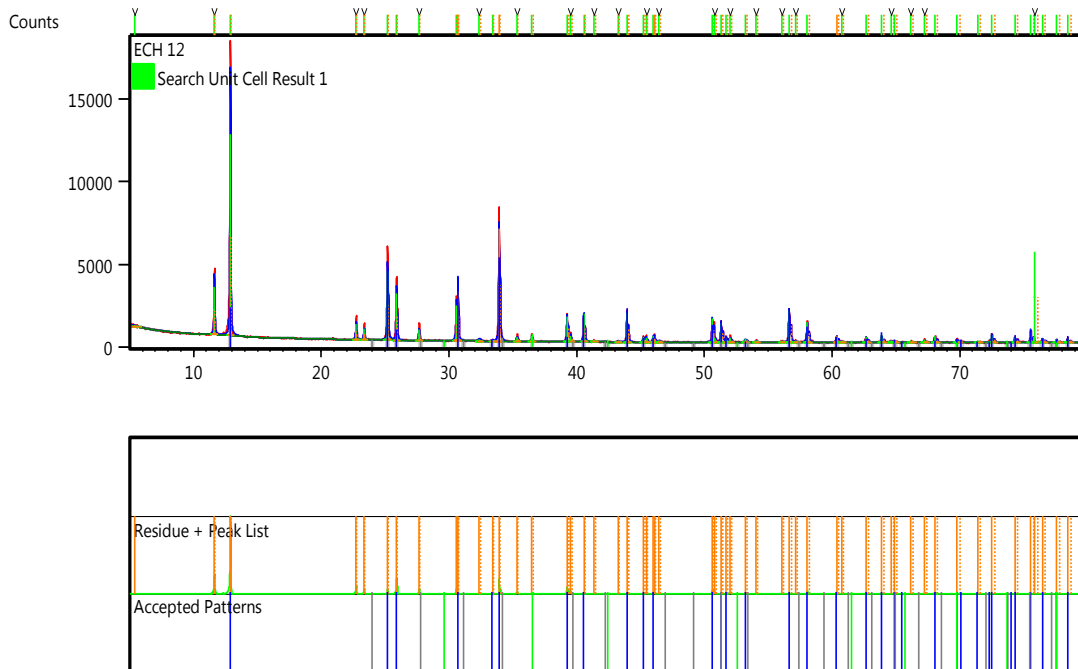


Figure 34: Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie sol-gel d'oxyde 12.

L'indexation des différents pics pour l'oxyde 12 montre la formation d'une phase. Il s'agit du composé **9009170** avec une formule chimique **LaOCl** (code de référence 96-900-9171) qui se cristallise dans le système Tetragonal groupe d'espace **P 4/n m m (N°129)**, avec les paramètres de maille suivants :

$$a(\text{\AA}) = 4,1190$$

$$b(\text{\AA}) = 4,1190$$

$$c(\text{\AA}) = 6,8830$$

$$\text{Alpha} (^{\circ}) = 90,0000$$

$$\text{Beta} (^{\circ}) = 90,0000$$

$$\text{Gamma} (^{\circ}) = 90,0000$$

III.3.3. Résultats obtenus pour le système 3(l'oxyde de Zn-La-Cu-O

« ZnO-La₂ Cu O₄ » :

- Pour les oxydes 4 ,5 ,20 ,21 et 30:

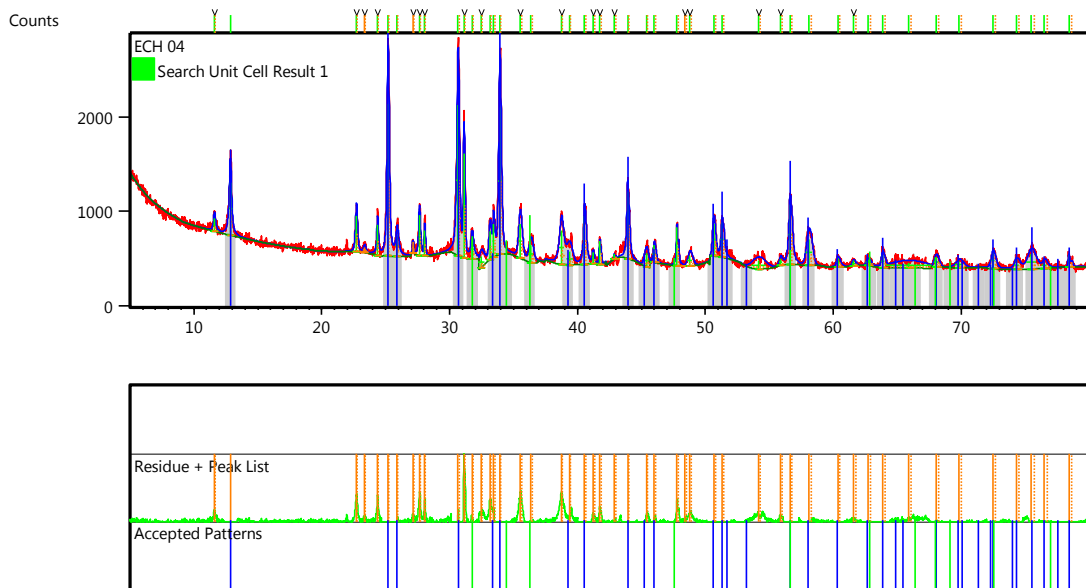


Figure 35: Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie co-précipitation d'oxyde 4.

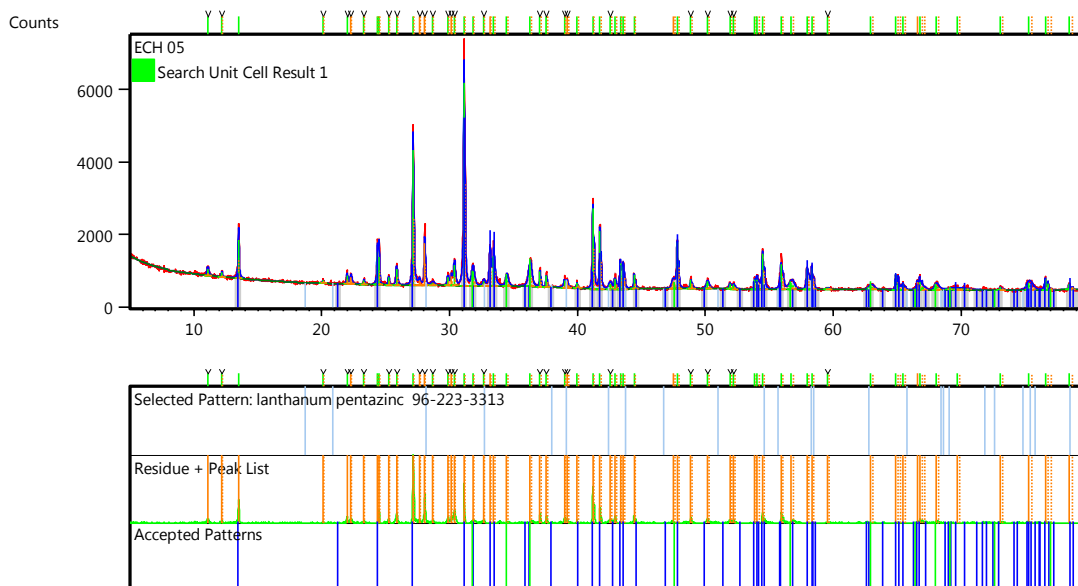


Figure 36: Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie co-précipitation d'oxyde 5.

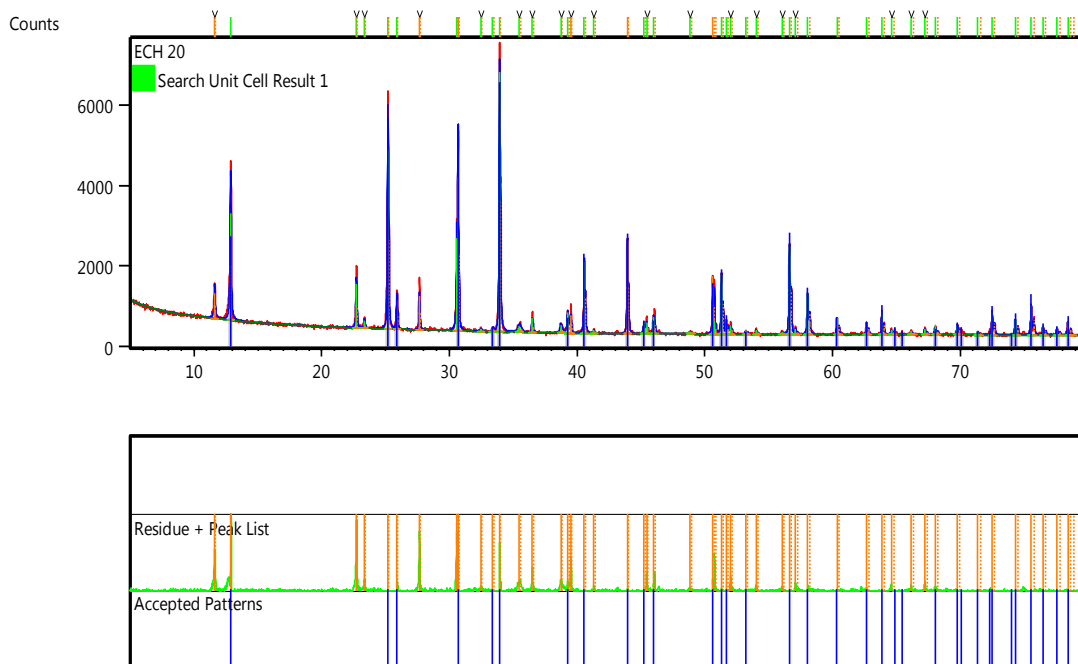


Figure 37: Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie sol-gel d'oxyde 20.

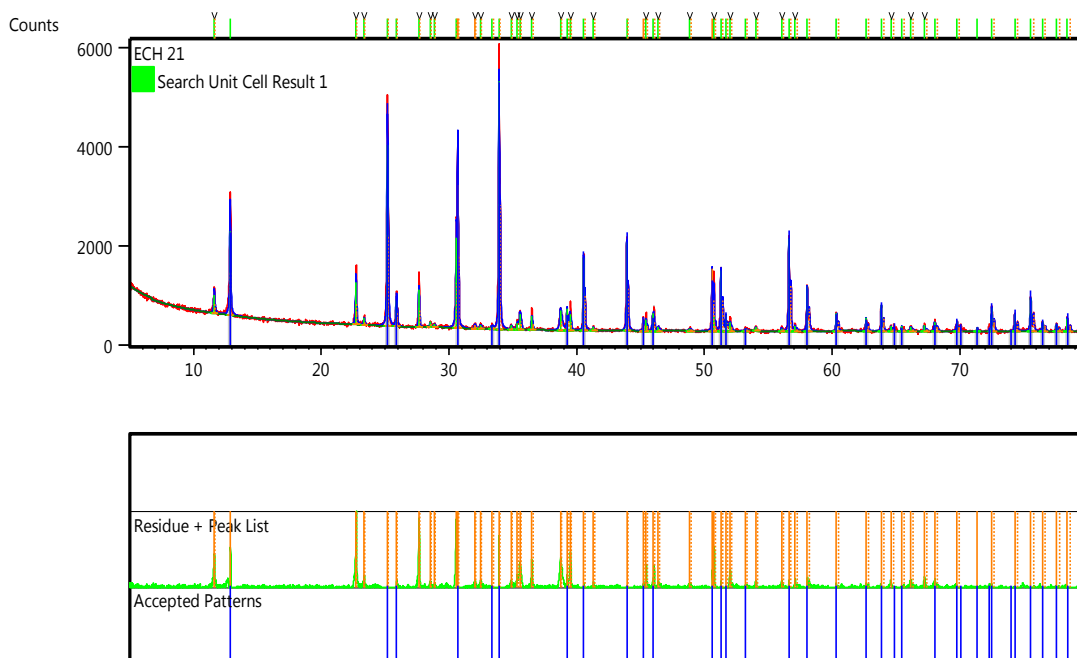


Figure 38: Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie sol-gel d'oxyde 21.

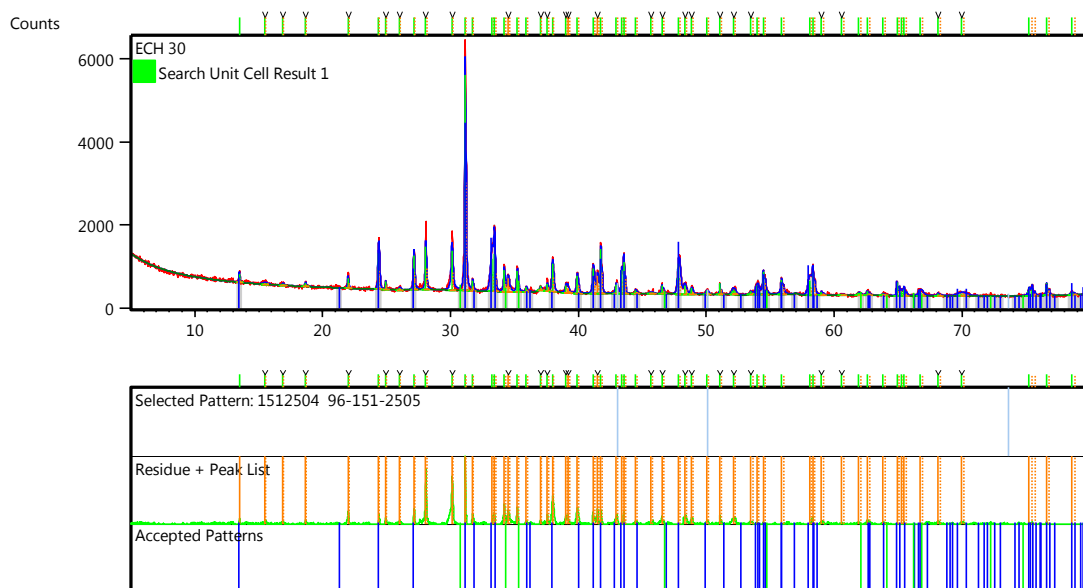


Figure 39: Diffractogramme de poudre du produit obtenu par voie co-précipitation d'oxyde 30.

L'indexation des différents pics pour les deux oxydes (5et 30) montre la formation de deux phases. Ils s'agissent du composé **Lanthanum copper oxide (2/1/4)** avec une formule chimique La_2CuO_4 (code de référence 8573-100-96) qui se cristallise dans le système Orthorhombic groupe d'espace **C m c a** (N° 64), avec les paramètres de maille suivants :

$$a(\text{Å}) = 5,3500$$

$$b(\text{Å}) = 13,1480$$

$$c(\text{Å}) = 5,3980$$

$$\text{Alpha} (^\circ) = 90,0000$$

$$\text{Beta} (^\circ) = 90,0000$$

$$\text{Gamma} (^\circ) = 90,0000$$

Et du composé **Zincite** avec une formule chimique ZnO (code de référence 96-900-4179) qui se cristallise dans le système Hexagonal groupe d'espace **P 63 m c** (N°186), avec les paramètres de maille suivants :

$$a(\text{Å}) = 3,2490$$

$$b(\text{Å}) = 3,2490$$

$$c(\text{Å}) = 5,2040$$

$$\text{Alpha} (^\circ) = 90,0000$$

$$\text{Beta} (^\circ) = 90,0000$$

$$\text{Gamma} (^\circ) = 120,0000.$$

L'indexation des différents pics pour les trois oxydes (4, 20 et 21) montre la formation de deux phases. Ils s'agissent du composé **9009170** avec une formule chimique LaOCl (code de référence 9171-900-96) qui se cristallise dans le système Tetragonal groupe d'espace **P 4/n m m** (N° **129**), avec les paramètres de maille suivants :

$$a(\text{\AA}) = 4,1190$$

$$b(\text{\AA}) = 4,1190$$

$$c(\text{\AA}) = 6,8830$$

$$\text{Alpha} (^{\circ}) = 90,0000$$

$$\text{Beta} (^{\circ}) = 90,0000$$

$$\text{Gamma} (^{\circ}) = 90,0000$$

Et du composé **Zincite** avec une formule chimique ZnO (code de référence 96-900-4179) qui se cristallise dans le système Hexagonal groupe d'espace **P 63 m c** (N° **186**), avec les paramètres de maille suivants :

$$a(\text{\AA}) = 3,2490$$

$$b(\text{\AA}) = 3,2490$$

$$c(\text{\AA}) = 5,2040$$

$$\text{Alpha} (^{\circ}) = 90,0000$$

$$\text{Beta} (^{\circ}) = 90,0000$$

$$\text{Gamma} (^{\circ}) = 120,0000.$$

Nous avons remarqué plusieurs pics non identifiés à cause de la présence des impuretés ou l'utilisation des produits à base des chlorures (les précurseurs).

III.3.4. Calcul de la taille des particules :

La taille des particules a été calculée à partir de l'équation de Scherrer (Equation (1)) pour les trois systèmes. Les résultats obtenus sont montrés dans les tableaux suivants :

Tableau 15: la taille des particules pour l'oxyde 4 :

position des pics (° 2 θ)	FWHM (° θ)	taille des particules (nm)	la taille moyenne (nm)
12.89748	0,109215	73,20308287	42,15171848
25.1814	0,1875	43,41354347	
30.64976	0,22708	36,27435508	
33.92481	0,21745	38,19550772	
43.80697	0,164887	51,92875388	
50.63061	0,91197	9,895067886	

Tableau 16: la taille des particules pour l'oxyde 5 :

position des pics (°2 θ)	FWHM (° θ)	taille des particules (nm)	la taille moyenne (nm)
13,4936	0,0849	94,2248137	93,21549556
27,21337	0,08421	97,06324141	
31,12969	0,0916	90,02966923	
41,2043	0,09271	91,54425788	

Tableau 17: la taille des particules pour l'oxyde 20 :

position des pics (° 2 θ)	FWHM (° θ)	taille des particules (nm)	la taille moyenne (nm)
12,85764	0,10839	73,75736708	98,70396905
25,17734	0,09665	84,22115872	
30,68536	0,06018	136,8873758	
33,9352	0,0831	99,94997462	

Tableau 18: la taille des particules pour l'oxyde 21:

position des pics (°2thêta)	FWHM (°thêta)	taille des particules (nm)	la taille moyenne (nm)
12,86169	0,09465	84,46479514	97,06605964
25,17901	0,09349	87,06815149	
30,68575	0,06878	119,7715901	
33,92277	0,08566	96,9597018	

Tableau 19: la taille des particules pour l'oxyde 30:

position des pics (° 2 thêta)	FWHM (°thêta)	taille des particules (nm)	la taille moyenne (nm)
24,38039	0,15079	53,89978528	78,65444551
31,14321	0,082	100,573034	
33,43708	0,10179	81,49051729	

Tableau 20: la taille des particules pour l'oxyde 3:

position des pics (° 2 thêta)	FWHM (°thêta)	taille des particules (nm)	la taille moyenne (nm)
31,82912	0,21814	37,86979104	34,48149444
34,48159	0,24421	34,06100762	
36,3134	0,2653	31,51368466	

Tableau 21: la taille des particules pour l'oxyde 11 :

position des pics (° 2 thêta)	FWHM (°thêta)	taille des particules (nm)	la taille moyenne (nm)
31,77937	0,04668	176,947183	142,4211991
33,93207	0,07698	107,8952153	

Tableau 22: la taille des particules pour l'oxyde 12 :

position des pics (°2thêta)	FWHM (°thêta)	taille des particules (nm)	la taille moyenne (nm)
12,87777	0,0762	104,9175772	98,14300396
25,1917	0,08358	97,39414763	
25,88921	0,08706	93,6301491	
30,58609	0,09375	87,84989664	
33,93317	0,07768	106,9232492	

Remarque : nous avons remarqué que tous les oxydes sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire la taille des particules est entre (50 nm – 150 nm).

Nous avons fait une comparaison pour la taille des particules pour les deux méthodes co-précipitation et sol-gel, nous avons remarqué que la taille des oxydes synthétisés par la co-précipitation est petite par rapport à celles des oxydes synthétisés par le sol-gel. La loi de Debye Scherrer donne des valeurs moyennes approximatives.

III.3.5. Comparaison entre les diffractogrammes :

A- Cas de système 1(l'oxyde de Zn « ZnO » :

- Comparaison entre les oxydes 3 et 11 :

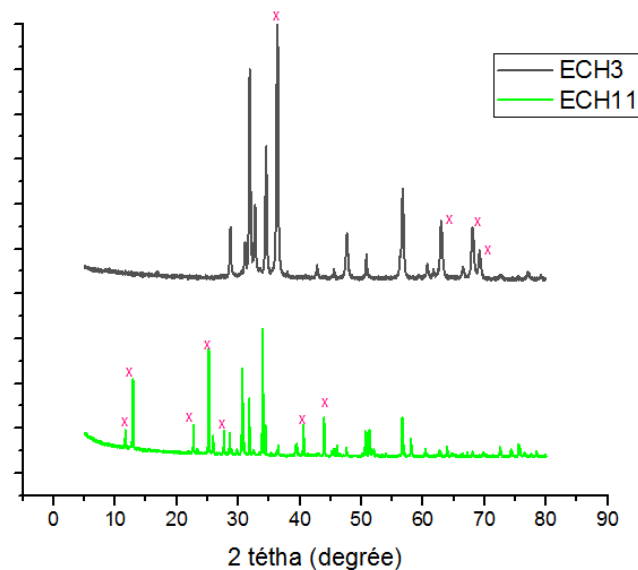


Figure 40 : Comparaison entre les diffractogrammes des oxydes 3 et 11

Nous avons remarqué que les pics identifiés de la phase majoritaire sont les mêmes pour les deux oxydes. Une différence est observée pour les pics non identifiés comme il est montré dans la figure 40 (pics signalés).

B- Cas de système 3 (l'oxyde de Zn-La-Cu-O « ZnO-La₂ Cu O₄ »):

- Pour les oxydes 4 ,5 ,20 ,21 et 30:

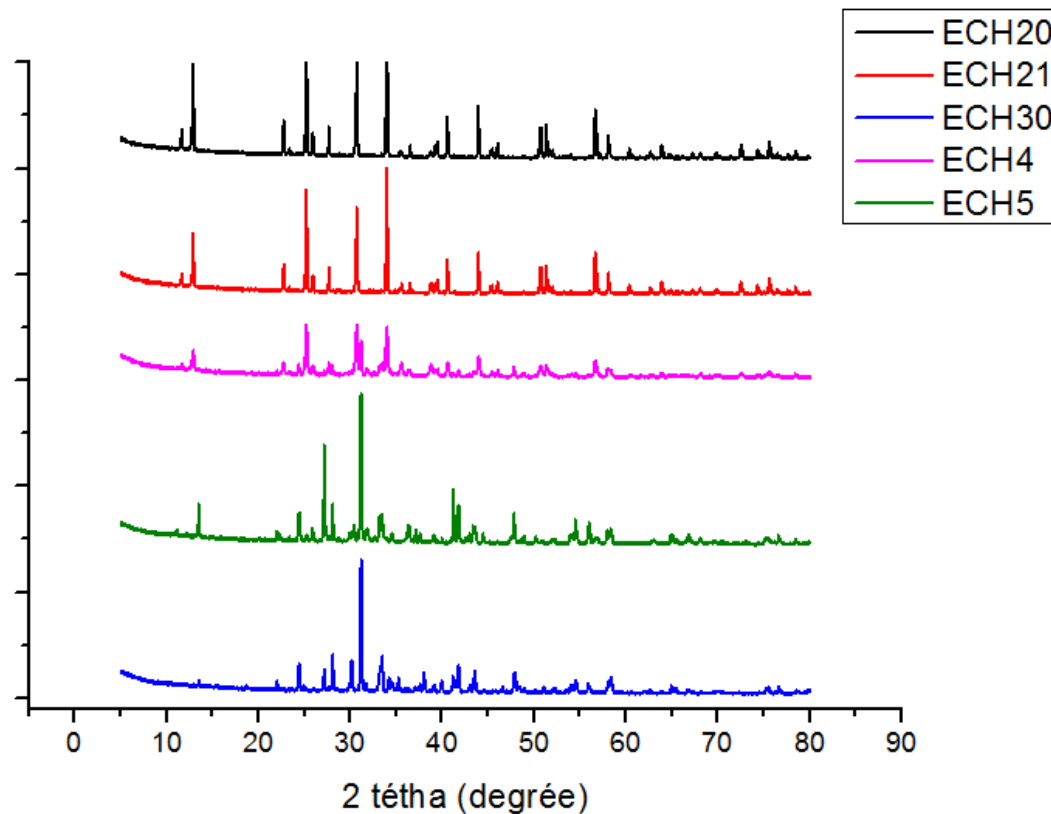


Figure 41 : Comparaison entre les diffractogrammes des oxydes 4 ,5 ,20 ,21 et 30

Nous avons remarqué que les diffractogrammes des oxydes 5 et 30 et les diffractogrammes des oxydes 4, 20 et 21 sont majoritairement identiques. Cependant, une différence d'intensité des pics est observée, elle est dû probablement à la différence du nombre des atomes présents dans les plans réticulaires.

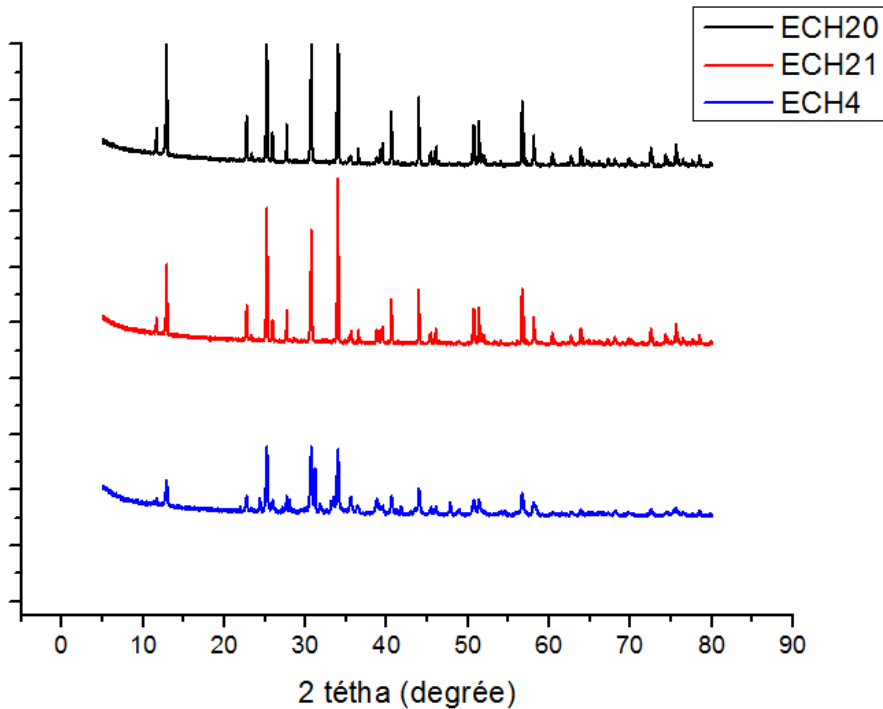


Figure 42 : Comparaison entre les diffractogrammes des oxydes 4 ,20 et21.

Pour l'oxyde 4 ,20 et 21 la seule différence est le protocole de préparation :

- Pour l'oxyde 20 nous avons utilisé 0.2 g d'oxyde de Zn synthétisé sous forme d'une suspension.
- Pour l'oxyde 4 nous avons utilisé les réactifs sous forme des solutions et nous avons utilisé la voie co-précipitation avec une calcination à 600°C.
- Pour l'oxyde 21 nous avons utilisé les réactifs sous forme des solutions et nous avons utilisé la voie sol-gel avec une calcination à 900°C.

D'après la taille des particules nous avons confirmé que les oxydes 4 ,20 et 21 sont identiques.

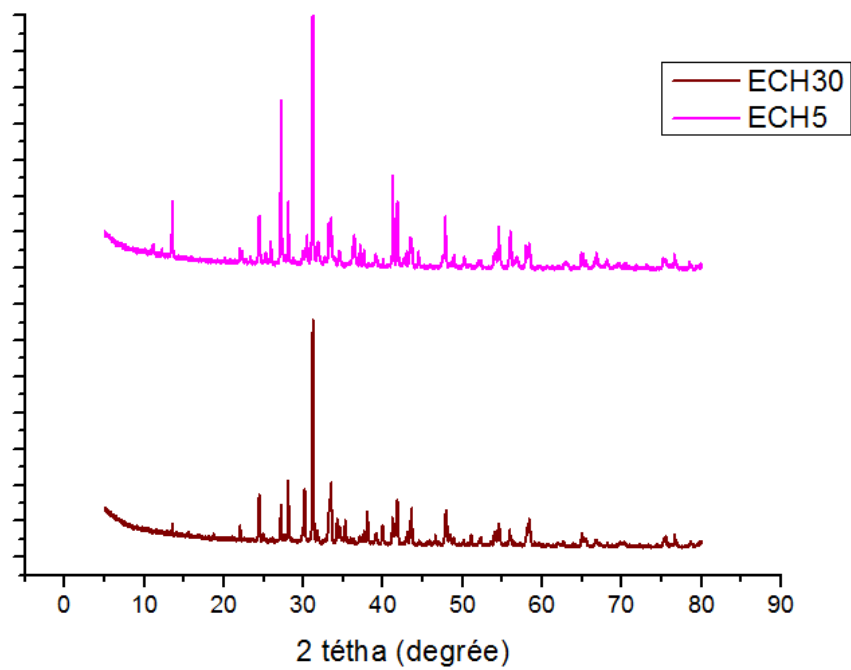


Figure 43 : Comparaison entre les diffractogrammes des oxydes 5 et 30.

Pour les oxydes 5 et 30 les pics identiques ou l'absence de certains pics dans le diffractogramme d'oxyde 30 est due à :

- La présence des impuretés
- L'effet de précurseur
- L'effet du degré de calcination (l'oxyde 5 calciné à 600°C et l'oxyde 30 calciné à 900°C).

III.4. Les résultats d'essai électrochimique :

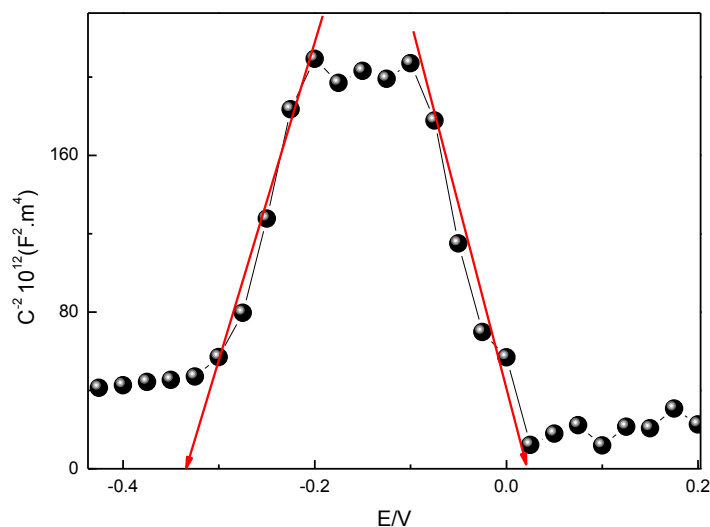


Figure 44 : Courbe de type Mott-Schottky relative au matériau $\text{ZnLa}_2\text{CuO}_4$ dans une solution de KCl 0.1M

La figure (44) illustre la courbe de Mott-Schottky ($C^{-2} = f(V)$) obtenue pour l'oxyde 4 (Zn-Cu-La). Les mesures sont effectuées dans la solution aqueuse de KCl 0.1M comme électrolyte.

La courbe de Mott-Schottky obtenue présente deux parties linéaires bien distinctes. La première partie s'étale sur un intervalle de potentiel allant de -0.3 à -0.19 V. cette partie linéaire est de pente positive et met donc en évidence un comportement semi-conducteur de **type n**. Le comportement capacitif de type n de notre matériau serait contrôlé par la structure électronique de l'oxyde ZnO [16]. Par ailleurs, la deuxième partie indique la présence d'une zone de linéarité de pente négative entre -0.10 et 0.02 V. ceci est due au comportement de **type p** de l'autre oxyde LaOCl . Ces résultats nous a permet de conclure que notre matériau se comporte comme une hétérojonction (n-p), il est essentiellement composé d'une phase de type n (**ZnO**) et une phase de type p (**LaOCl**). L'existence du système biphasé confirme également par les analyses de RX réalisées sur notre matériau.

Conclusion générale

IV- Conclusion générale

Depuis quelques d'années un effort considérable a été porté sur la recherche de nouveaux matériaux présentant de bonnes stabilités thermique, mécanique, physico-chimique et de surface qui seront par la suite utilisés comme matrices hôtes pour certaines propriétés physiques telles que les propriétés optiques, catalytique, électriques et magnétiques...etc. De nombreuses propriétés des matériaux sont liées à la nature de la cohésion de la structure cristalline. Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration, par deux méthodes de synthèse, de trois systèmes (l'oxyde de Zn « ZnO », l'oxyde de La-Cu « La₂CuO₄ » et l'oxyde de Zn-La-Cu « ZnO- La₂CuO₄ ». Les résultats obtenus lors ce travail, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'analyse par FTIR nous permis de remarquer qu'à partir d'une température supérieure à 500°C les liaisons des composés organiques se décomposent. Donc la disparition des bandes des liaisons caractéristiques des composés organiques utilisés comme agents complexant dans le cas de la méthode sol-gel et l'apparition des bandes caractéristiques des oxydes à partir d'une température de calcination égale à 600°C.
- L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible a confirmé que nos oxydes synthétisés ont une propriété de dégradation certaine de nos colorants étudiés :
 - Le bleu de méthylène (BM) se dégrade par l'oxyde de Zn-La-Cu synthétisé par la méthode de co-précipitation (600°C) avec les chlorures comme précurseur.
 - Le méthyle orange (MOR) se dégrade par l'oxyde de Zn synthétisé par les deux méthodes calciné à 600°C et 900°C avec les deux précurseurs (les chlorures et les nitrates), et l'oxyde de La-Cu synthétisé par la méthode sol-gel calciné à 600°C et avec les chlorures utilisés comme précurseurs.
 - Le vert de malachite (VM) et la fuchsine (FN) sont dégradés par les mêmes oxydes (l'oxyde de Zn-La-Cu et l'oxyde de Zn) avec des différents pourcentages. Cela est dû probablement à la structure chimique similaire.
- La caractérisation par la diffraction Rayon X a montré que nous avons pu préparer les oxydes cibles :
 - Pour le système 1(l'oxyde de Zn) nous avons obtenus le composé **Zincite** avec une formule chimique ZnO (code de référence 96-900-4179). Pour les oxydes 3 et 11 synthétisés par les deux méthodes (l'oxyde 3 est synthétisé par co-précipitation et l'oxyde 11 synthétisé par sol-gel), les pics identifiés de la phase majoritaire sont identique.

- Pour le système 2 (l'oxyde de La-Cu) nous avons obtenus le composé **9009170** avec une formule chimique **LaOCl** (code de référence 96-900-9171). Ce composé est la phase majoritaire dans l'oxyde 12).
- Pour le système 3 (l'oxyde de Zn-La-Cu), nous avons obtenus le composé **Lanthanum copper oxide (2/1/4)** avec une formule chimique La_2CuO_4 (code de référence -100-96 8573) et le composé **Zincite** avec une formule chimique ZnO (code de référence 96-900-4179) dans le cas des oxydes 5 et 30. Et pour les oxydes (4, 20 et 21) nous avons obtenus le composé **9009170** avec une formule chimique **LaOCl** (code de référence 9171-900-96) et le composé **Zincite** avec une formule chimique ZnO (code de référence 96-900-4179). En comparant entre les oxydes 5 et 30, nous avons remarqué que certains pics sont absents dans le diffractogramme de l'oxyde 30 Ce dernier est différent par ses précurseurs (nitrate au lieu des chlorures) et sa température de calcination (900°C).
- Les diffractogrammes des oxydes (4, 20 et 21) sont identiques sachant que la seule différence entre ces composés est le protocole de préparation, l'oxyde 4 est synthétisé par voie co-précipitation alors que les oxydes 20 et 21 sont synthétisés par la méthode sol-gel mais la procédure est différente).
- Les tailles des particules des oxydes caractérisés par la DRX sont à l'échelle nanométrique (tous les tailles sont inférieurs à 150 nm). Les tailles des particules des oxydes synthétisés par la co-précipitation sont plus petites que ceux celles des oxydes synthétisés par la méthode sol-gel.
- L'essai électrochimique de notre matériau (l'oxyde 4) a décelé qu'il se comporte comme une hétérojonction (n-p), il est essentiellement composé d'une phase de type n (ZnO) et une phase de type p (**LaOCl**). L'existence du système biphasé est confirmée également par la DRX réalisées sur notre matériau.

Les perspectives :

Ce présent travail est une étude préliminaire qui nous ouvre les perspectives suivantes:

- ✓ L'optimisation et la validation du protocole expérimental (conditions expérimentales : température de chauffage, lavage, calcination...etc.) et essentielle pour confirmer les propriétés recherchées.
- ✓ Une sélection est souhaitable pour choisir les meilleurs oxydes qui ont donné une dégradation dans les deux sens.
- ✓ Les analyses approfondies par DRX, FRX, BET et MEB seront importantes pour lier la propriété recherchée à la structure des oxydes.
- ✓ Une étude cinétique de la dégradation des colorants, choisis ou autre polluant organique, et la détermination des isothermes d'adsorption aidera à comprendre le mécanisme de la dégradation.
- ✓ La détermination par les techniques électrochimiques des propriétés des oxydes ainsi élaborés.

Références bibliographiques

- [1] : A. Sankaran, K. Kumaraguru ; «The novel two step synthesis of CuO/ZnO and CuO/CdO nanocatalysts for enhancement of catalytic activity » ; Journal of Molecular Structure 1221 (2020) 128772.
- [2] : C. Karunakaran, P. Vinayagamoorthy, J. Jayabharathi ; » Optical, electrical, and photocatalytic properties of polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesized BaTiO₃@ZnO core-shell nanoparticles » ; Powder Technol. 254 (2014) 480–487.
- [3] : Yoki Yulizar, Dewangga Oky Bagus Apriandanu, Raden Iqrafia Ashna, « La₂CuO₄-decorated ZnO nanoparticles with improved photocatalytic activity for malachite green degradation » ; Chemical Physics Letters 755 (2020) 137749.
- [4] : R. Dhir ; « Photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation in the presence of synthesized PVP capped pure and gadolinium doped ZnO nanoparticles » ; Chem. Phys. Lett. 746 (2020) 137302.
- [5] : T. Munawar, F. Iqbal, S. Yasmeen, K. Mahmoud, A. Hussain ; « Multi metal oxide NiOCdO-ZnO nanocomposite–synthesis, structural, optical, electrical properties and enhanced sunlight driven photocatalytic activity » ; Ceram. Inter. 46 (2) (2020) 2421–2437
- [6] : K. Varaprasad, K. Ramam, G.S.M. Reddy, R. Sadiku ; « Development and characterization of nano-multifunctional materials for advanced applications » ; RSC Adv. 4 (2014) 60363–60370.
- [7] : T. Ren, Z. Jin, J. Yang, R. Hu, F. Zhao, X. Gao, C. Zhao ; « Highly efficient and stable pLaFeO₃/n-ZnO heterojunction photocatalyst for phenol degradation under visible light irradiation » ; J. Hazard. Mater. 377 (2019) 195–205
- [8] : S. Girish Kumar, R. Kavitha ; « Lanthanide ions doped ZnO based photocatalysts » ; Separation and Purification Technology 274 (2021) 118853
- [9] : T. Uchiyama, R. Karita, M. Nishibori, H. Einaga, Y. Teraoka ; « Preparation and characterization of Pd loaded Sr-deficient K₂NiF₄-type (La, Sr)₂MnO₄ Catalysts for NO–CO reaction » ; Catal. Today, 251 (2015), pp. 7–13.

- [10]: S. Anitha, S. Muthukumar; « Structural, optical and antibacterial investigation of La, Cu dual doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method », *Materials Science & Engineering C* 108 (2020) 110387.
- [11]: . C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham (Eds.); « The Chemistry of Nanomaterials » ;Livre ; (2009) ; WILEY-VCH;Germany
- [12]: Professor Brian Derby, Professor of Materials Science Manchester Materials Science Centre, « Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents » ; Livre ; (2009) ; Grosvenor Street, Manchester, M1 7HS, UK.
- [13]: Francis Rouessac. Dunod ; « Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes », Livre ;(2004) ; DUNOD. Paris.
- [14]: W.KARA MOUHAMED. Les structures de bandes électronique et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi-binaires $(\text{GaP})_{1-x}(\text{SnZn})_x$. Thèse de doctorat :Université Mohamed Kider de Biskra, (2012), 4-8p.
- [15]: Shanthi Karidas, B Kalyani Veena, Navneetha Pujari, Potharaju Krishna And Vardhani Chunduru, « Photodegradation of Methylene Blue (MB) using Cerium-doped Zinc Oxide nanoparticles » ; *Sādhanā* (2020) 45:128.
- [16]: Fengshou Tian and Yanli Liu ; « Synthesis of p-type NiO/n-type ZnO heterostructure and its enhanced photocatalytic activity » ; *Scripta Materialia* 69 (2013) 417–419.

ملخص

يهدف هذا العمل الى تحضير ثلاثة أنظمة (ZnO, La₂CuO₄ et ZnO -La₂CuO₄) بطريقتين تجريبيتين الترسيب المتزامن و صول-جال. اجريت على الأكاسيد المستحضرة تحليلات DRX et FTIR من اجل تمييزها تمت اختبار الكهروكيميائية على واحد منها. ومن اجل تقييم النشاط المحفز الضوئي لتحلل بعض الصبغيات تحت الضوء المرئي الابيض, قمنا بحساب نسبة تحلل الصبغيات بالأشعة فوق البنفسجية- المرئية اظهرت بعض أكاسيد أنا لديها نشاط محفز الضوئي جيد. تم قياس جسيمات من أكاسيد باستعمال علاقة دوباي شيرر. اظهرت القيم انها ذات أبعاد نانومترية. الكلمات المفتاحية DRX, FTIR, صول-جال, الترسيب المتزامن

Résumé

Dans le présent travail nous sommes intéressés à élaborer trois systèmes (ZnO, La₂CuO₄ et ZnO -La₂CuO₄) avec les deux méthodes sol-gel et co-précipitation. Les oxydes synthétisés ont été caractérisé par FTIR, DRX, un essai réalisé par voie électrochimique et une étude réalisée par UV-Visible pour évaluer l'activité photo-catalytique de nos oxydes, certains oxydes ont révélé qu'ils procèdent une très bonne activité photo-catalytique. La taille des particules des oxydes caractérisés a été déterminée à partir de la formule de Debye-Scherrer. Les valeurs sont de dimension nanométrique inférieure à 150 nm.

Mots clés : sol-gel, co-précipitation, DRX, FTIR

Abstract

In this work we have synthesized three oxides systems (ZnO, La₂CuO₄ and ZnO -La₂CuO₄) with both methods sol-gel and co-precipitation. The synthesized oxides were characterized by FTIR, DRX. An electrochemically assay is carried out and an UV-visible study have been presented to evaluate the photo-catalytic activity of our oxides, among them have revealed that they show a good photo-catalytic activity. By the Debye-Scherrer formula, we have determinate the particle size of the characterized oxides. The obtain values are in nonmetric dimension less than 150 nm.

Key words: Sol-gel, co-precipitation, FTIR, DRX