

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

ZADI Wassila et YAICHE Hedjila Ryma

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Synthèse et étude de l'activité photocatalytique
de nanostructures de stannate de zinc

Soutenu le : 25 Juin 2015

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BEZZI	Nacer	Chimie	Président
HAMOUDI	Souaad	Chimie	Examineur
BARKA-BOUAIFEL	Fatiha	Chimie	Encadreur

2014-2015

Remerciement

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire de Génie des procédés (LTMGP) de l'université A. Mira Bejaia.

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre promotrice M^{me} BOUAIFEL-BARKA Fatiha pour ces précieux conseils, ses incessants encouragements et surtout sa grande disponibilité tous au long de la réalisation de ce travail.

Nous remercions également toute l'équipe de l'aboratoire, pour leur aide permanente et leur entière disposition.

Nous remercions aussi les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.

Nous remercions vont également toute nos amis pour l'aide précieuse et les conseils qu'il nous a prodigués tout au long de notre travail.

Nous remercions vivement Mr BEN IDIRI HACEN responsable de l'appareil de DRX pour leur gentillesse, conseil pour ces services généreux et la sympathie durant notre analyse.

Nous tenons enfin à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'exécution de ce travail.

Dédicaces

Tout d'abord, louange à « Allah » qui m'a guidée sur le droit chemin tout au long du travail et m'a inspiré les bons pas et les justes réflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aura pas abouti.

Je dédie ce mémoire à ma très chère mère qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

A mon père, ce travail est le fruit de son sacrifice qu'il a consenti pour mon éducation et ma formation.

A mon très cher frère Adel

A ma très chère sœur Nora.

A ma tante Sakina aucune dédicace ne saurait exprimer mon grand amour, mon estime et ma profonde affection .je ne saurais vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi, et ce que vous faite jusqu'à présent.

A mon très cher fiancé Massi.

A tous mes oncles et tantes, cousins et cousines, et mon grand père.

« Que dieu vous garde et vous accorde longue vie »

A mes meilleurs amis, à tous mes proches qui m'ont toujours soutenue

A toute la promotion 2015 chimie analyse et chimie des matériaux,

Ryma



Dédicaces

Avec l'aide du puissant, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie à :

Mes très chers parents, et mon oncle Aziz aucune dédicace ne saurait exprimer mon grand amour, mon estime et ma profonde affection .je ne saurais vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi, et ce que vous faite jusqu'à présent.

« Que dieu vous garde et vous accorde longue vie »

A mes chers frères : Nabil, Salem, Yougourthane.

A mes chères sœurs : Karima, Sonia, Warda.

A les petites Leticia, Dacine, Alicia, Sofinese.

A azzeddine

A tous mes amies

A toute la famille Zadi.

Wassila



Liste des figures

Figure 1. Structure en bandes d'énergie des matériaux : isolants, semi-conducteurs et métaux. Les différents matériaux semi-conducteurs	3
Figure 2. Structure cristalline Zn_2SnO_4 .	5
Figure 3. diagramme de la structure électronique de bande de Zn_2SnO_4 .	8
Figure 4. Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.	11
Figure 5. Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule.	14
Figure 6. Les appareils de broyage mécanique.	16
Figure 7. Représentation schématique du mécanisme de dégradation photocatalytique des composés organique.	19
Figure 8. Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X.	23
Figure 9. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indice h, k et l.	24
Figure 10. Diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X.	25
Figure 11. Spectrophotométrie infrarouge de type IR Affinity-1.	27
Figure 12. Spectrophotomètre UV-visible de type UV-1800.	28
Figure 13. Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.	29
Figure 14. Spectres de DRX des couches minces sur le verre avec différentes concentrations de $KMnO_4$.	30
Figure 15. Spectre de DRX de $ZnO-SnO_2$ synthétisé à $200^\circ C$.	31
Figure 16. Spectre de rayon X de Zn_2SnO_4 synthétisé à $950^\circ C$.	32
Figure 17. Spectre IR de nanocomposite ZnO, SnO à $200^\circ C$.	33
Figure 18. Spectre IR pour Zn_2SnO_4 à $950^\circ C$.	34
Figure 19. A, B, C : Images MET des nanoparticules de Zn_2SnO_4 ; D : Image METHR de réflexion d'une nanoparticule de Zn_2SnO_4 selon le plan (111).	32 35
Figure 20. Spectre électromagnétique.	37
Figure 21. Spectres UV-Visible d'une solution aqueuse de RhB, (A) seule, (B) RhB+ Zn_2SnO_4 0.5g/l, (C) RhB+ Zn_2SnO_4 0.12g/l, (D) RhB+ Zn_2SnO_4 0.25g/l en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.	39

Figure 22. Dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de RhB (1.31 μ M) seule et en présence de Zn ₂ SnO ₄ sous irradiation du rayonnement solaire.	40
Figure 23. Cinétique de dégradation de la rhodamine B seule et en présence du photocatalyseur Zn ₂ SnO ₄ en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.	41
Figure 24. Spectres UV-Visible d'une solution aqueuse de RhB, (E) RhB+ZnO, SnO 0.5g/l, (F) RhB+ZnO, SnO 0.12g/l, (G) RhB+ZnO, SnO 0.25g/l en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.	42
Figure 25. Dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de RhB (1.31 μ M) seule et en présence de nanocomposite de ZnO, SnO sous irradiation du rayonnement solaire.	43
Figure 26. Cinétique de dégradation de la rhodamine B seule et en présence du photocatalyseur du nanocomposite de ZnO, SnO en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.	43
Figure 27. Structure chimique de la Rhodamine B	45

Liste des tableaux

Tableau 1: Propriétés physiques des films minces à base de stannate de zinc.	6
Tableau 2: Avantages et inconvénients des deux procédés PVD/CVD.	13
Tableau 3: pics de diffractions des rayons X des nanoparticules de ZnO-SnO ₂ obtenues à 200°C.	31
Tableau 4: Propriétés physico-chimiques de la rhodamine B.	36
Tableau 5: Les constantes k pour RhB seule et avec les trois concentrations de ZTO.	41
Tableau 6: Les constantes k pour RhB seule et avec les trois concentrations de ZnO-SnO ₂ .	44

Liste des abréviations

SC	Semi-conducteurs
MOSs	Semi conducteur d'oxyde métallique.
LEDs	diode électroluminescente (Light-Emitting Diode).
ZTO	Stannate de zinc.
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur.
PVD	Dépôts physiques en phase vapeur.
OD	Oxydes dispersion
ZnO	Oxyde de zinc.
TiO ₂	Dioxyde de titane
SnO ₂	Dioxyde d'étain
BV	Bande de valence.
BC	Bande de conduction.
E _g	Energie de gap
DSCs	Cellule solaire à colorant (Dye-sensitized Solar Cell).
DRX	Diffraction des rayons X.
MET	Microscopie électronique à transmission.
METHR	Microscopie électronique à transmission a haute résolution.
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR.
BET	Brunauer, Emmett et Teller.
UV	Ultraviolet.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Partie théorique	
I. Généralités sur les semi-conducteurs.....	3
I.1.Généralités sur le stannate de zinc (ZTO).....	4
1. Définition du stannate de zinc.....	4
2. Propriétés du stannate de zinc.....	4
2.1. Propriétés structurales (cristallographiques).....	4
2.2. Propriétés physiques.....	5
2.3. Propriétés photoélectrochimiques.....	6
2.4. Propriétés électriques.....	6
2.5. Structure électronique de bande.....	7
3. Applications du stannate de zinc Zn_2SnO_4	8
3.1. Photocatalyse.....	8
3.2. Capteur de gaz.....	9
3.3.Applications photovoltaïques.....	9
I.2. Généralités sur les couches minces.....	10
1.Définition.....	10
2. Principe de dépôt des couches minces.....	10
3. Procédure de dépôt des couches minces.....	11
3.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	12
3.2. Dépôts physiques en phase vapeur PVD.....	12
4. Méthodes de dépôt des couches minces de Zn_2SnO_4	13
4.1. Evaporation thermique.....	13
4.2. Calcination à haute température.....	14
4.3.Voie sol-gel.....	14
4.4. Synthèse hydrothermale.....	15
4.5. Réaction d'échange d'ions.....	15
4.6. Broyage mécanique.....	15
I.3. Méthodes de synthèse de nanostructures de ZTO.....	16
1. Synthèse hydrothermale.....	16
2. Réaction mécano-chimique.....	16
3. Méthode de Co-précipitation.....	17

II. La photocatalyse hétérogène	18
II.1. Principe et mécanisme	18
II.2. Cinétique de la dégradation photo-catalytique	19

Chapitre II : Techniques expérimentales

I. Synthèse de stannate de zinc	21
I.1. Synthèse des nanoparticules de Zn_2SnO_4	21
I.2. Dépôt de couches minces de stannate de zinc	22
2.1. Nettoyage les lames de verres	22
2.2. Activation du substrat	22
2.3. Dépôt de stannate de zinc	22
II. Caractérisation des échantillons de stannate de zinc	23
II.1. Les méthodes de caractérisation	23
1.1. La diffraction des rayons X	23
1.2. La microscopie électronique en transmission (MET)	25
1.3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR.....	26
1.4. La surface spécifique par la méthode de BET.....	27
1.5. La spectrophotométrie UV-visible	28

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Caractérisation des nanoparticules de Zn_2SnO_4	30
I.1. Etude structurale	30
1. Couches minces de ZTO	30
2. Nanoparticules de ZTO	31
I.2. Texture des poudres (BET)	32
I.3. Analyse par microscopie infrarouge (IRTF).....	32
I.4. La morphologie (MET et METHR).....	34
II. Etude des propriétés photocatalytiques	35
II.1. Composition du rayonnement solaire	36
II.2. Photodégradation de rhodamine B (RhB).....	37
II.3. Mécanisme de la photodégradation	44

III. Conclusion.....	45
Conclusion générale	50
Références bibliographiques	51

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherches sont consacrées aux nanomatériaux, qui ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en optique, en biologie, en médecine,... etc. Le stannate de zinc est actuellement l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications, il est utilisé en photocatalyse, dans les cellules solaires, comme capteur de gaz, etc...

Le stannate de zinc est un composé ionique et un matériau ternaire de type (II-IV-VI) de formule chimique Zn_2SnO_4 connu pour sa stabilité dans des conditions extrêmes, Il cristallise suivant une structure spinelle inverse.

Le stannate de zinc est un semi-conducteur de type n et de grande largeur de bande 3.6-3.7 eV, Il ne peut pas absorber la lumière visible à cause de sa grande bande interdite. Le stannate de zinc (Zn_2SnO_4), ZnO et SnO_2 sont des candidats potentiellement très intéressants, pour plusieurs raisons :

- Ils sont non toxiques.
- Ils sont étudiés de façon très importante au cours de ces dernières années car ils sont facilement accessibles par différentes méthodes de synthèse.

De nombreuses techniques permettent la croissance de dépôt de Zn_2SnO_4 telles que, l'évaporation thermique, la voie sol-gel, la méthode hydrothermale, etc...

Ce travail a pour objectif de synthèse des nanostructures de Zn_2SnO_4 par une méthode hydrothermale qui est un procédé simple et efficace de synthèse et d'étudier ses propriétés (morphologiques, structurales, optiques et photocatalytiques).

La photocatalyse hétérogène fait aujourd'hui l'objet de nombreux développements pour le traitement de la dépollution chimique et microbiologique, Son principe consiste à décomposer des molécules organiques par une succession de réactions photochimiques. Ces réactions de dissociation peuvent être initiées par une lampe à ultra-violet qui irradie la surface d'un matériau semi-conducteur, Le défi de nos jours est d'arriver à élaborer des semi-conducteurs actifs aux rayons solaires.

Ce manuscrit est composé d'une introduction, de deux chapitres et une conclusion générale.

- Le premier et deuxième chapitre regroupent les résultats sur les généralités mettent en évidence les principales propriétés du stannate de zinc (Zn_2SnO_4), ses applications et un aperçu sur les différentes techniques de synthèse des nanostructures de ZTO. Il comporte également un aperçu sur la photo-catalyse dans le domaine de dépollution

environnementale ainsi que les méthodes de caractérisation que nous avons utilisées dans ce travail.

- Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions de stannate de zinc par la méthode hydrothermale suivi de leur caractérisation par différentes techniques. Nous présentons aussi quelques essais de dégradation photocatalytique d'une solution de rhodamine B, un colorant utilisé dans l'industrie textile, sous irradiation solaire.

CHAPITRE I
PARTIE THEORIQUE

Les matériaux ayant la plus faible résistivité à température ambiante, typiquement inférieure à $10^{-5}\Omega\text{ cm}$, sont les métaux (cuivre, or, argent, aluminium...). La conduction électrique s'effectue essentiellement par les électrons libres dont la concentration diffère peu d'un métal à l'autre (de 10^{22} à 10^{23}cm^{-3}) quelle que soit sa pureté.

Les matériaux dont la résistivité est typiquement supérieure à $10^8\Omega\text{cm}$ sont considérés comme isolants ; c'est le cas pour le verre, le mica, la silice (SiO_2), le carbone (diamant).

Entre les métaux et les isolants se trouvent les semi-conducteurs (SC) dont la résistivité varie de 10^{-3} à $10^4\Omega\text{cm}$ (ou plus). La conduction électrique se fait par les électrons et les trous, ou de façon préférentielle par l'un ou l'autre type de porteurs. Si un semi-conducteur est pur, il est dit "intrinsèque". S'il est dopé par des impuretés, il est dit "extrinsèque". Si on prend, par exemple, du Silicium assez pur et qu'on lui ajoute un atome de Bore ou de Phosphore pour 10^5 atomes de Silicium, sa résistivité passe de 10^3 à environ $10^{-2}\Omega\text{cm}$.

I. Généralités sur les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières. La bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes et la bande de conduction, comprenant les électrons, dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal. Ces deux bandes sont séparées par un gap, la bande interdite, correspondant à une barrière d'énergie [1]. La figure 1 donne le diagramme d'énergie dans la théorie des bandes d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un métal.

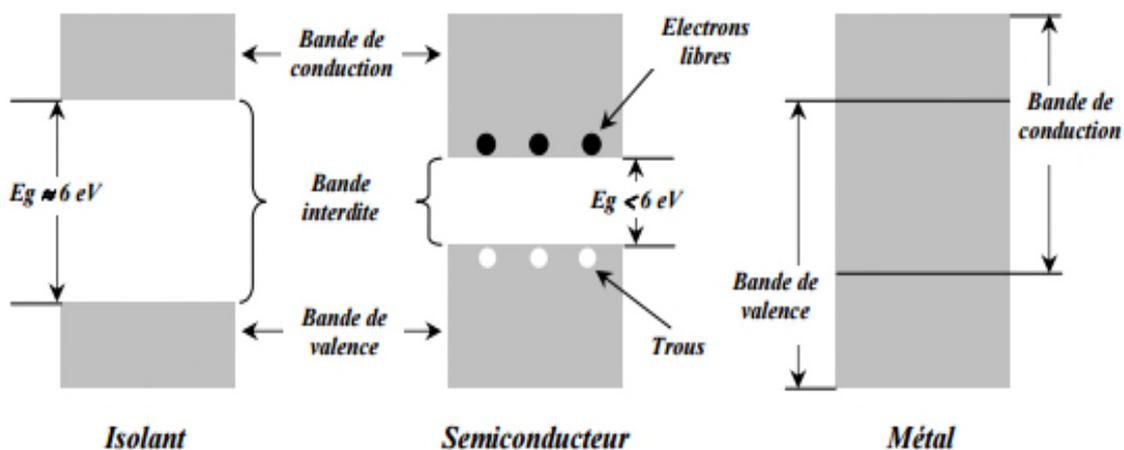


Figure 1. Structure en bandes d'énergie des matériaux : isolants, semi-conducteurs et métaux. Les différents matériaux semi-conducteurs [2].

Il existe différents matériaux semi-conducteurs d'oxyde métalliques (MOSs) :

- Les oxydes binaires qui sont constitués de deux éléments inorganiques distincts. Ils peuvent être composés de différents éléments comme :
 - deux éléments de la même colonne IV de tableau périodique (SiC et SiGe).
 - éléments des colonnes III et VI notés composés III-VI tels que TiO₂.
 - éléments des colonnes II et VI notés composés II-VI tels que ZnS et ZnO.
 - éléments des colonnes IV et VI notés composés IV-VI comme SnO₂.
- Des matériaux ternaires de type (II-IV-VI) tels que le stannate de zinc (ZTO) de formule chimique Zn₂SnO₄.

I.1.Généralités sur le stannate de zinc (ZTO)

1. Définition du stannate de zinc

Le stannate de zinc (ZTO) est un oxyde ternaire de groupe (II-IV-VI) de la forme (A₂^{II} B^{IV} O₄^{VI}), est un matériau d'oxydes semi-conducteur transparent ayant suscité un intérêt considérable pour son activité photocatalytique. Au début des années 2000, il y a eu des rapports sur la synthèse et les propriétés photocatalytiques des nanocristaux synthétisés par la méthode hydrothermale [3].

L'oxyde semi-conducteur ternaire Zn₂SnO₄ (ZTO) possède une haute mobilité d'électrons de 10-15 cm²V⁻¹s⁻¹ [4], une conductivité électrique élevée, une faible absorption visible[5] et des propriétés optiques intéressantes, Ce qui le rend approprié pour des applications en cellules solaires [6,7] de capteur de gaz (détection d'humidité et différents gaz combustibles), photoluminescence, électrode négative de la batterie Li-ino [8] et un candidat de catalyseur potentiel pour la dégradation photocatalytique des colorants et de polluants organique [9].

2. Propriétés du stannate de zinc

2.1. Propriétés structurales (cristallographiques)

La structure cristalline du stannate du zinc est la spinelle inverse de formule A₂BO₄ [10] désignée par le groupe spacial (Fd₃m), autrement dit la moitié des cations Zn²⁺ occupe une moitié des sites octaédriques et tous les sites tétraédriques, et les cations Sn⁴⁺ occupent l'autre moitié des sites octaédriques [11]. La figure 2 illustre la structure cristalline Zn₂SnO₄.

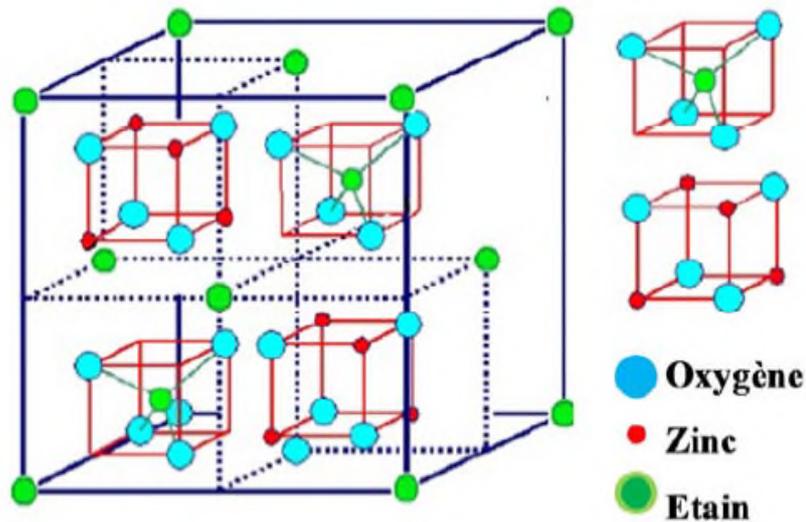


Figure 2. Structure cristalline Zn_2SnO_4 [12].

La structure cristalline la Plus stable de Zn_2SnO_4 à pression atmosphérique est le type spinelle. Dans la structure spinelle classique, les atomes d'étain occupent les sites tétraédriques et ceux de zinc les sites octaédriques.

La formule pour ce type d'occupation des atomes est $(Sn)[Zn_2]O_4$ où (Sn) représente les sites tétraédriques et $[Zn_2]$ représente les sites octaédriques. Parfois les atomes d'étain prennent la place des atomes de zinc, ce qui conduit à une autre structure dite spinelle inverse notée $(Sn)[Sn Zn]O_4$. Dans les structures spinelles [13,14], la cellule unité est composée de 64 sites tétraédriques et de 32 sites octaédriques, dans laquelle 08 sites tétraédriques sont occupés par des atomes de Sn et 16 sites octaédriques vides sont occupés de manière aléatoire par un nombre égal d'atomes de Zn et de Sn [15].

2.2. Propriétés physiques

Les propriétés physiques de ZTO dépendent de la méthode utilisée pour leur synthèse. ZTO est un semi-conducteur «grand écart» avec une bande interdite d'environ 3,6 eV, mais l'énergie de la bande interdite exacte dépend des conditions de synthèse, ce qui pourrait entraîner des effets de confinement quantique découlant de la petite taille des nanostructures [16].

Tableau 1. Propriétés physiques des films minces à base de stannate de zinc.

Propriétés	Stannate de zinc
Nom de minéral	Zinc Tin Oxyde (ZTO)
Structure cristalline	Spinnelle
Point de fusion [°C]	570
Ecart de bande (Eg) (eV)	3.6
Indice de réfraction à 550 nm de longueur d'onde	2.1
Electron de masse effective (Kg)	$0.368.10^{-19}$
Electron salle mobilité à 300 K [cm^2/Vs]	10-15

2.3. Propriétés photoélectrochimiques

D'une part comme ZTO est un photocatalyseur, il peut être utilisé pour dégrader les polluants organiques comme par exemple les pesticides nocifs de l'eau souterraine. D'autre part, les nanostructures poreuses sont idéales pour la détection de gaz car ils offrent des rapports surface/volume très importants [17]. Il est important de mentionner également que ZTO a un potentiel dans le domaine des cellules solaires à colorant, ce qui offre une alternative économiquement plausible aux cellules solaires conventionnelles. Étant donné que seulement quelques morphologies ont été rapportées, des auteurs prévoient que, dans la prochaine décennie les nanostructures de ZTO trouveront des utilisations dans d'autres applications industrielles[16].

2.4. Propriétés électriques

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques du stannate de zinc Zn_2SnO_4 . En effet le phénomène de transport est le terme appliqué au moment des porteurs de charges sous l'action du champ interne ou externe en l'absence d'un champ électrique. Le gaz d'électrons dans un semi-conducteur est dans un état d'équilibre, qui est établie à la suite de l'interaction des électrons avec des défauts du niveau. Ces défauts comprennent notamment les imperfections du réseau dans les cristallites, joints de grains, les atomes d'impuretés, les vibrations thermiques du réseau (phonons). Si un champ électrique E est appliqué un écoulement de courant électrique, dont la densité J, généralement exprimée en A/m^2 est donnée par [18] :

$$J = \sigma \cdot E$$

où σ appelé la conductivité électrique du matériau. l'inverse de la conductivité est connue comme la résistivité électrique en ($\Omega \text{ m}$) ; elle est exprimé par :

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = 1/\rho$$

où : σ : conductivité électrique ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$)

q : charge électrique (C).

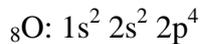
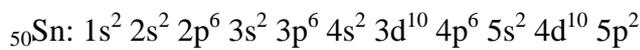
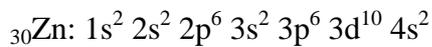
n_v : densité de porteur de charge (m^{-3}).

μ : mobilité des porteurs de charge ($\text{m}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

ρ : résistivité électrique ($\Omega \text{ m}$).

2.5. Structure électronique de bande

Les structures électroniques des atomes rentrant dans la composition de ZTO ont les configurations électroniques suivantes :



La figure 3 montre que Zn_2SnO_4 est un semi-conducteur à gap direct [19]. La bande de valence maximale et la bande de conduction minimale de ZTO sont situées au point de Γ , indiquant que le ZTO a une largeur de bande de 3,6eV-3,7eV autorisée directe.

La masse effective des électrons dans la bande de conduction pour ZTO a été estimée à partir de la différence de la dispersion de bande autour du point Γ .

Les bandes de conduction se composent principalement des orbitales 5s-5p de Sn dans les sites octaédriques, des orbitales 4s-3d de Zn dans les sites tétraédriques et des orbitales 2p de O [20].

Une des propriétés des semi-conducteurs les plus importantes est la structure de bande. La figure 3représente le diagramme électronique de Zn_2SnO_4 . Dans cette figure, on voit l'existence d'une bande vide d'états entre 0 et 3,6 eV, la bande interdite ou « gap » du matériau. Le Fermi se situe au centre de cette bande. Ces deux caractéristiques sont caractéristiques de Zn_2SnO_4 qui est un semi-conducteur à grand « gap » [21].

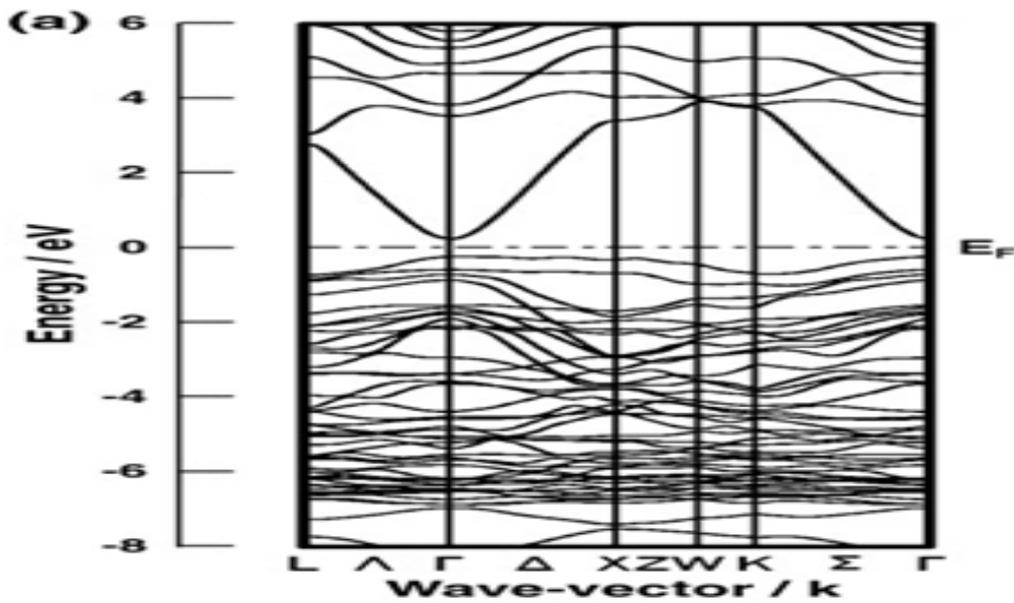


Figure 3. Diagramme de la structure électronique de bande de Zn_2SnO_4 [22].

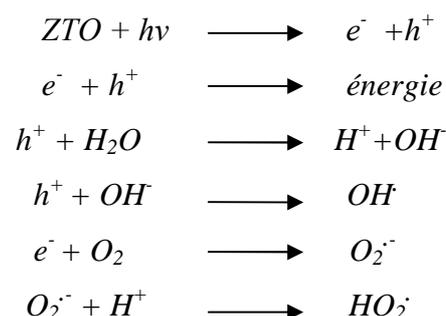
3. Applications du stannate de zinc Zn_2SnO_4

Le stannate de zinc sous sa forme spinelle a une bande interdite de 3,6 eV, C'est un semi-conducteur de type n connu pour son activité photocatalytique. La détection sélective de gaz et comme matériau d'anode pour les batteries Li-ions et les cellules solaires colorantes.

3.1. Photocatalyse

Le mécanisme de la photocatalyse met principalement en jeu des processus électroniques qui se produisent à la surface du Zn_2SnO_4 . L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite de Zn_2SnO_4 a pour effet d'induire le passage d'un électron de la BV à la BC. Ainsi un électron se retrouve dans la BC et un trou dans la BV. Ces paires électron-trou migrent à la surface des nano-cristallites de Zn_2SnO_4 et avant recombinaison, elles génèrent, en présence d'eau, des radicaux réactifs comme OH^\cdot , $O_2^\cdot^-$, HO_2^\cdot , qui participent à l'oxydation de molécules organiques [23].

Le mécanisme général peut être résumé de la façon suivante :



3.2. Capteur de gaz

Les oxydes métalliques tels que SnO_2 , TiO_2 et ZnO sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant [24].

le gaz s'adsorbe à la surface de la couche mince, la molécule adsorbée peut capturer un électron libre, il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique, le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité et sélectivité dans le temps [25].

3.3. Applications photovoltaïques

Le stannate de zinc étant un semi-conducteur à large bande avec une conductivité élevée (mobilité des électrons de $10 - 15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et une faible absorption dans le visible, il possède toutes les qualités requises pour être utilisé comme matériau de photoanode dans les (DSCs cellules solaires colorantes) sont constituées d'un oxyde semi-conducteur inorganique photosensibilisés par un colorant organique ou métallo-organique. Dans ce type de cellules, c'est le colorant qui garantit, après absorption d'un photon) DSCs [7]. Il est souhaitable de contrôler la taille des particules dans la gamme des dizaines de nanomètres assurer une haute aire de surface pour l'adsorption de colorant [4].

D'une manière générale, les rendements de photoconversion ont peu évolué depuis 2007, Il apparait que le meilleur rendement a été obtenu pour des cellules à base de nanoparticules de Zn_2SnO_4 de très petites tailles (cristallites de 8 nm), ce rendement maximum étant plus élevé que celui décrit pour SnO_2 pur. L'efficacité des cellules utilisant des nanoparticules de Zn_2SnO_4 ont montré une plus grande tension de circuit ouvert, mais une efficacité globale plus faible. L'étude du temps de transport et de la durée de vie des électrons photoinjectés dans la couche poreuse de Zn_2SnO_4 a révélé que la longueur de diffusion des électrons est similaire, ce qui valide l'utilisation de Zn_2SnO_4 comme collecteur des électrons dans les cellules solaires colorantes (DSCs) [26]. A ce jour, peu d'études concernent donc Zn_2SnO_4 comme matériau d'anode dans les cellules hybrides à colorant nécessite des efforts de développement de nouvelles structures de Zn_2SnO_4 et de nouveaux colorants plus adaptés au Zn_2SnO_4 pourraient permettre d'augmenter les rendements de conversion énergétique des cellules à colorant à base de Zn_2SnO_4 .

I.2. Généralités sur les couches minces

Après une présentation des principales propriétés du stannate de zinc (Zn_2SnO_4) et les applications qui en découlent, nous portons notre attention sur quelques méthodes, parmi les plus utilisées pour obtenir ce matériau sous forme de couches minces.

1 .Définition

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [27].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif, on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [28].L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple [29].

2. Principe de dépôt des couches minces

La formation de la couche mince peut se faire en trois étapes principales qui peuvent être séparées ou superposées suivant le procédé :

- ✓ Production des espèces à déposer.
- ✓ Transport des espèces sur le substrat.
- ✓ Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Les particules peuvent être des atomes, des molécules, des ions ou des fragments de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide. La préparation du substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion [30].

3. Procédure de dépôt des couches minces

Il existe plusieurs méthodes de dépôt des couches minces, adaptées chacune à un type de couche. Pour un matériau donné, il peut exister plusieurs méthodes valables et le choix parmi celles-ci peut dépendre des problèmes de compatibilité (possibilité de chauffer ou non le substrat, nature des couches sous-jacentes déjà déposées), ainsi que les coûts des dépôts et des performances souhaitées en termes de dérives dans le temps et en température.

Les principales méthodes disponibles sont résumées sur la figure 4 :

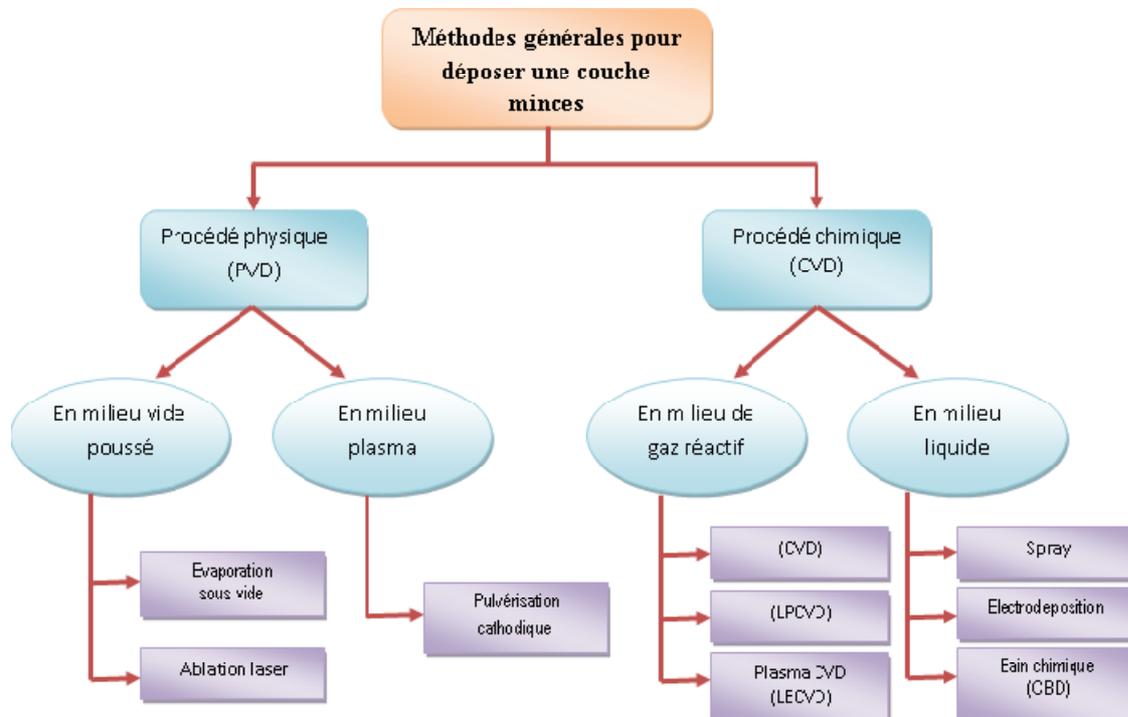


Figure 4. Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces [31].

3.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) utilise des précurseurs gazeux. La première utilisation de ce procédé date de 1893 (dépôt de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence).

Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz [32].

Il se produit alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

- ✓ transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat.
- ✓ adsorption des réactifs sur la surface.
- ✓ réaction en phase adsorbée et croissance du film.
- ✓ désorption des produits secondaires volatils.
- ✓ transport et évacuation des produits gazeux.

3.2. Dépôts physiques en phase vapeur PVD

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche mince, on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- ✓ la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- ✓ le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- ✓ le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

Chaque type de procédé possède des spécificités qui le différencient de l'autre.

Dans le tableau 2 suivant on donne les principales différences entre les deux procédés:

Tableau 2 : Avantages et inconvénients des deux procédés PVD/CVD

Procédé	Avantages	Inconvénients
PVD	<ul style="list-style-type: none"> • nombre élevé de matériaux à déposer, y compris les matériaux diélectriques • densité des films élevée • moins de contamination • contrôle facile du processus 	<ul style="list-style-type: none"> • faible vitesse de dépôt • difficulté du traitement simultané des couches
CVD	<ul style="list-style-type: none"> • réalisation des dépôts sélectifs • bonne qualité des couches 	<ul style="list-style-type: none"> • faible densité • contamination • difficulté de contrôle du processus.

4. Méthodes de dépôt des couches minces de Zn_2SnO_4

La préparation de phase pure de ZTO est relativement difficile, ils existent de grand nombre de méthodes ont été développées pour la préparation de ZTO, telle que : Evaporation thermique, calcination à haute température, voie sol-gel, réaction hydrothermale, réaction d'échange d'ion et broyage mécanique.

4.1. Evaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset (en tungstène).

La figure 5 montre le principe de cette technique ; le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats. Dans le cas du bâti ci-dessous, le porte substrat est tournant.

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de

fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées [29].

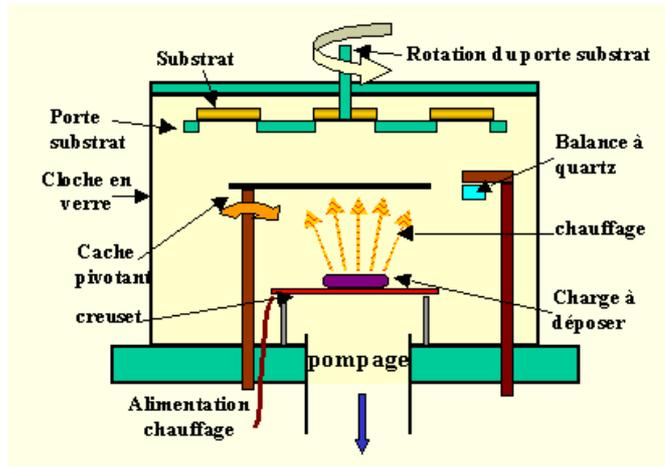


Figure 5. Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule.

4.2. Calcination à haute température

La calcination est une technique de préparation d'échantillon utilisée en chimie analytique qui permet de prendre en compte ce phénomène. Elle consiste à chauffer l'échantillon à haute température (typiquement 500 à 1 000 °C) sous air ou sous atmosphère neutre pour provoquer des réactions physiques et chimiques et mettre ainsi l'échantillon dans un état de référence.

En effet, un certain nombre de propriétés des matériaux dépendent de la température et de l'historique de l'échantillon comme de l'humidité. La calcination permet de l'abstraire de ces effets et donc d'avoir des mesures reproductibles, de pouvoir comparer différents échantillons. En revanche, il faut être conscient que l'échantillon analysé n'est pas l'échantillon prélevé. La méthode est similaire à l'analyse des extraits secs mais utilise une température plus élevée.

4.3. Voie sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces « sols » vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état « gel ». Ces gels dits « humides »

sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique [29].

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [33].

4.4. Réaction hydrothermale

Une méthode pour produire différents composés chimiques et de matières en utilisant en circuit fermé physique et des processus chimiques circulant dans des solutions aqueuses à des températures supérieures à 100 ° C et des pressions supérieures à 1 atm.

La méthode est basée sur la capacité des solutions aqueuses et de l'eau pour diluer à haute température (500 ° C) et de pression (10 à 80 MPa, parfois jusqu'à 300 MPa) substances pratiquement insolubles dans les conditions normales: des oxydes, des silicates, des sulfures.

Les principaux paramètres de synthèse hydrothermique, qui définissent à la fois les processus cinétique et les propriétés des produits résultants, sont le pH initial du milieu, de la durée et de la température de synthèse, et la pression dans le système.

4.5. Réaction d'échange d'ion

L'échangeur d'ions est une substance solide qui, placée dans un liquide, a la facilité de libérer des ions ou de fixer les ions contenus dans ce liquide.

Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques c'est à dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises.

4.6. Broyage mécanique

Le broyage mécanique consiste à réduire la taille des particules et des grains de différents types de matériaux, il permet d'améliorer la biodisponibilité d'une substance.

Les opérations de broyage sont effectuées avec un broyeur planétaire, Celui-ci est constitué d'un disque sur lequel sont fixées deux jarres de broyage d'une contenance de 45mL chacune et pouvant accueillir jusqu'à 7 billes de broyage de 15 mm de diamètre. Les jarres et les billes de broyage sont en oxyde de zirconium, matériau réputé pour sa très grande résistance aux chocs et à l'usure autorisant des broyages de durée prolongée.

Le système de broyage fonctionne faisant tourner le disque porteur et les jarres autour de leur axe propre. La vitesse de rotation est identique pour le plateau et les jarres, pouvant

varier de 100 tr/min à 800 tr/min. En revanche, les sens de rotation sont opposés de façon à générer des forces centrifuges antagonistes.



a) Broyeur planétaire



b) Appareil de broyage

Figure 6. Les appareils de broyage mécanique.

I.3. Méthodes de synthèse de nanostructures de ZTO

La préparation de phase pure de Zn_2SnO_4 est relativement difficile. Mais il existe un grand nombre de méthodes ayant été développées pour la préparation de nanostructures de ZTO, telles que : l'évaporation thermique, la calcination à haute température, la voie sol-gel, la synthèse hydrothermale, la réaction mécano-chimique, la méthode de Co-précipitation, etc...

1. Synthèse hydrothermale

Avantages de la méthode hydrothermale

- ✓ réactions rapides, temps de synthèse abaissés, augmentation de la vitesse de réaction grâce à une mobilité accrue, importante sursaturation qui abaisse la solubilité des produits
- ✓ pureté
- ✓ permet choix de la morphologie et taille des particules - faible dispersion de taille des particules
- ✓ cristallinité
- ✓ possibilité d'obtenir des monocristaux
- ✓ facilement transposable vers de grandes échelles (industrie)

Inconvénients de la méthode hydrothermale

- ✓ nécessité d'autoclaves assez coûteux, recouverts de teflon
- ✓ difficulté des études *in situ*

2. Réaction mécano-chimique

Une réaction mécano-chimique est définie par l'UPAC comme étant une réaction chimique induite par l'absorption directe d'énergie mécanique.

La mécano-chimie ou la synthèse mécano-chimique est un terme général pour définir un procédé d'élaboration à l'état solide d'alliages pulvérulents par une succession de chocs mécaniques.

La mécano-synthèse est un procédé de métallurgie des poudres non conventionnel permettant d'obtenir des composés nano-structurés, métastables (hors-équilibre) et hautement homogènes sans apport d'énergie thermique. Le processus d'alliage par mécano-synthèse résulte de réactions de l'état solide rendues possibles par l'apport d'énergie mécanique. Ce procédé développé à la base par J.S. Benjamin [34] en 1966 était destiné à la production de superalliages à base de nickel renforcés par dispersion d'oxydes (ODS) pour des applications dans le secteur de l'aérospatial. Depuis lors, cette technique a été appliquée de la synthèse d'une multitude de matériaux (alliages, céramiques, composites...) à partir de poudres élémentaires ou pré-alliées pour diverses applications [35].

D'après Gutman E, la mécano-synthèse est une méthode de synthèse à l'état solide qui prend avantage des perturbations des espèces liées en surface grâce à la pression qui améliorent la thermodynamique et la cinétique de réaction entre les solides.

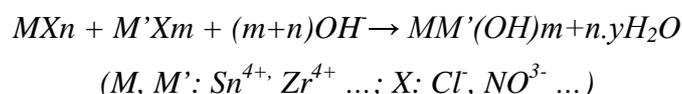
Les principaux facteurs qui influent sur la réaction mécano-chimique sont :

- ✓ Le temps de broyage
- ✓ La vitesse de rotation des jarres et le rapport masse de poudre sur masse des billes
- ✓ La nature des poudres utilisées au départ du broyage
- ✓ L'atmosphère de broyage
- ✓ La nature de la jarre et des billes (dureté)
- ✓ La température du broyeur

3. Méthode de Co-précipitation

La méthode de Co-précipitation consiste à précipiter simultanément au moins deux composants métalliques dans une solution [36]. Le précipité obtenu est lavé, filtré, séché et calciné pour obtenir les oxydes mixtes.

En général, la réaction peut être représentée comme suit :



Les précipités sont très différents au niveau morphologique ainsi que textural et structural. Mais ils donnent lieu à deux cas extrêmes:

- ✓ Précipité cristallisé qui est plus ou moins hydrophobe. Ce précipité a souvent une stœchiométrie définie.
- ✓ Précipité amorphe avec un caractère hydrophile. Il a une composition variable et il est souvent instable ou métastable selon les conditions de préparation.

La méthode de Co-précipitation est une méthode largement utilisée car elle ne demande pas des dispositifs compliqués. En plus, cette méthode a d'autres avantages comme la diffusion facile des réactifs, la bonne homogénéité...Cependant, elle présente aussi des inconvénients comme la difficulté de contrôler la stœchiométrie qui provient des produits de solubilité différents des réactifs.

En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs. En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont toujours à faible concentration et ajoutés goutte à goutte au milieu basique agité par un agitateur magnétique à obtenir avec d'autres méthodes de synthèses à haute température.

Parmi ces méthodes, la méthode hydrothermale a suscité un intérêt considérable dans la synthèse de la poudre métallique nanométrique en raison de sa simplicité, et également un moyen plus simple et efficace pour réaliser la synthèse des nanostructures de Zn_2SnO_4 pure qui sont difficiles à obtenir avec d'autres méthodes de synthèses à haute température [37].

II. La photocatalyse hétérogène

II.1. Principe et mécanisme

La photocatalyse est un procédé d'oxydation ou de réduction avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur.

Un semi-conducteur se caractérise, par rapport à un conducteur métallique, par une série de niveaux énergétiques occupés, en particulier une bande interdite ou « bande gap ». Cette dernière est de quelques eV et sépare la bande occupée de plus haute énergie dite bande de valence (BV) de la bande de conduction (BC) vide à l'état fondamental.

Le principe de la photocatalyse est basée sur la génération de photoélectrons(e^-) dans la bande de conduction et de trous(h^+) dans la bande de valence du semi-conducteur (SC) après

exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite . Les charges e^-/h^+ migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de sites redox pour la destruction de polluants adsorbés [38].

La figure 7 montre comment des espèces oxydantes sont générées quand un photocatalyseur est irradié par une lumière d'énergie $h\nu > E_g$ et leur mode d'action sur l'eau et les polluants.

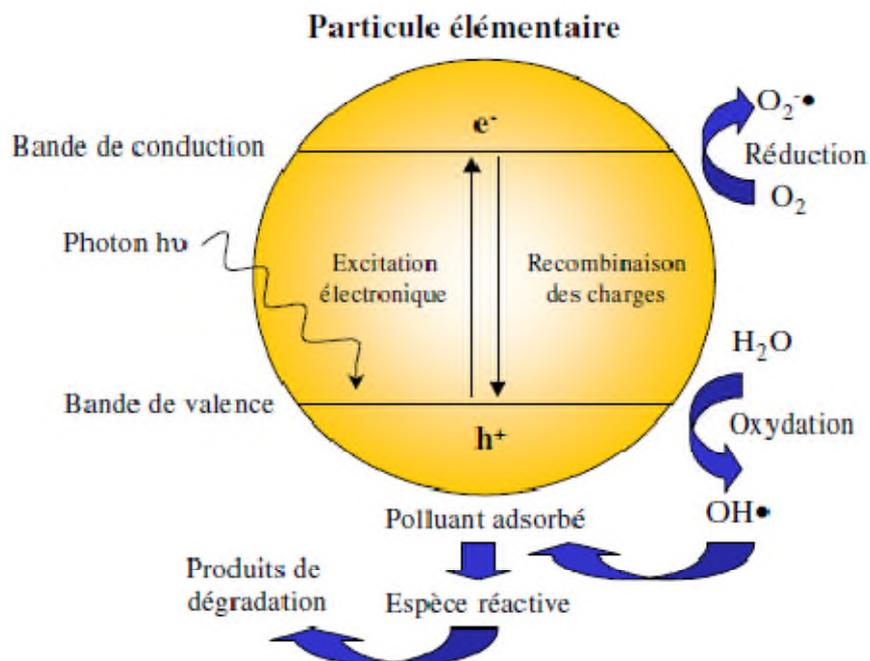


Figure 7. Représentation schématique du mécanisme de dégradation photocatalytique des composés organique.

Les principales réactions qui ont lieu données ci-dessous [39].



Les trous réagissent avec l'eau et le polluant organique adsorbé à la surface du semi-conducteur, suivant les réactions :



Les radicaux hydroxydes formés participent également la dégradation des polluants :



II.2. Cinétique de la dégradation photo-catalytique

Le modèle de la Langmuir-Hinshelwood est le plus souvent appliqué au photocatalyseur hétérogène et peut s'expliquer sur la base de la production d'électrons et de trous sur la surface du catalyseur pour former des radicaux réactifs.

Dans ce modèle, le recouvrement de la surface du θ et la concentration initiale C_0 du polluant sont reliés à sa constante d'adsorption selon l'équation suivante :

$$\theta = \frac{K \cdot C_0}{1 + K \cdot C_0}$$

Dans le cas du modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'étape limitante est la réaction de dégradation du polluant sur le site actif situé à la surface du phot-catalyseur. La vitesse de cette réaction est donc donnée par l'équation suivante :

$$\Gamma = \frac{dC}{dt} = k \cdot \theta = \frac{k \cdot (K \cdot C_0)}{1 + K \cdot C_0}$$

Où, K représente la constante de vitesse de la réaction sur le site actif.

Dans le cas des solutions concentrées en polluant ($C_0 > 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), le terme $K \cdot C_0$ est très grand devant 1. La réaction est du pseudo-premier ordre.

Dans le cas des solutions diluées en polluant ($C_0 < 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), le terme $K \cdot C_0$ est négligeable devant 1. Par conséquent, la réaction est du pseudo-premier ordre.

Cette équation peut alors être simplifiée et transformée pour avoir une équation d'ordre apparent 1 :

$$C = C_0 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot (K \cdot C_0) \cdot t = k_{app} \cdot t$$

La variation de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse de premier ordre k_{app} [40].

CHAPITRE II
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

Ce chapitre concerne la synthèse de nanoparticules de stannate de zinc Zn_2SnO_4 et le dépôt de couches minces de ZTO par la méthode hydrothermale. Les échantillons obtenus sont ensuite caractérisés par différentes techniques (DRX, MEB, BET, IR) avant de les tester pour la dégradation d'une solution de rhodamine B.

I. Synthèse de stannate de zinc

Les réactifs suivants ont été utilisés dans cette synthèse :

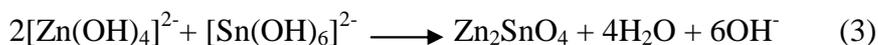
- ✓ Acétate de zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)
- ✓ Dichlorure d'étain dihydraté ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)
- ✓ Hydroxyde de sodium (NaOH)
- ✓ n-butanol (C_4H_9OH)
- ✓ Acétone (C_3H_6O)
- ✓ Permanganate de potassium ($KMnO_4$)
- ✓ Acide chlorhydrique (HCl)
- ✓ Eau distillée (H_2O)

I.1. Synthèse des nanoparticules de Zn_2SnO_4

La méthode hydrothermale a été utilisée pour préparer des nanoparticules de Zn_2SnO_4 car elle offre généralement une procédure simple et elle utilise des températures modérées. Dans cette synthèse, nous avons travaillé à la température de $200^\circ C$.

L'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) et le dichlorure d'étain ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) ont été utilisés comme source, respectivement, de Zn et Sn pour la synthèse de Zn_2SnO_4 . Ils ont été dissous séparément dans l'eau. Ensuite, les solutions obtenues ont été mélangées et de l'hydroxyde de sodium (NaOH) jouant le rôle de minéralisateur est ajouté au mélange goutte à goutte jusqu'à obtention d'un pH égal à 8.

Après 30min d'agitation magnétique, le mélange est transféré dans un tube en téflon et laissé à $200^\circ C$ pendant 20h dans une étuve. Après lavage et séchage à $100^\circ C$ pendant 12h, on obtient une poudre grise qui est composée de ZnO, SnO_2 . Après l'étape de chauffage à $950^\circ C$ pendant 4h de cette poudre, on obtient le ZTO. Nous donnons ci-dessous les réactions se produisant au cours de ce processus hydrothermal suivi du chauffage :



I.2. Dépôt de couches minces de stannate de zinc

2.1. Nettoyage des lames de verres

Lors de la réalisation des couches minces, la présence de polluants (contaminants organiques, métaux lourds, vapeur d'eau, poussière) à la surface du substrat empêche les réactions chimiques et/ou la diffusion des atomes et peut entraîner la formation de trous et de porosité dans les couches déposées et provoquer une mauvaise adhérence de la couche sur le substrat.

La bonne préparation des substrats est une condition essentielle pour l'obtention de couches reproductibles et de résultats cohérents. Nous avons utilisé des substrats de verre pour arriver à un dépôt des couches minces.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

1. Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
2. Plongées dans un acide technique (HCl à faible concentration 1M).
3. Rinçage à l'eau distillée.
4. Lavage avec une solution d'acétone.
5. Lavage à l'eau distillée plusieurs fois.
6. Séchées à l'air ou à l'étuve.

2.2.Activation du substrat

Dans une première étape, l'interface de verre est traitée avec KMnO_4 pour favoriser l'adhérence et la reproductibilité de la séquence de dépôt.

L'activation du verre se fait par l'immersion d'une lame de verre nettoyée dans un bécher en téflon contenant 20mL d'une solution aqueuse de KMnO_4 avec différentes concentrations (5,4 ; 1,08 ; 0,54 mM) et 50 μl de n-butanol. On chauffe la solution, dans laquelle sont plongées les lames de verre, à 85°C pendant 20min dans une étuve.

Ensuite les substrats des verres sont retirés de la solution et rincés à l'eau distillée. Après cela, ils sont traités aux ultrasons pendant 10min pour homogénéiser le dépôt de l'oxyde MnO_2 sur toute la surface des substrats.

2.3. Dépôt de stannate de zinc

Nous avons utilisé le même procédé pour les dépôts de couches minces de ZTO que pour la synthèse des nanostructures. Il faut juste plonger les substrats de verre activés à l'aide de KMnO_4 dans le tube en téflon contenant la solution de synthèse à pH 8 qu'on met ensuite dans l'étuve à 200°C pendant 20h pour un dépôt hydrothermal.

II. Caractérisation des échantillons de stannate de zinc

1. Les méthodes de caractérisation

1.1. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sert à déterminer la structure cristalline d'un matériau (cristallin ou polycristallin) donné. Le dispositif de caractérisation est constitué d'un goniomètre automatisé et commandé par un logiciel [41]. Cette technique est basée sur l'enregistrement de l'intensité diffractée par l'échantillon lors de son déplacement et celui du détecteur. L'échantillon et le détecteur tournent à des vitesses uniformes de θ et de 2θ respectivement.

Le dispositif expérimental (figure7) contient :

- une source de rayons X qui envoie les rayons X sur l'échantillon
- un cercle goniométrique à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon
- un détecteur

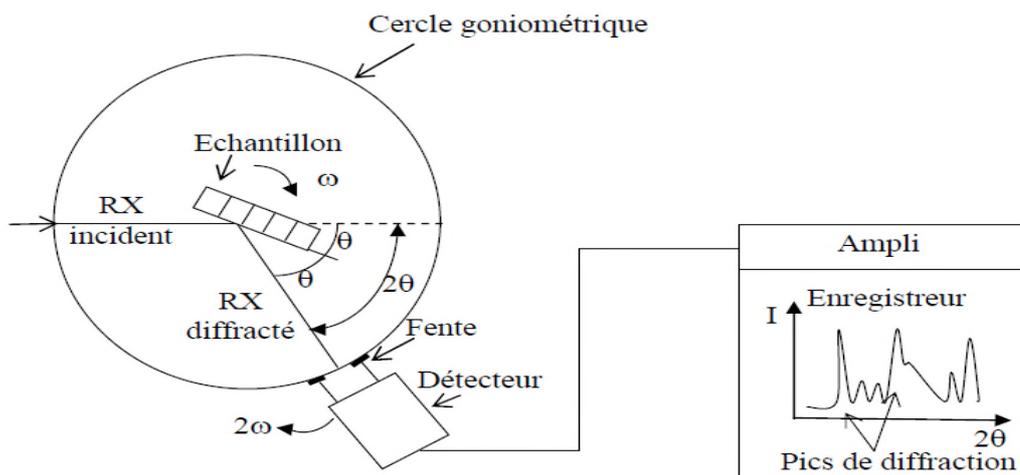


Figure 8. Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X répond à la loi de Bragg qui sera satisfaite entre les plans atomiques du matériau [42].

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

d_{hkl} : distance qui sépare les plans atomiques d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon à caractériser.

λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

n : ordre de la diffraction.

Cette relation montre que lorsqu'il y a diffraction des rayons X par l'échantillon à analyser, il est possible de déterminer les distances entre les plans atomiques d_{hkl} .

Le spectre enregistré lors de l'analyse de l'échantillon est lissé par le logiciel. Des pics apparaissent sur le spectre, ils correspondent à des familles de plan (hkl). Afin d'identifier chaque famille, il faut se référer aux fichiers ASTM (American Society for Testing Materials).

➤ Principe

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins). Cette étude a pour but de préciser la structure des couches (s'assurer de la formation de Zn_2SnO_4), de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts. Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatique par les plans atomique des cristaux du matériau étudié.

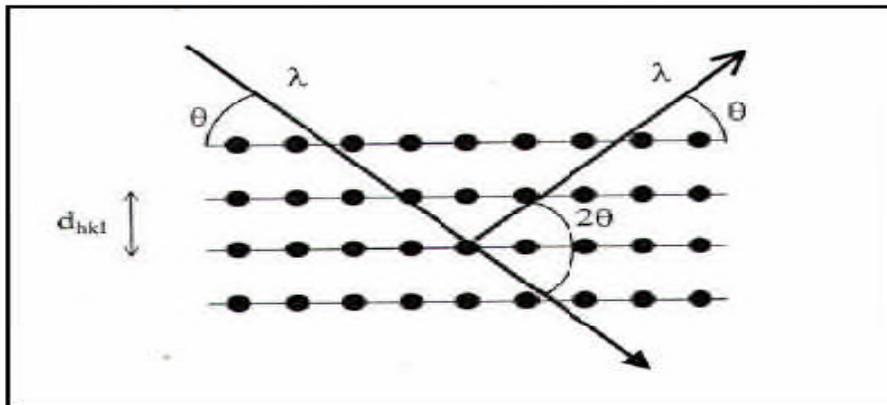


Figure 9. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indice h, k et l [43].

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur des photons X. Ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle 2θ formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incidents. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre de coups) en fonction de 2θ . La longueur d'onde des rayons X dépend de la nature de l'anticathode utilisée pour leur génération. Dans notre cas le diffractomètre utilisé est de type PanAnalytical opérant sous produits à partir d'une source de radiation $CuK\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=1.54\text{\AA}$. (Voir la figure 9).



Figure 10. Diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X.

➤ Détermination de Taille des gains

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de gains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [44] :

$$D = (0,9 \cdot \lambda) / \beta \cdot \cos \theta_{hkl}$$

Ou : D : est la taille des gains ([D]=nm).

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

θ_{hkl} : est l'angle de diffraction.

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission donne une visualisation directe des couches minces pour des grossissements allant jusqu'à 10^5 et permet de mettre en évidence la présence de grains de silicium cristallisés. Des informations sur la structure cristalline sont obtenues grâce aux clichés de diffraction [45].

➤ Principe

La MET est basée sur l'utilisation des processus de diffusion élastique des électrons dans la matière. Un faisceau d'électrons extraits d'un filament et accélérés par une forte tension est condensé sur un échantillon. Une lentille magnétique permet de former une image de l'objet avec les électrons qui ont interagi avec la matière traversée. Les électrons sont récupérés par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet [46].

1.3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une technique d'analyse non destructive. Elle détermine les liaisons chimiques existantes dans l'échantillon à analyser par la détection des longueurs d'ondes infrarouge qu'il absorbe.

La gamme des longueurs d'ondes infrarouges envoyées sur l'échantillon est comprise entre 2,5 et 25 μm , soit des fréquences qui varient entre 400 à 4000 cm^{-1} . Cette gamme de fréquences correspond au domaine des vibrations des molécules.

L'interférogramme est converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Les pics du spectre obtenu représentent les fréquences absorbées par les molécules présentes dans l'échantillon [47].

➤ Principe du fonctionnement:

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [48]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [53]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [49].



Figure 11. Spectrophotométrie infrarouge de type IR Affinity-1.

1.4. Détermination de la surface spécifique par la méthode de BET :

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale.

Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode de BET).

La formation d'une couche mono-moléculaire sur la surface est utilisée pour déterminer la surface spécifique, tandis que la condensation capillaire peut être utilisée pour évaluer le volume des pores et la distribution de la taille des pores. Avant l'analyse, l'échantillon est prétraité à température élevée sous vide ou sous gaz circulant dans le but d'éliminer tout contaminant.

➤ **Calcul du diamètre moyen d_{BET} :**

Le d_{BET} est un diamètre moyen en surface calculé à partir de la mesure de la zone de surface spécifique en supposant que toutes les particules sont sphériques et monodisperses.

Il est calculé en utilisant la formule [50]:

$$d_{BET} [\mu m] = 6 / (S \times \rho)$$

Avec: S = surface spécifique BET [m^2/g].

ρ = densité théorique [g/cm^3].

1.5. La spectrophotométrie UV-Visible

Un spectrophotomètre UV-visible est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre.

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible de 350 nm à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 nm et 350 nm.

➤ **Domaine d'UV-Visible de la spectrophotométrie**

- ✓ Un soluté coloré ou chromophore absorbe la lumière visible : la longueur d'onde λ entre 400-800 nm.
- ✓ L'UV : la longueur d'onde λ inférieure à 380 nm.

Les spectres d'absorption optique qui interviennent à notre travail sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type UV-1800 dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 190-1100 nm. (Voir la figure 11).



Figure 12. Spectrophotomètre UV-visible de type UV-1800.

➤ **Principe du fonctionnement**

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux.

Chaque chromophore se caractérise par un spectre de transmittance T (ratio entre l'intensité du faisceau transmis par un échantillon I et l'intensité initiale I_0) ou d'absorbance A qui vaut $\log(T)$ comme il est représenté dans la figure 12.

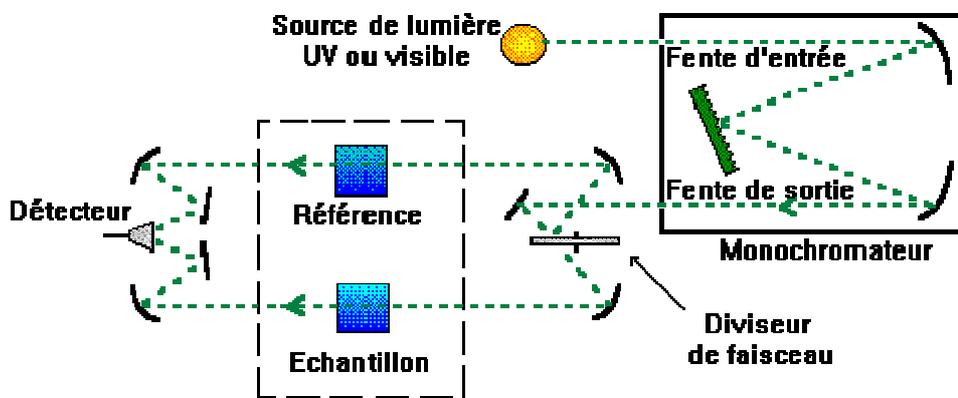


Figure 13. Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible.

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A_λ est en fonction de C , ϵ_λ et de la longueur l

$$A_\lambda = -\log_{10} I/I_0 = \epsilon_\lambda l c$$

A_λ : absorbance (sans unité)

C : concentration de la substance absorbante ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

l : longueur de trajet optique (cm)

ϵ_λ : coefficient d'absorption molaire ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

CHAPITRE III
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

Nous allons présenter dans ce chapitre les principaux résultats obtenus sur les différents échantillons de Zn_2SnO_4 . Nous allons d'abord montrer les différentes caractérisations et nous donnerons ensuite les résultats des tests photo-catalytiques effectués avec ces échantillons pour évaluer leur efficacité vis-à-vis de la réaction de dégradation de la rhodamine B sous irradiation des rayons solaires.

I. Caractérisation des échantillons de Zn_2SnO_4

I.1. Etude structurale

1. Couches minces de ZTO

La figure 14 représente le spectre de diffraction des rayons X des dépôts des couches minces de nanostructures synthétisées sur des lames de verres et qui sont obtenues par la méthode hydrothermale.

Nous avons réalisé plusieurs dépôts en activant d'abord le verre et en faisant varier la concentration de KMnO_4 dans la solution d'activation. Nous avons aussi réalisé des dépôts sans activer le verre.

Le dépôt est effectué en utilisant de l'acétate de zinc et du dichlorure d'étain comme source de zinc et d'étain respectivement. Dans des tubes en téflon contenant la solution de dépôt sont plongés les substrats de verre et l'ensemble est porté à une température de 200°C pendant une durée de réaction de 20h.

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X montrent qu'il y a dépôt sous forme de nano-composite ZnO-SnO_2 même sur le verre non activé (figure 14).

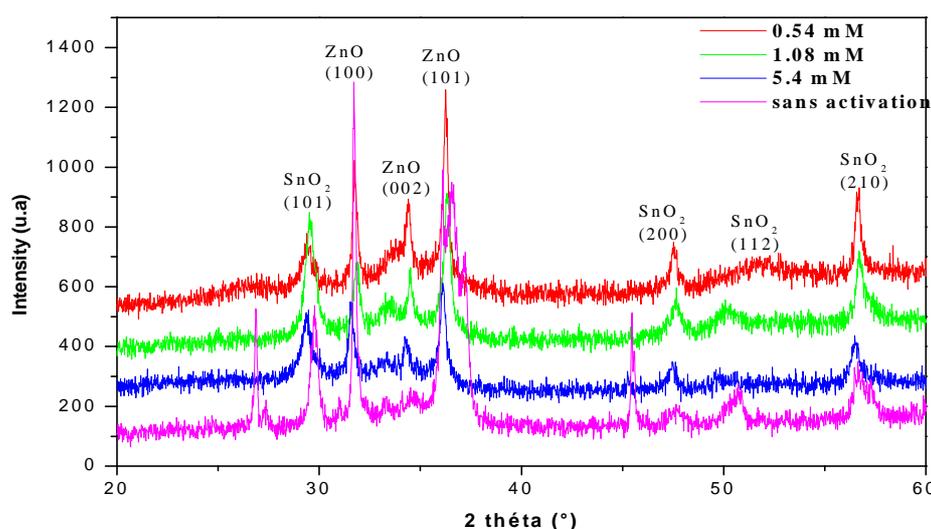


Figure 14. Diffractogramme de DRX des couches minces sur le verre avec différentes concentrations de KMnO_4 .

2. Nanoparticules de ZTO

Comme nous l'avons signalé avant, la diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive utilisée pour caractériser la structure des matériaux, elle fournit des informations sur les structures, les phases secondaires, les orientations cristallines préférentielles (texture), les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des grains.

La figure 15 représente le diffractogramme de diffraction des rayons X des nanoparticules du nano-composite ZnO-SnO₂ obtenues par la méthode hydrothermale à 200°C pendant 20h avec comme sources de zinc l'acétate de zinc et d'étain le dichlorure d'étain.

On obtient des nanoparticules de Zn₂SnO₄ après un chauffage de cette poudre à T=950°C pendant 4 heures.

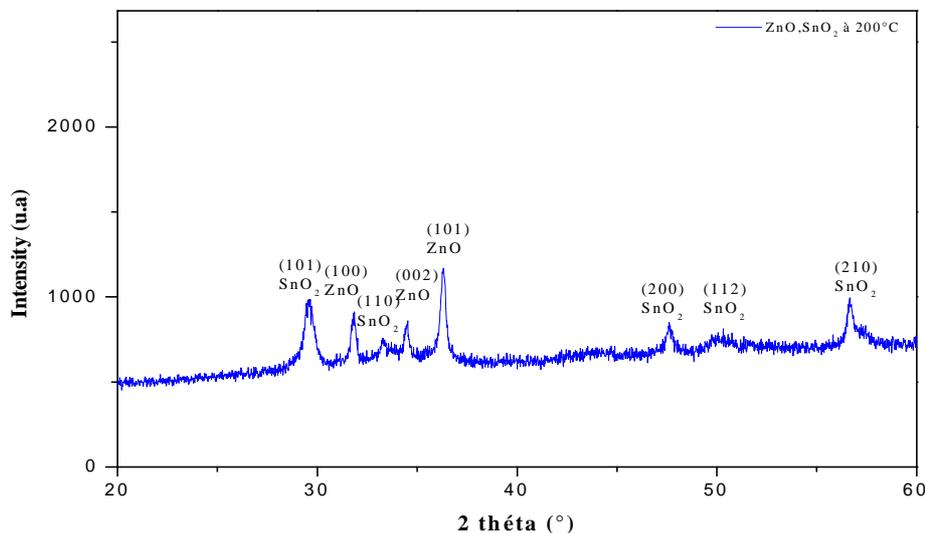


Figure 15. Diffractogramme de DRX des nanoparticules de ZnO-SnO₂ obtenues à 200°C.

La caractérisation par diffraction des rayons X (figure 16) a révélé une structure cristalline de type polycristalline cubique spinelle inverse de Zn₂SnO₄. En effet, les pics de diffraction à :

Tableau 3: pics de diffractions des rayons X des nanoparticules de ZnO-SnO₂ obtenues à 200°C.

2θ(°)	17,721	29,141	34,291	35,907	41,685	45,643	51,658	55,116	60,441	63,512	68,493	71,384	72,339
<i>Hkl</i>	111	220	311	222	400	331	422	511	440	531	620	533	622

témoignent de la formation de nanoparticules de ZTO. Ces résultats sont en accord avec la fiche ASTM de Zn_2SnO_4 . Ainsi, les résultats obtenus permettent d'affirmer que la structure des nanoparticules de Zn_2SnO_4 obtenues est cubique spinelle inverse. Par ailleurs, le pic de diffraction à $2\theta = 26,579^\circ$ correspond au plan (110) représente SnO_2 . Il est dû à des grains qui restent après le chauffage à $950^\circ C$.

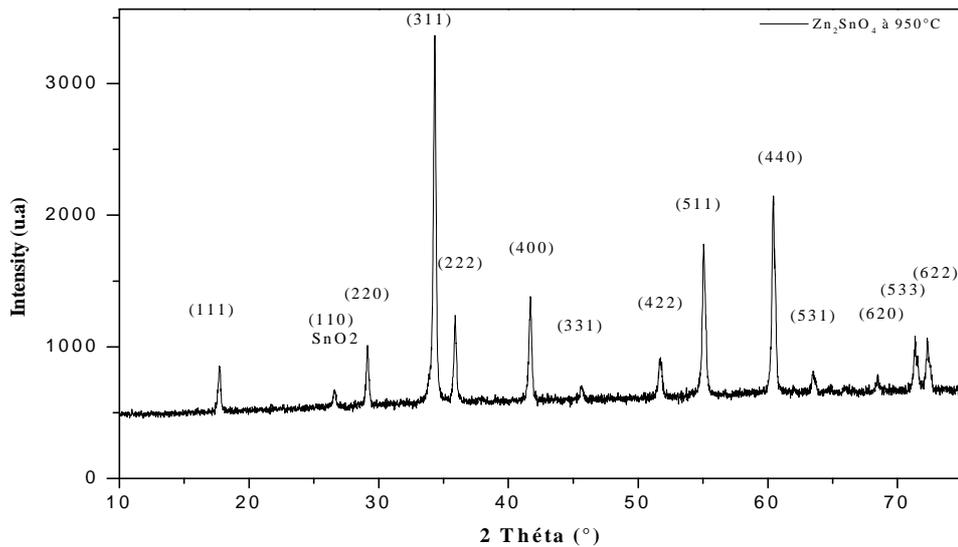


Figure 16. Diffractogramme de DRX de Zn_2SnO_4 après chauffage à $950^\circ C$.

La comparaison des deux diffractogrammes (figure 15 et figure 16) montre que le stannate de zinc (Zn_2SnO_4) est obtenu après le chauffage à haute température ($T=950^\circ C$).

Détermination de la taille des grains

Les spectres des rayons X, réalisés sur les échantillons synthétisés avec la méthode hydrothermale à $200^\circ C$ et après chauffage à $950^\circ C$, ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de stannate de zinc.

La taille des grains est calculée à partir de l'équation de Scherrer :

$$D = (0.9 \cdot \lambda) / \beta \cdot \cos \theta_{hkl}$$

En prenant la valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des six pics les plus intenses, la taille moyenne des particules est estimée à environ 69 nm.

I.2. Texture des poudres (BET)

La surface spécifique et la distribution de la taille de pores des poudres non calcinées est déterminés par analyse de sorption et désorption d'azote. Les mesures réalisées conduisent à des surfaces spécifiques BET de ZnO-SnO₂ de 54,592 m².g⁻¹.

La surface spécifique de ces nano-composites de ZnO-SnO₂ est du même que le semi-conducteur de TiO₂ avec une surface de 55 m².g⁻¹.

I.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'échantillon de ZTO est analysé à l'état solide sous forme de pastilles fines.

Les pastilles sont préparées avec un mélange de la poudre de stannate de zinc et de KBr.

Les figures 17 et 18 montrent les spectres enregistrés sur les échantillons obtenus, respectivement, à 200 °C et après chauffage à 950°C.

La figure 17 représente un pic d'absorption large à 430 cm⁻¹ qui est du à l'étirement symétrique de vibration de Sn-O-Zn ou Sn-O et les bandes d'absorptions 2308cm⁻¹, 2355 cm⁻¹ et 2368 cm⁻¹ peuvent être attribuées à la vibration de C-H, et la bande d'absorption 3417 cm⁻¹ est due à la liaison O-H et la petite absorption 921 cm⁻¹ est due a la vibration de déformation de C-C [51,52].

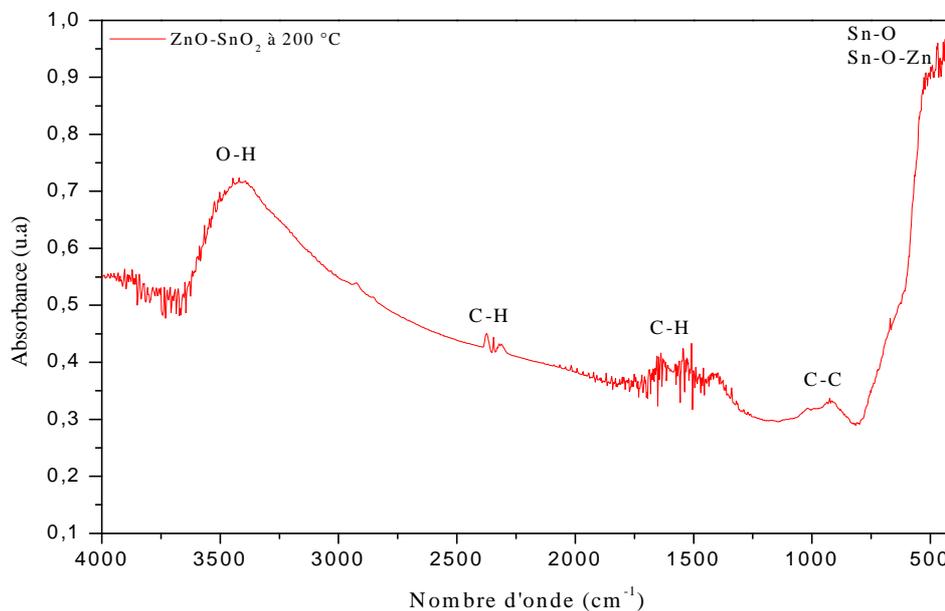


Figure 17. Spectre IR de nanocomposite ZnO-SnO₂ à 200 °C.

La figure 18 représente un pic large à 3463 cm⁻¹ attribués à la vibration des liaisons O-H, des bandes d'adsorption à 2308 cm⁻¹, 2347 cm⁻¹ et 2367 cm⁻¹ ont été affectés à C-H, la petite

absorption à 907 cm^{-1} est en raison de la vibration de déformation C-C, la bande à 562 cm^{-1} et 1013 cm^{-1} et due à la vibration de Sn-O et Sn-O-Zn dans Zn_2SnO_4 .

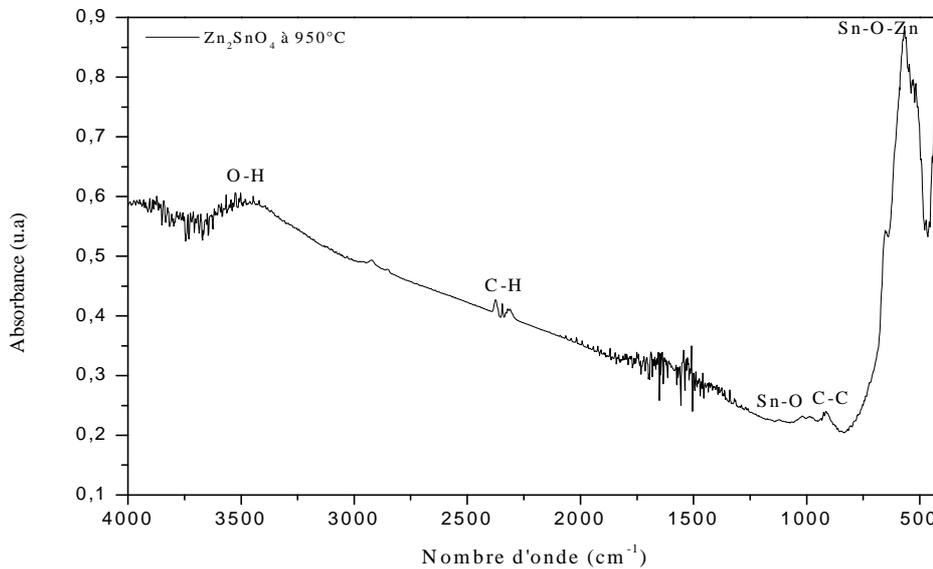


Figure 18. Spectre IR pour Zn_2SnO_4 à 950°C .

I.4. La morphologie (MET et METHR)

Dans un travail antérieur réalisé par M. Ben Ali, F. Barka-Bouaïfel et *al.*, soumis pour publication dans *Applied Catalysis*, les auteurs ont utilisé le même protocole que celui utilisé dans ce travail pour synthétiser des nanoparticules de ZTO. Ils ont utilisé la microscopie électronique à transmission (MET) et la MET à haute résolution (METHR) pour étudier la morphologie de ces nanoparticules.

Nous donnons sur la figure 19 les images données par cette technique, obtenue avec leurs échantillons du fait que nous n'avons pas pu accéder à cette méthode de caractérisation pour nos propres échantillons.

Pour les échantillons qu'ils ont préparé, les images MET ont révélé la formation de nanoparticules sphériques avec un diamètre dans la gamme de 10 à 40 nm, ces tailles sont du même ordre de grandeur que les tailles trouvées avec nos particules.

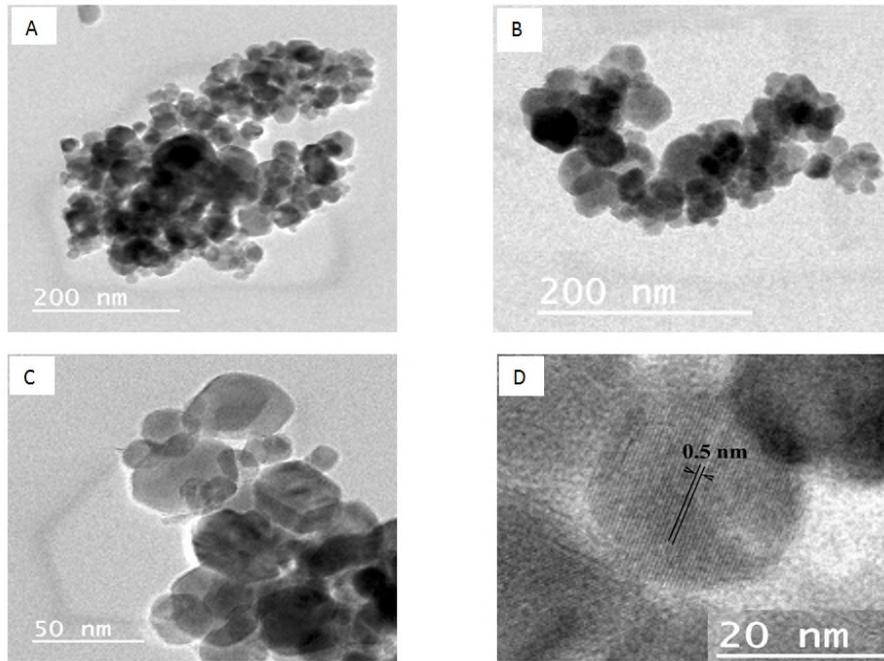


Figure 19. A, B, C : Images MET des nanoparticules de Zn_2SnO_4 ; D : Image METHR de réflexion d'une nanoparticule de Zn_2SnO_4 selon le plan (111).

La plupart des nanoparticules sont de taille uniforme (environ 25 nm) avec quelques cristallites de grandes tailles (69 nm). A partir de l'image METHR, les franges de réseau claires dans les images METHR confirment la bonne cristallinité des nanoparticules synthétisées par la méthode hydrothermale en utilisant NaOH comme minéralisateur. Il a été démontré récemment que les propriétés physiques de nanoparticule de ZTO dépendent fortement du type de minéralisateur.

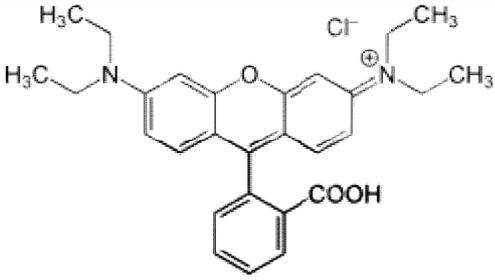
II. Etude des propriétés photo-catalytiques

La réaction de dégradation photo-catalytique de polluants organiques est étudiée sous irradiation UV, visible ou solaire pour illustrer les propriétés photo-catalytique d'un semi-conducteur.

Dans le cas du travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire, nous avons utilisé une solution de rhodamine B un polluant typique rencontré dans l'industrie textile irradiée avec les rayons solaires pour évaluer l'efficacité photo-catalytique des nanoparticules de ZTO synthétisées par la méthode hydrothermale.

Le tableau 4 donne les propriétés physico-chimiques de la rhodamine B.

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de la rhodamine B

Structure chimique	
Nom systématique	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Apparence	Poudre rouge à violet
Formule brute	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
Masse molaire	479.01 ± 0.028 g/mol C 70,21%, H 6.52%, Cl 7,4%, N 5,85%, O 10,02%
T° fusion	210-211 °C
Solubilité dans l'eau	50g.L ⁻¹ à 20°C
Masse volumique	0,79g.cm ⁻³

II.1. Composition du rayonnement solaire

Le rayonnement solaire est l'ensemble des ondes électromagnétiques émises par le soleil. Il peut être considéré comme un ensemble de photons transportant chacun une quantité d'énergie appelée « quantum d'énergie » notée ΔE et exprimée par la relation :

$$\Delta E = h\nu = (hc)/\lambda$$

Avec h : constante de planck = $6.63 \cdot 10^{-34}$ J/s ; λ : longueur d'onde (m) ; ν : fréquence (HZ) ; c : vitesse de la lumière dans le vide (m/s)

La lumière blanche nous parvient en très peu de temps (elle met en moyenne environ 8 minutes et 19 secondes à nous parvenir) car elle se déplace à la vitesse de la lumière, soit 299 792 458 m/s.

Ce rayonnement constitue un spectre continu allant des ultra-violets à l'infrarouge en passant par le visible où il émet avec le maximum d'intensité. Cependant, en traversant la chromosphère du soleil et l'atmosphère de la terre, les atomes qui les composent absorbent certains photons.

Le rayonnement solaire qui atteint la terre est composé d'environ 3% de rayons ultraviolets (UV), 55% de rayons infrarouges (IR) et 42% de lumière visible. Ces trois parties du rayonnement correspondent chacune à une gamme de longueurs d'ondes. L'ultraviolet s'étend de 280 à 380 nm, le visible de 380 à 780 nm et l'infrarouge de 780 à 2500 nm (figure 20).

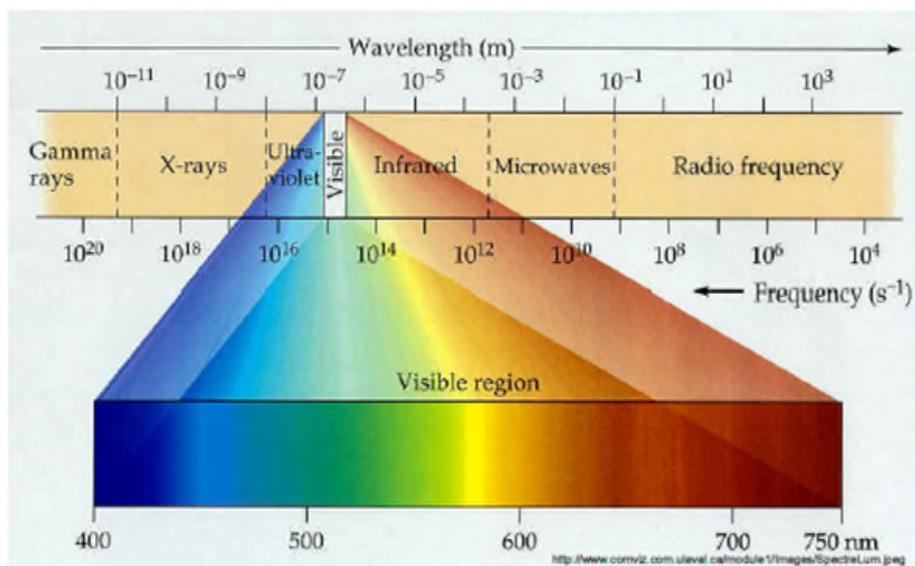


Figure 20. Spectre électromagnétique.

Un photocatalyseur est d'autant plus intéressant que son activité photo-catalytique est importante sous irradiation solaire étant donné qu'il utilise une énergie renouvelable et gratuite.

II.2. Photodégradation de la rhodamine B (RhB)

Pour effectuer les tests photo-catalytiques sur les échantillons de stannate de zinc préparés, nous avons préparé une solution de RhB que nous avons irradié aux rayons solaires en présence et en absence de nanoparticules de ZTO.

La cinétique de cette réaction de décomposition de RhB est suivie en étudiant la variation de la concentration de cette solution en fonction du temps d'irradiation aux rayons solaires.

Du fait que la concentration de la solution de RhB est proportionnelle à son absorbance dans l'UV-visible, nous avons étudié la variation de l'intensité de pic d'absorption caractéristique de la RhB ($\lambda=554$ nm) en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire, en absence et en présence du catalyseur (Zn_2SnO_4).

La photodégradation a été suivie par spectrophotométrie UV-visible à des intervalles de temps réguliers.

Dans notre cas on utilisé des solutions diluées en polluant ($C_0 = 1,31 \cdot 10^{-6} M$), par conséquent l'absorption de la solution de RhB est liée au temps (t) d'exposition à l'irradiation solaire par la relation : $\ln(A_0/A) = k.t$.

La figure 21 montre l'évolution des spectres d'absorption UV-visible d'une solution de 10 mL de rhodamine B de concentration initiale de ($C_0 = 1.31 \cdot 10^{-6} M$), seule ou en présence de Zn_2SnO_4 , en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.

Nous avons d'abord utilisé la solution de RhB seule. La variation de l'absorbance de cette solution à $\lambda_{max} = 554$ nm en fonction du temps d'irradiation est donnée sur la figure 20 A.

Nous constatons qu'en absence de photo-catalyseur, seulement 25% de la solution est dégradée après 120 min d'irradiation.

Ensuite, nous avons refait la même expérience en effectuant l'irradiation de la solution RhB en présence de nanoparticules de Zn_2SnO_4 avec différentes concentrations 0,5g/l ; 0,25g/l et 0,12g/l. La diminution de l'intensité d'absorption de rhodamine B à $\lambda_{max} = 554$ nm en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire pour chaque concentration en ZTO est donnée sur les figure 21 B, 21 C et 21 D. Au bout de 120 min la quasi-totalité de la RhB contenue dans la solution est dégradée complètement.

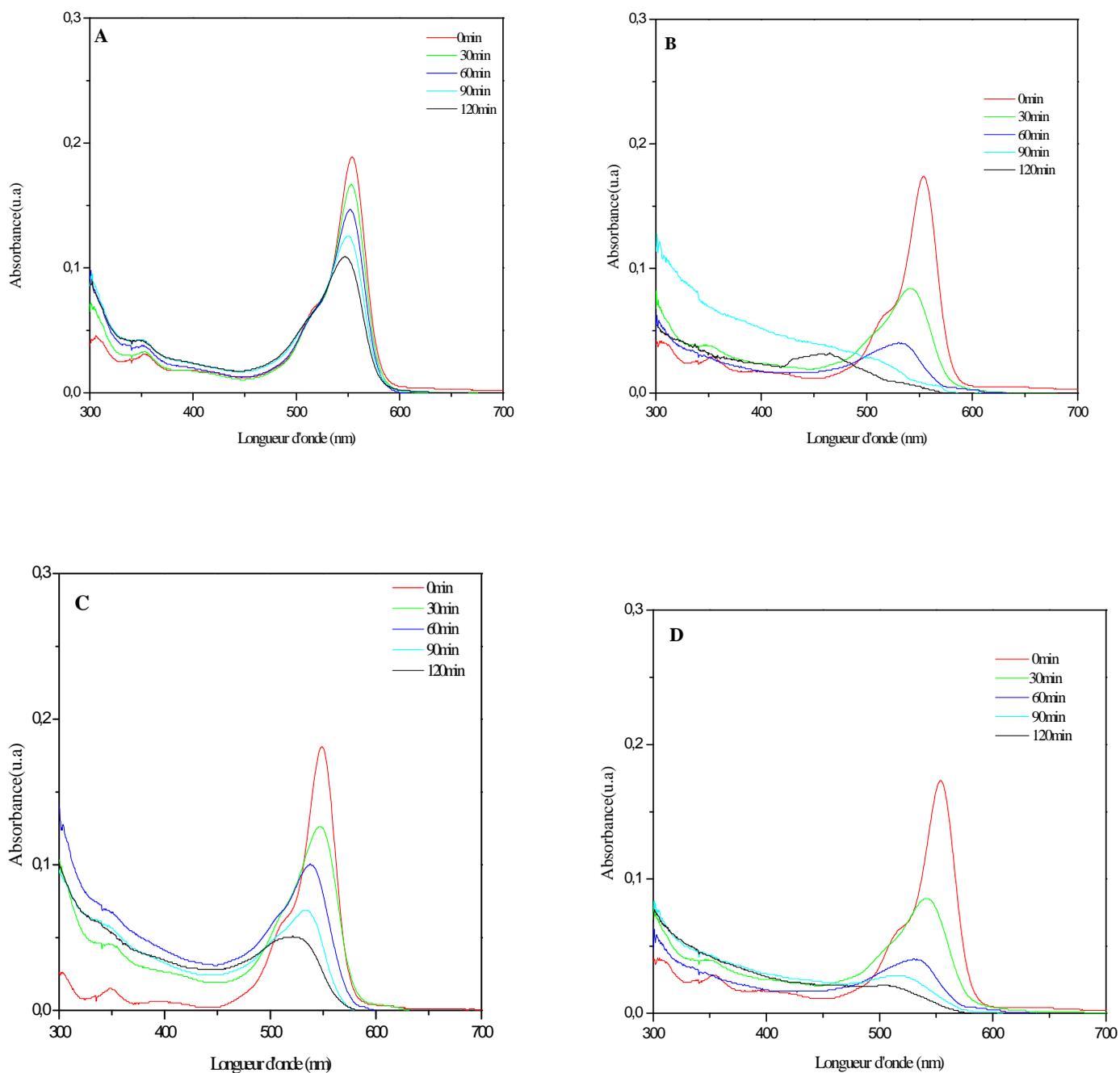


Figure 21. Spectres UV-Visible d'une solution aqueuse de RhB, **(A)** seule, **(B)** RhB+Zn₂SnO₄ 0,5g/L, **(C)** RhB+Zn₂SnO₄ 0,12g/L, **(D)** RhB+Zn₂SnO₄ 0,25g/L en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.

Sur la figure 22, on constate une faible diminution du rapport A/A_0 de la solution de rhodamine B seule en fonction de temps d'exposition au rayonnement solaire. Par contre en présence de catalyseur Zn_2SnO_4 dans la solution de rhodamine B, cette variation montre une diminution importante du rapport A/A_0 pour les différentes concentrations du catalyseur en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.

Ces résultats illustrent les propriétés photo-catalytiques du stannate de zinc dans la réaction de décomposition de la rhodamine B.

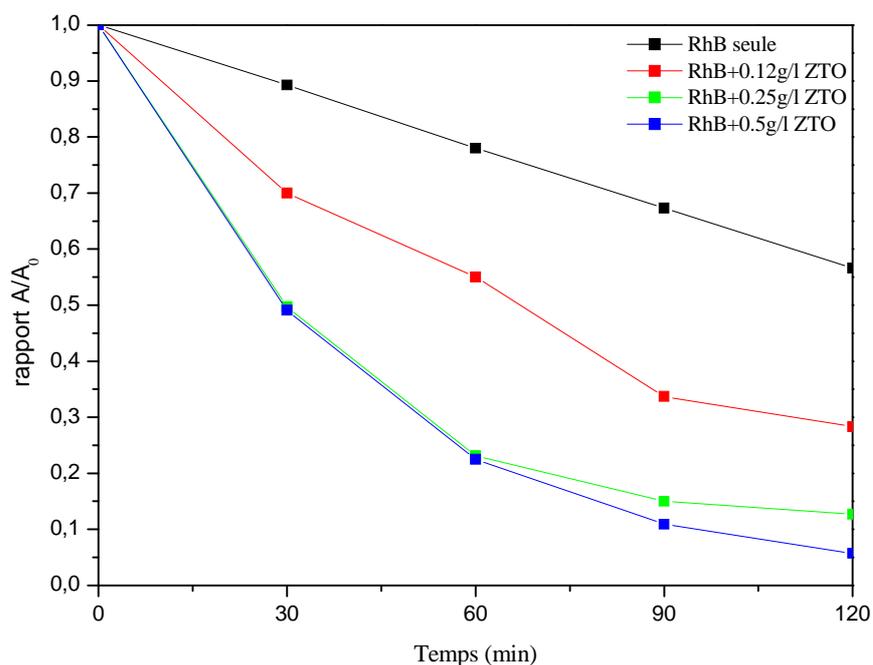


Figure 22. Dégradation photo-catalytique d'une solution aqueuse de RhB ($1,31\mu\text{M}$) seule et en présence de Zn_2SnO_4 sous irradiation solaire.

La figure 23 montre la cinétique de dégradation de la solution de rhodamine B en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire. La variation de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps d'exposition aux rayons solaires donne des courbes linéaires.

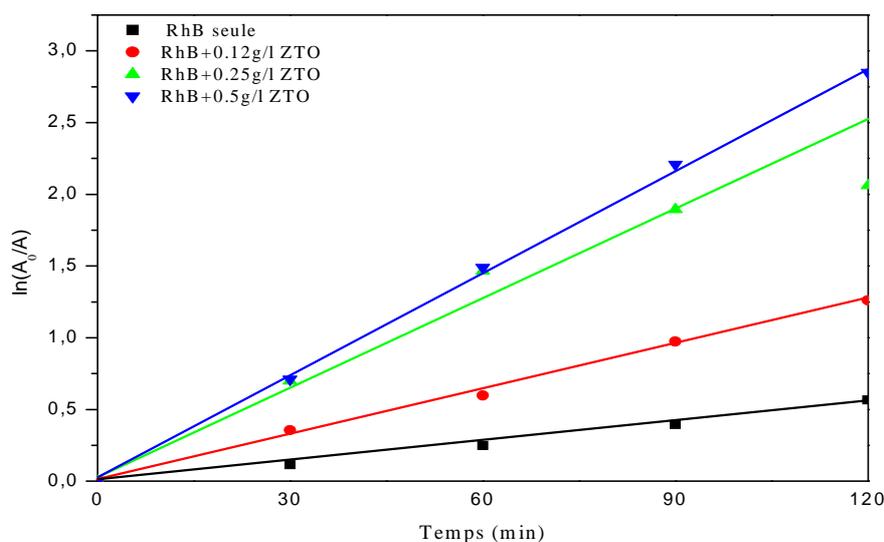


Figure 23. Cinétique de dégradation de la rhodamine B seule et en présence du photocatalyseur Zn_2SnO_4 en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.

Tableau 5 : Les constantes k pour RhB seule et avec les trois concentrations de ZTO.

Système	K (min^{-1})
RhB seule	0.0047
RhB +0,125 g/L	0.0107
RhB +0, 250 g/L	0.0205
RhB +0, 500 g/L	0.0237

La meilleure efficacité photo-catalytique est obtenue avec une concentration de ZTO de 0,5 g/L avec une décoloration presque complète de la solution de RhB (~90 %) après un temps d'irradiation de 120 min (figures 21, 22, 23). La réaction de photo-décomposition de la RhB suit une cinétique d'ordre 1 avec une constante de vitesse $k = 0,0237 \text{ min}^{-1}$.

Nous avons également évalué la performance photo-catalytique des échantillons nanocomposites de $ZnO-SnO_2$ en suivant la même démarche que pour les nanoparticules de ZTO.

La figure 24 montre l'évolution des spectres d'absorption UV-visible d'une solution de 10 mL de rhodamine B de concentration initiale de ($C_0 = 1,31 \cdot 10^{-6} \text{M}$), seule ou en présence de ZnO-SnO₂ en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.

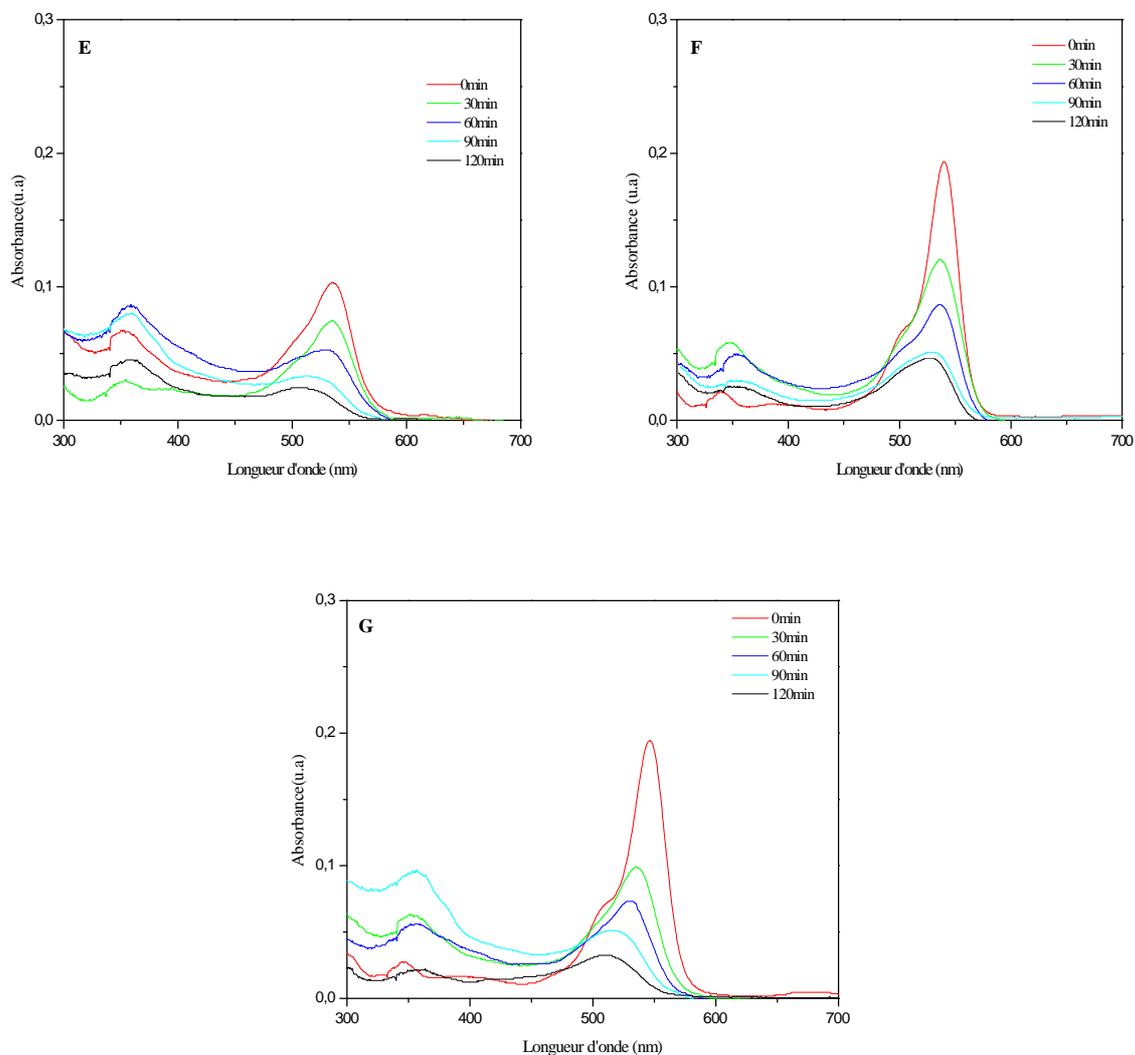


Figure 24. Spectres UV-Visible d'une solution aqueuse de RhB, (E) RhB+ZnO-SnO₂0,5g/L, (F) RhB+ZnO-SnO₂0,12g/L, (G) RhB+ZnO-SnO₂ 0,25g/L en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.

Nous avons, de même, suivi l'évolution du rapport A/A_0 de la solution de rhodamine B en fonction de temps d'exposition au rayonnement solaire (figure 25).

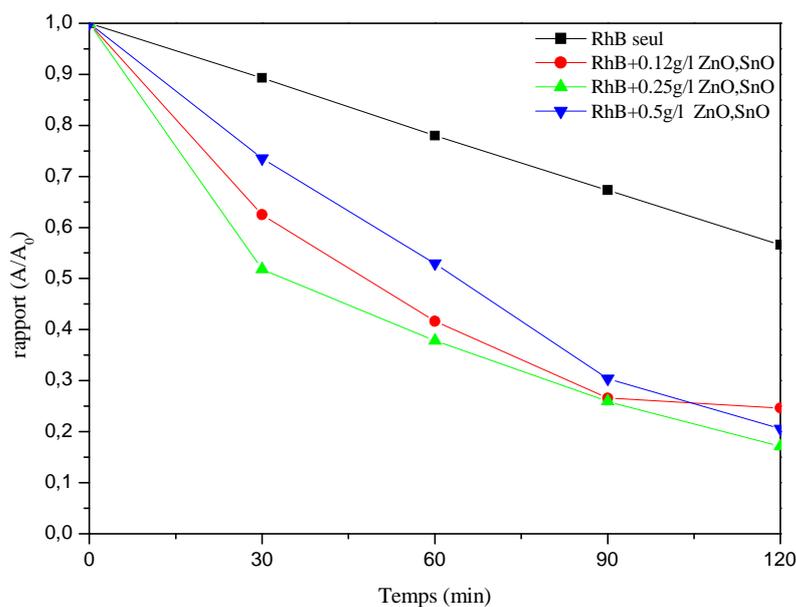


Figure 25. Dégradation photo-catalytique d'une solution aqueuse de RhB ($1,31\mu\text{M}$) seule et en présence de nano-composite ZnO-SnO₂ sous irradiation solaire.

La figure 26 montre la cinétique de dégradation de la solution de rhodamine B en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire. Les résultats obtenus montrent des courbes linéaires.

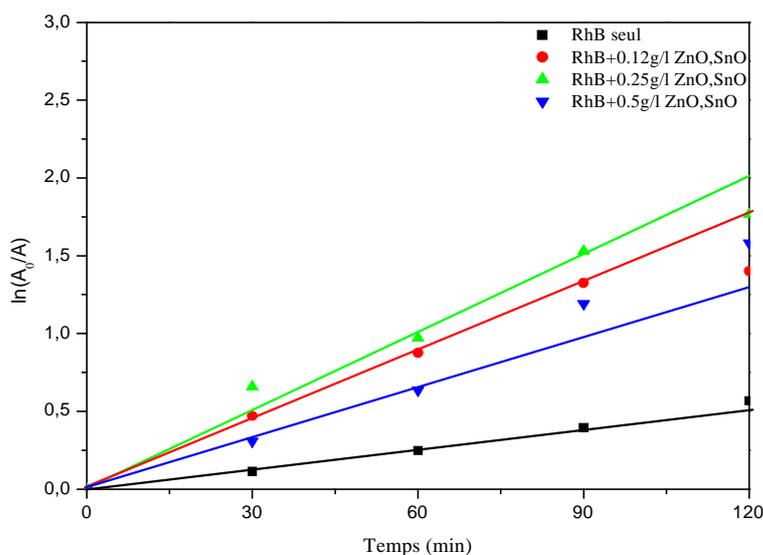


Figure 26. Cinétique de dégradation de la rhodamine B seule et en présence du photo-catalyseur nano-composite ZnO-SnO₂ en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.

Tableau 6 : Les constantes k pour RhB seule et avec les trois concentrations de ZnO-SnO₂.

Système	K (min ⁻¹)
RhB seule	0.0049
RhB +0,125 g/L	0.014
RhB +0, 250 g/L	0.0165
RhB +0, 500 g/L	0.011

La meilleure efficacité photo-catalytique est obtenue avec une concentration de ZnO-SnO₂ de 0,25 g/L avec une décoloration presque complète de la solution de RhB (~80%) après un temps d'irradiation de 120 min (figures 23, 24 et 25). La réaction de photo-décomposition de la RhB suit une cinétique d'ordre 1 avec une constante de vitesse $k = 0.0165 \text{ min}^{-1}$.

II.3. Mécanisme de la photo-dégradation

Plusieurs travaux de recherche ont été consacrés aux études des mécanismes de photo-dégradation des polluants organiques sous irradiation UV ou visible [53].

En solution aqueuse, la dégradation de molécules organiques est assurée par des espèces actives produites en surface du semi-conducteur.

Il est à noter que ce phénomène de dégradation affecte davantage les colorants organiques, dont les liaisons chimiques sont généralement moins stables que celles des pigments minéraux.

La dégradation photo-catalytique de la RhB, dont la structure est donnée sur la figure 26, implique les trois étapes suivantes :

- ✓ Lorsque l'énergie $h\nu$ d'un photon est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite de ZTO (E_g), un électron est excité de la bande de valence à la bande de conduction (CB) avec une production simultanée d'un trou dans la bande de valence (VB) ;
- ✓ Les trous photo-générés peuvent être piégés par des groupes hydroxyles de surface ou l'eau adsorbée et produire des radicaux hydroxyles (OH^\bullet), qui sont connus comme la principale espèce oxydante ;
- ✓ Les radicaux hydroxyles décomposent et souvent minéralisent les composés organiques adsorbés:

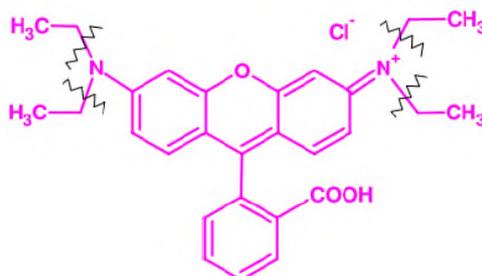
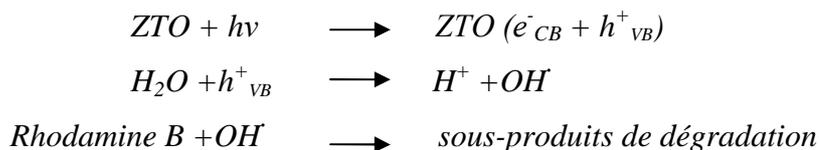


Figure 27. Structure chimique de la Rhodamine B

La décomposition de la RhB en CO_2 et H_2O qui est connue sous la minéralisation passe par plusieurs étapes. La rhodamine B commence d'abord par une dé-éthylation avant que les cycles aromatiques ne soient décomposés. C'est ce qui explique le déplacement de la longueur d'onde d'absorption de la RhB en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire ou visible. En fonction du temps d'exposition à ce rayonnement, la structure de la RhB est modifiée progressivement avec sa complète décomposition. On pourrait envisager d'étudier ces mécanismes de dégradations en utilisant des techniques comme la chromatographie liquide à haute performance, la RMN ou la spectroscopie de masse pour identifier les sous-produits de cette dégradation.

Conclusion

Nous avons synthétisé des nanoparticules de ZTO par la méthode chimique hydrothermale et calcination à haute température. Les résultats de la diffraction des rayons X ont montré que la structure de ZTO obtenue après calcination à $950\text{ }^\circ\text{C}$ est une structure cubique spinelle inverse et la méthode de Debye Scherrer nous a permis d'estimer la taille des particules à 69 nm .

La mesure de la surface spécifique par la méthode BET a donné une valeur pour $ZnO-SnO_2$ est de $54,592\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

La spectroscopie FTIR a confirmé la formation de nanoparticules de ZTO et $ZnO-SnO_2$.

L'étude de la photo-dégradation de rhodamine B sous irradiation du rayonnement solaire a montré une bonne photo-activité des échantillons de ZTO et $ZnO-SnO_2$ préparés. En

effet, les échantillons de ZTO et (ZnO, SnO₂) montrent une très bonne performance pour la photo-dégradation de la rhodamine B sous irradiation solaire comparée aux résultats de la littérature. L'activité photo-catalytique des nanoparticules de ZTO est supérieure à celle des nanofleurs de ZnO dopées à l'iode ($k=7.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) et des couches minces de TiO₂ ($k=3,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) [54,55]. La meilleure efficacité photo-catalytique est obtenue avec une concentration de ZTO de 0,5g/L et celle de ZnO-SnO₂ est de 0,25g/L. Par conséquent, ils peuvent être utilisés comme photo-catalyseurs efficace puisqu'ils ont révélé une bonne activité catalytique sous irradiation solaire.

Ces résultats sont très intéressants pour une application utilisant directement l'énergie solaire pour la dépollution.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans le travail que nous avons réalisé dans le cadre de notre mémoire de Master en Chimie des Matériaux, nous nous sommes intéressées à la synthèse des nanostructures composites de ZnO-SnO₂ et de Zn₂SnO₄, à leur caractérisation par différentes méthodes et l'évaluation de leur activité photo-catalytique sous rayonnement solaire.

Les échantillons ont été synthétisés par la méthode hydrothermale à 200 °C pendant 20 h. Afin d'obtenir du stannate de zinc (ZTO), une étape supplémentaire, à savoir un chauffage à 950 °C, était nécessaire.

Les résultats de la caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX) à confirmé la formation des cristallites de Zn₂SnO₄ de structure cubique spinelle inverse. La méthode de Debye Scherrer nous a permis d'estimer la taille des cristallites à 69 nm. C'est une taille relativement importante comparé à certains résultats de la littérature. Cela peut être dû au temps de la réaction relativement long.

La spectroscopie FTIR nous a confirmé la formation de nanoparticules de ZTO et la mesure de la surface spécifique par méthode BET a donné une valeur de 54,592 m².g⁻¹ pour les nano-composites de ZnO-SnO₂.

Enfin, nous avons étudié l'activité photo-catalytique des nanostructures de Zn₂SnO₄ et des nano-composites ZnO-SnO₂ vis-à-vis de la dégradation de la rhodamine B sous irradiation solaire. Les échantillons de Zn₂SnO₄ et de ZnO-SnO₂ présentent de bonnes performances pour la photo-dégradation de rhodamine B.

La meilleure efficacité photo-catalytique est obtenue avec une concentration de ZnO-SnO₂ de 0,25 g/L avec une décoloration presque complète de la solution de RhB (~80%) après un temps d'irradiation de 120 min. La réaction de photo-décomposition de la RhB suit une cinétique d'ordre 1 avec une constante de vitesse $k = 0.0165 \text{ min}^{-1}$.

La meilleure efficacité photo-catalytique est obtenue avec une concentration de ZTO de 0,5 g/L avec une décoloration presque complète de la solution de RhB (~90 %) après un temps d'irradiation de 120 min. La réaction de photo-décomposition de la RhB suit une cinétique d'ordre 1 avec une constante de vitesse $k = 0,0237 \text{ min}^{-1}$.

Ces résultats sont très intéressants pour une application utilisant directement l'énergie solaire pour la dépollution environnementale.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIES

Références bibliographiques

- [1] S. Benramache, thèse de doctorat, université Mohamed Khider-Biskra (2012).
- [2] A. Souici, thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine (2009).
- [3] XD Lou, XH Jia, JQ Xu, Liu et SZ QH Gao, Mater. Sci. Eng. A 432 (1-2), 221-225 (2006).
- [4] B.Tan, E. Toman, Y. Li et Wu Yiyang; J. AM. Chem. Soc. 9 V 129, NO. 14, 4163 (2007).
- [5] M. Jin Kim, S.-H. Park and Y.-D. Huh, Bull. Korean Chem. Soc. 2011, Vol. 32, No. 5 1757 (2011).
- [6] Edson Luiz Foletto .Sérgio Luiz Jahn J.Appl Electrochem 40,59-63 (2010).
- [7] B.Tan, E.Toman, Y.G Li et Y.Y WU, J.AM.Chem.Soc 129(14), 4162-4163(2007).
- [8] A. Rong, XP Gao, GR Li, TY Yan, HY Zhu, JQ Qu et DY Song, J. Phys. Chem. B 110 (30), 14754-14760 (2006).
- [9] Chandrappa K. Govindappa , Venkatesha T. Venkatarangaiah ` Sharifah B. Abd Hamid ; Nano-Micro Lettres,5 (2), pp 101-110 (2013).
- [10] Y. Hayashi, K. Kondo, K. Murai, T. Moriga, I. Nakabayashi, H. Fukumoto, K. Tominaga, Vacuum 74 pp. 607–611(2004).
- [11] D.L. Young, D.L. Williamson, T.J. Coutts; J. Appl. Phys., 91, p. 1464, (2002).
- [12] Thomas Lehnen, David Zopes and Sanjay Mathur; J. Mater. Chem, 22, 17732 (2012)
- [13] H. Kawazoe, N. Ueda, H. Un'no, T. Omata, H. Hosono, H. Tanoue, J. Appl. Phys. 76 7935(1994).
- [14] H. Kawazoe, K. Ueda, J. Am. Ceram. Soc. 82, 3330 (1999).
- [15] Cojocarou Ludmila, thèse doctorat, Université de Bordeaux1 (2012).
- [16] Sunandan Baruah et Joydeep Dutta ; Sci. Technol. Adv. Mater. 12, 013004 (2011).
- [17] Alpuche-Aviles M A and Wu Y; J. Am. Chem. Soc.131 3216 (2009).

- [18] Ziani Nora, mémoire de magistère, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou (2013).
- [19] Ghosh M and Raychaudhuri A K; Nanotechnology 19, 445704 (2008).
- [20] A.Hasegma, T Hattori, M.Ishida, N.Hamada, N.Oka, Y.Shigesato; Thin solid films 518,1304-1308(2009).
- [21] Leiter F H, Alves H R, Hofstaetter A, Hofmann D M and Meyer B K ; Phys. Status Solid 226 R4(2001).
- [22] Yasushi Sato a, Jun Kiyohara a, Akira Hasegawa b, Takeshi Hattori b, Masaya Ishida b, Noriaki Hamada c, Nobuto Oka a, Yuzo Shigesato; Thin Solid Films V 518,1304–1308(2009).
- [23] M. Zhang, C. Hu, H. Liu, Y. Xiong, Z. Zhang ; Sens. Actuators B : Chem, 136, 128(2009)
- [24] Mounira Mekhnache, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba (2011).
- [25] Bouchenak khelladi nesrine, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (2004).
- [26] C .D. W. Kim, S. S. Shin, I. S. Cho, S. Lee, D. H. Kim, C. W. Lee, H. S. Jung, K. S. Hong, Nanoscale, 4, 557(2012).
- [27] L. Holland, Chapman & Hall, Vacuum deposited thin films, London (1966)
- [28] Noua BOUHSSIRA, mémoire de magister, Université de Constantine (2005).
- [29] Abdelkader Hafdallah, mémoire de magister , Université Mentouri constantine (2007).
- [30] Nait Salem Naima, Mémoire de master, Université A .MIRA (2013).
- [31] Salah Yahiaoui, mémoire de magister, Université mohamed khider Biskra (2014).
- [32] H. Hidalgo, Thèse doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [33] D. Ouarda, mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).
- [34] Benjamin (J.S.) dispersion strengthened superalloys by machanical alloying, met. trans,1,2943(1970).

- [35] Calw-Hirsau, Arzt(E),Schultz (L.) DGM Proc.of the conf.on New Materials by Mechanical alloying Technique (1989).
- [36] G. Poncelet, P. Grange and P. A. Jacobs, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1983).
- [37] Chandrappa K.Govindappa, VenKatesha T.V ,Sharifah.B.Abd Hamid. Nano.micr lettres, 5(2).pp 101-110(2013).
- [38] C.Wang,Bo-Qing Xu, Xinning Wang, Jincal Zhao; Solide chemistry 178,3500-3506(2005).
- [39] M. A .Rauf; S.S. Ashraf; Chem;Eng.J.151.10-18(2009).
- [40] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima; J.Electrochem.Soc, 142,428(1995).
- [41] M.Otheman, mémoire de magistère, Université de Biskra, (2010)
- [42] D. Bao, H. Gu, A. Kuang, Thin Solid Films 312, 37-41(1998).
- [43] K.Mouhli, K. Traft, mémoire DEUA, Université de Béjaia (2010)
- [44] C.M.Lampert.Sol.Energy Mater, 6-11, (1981).
- [45] Emilie Steveler ,Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (2012).
- [46] J. Viard, E. Beche, D. Perarnau, R. Berjoan, J. Durand, Journal of the European Ceramic Society 17, 2025 (1997).
- [47] J. Guillot, Thèse Doctorat, Université de Bourgogne (2002).
- [48] S.Zhang and Bayanheshig; Optics express 7049 V16, No. 10 (2008).
- [49] R. T. Conley, Infrared Spectroscopy, Alin and Bacon Inc (1966).
- [50] Protocole Specific Surface Area-FRANCAIS-v1(2008).
- [51] Thomas Lehnen,David Zopes and Sanjay Mathur; J.Mater.Chem,22,17732-17736 (2012).
- [52] L.C.Nehruand, C.Sanjeeviraja, journal of ceramic processing research;V.14, No.5, PP.606-609 (2013).

[53] H .PARK ; W .CHOI; J, Phs, Chem.B, 109,11674-11887(2005).

[54] F. Barka-Bouaifel; K. Makaoui; P.-Y. Jouan; X. Castel; N. Bezzi; R. Boukherroub; S. Szunerits RSC Adv, 2, 12482 (2012).

[55] F. Barka-Bouaifel; B. Sieber; N. Bezzi; J.Benner; P. Roussel; L. Boussekey; S. Szunerits; R. Boukherroub; J. Mater. Chem, 21, 10982-10989 (2011).

Résumé

Les nanomatériaux ont suscité un énorme intérêt ces dernières décennies. En raison de leurs diverses applications dans des domaines aussi variés que la biologie, la pharmacie, l'électronique et l'environnement.

Dans un premier temps nous avons synthétisé les nanoparticules de stannate de zinc (Zn_2SnO_4) et de $ZnO-SnO_2$ par la méthode hydrothermale. Ces particules sont caractérisées par différentes techniques de caractérisation (DRX, IR, BET, UV-Visible).

Dans la seconde partie consacrée à la photocatalyse, nous nous sommes intéressées à deux types de nanoparticules : les nanocomposites ($ZnO-SnO_2$) et le stannate de zinc (ZTO) dans le but d'évaluer leur efficacité photocatalytique sous irradiation solaire. L'étude de ces systèmes photocatalytiques ($ZnO-SnO_2$ et ZTO) montre une très bonne performance pour la photodégradation de la rhodamine B sous irradiation solaire.

Mots clés : stannate de zinc (ZTO), cubique spinelle, oxyde de zinc ZnO, dioxyde d'étain SnO_2 , photodégradation, photocatalyse, rhodamine B (RhB).