

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

Synthèse des semi-conducteurs et préparation des mélanges polymère/semi-conducteur en vue d'une application dans le traitement des eaux

Présenté par:

Kahouadji Widad & Iamaréne Sakina

Soutenu le 14 /09 /2023

Devant le jury composé de

Nom et prénom	Grade	Université	
Kerrouche Djamilia	MCB	Université de Bejaia	Président
Rouba Nabila	MCB	Université de Bejaia	Examineur
Bouakaz Boubekour Seddik	MCB	Université de Bejaia	Encadrant
Bouider Badiia	Doctorante	Université de Bejaia	Co-encadrant

Année Universitaire: 2022-2023

Remerciements

Tout d'abord nous tenons à remercier le « **BON DIEU** » le tout puissant de nous avoir accordé patience, courage et volonté afin de réaliser et mener à terme ce modeste travail.

Ce dernier a été réalisé au sein du laboratoire des matériaux organique.

Nos vifs et sincères remerciements vont :

À Mr **BOUAKAZ BOUBKEUR SEDDIK** pour son assistance, son soutien, ses conseils, sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire ainsi que sa précieuse aide qu'elle n'a cessé de nous apporter tout au long de ce travail. Nous sommes tellement satisfaites de sa qualité exceptionnelle de bonne enseignante, merci de nous avoir guidé avec patience et d'avoir consacré autant d'heures pour les manipulations au laboratoire et les corrections que vous avez apportées à ce manuscrit ; nous ne pouvons, que sincèrement vous exprimer notre respect et notre gratitude.

Je tiens à remercier les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont accordés en jugeant ce travail, M^{me} **KERROUCHE DJAMILA**, qui nous a fait l'honneur par sa présence en qualité de présidente de jury, pour son assistance, son soutien, son encouragement pour sa précieuse aide et ses conseils, et M^{me} **ROUBA NABILA A**, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Également important pour nous de remercier la co-cencadrant M^{me} **BOUIDER BADIAA** de nous avoir idées pour 'effectuer notre stage pratique au sein de l'université

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.



Widad et Sakina

Dédicace

Avec ma profonde gratitude, je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents, à qui je ne trouve pas de mots pour les remercier, je n'oublierais jamais ce que vous faites pour moi

Et spécialement un grand merci à la personne la plus chère à mes yeux maman qui nous a quitté y a peu de temps, laissant un vide étouffant dans mon cœur, je tien à te remercier pour tous ce que tu m'as donné dans la vie de l'amour de l'optimisme d'encouragement et de sacrifice pour que j'arriverai ou tu voudrais j'ai voulu que tu sois avec moi dans ce moment que ta espéré de le vivre mais le destin de dieu a choisi que tu sois avec lui.

« Nous appartenons à Dieu et c'est à Lui que nous retournerons »

que le paradis soit ta demeure éternelle chère maman.

À mes frères et leurs femmes et leurs enfants.

À toute ma famille sans oublier personne.

À mon binôme sakina qui me supporte et m'aide continuellement.

A tous mes amis.



Widad

Dédicace

Avant tout je tiens à remercier Dieu le plus puissant pour m'avoir donné la force et la patience afin de réaliser ce modeste travail.

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail

A

Mes très chers parents pour leurs conseils, leurs sacrifices et surtout

Pour leurs

Soutiens tout au long de ma vie et de mon cursus et aux quels je ne

Ne rendrai jamais assez.

A

Mes chères sœurs et mon cher frère, à qui j'ai partagé avec eux tous les moments de ma vie, qui ont

Toujours été là pour moi et me soutenir.

A

Ma chère binôme widad, pour sa patience, de m'avoir partagé les moments de ce travail.

Je dédie aussi ce travail à tous ceux qui ont contribué de près et de loin pour que je réussisse dans me



Sakina

Liste des abréviations

ADS : Adsorption.

BC : Bande de conduction.

BM : Le bleu de méthylène.

BV : Bande de valence.

CO₂ : Le dioxyde de carbone.

DRX : Diffraction des rayons X.

EG : Énergie de gap.

FTIR : Infra rouge a transformée de fourrier.

h : heure.

l : litre.

mg : milligramme.

Min : Minute.

ml : millilitre.

PH : Potentiel Hydrogène.

PS : polystyrène.

R : rendement.

SC : Semi-conducteur.

T° : Température.

UV : Le rayonnement ultraviolet.

V : Volume.

ZnO : Oxyde de zinc..

Liste des tableaux

Tableau N°1 : Produits utilisés pour la synthèse.....	24
Tableau N° 2 : Caractéristiques et structure chimique du colorant textile.....	33
Tableau N° 3 : Valeurs de l'absorbance pour les différentes concentrations de BM.....	47
Tableau N° 4 : les valeurs de la constante de vitesse.....	52
Tableau 5 : les valeurs de la constante de vitesse de la dégradation de BM.....	54
Tableau N° 6 : Perméabilité aux vapeurs d'eau des nano composites.....	56

Listes des figures

Figure N°1 : Les différents matériaux.....	3
Figure N°2 : (a) semi-conducteur à gap direct, (b) semi-conducteur à gap indirect.....	5
Figure N°3 : Semi-conducteur intrinsèque.....	6
Figure N°4 : La méthode précipitation.....	7
Figure N°5 : Méthode Co-précipitation.....	8
Figure N°6 : représentation générale de dopage.....	9
Figure N°7 : dopage du Silicium par du Bore (p) et par du Arsénique (n).....	10
Figure N°8 : Structures cristallines possibles du ZnO.....	11
Figure N°9 : Substitution du zinc Zn par L'atome d'aluminium AL.....	13
Figure N°10 : Schéma synoptique du principe de photo catalyse.....	15
Figure N°11 : Influence e flux photonique sur la cinétique photo-catalytique.....	20
Figure 12 : Polymérisation du monomère de styrène en polystyrène.....	22
Figure 13 : la structure cristalline de graphite.....	23
Figure N°14 : Dissolution d'une masse 9,1g de Zinc Sulfate heptahydrate ($ZnSO_4, 7H_2O$).....	25
Figure N°15 : Dissolution d'une masse de 3,2g de sodium hydroxyde pellets (NaOH)....	25
Figure N°16 : (a) Agitation +chauffage $T= 80C^\circ$, (b) Filtration sous vide, (c) Pâte de ZnO.....	26
Figure N°17 : Cristallisation de ZnO.....	26
Figure N°18 : Dissolution d'une masse de 0,083g de graphène.....	28
Figure N°19 : Expérience d'obtention une pâte ZnO/graphène.....	29

Figure N°20 : la pâte de ZnO/graphène.....	29
Figure N°21 : préparation de film vierge.....	31
Figure N°22 : Préparation des films à base de polystyrène(HIPS).....	32
Figure N°23 : Première Cycle de photo catalyse.....	35
Figure N°24 : Deuxième Cycle photo catalyse.....	35
Figure N° 25 : Troisième cycle de photo catalyse.....	36
Figure N°26 : Spectromètre infrarouge a transformée de Fourier.....	37
Figure N° 27 : Photographie de la machine de DRX.....	39
Figure N° 28 : Spectrophotomètre UV-Visible solide.....	40
Figure N°29 : teste perméabilité d'eau pour la nano composite	41
Figure N°30 : courbe FTIR de la poudre ZnO.....	42
Figure N° 31 : IFTR de poudre ZnO / Gr.....	43
Figure N° 32 : courbe FTIR nanocomposites.....	44
Figure N °33 : Diffractogramme obtenu de ZnO.....	45
Figure N°34 : diffractogramme DRX de Ps ,Ps/ZnO.....	45
Figure N°35 : diffractogramme de Ps, Gr et Ps/Gr.....	46
Figure N° 36 : diffractogramme de Ps et Ps/ZnO/Gr.....	47
Figure N° 37 : Courbe d'étalonnage de BM.....	48
Figure N° 38 : Rendement de la photolyse direct du BM (10mg/L) a ph= 6,8.....	49
Figure N° 39 : Rendement de dégradation BM.....	50
Figure N° 40 : Rendement maximale correspond à chaque cycle de ZnO.....	51
Figure N° 41 : Rendement maximales correspond à chaque cycle de Gr.....	51
Figure N° 42 : Rendement maximales correspond à chaque cycle de ZnO / Gr.....	51
Figure N° 43 : La variation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps en cas de photo catalyse a) Ps, b) Ps/ZnO, c) Ps/Gr, Ps/ZnO/Gr.....	53



Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs	
I.1.Introduction.....	3
I.2.Déffinition des semi-conducteurs.....	3
I.3.Structure électronique des semi-conducteurs.....	4
I.3.1. Principe de la structure de bandes.....	4
I.3.2. Notion de gap direct et indirect.....	4
I.4. Les différents types de semi-conducteurs.....	5
I.4.1. Semi-conducteur intrinsèque.....	5
I.4.2. Semi-conducteur extrinsèque.....	6
I.5.Méthodes de synthèse	6
I.5.1.Méthode précipitation.....	6
I.5.2.Méthode par Co précipitation.....	7
I.5.3. Synthèse par méthode sol gel.....	8
I.5.4.Synthèse par méthode hydrothermale	8
I.6.Le dopage.....	9
I.6.1.Dopage de type n.....	9
I.6.2.Dopage type p.....	10
I.7.déffinition de ZnO.....	10
I.7.1 Propriétés générales du ZnO.....	11
I.7.2.Propriétés structurales de ZnO.....	11
I.7.3. Propriétés optiques.....	12
I.7.4.Propriétés électriques.....	12
I.8. Application de l'oxyde de zinc	13
I.9.La photo-catalyse.....	14
I.9.1. La définition photo-catalyse hétérogène.....	15
I.9.2.Principe et mécanisme de la photo-catalyse hétéro.....	15

I.9.2.1. Production de paires électron/trou.....	16
I.9.2.2. Recombinaison paires électron /trou.....	16
I.9.2.3. Réaction d'oxydation et de réduction.....	16
I.9.2.4. Dégradation des molécules organiques.....	17
I.9.3. Facteurs influençant la photo- catalyse hétéro.....	17
I.9.3.1. Influence du pH de la solution.....	17
I.9.3.2. Influence de la concentration initiale en polluant.....	18
I.9.3.3. Influence de la dose du photo-catalyse.....	18
I.9.3.4. Influence de l'intensité lumineuse.....	19
I.9.3.5. Influence de l'oxygène dissous.....	20
I.9.3.6. Influence de la température.....	20
I.10. Application de la photo catalyse.....	21
Conclusion.....	21

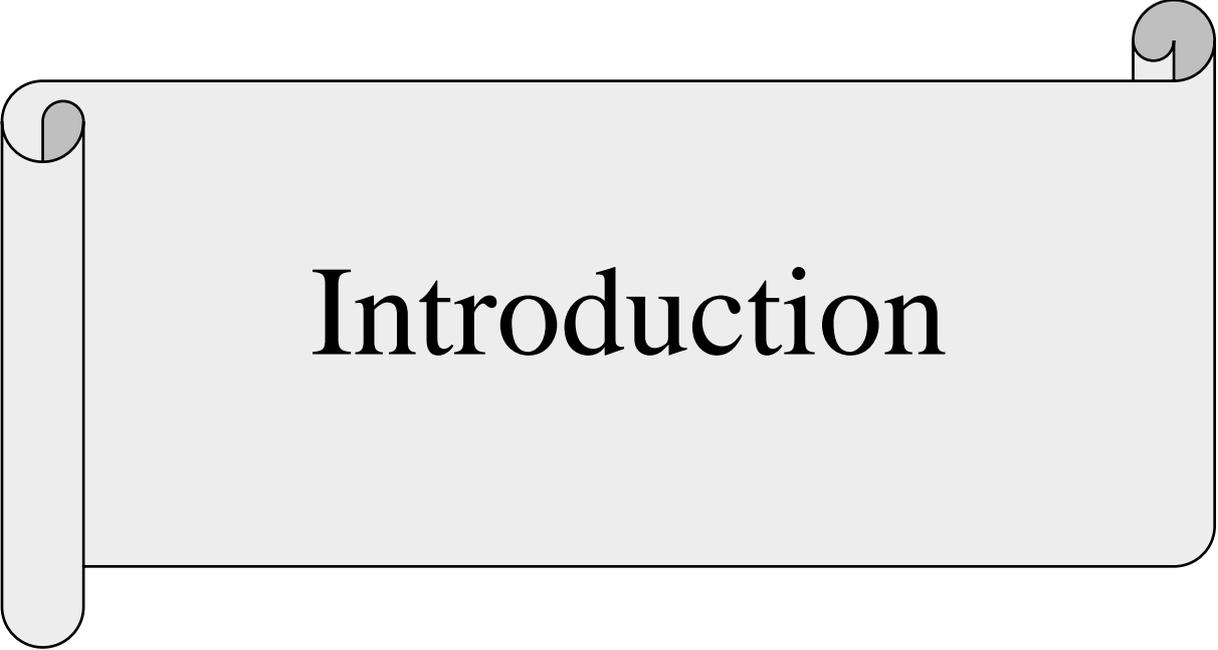
Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1 Notion de base sur le polystyrène et graphène.....	22
II.2 Matériels et produits utilisés.....	24
II.2.1 Manipulation.....	24
II.2.2 Synthèse de ZnO par la méthode de Co précipitation.....	24
II.2.3. Synthèse de ZnO/graphène par la méthode de Co-précipitation.....	27
II.2.4 Préparation des nano composites.....	30
II.3 Polluant étudié	32
II.3.1 Préparation de la solution mère de bleu de méthylène.....	33
II.3.2 Le suivi du taux de dégradation du bleu de méthylène (taux de rendement %)... ..	33
II.4. Teste photo catalytique.....	34
II.5. Technique de caractérisation.....	36
II.5.1 Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR).....	36
II.5.2. Diffraction des rayons (DRX).....	38
II.5.3. Spectrophotomètre UV visible	36
II.6. Propriétés barrières.....	40

II.6.1 Test de perméabilité à la vapeur d'eau :.....	40
--	----

Chapitre III : Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

III.1. Caractérisation des membranes préparées.....	42
III.1.1. Spectrophotomètre Infrarouge a transformée de Fourier (FTIR-ATR).....	42
III.1.2. Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX).....	44
III.2. Courbe d'étalonnage.....	47
III.2.1 Etude des interactions : polluants-Matériau et polluant- irradiation lumière solaire...	48
III.3. Etude de la dégradation par photo catalyse de BM en solution aqueuse.....	49
III.4 Etude de la cinétique de dégradation de la photo catalyse.....	52
III.5. Etude des propriétés barrières : Test de perméabilité à l'eau.....	54
Conclusion générale.....	56



Introduction

Introduction générale

L'eau est l'élément vital pour la survie des êtres vivants. Elle occupe une bonne partie de la surface de la terre mais l'eau propre à la consommation des ressources en eau et sa dégradation, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Ceci est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile représentent une bonne partie de ces contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans l'environnement comme les eaux des rivières, les nappes phréatiques, etc... Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé [1].

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles. Cependant, ces derniers sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement et sont très toxiques et difficilement biodégradables. La protection de notre environnement nécessite la réduction des polluants générés par l'activité industrielle.

La photo catalyse est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées.

La photo catalyse est le procédé utilisé dans notre étude pour l'élimination et/ou la dégradation du bleu de méthylène. Ce procédé de désinfection/dépollution sont présentés comme des technologies prometteuses avec un spectre d'applications potentielles, très large, et qui bénéficie notamment d'une mise en œuvre douce (à température ambiante et pression atmosphérique), propre (source d'énergie peu ou pas polluante), peu coûteuse et aisée [2].

Notre objectif principal dans ce travail est l'étude d'un procédé photo catalytique de traitement de l'eau comme une alternative aux procédés existant en utilisant le soleil. Ce travail consiste à synthétiser des matériaux semi-conducteurs utilisés dans la dépollution de l'eau.

Dans Le premier chapitre, nous avons abordé quelques généralités sur les semi-conducteurs commençant par une définition de ces derniers ainsi leurs diverses propriétés y compris électroniques, optique et diélectriques puis nous sommes passés à la technique de la photocatalyse ou ont a concentrés sur les différents paramètres qui en dépendent.

Le deuxième chapitre nous avons concentrons sur matériels et méthodes, puis nous sommes basés sur les étapes de la synthèse de ZnO ainsi ZnO/Gr par la méthode de Co-précipitation, ensuite nous avons décrit comment préparés des nano composites (ZnO/Gr, Gr).

Le troisième chapitre, est consacré pour la caractérisation structurale et spectroscopie des photoluminescences des films nano composites puis nous sommes passés à la discussion et interprétation des résultats obtenus.

Enfin, la conclusion générale de ce manuscrit apporte un récapitulatif global sur l'ensemble des résultats obtenus, et dégage les principales perspectives ouvertes par nos aboutissements.



Partie
bibliographique

Généralités sur les semi-conducteurs

I.1.Introduction

Les semi-conducteurs désignent les matériaux capables de relayer du courant électrique en ayant des propriétés physiques à mi-chemin entre le métal et l'isolant. Ce sont de l'élément essentiel de l'électronique et de l'informatique modernes puisqu'ils permettent de contrôler à la fois la direction du courant et son intensité [3].

La famille des semi-conducteurs est très vaste parce qu'elle va des éléments du barreau du tableau périodique IV et Ge aux composés de colonnes : quaternaires ternaires, et binaire. Nous allons évoquer en revue dans ce chapitre les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs.

I.2.Définition des semi-conducteurs

Un semi-conducteur est représenté par un corps cristallin dont les spécifications de conductivité électrique sont intermédiaires entre celles liées aux isolants et aux conducteurs, et elles varient plusieurs fois en termes d'amplitude, sous l'influence de :

- la température
- l'éclairement
- la présence d'impuretés (dopage) [4]

La figure 1.1 représente différents matériaux dans la nature

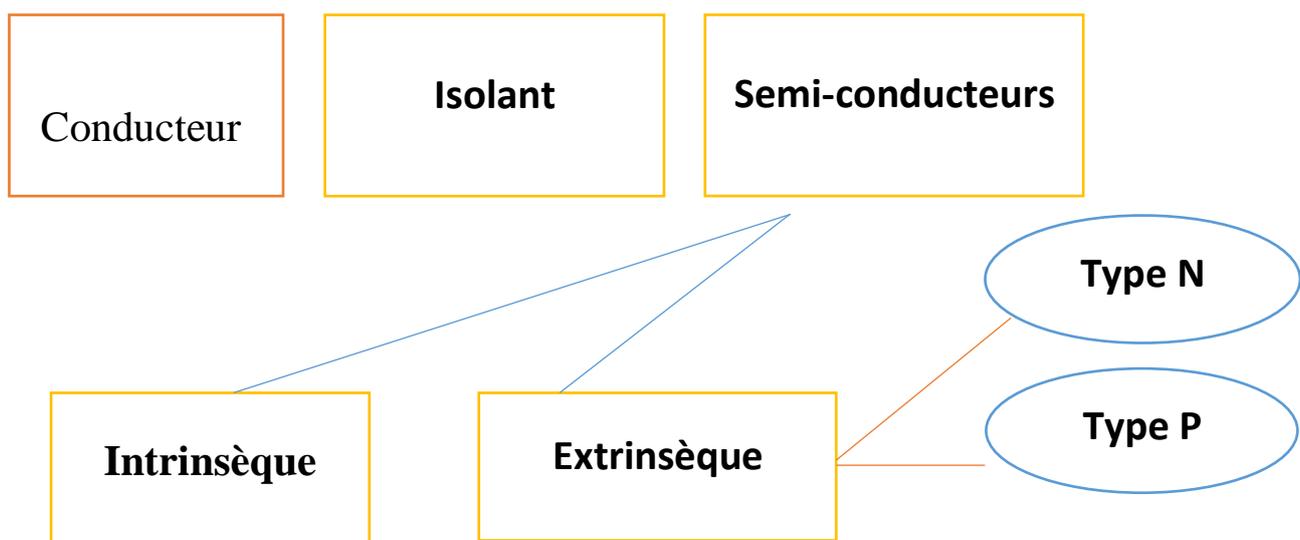


Figure 1 : Les différents matériaux.

Généralités sur les semi-conducteurs

I.3. Structure électronique des semi-conducteurs

I.3.1. Principe de la structure de bandes

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants, est décrit par la théorie des bandes. Le modèle stipule que les électrons dans les solides ne peuvent prendre que des valeurs énergétiques contenues dans certains intervalles appelés "bandes". Plus précisément, il existe des bandes spécialement autorisées, séparées par d'autres "bandes" appelées bandes d'énergie interdite ou bande interdite. Deux bandes d'énergie autorisées jouent un rôle particulier :

- La dernière bande entièrement remplie est appelée "bande de valence".
- Les bandes d'énergie autorisées ci-dessous sont appelées "bandes de conduction".

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). D'autre part, la bande de conduction est soit vide (comme la température proche du zéro absolu dans les semi-conducteurs) ou à moitié remplie (comme les métaux) d'électrons. Cependant, c'est elle qui fait circuler les électrons dans le solide.

I.3.2. Notion de gap direct et indirect

Le gap est en fait l'énergie séparant la bande de valence et celle de conduction :

a). Gap direct

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k voir (figure 2).

b). Gap indirect

Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k voir la (figure 2.b).

La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect [5].

Généralités sur les semi-conducteurs

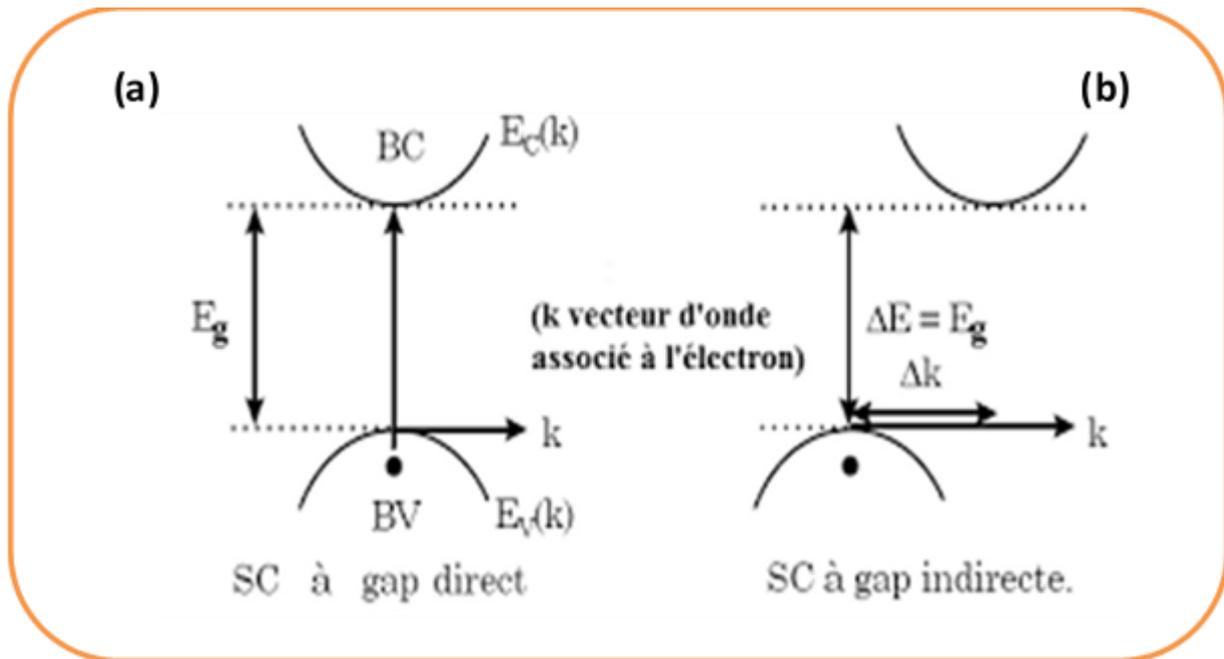


Figure 2 : (a) semi-conducteur à gap direct, (b) semi-conducteur à gap indirect [4].

I.4. Différents types de semi-conducteur

De par leur capacité à conduire le courant électrique, les semi-conducteurs sont des matériaux qui se situent entre les conducteurs et les isolants. Les semi-conducteurs purs (intrinsèques) ne sont ni de bons conducteurs ni de bons isolants. Les éléments semi-conducteurs les plus couramment utilisés sont le silicium, le germanium et le carbone [6]. Il existe deux types de semi-conducteurs, l'un est un semi-conducteur pur, l'autre est un semi-conducteur intrinsèque et l'autre est un semi-conducteur dopé, appelé semi-conducteur extrinsèque.

I.4.1. Semi-conducteur intrinsèque

Ce sont des semi-conducteurs très purs et bien cristallisés avec un réseau parfaitement périodique et en même temps ont une très faible teneur en impuretés (moins de 1 atome pour 10¹³ atomes de l'élément semi-conducteur) Ils se comportent comme des isolants à très basse température, et leur conductivité augmente avec la température, la figure ci-dessous donne un résumé global des semi-conducteurs intrinsèques du point de vue de la structure de la bande d'énergie et de la distribution de charge [7].

Généralités sur les semi-conducteurs

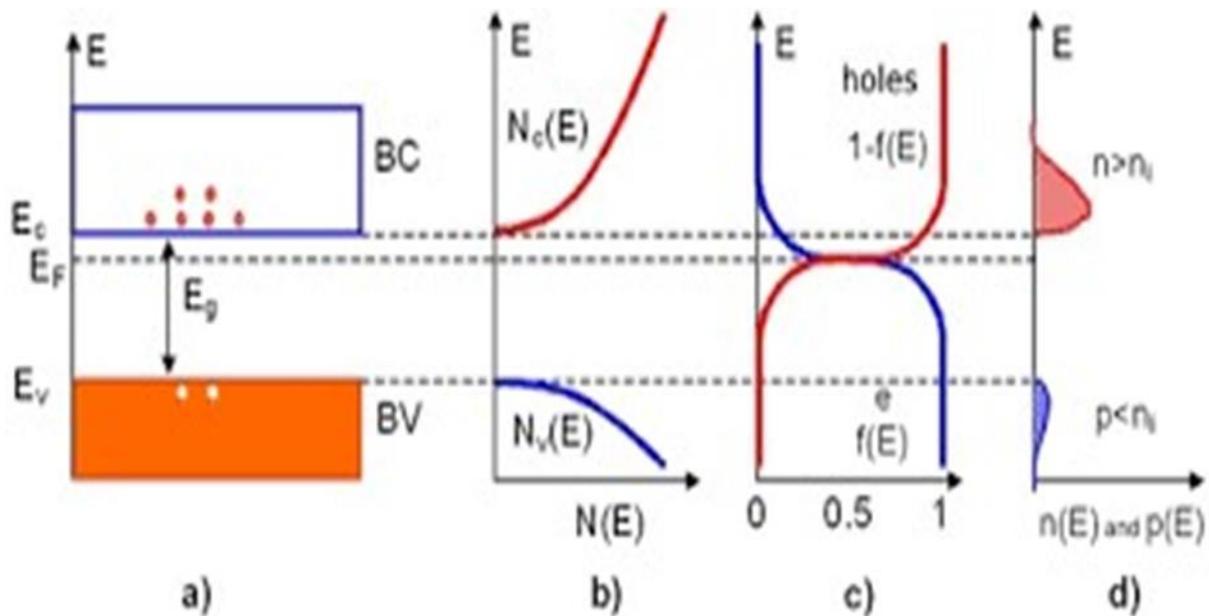


Figure 3 : Semi-conducteur intrinsèque.

Et : a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'états énergétique c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques des porteurs (les densités des porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées) [8].

I.4.2. Semi-conducteur extrinsèque

Les semi-conducteurs extrinsèques sont des semi-conducteurs intrinsèques dopés avec des impuretés spécifiques qui leur confèrent des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc.) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc.).

I.5. Méthodes de synthèse

I.5. 1. Méthode précipitation

La méthode de synthèse de ZnO et colloïdale par précipitation en solution aqueuse. Cette méthode repose sur la nucléation de la phase solide dans la solution. Les éléments constitutifs de la nanoparticule ont des interactions plus fortes entre eux qu'avec le solvant dont ils tendent à se séparer. La synthèse consiste à produire des monomères qui ensuite coalescent spontanément et forment des colloïdes qui sont la suspension d'une ou plusieurs d'une ou plusieurs substances dispensées régulièrement dans une autre substance précipitant ainsi pour former des nanoparticules semi-conductrices. La maîtrise du processus de croissance et des paramètres expérimentaux permet d'obtenir pour ces nanoparticules la taille et la forme

Généralités sur les semi-conducteurs

souhaitées. Dans une solution, la présence d'un soluté en concentration supérieure à la solubilité conduit à la formation de molécules. Leur association en particules et à la précipitation de celles-ci. Cependant, la formation de petites nanoparticules avec une distribution étroite en taille en solution nécessite des conditions expérimentales particulières. Ce consiste en deux étapes successives, la nucléation puis la croissance qui doit être limitée. Les nucléations peuvent être, par exemple formés dans une solution sursaturée à haut température (180-300 C°) par injection rapide du soluté accompagnée d'un abaissement de température, favorisant ainsi une croissance homogène des nanoparticules.

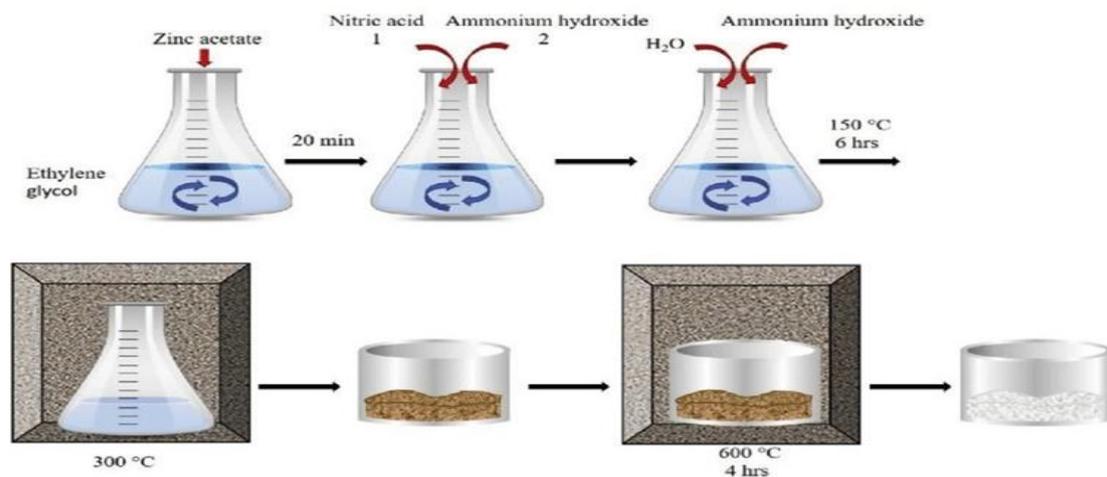


Figure 4 : La méthode précipitation

I.5. 2. Méthode synthèse par Co-précipitation

La Co-précipitation (figure 5) est considérée comme l'une des méthodes en phase liquide les plus faciles à mise en œuvre. Les avantages sont la rentabilité, les rendements de production élevés et la facilité de manipulation. Les nanoparticules d'oxyde de zinc, peuvent être préparées par ce procédé de Co-précipitation, en utilisant des solutions aqueuses ainsi que d'autres solvants. La réaction de précipitation consiste généralement à ajouter une base à une solution d'un sel de zinc. L'oxyde de zinc pourrait ainsi être préparé en ajoutant du NaOH à une solution aqueuse d'acétate de zinc [9]. Les paramètres contrôlés sont la concentration des

Généralités sur les semi-conducteurs

actifs, la vitesse d'addition des réactifs, et la température de la réaction. La taille et la forme de ces nanoparticules dépendent fortement des contreions utilisés, de la concentration cationique, de l'acidité (pH) et de la force ionique de la solution.

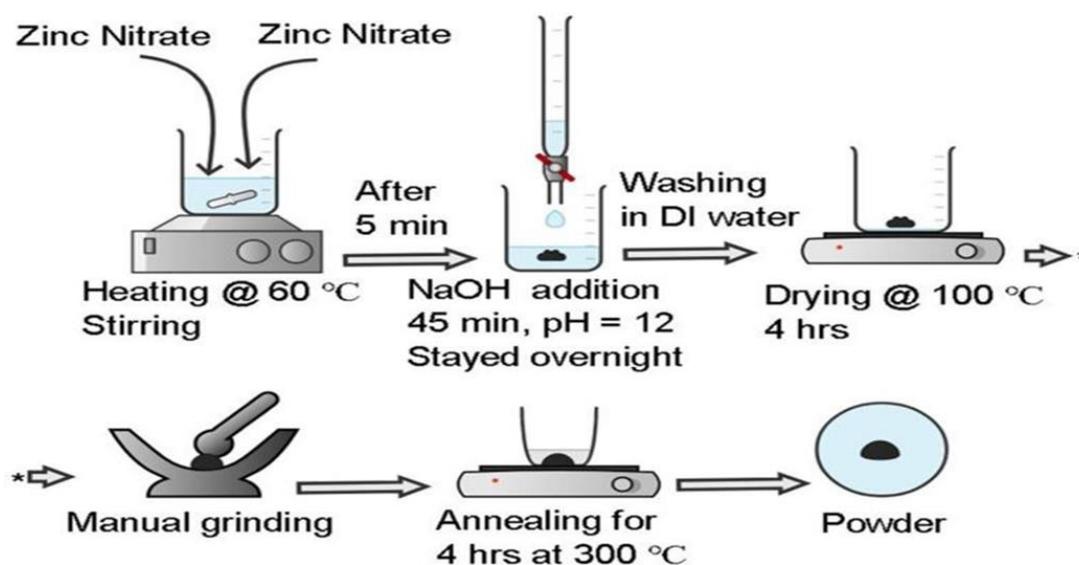


Figure 5 : Méthode Co-précipitation

I.5. 3. Synthèse par méthode sol gel

Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les processus moléculaires dans la solution de départ (le sol) polymérisent suivant divers mécanismes et forme un réseau d'oxydes (le gel), un traitement thermique est ensuite nécessaire à la densification et à l'obtention d'un matériau inorganique sous différentes formes : poudres ou film selon l'application envisagée.

Cette technique présente de nombreux avantages, parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des grains, la simplicité, et la rapidité.

La synthèse sol gel utilisée pour la préparation de nos catalyseurs a été celle nommée la méthode citrate, où l'agent de complexation est l'acide citrique [10].

I.5. 4. Synthèse par méthode hydrothermale

Les nanoparticules sont obtenues par Co précipitation dans de l'eau portée sous pression (typiquement quelques bars à haute température (typiquement 100 à 200°C)). Parmi les

Généralités sur les semi-conducteurs

méthodes de synthèse, la méthode hydrothermale a été largement utilisée en raison de sa simplicité, de son faible coût, de sa voie non toxique et de son rendement en nanomatériaux cristallins dans un laps de temps très court. De plus, elle offre la possibilité de traiter un grand nombre de stratégies expérimentales en modifiant des paramètres tels que le solvant, la concentration en agent précipitant ou la température hydrothermale en utilisant les surfactants (a) Poly Ethylène Glycol (PEG) et (b) Bromure de Cétyle Triméthylammonium (CTAB) [11 ; 12].

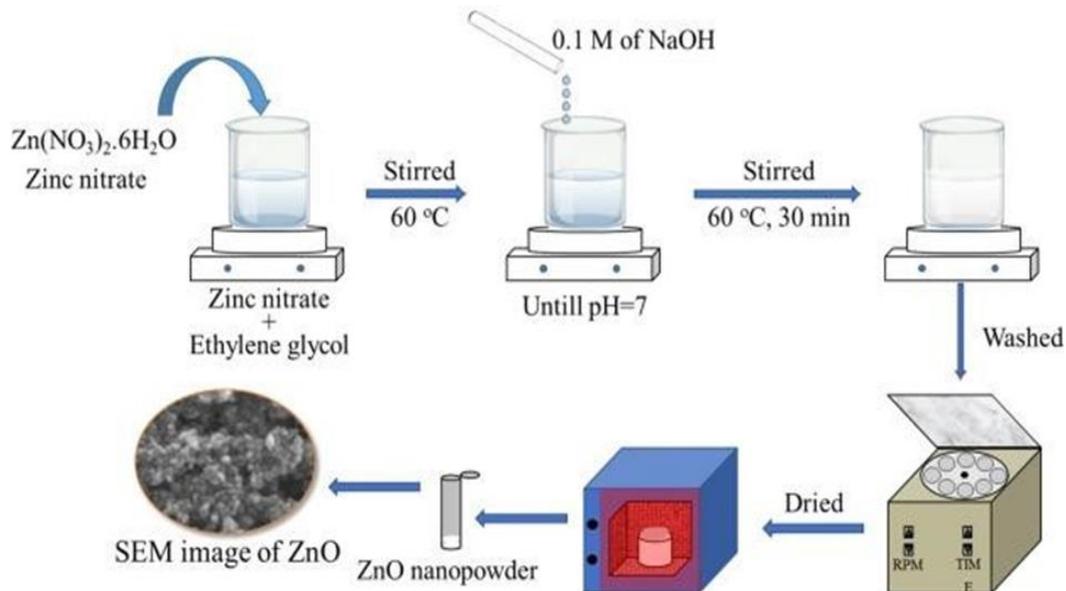


Figure 6 : représentation générale de dopage.

I.6. Le Dopage :

Le dopage est l'introduction de petites quantités d'impuretés dans un matériau pur afin qu'il n'y ait pas d'atomes dopants pour altérer sa conductivité électrique. Un semi-conducteur est intrinsèque ou pur lorsqu'il n'y a aucun atome dopant.

I.6.1. Dopage de type N

Il dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur.

Dans ce cas, on introduit dans le réseau cristallin, des donneurs d'électrons pour produire un excès d'électrons porteurs qui sont chargés négativement dans le semi-conducteur près de la bande de conduction [13]. On peut expliquer ce type de dopage si l'on remplace un atome Si par un atome pentavalent (As), les quatre électrons assurent les liaisons avec les atomes voisins de Si et le 5^{ème} reste libre. La conduction électronique se fait sous l'effet d'une

Généralités sur les semi-conducteurs

excitation thermique de cet atome considéré comme une impureté, qui libère un électron vers la bande de conduction. Il y a ainsi des électrons libres dans la bande de conduction sans qu'il y ait de trous dans la bande de valence.

L'oxyde de zinc est dopé généralement par l'aluminium Al [14, 15], gallium Ga [16,17] et l'indium In [18,19].

I.6.2. Dopage de types P

C'est l'inverse du type n, en remplaçant les atomes donneurs par des atomes accepteurs qui sont aussi substitués dans le réseau. Ce dopage a pour but de produire un excès de trous chargés positivement qui deviennent des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires [20]. Dans ce cas on introduit des atomes trivalents (B), les trois électrons assurent les liaisons covalentes et un trou est cédé au 4ème atome. Ce trou se déplace dans le cristal pour créer un courant.

L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage, Il est obtenu par substitution de l'oxygène [21], par l'aluminium-azote Al-N [21,22] (c'est souvent dit Co-dopage) et par l'azote N [23].

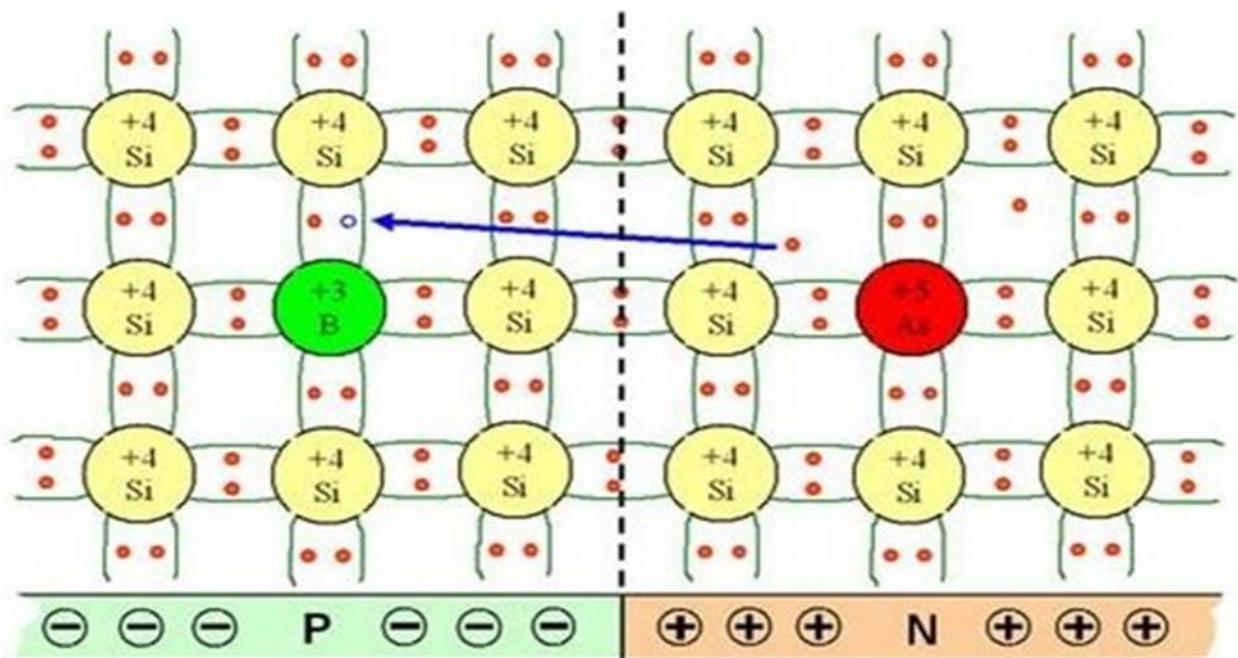


Figure 7 : dopage du Silicium par du Bore (p) et par de l'Arsénique (n).

I. Généralités sur ZnO :

Généralités sur les semi-conducteurs

I.7.déffinition de ZnO :

L'oxyde de Zinc est un composé inorganique, de formule ZnO. Il apparaît généralement sous forme de poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux et produits biomédicaux [24].

[2]. T. Jacobsson, *Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles*, 1,2009,58-60.

I.7.1.Propriétés générales du ZnO :

Il possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes. En raison de son faible coût, des recherches approfondies ont été élaborées sur le ZnO [25, 26, 27].

I.7.2. Propriétés structurales de ZnO :

Dans la nature, l'oxyde de zinc est connu sous le nom de Zincite. C'est un semi-conducteur II-VI qui peut présenter trois types de structures cristallines (figure 10), selon les conditions de dépôt [28]. La première est la structure Wurtzite hexagonale qui est plus stable à température ambiante et pression atmosphérique, voire basse pression. La deuxième est la structure cubique blende qui est instable et obtenue à des pressions élevées [29]. Et la troisième est la cubique face centrée (CFC) ou Rocksalt que l'on obtient à de très hautes pressions. Ses paramètres de maille dans le réseau hexagonal sont $a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,21 \text{ \AA}$ [30].

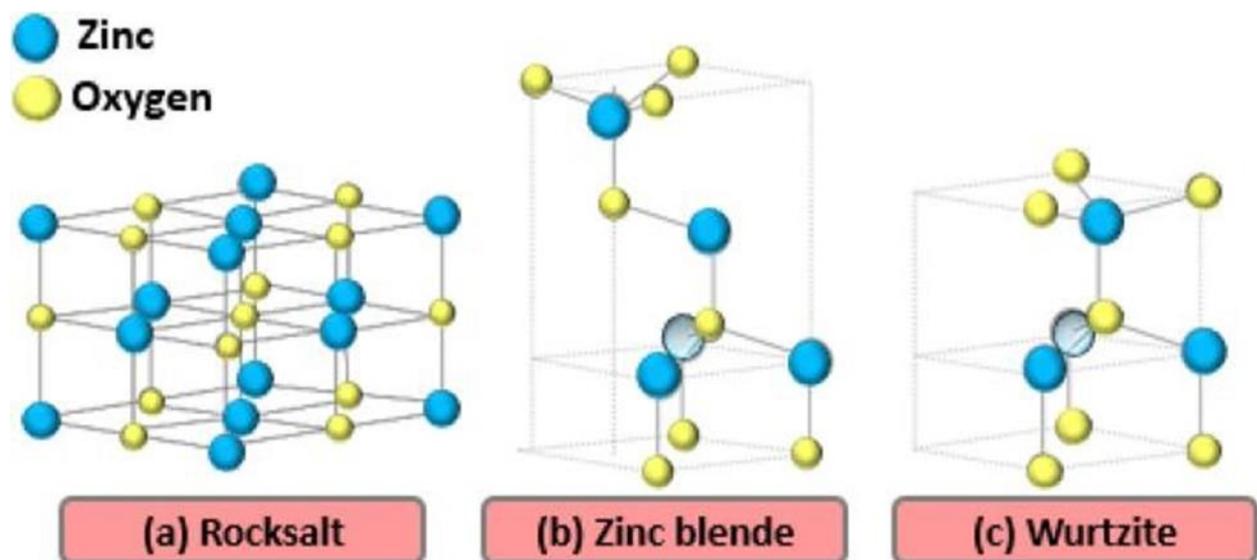


Figure 8 : Structures cristallines possibles du ZnO

Généralités sur les semi-conducteurs

I.7.3. Propriétés optiques :

Comme tout TCO, le ZnO possède un très grand gap optique pouvant varier de 3,1 à 3,4 eV [31]. Mais plus généralement proche de 3,3 eV. Ce grand gap caractérise la transparence du ZnO qui n'absorbe pas les photons d'énergie au-delà de cette valeur, soit à des longueurs d'onde supérieures à 370-380 nm (transparent dans le visible et les infrarouges). Ce semi-conducteur transparent a son indice de réfraction égal à environ 2 sous sa forme massive. Il peut cependant varier pour des couches minces, entre 1,9 et 2,2 [32]. Le spectre de photoluminescence (PL) du ZnO présente plusieurs branches d'émission allant du proche UV (350 nm) au domaine du visible (400-800 nm). Avec une forte énergie du premier et du deuxième exciton qui sont respectivement de 60 MeV et de 15 MeV [33], le ZnO est très prometteur pour les applications dans le domaine des lasers.

I.7.4. Propriétés électriques

Le ZnO stœchiométrique intrinsèque n'est pas très stable. C'est pourquoi on obtient en général un ZnO non-stœchiométrique ayant une légère conductivité de type n, (due à un excès de zinc au sein des couches minces ou lacune d'oxygène), mais qui garde une certaine résistivité ρ . Pour augmenter cette conductivité, il est possible de doper le matériau en incorporant des impuretés. Les dopants que l'on utilise peuvent appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique tel que le bore B [34], l'aluminium Al, le gallium Ga [35], l'indium In [36], le germanium Ge [37], etc. Ce dopage de type N est substitutionnel, où l'atome dopant remplace l'atome de zinc dans le réseau du ZnO (figure 9). Pour les éléments de la colonne III, ils possèdent 3 électrons dans leur couche de valence, dont 2 serviront pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, tandis que le 3ème se déplacera librement dans le cristal et sera cédé dans la bande de conduction. C'est cet apport en électrons qui augmente la conductivité des couches minces dopées. Cette substitution d'atome change aussi la structure de la maille car chaque atome possède un diamètre différent, ce qui a pour conséquence de modifier certaines propriétés du matériau dopé, en plus de la conductivité.

Généralités sur les semi-conducteurs

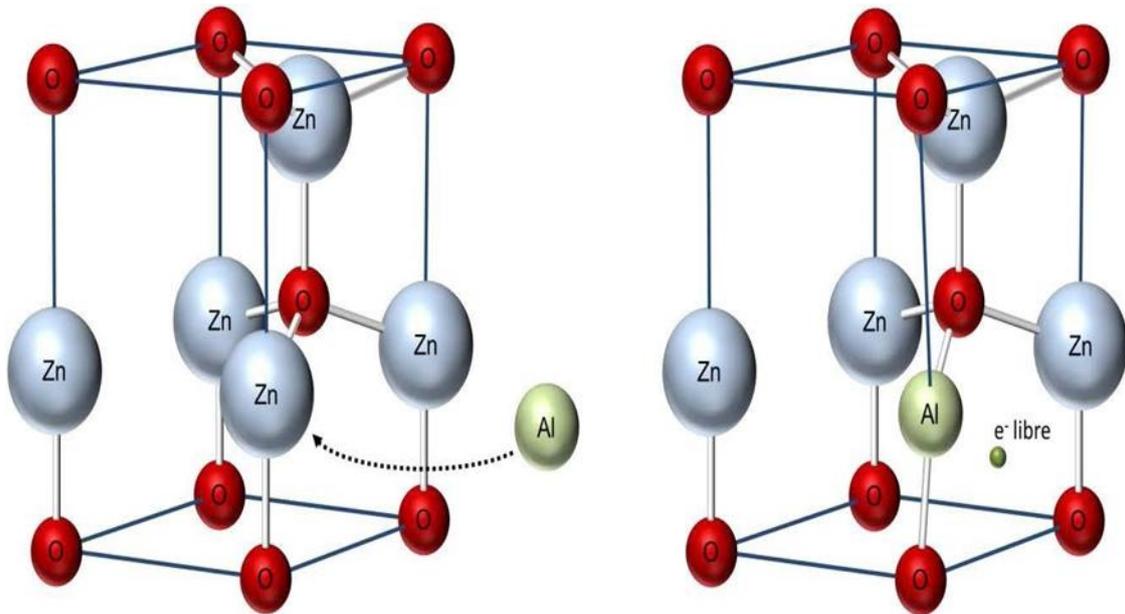


Figure 9 : Substitution du zinc Zn par l'atome d'aluminium Al.

I.8. Applications de l'oxyde de zinc

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables), mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique. Dans ce qui suit, nous citons quelques-unes de ces principales applications :

- En raison de leurs propriétés piézoélectriques, les films minces de ZnO peuvent être utilisés comme détecteur de pression [38], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [39].
- Leurs propriétés chimiques leur confèrent la particularité de détection de gaz [40,41], qui est basé sur des réactions d'oxydations et de réductions entre les molécules d'oxygène et de gaz conduisant à la variation de la résistance électrique du matériau. Les gaz à détecter peuvent être H₂, CO₂, NH₃, C₂H₅OH, Cl₂, O₃... [42-43]. Nous citons aussi l'exemple du gaz de méthane, ce dernier est très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air, il peut même exploser suite à son inflammabilité. Il est 20 fois plus néfaste que le CO₂.

Généralités sur les semi-conducteurs

- Les couches minces de ZnO peuvent servir d'électrode transparente dans les cellules solaires et des photopiles [44,45], ces cellules sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté d'Une récente étude a montré que l'utilisation de ZnO en surface et sous certaines conditions peut également améliorer l'efficacité de la cellule [46].
- ZnO trouve sa place dans le domaine d'optoélectronique, dans la réalisation de diode Électroluminescente qui consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse, grâce à sa large bande interdite [47].
- propriétés optiques de ZnO en films minces sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de photo détectrice.
- Les ultraviolette. Dans ce cas précis les films sont souvent dopées à l'aluminium et lors de l'illumination par une lumière monochromatique adéquate (350 nm), un photo courant est généré.
- ZnO est utilisé comme un capteur chimique, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées sur sa surface, dans ce contexte, un nouveau capteur électrochimique pour la détection de glucose a été développé sur la base d'électrode modifié au Ni-ZnO [48].

I.9. La Photo catalyse

Étymologiquement, le mot photo catalyse vient de trois mots grecs : photos (lumière), kata (vers le bas ou vers l'arrière) et lyse (dissolution ou décomposition). La photo catalyse est donc une sorte de « photo catalyseur » Sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible est augmentée sans interférer avec l'équation d'équilibre de la réaction. Cette technologie est entièrement évolutive pour traiter l'eau contenant des polluants organiques difficiles et toxiques tels que les colorants, les pesticides et les produits pharmaceutiques. La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa présence et se retrouve intacte à la fin de la réaction. Cette substance, appelée catalyseur, est également utilisée en très faible quantité par rapport aux produits de réaction présents [49].

Généralités sur les semi-conducteurs

Un catalyseur est une substance qui augmente considérablement la vitesse d'une réaction sans transformation permanente. Il se transforme brièvement au cours de la réaction puis se régénère complètement, du moins en principe [50].

I.9.1. La photo catalyse hétérogène

I.9.1.a. Définition

La photo catalyse hétérogène est un processus catalytique basé sur l'excitation des semi-conducteurs (SC) par un rayonnement lumineux, conduisant à l'accélération des photos réactions en faisant intervenir des réactions entre des paires électron/trou et des produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [51].

I.9.2. Principe et mécanisme de la photo catalyse hétérogène

Le principe de la photo catalyse repose sur la génération de photoélectrons (e^-) à la bande de conduction (BC) et le trou (h^+) dans la bande de valence des semi-conducteurs (BV), (SC) après exposition à une lumière d'une longueur d'onde (λ) supérieure ou égale à l'énergie Bande interdite (E_g). Charge (e^- , h^+) migrent vers la surface du semi-conducteur Agit comme un site redox pour la destruction des polluants adsorbés, selon la réaction oxydation et réduction [52].

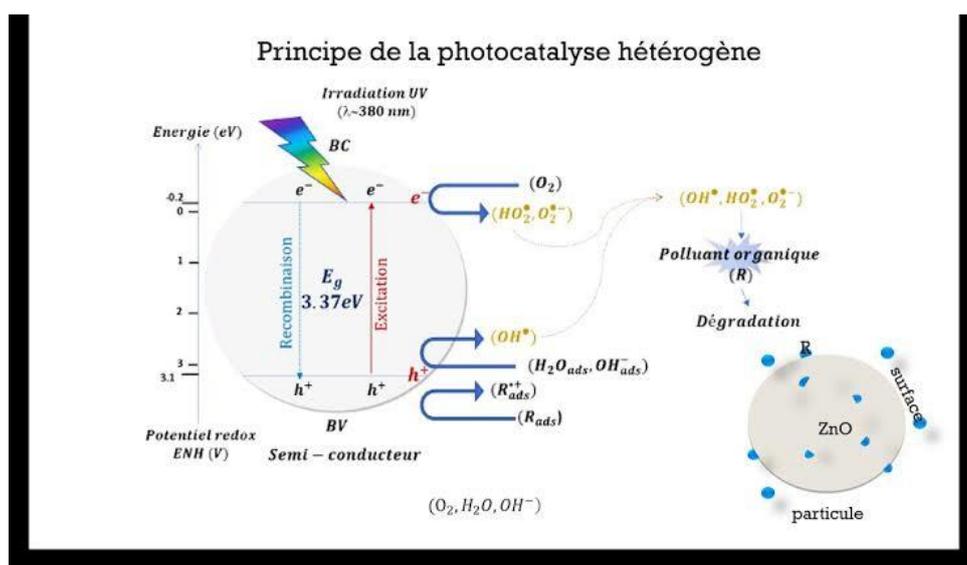


Figure 10 : Schéma synoptique du principe de photo catalyse.

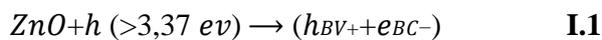
Généralités sur les semi-conducteurs

Le semi-conducteur est activé (*ZnO* pour notre exemple) en absorbant d'un Rayonnement d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite (3.37 eV). (Voir Figure 10). Le processus peut être résumé en quatre étapes séquentielles :

I.9.2.1. Production de paires électron / trou

Sous excitation lumineuse, les électrons (e^-) de la bande de valence (*BV*) du *ZnO* passent vers la bande de conduction (*BC*), laissant une charge positive ou trou (h^+) dans la bande de valence (la réaction I.1).

I.9.2.2. Recombinaison paires électron / trou



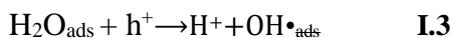
Ces paires (électrons/trous) peuvent se recombiner en quelques nanosecondes en libérant chaleur (réaction I.2). [53, 54]



I.9.2.3 Réactions d'oxydation et de réduction

✓ Oxydation

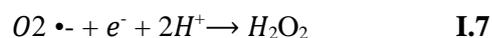
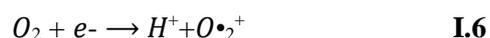
En présence d'eau, le trou (h^+) peut réagir avec des donneurs d'électrons, par exemple : *H₂O*, *OH⁻* Anions et composés organiques adsorbés sur des surfaces semi-conductrices (*R*) Générer des espèces oxydantes telles que les radicaux hydroxyles *O* (Potentiel Oxydation 2.8 V) et *R•* (réponse I.3, I.4, I.5) [55, 56].



✓ Réduction

Les (e^-) réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que le *O₂* pour former des radicaux super oxydes *O₂^{-•}* et par la suite *H₂O₂* (les réactions I.6, I.7, I.

Généralités sur les semi-conducteurs



I.9.2.4 Dégradation des molécules organiques

Ces réactions démontrent l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus. Photo catalytique. Formation de radicaux (OH^{\bullet} , H_2O_2 , HO_2^{\bullet}) réagissent avec la molécule Polluants qui provoquent sa décomposition complète et sa conversion en dioxyde de carbone CO_2 et de l'eau H_2O .

I.9.3. Facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène

Les principaux facteurs expérimentaux pouvant influencés l'efficacité des réactions photo-catalytiques sont détaillés dans les paragraphes suivants :

I.9.3.1 Influence du pH de la solution

Espèces d'un grand nombre de composés organiques à fonction acide. Les alcalis, sont affectées par le pH du milieu dans lequel ils sont placés. Effectivement ça dépend Le pH du milieu, le composé peut être protoné, déprotoné ou neutre. D'une part, le pH affecte également la charge des groupes présents à la surface Une partie du catalyseur, qui modifie la taille des particules dans le milieu aqueux, d'autre part Par conséquent, il affecte l'attraction électrostatique du catalyseur/polluant, le composé dans le catalyseur et finalement affecter le rendement de la réaction photocatalytique [57].

Les groupes hydroxyle à la surface du catalyseur ont les propriétés suivantes hermaphrodites. Ces groupes peuvent être protomés ou déprotonés. PH résultant Porteurs de radicaux libres sur les semi-conducteurs et Polluants, s'ils sont protons, la charge de surface du catalyseur est positive. Lorsqu'ils sont déprotonés, la charge de surface est négative. Donc, selon le pH Au milieu, la charge du catalyseur peut être positive ou négative. Les groupes hydroxyle à la surface du catalyseur ont les propriétés suivantes hermaphrodites. Ces groupes peuvent être protonés ou déprotonés. PH résultant Porteurs de radicaux libres

Généralités sur les semi-conducteurs

sur les semi-conducteurs et Polluants, s'ils sont protonés, la charge de surface du catalyseur est positive. Lorsqu'ils sont déprotonés, la charge de surface est négative. Donc, selon le pH Au milieu, la charge du catalyseur peut être positive ou négative.

I.9.3.2. Influence de la concentration initiale en polluant

La vitesse de dégradation est liée à la vitesse à laquelle • les radicaux OH se forment à la surface du catalyseur et • à la vitesse à laquelle les radicaux OH réagissent avec les molécules polluantes. Lorsque la concentration initiale en polluant augmente, la probabilité de réaction entre les molécules polluantes et les espèces oxydantes augmente également, ce qui se traduit par un meilleur taux d'élimination. Au contraire, l'efficacité de la dégradation des polluants diminue avec l'augmentation de la concentration des polluants. La raison est supposée qu'à des concentrations élevées de polluants, la génération de • radicaux OH sur la surface du catalyseur diminue parce que les sites actifs sont recouverts d'ions polluants.

Une autre raison possible de ces résultats est l'effet de protection contre les UV des polluants eux-mêmes. À des concentrations élevées de polluants, une grande quantité de lumière UV sera absorbée par les molécules polluantes au lieu des particules de photo catalyseur, ce qui réduira l'efficacité de la réaction catalytique car la concentration de • OH et O₂ •- diminuera [58].

I.9.3.3 Influence de la dose du photo-catalyseur

Le dosage du catalyseur affecte le taux de dégradation des Polluants lors du traitement photo catalytique, il est lié à paires électron-trou (créées dans le processus) et affectent directement le taux de la réaction. Le taux augmente avec l'augmentation de la concentration en catalyseur jusqu'à atteindre un palier Correspond au niveau d'absorption totale. Plusieurs études ont montré une augmentation du Taux de dégradation des composés avec une quantité croissante de catalyseur. River a alors observé une diminution de ce taux, en partie due à l'empêchement de la pénétration du rayonnement, et en partie à cause de la réduction possible des sites d'adsorption disponibles sur la surface du catalyseur. En effet, lorsque la quantité de catalyseur est élevée, les particules de catalyseur ont tendance à s'agglomérer, réduisant le nombre de sites d'adsorption est disponible [59-60].

Généralités sur les semi-conducteurs

I.9.3.4. Influence de l'intensité lumineuse

Les auteurs montrent que la vitesse de réaction est liée à la Dégradation photo catalytique et intensité lumineuse reçue par le catalyseur [61, 62,63]. Cette relation est définie par l'équation suivante :

$$n r = KI$$

Où

r : est la vitesse de la réaction ;

I : l'intensité lumineuse ;

K : la constante de la réaction ;

n : l'ordre de la réaction par rapport à l'intensité.

Plusieurs auteurs [64] ont montré que la dégradation photo catalytique est directement proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du procédé catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm², la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (1er ordre) ($v = KI^{0.5}$), puis varie selon $I^{0.5}$ ($v = K I^{0.5}$), indiquant que le flux lumineux Une valeur trop élevée entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux hautes intensités, la vitesse de réaction est constante ($v = I^{0.0}$) (Figure 11).

Généralités sur les semi-conducteurs

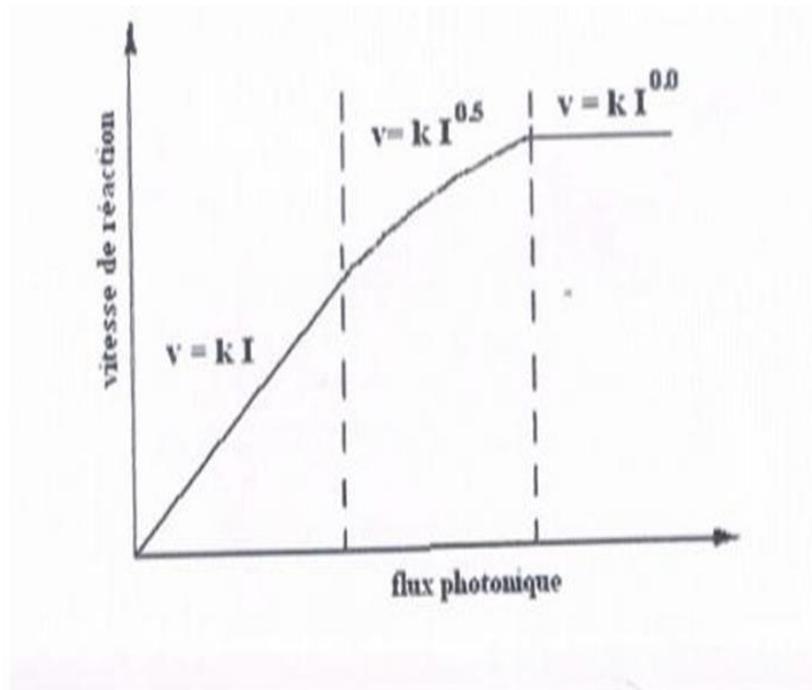
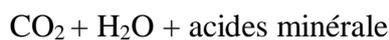


Figure 11 : Influence e flux photonique sur la cinétique photo-catalytique

I.9.3.5 Influence de l'oxygène dissous

La dégradation photo catalytique des polluants organiques implique l'oxygène Dissous dans les eaux usées pour assurer une minéralisation complète des polluants :



L'oxygène agit comme un accepteur d'électrons, limitant ainsi la recombinaison Des paires électron/trou forment O_2^- . Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut être oxygénée par simple agitation.

I.9.3.6 Influence de la température

Le système photo catalytique ne nécessite pas de chauffage car il est processus d'activation des photons. La plupart des réponses lumineuses sont insensibles petits changements de température.

Généralités sur les semi-conducteurs

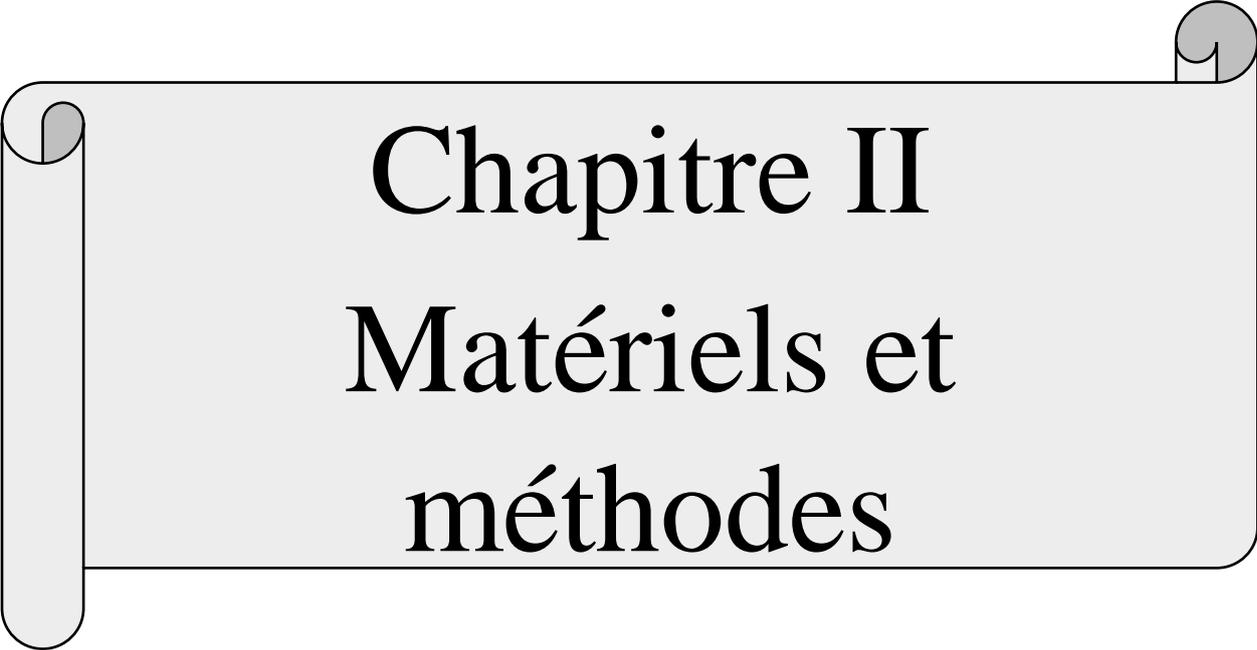
I.10. Application de la photo catalyse

En particulier, la photo catalyse à des applications dans divers domaines [65] :

- Revêtements autonettoyant sur surface (verre, métal, ciment, etc.).
- Purification de l'eau.
- purification de l'air.
- Décoloration des eaux usées colorées (industrie textile).
- potabilisation de l'eau.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Éliminations des odeurs.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présentés quelques généralités et quelques notions de bases sur les semi-conducteurs, en passant par la définition des différents types semi-conducteurs ainsi que leurs propriétés électroniques, optiques et diélectriques qui vont servir de support théorique à notre étude comme nous avons abordés la technique de la photo catalyse et son efficacité qui dépend des différents paramètres comme la concentration des polluants, la concentration du catalyseur, le débit, l'intensité lumineuse.



Chapitre II
Matériels et
méthodes

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous allons décrire le protocole expérimental que nous avons suivi au cours de notre travail. Commenant, par la présentation des matériaux utilisés et leurs caractéristiques physico-chimiques suivent par la présentation des méthodes de mise en œuvre nanocomposites Ps/ZnO, Ps/Gr, et Ps/ZnO/Gr. En second lieu, l'étude de la photocatalyse est décrites. Enfin, on donnera un aperçu des différentes techniques d'analyses utilisées pour la caractérisation des formulations préparées.

II.1 Notions de base sur le polystyrène et le graphène

a) Définition du polystyrène :

Le polystyrène est l'un des plastiques les plus utilisés dans la vie quotidienne comme isolant, élément d'emballage des produits...etc. Ce polymère thermoplastique est obtenu par la polymérisation en chaîne du styrène (figure 12)

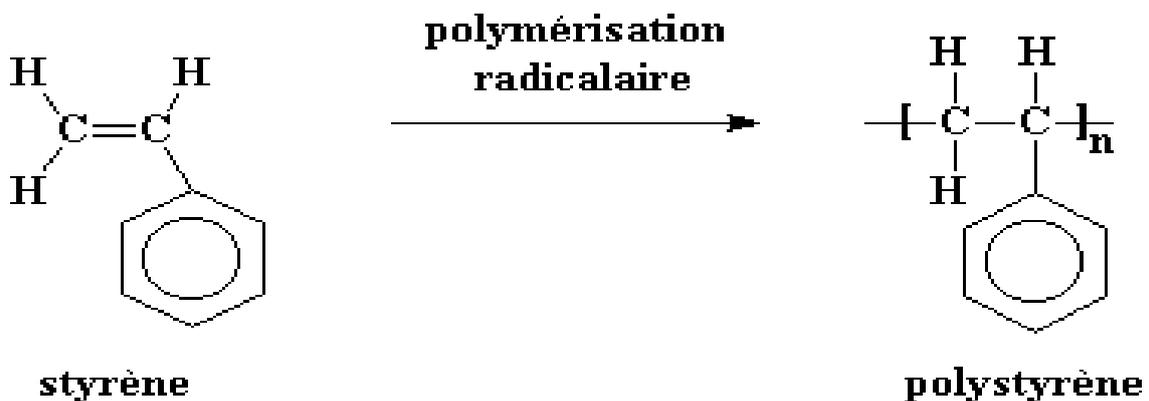


Figure 12 : Polymérisation du monomère de styrène en polystyrène

Ce dernier est un matériau initialement provient de la pétrochimie. Plus de 90% de la production de styrène provient de la déshydrogénation de l'éthylbenzène fabriqué à partir du benzène et de l'éthylène, sa formule chimique est (C₈H₈). Il ne contient que du carbone et de l'hydrogène comme éléments chimiques [66].

Matériels et méthodes

b) Le graphène :

Le carbone graphite, c'est-à-dire le charbon est la forme stable la plus courante du carbone pur dans les conditions de pression normales, de couleur grise avec une structure bien déterminée par empilement des monoplans (graphène) séparés d'environ 3,36 Å le long de la direction de leur normale, les atomes de carbone d'une feuille de graphène de structure hexagonale avec un paramètre de maille $a=b=2,46\text{Å}$ et $c=6,71\text{Å}$ de groupe d'espace $P6_3/mmc$ est fortement lié avec des liaisons covalentes de type σ pour ses trois électrons de l'hybridation sp^2 , et des liaisons covalentes de type π pour son autre électron. Cette distribution des liaisons explique la grande conductivité électrique et thermique et les liaisons de van der Waals (liaison faible) entre les feuillets de graphène.

En raison de cette structure, toutes les propriétés physiques du graphite sont anisotropes, en particulier, la conductivité électrique est très différente dans le plan des feuillets et dans la direction perpendiculaire.

Le graphite se trouve dans des nombreuses applications industrielles ;dans la construction mécanique : pièces de frottement, joints d'étanchéité, dans la construction électrique : moteurs, utilise aussi comme électrode (acier électrique), comme cathode dans l'industrie d'électrolyse de l'aluminium ,dans des réacteurs nucléaires , dans les filtres à « charbon actif »,il peut aussi être utilisé comme composite d'alliage (Titane / fibre de verre/ Aluminium), et l'utilisation la plus courante est le crayon.

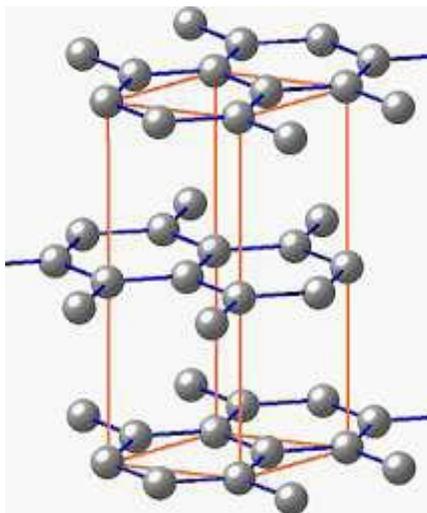


Figure 13 : la structure cristalline de graphite.

Matériels et méthodes

II.2 Matériels et produits utilisés

Les produits utilisés pour la synthèse sont représentés dans le tableau suivant :

Produits	Formule chimique	Masse molaire (g /mol)	Remarque
Zinc sulfate heptahydrate	$ZnSO_4, 7H_2O$	136,315	Précurseur(Zn)
Sodium hydroxyde pellets	HNaO	39,997	Précurseur (OH-)
Ethanol	C_2H_5OH	282,46	Solvant

II.2.1 Manipulation

Avant de commencer les manipulations nous devons commencer par le nettoyage de la verrerie pour la désinfecter des impuretés, de la poussière qui peut contaminer les nanoparticules qu'on va synthétiser, est cela se fait comme suit :

- ✚ On commence le lavage avec détergent (savon) puis rinçage avec de l'eau, on frottant bien les parois.
- ✚ On lave une deuxième fois avec de l'acide acétique dilue et avec une brosse à dent en frotte bien les parois.
- ✚ On rince bien notre verrerie avec de l'eau distillé plusieurs fois pour ne pas laisser de trace de l'acidité.
- ✚ On a mis la verrerie dans une étuve à 100 °C pendant 15 minutes pour le séchage. Et voilà la verrerie est prête à utiliser.

II.2.2 Synthèse de ZnO par la méthode Co-précipitation :

Etape 1 :

Dans un bécher de 500 ml, on dissout une masse de 9,1g de Zinc Sulfate heptahydrate ($ZnSO_4, 7H_2O$) dans 200 ml de l'eau distille (solvant). On laisse la solution sous agitation pendant 1 heure.

Matériels et méthodes



Figure 14 : Dissolution d'une masse 9,1g de Zinc Sulfate heptahydrate ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Etape 2 :

Dans un bécher de 500 ml, on dissout une masse de 3,2g de sodium hydroxyde pellets (NaOH) dans 100 ml de l'eau distille (solvant). On laisse la solution sous agitation jusqu'à la dissolution total de NaOH .



Figure 15 : Dissolution d'une masse de 3,2g de sodium hydroxyde pellets (NaOH)

Etape 3 :

En ajoute goutte à goutte la solution de NaOH à la première solution jusqu'à le $\text{pH} = 9$ sous agitation pendant 2 heure à température $80\text{ }^\circ\text{C}$. Après la solution a été filtrée et lavée avec l'éthanol (5 ml), ensuite le produit obtenu est lavé avec de l'eau distillé et de l'éthanol.

Matériels et méthodes



(a)



(b)



(c)

Figure 16 : (a) Agitation + chauffage à $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) Filtration sous vide, (c) Pâte de ZnO.

Etape 4 :

Dans cette étape, on met la pâte de ZnO à l'intérieur d'une étuve, à une température de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 heures, afin d'obtenir une poudre que l'on appelle poudre précipité.

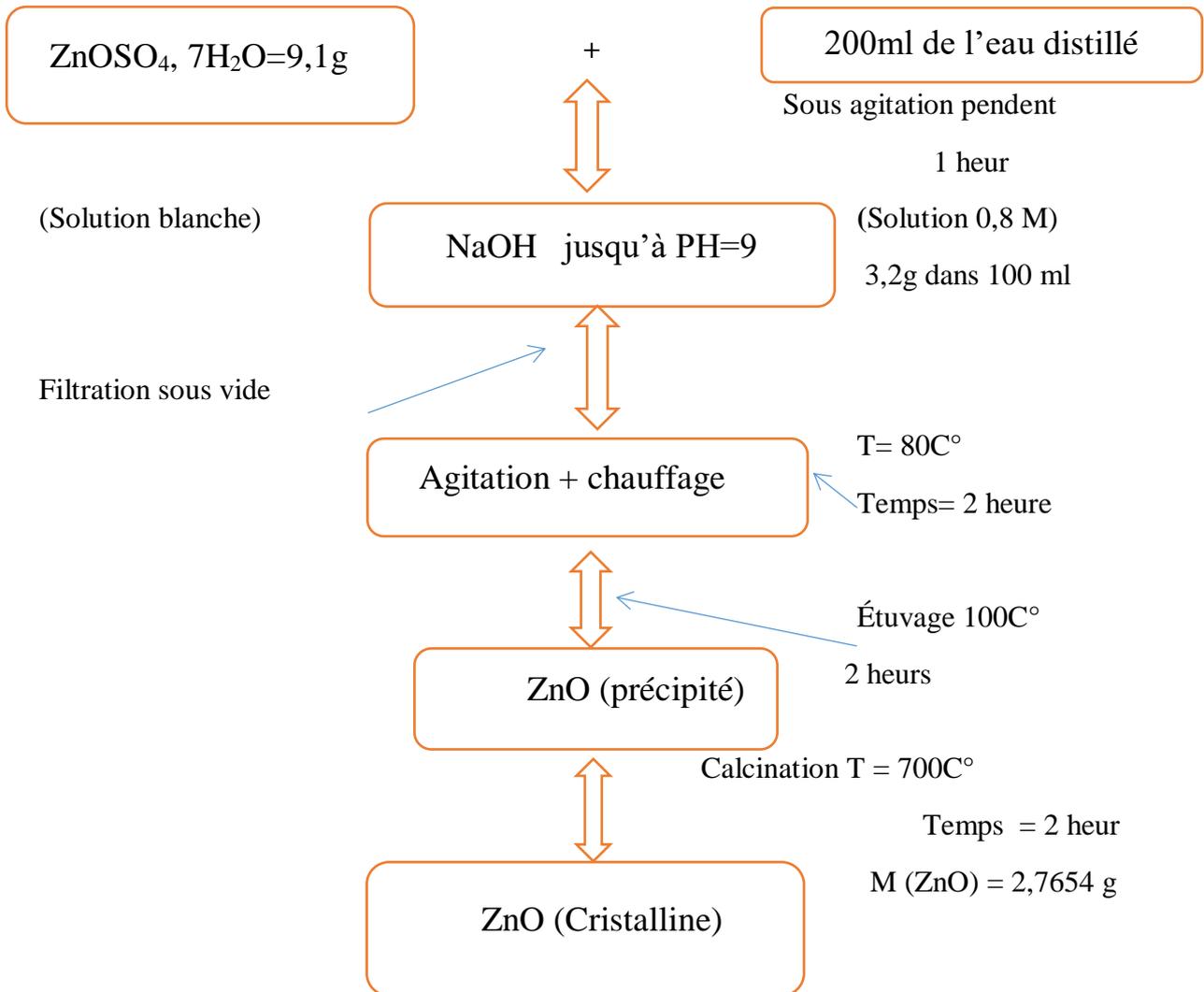
On met ce dernier au four à une température de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant deux heures afin d'obtenir en la poudre cristalline de ZnO.



Figure 17: Cristallisation de ZnO

Matériels et méthodes

✚ Ce schéma résume les 4 étapes de synthèse de ZnO par la méthode de Co- précipitation :



II.2.3 Synthèse de ZnO/Graphène par la méthode de Co précipitation :

1/ dispersion de graphène :

On prend une masse de graphène correspond à 3 % par rapport à la masse de ZnO et on va disperser dans 100 ml d'eau distillé pendant 1 heure sous ultrason.

Matériels et méthodes

2/ Synthèse de ZnO/Graphène

Etape 1 :

Dans un bécher de 250 ml, on dissout une masse de 0,083g de graphène dans 100 ml de l'eau distille (solvant). On laisse la solution sous ultrason pendant 1 heure. (Solution 1)

Dans un autre bécher de 250 ml, on dissout la masse obtenue de ZnO dans 100 ml de l'eau distille (solvant). On laisse la solution sous agitation magnétique pendant 1heurs. (Solution 2)



Figure 18: Dissolution de graphène.

Etape 2 :

Dans cette étape, on a mélangé les deux solutions, puis on a filtré et lavé avec l'éthanol, ensuite le produit obtenu a été lavé avec de l'eau distillé, et de là nous obtenons une pâte ZnO/graphène.

Matériels et méthodes



Figure 19 : Expérience de préparation d'une pâte ZnO/Graphène

Etape 3 :

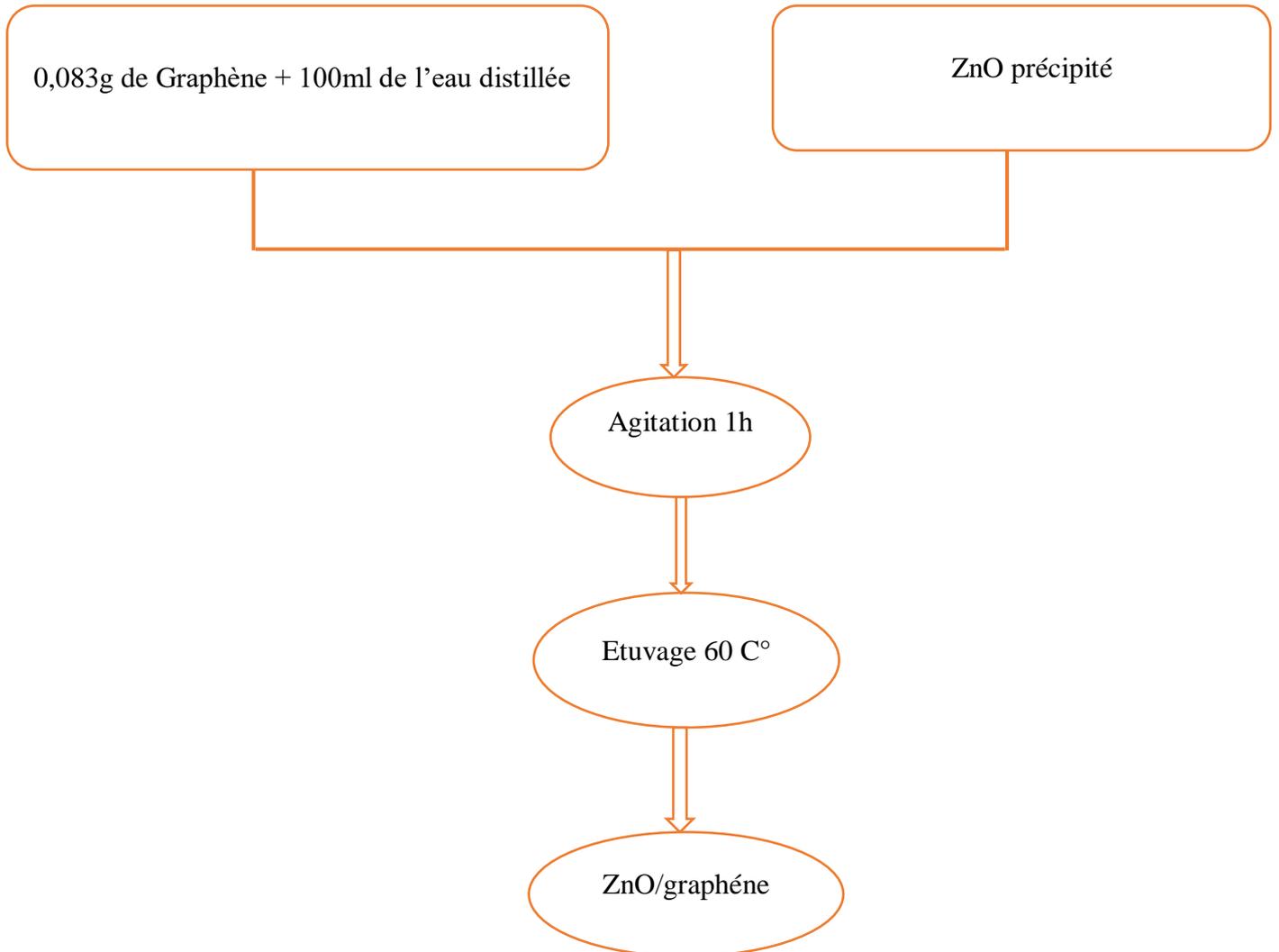
Dans cette étape, on met la pâte de ZnO/Graphène à l'intérieur d'une étuve, à une température de 60 °C pendant deux heures.



Figure 20: la pâte de ZnO/graphène

Matériels et méthodes

✚ Ce schéma résumé les étapes de synthèse de ZnO/ Graphène.



II.2.4 Préparation des nanocomposites

1/ Les films vierges

On a met 0,5 g de polymère (PS) dans 10 ml chloroforme sous agitation magnétique pendant 24 heure. Ensuite on a met la solution à l'intérieur d'une boîte de pétri pour sécher à l'aire libre.

Matériels et méthodes

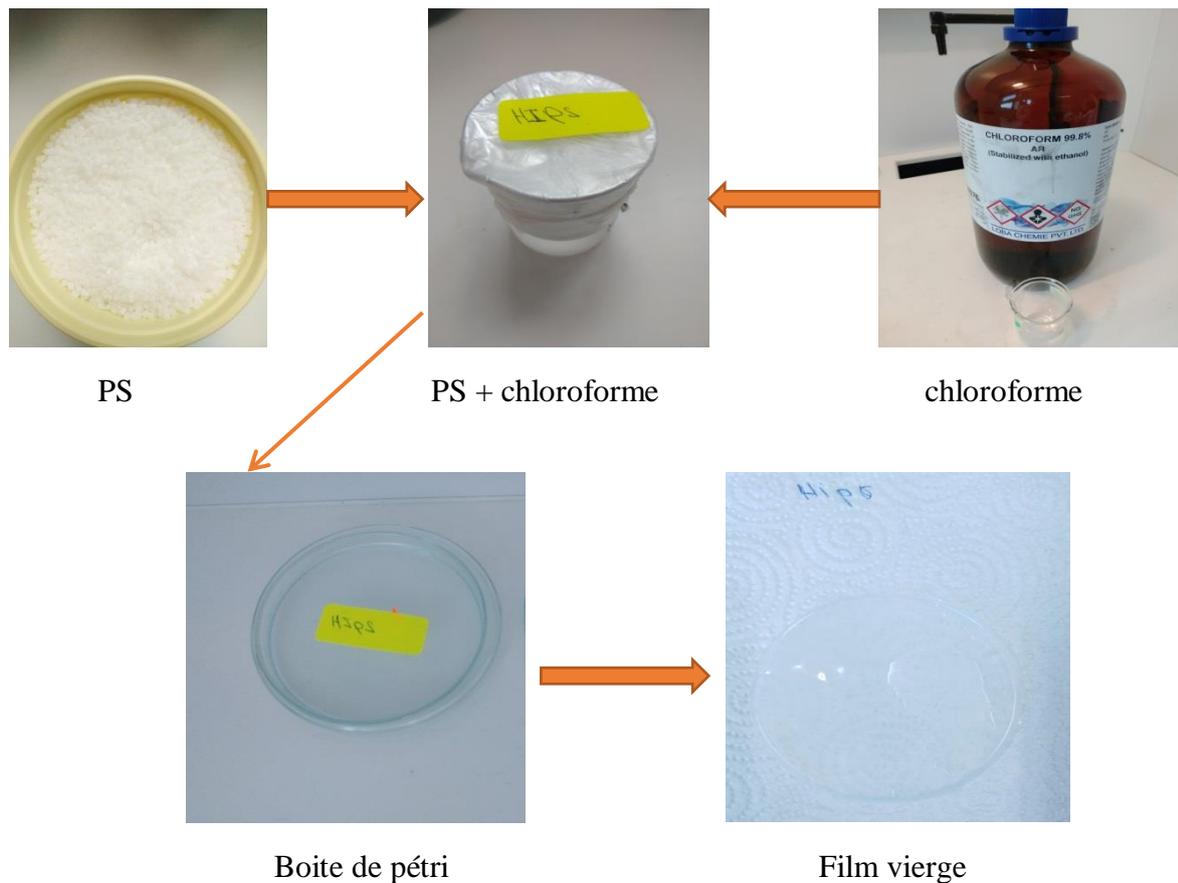


Figure 21 : préparation de film vierge.

2/ Préparation des films ZnO, ZnO/Gr, Gr

✚ la première solution :

On a met 0,5g de polymère (PS) dans 10 ml de chloroforme sous agitation magnétique pendent 24 heure.

✚ la deuxième solution :

On a met 0,05 g de la charge (ZnO) dans 10 ml de chloroforme sous agitation magnétique pendent 24 heure.

✓ Après on a mélangé les deux solutions sous agitation magnétique pendent 24 heure. Et puis on a mis dans boite pétri pour séchage à l'air libre.

La Figure 26 met clairement en évidence le protocole suivi lors de la préparation des nano composites (Films) :

Matériels et méthodes

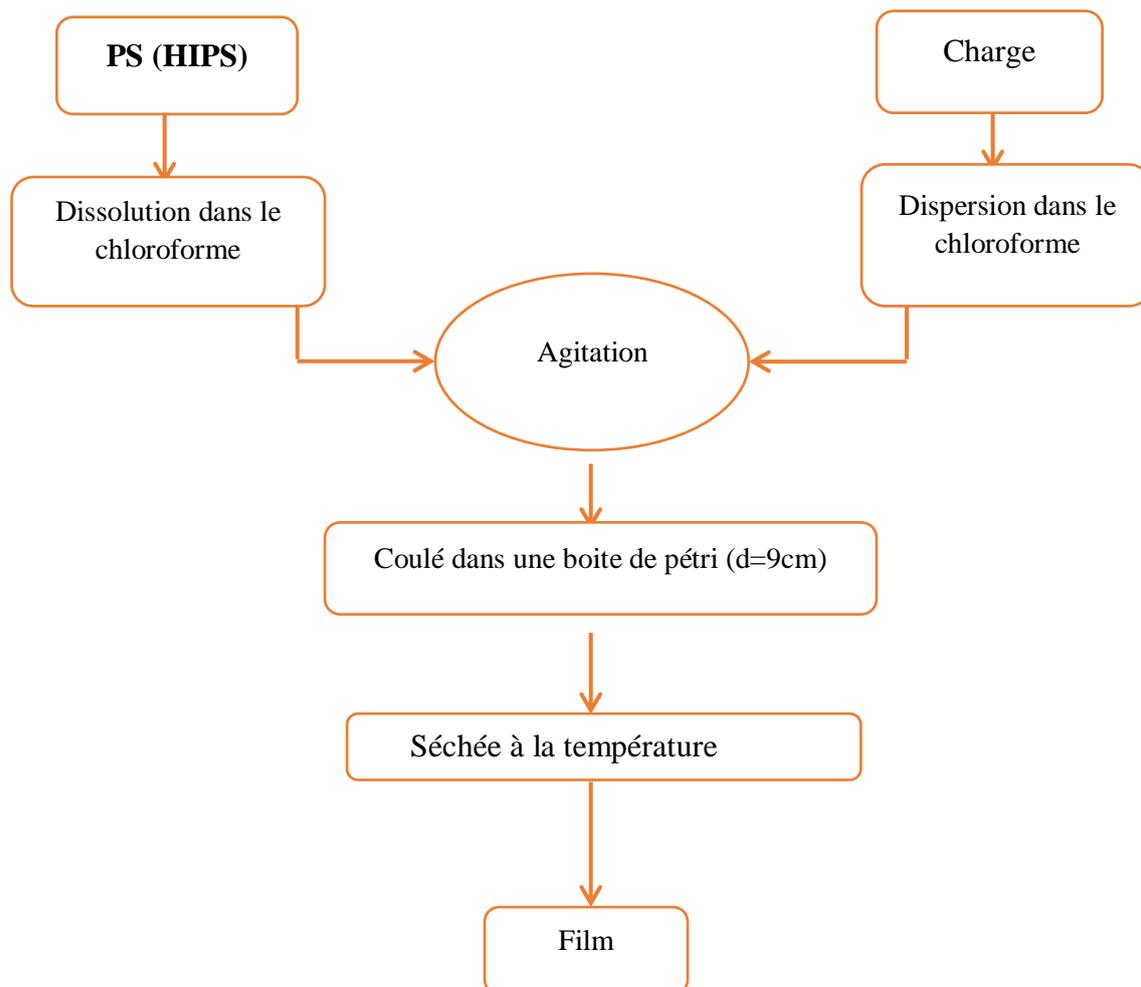


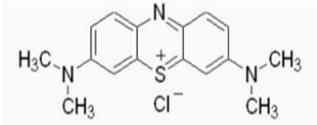
Figure 22 : Préparation des films à base de polystyrène (HIPS).

II. 3. Polluant étudié

Est un colorant textile appelé Bleu de Méthylène ou Chlorure de Méthylthioninium. Les caractéristiques et la structure chimique de ce colorant sont données dans le Tableau 2.

Matériels et méthodes

Tableau 2 : Caractéristiques et structure chimique du colorant textile.

Nom commercial	Méthylène bleu
Nom	Bleu de méthylène
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Poids moléculaire (g /mole)	319,852±0,022
T° fusion	décomposition à ≈180 °C
Structure moléculaire	50 g l ⁻¹ eau à 20 °C 10 g l ⁻¹ éthanol à 20 °C
Structure moléculaire	

II.3.1 Préparation de la solution mère de bleu de méthylène

La solution mère de bleu de méthylène (10 mg/L) a été préparée par dissolution de 0.01g de BM dans 1L d'eau distillée puis on la met sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique jusqu'à la dispersion totale de la poudre de bleu de méthylène puis la recouverte par un film d'aluminium.

II.3.2 Le sui du taux de dégradation du bleu de méthylène (taux de rendement %) :

Nous avons relevé également les absorbances à la longueur d'onde de 664 nm, ce qui nous a permis de calculer de dégradation aux différents temps de traitement suivant l'équation (1).

Matériels et méthodes

$$R (\%) = A_0 - (A_t / A_0) * 100 \dots \dots \dots (1)$$

Avec:

A₀ : Absorbance de la solution mère.

A_t : Absorbance a un instant t du traitement.

Ou bien :

$$R (\%) = (C_0 - C_t) * 100 \dots \dots \dots (2)$$

Ou :

C₀ : Concentration initiale du colorant (mol /L).

II.4 Teste photo catalytique

Une solution du bleu de méthylène (10mg/l) a été préparée. Le catalyseur est introduit dans un bécher, l'agitation de système est mise en route. La première partie de l'expérience est consacrée pour l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbant.

Pour étudier précisément les cinétique de dégradation photo catalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photo catalytique de la molécule traitée et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption est atteint.

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'équilibre déconcentration soit atteint. En pratique, au bout d'un temps égal à 1h pour les films, Appela période d'adsorption, un échantillon de solution prélevée, c'est à l'instant t= 0 de la cinétique de dégradation photo catalytique, le bécher contenant le mélange est exposée au soleil et le chronométré est déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du composé organique à dégrader (BM) est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. La durée totale de la dégradation photo catalytique est fonction de la molécule à dégrader. Elle est en général de 3h à de 5h, parfois plus. Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière par

Matériels et méthodes

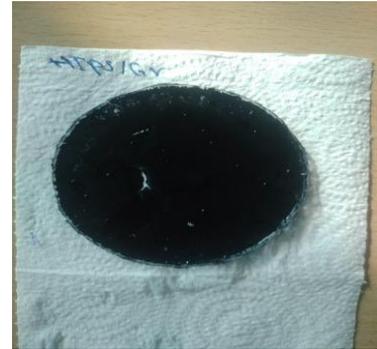
emballage opaque (aluminium). Une centrifugation des échantillons est ensuite réalisée pour séparer BM et le matériau.



HIPS/ZnO



HIPS/ZnO/Gr

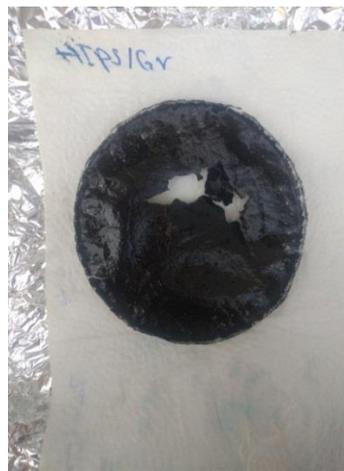


HIPS/Gr

Figure 23: Première Cycle de photo catalyse



HIPS/ZnO



HIPS/Gr



HIPS/ZnO/Gr

Figure 24 : Deuxième Cycle photo catalyse.

Matériels et méthodes

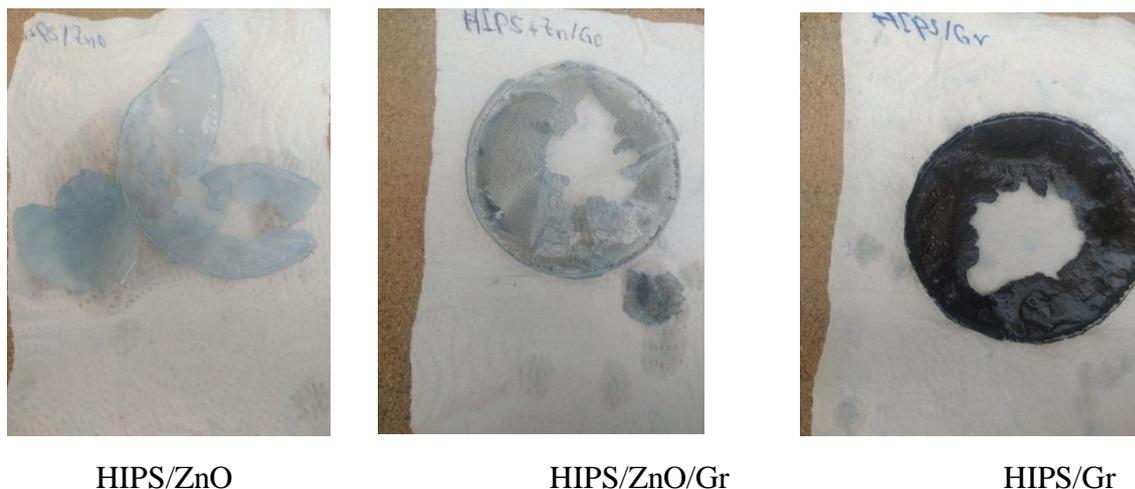


Figure 25: Troisième cycle de photo catalyse.

II.5 Technique de caractérisation

Pour mettre en évidence les performances et la dégradation des matériaux étudiés, différentes techniques ont été utilisées à savoir :

- Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
- Diffraction des rayons X (DRX).
- Spectrophotomètre UV-Visible solide.

II.5.1. Spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-ATR

La Spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques de liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau c'est l'aspect qualitatif et elle permet en outre une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert [67] :

$$A = \epsilon \cdot I \cdot C \dots \dots \dots (03)$$

Matériels et méthodes

Avec :

C : concentration de l'espace absorbant (mol. m³).

I : Longueur de trajet optique (m).

ϵ : coefficient d'extinction molaire de l'espace absorbé (mol⁻¹m²).

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui avoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un outil efficace pour étudier la modification structure des polymères résultant le traitement chimique, de dégradation ou de vieillissement diverses origine. Les spectres IRTF ont été enregistré sur un spectromètre à transformée de Fourier, modèle " SHIMADZU FTIR -8400S", piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans le domaine de nombre d'onde balayé de 4000 à 400 cm⁻¹. L'analyse est faite sur des films de 110 μm d'épaisseur.

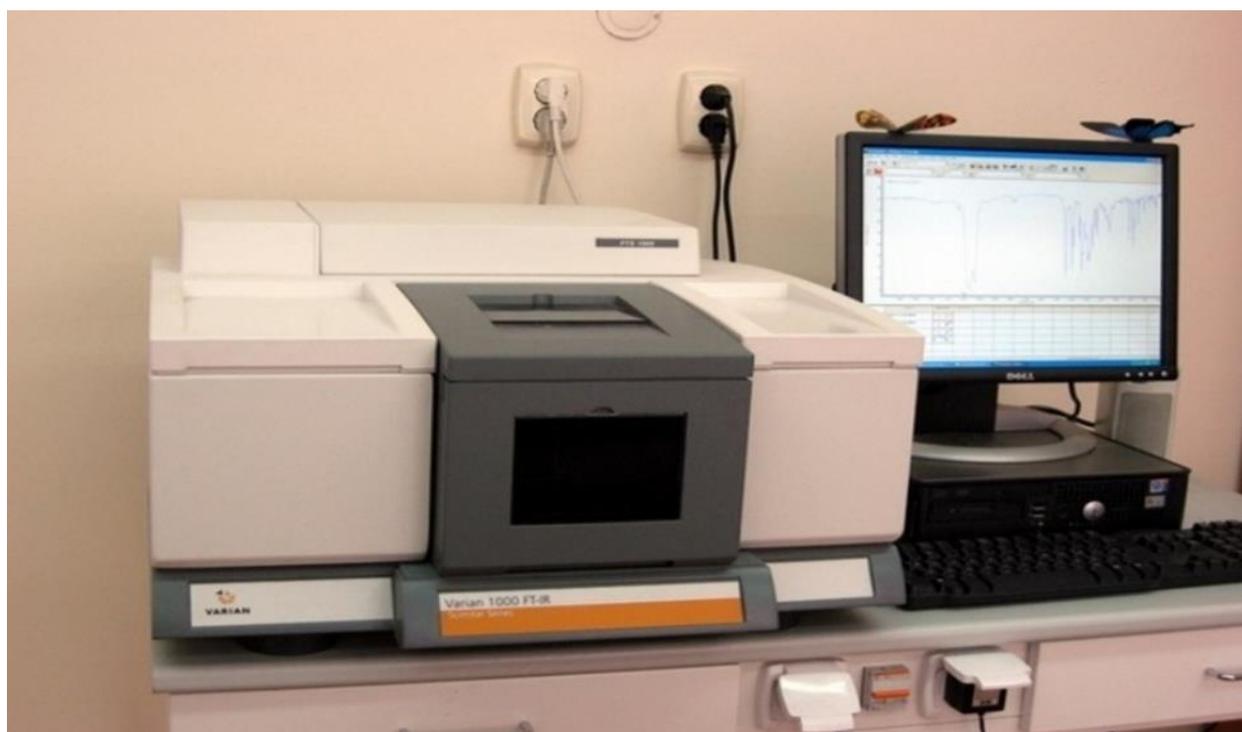


Figure 26 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Matériels et méthodes

II.5.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée étudier la structure des nano composites, en effet la position, la forme et l'intensité des différents pics permettant d'évaluer la disparition des feuillets de la nano charge dans la matrice du polymère et permet aussi de caractériser la structure cristalline d'un matériau.

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau. Nous avons étudié la diffraction s'effectuant séculairement sur la surface plane de l'échantillon, en fonction de l'angle 2θ entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre de type EMPYREAN PANALYTICAL au sien de L'université Abderrahmane Mira de Bejaia (Figure 28), de longueur d'onde $\lambda=1,5405980 \text{ \AA}$. Chaque balayage est effectué avec un pas de 0,052 Et la plage d'angle (2θ) est comprise entre 5° et 90° . La loi de Bragg permet de déterminer l'ensemble des distances réticulaires d (distances entre plans de diffraction) de l'échantillon en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau [68].

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

d : Distance inter foliaire.

θ : Angle d'incidence des rayons X.

n : Ordre de diffraction (nombre entier positif).

λ : Longueur d'onde caractéristique des rayons X.

Le pourcentage de cristallinité est calculé à partir du rapport de l'aire de la phase cristalline à l'aire totale comme le montre l'équation suivante :

$$XC = (AC / (AC + Aa)) * 100 \dots \dots \dots (04)$$

On XC est le pourcentage de cristallinité, AC est l'aire de la cristalline et Aa est l'aire de la phase amorphe.

Matériels et méthodes



Figure 27: Photographie de la machine de DRX.

II.5.3 Spectrophotomètre UV-visible :

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique.

Matériels et méthodes



Figure 28 : Spectrophotomètre UV-Visible solide.

II. 6. Propriétés barrières

II.6.1 Test de perméabilité à la vapeur d'eau :

A une température donnée, la perméabilité d'un matériau est le transport d'une molécule de gaz (H₂O par exemple) au travers une membrane homogène (non poreuse).

Les propriétés barrières du nano composite dépendent de certaines caractéristiques des charge telles que:

- L'orientation relative ;
- L'état de dispersion ;
- La longueur ;
- La concentration.

L'effet barrière des nano composites repose sur le fait que les charges imperméables au diffusant, permettent d'augmenter les temps de diffusion de par un effet de tortuosité. Les charges les plus utilisées pour les nano composites à effet barrière sont des phyllo silicates de la famille des micas. Ces charges sont de type lamellaire avec une dimension de l'ordre du nanomètre (épaisseur) et les deux autres d'une ou plusieurs centaines de nanomètres

Matériels et méthodes

Dans notre étude, les essais de perméabilité à la vapeur d'eau ont été réalisés en utilisant la méthode appelée « cup method », référant à la norme standard ISO 7783. Le principe consiste à observer l'évolution de la masse de perméamétrie en fonction du temps, dans un milieu contrôlé ($T = 23 \pm 3^\circ\text{C}$, humidité = 48%, HR). Ce perméamétrie est une cuve cylindrique en aluminium, contenant un sel anhydre (chlorure de calcium (CaCl_2)) et obturé par le film à tester.



Figure 29 : Test de perméabilité d'eau pour les nano composites.

Des mesures de masses ont été prises régulièrement pour contrôler, l'évolution de la masse du sel (correspondant à sa prise en eau). Enfin, les valeurs de taux de perméabilité ont été calculées en utilisant l'équation (01), sachant que tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur trois tests.

$$\text{WPV} = \frac{\Delta m \times e}{A + \Delta P + \Delta t} \dots \dots \dots (05)$$

Avec:

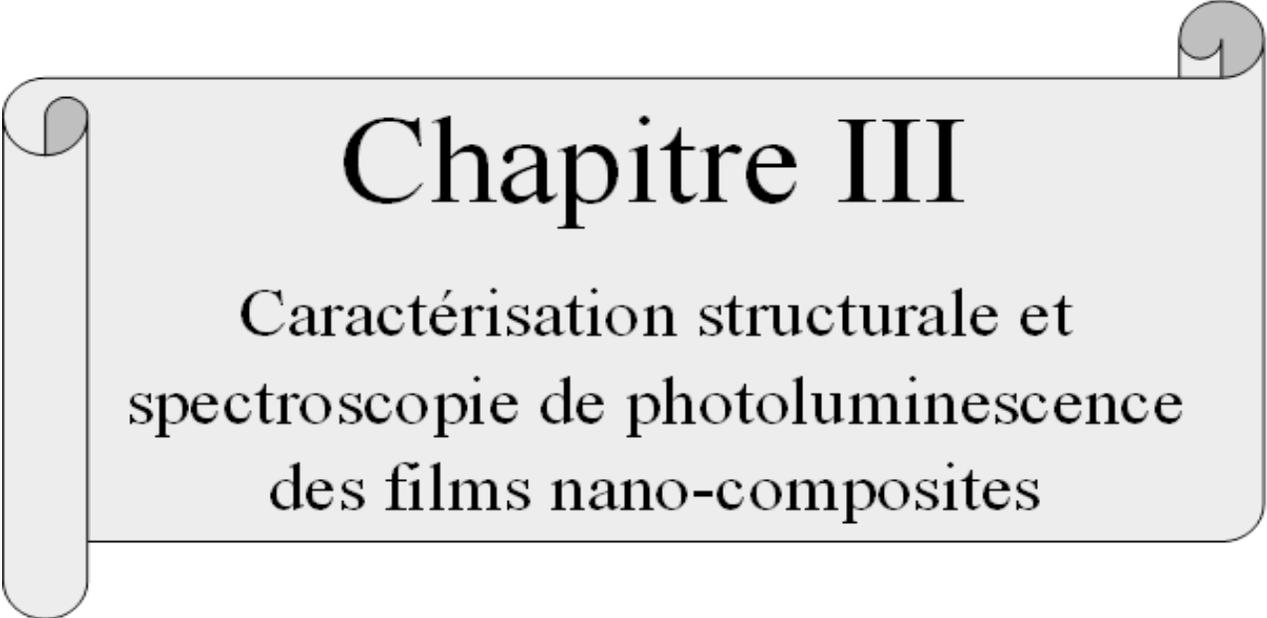
m: gain de masse en (g).

e: épaisseur du film en (m).

A: surface du film séparant l'intérieur de la cuve et l'extérieur en (m^2).

t: temps en (s).

P: différence de pression entre l'amont et l'aval du film en (Pa) ($\Delta P = 1400,315 \text{ Pa}$)

A decorative scroll graphic with a light gray background and a dark gray border. The scroll is unrolled in the middle, with the top and bottom edges curled up. The text is centered within the unrolled portion.

Chapitre III

Caractérisation structurale et
spectroscopie de photoluminescence
des films nano-composites

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

Ce chapitre est consacré d'une part, pour l'étude des nano composite Ps/ZnO, Ps/ZnO/Gr et Ps/ZnO préparés par voie solvant et la mise en évidence des différents relations structure-propriétés. L'effet de l'introduction d'une nano charge de ZnO dans la matrice Ps. D'autre part, à l'étude de l'influence de ces nano charges sur l'effet photo catalytique.

III.1. Caractérisation des matériaux et membranes préparées

III.1.1. Spectroscopie infrarouge a transformé de fourier (IRTF-ATR)

Les spectres FTIR-ATR du ZnO, ZnO/Gr, Ps, Ps/ZnO et Ps/ZnO/Gr sont présentés sur la figure 28,29 et 30 respectivement.

La Figure 30 présente la courbe FTIR de ZnO, une bande intense vers 1200 cm^{-1} caractéristique du groupement C-O et une double bandes fine et entre 1300 et 1450 cm^{-1} correspondre à la liaison du groupement C-O.

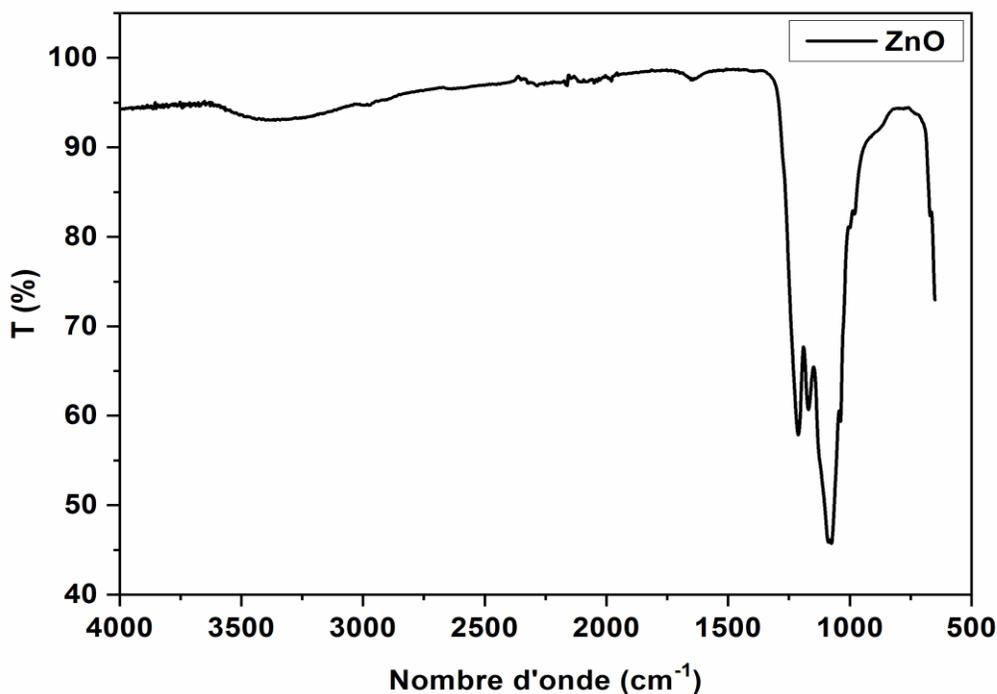


Figure 30 : IFTR de poudre ZnO

La Figure 31 présente la courbe FTIR de ZnO/Gr. La bande relativement large à 3426 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H de H₂O. Les bandes situées à 1578 et 1420 cm^{-1} sont dues respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons C=C. La bande située à 630 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O dans le réseau de ZnO.

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

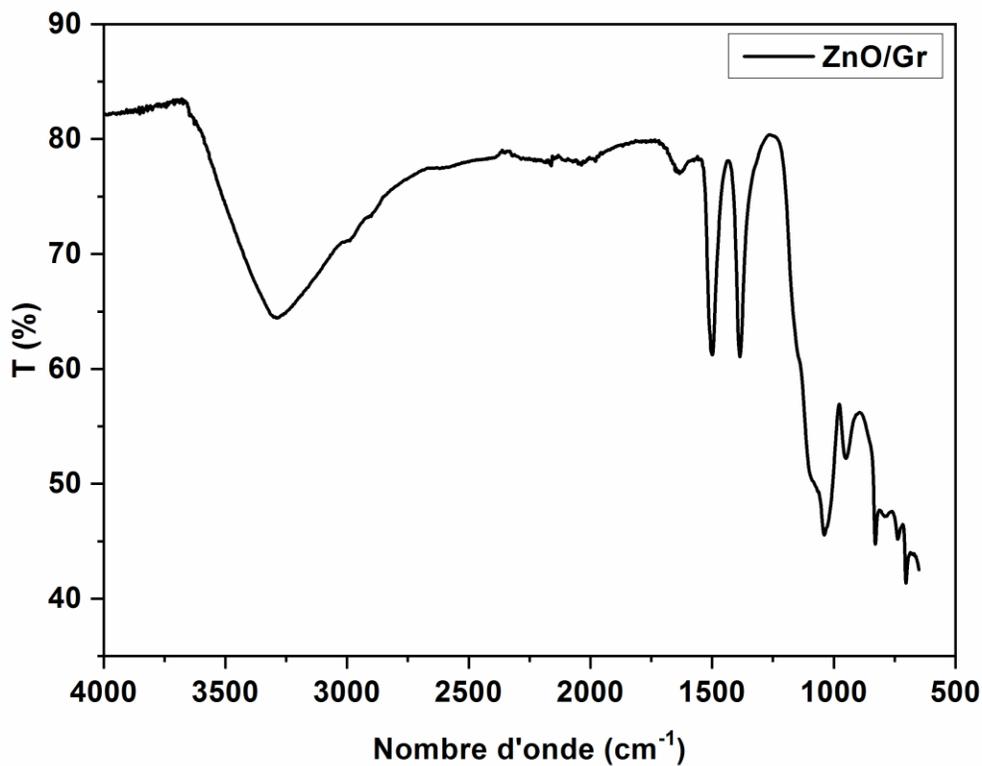


Figure 31 : courbe FTIR de la poudre ZnO/Gr

La figure 31 montre le spectre FTIR du film PS et ses nanocomposites le spectre de PS montre que toutes les bandes d'absorption observées sont caractéristique aux groupes polymériques de PS. Les bandes observées à 545,688, et 770 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons C-H [64], la région comprise entre 1400 et 1650 cm^{-1} présente les bandes d'absorption correspondent aux vibrations des liaisons C=C [69,70]. Les deux dernières bandes d'absorption localisée à 2925 et 3022 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des groupes -CH₂ [69].

Les spectres FTIR des films nano composites Ps/ZnO présentent le même profil que le spectre FTIR du film PS. Néanmoins, des nouvelles bandes d'absorption localisées à 644 et 1003 cm^{-1} ont été observées sur les spectres FTIR du film Ps/ ZnO, attribuées respectivement aux vibrations de la liaison Zn-O de ZnO.

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

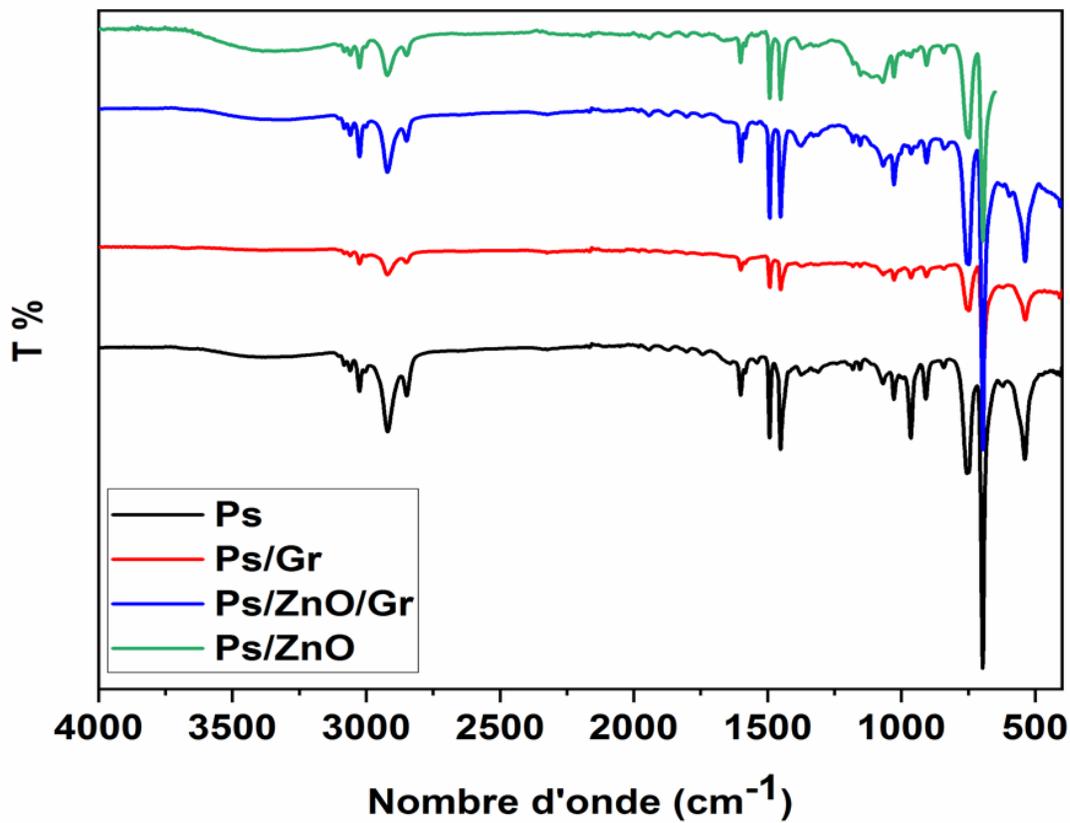


Figure 32 : courbe FTIR des nanocomposites

III.1.2 Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX)

Cette analyse a été réalisée afin d'étudier la structure et les différentes phases cristallines des produits élaborés et de déterminer les principaux paramètres liés à la maille élémentaire de ZnO et les différents nanocomposites. Les diffractogrammes de ZnO pur et les différents nanocomposites obtenus dans la plage 2θ allant de 25 à 80 °, sont représentés sur les figures 30,31 et 32.

Le diffractogramme des rayons X (DRX) de ZnO pur élaborés est représenté sur la figure 2, tous les pics de diffraction observés entre 25 et 80° sont ceux de ZnO de structure hexagonale de type wurtzite correspondant à la fiche standard [ASTM01-080-7099]. Les pics sont bien définis, nets et fins, ce qu'indique de la bonne qualité cristalline des nanostructures élaborées. De même, d'après les intensités de ces pics, on peut dire que la croissance des cristallites pendant leur élaboration se faisait dans toutes les directions, ce qui confirme la nature cristalline de notre matériau élaboré.

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

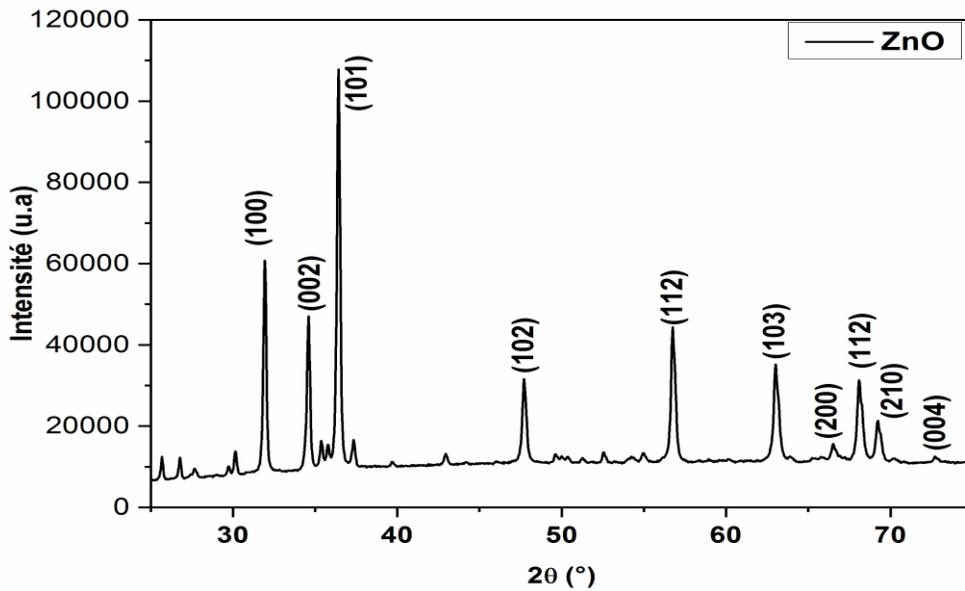


Figure 33: Diffractogramme obtenu de ZnO.

Une réduction ou une absence de pics d'intensité observés dans le nanocomposite Ps/ZnO (Figure 33) peut suggérer une quantité réduite ou une dispersion plus homogène des cristaux. Cette observation confirme la présence de ZnO dans la matrice, et aussi on peut être expliqué par la présence de pics larges et intenses dans le PS.

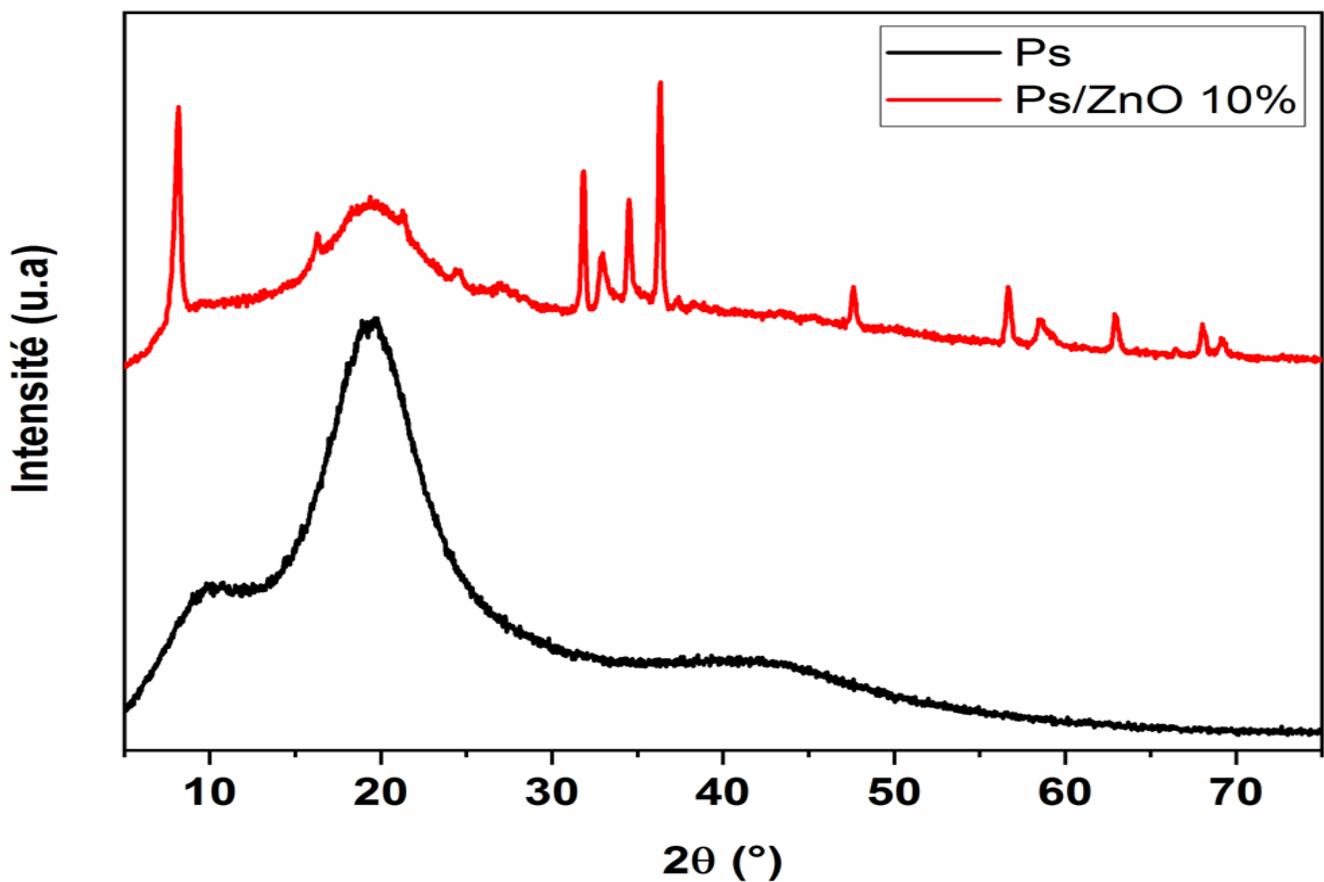


Figure 34 : diffractogramme DRX de Ps, Ps/ZnO.

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

- ✚ L'absence de pic de graphène dans le cas de la nano-composites Ps/graphène montre une structure exfoliée qui signifie que le graphène est bien dispersé dans le Ps.

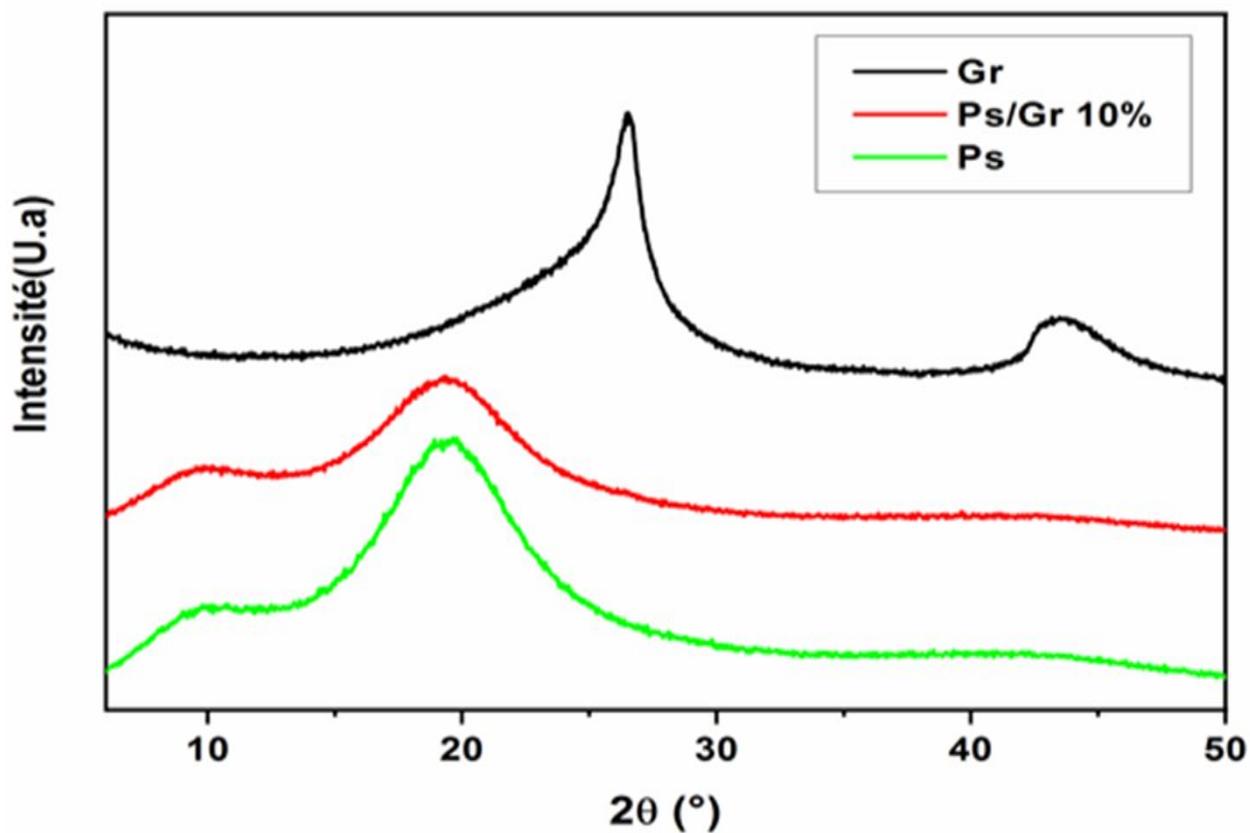


Figure 35: Diffractogramme de PS, Gr et Ps/Gr

La diminution d'intensité de pic de graphène dans les nanocomposites Ps/ZnO/Gr (Figure 36) suggère une dispersion plus uniforme de graphène.

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

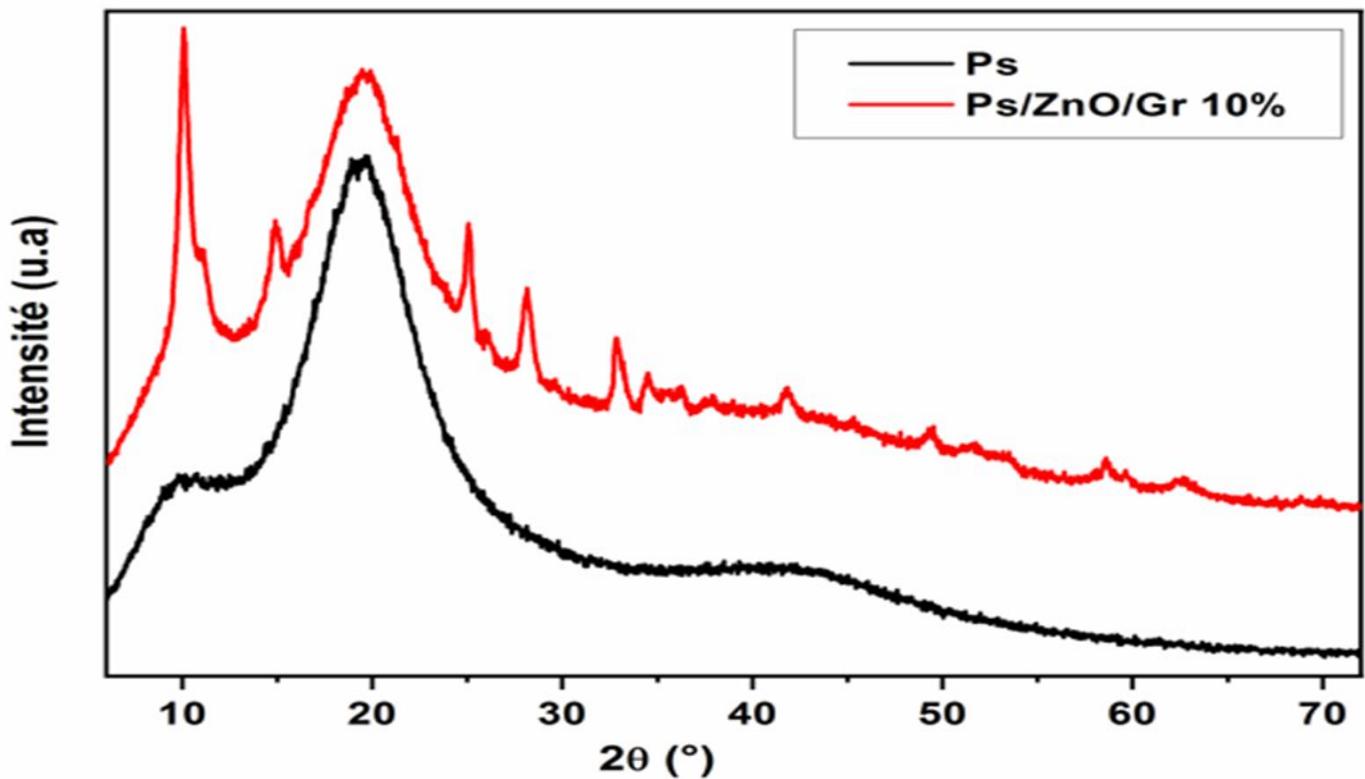


Figure 36 : Diffractogramme de Ps et Ps/ZnO/Gr

III.2.Courbe d'étalonnage

Afin de vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé dans le domaine de concentrations allant de 10mg/l. Les résultats sont illustrés sur le tableau 3.

Tableau 3 : Valeurs de l'absorbance pour les différentes concentrations de BM.

Concentration (mg/l)	Abs
1	0,155
2	0,349
4	0,739
6	1,163
8	1,539

La Figure 37, illustre la courbe d'étalonnage, qui exprime les valeurs d'absorbance de BM à 664 nm en fonction de la concentration, elle nous montre que la linéarité est respectée dans ce domaine de concentration. La loi de Beer-Lambert est donc vérifiée.

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

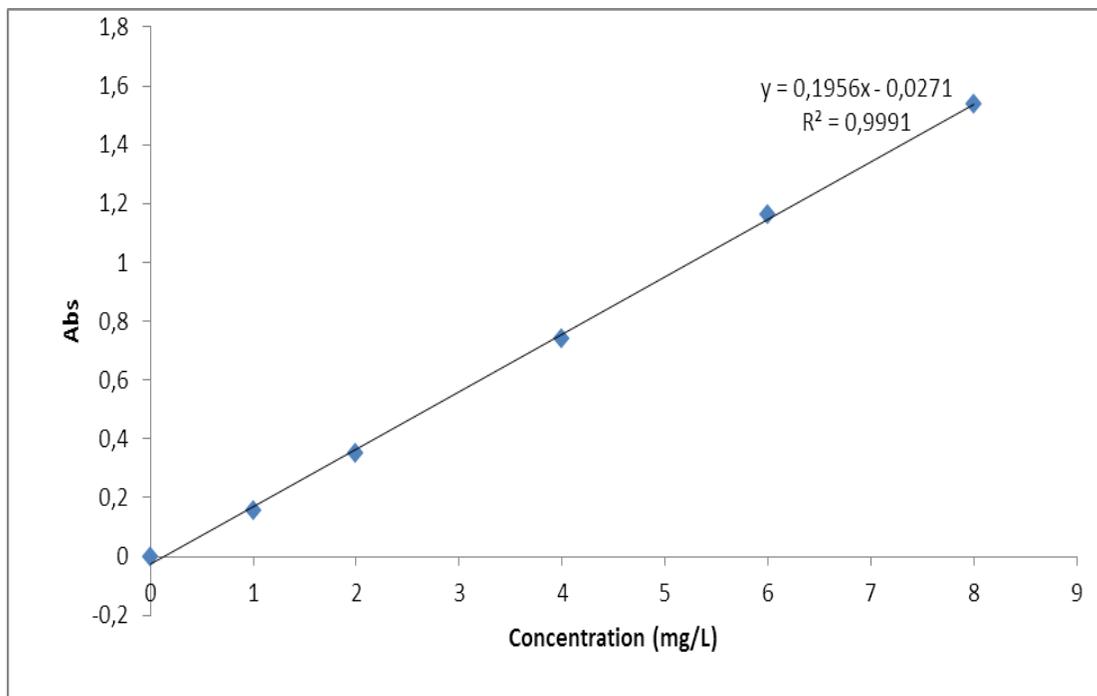


Figure 37 : Courbe d'étalonnage de BM.

III. 2.1 Etude des interactions : Polluant-Matériau et Polluant-irradiation lumière solaire.

A. Interaction Polluant-Lumière Solaire (photolyse directe).

Pour apparaitre l'efficacité des processus photochimique étudiés, il est nécessaire de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe peut contribuer à la dégradation de notre molécule ciblée dans nos conditions expérimentale. Une solution aqueuse de BM (10mg /L) a été irradiée en absence du catalyseur par exposition à la lumière solaire durant le mois de juin 2023. La photolyse directe du colorant (BM) a été effectuée à pH= 6,8. La solution contenant le colorant a été irradiée à la lumière solaire. La figure.35 montre la cinétique de l'évolution de la concentration de la solution de BM (10 mg/L) sous irradiation à la lumière solaire pendant 3 heures en mois de juin. D'après les résultats expérimentaux obtenus, le taux de dégradation du BM observé après 3 heures d'irradiation est de 28 % de la quantité initialement introduite. La dégradation observée de notre polluant est due à la photolyse directe sous irradiation solaire.

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

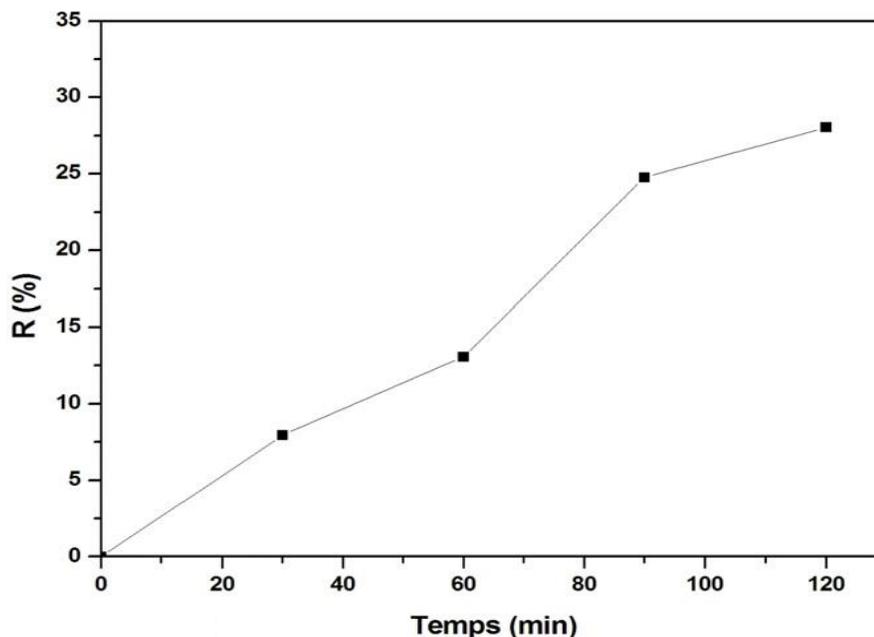


Figure 38: Rendement de la photolyse direct du BM (10 mg/L) à pH=6,8

III.3 Etude de la dégradation par photocatalyse de BM en solution aqueuse

La photo catalyse hétérogène est considérée comme une stratégie prometteuse pour la collecte de l'énergie solaire et la décomposition des micropolluants organique dans l'eau et dans l'air.

Durant cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène (BM) en présence des films de polystyrène contient 10% du semi-conducteur ZnO, la nano charge Gr et de ZnO/Gr. L'adsorption à l'obscurité de BM en fonction du temps de contact avec le semi- conducteur a été examinée .Il est nécessaire avant d'entamer l'irradiation en lumière solaire de mettre par précaution l'ensemble polluants/films sous agitation à l'obscurité pendant 1 heure, cette durée est largement suffisante pour atteindre l'équilibre adsorption/désorption.

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

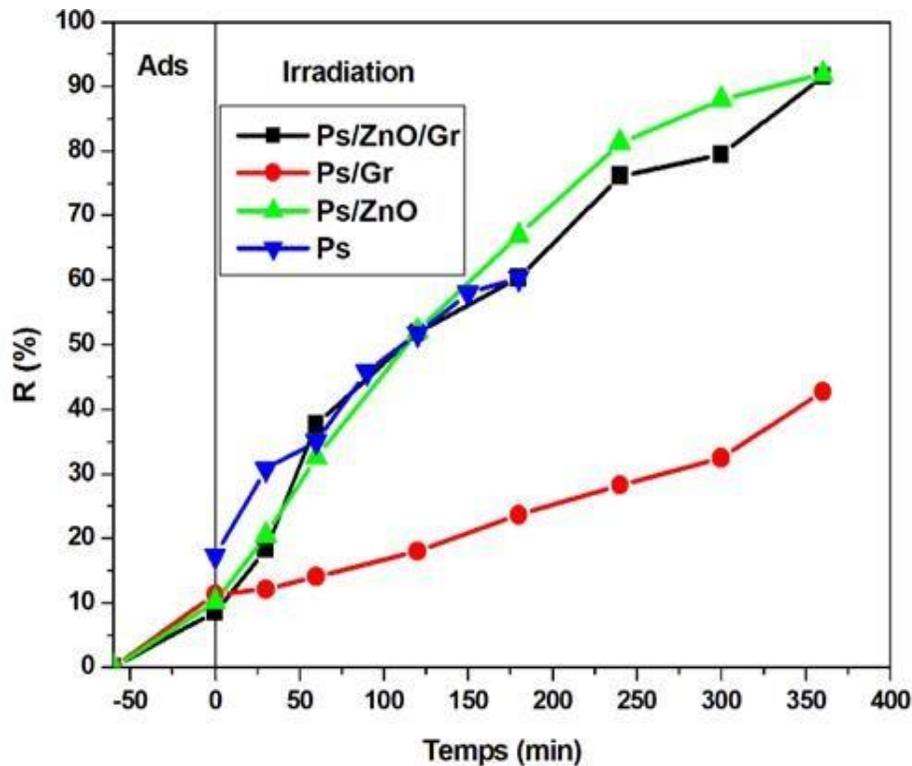


Figure 39 : rendement de dégradation de BM.

Une adsorption de 10% de BM a été remarquée dans le cas de la membrane Ps/ZnO, pour la dégradation photocatalytique de BM par la membrane Ps/ZnO, le rendement de dégradation photocatalytique croît en fonction du temps et atteint un pourcentage de 92% après 6 heures d'exposition à la lumière solaire.

La dégradation de BM dans le cas de l'utilisation de la membrane Ps/ZnO/Gr suit le même chemin que la membrane Ps/ZnO avec un rendement de dégradation égale à 91.5%.

Dans le cas de la membrane Ps/Gr, une augmentation lente du rendement de dégradation de BM a été remarquée. Après 5 heures d'exposition à la lumière solaire, la dégradation se poursuit rapidement pour atteindre un taux de dégradation de 43%.

A. Régénération des membranes

Les membranes préparées sont testées 3 fois successives dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures 40, 41 et 42.

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

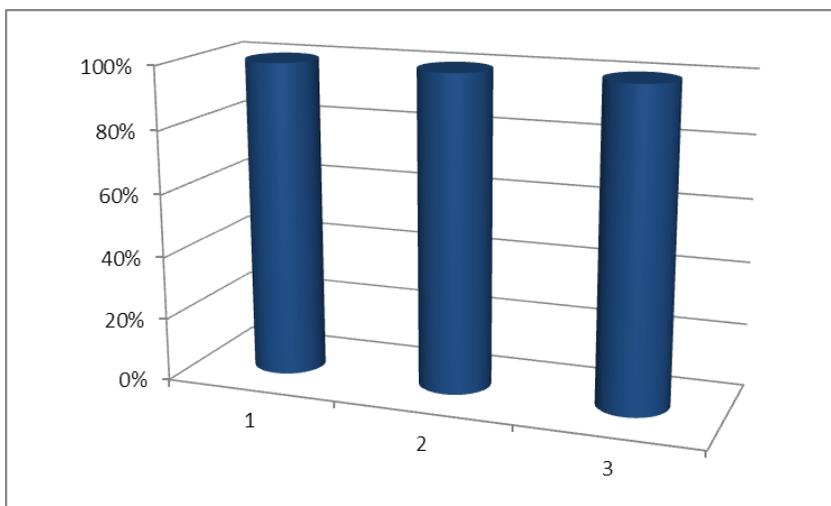


Figure 40: Rendement maximale correspond à chaque cycle de ZnO.

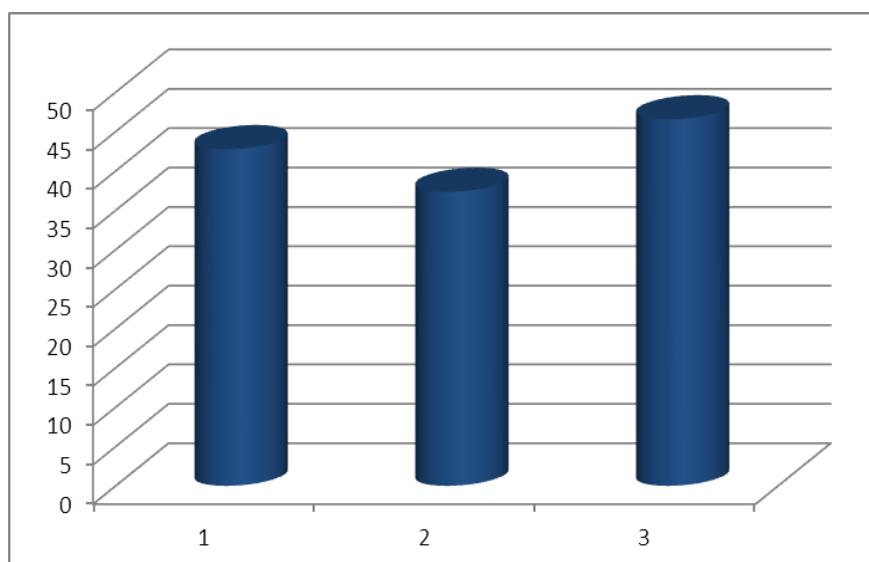


Figure 41 : Rendement maximales correspond à chaque cycle de Gr.

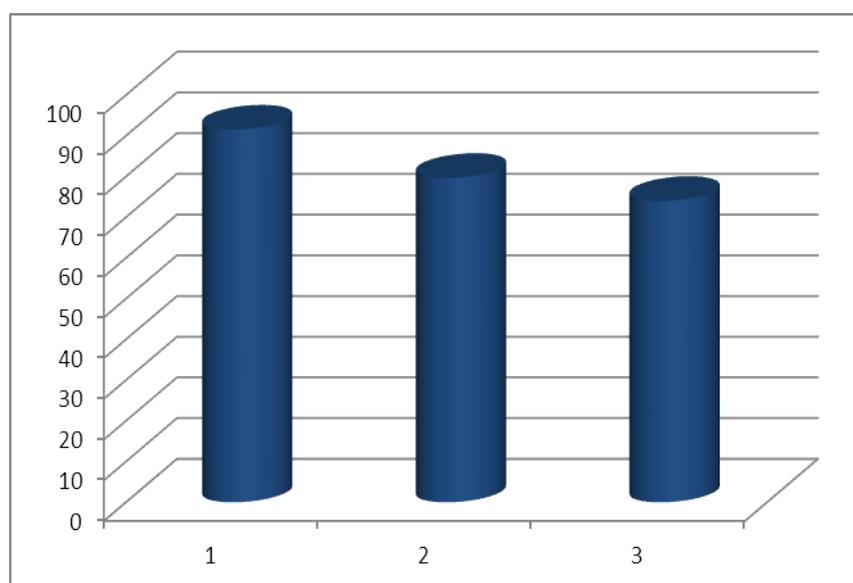


Figure 42 : Rendement maximales correspond à chaque cycle de ZnO / Gr.

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

En présence de ZnO, le taux de dégradation de BM en premier cycle est égal à 92%, en deuxième cycle 91% et en troisième cycle on a obtenu un taux de dégradation de 88% ces résultats montrent que la membrane Ps/ZnO est régénérable.

Dans le cas de la membrane Ps/Gr le taux de la dégradation est faible il est d'environ 40% dans les différents cycles.



La résistance de la membrane Ps dans la solution du BM est faible car la membrane est déchirée comme la photo montre.

III.4 Etude de la cinétique de la dégradation

La photodégradation de BM suit une cinétique d'ordre 1, pour des temps d'irradiation égale à 360min. La courbe $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps est linéaire et permet de calculer la constante de vitesse apparente (K_{app}). Les valeurs de la constante de vitesse sont résumées dans le tableau 4.

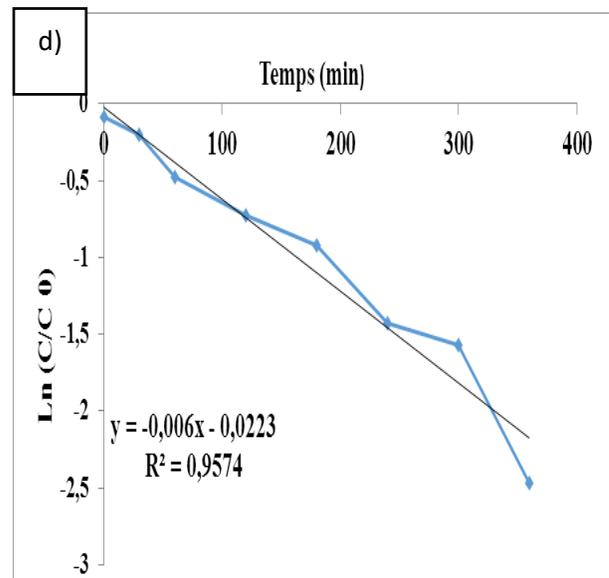
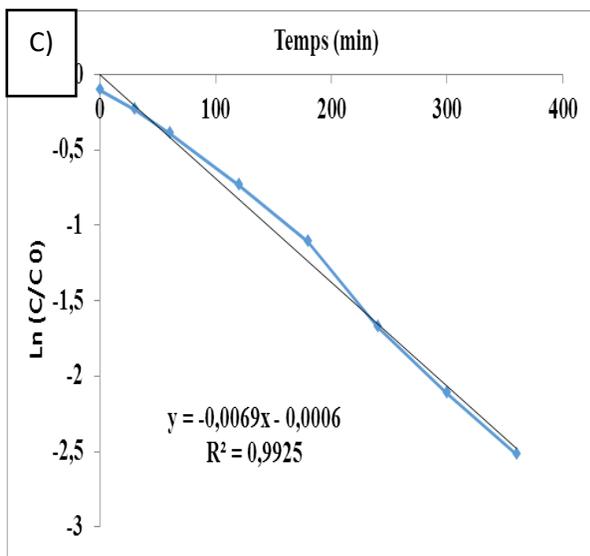
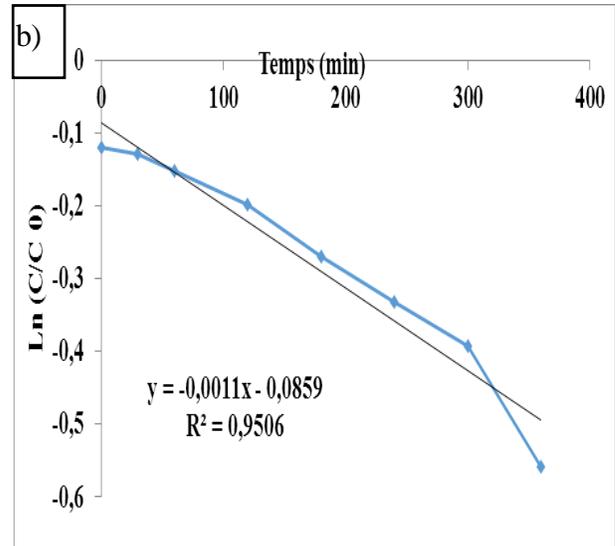
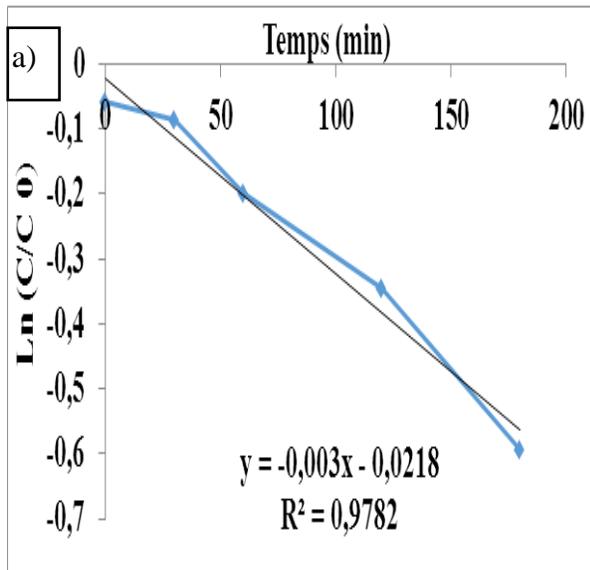
Tableau 4: les valeurs de la constante de vitesse.

Membranes	K_{app} (min^{-1})
Ps/ZnO	0,00709
Ps/Gr	0,0012
Ps/ZnO/Gr	0,00599

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de la réaction de dégradation dans le cas d'utilisation de Ps/Gassner est très faible par rapport aux autres matériaux. Les vitesses de

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

dégradation de BM sont proches dans le cas d'utilisation de Ps/ZnO et Ps/Gr/ZnO



Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

Figure 43 : La variation de $\ln(c/c_0)$ en fonction du temps en cas de photo catalyse, a) Ps, b) Ps/ZnO, c) Ps/Gr,d) Ps/ZnO/Gr.

La photo-dégradation de BM suite une cinétique d'ordre 1, pour des temps d'irradiation égale à 360min. La courbe $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps est linéaire et permet de calculer la constante de vitesse apparente(K_{app}). Les valeurs de la constante de vitesse sont résumées dans le Tableau 5.

Tableau 5: les valeurs de la constante de vitesse de la dégradation de BM.

	$K_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Ps	0.003
Ps/ZnO	0,00709
Ps/Gr	0,0012
Ps/ZnO/Gr	0,00599

Le résultat obtenu montre que la vitesse de la réaction de dégradation dans le cas d'utilisation de Ps/Gr est très faible par rapport aux autres matériaux. Les vitesses de dégradation de BM sont proches dans le cas d'utilisation de Ps/ZnO et Ps/Gr/ZnO.

III.5 Etude des propriétés barrières: Test de perméabilité à l'eau :

La perméabilité, dans le contexte scientifique et technique, fait référence à la mesure de la capacité d'un matériau à laisser passer un fluide (liquide ou gaz) à travers lui. Il s'agit d'une propriété essentielle dans de nombreux domaines, l'agriculture et bien d'autres.

Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau(PVE) des membranes (Ps/ZnO, Ps/ZnO/Gr, Ps/Gr, Ps) ont été étudiés et sont résumés dans le Tableau 5.

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

Afin de comparer les tests de perméabilité entre les différentes variantes de polystyrène, nous pouvons utiliser le facteur de perméabilité (perméabilité factor-PF). Le facteur de perméabilité permet de comparer la perméabilité d'un matériau à celle d'un autre en prenant en compte leur différence de masse, leur épaisseur et leur WPV (water vapor permeability-perméabilité à la vapeur d'eau).

Les résultats reportés dans le Tableaux 6 montre que l'ajout de 10 % de chaque charge conduit à une augmentation des valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau. et sa peut être justifier par l'incorporation des molécules d'eau dans les pores des charges.

Le facteur de perméabilité (PF) donné par la formule suivante :

$$PF = (\text{différence de masse} * \text{épaisseur}) / \text{WPV}$$

Nous allons calculer les PF pour chaque variante de polystyrène en utilisant la formule précédente et les résultats de tableau 4. On trouve :

1-polystyrène vierge(Ps) : $PF_{PS} = 4,805 * 10^6$

2-polystyrène contenant du graphène (Ps/Gr) : $PF_{PS/Gr} = 4,846 * 10^6$

3-Polystyrène contenant du ZnO et du graphène (Ps/ZnO/Gr) : $PF_{PS/ZnO/Gr} = 4,846 * 10^6$

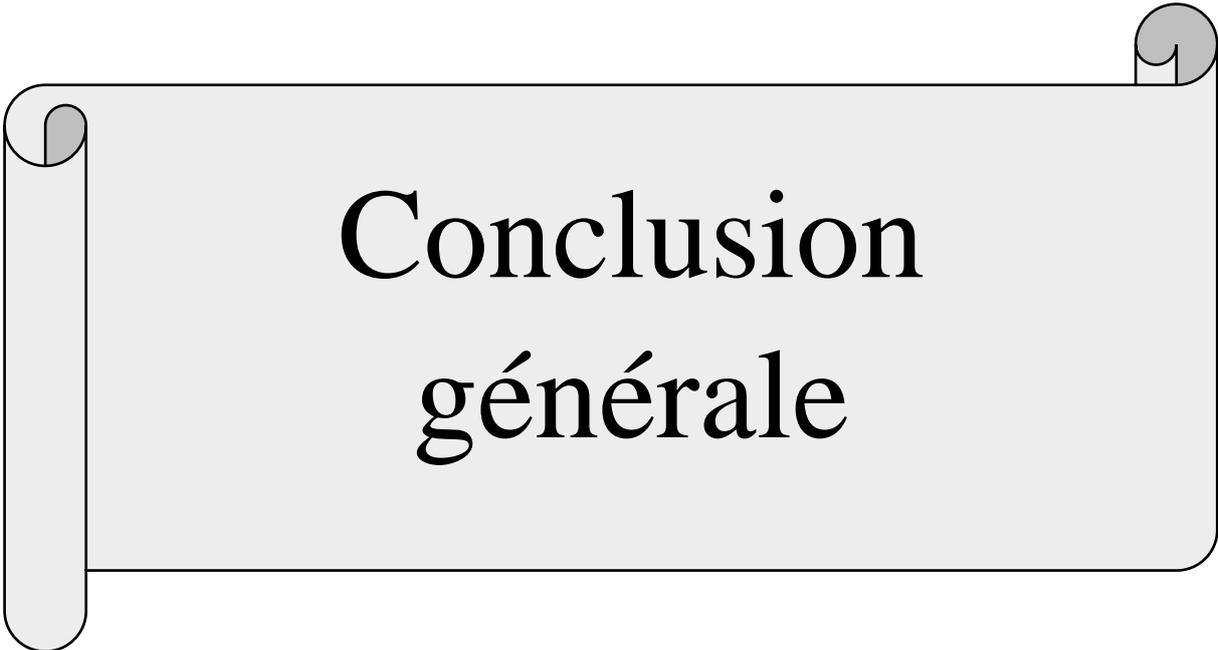
4-Polystyrène contenant du ZnO (Ps/ZnO) : $PF_{PS/ZnO} = 4,853 * 10^6$

En comparant les facteurs de perméabilité(PF) des différentes variantes de polystyrène, nous constatons qu'ils sont tous approximativement de l'ordre 10^6 . Cela signifie que la perméabilité à la vapeur d'eau des échantillons est sensiblement similaire, indiquant que la présence de ZnO, Gr ou ZnO/Gr dans le polystyrène n'a pas un effet significatif sur la perméabilité par rapport au polystyrène vierge.

Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des films nano-composites

	Δm (g)	e (m)	WPV *10 ⁻⁹ (g/m. s. Pa)
Ps	0,09	0,0912	1,6960
Ps/ ZnO	0,25	0,0734	3,7917
Ps/Gr	0,13	0,0846	2,2725
Ps/ZnO/Gr	0,28	0,0742	4,2930

Tableau 6 : Perméabilité aux vapeurs d'eau des nano composites



**Conclusion
générale**

Conclusion générale

Conclusion générale

La présente étude sur le traitement des eaux par la photocatalyse en utilisant le bleu de méthylène comme polluant et synthétisant des nano composites tels que le film de polystyrène/ZnO et le film de polystyrène/ZnO/Gr, a démontré des résultats significatifs.

L'utilisation de la méthode de Co-précipitation pour la synthèse de ZnO et ZnO/Gr a permis de produire des matériaux efficaces pour la dégradation du polluant. Les nano composites, notamment le film de polystyrène/ZnO et le film de polystyrène/ZnO/Gr, ont montré une grande capacité à dégrader le bleu de méthylène dans la solution.

Comparé aux autres films la présence du film de polystyrène/ZnO s'est avérée être la plus efficace pour la dégradation du polluant. Cela suggère que l'ajout de ZnO à la matrice de polystyrène améliore considérablement les propriétés photo catalytiques du matériau, permettant ainsi une dégradation plus rapide du bleu de méthylène.

De plus, l'introduction de graphène(Gr) dans le nano composite film de polystyrène /ZnO a également montré des résultats prometteurs.

Cependant, malgré son amélioration de l'efficacité, il n'a pas surpassé le film de polystyrène/ZnO seul.

Ces résultats soulignent l'importance de la photocatalyse à base de ZnO dans le traitement des eaux contaminées par le bleu de méthylène. La méthode de Co-précipitation s'est avérée être une approche efficace pour la synthèse des nano composites, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles perspectives dans le développement de matériaux avancés pour le traitement des eaux polluées.

En conclusion, cette étude a mis en évidence l'efficacité de la photo catalyse basée sur ZnO, en particulier lorsque combinée au polystyrène/ZnO. Ces résultats sont prometteurs pour la mise en œuvre de méthode de traitement de l'eau plus respectueuse de l'environnement et offrent un potentiel d'application pratique dans la purification de l'eau contaminée par des

Conclusion générale

colorants industriels tels que le bleu de méthylène. Toutefois, des recherches supplémentaires pourraient être nécessaires pour optimiser la conception des nano composites et explorer d'autres méthodes de synthèse afin d'améliorer encore davantage leur efficacité.

Références

Références

- [1] Benizem Zouina., Bara Loubna. (2016). Utilisation du procédé Fenton et de la photocatalyse pour la dégradation de la rhodamine B. Mémoire de Master. Université A.Mira. Béjaia.
- [2] Carre, G. (2013). Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes: application au traitement de l'air et aux textiles autodécontaminants. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg.
- [3] H.Mathieux, «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», 6 Ed. DUNOD (2009)
- [4] K.Singh, R.K. Pathak, Electrochim. Acta 39 (1994) 2693.
- [5]. ABDELALI, A. Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude nanoagrégats semi-conducteur de ZnS. mémoire de magister, université de Mentouri Constantine.
- [6]. DJERIOUAT, Khadidja. Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions GaInP/GaAs. 2011.
- [7] M.A.Berding, S.Krishnamurthy, A.Sher, A.B.Chen, J.Appl.phys.67(1990)6175
- [8] G. Olivier, "mécanique quantique approfondie", O.P.U. 1983
- [9] Frederic P Miller, Agnes F vandomejhonMcBrewster, "Semi-conducteur", VDM Publishing House Ltd, 2010
- [10] : O. Jayakumar ; H. Salunke, R. kadam, M. Mohapatra, G. Yaswant, S.J.N. Kulshreshtha, Magnetism in Mn-doped ZnO nanoparticles prepared by a co-precipitation method, 17 (2006) 1278.
- [11] : H. boukrik, et A. khalefallah, " Dégradation des colorant organique par procédés d'oxydation avancée en phases homogène et hétérogène" thèse de mastère, faculté Science et technologie, département génie des procédés, université de Mohammed sedik ben yahia, 2019.
- [12]: R. Rameshbabu, R. Ramesh, K. Samikannu, A. Karthigeyan , and S. Ponnusamy. Synthesis of superparamagnetic ZnFe₂O₄ nanoparticle by surfactant assisted hydrothermal

Références

method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2013, Vol. 24, 11, pp. 4279-4283

[13] M.-M.A. Sinthiya, k Ramamurthi, S. Mathuri, T. Manimohi, N. Kumaresan, M.-M.-M. Margoni, and P.-C. Karrite (ZnFe₂O₄) nanoparticles with different capping agents. *Int. J. Chem Tech Res*. 2015, Vol. 7, 5, pp. 2144-2149.

[14] M. Balkanski, R. F. Wallis, *semiconductor physics and applications*, 1st published (Oxford), New York, (2000)

[15] E. Elangovan, S. A. Shivashankar, K. Ramamurthi, Studies on structural and electrical properties of sprayed SnO₂, *Journal of Crystal Growth*, 276. (2005) 215-221

[16] M. Sucheai, S. Christoulakis, M. Katharakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis, *Journal of physics: Conference series*, 10 (2005) 147-150

[17] G. Srinivasan, R. T. Rajendra Kumar, J. Kumar, *Materials*, Li doped and undoped ZnO nanocrystalline thin films: a comparative study of structural and optical properties. *Journal of sol-gel science and technology*, 43(2), (2007) 171-177

[18] J. Wienke, B. van der Zanden, M. Tijssen, M. Zeman, Performance of spray-deposited ZnO: In layers as front electrodes in thin-film silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(8), (2008) 884-890

[19] K. S. Shamala, L. C. S Murthy, and K. Narasimha Rao, Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods. *Bulletin of Materials Science*, 27(3), (2004) 295-301

[20] J. Zhao, X. J. Zhao, J. M. Ni, H. Z. Tao, Structural, electrical and optical properties of p-type transparent conducting SnO₂: Al film derived from thermal diffusion of Al/SnO₂/Al multilayer thin films. *Acta Materialia*, 58(19), (2010) 6243-6248

[21] O. Maksimov, Recent Advances and Novel Approaches of p-Type Doping of Zinc Oxide, *Reviews on Advanced Materials Science*, 24 (2010), 26-34

[22] S. Shet, K. S. Ahn, T. Deutsch, H. Wang, N. Ravindra, Y. Yan, M. Al-Jassim, Synthesis and characterization of band gap-reduced ZnO: N and ZnO:(Al, N) films for photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Research*, 25(1), (2010) 69

Références

- [23] J. Wang, V. Sallet, F. Jomard, A. M. B. do Rego, E. Elamurgu, R. Martin, E. Fortunato Influence of substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515(24), (2007) 8785-8788
- [24]. T. Jacobsson, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles, 1,2009,58-60.
- [25] M. Addou, A. Mounim, B. Idrissi, M. Regragui, A. Bougrine and A. Kachouane, *J.Chim. Phys.*, 96, 232, (1999)
- [26] S. Matnuzzi, F. Cabane, *Int. Conf. Solar Energy*. Ed (1997)
- [27] C.X. Qui and I. Shih, *Solar Energy Materials*, 13, 75 (1986)
- [28] A. Hafdallah, « Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique », Thèse de magister, université Constantine, 2007.
- [29] Y. Ding, Z. L. Wang, T. Sun, et J. Qiu, « Zinc-blende ZnO and its role in nucleating wurtzite tetrapods and twinned nanowires *Applied Physics Letters*, vol. 90, no 15, p.153510, 2007.
- [30] *Semiconducting transparent thin films*. Bristol [England]; Philadelphia, PA: Institute of Physics Pub, 1995.
- [31] V. Srikant et D. R. Clarke, « On the optical band gap of zinc oxide », *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no 10, p. 5447, 1998.
- [32] J. Song, I.-J. Park, K.-H. Yoon, W.-Y. Cho, et K.-S. Lim, « Electrical and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by the Pyrosol Method », *Journal of Korean Physical Society*, vol. 29, no 2, p. 219-224, 1996.
- [33] E. Baur et J. Tobler, « Brennstoffketten », *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 39, no 3, p. 169–180, 1933.
- [34] X. Chen, Q. Lin, J. Ni, D. Zhang, J. Sun, Y. Zhao, et X. Geng, « Textured surface boron-doped ZnO transparent conductive oxides on polyethylene terephthalate substrates for Si-based thin film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 520, no 4, p. 1263-1267, déc. 2011.
- [35] C.-F. Yu, S.-H. Chen, S.-J. Sun, et H. Chou, « Influence of the grain boundary barrier height on the electrical properties of Gallium doped ZnO thin films », *Applied Surface Science*, vol. 257, no 15, p. 6498-6502, mai 2011.

Références

- [36] K. M. Chang, S. H. Huang, C. J. Wu, C. C. Chang, W. L. Lin, W. C. Chen, C. W. Chi, et J. W. Lin, « Transparent conductive indium-doped zinc oxide films prepared by atmospheric pressure plasma jet », *Thin Solid Films*, 2011.
- [37] Y. Lv, Y. Dai, K. Yang, Z. Zhang, W. Wei, M. Guo, et B. Huang, « Density functional investigation of structural, electronic and optical properties of Ge-doped ZnO », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no 20, p. 3926-3930, oct. 2011.
- [38] T. J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T. P. Alexandre, D. R. Uhlmann, J.T. Dawley, B. J. J. Zelinski, Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 17(1-4), (1997) 339-347
- [39] C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 85(5), (1999) 2595-2602
- [40] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L. P. Zhu, J.Y. Huang, Y. Z. Zhang, B. H. Zhao, Influence of annealing temperature on the properties of transparent conductive and near-infrared reflective ZnO: Ga films. *Scripta Materialia*, 58(1), (2008) 21-24
- [41] C. E. Benouis, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, S. Hamzaoui, M. Benhaliliba, Photoconductivity of undoped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis. *Sciences & Technologie. A, sciences exactes*, (2005) 11-16
- [42] L. A. Patil, A. R. Bari, M. D. Shinde, V. Deo, Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO thin films for highly sensitive LPG sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 149(1), (2010) 79-86
- [43] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, Ozone sensing properties of DC-sputtered, c-axis oriented ZnO films at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(1-2), (2003) 76-81
- [44] K. Kessairi, Etude physique et technologie des capteurs à gaz à base d'oxyde d'étain, Thèse de magister, université d'Oran, (2003)
- [45] E. Dupuy, DEA Energétique Physique Rapport de stage, INP Grenoble et ENSPG, (2003)

Références

- [46] D. Kim, H. Kim, Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells, In *Oxide-based Materials and Devices*. International Society for Optics and Photonics (2010), 7603-76030G
- [47] J. Y. Lee, J. H. Lee, H. S. Kim, C. H. Lee, H. S. Ahn, H. K. Cho, H. S. Lee, A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED. *Thin Solid Films*, 17(517), (2009) 5157-5160
- [48] Y. Yang, Y. Wang. X. Bao. H. Li, Electrochemical deposition of Ni nanoparticles decorated ZnO hexagonal prisms as an effective platform for non-enzymatic detection of glucose. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, (2016) 163-170
- [49] Salah, Z. (2012). Conception d'une photo réacteur à double enveloppe application à l'élimination d'un polluant par adsorption et photocatalyse (Doctoral dissertation).
- [50] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129
- [51] Helali, S.(2012) .Application de la photocatalyse pou la dégradation des polluants chimiques et bactériologique dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle(UV-A/UV-B)(Doctoral dissertation).
- [52] Y. Chibane, C. bencharif, synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO : TM par la methode hydrothermale ; application 0 la degradation du bleu de methylene,, mémoire master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algerie, (2020).
- [53] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: à review, *Water research*, 44 (2010) 2997-3027.
- [54] A. Smara, H. Tissaoui, R. Djellebi, S. Hazourli, R. Delimi, Contribution à L'Elimination des Polluants Organiques et Minéraux des Effluents Industriels : Cas de l'ENAP Souk Ahras, (2011).
- [55] N. Huang, J. Shu, Z. Wang, M. Chen, C. Ren, W. Zhang, One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 648 (2015) 919-929
- [56] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal*, 183 (2012) 1-9

Références

- [57] Elsellami L., Vocanson F., Dappozze F., Puzenat E., Pâisse O., Houas A., Guillard C., Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity, *Applied Catalysis A : General*, 380 (2010) 142-148.
- [58] J Grzechulska, AW Morawski. (2002) Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 36: 45 - 51
- [59] Ibrahim H., De Lasa H., Photo-catalytic conversion of air borne pollutants: Effect of catalyst type and catalyst loading in a novel photo-CREC-air unit, *Applied catalysis B: Environmental*, (2002) 201-213
- [60]: Akpan U.G., Hameed B.H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 520 – 529
- [61] Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, *Chem. Rev.*, (1995) 95, 69-96.
- [34] Ollis, Terzian, Serpone, Ollis D.F., Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions, *Journal of Catalysis*, 128 (1991) 352-365
- [62] Ollis, Terzian, Serpone, Ollis D.F., Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions, *Journal of Catalysis*, 128 (1991) 352-365
- [63] A. Mills, S.L. Hunte. (1997) An overview of semiconductor photocatalysis., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108: 1-35.
- [64] Guittonneau, S., De Laat, J., Dore, M., Dore, M., Duguet, J. P., & Bonnel, C. (1998). Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatique simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène. *Environmental Technology*, 9(10), 115-1128.
- [65] S. Mahiout, "Mettre en valeur ou bannir le polystyrène-approches dans un cadre de développement durable," 2014.
- [66] : Risite, H. (2015). Nano composite polymères/montmorillonites : Rôle des interactions générées par la modification des argils/polymères sur la morphologie et les propriétés structurales, thermique, rhéologiques et mécaniques.

Références

[67] : Eid, C.J. (2010). Synthèse et caractérisation de nouvelles nanostructures à base d'oxyde et de carbure de Fe (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I; Ecole doctorale libanaise de sciences et technologie).

[68]: FANG JunFei, XUAN YiMin* & LI Qiang, Preparation of polystyrene spheres in different particle sizes and assembly of the PS colloidal crystals, Sci China Tech Sci November (2010) Vol.53 No.1.

[69]: Alwan N. Jassim, Riyadh M. Alwan, Quraish A. Kadhim, Ahmed A. Nsaif, Preparation and Characterization of ZnO/polystyrene Nanocomposite Films Using Ultrasound Irradiation, Nanoscience and Nanotechnology 2016, 6(2): 17-23.

[70]: P. P. Jeeju, S. Jayalekshmi, On the Interesting Optical Properties of Highly Transparent, Thermally Stable, Spin-Coated Polystyrene/Zinc Oxide Nanocomposite Films, Journal of Applied Polymer Science, DOI 10.1002/app.3318.

Résumé

L'objectif de cette étude est l'élimination d'un polluant (bleu de méthylène) en utilisant des films de polystyrène /ZnO et des films de Polystyrène /ZnO/Gr synthétisés par la méthode co-précipitation. Comparé aux autres films la présence du film de polystyrène/ZnO s'est avérée être la plus efficace pour la dégradation du polluant. Cela suggère que l'ajout de ZnO à la matrice de polystyrène améliore considérablement les propriétés photo catalytiques du matériau, permettant ainsi une dégradation plus rapide du bleu de méthylène. De plus, l'introduction de graphène(Gr) dans le nano composite film de polystyrène /ZnO a également montré des résultats prometteurs.

La méthode de Co-précipitation s'est avérée être une approche efficace pour la synthèse des nano composites, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles perspectives dans le développement de matériaux avancés pour le traitement des eaux polluées.

Abstract

The aim of this study was to remove a pollutant (methylene blue) using polystyrene/ZnO films and polystyrene/ZnO/Gr films synthesized by the co-precipitation method. Compared with the other films, the presence of the polystyrene/ZnO film proved to be the most effective for pollutant degradation. This suggests that the addition of ZnO to the polystyrene matrix considerably enhances the material's photo-catalytic properties, enabling faster degradation of methylene blue. In addition, the introduction of graphène (Gr) into the polystyrene/ZnO film nan composite has also shown promising results.

The co-precipitation method proved to be an effective approach for the synthesis of nano-composites, paving the way for new prospects in the development of advanced materials for the treatment of polluted water.

