



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR, EL OUED

FACULTE DE LA TECHNOLOGIE



Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Industrie pétrochimique

Spécialité : Génie Pétrochimique

Thème

Synthèse des nanoparticules à base d'oxyde de zinc pour des applications photocatalytiques

Présenté par : GUERFI Abdelhakem, BENALI Athmane, NOGHAG Abderrahmane

Soutenu publiquement le :

Devant le Jury composé de :

Mr. HACHANI Salaheddine

Président

Université d'El Oued

Mr. GUERAM Abdelmadjid

Examineur

Université d'El Oued

Mr. BOUDIAF Moussa

Encadreur

Université d'El Oued

2021 - 2022

DEDICACES

Nous dédions ce travail

A nos chers parents pour leurs affections et amours.

A nos frères et sœurs pour leurs encouragements.

A tous nos amis.

A nos collègues du Master *Génie des procédés et*

Pétrochimie 2021-2022.

Remerciement

En premier lieu, nous remercions Dieu tout puissant, qui nous a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

*Nous remercions particulièrement : Notre encadreur "Mr. **BOUDIAF Moussa**" qui a dirigé ce travail et pour l'encouragement et les nombreux conseils dont nous ont été bénéfiques.*

Nous tenons également à remercier les membres du jury Pour nous avoir fait l'honneur d'évaluer notre travail.

Nous tenons à remercier nos parents car ce travail représente un petit fruit de leur Souffrance et qui sans eux nous ne pouvons traverser ces longues années d'études et de travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à tous les professeurs ayant contribué à notre formation trouvent ici notre profonde reconnaissance, pour leurs conseils, ses encouragements et ses qualités humaines.

Nous exprimons nos vifs remerciements à tous les membres du département de Génie des procédés et Pétrochimie, nous voulons aussi exprimer toute nos gratitude et nos remerciements A tous nos collègues de promotion 2021/2022.

Nous exprimons aussi notre sympathie pour toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce modeste travail.

En fin j'espère que ce travail soit la bonne expression de mon gratitude.

Liste des figures	
Chapitre I : Généralités et propriétés de ZnO	
Figure 1.1 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant	4
Figure 1.2 : Structure cristalline du ZnO (a) cubique de type rocksalt, (b) cubique de type zinc blende et (c) hexagonale de type wurtzite	5
Figure 1.3 : Structure cristallographique wurtzite et sites tétraédriques du ZnO	5
Figure 1.4 : Structure électronique de bande d'énergie du semi-conducteur ZnO calculée par hybrid DFT	7
Figure 1.5 : Principaux procédés d'élaboration avec l'approche « Bottom-up »	11
Figure 1.6 : Principe de dépôt par évaporation thermique (a), pulvérisation cathodique (b) et ablation laser (c)	12
Figure 1.7 : Synthèse de nanoparticules par la méthode solvothermale (a) et hydrothermale (b)	14
Figure 1.8 : Synthèse de nanoparticules par la méthode sol-gel	17
Figure 1.9 : Diversité des matériaux sol-gel et leurs mises en forme	19
Figure 1.10 : Schématisation d'une couche mince (a) et d'une nanoparticule (b) de ZnO aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses	21
Chapitre II : Méthodes des caractérisations de ZnO	
Figure 2.1 : Schéma de principe du diffractomètre aux rayons X	23
Figure 2. 2 : Principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices de Miller h, k et l du cristal	24
Figure 2.3 : Diffractogramme caractéristique des rayons X permettant la détermination du taux de cristallinité	25
Figure 2.4 : Diffractogramme des rayons X du nanocatalyseur ZnO en poudre (ASTM 36-1451)	25
Figure 2.5 : Diffractomètre X' pert poudres Philips	26
Figure 2.6 : (a) Interaction électrons-matière et phénomènes associés et (b) radiations émises lors de l'interaction d'un électron primaire avec la matière	27
Figure 2.7 : Microscope électronique à balayage SEM-FEG	28
Figure 2.8 : Modes d'analyses du MET : (a) mode imagerie et (b) mode diffraction	29
Figure 2.9 : Microscope électronique à transmission MET JEOL 1200 EX II	30
Figure 2.10 : Schéma de principe de l'analyse de par spectroscopie d'absorption infrarouge [26].	31
Figure 2.11 : La spectroscopie infrarouge IR	32
Figure 2.12 : Schéma de principe du spectrophotomètre à double faisceau	33
Figure 2.13 : Spectrophotomètre VARIAN Cary 5000	34
Chapitre III : Les applications photocatalytique de ZnO	

Figure 3.1 : les propriétés antibactériennes du ZnO	41
Figure 3.2 : les dispositions de ZnO en couche minces aux nanostructures	42
Figure 3.3 : la forme de ZnO en film couche minces par SEM	42
Figure 3.4 : le dépôt couches minces de ZnO développées par ALD	43
Figure 3.5 : Composites gC 3 N 4 modifiés par Ag avec une activité photocatalytique en lumière visible	44
Figure 3.6 : fabrication par la méthode de précipitation avec du pullulane	45

Sommaire	
Dédicacés	I
Remerciement	II
Liste des figures	III
Introduction générale	
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités et propriétés de ZnO	
1.1. Généralités sur l'oxyde de zinc	4
1.2. Propriétés de l'oxyde de zinc	4
1.2.1. Propriétés structurales	4
1.2.2. Propriétés optoélectriques	6
1.2.3. Propriétés chimiques et catalytiques	7
1.2.4. Comparaison entre ZnO et TiO ₂ (catalyseurs de référence)	10
1.3. Les méthodes d'élaboration	10
1.3.1. Généralités sur les méthodes d'élaboration	10
1.3.2. Méthodes physiques	11
1.3.3. Méthodes chimiques	13
1.3.4. Élaboration par procédé sol-gel	15
1.3.4.1. Généralités sur le sol-gel	15
1.3.4.2. Principe sol-gel	15
1.3.4.3. Cas du ZnO	17
1.3.4.4. Mise en forme par procédé sol-gel : Les voies de séchage	18
1.3.5. Méthodes des synthèses vertes	19
1.4. Applications des nanoparticules de ZnO	20
Conclusion	21
Chapitre II : Méthodes des caractérisations de ZnO	
Introduction	22
2.1. Méthodes des caractérisations des nanoparticules	22
2.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	22
2.1.2. Microscope Électronique à Balayage (MEB)	26
2.1.3. Microscopie Électronique à Transmission (MET)	28
2.1.4. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge :	30
2.1.5. Spectrophotométrie UV-Vis-PIR	32
Conclusion	35
Chapitre III : Applications photocatalytique de ZnO	
Introduction	36
3.1 Photocatalyseur	37
3.2 Photocatalyseur ZnO	38
3.3 Divers domaines d'application des photocatalyseurs d'oxyde de zinc	39
3.3.1 Application photocatalytique à la dégradation environnementale	39
3.3.2 Application photocatalyse environnementale par les hétérojonctions à base de ZnO	40
3.3.3 La dégradation photocatalytique des polluants organiques et les applications antibactériennes	40
3.3.4 Application photocatalyse des couches minces aux nanostructures	41
3.3.5 Dégradation photocatalytique de produits pharmaceutiques	43

3.3.5.1 Dégradation photocatalytique à haute efficacité de médicaments commerciaux pour les perspectives de traitement des eaux usées pharmaceutiques	43
3.3.5.2 Dégradation photocatalytique de produits pharmaceutiques sélectionnés à l'aide de nanoparticules d'oxyde de zinc fabriquées vertes	44
Conclusion	46
Conclusion générale	47

Introduction

Général

Introduction générale

Les nanoparticules sont des éléments ayant une taille nanométrique, entre 1 et 100 nanomètres (1 nanomètre est 1000 millions de fois plus petit qu'un mètre). L'échelle est de l'ordre des molécules. Utilisées dans tous les domaines depuis les années 90, les nanoparticules sont de plus en plus présentes dans notre quotidien (cosmétiques, peinture, électronique, informatique...). Elles pourraient même être utilisées en médecine, où leur fonction serait de délivrer spécifiquement des médicaments aux cellules qui en ont besoin, et en évitant les cellules saines, par exemple dans le traitement des tumeurs.

Une nanoparticule est une particule qui correspond à un milliardième de mètre. Elle peut être naturelle ou artificielle et possède généralement des propriétés spécifiques. Une particule à l'échelle nanométrique le nanomètre correspond au milliardième du mètre. Il est abrégé en nm. C'est l'équivalent d'un cinquante millième du cheveu humain. On approche ainsi l'univers de l'infiniment petit auquel avait réfléchi le philosophe Blaise Pascal au 17^{ème} siècle. La nanoparticule, qui n'est pas visible à l'œil nu, circule dans l'environnement. On classe les nano-objets en trois catégories en fonction de leurs dimensions ; les objets dont une seule dimension se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions nettement supérieures. Il s'agit des nano-plaquettes, des nano-feuillets et des nano-plats, les objets dont deux dimensions sont d'échelle nanométrique. Seul le troisième est de taille supérieure on y inclut les nanofibres de polyester, nanotubes de bore ou de carbone, les objets dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique : nanoparticules d'oxyde de zinc, d'alumine, de carbonate de calcium, etc.

Des nanoparticules naturelles ou artificielles Il existe des nanoparticules naturelles à l'instar de la Yersina pestis à l'origine de la Peste Noire qui fit 25 millions de morts en Europe entre 1347 et 1352, soit l'équivalent de 30% à 50% de la population. Elle doit son nom au médecin franco-suisse Alexandre Yersin qui la découvrit en 1894. Certaines d'entre elles sont directement fabriquées par l'homme et notamment les particules ultra-fines issues des moteurs à combustion.

Les avantages des nanoparticules On nomme nanomatériaux manufacturés, les nanoparticules que la science fabrique intentionnellement, le plus souvent pour susciter des propriétés qui n'existent pas dans les mêmes matériaux à l'échelle macro ou microscopique. Ainsi, l'or se mue en catalyseur de réactions chimiques à l'échelle nanométrique. On peut créer, de la sorte,

quantité de propriétés ; le nano-argent pour les antibiotiques, les luminophores qui émettent de la lumière et présentent des vertus optiques applicables dans la détection de rayons X,

les nanoparticules d'or sont anticancéreuses, l'atome de gadolinium possède des propriétés magnétiques, l'atome de bore ou de cadmium peut anéantir des neutrons.

Les domaines d'application des nanoparticules sont exploitables dans toutes sortes de domaines et cette liste n'est pas exhaustive ; médecine et pharmacie, imagerie médicale, anti-allergènes, vaccins oraux, aéronautique et aérospatial, lutte contre la corrosion, les salissures, les rayures, allègement des matériaux, qualité de la peinture, cosmétique ; pâtes à dentifrice, crèmes solaires, maquillage, etc.

Les nanoparticules sont potentiellement toxiques pour les êtres vivants, peuvent se révéler toxique pour l'organisme humain et peuvent être absorbées par l'ingestion, l'inhalation ou le passage transcutané lorsqu'elle est mise au contact de la peau. Elles sont susceptibles de générer des asthmes et gagner les alvéoles pulmonaires. Les particules ultrafines peuvent exercer un stress oxydant sur les êtres humains. La pollution les démultiplie. Elles peuvent être toxiques pour les organismes non-humains. Elles peuvent altérer la croissance de plantes comme le soja et entraîner en retour des répercussions dommageables pour le consommateur [*].

[*]-<https://www.futura-sciences.com/tech/definitions/technologie-nanoparticule-6478/>

Chapitre I : **Généralités et** **propriétés de ZnO**

Dans ce premier chapitre, nous allons d'abord présenter un bref historique sur l'oxyde de zinc. Suivi d'une large définition de ce matériau. Après, nous exposons ses différentes propriétés, notamment ses propriétés cristallines, électroniques, électriques, optiques, chimiques et catalytiques et enfin physiques.

Historique

L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc ou zincite. Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non toxicité de l'oxyde de zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb. L'amélioration technique de production du métal en grande quantité et la commercialisation effective fut entamée au 19ème siècle. C'est en 1834 que la maison Wurson and Newton de Londres commercialisa le blanc de zinc sous le nom de blanc de chine. Les recherches sur l'oxyde de zinc ont commencé après l'invention des transistors. Les premiers résultats des propriétés piézo-électriques obtenus en 1960 ont conduit à la demande de préparation des couches minces d'oxyde de zinc. Ce n'est qu'au début des années 2000 que l'intérêt pour ZnO est fortement revenu. La preuve en est la multiplication par 10 du nombre de publications sur ce sujet au cours de la dernière décennie (1999-2009). En 2010, il y a environ 2,5 fois plus de productions scientifiques sur ZnO que sur GaN. Les raisons de cet important travail de recherche sont liées principalement à l'évolution des techniques de croissance et à la disponibilité des substrats permettant la réalisation de couches épitaxiales de très grande qualité. L'intérêt important provient aussi de l'obtention aisée de nanostructures plus ou moins organisées de ZnO. Les domaines d'intérêt pour les alliages à base de ZnO sont l'optoélectronique et l'électronique de spin. Un élément moteur important de la recherche sur l'oxyde de zinc est son utilisation comme semi-conducteur à large bande interdite pour les dispositifs émetteurs de lumière. Sa grande énergie de liaison de 60meV supérieure à l'énergie thermique à 300°K (26meV) fait de lui un semi-conducteur intéressant pour les mécanismes de gains excitoniques.

1.1. Généralités sur l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc présente des propriétés similaires au TiO_2 , il a un potentiel intéressant dans le domaine du visible. L'oxyde de zinc ZnO , est un matériau non toxique et abondant sur Terre à l'état naturel (*Figure 1.1a et b*). Les réserves mondiales actuelles en matière première (minerais de zinc) pour produire l'oxyde de zinc sont estimées à 250 Mt et une production mondiale d'environ 14 Mt/an [1]. Ces réserves servent également à produire, à partir de divers procédés, d'autres composés à base de zinc tels que le chlorure de zinc, le sulfate de zinc, le phosphore de zinc ou le stéarate de zinc. Cependant, l'oxyde de zinc peut être synthétisé de manière industrielle (*Figure 1.1.c*).



Figure 1.1 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel [1]

1.2. Propriétés de l'oxyde de zinc

1.2.1. Propriétés structurales

Le ZnO est un semi-conducteur binaire du groupe II-VI. La *Figure 1.2* présente les trois types de structure cristalline dans lesquelles cristallise ce matériau : la structure B1 cubique de type rock-salt, la B3 cubique de type zinc blende et la B4 hexagonale de type wurtzite. La structure wurtzite est la plus stable thermodynamiquement à température ambiante, tandis que

la structure cubique zinc blende est observée lors d'une croissance par épitaxie du ZnO. Quant à la structure de type rocksalt (NaCl), elle apparaît à des pressions très élevées.

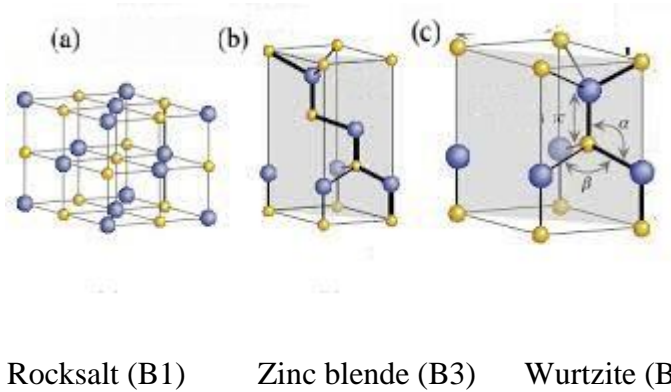


Figure 1.2 : Structure cristalline du ZnO (a) cubique de type rocksalt, (b) cubique de type zinc blende et (c) hexagonale de type wurtzite [5]

Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur la structure hexagonale de type wurtzite appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$ (Figure 1.3). Dans cette structure, les atomes d'oxygène O^{2-} sont positionnés suivant un réseau de type hexagonal compact et les atomes de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des sites interstitiels tétraédriques avec un arrangement identique aux atomes O^{2-} . Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre [2]. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalent sp^3

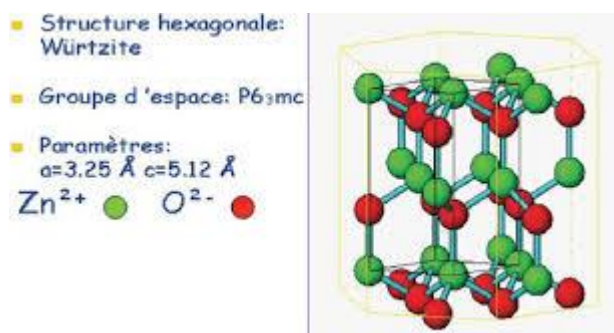


Figure 1.3 : Structure cristallographique wurtzite et sites tétraédriques du ZnO[2]

Les paramètres de maille de la structure cristalline du ZnO sont donnés dans le *Tableau 1.1*, ainsi que sa masse volumique ρ .

Tableau 1.1 : Paramètres cristallographiques de ZnO

a	b	c	c/a	ρ
(Å)	(Å)	(Å)		(g.cm ⁻³)
3,2495	3,2495	5,2069	1,602	5,605

Le ZnO présente une forte orientation cristallographique suivant l'axe (002) dépendant souvent de la technique d'élaboration. Cette orientation peut être ajustée à partir de la variation de la concentration du dopant et/ou de la température d'élaboration [3].

1.2.2. Propriétés optoélectriques

Au cours de ces dernières années, la structure électronique de bande d'énergie de l'oxyde de zinc a fait l'objet de différentes études en utilisant des approches théoriques et expérimentales [4]. Les résultats obtenus par Preston et al. montrent sur la *Figure 1.4* qu'au point T ou $k = 0$, au minimum absolu d'énergie de la bande de conduction et au maximum absolu d'énergie de la bande de valence, le ZnO est un semi-conducteur à gap direct de l'ordre de 3,37 eV à la température ambiante. Cette valeur d'énergie de gap optique correspond à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet d'environ 370 nm. La structure électronique de bande d'énergie du ZnO comporte une bande de valence composée essentiellement d'états 2p de l'oxygène et d'une bande de conduction constituée d'états 4s de zinc.

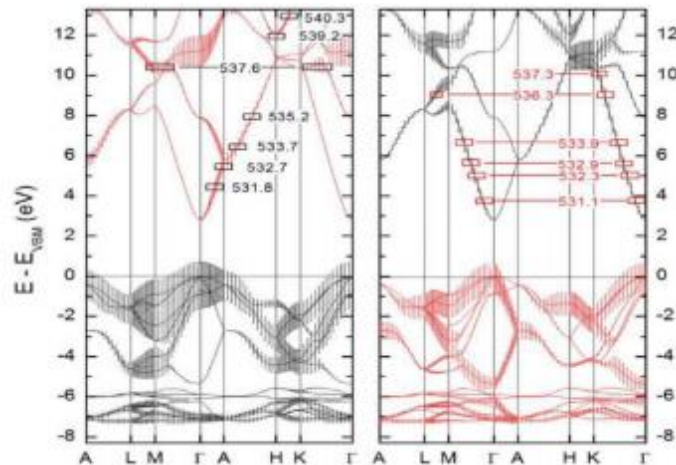


Figure 1.4 : Structure électronique de bande d'énergie du semi-conducteur ZnO calculée par hybrid DFT [4]

Dans cette configuration, une excitation électronique élémentaire du ZnO transfère un électron de sa bande de valence à sa bande de conduction en créant un vide de charge dans la bande de valence. L'électron promu dans la bande de conduction et le trou créé dans la bande de valence sont liés entre eux par des forces Coulombiennes au sein de la structure cristalline et forment une seule quasi-particule appelée exciton. L'énergie de liaison de l'exciton du ZnO est particulièrement élevée, estimée à 60 m eV pour le premier exciton et à 15 m eV pour le second [5]. Cette pénultième est bien supérieure à l'énergie de l'agitation thermique à température ambiante d'environ 20 m eV. Cela implique que l'exciton créé ne sera pas annihilé thermiquement. Une autre propriété importante du ZnO est sa transmittance élevée comprise entre 80 % et 90 % dans le domaine du visible au proche infrarouge [6]. Ces propriétés optoélectroniques peuvent être directement influencées par l'existence de défauts intrinsèques ou extrinsèques dans le semi-conducteur, tels que des atomes interstitiels, des lacunes, des dislocations ou des molécules adsorbées à la surface. Ils sont mesurés par diverses méthodes, dont la résonance paramagnétique électronique

1.2.3. Propriétés chimiques et catalytiques

Le ZnO possède des propriétés chimiques intéressantes en particulier celle d'absorption de surface. Une des applications possibles concerne le piégeage et la captation chimique de gaz (H₂S, CO₂, O₃, H₂ et CH₄) ou d'humidité [7].

Le ZnO possède également des propriétés catalytiques très prometteuses dues à l'efficacité du processus d'oxydoréduction. Les poudres en suspension dans l'eau jouent un rôle essentiel de catalyseur photochimique pour les réactions d'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la dégradation de polluants organiques (pesticides, colorants) [8], ou encore l'oxydation des phénols. Le catalyseur ZnO apparaît comme une alternative intéressante au TiO₂, utilisé pour la dégradation de matières organiques sous rayonnement solaire, en raison d'une similitude des mécanismes de photodégradation et des propriétés optiques. Différents travaux ont reporté que le ZnO est plus efficace que le TiO₂ dans la décoloration photocatalytique sous rayonnement UV du réactif bleu 19, pour photodégrader le 2-phenylphenol et le phénol sous rayonnement solaire. Ce catalyseur, comme la plupart des semi-conducteurs, a plusieurs faiblesses telles que le taux de recombinaison rapide des électrons-trous photogénérés et une efficacité photocatalytique faible sous rayonnement solaire. Pour s'affranchir de cette faible efficacité, des recherches intensives sont menées en élargissant la gamme spectrale d'absorption du matériau vers le visible et recueillir ainsi un plus grand nombre de photons. Cet élargissement peut être réalisé en adaptant les propriétés morphologiques de volume ou de surface telles que la taille des grains et leurs formes. Une autre solution envisagée, la plus traitée dans la littérature, consiste à doper le ZnO avec des éléments chimiques (atomes étrangers) en vue d'élargir la gamme spectrale d'irradiation. L'insertion d'éléments chimiques en faible pourcentage provoque un réarrangement des niveaux des bandes d'énergie et diminue l'énergie de gap optique [9].

Dans la littérature, il en ressort que le dopage du ZnO par des métaux de transition : Ag, Fe, Co, Cu, Cr, Mn, V et Ru, des métaux pauvres : Sn, des terres rares : Ce, Sm et Ta et des métaux alcalins : K, Li et Na augmente l'activité photocatalytique sous rayonnement du visible. L'incorporation des métaux dans la matrice du ZnO décale la bande d'absorption dans la région visible. Ce décalage est dû à la présence des métaux ou des ions métalliques dans la matrice ZnO créant des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite du matériau [9]. Dans certains cas, ces métaux dopés agissent également comme accepteur d'électrons-trous conduisant à une augmentation de la durée de vie des porteurs de charges et diminuant ainsi les taux de recombinaisons [10]. Par exemple, Xiao et al. montrent que le ZnO dopé à base de Co présente une capacité de minéralisation de 100 % en 300 minutes, supérieure à celle du ZnO de 10 % en 300 minutes. A contrario, le dopage avec certains métaux de transition augmente les recombinaisons des charges dans les matériaux entraînant un effet négatif sur l'activité

photocatalytique. Sun et al. quant à eux ont étudié l'efficacité du ZnO dopé Sn synthétisé par micro-ondes sur la dégradation du bleu de méthylène sous rayonnement solaire. Ils constatent que la minéralisation complète du bleu de méthylène est obtenue au bout de 6 heures d'irradiation avec le ZnO dopé Sn, alors que 10 heures sont nécessaires avec le ZnO non dopé [11]. La dégradation photocatalytique du phénol sous rayonnement visible est altérée par le Sm contenu dans le catalyseur $Zn_{0,99}Sm_{0,01}O$ synthétisé par la méthode solvothermale. De plus, l'activité photocatalytique avec le $Zn_{0,99}Sm_{0,01}O$ (89,5 % en 480 minutes) est supérieure à celle du ZnO non dopé (71,2 % en 480 minutes). Benhebal et al. ont démontré l'effet du ZnO dopé avec des métaux alcalins, synthétisé par la méthode sol-gel, sur la dégradation du 4-nitrophénol [12]. Il en ressort que le dopage avec des métaux alcalins donne des réponses photocatalytiques sous rayonnement visible plus élevées, et plus particulièrement avec le ZnO dopé Li où le taux de dégradation du 4-nitrophénol est de 97 % après 7 heures d'irradiation. Le dopage du ZnO avec des non-métaux tels le carbone (C), l'azote (N), le soufre (S) et l'iode (I) conduit également à la création de niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite entraînant un décalage de la bande d'absorption du ZnO vers la région visible .

Les résultats montrent que l'incorporation des non-métaux dans la matrice du ZnO améliore l'activité photocatalytique sous lumière visible. Cho et al. ont montré que le dopage du ZnO au carbone décale l'absorption de la lumière vers des longueurs d'onde plus élevées et donc une dégradation sous rayonnement visible de l'orange II avéré 6 fois supérieure à celle du ZnO non dopé [13].

Comme tous les catalyseurs, l'efficacité du ZnO dans un système dépend essentiellement de sa méthode de synthèse, de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, de sa nature chimique et du dopage du ZnO (lacunes électroniques, défauts interstitiels, atomes en position interstitielle...). Ces nombreuses propriétés physico-chimiques en font un matériau particulièrement intéressant dans le domaine photocatalytique pour dégrader des polluants organiques. Dans le cadre de ce travail, il est donc essentiel de définir parfaitement les conditions de synthèse et de mise en forme du catalyseur afin d'identifier les leviers sur lesquels il faut agir pour améliorer ses performances.

1.2.4. Comparaison entre ZnO et TiO₂ (catalyseurs de référence)

Le semi-conducteur est au cœur du processus de photocatalyse. De nombreuses recherches sont effectuées sur des semi-conducteurs comme par exemple TiO₂ et ZnO, non toxiques et produits industriellement à grande échelle [14].

Le TiO₂ est à l'heure actuelle le catalyseur le plus efficace dans ce domaine grâce à sa forte activité photocatalytique sous irradiation UV. Le ZnO possède une bande interdite similaire à celle du TiO₂. Il fait l'objet de recherches intensives en raison de ses propriétés remarquables favorisant le déroulement de phénomènes photo-induits. Daneshvar et al. confirment que le ZnO est une alternative au TiO₂ pour le traitement de l'eau étant donné que son mécanisme de photodégradation est similaire à celui du TiO₂. Sakthivel et al. ont étudié la capacité d'absorption du TiO₂ et du ZnO sous rayonnement solaire. Les résultats montrent que l'absorbance du ZnO est plus élevée que celle du TiO₂. Il ressort également que le ZnO permet d'abattre 100 % en acid brown 14 en 110 minutes, alors que le TiO₂ ne le réduit que de 80 % [15]. Pardeski et al. démontrent également que l'utilisation du catalyseur ZnO en photocatalyse solaire obtient une minéralisation totale de 25 ppm de phénol en 8 heures [16]. Dindar et al. ont reporté que 40 % de la dégradation de phénol par photocatalyse solaire a été obtenue avec le catalyseur ZnO en 90 minutes [17].

Aujourd'hui, il n'existe pas de catalyseur universel pouvant s'adapter à tous les types d'applications. Chaque catalyseur possède son domaine d'application ou plusieurs domaines et doit être choisi principalement selon les critères suivant : sa structure cristallographique et morphologique (taille, forme...), ses propriétés optoélectriques (énergie de gap optique, dopage, défauts intrinsèques...) et sa nature chimique. Ces critères peuvent être modulés selon la méthode et les conditions d'élaboration.

1.3. Les méthodes d'élaboration

1.3.1. Généralités sur les méthodes d'élaboration

Dans la littérature, il existe de nombreuses techniques permettant d'élaborer des nanoparticules d'oxyde de zinc dopé et/ou allié. Plusieurs paramètres doivent être maîtrisés, à savoir la taille, la structure cristalline et la forme, pour obtenir des nanoparticules conformes. Aujourd'hui, les nanoparticules s'obtiennent selon deux grandes approches. La première

approche est la « Top-Down » ou « voie descendante », issue de la microélectronique. Elle transforme un matériau massif en petites particules de taille nanométrique. Les nanoparticules sont miniaturisées par réduction de taille de métaux ou d'oxyde métallique. Par exemple, la mécanosynthèse [18] et la lithographie. La seconde approche est le « Bottom-up » ou « voie ascendante », issue des laboratoires et des nanosciences. Elle utilise des processus physico-chimiques à l'échelle atomique ou moléculaire afin d'obtenir des nanostructures simples ou élaborées en grande quantité. Ces nanomatériaux sont construits atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage et le positionnement d'atomes, de molécules ou de particules permettent la fabrication de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée. En voie ascendante, les procédés d'élaboration de nanoparticules d'oxyde métallique dopé et/ou allié sont basés sur des voies de transformation physique ou chimique (Figure 1.5).

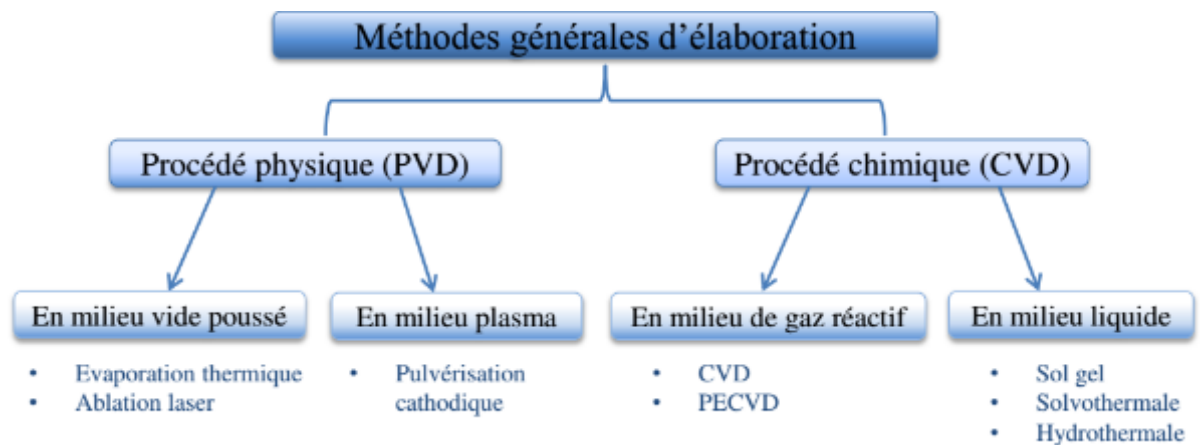


Figure 1.5 : Principaux procédés d'élaboration avec l'approche « Bottom-up »

1.3.2. Méthodes physiques

Le principe d'élaboration des nanoparticules par voie physique est réalisé le plus souvent à partir d'une phase vapeur. L'extraction de la vapeur saturée est effectuée lors de la mise sous fusion ou sous bombardement ionique d'une surface d'un matériau appelé cible suivie d'une croissance des particules et pour certaines techniques d'une condensation des espèces. Les vapeurs saturées peuvent croître de manière homogène dans la phase gazeuse ou hétérogène au contact de la surface. Les méthodes généralement utilisées pour élaborer des nanoparticules de ZnO allié et/ou dopé par voie physique sont les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD).

Le dépôt physique en phase vapeur est un ensemble de méthodes de dépôts de films minces dont fait partie l'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique (angl, Sputtering) et l'ablation laser [19]. L'évaporation thermique consiste à évaporer une cible à l'aide d'un système chauffant sous gaz inerte (*Figure 1.6.a*). Le dépôt par pulvérisation cathodique est obtenu par bombardement ionique d'une cible polarisée à l'aide d'un plasma (*Figure 1.6.b*). L'ablation laser utilise un faisceau laser UV impulsif pour venir éjecter de la cible des particules de haute énergie cinétique sous forme de plume plasma (*Figure 1.6.c*). Ces procédés de dépôts réalisés sous vide recouvrent la surface d'un substrat par des atomes ou des molécules arrachées. Ces atomes ou molécules viennent adhérer à la surface soit par un milieu passif (vide ou atmosphère) ou soit par un milieu actif (plasma, gaz réactif) pour ensuite croître de façon homogène. [19]

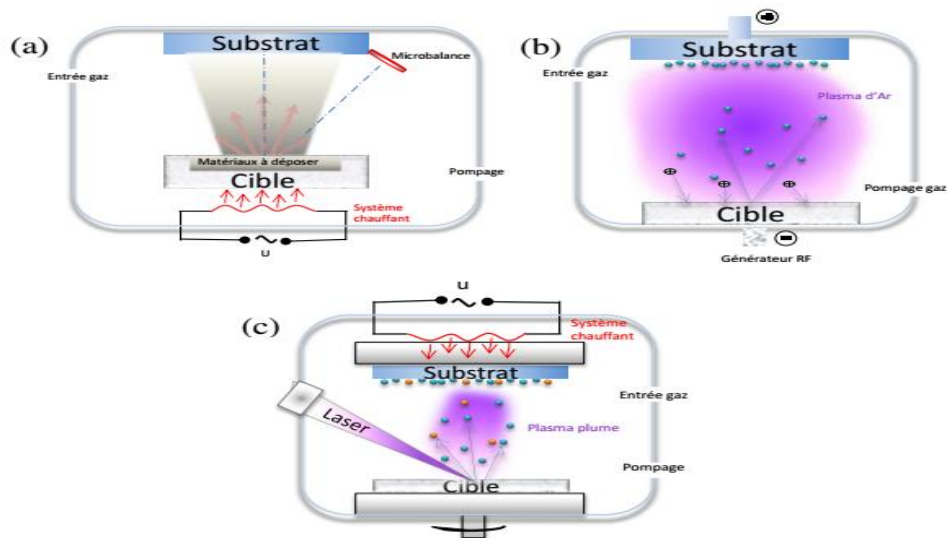


Figure 1.6 : Principe de dépôt par évaporation thermique (a), pulvérisation cathodique (b) et ablation laser (c) [19]

Les méthodes physiques offrent une grande variété de matrices hôtes (chimisorption) et la possibilité de contrôler facilement l'épaisseur, la composition et l'environnement local des nanoparticules, indépendamment de la matrice [20]. Cependant, elles nécessitent un appareillage lourd et ne permettent, la plupart du temps, que la synthèse de matériaux sous forme de films minces [Gomez 2013]. Suivant les procédés de dépôts, une multitude de films minces peuvent être déposés sur des substrats en maîtrisant leurs microstructures. Les travaux antérieurs menés dans le laboratoire PROMES-CNRS par l'équipe PPCM (Photovoltaïque, Plasmas, Couches Minces) ont clairement mis en évidence que les

élaborations par voie physique forment des films minces nanostructurés d'oxydes métalliques dopés et/ou alliés, mais pas des nanoparticules [20].

1.3.3. Méthodes chimiques

Les méthodes par voie chimique permettent de réaliser un film solide sur un substrat à partir de précurseurs gazeux par succession de réactions ou de nanoparticules dans un milieu liquide à l'aide de solution aqueuse ou organique. Les techniques de fabrication couramment utilisées sont basées sur les réactions en phase vapeur (Chemical Vapeur Deposition, CVD) et les réactions en milieu liquide : la méthode solvothermale, hydrothermale et sol-gel.

Les méthodes de chimie douce telles que la voie solvothermale, hydrothermale et sol-gel constituent une succession de réactions entre un ou plusieurs précurseurs (soluble ou insoluble) en présence de solvants aqueux ou non aqueux dans un système fermé. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de ces synthèses de matériaux sont généralement une hydrolyse suivie d'une condensation et d'une thermolyse. Les particules obtenues peuvent être séparées du solvant soit par décantation, soit par séchage. Selon les conditions expérimentales (pression, température, nature du solvant et des précurseurs), les nanoparticules peuvent être de tailles, de formes et de compositions chimiques différentes. Ces conditions permettent également le contrôle précis de la cristallinité des nanoparticules [21].

La synthèse de nanoparticules par voie solvothermale se déroule en présence de solvants aqueux tels que la triméthylamine ou le diméthylformamide à une température supérieure à leur température d'ébullition (*Figure 1.7.a*). Les nanoparticules obtenues par cette méthode sont séparées du solvant par décantation et appartiennent soit à la famille des chalcopyrites par exemple le CIS ou le CIGS, soit à celle des chalcogénures comme le ZnS, SnS et In₂S₃ [22]. Les synthèses réalisées par voie solvothermale assurent un meilleur contrôle de la morphologie, de la cristallinité et de la monodispersité des nanoparticules que par la voie hydrothermale [21].

La synthèse de nanoparticules par voie hydrothermale a lieu quant à elle dans un solvant, de l'eau à une température supérieure à 100 °C et à des pressions supérieures à 1 atm (*Figure 1.7.b*) [23]. Les nanoparticules sont également obtenues par décantation. Cette méthode de synthèse s'appuie sur l'utilisation de solutions aqueuses pour dissoudre, à haute température et à haute pression, des substances (oxydes ou sulfures) pratiquement insolubles dans des conditions normales. Ainsi, la synthèse de certains matériaux inaccessible par des voies conventionnelles est réalisable par la méthode hydrothermale. En effet, cette dernière a comme avantage de ne pas supprimer les interactions faibles

telles que les liaisons hydrogène ou Van Der Waals. Ces liaisons sont incorporées dans l'assemblage des précurseurs moléculaires afin de jouer un rôle essentiel lors de la formation du réseau. Cette dernière méthode a été récemment développée, tant en chimie du solide qu'en sciences des matériaux pour élaborer des nanoparticules appartenant à la famille des chalcopyrites ou des chalcogénures, des nanotubes [24], des matériaux hybrides inorganiques et organiques [25] et des couches minces [26].

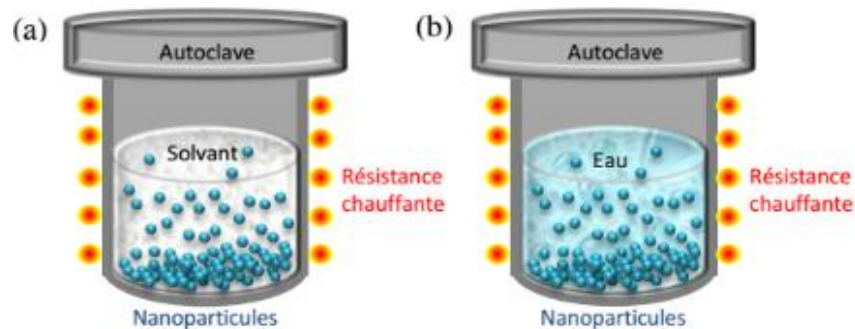


Figure 1.7 : Synthèse de nanoparticules par la méthode solvothermale (a) et hydrothermale (b) [22,23]

Contrairement aux méthodes physiques, ces méthodes chimiques sont utilisées pour l'obtention de dispersions nanométriques dans des matrices et sont simples à mettre en œuvre. En particulier, elles sont à la base d'une grande partie de la production de nanomatériaux pour l'optique, pour l'électronique, mais encore dans d'autres domaines d'applications. L'état de l'art sur les méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques, et plus particulièrement le ZnO allié et/ou dopé, met en évidence l'utilisation des méthodes chimiques pour leurs élaborations. Les méthodes chimiques employées, très sophistiquées, nécessitent bien souvent des étapes post-traitement. La synthèse par voie hydro/solvothermale se caractérise généralement par des réactions dans un système fermé pendant des temps relativement longs (2 jours) et sans contrôle précis de la pression. Généralement, les méthodes chimiques de types sol-gel mettent en jeu des étapes de recuit entraînant la coalescence des cristallites et améliorant la cristallinité des nanoparticules. Les travaux antérieurs menés par El Mir et al. ont clairement mis en évidence l'utilisation de la méthode sol-gel pour la synthèse de nanoparticules de ZnO allié et/ou dopé [27]. De même, Rezapour et al. ont montré l'influence des méthodes de synthèse sol-gel et solvothermale du ZnO sur la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant divers solvants. Les résultats obtenus montrent que le ZnO synthétisé par voie sol-gel à partir d'éthanol présente une minéralisation complète du phénol au bout de 3

heures 30 d'irradiation UV au lieu de 8 heures avec le ZnO synthétisé par voie solvothermale. Cette différence est attribuée à la morphologie des nanoparticules obtenues. Les travaux réalisés par Chen et al. constatent également l'effet de la morphologie du ZnO synthétisé par différentes méthodes sur l'efficacité de dégradation du méthyl orange irradié sous rayonnement UV. Dans cette étude, la synthèse de nanoparticules, à base de ZnO, sera réalisée par un procédé sol-gel [28].

1.3.4. Élaboration par procédé sol-gel

1.3.4.1. Généralités sur le sol-gel

Le terme sol-gel (solution gélification) a été décrit pour la première fois par le chimiste Ebelmen en 1845 [29] en mettant en évidence la formation d'un verre solide à partir de l'acide silicique exposé à l'air humide. Il a fallu attendre une centaine d'années pour voir la première utilisation industrielle du procédé sol-gel par la firme allemande Shott Glaswerke. Le premier brevet a été déposé en 1939 par cette même société pour un procédé de dépôt sol-gel par méthode de trempage (dip-coating) de SiO₂ destiné à la fabrication de rétroviseur. Dans les années 60, ce procédé a été utilisé dans d'autres domaines pour l'élaboration de catalyseurs TiO₂ et SnO₂, pour des revêtements de surfaces destinées à une application en optique, pour les dépôts en couches minces et pour l'enrobage de fibres de verre. Aujourd'hui, à partir du procédé sol-gel, il est possible de synthétiser des matériaux de différentes formes, d'une grande pureté pour des domaines d'applications variés tels que l'optique [30], l'électronique, le cosmétique, le biomédical et la catalyse. Quelques exemples peuvent être cités : des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique, des détecteurs infrarouges dans l'électronique, des revêtements antireflets dans l'automobile, des poudres composites pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou dans le biomédical et des absorbants UV incorporés dans des crèmes solaires et des lotions pour des applications cosmétiques.

1.3.4.2. Principe sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique dite de « chimie douce » à basse température, inférieure à celles des méthodes conventionnelles le plus souvent modérée, proche de l'ambiante. Ce procédé d'élaboration de matériaux permet la synthèse de verres, de céramiques, de composés hybrides organo-minéraux, de matériaux originaux et de photocatalyseurs en poudre à partir de précurseurs en solution. Généralement, le procédé sol-gel est utilisé pour élaborer des

oxydes métalliques. L'élaboration de ces matériaux à partir de cette technique correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » (suspension de particules colloïdales de 1 à 1000 nm au sein d'un liquide) vers un état colloïdal appelé « gel ». Le sol est la dispersion d'un précurseur organométallique ou d'un sel métallique dans un solvant organique (alcool : éthanol, méthanol...) [31].

Le passage du « sol » au « gel » est une succession de trois étapes de fabrication. La réaction débute par une hydrolyse (action de l'eau) conduisant à la formation de groupes M-OH (M : métal). Cette réaction est suivie d'une polycondensation permettant la formation d'un réseau covalent de liaisons M-O-M tridimensionnel (liaisons de Van Der Waals). Ces deux réactions aboutissent à la gélification, c'est-à-dire au passage du sol au gel à température ambiante, d'où le terme de « chimie douce ». Ce gel peut avoir un caractère rigide, comme le gel de silice ou un caractère élastique comme la gélatine. La viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement des matériaux de grande pureté et homogène avec des mises en forme diversifiées, à savoir des poudres, des fibres ou des couches minces. Il existe deux voies de synthèse sol-gel suivant la nature des précurseurs (organique, inorganique) et des solvants :

➤ **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures, halogénures...) dissous dans une solution aqueuse. Cette méthode peu coûteuse est rarement utilisée, car elle est difficilement contrôlable. Elle reste privilégiée pour l'obtention de matériaux céramiques

➤ **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques, d'acétates ou de carboxylates dans des solutions organiques. Cette méthode très onéreuse permet de contrôler facilement la granulométrie.

Indépendamment de la synthèse et suivant l'application, les gels doivent être séchés par la suite pour évacuer les solvants. Ce séchage peut être effectué en conditions atmosphériques ou supercritiques afin d'obtenir des xérogels ou des aérogels respectivement (*Figure 1.8*).

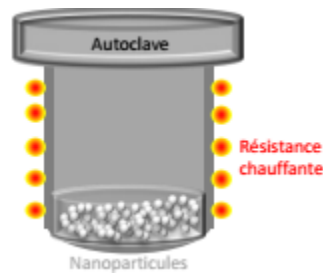


Figure 1.8 : Synthèse de nanoparticules par la méthode sol-gel [22]

1.3.4.3. Cas du ZnO

D'un intérêt majeur, le procédé sol-gel est couramment utilisé pour la synthèse de catalyseur à base de ZnO. De nombreuses recherches sont conduites sur la synthèse du ZnO afin d'obtenir des gels massifs ou des couches minces. Pour la synthèse du ZnO, un large éventail de précurseurs est utilisé tels que le nitrate de zinc, le chlorure de zinc, l'acétylacétonate de zinc et l'acétate de zinc ou les alcoxydes de zinc ou le peroxyde de zinc. Le choix entre un sel métallique et un alcoxyde est généralement défini par la nature du matériau envisagé. Plusieurs protocoles de synthèse sont rapportés pour l'élaboration de nanoparticules par voie sol-gel. Ils sont différents selon les applications visées. Omri et al. ont introduit un sol d'acétate de zinc dihydraté et de méthanol dans un autoclave à 250 °C pendant 5 heures 30 [32]. Les aérogels obtenus dans les conditions supercritiques sont recuits à quatre températures différentes pendant 2 heures. Leurs tailles nanométriques sont comprises entre 38 et 54 nm. Les températures de recuit entre 300 °C et 500 °C présentent des effets concluants sur les propriétés optiques et électriques du ZnO en vue de potentielles applications dans les dispositifs électroniques.

Rani et al. ont également préparé un sol à partir d'acétate de zinc dihydraté et de méthanol en ajoutant de l'hydroxyde de sodium. Les nanoparticules de ZnO obtenues, de tailles d'environ 14 nm, ont été utilisées pour élaborer des électrodes transparentes dans la fabrication de cellules photovoltaïques à colorant. Elles améliorent le rendement de conversion photovoltaïque de 0,45 % à 1,11 %. Djessas et al. ont étudié les nanopoudres de ZnO dopé indium synthétisées par voie sol-gel pour la réalisation d'un OTC en film mince [33]. Un aérogel nanocristallin de ZnO dopé In est préparé en dissolvant de l'acétate de zinc dihydraté dans du méthanol. À cette solution est rajouté du chlorure d'indium. Les nanoparticules sont ensuite déposées en film mince à partir d'un procédé de pulvérisation cathodique rf-magnétron

sur un substrat de silicium pour contribuer à la fabrication d'une cellule photovoltaïque. La cellule réalisée à un rendement de conversion de 6 %.

Le ZnO synthétisé par sol-gel est également utilisé dans les applications de traitement de l'eau. Hayat et al. Synthétisent le ZnO par voie sol-gel grâce à une solution de nitrate de zinc et d'alcool polyvinylique dissout dans l'eau [34]. Les poudres nanométriques de ZnO obtenues, recuites à différentes températures, montrent une augmentation de la taille des cristallites lorsque la température de recuit augmente. Cette augmentation engendre un effet négatif sur la dégradation photocatalytique du phénol sous irradiation UV. Il en ressort que le ZnO synthétisé et recuit à 500 °C présente un taux de dégradation photocatalytique de 100 % en 30 minutes alors que le ZnO commercial ne dégrade que 50 % en 60 minutes. Prabha et al. Synthétisent également des nanoparticules de ZnO par le procédé sol-gel pour photodégrader du phénol [Prabha 2014]. La synthèse de ces nanoparticules a été réalisée en mélangeant de l'acétate de zinc dihydraté, de l'éthanol et de l'acide oxalique dihydraté. Les études de dégradation photocatalytique sous rayonnement UV réalisées sur le phénol en présence de ces nanoparticules de ZnO, recuites à 500 °C, et de TiO₂, montrent que 60 et 70 minutes sont respectivement nécessaires pour une minéralisation totale.

Tous ces protocoles de synthèse sol-gel sont difficilement comparables. Notons que généralement pour la synthèse de nanoparticules de ZnO l'acétate de zinc est retenu comme précurseur ainsi que l'éthanol en tant que solvant. Cette voie polymérique est un procédé relativement simple, peu coûteux, permettant, via le contrôle des paramètres de préparation (température, concentration, nature, pH et solvant), d'obtenir des matériaux de propriétés contrôlées. Pour cette raison, le sol-gel est un procédé idoine en vue de synthétiser les nanoparticules dopées à base de ZnO [34].

1.3.4.4. Mise en forme par procédé sol-gel : Les voies de séchage

Le procédé sol-gel permet d'obtenir à basse température des matériaux de qualité, homogènes en compositions et de grande pureté. Néanmoins, les deux voies de synthèses conduisent à des mises en forme très diversifiées. À partir d'une même solution, suivant le mode de séchage du gel utilisé, le matériau final peut prendre différentes formes, à savoir des matériaux massifs (monolithes de verre ou de céramique), des poudres, des aérogels (séchage supercritique), des

fibres, des composites, des gels poreux, des membranes ou des couches minces (*Figure 1.9*). [34].

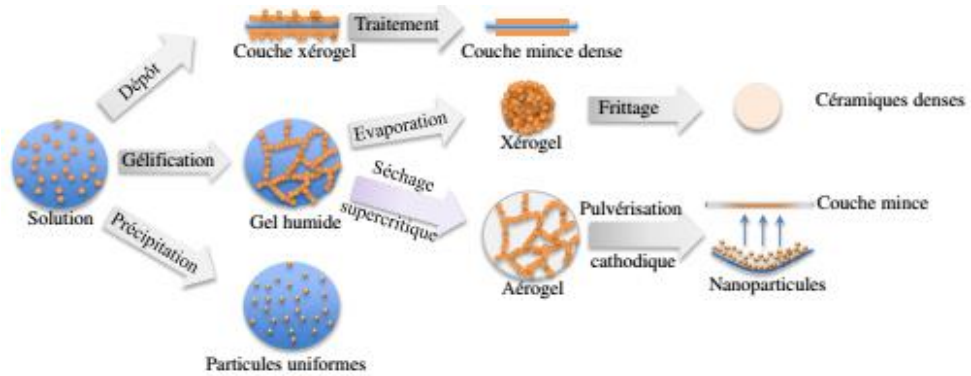


Figure 1.9 : Diversité des matériaux sol-gel et leurs mises en forme [34].

La mise en forme du gel est importante suivant l'application désirée. Le procédé de séchage nécessite que l'alcool, ou l'eau, piégé dans la structure du gel humide puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Une fois gélifié, le matériau subit le séchage des gels. Ce dernier peut entraîner un rétrécissement de volume dû aux forces capillaires dans les pores.

1.3.5. Méthodes des synthèses vertes

La synthèse des nanoparticules de ZnO est dominée par diverses méthodes physiques et chimiques qui nécessitent de haute pression et température, En général, les méthodes physiques consomment de l'énergie supplémentaire et le vide poussé obligatoire [21, 22]. Alors que les méthodes chimiques sont des méthodes de production de masse coûteuses et nuisibles [23, 24]. Ainsi, Les méthodes de synthèse chimique conduisent souvent à la présence de certaines espèces chimiques toxiques adsorbées sur la surface qui peuvent avoir des effets indésirables dans les applications médicales [25] Le besoin de biosynthèse de nanoparticules a augmenté étant donné que les processus physiques et chimiques étaient coûteux. Pour réduire les coûts, les chercheurs ont utilisé des extraits de plantes et des microorganismes pour la synthèse de nanoparticules. Les méthodes vertes encouragent les scientifiques à minimiser l'utilisation de produits chimiques toxiques et à réduire la production de déchets en effectuant des opérations en milieu aqueux. La synthèse verte est une nouvelle approche pour lutter contre la pollution en prévenant les problèmes environnementaux. La synthèse verte des nanoparticules devance

les autres méthodes car elle est simple, rentable et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables. Les matériaux à base de plantes semblent être les meilleurs candidats. Ce sont des nanoparticules de production à grande échelle et des alternatives respectueuses de l'environnement aux méthodes physiques et chimiques. Des techniques pourraient être envisagées pour la synthèse de nanoparticules de métal d'origine naturelle à l'aide de réactifs tels que des plantes (feuilles, racines, latex, graines et tiges) et des microorganismes. La synthèse verte de nanoparticules est un type d'approche ascendante dans laquelle la réaction principale est la réduction / oxydation. Les phytochimiques végétaux antioxydants ou les enzymes microbiennes sont généralement responsables de la réduction des composés métalliques dans leurs propres nanoparticules. L'agent actif primordial dans certaines de ces synthèses est les composés phénoliques. De nos jours, on s'intéresse de plus en plus à l'utilisation de précurseurs non toxiques et respectueux de l'environnement, l'abaissement de la température de réaction, l'absence de rejets de sous-produits non désirés et la pollution sont les principaux problèmes qui méritent une attention particulière dans une stratégie de synthèse verte [25]

1.4. Applications des nanoparticules de ZnO

Parmi les oxydes métalliques, l'oxyde de zinc a suscité des efforts de recherche intensifs pour ses propriétés uniques et utiles dans divers domaines d'applications (Figure 1.10.a et b). Historiquement, le ZnO a été utilisé, d'abord pour son effet piézoélectrique en tant que transducteur dans les récepteurs de radio sans fil dans les années 1920, avant de subir un essor considérable dans les années 1970 dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peinture, crèmes solaires...). Depuis les années 2000, la plus grande partie de la production mondiale de l'oxyde de zinc, synthétisé en poudre nanométrique, est utilisée dans l'industrie du caoutchouc et du pneumatique (57 % du marché) comme catalyseur dans le procédé de vulcanisation, les produits chimiques, les peintures pour sa protection contre les UV, l'agriculture, la céramique et les cellules solaires photovoltaïques en tant que fenêtre optique (oxyde transparent conducteur : OTC) [27]. Les propriétés catalytiques du ZnO suscitent aussi un grand intérêt depuis ces dernières années notamment dans le domaine de la dépollution de l'eau. Dès lors, le ZnO constitue l'un des matériaux fonctionnels les plus prometteurs en raison des progrès techniques réalisés en matière de synthèse, de ses propriétés

intrinsèques (catalytiques, optoélectroniques et électriques) et de ses diverses morphologies. Parmi ses divers domaines d'applications, seul le domaine de la photocatalyse.

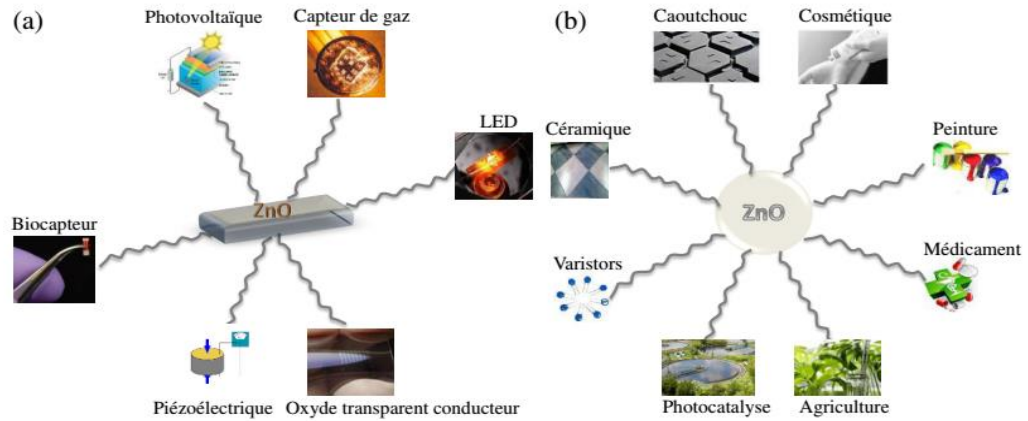


Figure 1.10 : Schématisation d'une *couche mince* (a) et d'une *nanoparticule* (b) de ZnO aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses [27]

Conclusion

Les nanoparticules hétérogènes passent inévitablement par une compréhension approfondie du principe de la photoexcitation et de la production de radicaux liée au mécanisme de fonctionnement de ce procédé. Les synthétise des nanoparticules de zinc a pour principal avantage de permettre leur disponibilité, de les manipuler en toute sécurité et d'avoir une grande capacité de transformation des métabolites lorsqu'elles peuvent contribuer à la réduction. Les nanoparticules à base d'oxyde de zinc sont de plus en plus utilisées non seulement dans la nanoélectronique et l'optique, mais également dans des domaines industriels tels que les cosmétiques, les aliments, le caoutchouc, les produits pharmaceutiques, les produits chimiques ménagers, etc.

Chapitre II :
Méthodes des
caractérisations
de ZnO

Introduction

Dans ce chapitre présenter les principes de fonctionnement des différentes techniques d'analyse mises à notre disposition. Ces dernières permettent d'effectuer les caractérisations nécessaires à la détermination des propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés. L'objectif final est de trouver une corrélation entre l'évolution de leurs propriétés structurales, morphologiques, chimiques et optiques et leurs conditions d'élaboration, mais également d'évaluer l'influence de leurs propriétés sur les performances des nanoparticules

2.1. Méthodes des caractérisations des nanoparticules

Les différentes méthodes des caractérisations physico-chimiques sont utilisées pour étudier les nanoparticules synthétisées. Les propriétés morphologiques (taille de grain, forme) sont déterminées à partir de la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et de la Microscopie Électronique en Transmission (MET). Les propriétés structurales sont étudiées à partir de la Diffraction des Rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge. Concernant les analyses optiques et les défauts structuraux existant dans ces catalyseurs, Spectrophotométrie UV-Vis-PIR sont respectivement employées.

2.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

- Principe de fonctionnement

Le DRX est une technique d'analyse permettant d'étudier des échantillons solides cristallisés telles que les nanoparticules. Cette technique est un outil essentiel d'une part pour étudier la structure cristalline des nanoparticules et d'autre part pour déterminer les paramètres et la géométrie de la maille, l'orientation des monocristaux et d'identifier les phases inconnues dans le matériau. La diffraction des rayons X a comme avantage d'être non destructive et n'exige pas de préparation spécifique pour l'échantillon.

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est constitué d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$). La production de rayons X est créée lors de l'impact d'électrons, émis par une cathode chauffée et accélérés par un champ électrique, sur une anode métallique appelée anticathode. Le faisceau de rayons X incidents émis par l'anticathode irradie un échantillon

placé au centre d'un goniomètre. Ces rayons sont ensuite diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X se déplace sur le goniomètre afin de mesurer l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ (Figure 2.1 et Figure 2.2). Les diagrammes obtenus sont des diffractogrammes représentant l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ . Cette méthode permet de déterminer à partir de tables cristallographiques ASTM (American Society for Testing Materials) ou des fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) la structure et la phase cristalline des matériaux, ainsi que la taille et l'orientation des grains. À chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme).

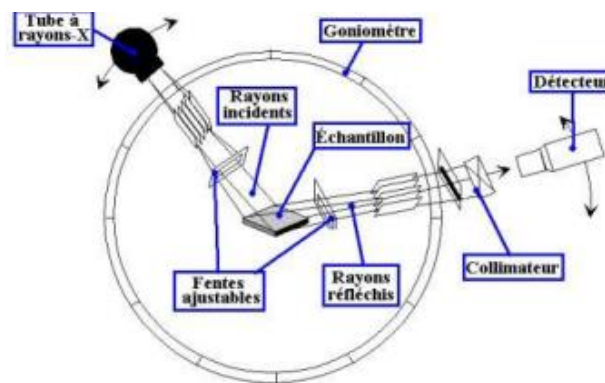


Figure 2.1 : Schéma de principe du diffractomètre aux rayons X

Lorsque le rayon X de longueur d'onde λ est envoyé sur l'échantillon avec un angle incident θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal se comportent comme des miroirs parallèles et réfléchissent l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction (Figure 2.2). L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les conditions de diffraction des plans successifs sont en phase cela implique que la loi de Bragg est respectée (Équation 2.1).

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad \text{Eq. 2.1}$$

Avec, d_{hkl} la distance interréticulaire correspondant à la distance entre deux plans d'indice de Miller hkl (Å), θ l'angle de diffraction de Bragg correspondant au demi-angle de déviation ($^{\circ}$), n l'ordre de diffraction (sans unité) et λ la longueur d'onde des rayons X (nm).

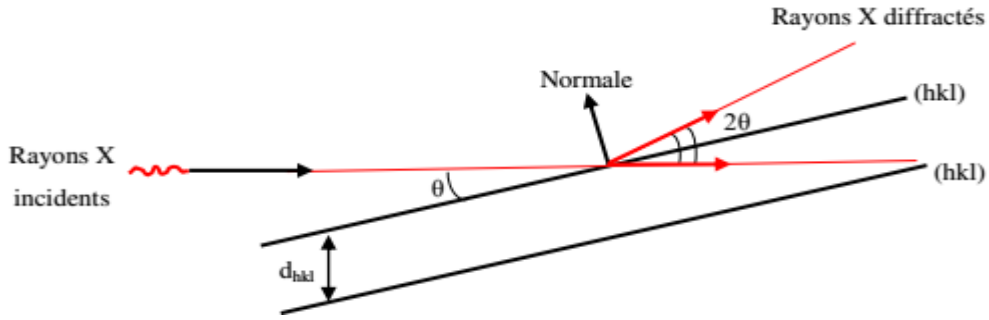


Figure 2. 2 : Principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices de Miller h, k et l du cristal

À partir de la loi de Bragg, les positions des raies permettent de déterminer les paramètres de maille a, b et c . De plus, la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres de maille est décrite par l'Équation 2.2.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad \text{Eq. 2. 2}$$

Les positions des raies et les largeurs à mi-hauteur permettent de déterminer la taille moyenne des cristallites. Cette dernière est estimée à partir de l'intensité des pics de diffraction en utilisant l'équation de Scherrer (Équation 2.3), en considérant chaque cristallite comme sphérique et isotrope.

$$G = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad \text{Eq. 2. 3}$$

Avec, G la taille moyenne des cristallites (nm), $0,9$ la constante de Scherrer lorsque la largeur à mi-hauteur est utilisée, λ la longueur d'onde des rayons X ($1,5418 \text{ \AA}$), B la largeur à mihauteur de la raie la plus intense (rad) et θ l'angle de diffraction de Bragg ($^\circ$). Trois types de diffractogrammes peuvent être obtenus selon la cristallinité du matériau. Dans le cas d'un matériau parfaitement cristallin, le diffractogramme contient des pics aigus d'intensité élevée. Cependant, pour un matériau amorphe, une bosse d'une base large apparaît [35]. Dans le cas d'un matériau semi-cristallin, le diffractogramme est une superposition de pics aigus, d'intensité i_c , et d'une bosse amorphe, d'intensité i_a (Figure 2.3)

La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence les caractéristiques cristallines des matériaux. Dans le cas de matériaux amorphes tels que les élastomères, un ordre à courte

distance (interatomique) peut être tout de même envisagé. Pour cela, l'intensité diffractée varie de façon continue avec l'angle de diffraction. Sur un spectrogramme de diffraction X (*Figure 2.3*), l'intensité des pics d'une phase est proportionnelle (variation linéaire) à la fraction volumique de cette phase [36].

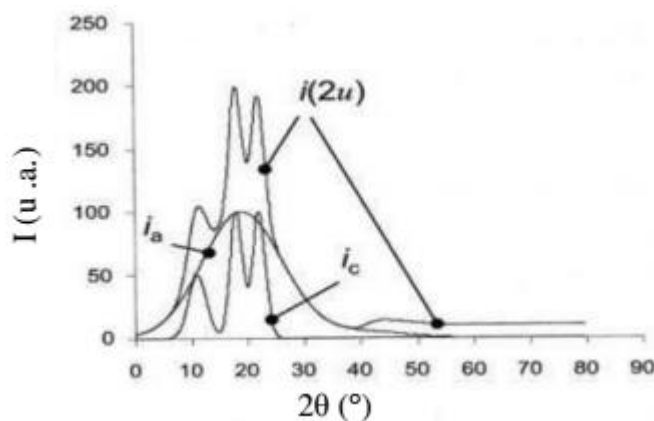


Figure 2.3 : Diffractogramme caractéristique des rayons X permettant la détermination du taux de cristallinité [36]

Le diffractogramme des rayons X standard du nanocatalyseur ZnO stœchiométrique sous forme de poudre, selon la table ASTM 36-1451, est présenté sur la *Figure 2.4*. Il servira comme diffractogramme de référence afin d'identifier les différents pics de diffraction des diffractogrammes des rayons x obtenus sur les nanocatalyseurs synthétisés par voie sol-gel de ZnO et ZnO dopé et/ou allié avec différents éléments chimiques : Li, Na, K, Ca, Mg, V, Mn, Fe, Co, Al, In, P et Ce.

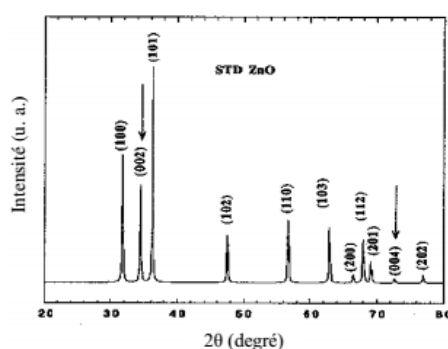


Figure 2.4 : Diffractogramme des rayons X du nanocatalyseur ZnO en poudre (ASTM 36-1451) [36]

Les nanocatalyseurs en poudre sont disposés et compressés dans un porte-échantillon. L'appareil utilisé est un diffractomètre à poudre de modèle X'pert poudres Philips (*Figure 2.5*) avec une anticathode en cuivre utilisant la raie $K\alpha_1$ de longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$. Les conditions d'analyses sont :

Balayage : de 10° à 70° (2θ)

Pas de mesure : $0,02^\circ$ (2θ)

Temps de comptage par pas : 0,5 s

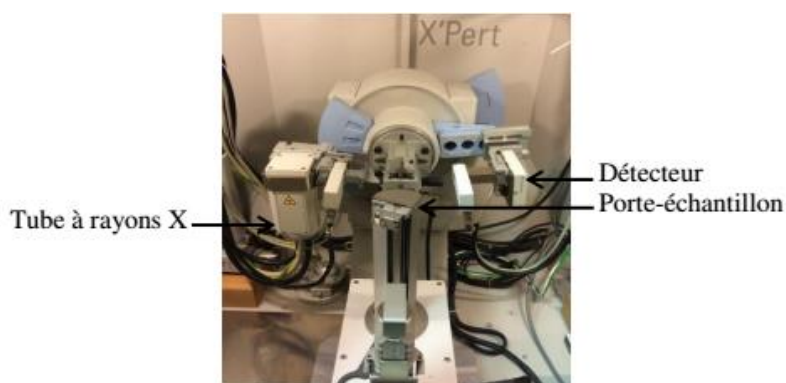


Figure 2.5 : Diffractomètre X' pert poudres Philips

2.1.2. Microscope Électronique à Balayage (MEB)

- Principe de fonctionnement

Le MEB ou SEM en anglais est un outil puissant permettant de produire des images de haute résolution et de fournir des caractéristiques morphologiques. Si ce dernier est équipé de systèmes d'analyse d'énergie, il permet également de réaliser des analyses de composition élémentaire caractérisant les éléments chimiques constituant les nanoparticules. Le principe du MEB, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, consiste à balayer la surface d'un échantillon à analyser par un faisceau d'électrons primaires issus du faisceau incident. L'électron primaire subit une succession de chocs inélastiques et élastiques qui contribuent à son ralentissement. L'ensemble des trajectoires suivies par ceux-ci s'inscrit dans une poire telle que représentée dans la *Figure 2.6.a*. Cette action générée avec la matière constituant l'échantillon est accompagnée par différentes émissions telles que les électrons

primaires rétrodiffusés, les électrons secondaires, les photons X et les électrons d'Auger. Les électrons primaires rétrodiffusés sont diffusés de manière quasi-élastique, c'est-à-dire en conservant leur énergie cinétique. Au cours de l'interaction du faisceau avec la matière, les électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron secondaire. Les électrons secondaires possèdent une énergie faible de quelques électrons-volts. Ainsi, seuls ceux situés dans la couche superficielle ressortent de la matière. L'émission d'un photon X ou d'un électron d'Auger est provoquée lors de la désexcitation de l'atome ionisé et de la relaxation énergétique d'un électron d'une couche supérieure venant occuper une couche inférieure (états moins énergétiques). Ces émissions localisées sur la *Figure 2.6.b* sont analysées par différents détecteurs situés dans la chambre afin de reproduire une image. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière [38 ; 39].

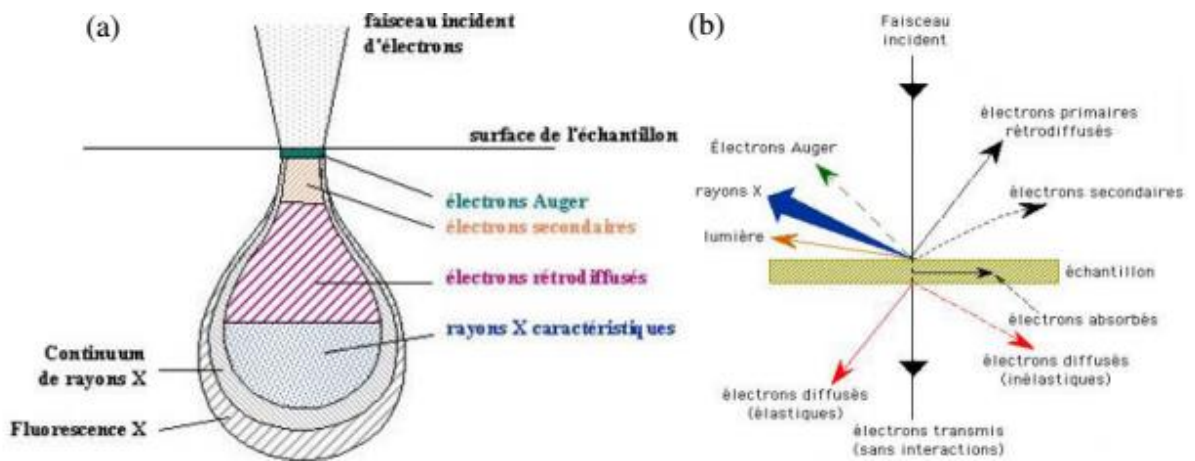


Figure 2.6 : (a) Interaction électrons-matière et phénomènes associés et (b) radiations émises lors de l'interaction d'un électron primaire avec la matière [38 ; 39].

Parmi les appareillages utilisé est un MEB à effet de champ de type SEM-FEG à cathode froide avec un agrandissement pouvant aller jusqu'à 500 000 fois et une résolution de 1,2 nm à 15 kV (*Figure 2.7*).



Figure 2.7 : Microscope électronique à balayage SEM-FEG

2.1.3. Microscopie Électronique à Transmission (MET)

- Principe de fonctionnement

Le MET ou TEM en anglais est une technique puissante de microscopie permettant d'étudier la structure fine et la composition chimique d'échantillon solide à l'échelle atomique. Elle repose également sur le principe de l'interaction électrons-matière identique à celui du MEB. Le principe du MET a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska. Par ailleurs, ce dernier reçoit le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. Son principe consiste à bombarder un échantillon suffisamment mince avec un flux focalisé d'électrons, et à l'aide de lentilles électromagnétiques, de former une image avec les électrons issus de la traversée de l'échantillon [38 ; 39].

Cette image électronique peut être convertie à partir d'un scintillateur couplé à une caméra en image optique. La résolution est due à l'utilisation d'électrons rapides avec une longueur d'onde associée de quelques centièmes d'Angström. Les dispositifs possèdent deux principaux modes d'analyse, selon le choix de la lentille électromagnétique de projection, soit le mode image, c'est-à-dire une image agrandie de l'échantillon, soit le mode diffraction électronique. Ce dernier mode d'analyse permet de remonter à la structure cristallographique de l'échantillon analysé. Ces modes d'analyses sont représentés sur la *Figure 2.8*.

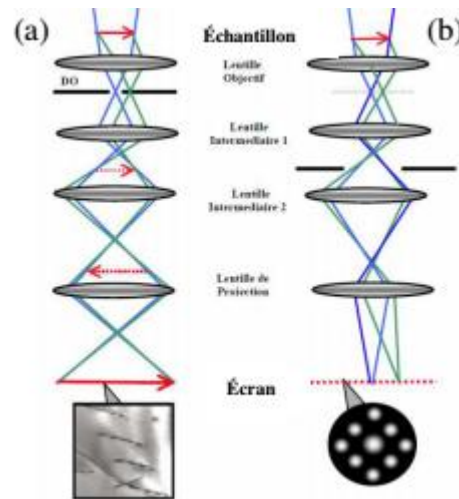


Figure 2.8 : Modes d'analyses du MET : (a) mode imagerie et (b) mode diffraction[38 ; 39].

La préparation des échantillons avant observation est une phase très importante. Elle détermine en partie la qualité des résultats obtenus. De plus, cette observation est réalisée dans une enceinte sous vide par l'intermédiaire d'électrons qui la traversent. Cela nécessite des échantillons très minces, d'épaisseur inférieure à 500 nm, afin de remplir les conditions de transparence électronique, mais également de recouvrir ces derniers d'une couche métallique très fine afin d'éviter le phénomène de charge électrique dans le cas où le matériau n'est pas conducteur. Le microscope électronique à transmission produit des électrons par effet Joule à partir d'un filament en tungstène ou d'un cristal d'hexaborure de lanthane (cathode). Afin d'accélérer ses électrons, des tensions électriques comprises entre 100 kV et 200 kV suivant l'appareil, sont appliquées. Puis une combinaison de lentilles, comme le montre la Figure 2.8, permet de mettre en forme le faisceau électronique incident ainsi que l'agrandissement de l'image ou de la diffraction obtenue de l'échantillon analysé.

L'imager des nanoparticules par un microscope électronique à transmission de haute résolution de type MET JEOL 1200 EX II la Figure 2.9.



Figure 2.9 : Microscope électronique à transmission MET JEOL 1200 EX II

2.1.4. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme pour toutes les techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par couplage vibronique associé. Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent. Les molécules diatomiques n'ont qu'une seule liaison, qui peut être étirée. Les molécules les plus complexes ont beaucoup de liaisons, et les vibrations peuvent être conjuguées, ce qui conduit à des absorptions infrarouge à des fréquences caractéristique qui peuvent être liées à des groupes chimiques. Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbé à chaque longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier afin de mesurer toutes les mesures d'onde simultanément. On peut alors produire le spectre en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'onde d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon. Cette technique fonctionne quasiment exclusivement sur les

échantillons présentant des liaisons covalentes. Des spectres simples sont obtenus à partir d'échantillons avec peu de liaisons actives dans l'infrarouge et avec de hauts degrés de pureté. Les structures moléculaires plus complexes conduisent à plus de bandes d'absorption et donc à des spectres plus complexes. Cette technique a cependant été utilisée pour la caractérisation de mélanges très complexes représentés sur la *Figure 2.10*. [24].

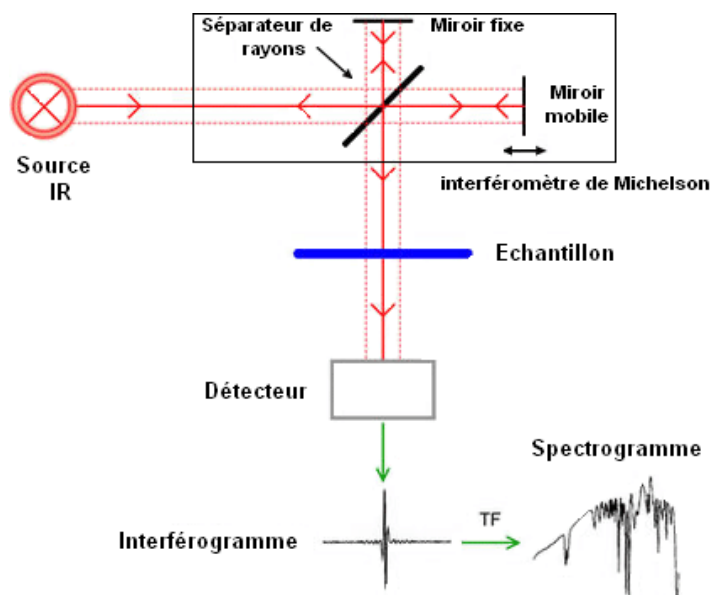


Figure 2.10 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [24].

- Principe de fonctionnement

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, la théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions. L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2.5\mu\text{m} < \lambda < 50\mu\text{m}$) [25]. Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champs coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction crée

engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons. Les fréquences de vibration des nanoparticules présente par une spectroscopie infrarouge IR la Figure 2.11.



Figure 2.11 : La spectroscopie infrarouge IR

2.1.5. Spectrophotométrie UV-Vis-PIR

- Principe de fonctionnement

La spectrophotométrie consiste en l'analyse détaillée de spectres optique de corps (solide, liquide ou gazeux) dans une gamme de longueurs d'onde allant des UV (300 à 400 nm) jusqu'au domaine du visible (400 à 800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent également le domaine du proche infrarouge (≤ 3300 nm). Cette analyse permet de déterminer diverses propriétés macroscopiques et/ou microscopiques telles que le coefficient d'absorption, le coefficient de réflexion/transmission, l'énergie de transition (énergie de gap optique d'un semi-conducteur), l'indice de réfraction optique, les spectres de rotation-vibration moléculaire et l'épaisseur d'une couche mince sans les endommager. Ces spectres peuvent être obtenus à partir de différentes sources d'excitation : lampe, laser, courant électrique ou rayonnement synchrotron. Dans cette étude, les propriétés optiques mesurées sont la réflectivité totale (R) en vue de déduire l'énergie de gap optique des nanocatalyseurs à base de ZnO. Les réflectivités sont mesurées à partir du spectrophotomètre représenté sur la *Figure 2.12* muni d'une sphère intégrante prenant en compte la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un matériau solide. Pour cela, un faisceau de photons traverse

l'échantillon et/ou la référence avec une plage de longueur d'onde préalablement sélectionnée. Ensuite, un détecteur permet de mesurer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission. Ce principe est schématisé sur la *Figure 2.12*.

Les valeurs de réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du matériau par la méthode de Kubelka-Munk à partir de l'Équation 2.4 [40].

$$\alpha_{abs} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Avec, α_{abs} le coefficient d'absorption (cm⁻¹) et R la réflectivité du matériau (%). Dans les semi-conducteurs à gap direct tels que ceux étudiés (ZnO dopé et/ou allié avec différents éléments), le coefficient d'absorption α_{abs} s'exprime en fonction de l'énergie de gap optique (E_g) en utilisant la loi de Tauc décrite par l'Équation 2.5 [41].

$$(\alpha_{abs} \, hv)^n = C_{Tauc} (hv - E_g) \quad \text{Eq. 2.5}$$

Avec, hv l'énergie des photons incidents, C_{Tauc} la constante spécifique du matériau (sans unité), E_g l'énergie de gap optique (eV) et n l'exposant dépendant du type de transition (sans unité). Pour les transitions directes, $n = 2$. Cette valeur est utilisée dans cette étude pour l'oxyde de zinc. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha_{abs} \, hv)^n$ en fonction de l'énergie, au point où l'absorption est nulle $(\alpha_{abs} \, hv)^n = 0$ permet de déterminer directement la valeur de l'énergie de gap optique [42].

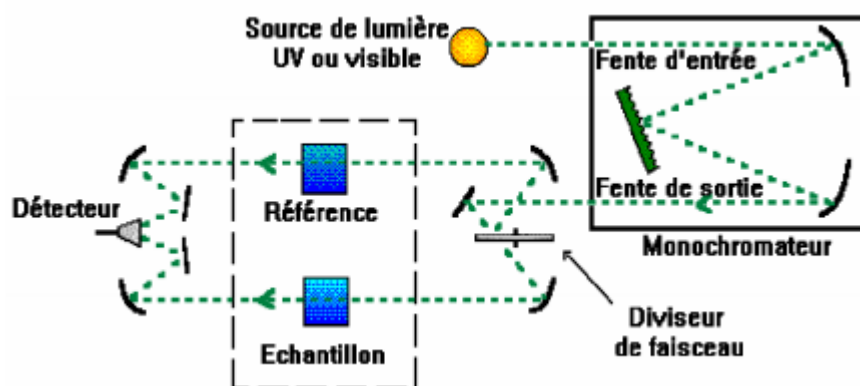


Figure 2.12 : Schéma de principe du spectrophotomètre à double faisceau [40].

Les mesures de réflectance et d'absorbance obtenues sur les nanocatalyseurs à partir du spectrophotomètre permettent de calculer leurs énergies de gap optique. Les spectres de réflectance et d'absorbance pour des longueurs d'onde comprise entre 200 et 3000 nm ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-PIR de type VARIAN Cary 5000 à double faisceau équipé d'une sphère intégrante (*Figure 2.13*).



Figure 2.13 : Spectrophotomètre VARIAN Cary 5000

Conclusion

La description des méthodes d'analyses permettant de définir les caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules de ZnO et les clefs susceptibles de jouer un rôle lors des processus de photodégradation des catalyseurs impliqués.

Les principes théoriques associés aux différentes techniques de caractérisation ont été détaillés pour étudier les catalyseurs à base de ZnO. L'ensemble de ces techniques permet de déterminer les propriétés morphologiques, structurales, chimiques, optiques et optoélectroniques des catalyseurs. Ainsi, le microscope électronique à balayage et le microscope électronique en transmission permettent d'identifier la morphologie et la taille des grains. La spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie permet de définir les compositions chimiques des éléments constituant les catalyseurs synthétisés. La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman mettent en évidence la structure et les phases cristallines des nanoparticules, les paramètres et la géométrie des mailles ainsi que l'orientation des monocristaux. Le spectrophotomètre permet de déterminer divers paramètres optiques, mais plus particulièrement l'énergie de gap optique des catalyseurs étudiés. Pour compléter ces analyses, les défauts structuraux sont déterminés à l'aide des mesures de résonance paramagnétique électronique. Le couplage de toutes ces techniques d'analyses permet de mettre en évidence la pureté des catalyseurs et de définir leurs principaux pièges ou sites de recombinaison

Chapitre III : Les applications photocatalytique de ZnO

Introduction

Les photocatalyseurs se caractérisent par l'absorption d'énergie lumineuse supérieure ou égale à bande passante interdite (énergie de l'écart optique) pour l'excitation des électrons de la bande parité avec la bande de conduction. Ce mécanisme est utilisé pour de multiples applications telles que comme photocellules, stimulation chimique, traitement de surface et désinfectant. Il existe une variété de photocatalyseurs, solubles ou insolubles dans le milieu.

La réaction peut être adaptée à la photocatalyse hétérogène. Le choix du photocatalyseur dépend de sa non-toxicité, de sa stabilité et surtout de son domaine d'absorption spectrale, c'est-à-dire correspondant aux photons disponibles pour la photoexcitation et donc du potentiel de photocatalyse. Le choix du photocatalyseur résulte donc de la gamme de longueurs d'onde capable d'initier ce processus. De nombreux semi-conducteurs tels que ZnO, TiO₂, CdS et ZnS ont des lacunes optiques. Divers, ont été les plus étudiés pour les applications photocatalytiques. Cependant, très peu disponible à des fins de décontamination en raison de son instabilité chimique (ZnS) et toxicité au niveau de rejet des ions toxiques (CdS). Notez que la plupart de ces stimuli ne sont sensibles qu'à la lumière ultraviolette ou proche du visible.

Cette gamme spectrale ne représente que 5 à 7% du flux solaire total reçu à la surface de la Terre, soit la densité de flux maximale disponible pour le procédé catalytique de 50 W/m². Parmi ces semi-conducteurs, le dioxyde de titane est actuellement le plus utilisé en photocatalyse en raison de sa grande efficacité quantitative dans le domaine UV, de ses propriétés cristallines et de surface, de sa non-toxicité, de son abondance, mais aussi de son faible coût de production. D'autre part, l'énergie de la bande interdite du TiO₂, sous sa forme prédominante d'anatase, ne peut être activée que par des photons d'énergie supérieure à 3,2 eV correspondant à une longueur d'onde de 388 nm. Cet inconvénient, qui limite le domaine spectral d'absorption des UV, pose un problème majeur pour l'utilisation du rayonnement solaire dans les applications photocatalytiques. L'utilisation du rayonnement visible offre des gains significatifs d'efficacité catalytique en supposant une utilisation efficace des photons. Des études de photodégradation solaire réalisées sur la molécule cible en présence d'un catalyseur TiO₂ commercial ont montré que 50 min sont nécessaires pour la minéralisation totale du pyriméthane par photocatalyse à une concentration initiale de 20 mg L⁻¹, alors qu'avec un catalyseur ZnO seul 20 min sont nécessaires pour dissiper 50 % de la concentration initiale de pyriméthane [44].

En plus de la gamme spectrale inadaptée, il existe un taux de recombinaison de charge élevé Photogénérée par TiO₂ impliquant également un rendement d'ordre relativement faible De 0,2 % à 3 % [45]. En raison des résultats décisifs dans le domaine de l'énergie solaire à l'échelle du laboratoire, le ZnO, jusqu'à présent, n'a cessé de susciter l'intérêt des industriels en raison de ses propriétés remarquables. Cependant, il est encore moins étudié dans la littérature que le catalyseur TiO₂ [46].

3.1 Photocatalyseur

Dans la plupart des cas, le catalyseur est un matériau semi-conducteur qui accélère la vitesse d'une réaction chimique est généralement utilisé pour le traitement de l'eau et l'épuration de l'air. Il est également utilisé dans la décoloration des résidus aqueux (industries textiles), la désodorisation et le revêtement de surfaces autonettoyantes (verre, métal, béton) et trouve d'autres applications dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. Le photocatalyseur est basé sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe comprend trois étapes [47]. Production de binômes électroniques / offres d'emploi. Lorsque le photocatalyseur est exposé à un rayonnement photonique d'énergie au moins égale à la bande interdite, l'électron peut se déplacer de la bande de valence vers une orbitale vacante dans la bande de conduction. Ensuite, un trou est créé dans la bande de valence et un électron est libéré dans la bande de conduction.

Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des paires d'électrons vacants est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que le photocatalyseur soit efficace, il faut éviter la recombinaison. Ceci est rendu possible en déplaçant les charges libres et en les verrouillant à des niveaux d'énergie moyens pour les purifier.

Le photocatalyseur est au cœur du procédé. De nombreux semi-conducteurs ont une bande interdite suffisante pour permettre le photocatalyseur, par exemple TiO₂, ZnO.

3.2 Photocatalyseur ZnO

Ces dernières années l'oxyde de zinc (ZnO) et ses dérivés ont de nombreux domaines d'application ce matériau a été étudié comme photocatalyseur hétérogène en raison de sa faible son coût, sa bonne stabilité et sa différence de puissance est de 3,37 eV. Le ZnO a montré une très bonne efficacité photocatalytique dans plusieurs études, voire supérieure à celle du TiO₂ pour la décomposition de certains polluants [48]. Cependant, le ZnO présente certains inconvénients. En raison du grand écart, les électrons de BV à BC ne peuvent être excités que par un rayonnement ultraviolet. De plus, la recombinaison de charge photo-induite (trou électronique) est très rapide [49], ce qui ralentit le processus de photocatalyse. Les chercheurs ont donc essayé divers moyens pour améliorer l'efficacité de la photocatalyse. Wang et al. [50] ont étudié l'effet des lacunes d'oxygène dans la structure cristalline du ZnO sur l'activité photocatalytique. Ces lacunes d'oxygène, générées lors de la synthèse de l'oxyde de zinc, Ils permettent de réduire l'écart dans le semi-conducteur et ainsi de l'activer lors d'une irradiation visible. Alors que le ZnO vacant ne décompose que 40 % du 2,4-dichlorophénol,

Un composé contenant des vides qui décompose environ 85 % de la même molécule. Dans un autre article, Wang et al. [51] ont également démontré l'effet de la morphologie de l'oxyde de zinc sur l'activité photocatalytique. Ces auteurs ont notamment montré que la forme "fleur" présentait une efficacité photocatalytique supérieure pour la décomposition du bleu de méthylène. [52] a montré que le dopage à l'azote peut étendre la plage d'activité du ZnO dans le visible, augmentant ainsi l'efficacité photocatalytique de la décomposition du formaldéhyde sous rayonnement visible. Chang et al. [53] Synthèse de nanofibres semi-conductrices NiO de type p/ZnO de type n via la méthode d'électrofilage suivie d'une calcination. Ce matériau permet une dégradation optimale de la Rhodamine B par rapport à TiO₂, ZnO ou NiO grâce à une meilleure séparation des charges photo-induites. Mo et al. [54] Synthèse de composites ZnO/nanofibres de carbone. Ils ont montré qu'avec le ratio ZnO/nanofibres de carbone de 8/1, la cinétique de décomposition de la Rhodamine B était significativement améliorée par rapport au ZnO sous irradiation UV. Ce phénomène trouve encore son origine dans la capacité des nanofibres de carbone à accepter les électrons et ainsi permettre une meilleure séparation des charges.

Chang et al. [55] Synthèse d'un nanomatériau ZnO-SnO₂ par cette méthode précipitation commune. Ils ont montré une amélioration de la séparation de charge induite par l'image, Cela permet une bonne hydrolyse du colorant méthyl orange par rapport au ZnO ou au TiO₂.

Ces quelques exemples montrent que les chercheurs tentent depuis des années d'améliorer l'activité photocatalytique du ZnO par divers moyens comme le dopage ou la préforme d'hétérogénéité.

3.3 Divers domaines d'application des photocatalyseurs d'oxyde de zinc

3.3.1 Application photocatalytique à la dégradation environnementale

Les principales applications commerciales ou industrielles pour la dépollution des environnements par la dégradation photocatalytique des polluants organiques persistants sont des produits chimiques à base de carbone qui résistent à la dégradation de l'environnement et peuvent ne pas être complètement éliminés par les processus de traitement. Sa persistance peut contribuer à des effets néfastes sur la santé de la faune et des humains. Ainsi, la photocatalyse solaire a reçu une attention croissante en raison de son grand potentiel en tant que processus vert et respectueux de l'environnement pour éliminer les polluants organiques persistants afin d'augmenter la sécurité de l'eau propre. Dans ce contexte, les nanostructures de ZnO se sont révélées être un candidat de choix pour l'utilisation de photocatalyseurs dans la photolyse car elles sont peu coûteuses, non toxiques et plus efficaces pour absorber une grande partie du spectre solaire par rapport au TiO₂. Plusieurs aspects doivent être pris en compte pour un développement ultérieur. L'objectif est d'étudier les mécanismes de photodégradation des polluants organiques persistants et les avancées récentes dans les méthodes de synthèse d'oxyde de zinc à l'échelle nanométrique, y compris les techniques de dopage, la liaison hétérogène et la modification, ainsi que les améliorations de l'oxyde de zinc en tant que photocatalyseur. Le deuxième objectif est d'évaluer les systèmes d'immobilisation et de suspension des photocatalyseurs tout en étudiant leurs enjeux et leurs perspectives d'avenir. [56]

3.3.2 Application photocatalyse environnementale par les hétérojonctions à base de ZnO

En tant qu'alternative aux photocatalyseurs TiO₂, le ZnO a un grand potentiel pour les applications photocatalytiques dans les traitements environnementaux, tels que la dégradation des eaux usées, la désinfection de l'eau potable et l'épuration de l'air. Cependant, les rendements obtenus avec ZnO jusqu'à présent sont loin de ceux attendus pour la commercialisation, en raison de la recombinaison rapide des charges, de la photo corrosion, ainsi que de la mauvaise utilisation de l'énergie solaire. Heureusement, ces dernières années, un grand nombre de percées dans les performances photocatalytiques (y compris l'activité et la stabilité) du ZnO nanostructure ont été réalisées en formant des jonctions hétérogènes avec des nanoparticules métalliques, des nanostructures de carbone et d'autres semi-conducteurs. Dans la plupart des cas, l'amélioration des performances des photocatalyseurs est attribuée à une meilleure séparation des charges aux interfaces entre le ZnO et les autres composants. Parfois, une configuration hybride est également en faveur de la collecte de la lumière visible. Cette revue résume les avancées récentes dans les domaines de la photocatalyse environnementale par les hétérojonctions à base de ZnO, et met particulièrement l'accent sur leur capacité à dégrader les polluants organiques ou les substances nocives dans l'eau [57].

L'objectif est de révéler le mécanisme sous-jacent à l'amélioration des performances photocatalytiques en créant des liaisons hétérogènes et d'étendre le potentiel des catalyseurs hétérogènes ZnO pour les orientations futures et les applications pratiques de grande envergure dans les domaines liés à l'environnement.

3.3.3 La dégradation photocatalytique des polluants organiques et les applications antibactériennes

La photolyse est un moyen efficace d'atténuer la pollution de l'environnement causée par les polluants organiques. Les recherches sur les applications de la photolyse et les propriétés antibactériennes des nanomatériaux d'oxyde de zinc (ZnO) ont été passées en revue. La photoréponse à la lumière visible de ZnO a été étendue à l'aide de diverses stratégies, telles que l'amélioration de l'activité photocatalytique de ZnO en modulant ses propriétés électroniques et

optiques, l'activation d'atomes métalliques/non métalliques, le dépôt de métaux nobles, la construction d'hétérojonctions et le couplage de matériaux carbone, car la large bande interdite du ZnO est susceptible de limiter ses applications en photocatalyse. Bien que les nanomatériaux ZnO soient couramment utilisés pour des applications antibactériennes, notre compréhension des mécanismes de toxicité du ZnO est limitée. Certains des principaux mécanismes de la toxicité de ce composé comprennent la génération d'espèces réactives de l'oxygène, la libération de Zn^{2+} , la perturbation de la membrane et l'absorption de nanoparticules dans les cellules. Certaines des principales façons d'améliorer les activités antibactériennes sont le revêtement avec des agents antimicrobiens inorganiques ou organiques, l'activation du ZnO et le réglage de la taille, des propriétés morphologiques et de la concentration des nanomatériaux ZnO. Ces idées passent en revue les progrès actuels de la recherche sur les nanomatériaux à base de ZnO en cours de développement pour la photocatalyse de la dégradation des polluants organiques et les applications antibactériennes. [58]

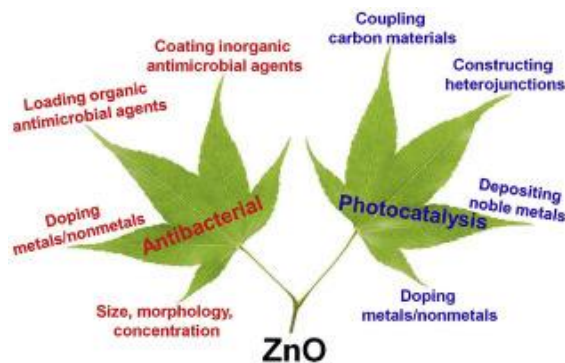


Figure 3.1 : les propriétés antibactériennes du ZnO [58]

3.3.4 Application photocatalyse des couches minces aux nanostructures

Les propriétés photocatalytiques du ZnO sont synthétisées sous plusieurs formes des couches minces de ZnO déposées par dépôt de couche atomique (ALD), nanofibres de ZnO synthétisées par électrospinnig et nanobâtonnets de ZnO produits par de dépôt en bain chimique sur des couches minces de ZnO développées. Le bleu de méthylène a été utilisé comme contaminant colorant représentatif pour évaluer l'activité photocatalytique des

échantillons [58,59]. Tous les matériaux nanostructures ont montré une activité photocatalytique améliorée par rapport aux couches minces. Il a été constaté que les nanobâtonnets de ZnO déposés sur un film mince de 3 nm présentaient la meilleure activité photocatalytique. Selon les résultats discutés par les chercheurs, il a ouvert la voie à l'application du ZnO en photocatalyse

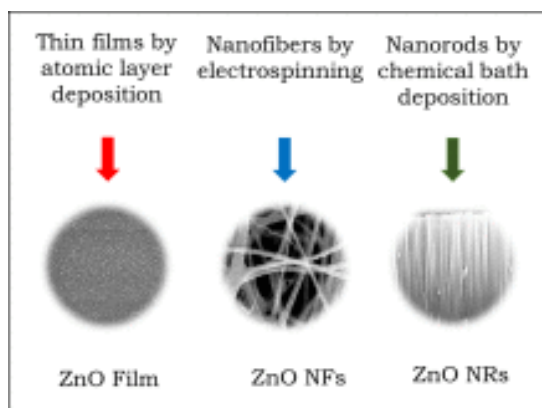


Figure 3.2 : les dispositions de ZnO en couche minces aux nanostructures [58]

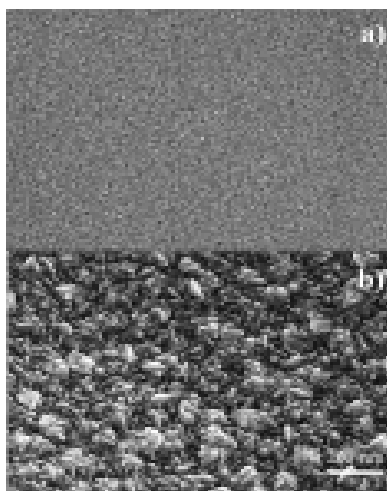


Figure 3.3 : la forme de ZnO en film couche minces par SEM [59]

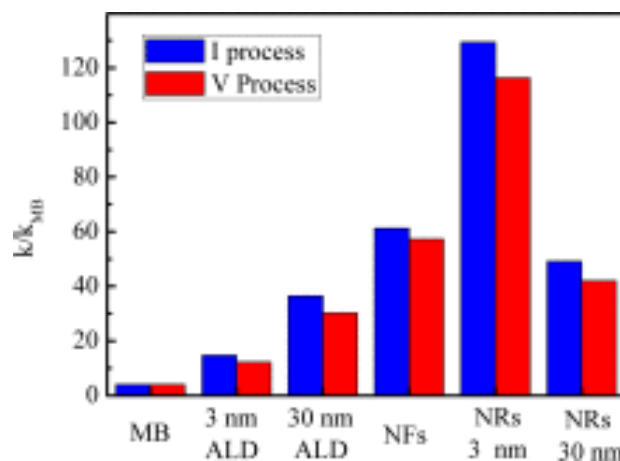


Figure 3.4 : le dépôt couches minces de ZnO développées par ALD [59]

3.3.5 Dégradation photocatalytique de produits pharmaceutiques

3.3.5.1 Dégradation photocatalytique à haute efficacité de médicaments commerciaux pour les perspectives de traitement des eaux usées pharmaceutiques :

D'après l'étude de cas des matériaux nanocomposites Ag/gC3N4/ZnO l'élimination des médicaments pharmaceutiques des eaux usées par le processus d'oxydation catalytique est une approche attrayante et une solution respectueuse de l'environnement.

La vision a d'évaluer le potentiel d'application pratique des nanorods Ag/gC3N4/ZnO vers le traitement des eaux usées de l'industrie pharmaceutique. Les catalyseurs sont fabriqués selon des stratégies simples et respectueuses de l'environnement. Plus précisément, la structure hétérogène des nanobâtonnets gC3N4/ZnO a été construite par une méthode d'auto-assemblage simple, puis les nanoparticules d'Ag ont été décorées sur les nanobâtonnets gC3N4/ZnO par photoextraction de la voie. Les résultats ont montré que trois médicaments commerciaux (paracétamol, amoxicilline et céphalexine) à forte concentration (40 mg L⁻¹) étaient significativement dégradés en présence de nanobâtonnets Ag/gC 3N4/ZnO à faible dose (0,08 g L⁻¹). Les nanobâtonnets photocatalyseurs Ag/gC 3 N 4 / ZnO ont des performances de décomposition du paracétamol 3,8, 1,8, 1,3 fois supérieures à celles des nanobâtonnets gC 3 N 4 gC 3 N 4, ZnO et des nanobâtonnets gC 3 N 4 / ZnO. De plus, Ag/gC 3N4/ZnO à une excellente réutilisabilité et stabilité chimique qui a atteint une efficacité de décomposition du

paracétamol de 78 % et la structure chimique du photocatalyseur est restée après cinq cycles. De plus, l'explication du mécanisme photocatalytique et la comparaison de la capacité de dégradation des médicaments catalytiques sont discutées dans cette étude [60].

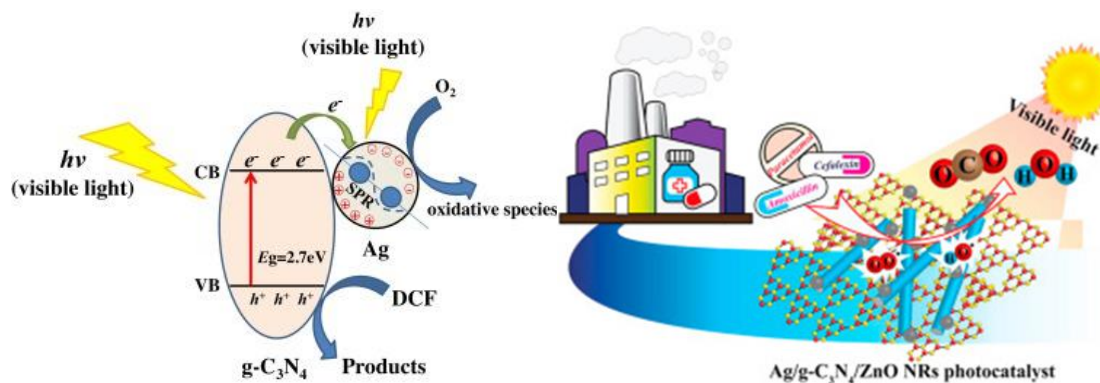


Figure 3.5 : Composites gC 3 N 4 modifiés par Ag avec une activité photocatalytique en lumière visible [60]

3.3.5.2 Dégradation photocatalytique de produits pharmaceutiques sélectionnés à l'aide de nanoparticules d'oxyde de zinc fabriquées vertes

La photocatalyse hétérogène est l'une des méthodes alternatives courantes de traitement des eaux usées. Il utilise un matériau semi-conducteur comme catalyseur et un oxyde métallique comme les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs), qui est devenu le catalyseur le plus utilisé. Dans cette étude, une série de NP ZnO bio-ingénierie a été synthétisée par la méthode de précipitation avec du pullulane comme biomatériau. La quantité de sel de zinc a été variée en présence de pullulane pour étudier son effet sur les NP ZnO générées. Les résultats ont montré que sans pullulane, la taille moyenne des particules de ZnO NP obtenues était de 110,86 nm. Avec 0,84 M de sel de zinc dans 50 g/L de pullulane, la taille moyenne des particules de NP ZnO a été significativement réduite à 58,13 nm. La surface de toutes les NP ZnO synthétisées varie de 14,84 à 19,99 m² g⁻¹. Les activités photocatalytiques de toutes les NP ZnO synthétisées ont été évaluées par photolyse de deux médicaments, l'amoxicilline (AMX) et le paracétamol (PCT). En comparant la photolyse des médicaments avec tous les NP ZnO synthétisés, les NP ZnO produits avec 0,67 M de sel de zinc dans 50 g/L de polyolant ont montré l'hydrolyse la plus élevée de 85,7 % et 96,8 % pour AMX et PCT, respectivement. Les meilleures conditions de photolyse du médicament étaient une concentration de médicament de 30 ppm, pH 9 (pour AMX) et pH 5 (pour PCT) et une dose de catalyseur de 50 mg. Sur la base

de ces résultats, les NP biogéniques de ZnO ont un fort potentiel d'utilisation dans le traitement des eaux usées pharmaceutiques [61].

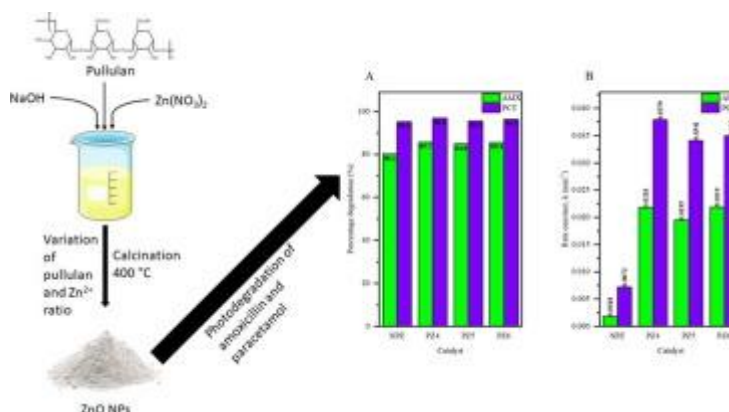


Figure 3.6 : fabrication de NP biogéniques de ZnO par la méthode de précipitation avec du pullulane [61].

La photocatalyse suscite un intérêt croissant en raison de ses nombreuses applications. Les oxydes métalliques sont considérés comme le meilleur photocatalyseur en raison de ses propriétés remarquables, économiques et persistantes. Lorsque les oxydes métalliques sont exposés à la lumière, il y a une excitation d'électrons et la formation de trous dans la bande de valence, d'où le mécanisme des radicaux libres. Plusieurs oxydes métalliques peuvent agir comme photocatalyseur, mais l'oxyde de zinc a été le plus généralement concentré en raison de sa capacité à décomposer les polluants en molécules plus simples et même à accomplir une dégradation totale. Les nanoparticules d'oxyde de zinc ont une grande bande interdite qui est de 3,37 eV et une énergie de liaison d'excitation de 60 meV, ce qui attire l'attention dans la recherche. La dégradation photocatalytique de l'oxyde de zinc a été mise en évidence. Les nanoparticules de ZnO ont été étudiées en tant que photocatalyseurs pouvant être appliqués à la dégradation des colorants, des médicaments et d'autres polluants. Une étude comparative de l'efficacité de la dégradation de différents colorants et médicaments a été présentée ici. L'efficacité de dégradation maximale des colorants est de 100 % et celle des médicaments est de 98 % [61].

Conclusion :

Le photocatalyseur ZnO a des multiples applications telles que les cellules photovoltaïques, la catalyse chimique, dégradation photocatalytique de produits pharmaceutiques, des applications antibactériennes, couches minces le traitement de surface et de désinfectant et la pollution environnementale. Il existe une grande variété de photocatalyseurs solubles ou non dans un milieu réactionnel, qui pouvant être adaptés à la photocatalyse hétérogène. Le choix d'un photocatalyseur dépend de sa non-toxicité et leur domaine d'application, de sa stabilité et surtout de sa gamme spectrale d'absorption, c'est-à-dire celle correspondant aux photons disponibles pour la photoexcitation, donc potentiellement pour le processus photocatalytique. Le choix du photocatalyseur résulte donc du domaine de longueur d'onde capable d'initier ce processus.

Conclusion générale

Ce travail porte sur la Synthèse des nanoparticules à base d'oxyde zinc ZnO, est d'étude bibliographique de les méthodes de préparation des nanoparticules de ZnO, sa préparation physique et chimique, Les différentes méthodes des caractérisations physico-chimiques sont utilisées pour étudier les nanoparticules synthétisées pour des applications photocatalyse. Les propriétés morphologiques (taille de grain, forme) sont déterminées à partir de MEB, MET, DRX, UV.... Etc., sons utilisations comme photocatalyseur dans plusieurs domaines, tel que la dégradation photocatalytique de produits pharmaceutiques, les applications antibactériennes, les traitements des couches minces, les désinfectants environnementaux et pollution environnementale d'eau etc...

Selon les résultats discutés expérimentalement, nous rapportons que le photocatalyseur ZnO est non toxique, stable et surtout sa plage d'absorption spectrale dans leurs domaines d'application, peu coûteux et très efficace par rapport aux autres photocatalyseurs

References bibliographies

- [*]-<https://www.futura-sciences.com/tech/definitions/technologie-nanoparticule-6478/>
- [1]-ILZSG, International Lead and Zinc Statistics, (2015).
- [2]-Ralph W., G W., The structure of crystals, *J. Struct. Chem.*, 1, (1963), 111.
- [3]-Kumari R., Sahai A., Goswami N., Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 25, (2015), 300–309.
- [4]-Preston A.R.H., Ruck B.J., Piper L.F.J., Demasi A., Smith K.E., Schleife A., Fuchs F., Bechstedt F., Chai J., Durbin S.M., Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 78, (2008), 3–6.
- [5]-Özgür., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Do an S., Avrutin V., Cho S.J., Morko H., A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.*, 98, (2005), 1–103.
- [6]-Tang Z.K., Wong G.K.L., Yu P., Kawasaki M., Ohtomo A., Koinuma H., Segawa Y., Roomtemperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 72, (1998), 3270.
- [7]-Mortezaali A., Moradi R., The correlation between the substrate temperature and morphological ZnO nanostructures for H₂S gas sensors, *Sensors Actuators, A Phys.*, 206, (2014), 30–34.
- [8]-Navarro S., Fenoll J., Vela N., Ruiz E., Navarro G., Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight, *J. Hazard. Mater.*, 172, (2009), 1303–1310.
- [9]-Banerjee S., Pillai S.C., Falaras P., O’Shea K.E., Byrne J.A., Dionysiou D.D., New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, (2014), 2543–2554.
- [10]-Jackson S.D., Rao C.N.R., Müller A., *Metal Oxide Catalysis*, Wiley-VCH , Weinheim, (2009).
- [11]-Hu H., Deng C., Sun M., Zhang K., Yang M., Solvothermal preparation and characterization of sheet-like CuInSe₂ with hierarchically mesoporous structures, *Mater. Lett.*, 65, (2011), 617–620.
- [12]-Benhebal H., Chaib M., Malengreaux C., Lambert S.D., Leonard A., Crine M., Heinrichs B., Visible-light photo-activity of alkali metal doped ZnO, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 45, (2014), 249–253.
- [13]-Cho S., Jang J.W., Lee J.S., Lee K.H., Carbon-doped ZnO nanostructures synthesized using vitamin C for visible light photocatalysis, *J. CrystEngComm*, 12, (2010), 3929.
- [14]-Mohapatra D.P., Brar S.K., Dagherir R., Tyagi R.D., Picard P., Surampalli R.Y., Drogui P., Photocatalytic degradation of carbamazepine in wastewater by using a new class of

- whey-stabilized nanocrystalline TiO₂ and ZnO, *Sci. Total Environ.*, 485-486, (2014), 263–269.
- [15]-Daneshvar N., Aber S., Seyed Dorraji M.S., Khataee A.R., Rasoulifard M.H., Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light, *Sep. Purif. Technol.*, 58, (2007), 91–98. Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 77, (2003), 65–82.
- [16]-Pardeshi S.K., Patil A.B., A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy, *Sol. Energy*, 82, (2008), 700–705.
- [17]-Dindar B., Içli S., Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 140, (2001), 263–268.
- [18]-Ouzouit K., Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite, Thèse de doctorat, Université Sud Toulon Var, (2008).
- [19]-Gautron E., Buffière M., Harel S., Assmann L., Arzel L., Brohan L., Kessler J., Barreau N., Microstructural characterization of chemical bath deposited and sputtered Zn(O,S) buffer layers, *Thin Solid Films*, 535, (2013), 175–179.
- [20]-Saravanan R., Gupta V.K., Narayanan V., Stephen A., Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods, *J. Mol. Liq.*, 181, (2013), 133–141. Savale P.A., Physical Vapor Deposition (PVD) Methods for Synthesis of Thin Films μ A Comparative Study, *J. Arch. Appl. Sci. Res.*, 8, (2016), 1–8.
- [21]-Vauriot L., Synthèse microfluide de nanomatériaux multifonctionnels par laser, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, (2012). Védrine J.C., Les Techniques physiques d'étude des catalyseurs - Boris Imelik, Jacques C., (1988).
- [22]-Ben Marai A., Djessas K., Ben Ayadi Z., Alaya S., Preparation and characterization of CuInSe₂ nanoparticles elaborated by novel solvothermal protocol using DMF as a solvent, *J. Alloys Compd.*, 486, (2015), 1038–1042.
- [23]-Rabenau A., The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 24, (1985), 1026–1040.
- [24]-Sun Y., George Ndifor-Angwafor N., Jason Riley D., Ashfold M.N.R., Synthesis and photoluminescence of ultra-thin ZnO nanowire/nanotube arrays formed by hydrothermal growth, *Chem. Phys. Lett.*, 431, (2006), 352–357.
- [25]-Chiang R.K., Chuang N.T., Hydrothermal synthesis and structure characterization of a new 3D vanadium hydrogen phosphite with 14-ring channels: (C₅N₂H₁₄)[VO(H₂O)]₃(HPO₃)₄·H₂O, *J. Solid State Chem.*, 178, (2005), 3040–3045.

- [26]-Brochier A., Coeure P., Ferrand B., Gay J.C., Joubert J.C., Mareschal J., Hétéroépitaxie de couches minces de grenat de fer-yttrium par méthode de flux et synthèse hydrothermale, *J. Cryst. Growth*, 13/14, (1972), 571–575.
- [27]-El Mir L., Ben Ayadi Z., Saadoun M., Djessas K., von Bardeleben H.J., Alaya S., Preparation and characterization of n-type conductive (Al, Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders, *Appl. Surf. Sci.*, 254, (2007), 570–573.
- [28]-Moisan S., Nouvelles approches pour l'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles en milieux fluides supercritiques, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, (2006).
- [29]-Ebelmen J.J., *Comptes Rendus l'Académie Des Sci.*, 21, (1845), 502.
- [30]-Artemyev M.V., Woggon U., Wannemacher R., Jaschinski H., Langbein W., Light Trapped in a Photonic Dot: Microspheres Act as a Cavity for Quantum Dot Emission, *Nano Lett.*, 1, (2001), 309–314.
- [31]-Brinker Des Eaux Trait., (2009), 100.
- C., Scherer G., *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, (1990).
- [32]-Omri K., Bettaibi A., Najeh I., Rabaoui S., Khirouni K., El Mir L., Role of annealing temperature on electrical and optical properties of ZnO nanoparticles for renewable energy applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 27, (2016), 226–231.
- [33]-Djessas K., Bouchama I., Gauffier J.L., Ben Ayadi Z., Effects of indium concentration on the properties of In-doped ZnO films: Applications to silicon wafer solar cells, *Thin Solid Films*, 555, (2014), 28–32.
- [34]-Hayat K., Gondal M.A., Khaled M.M., Ahmed S., Shemsi A.M., Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water, *Appl. Catal. A Gen.*, 393, (2011), 122–129
- [35]-Ronkart S.N., Paquot M., Fougnyes C., Deroanne C., Blecker C.S., Effect of water uptake on amorphous inulin properties, *Food Hydrocoll.*, 23, (2009), 922–927.
- [36]-Marchal J., Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte μ Effet sur les chaînes amorphes Michelinceros, Thèse de doctorat, Université Paris XI UFR Scientifique d'Orsay, (2006).
- [37]-Kornyushchenko A.S., Jayatissa A.H., Natalich V.V., Perekrestov V.I., Two step technology for porous ZnO nanosystem formation for potential use in hydrogen gas sensors, *Thin Solid Films*, 604, (2016), 48–54
- [38]-Knoll M., *Berechnungsgrundlagen und neuere Ausführungsformen des Kathodenstrahloszillographen.* (The basis of design and new forms of construction of the cathode ray oscillograph.), Manuscr. a Lect. Cranz-Colloquium Technol. Univ. Berlin
- [39]-Ruska E., *The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy* (Nobel

- Lecture), *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 26, (1987), 595–706.
- [40]-Kubelka P., Munk F., Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Zeitschrift Für Tech. Phys.*, 12,(1931), 593–601.
- [41]-Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *J. Phys. Status Solidi*, 15, (1966), 627.
- [42]-Demirboğa B., Önal A.M., ESR and conductivity investigations on electrochemically synthesized polyfuran and polythiophene, *J. Phys. Chem. Solids*, 61, (2000), 907–913.
- [43]-Correia F., Goetz V., Plantard G., Sacco D., A Model for Solar Photocatalytic Mineralization, *J. Sol. Energy Eng.*, 133, (2011), 031002.
- [44]-Carbajo J., Jiménez M., Miralles S., Malato S., Faraldos M., Bahamonde A., Study of application of titania catalysts on solar photocatalysis: Influence of type of pollutants and water matrices, *Chem. Eng. J.*, 291, (2016), 64–73.
- [45]-Daghrir R., Drogui P., Robert D., Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications μ A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, (2013), 3581–3599.
- [46]-Slama R., Ghribi F., Houas A., Barthou C., El Mir L., Visible photocatalytic properties of vanadium doped zinc oxide aerogel nanopowder, *Thin Solid Films*, 519, (2011), 5792–5795.
- [47] A. LAPLANCHE, « La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence », *La revue trimestrielle du réseau Ecrin*, N°60 pp. 20-26, (2005).
- [48] F. PAN, C. SONG, X.J.LIU, Y.C. YANG, F. ZENG, « Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films », *Mater. Sci. Eng. R* 62 pp. 1-35, (2008).
- [49] file:///D:/mémoire/Oxydedezinc,propriétés
- [50] J.L. SANTAILLER «Croissance de monocristaux de ZnO: état de l'art », *Journée thématique INP Grenoble - Minatec*, (2007).
- [51] S.BENRAMACHE, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », *Thèse de doctorat, Université de Biskra*, (2012).
- [52] S. MENAKH, «Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », *Mémoire de Magister, Université Constantine*, (2010)
- [53] N. BOUBRIK, «Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction », *Thèse de Magister, Université Tizi-Ouzou*, (2013).
- [54] F.YNINEB, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », *Thèse de Magister, Université Constantine*, (2010).
- [55] S. ROY and S .BASU; *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 25, No. 6, pp. 513–515. © Indian

Academy of Sciences, (2002).

[56] PNUE (Programme des Nations Unies sur l'Environnement), 2005, Rapport annuel, <http://www.ecologie.gouv.fr/-pollants-organiques-persistants-htm/>

[57] Journal des alliages et des composés Volume 727 , 15 décembre 2017, pages 792-820

[58] 2022, Nanotechnologie environnementale, Surveillance et gestion

[59] Science des matériaux dans le traitement des semi-conducteurs Volume 69 , Octobre 2017 , Pages 44-5

[60] Sciences appliquées des surfaces Tome 596 , 15 septembre 2022 , 153641

[61] Chimiosphère Volume 282 , novembre 2021 , 130971

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étude bibliographique d'oxyde de zinc (ZnO), est un semi-conducteur remarquable et très prometteur dans le développement des nouveaux matériaux pour l'énergie renouvelable et pour l'environnement. ZnO est l'un des rares matériaux multifonctionnels. Grâce à ses nombreuses propriétés physiques, chimiques et optoélectroniques très intéressantes, lui confèrent d'être un matériau utilisé dans différents domaines d'applications telles que les cellules solaires, la dégradation photocatalytique de produits pharmaceutiques, les applications antibactériennes, les traitements des couches minces, les désinfectants environnementaux et pollution environnementale d'eau, les diodes électroluminescentes, les capteurs de gaz, la dépollution de l'eau et de l'air par effet photocatalytique...etc. Afin d'améliorer la performance de la photocatalyse ainsi à raccourcir considérablement le temps de dépollution.

Mots clés : oxyde de zinc, photocatalytique, semi-conducteur, le photocatalyseur.

Abstract

The objective of this work is bibliographic study of oxide the zinc (ZnO), is outstanding and very promising semiconductor in the development of new materials for renewable energy and for the environment. The ZnO is one of the few multifunctional materials. Thanks to its of many very interesting physical, chemical and optoelectronic properties; the oxide the zinc is a material used in different fields of application such as solar cells, photocatalytic degradation of pharmaceutical products, antibacterial applications, thin film treatments, environmental disinfectants and environmental pollution of water, light-emitting diodes, gas sensors, depollution of water and air by photocatalytic effect, etc. In order to improve the performance of photocatalysis thus to significantly shorten time of depollution.

Keywords: zinc oxide, photocatalytic, semiconductor, the photocatalyst.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو الدراسة الببليوغرافية لأكسيد الزنك (ZnO)، وهو أحد أشباه الموصلات الرائعة والواعدة في تطوير مواد جديدة للطاقة المتجددة وللبيئة. ZnO هي واحدة من عدد قليل من المواد متعددة الوظائف. بفضل العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية والإلكترونية الضوئية المثيرة للاهتمام، فهي مادة تستخدم في مجالات مختلفة من التطبيق مثل الخلايا الشمسية، التحلل الضوئي للمنتجات الصيدلانية، التطبيقات المضادة للبكتيريا، المعالجات الرقيقة، المطهرات البيئية والتلوث البيئي للمياه، الضوء-الثنائيات الباعثة للضوء، وأجهزة استشعار الغاز، وإزالة تلوث الماء والهواء بتأثير التحفيز الضوئي، إلخ. من أجل تحسين أداء التحفيز الضوئي وبالتالي تقصير وقت التخليص بشكل كبير.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، التحفيز الضوئي، أشباه الموصلات، المحفز الضوئي.