

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI (OUM EL BOUGHI)

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET S.N.V

DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE



N° d'ordre :

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Dikra Bouras

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Élaboration et caractérisation des céramiques à base de mullite et du zircon et leurs applications à la photocatalyse

Soutenue le / /2018

Devant le jury :

| | | | |
|----------------------------|-----|----------------------|------------|
| Zaabat Mourad | Pr | Univ. Oum El Bouaghi | Président |
| Mecif Abla | MCA | Univ. Oum El Bouaghi | Rapporteur |
| Regis Barille | Pr | Univ. Angers-France | Examineur |
| Mezahi Fatima-Zohra | MCA | Univ.M'sila | Examineur |

Année Universitaire 2018/2019

Remerciements

•Ce travail a été effectué dans la cadre d'une collaboration entre le laboratoire «**CAM**» de la faculté des sciences exactes et des sciences de la nature à l'Université d'O.E.B et le laboratoire «**MOLTECH-Anjou**» Université d'Angers, France.

•En premier lieu je remercie ALLAH le Tout Puissant, de m'avoir donné le savoir et le courage pour réaliser ce travail.

•J'adresse mes vifs remerciements à ma directrice de thèse Docteur **Mecif Abia**, Maître de conférences à l'Université Larbi Ben M'hidi d'O.E.B. Je lui adresse ma profonde et sincère reconnaissance pour son suivi quotidien, ses encouragements et son soutien continue durant mes années de recherches.

Je lui exprime aujourd'hui toute ma gratitude.

•Je tiens à remercier Professeur **Zaabat Mourad** de l'université Larbi Ben M'hidi d'O.E.B, pour son soutien.

• Je tiens à remercier Professeur **Regis Barille** de l'université d'Angers, France. Je voudrais ici le remercier pour m'avoir accueilli chaleureusement dans son groupe de recherche et aussi pour sa grande disponibilité et ses précieux conseils.

• J'exprime toute ma reconnaissance à madame **Mezahi Fatima-Zohra**, MCA de l'université de M'sila, d'avoir accepté avec amabilité d'examiner ce travail.

•Je tiens aussi à remercier vivement, et sa reste insuffisant, Professeur **Mahdjoub Abdel Hakim** pour son aide et ses conseils précieux. Je serais très honorée par sa présence le jour de la soutenance.

•Je remercie tous les enseignants du laboratoire «**CAM**», en particulier Dr. **Zarouk Imad-eldin**, pour l'aide procurée.

•Je voudrais également remercier tout le personnel des laboratoires de recherche «**CAM**» et «**MOLTECH-Anjou**», en particulier Mr «**BOUKHALFA.N**», Mme «**GHARRAF.N**» et Mme «**ZAIDI.Y**» pour toutes les facilités prodiguées afin d'accomplir à bien ce travail.

•Mes vifs remerciements aux membres de ma famille en reconnaissance de leurs affections et de leurs soutiens et à tous ceux qui m'ont aidé de prêt ou de loin à élaborer ce travail.

Table des matières

| | |
|--|----|
| Introduction | 1 |
| Chapitre I: Généralité: Matières premières, couches minces et photocatalyse | |
| <i>A - Généralités sur les matériaux céramiques</i> | |
| I.1- Introduction sur les céramiques | 4 |
| I.1.1- Définition des céramiques | 4 |
| I. 1.2- Le kaolin | 5 |
| I.1.2.1- Composition chimique du kaolin | 5 |
| I. 1.2.2 - structure cristalline du kaolin | 5 |
| I. 1.2.3- Transformations du Kaolin pendant son traitement thermique | 6 |
| I. 1.2.4 - Modification de la porosité | 6 |
| I. 1.3- Diagrammes d'équilibre | 7 |
| I. 1.3.1- Les systèmes ternaires | 7 |
| I.1.3.1.1-Système ternaire : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ | 7 |
| I. 1.3.1.1.1 - Mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3.2 \text{SiO}_2$ | 7 |
| I. 1.3.1.1.2 - Zircon (silicate de zirconium ZrSiO_4) | 8 |
| I. 1.3.1.2 - Système ternaire: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$ | 9 |
| I. 1.3.1.2.1- Orthosilicate de zinc (Zn_2SiO_4) | 9 |
| I. 1.3.1.2.2- Spinal ($\text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3$) | 10 |
| I. 1.3.1.3- Système : Al-Si-Cu | 11 |
| I. 1.3.1.3.1 – Le Compound θ : CuAl_2 | 11 |
| I.1.3.1.4 – Le système ternaire: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ | 12 |

| | |
|--|----|
| I. 1.3.1.4.1- Cordiérite | 12 |
| I. 1.3.1.4.2- Saphirine | 12 |
| I. 1.3.1.4.3- Spinal | 13 |
| I. 1.3.1.4.4- Méta silicate de magnésium | 13 |
| I. 1.3.1.4.5- Forsterite | 13 |
| I. 1.3.2 –Les systèmes binaires | 14 |
| I. 1.3.2.1- Système binaire: Zr-Cu | 14 |
| I. 1.3.2.2 - Systèmes binaire : CuO-SiO ₂ et MgO-ZrO ₂ | 15 |
| I. 2- Procédé de frittage | 15 |
| I. 2.1 - Phases de frittage | 15 |
| I. 2.1.1- Etape primaire du frittage | 16 |
| I. 2.1.2 - Etape intermédiaire du frittage | 16 |
| I. 2.1.3 - Dernière étape du frittage | 16 |
| I.3. Généralité sur des oxydes | 16 |
| I. 3.1. L'Oxyde de Zirconium (ZrO ₂) | 16 |
| I. 3.2- Ajouts dans le Kaolin | 17 |
| I. 3.2.1- L'oxyde de Zinc (ZnO) | 17 |
| I. 3.2.2 – L'oxyde de cuivre (CuO) | 18 |
| I. 3.2.3-L'oxyde de magnésium (MgO) | 18 |
| <i>B- Les techniques de dépôt et l'application photocatalyse</i> | |
| I.4- Les couches minces et la méthode de dépôt | 19 |
| I. 4. 1 - Définition des couches minces | 19 |
| I. 4. 2 - Méthodes de dépôt de couches minces | 19 |
| I.4.2.1- La technique Sol-gel | 19 |

| | |
|---|----|
| I. 4.2.2- Méthodes de préparation des couches minces | 20 |
| I. 4.2.2.1- Méthode Dip-coating | 20 |
| I. 5 –La technique hydrothermique | 21 |
| I.5.1- Autoclave | 21 |
| I. 6- Photocatalyse | 22 |
| I. 6.1-Les semi-conducteurs actifs pour photocatalyse | 23 |
| I. 6.2-Positions des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) des semi-conducteurs actifs par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes (E.Vs.NHE) | 24 |
| I.7- conclusion | 24 |
| | |
| Chapitre II: Matières première, méthodes expérimentales et dispositifs utilisés | |
| II. 1. Matières premières utilisées | 26 |
| II. 1.1 Kaolin DD3 | 26 |
| II. 1.2- Les oxydes ajoutés dans le Kaolin | 26 |
| II. 2 - Méthodes expérimentales adoptées pour la préparation des poudres et des pastilles | 26 |
| <i>A: préparation des pastilles</i> | |
| II.2.1- Méthodes utilisées pour préparer des pastilles | 26 |
| II. 2.1.1 – Broyage | 27 |
| II.2.1.2- Calcination | 27 |
| II. 2.1.3 – Formation | 27 |
| II.2.1.4- Frittage | 27 |
| II.2.1.5- Préparation du mélange kaolin DD3 / ZrO ₂ | 28 |
| II. 2.2- Les couches minces et la méthode de dépôt | 29 |
| II. 2.2.1- Méthodes de préparation des couches minces | 29 |
| II. 2.2.1.1- Méthode Dip-coating | 29 |

| | |
|---|----|
| II. 2.2.1.2- Méthode de préparation | 29 |
| II. 2.2.1.2.1 - Préparation de la solution | 29 |
| II. 2.3 – Méthodes d’élaboration des couches minces | 30 |
| II. 2.3.1 - Méthode Sol-gel : technique dip-goating | 30 |
| II. 2.3.2 –La technique hydrothermique | 32 |
| II. 2.3.2. 1- Méthode hydrothermique- outil autoclave | 32 |
| <i>B: Préparation des poudres</i> | |
| II. 3- Méthodes de préparation des poudres | 33 |
| II. 3.1- Elaboration des poudres en céramique | 33 |
| II. 3.2- Elaboration d’oxyde de magnésium | 34 |
| II. 3. 3- Méthode de mélange traditionnelle | 35 |
| II. 3.4- Méthode de précipitation chimique (co-précipétation) | 36 |
| <i>C Appareils usagés</i> | |
| II. 4- Dispositifs utilisés pour la préparation et technique de caractérisation | 37 |
| II. 4. 1- Dispositifs de préparation | 37 |
| 1-Broyeur | 37 |
| 2 –Fours | 37 |
| 3 – La presse | 38 |
| 4- La balance | 38 |
| 5- Plaque chauffante | 38 |
| 6- L’outil Dip-Goating | 39 |
| 7- L’outil autoclave | 39 |
| II. 4.2- Technique de caractérisation | 40 |
| 1- Diffraction des rayons X (DRX) | 40 |
| 2- Spectroscopie infrarouge (IR) | 41 |
| 3- Microscope à force atomique (AFM) | 41 |

| | |
|--|----|
| 4- Spectroscopie Raman | 42 |
| 5- Spectrophotomètre UV-Visible | 43 |
| 6- Microscope électronique à balayage (MEB) | 44 |
| 7- Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) | 45 |
| II.5- Conclusion | 46 |
| Chapitre III: Caractérisation des échantillons élaborés | 47 |
| <i>Première axe: Analyse minérale des substrats et des poudres préparées</i> | |
| III. 1- Analyse par diffraction des rayons X | 47 |
| III.1.1- Analyse des échantillons et du mélange de kaolin | 47 |
| III.1.2- Analyse du mélange kaolin DD3 et zircon | 48 |
| III.1.3- Analyse de la poudre d'oxyde de zinc | 48 |
| <i>Deuxième Axe: Analyse et étude des couches minces préparées par la technique de dip-coating</i> | |
| III. 2- Caractérisations structurales par diffraction des rayons X | 49 |
| III. 2.1- Analyse des couches minces de ZnO et de ZnO :Cu déposée sur des substrats en céramique | 50 |
| III. 2.1.1- Analyse des couches minces déposée sur des substrats de DD3 | 50 |
| III. 2. 1.2- Analyse des couches minces déposée sur des substrats de DD3 + 38% de ZrO ₂ | 53 |
| III. 2. 2- Analyse des couches minces de ZnO et de ZnO :Mg déposé sur des substrats en céramique | 56 |
| III. 2. 2.1- Analyse des couches minces déposées sur des substrats DD3 | 56 |
| III. 2. 2.2- Analyse des couches minces déposées sur des substrats DD3+38% ZrO ₂ | 57 |
| III. 3. Caractéristiques morphologiques | 61 |

| | |
|---|----|
| III.3.1- Analyse par microscope à force atomique (AFM) | 61 |
| III. 3.1.1- Etude des substrats céramiques DD3 et DD3 + 38% ZrO ₂ | 61 |
| III. 3.1.2 - Etude des couches minces déposées sur des substrats de céramique | 63 |
| III. 4- Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) | 66 |
| III. 5 - Spectroscopie de dispersion l'énergie des rayons X | 71 |
| III. 6- Propriétés optiques | 74 |
| <i>Troisième axe: Analyse et étude des couches préparées par voie hydrothermique</i> | |
| III.7.Caractérisation des couches déposées par voie hydrothermique | 76 |
| III. 7. 1- Analyse par DRX | 76 |
| III. 7.2. Analyse par MEB et EDX | 77 |
| III. 8- Analyse par la spectroscopie infrarouge (IR) | 79 |
| <i>Quatrième axe: Analyse et étude des poudres préparées sans et avec l'ajout des oxydes</i> | |
| III. 9- Poudres préparées par mélange traditionnelle | 80 |
| III. 9. 1-Analyse par diffraction des rayons X | 80 |
| III.9.1.1- Analyse et étude des poudres préparées avec l'addition d'oxyde de zinc (ZnO) | 80 |
| III. 9.1. 2- Analyse et étude des poudres préparées avec l'addition d'oxydes du zinc et du cuivre (ZnO, CuO) | 83 |
| III. 9.1. 3- Analyse et étude des poudres préparées avec l'addition d'oxyde de magnésium (MgO) | 84 |
| III. 9.2- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) | 87 |
| III. 9.3- Spectroscopie de dispersion de rayons X pour des poudres préparées par la méthode de mélange traditionnelle | 89 |
| III. 9.4- Analyse par le spectre UV- visible des poudres préparées par | 90 |

| | |
|---|-----|
| mélange | |
| III. 10- Analyse par rayons X des poudres préparées par la méthode de co-précipitation chimique | 91 |
| III. 10.1- Analyse et étude des poudres préparées avec addition d'acétate de zinc et de cuivre (Zn, Cu) | 91 |
| III. 10.2 - Analyse et étude des poudres préparées avec addition de l'acétate de magnésium (Mg) | 95 |
| III. 11- Analyse par la spectroscopie Raman pour les poudres préparées par les méthodes mélange traditionnelle et co-précipitation | 98 |
| III. 12- Analyse par la spectroscopie Infrarouge pour les poudres préparée par les méthodes mélange traditionnelle et co-précipitation | 100 |
| III. 12.1- Analyse et étude des poudres préparées avec addition de (ZnO, CuO, Zn / Cu (CH ₃ COO) ₂) | 100 |
| III. 12.2 - Analyse et étude des poudres préparées avec l'addition de (MgO, Mg(CH ₃ COO) ₂) | 102 |
| III.13- Conclusion | 103 |
| Chapitre VI: Application à la photocatalyse des pastilles et des poudres préparées | |
| VI.1- La positions de BV et BC des semi-conducteurs ZnO, CuO, ZrO ₂ et MgO par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes (E.Vs.NHE) | 105 |
| VI. 2- Mesure de l'activité photocatalytique | 106 |
| VI. 2.1- Activité photocatalytique des poudres | 106 |
| VI. 2.2- Activité photocatalytique des pastilles | 107 |
| VI.3- Colorant Orange II (OII) | 107 |
| VI. 3.1- Courbe d'étalonnage | 109 |

| | |
|--|-----|
| VI. 3.2- Raisons du choix du colorant | 109 |
| VI. 4- Performance photocatalytique | 110 |
| VI. 4.1-. Performance photocatalytique des pastilles | 110 |
| VI. 4.1.1-La méthode dip-coating | 110 |
| VI. 4.1.2-La méthode hydrothermique | 112 |
| VI. 4.2-Performance photocatalytique des pastilles avec lampe UV | 114 |
| VI. 4.2.1-La méthode mélange traditionnelle | 114 |
| VI. 4.2.1.1-La performance catalytique des DD3 et DD3Z avec additif (ZnO, CuO) | 114 |
| VI. 4.2.1.2-La performance catalytique des DD3 et DD3Z avec additif (MgO) | 118 |
| VI. 4.2.2- Poudre préparé par co-précipitation | 120 |
| VI. 4.2.2.1-La performance catalytique des DD3 et DD3Z avec additif (Zn, Cu) | 120 |
| VI. 4.2.2.2-La performance catalytique des DD3 et DD3Z avec additif (Mg) | 123 |
| VI. 4.3-Photocatalyse des poudres à la lumière visible | 125 |
| VI. 4.3.1-La performance catalytique des DD3 et DD3Z avec additif (ZnO+ CuO) | 125 |
| VI. 4.3.2-La performance catalytique des DD3 et DD3Z avec additif (MgO) | 126 |
| VI.5- Mécanisme de la photocatalyse | 127 |
| VI.5.1- Mécanisme des pastilles | 127 |
| VI.5.2- Mécanisme des poudres (DD3Z / ZnO / CuO) | 128 |
| VI. 5.3- Mécanisme des poudres (DD3Z / MgO) | 131 |
| VI.6- Conclusion | 133 |
| Conclusion générale | 135 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1 La structure cristalline de la kaolinite | 6 |
| Figure I.2: Diagramme d'équilibre du système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ | 7 |
| Figure I.3: Schéma du système binaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ | 8 |
| Figure I.4: Diagramme d'équilibre du système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ | 9 |
| Figure I.5: Schéma du système binaire $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ | 9 |
| Figure I.6: Schéma d'équilibre du système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{- ZnO}$ | 10 |
| Figure I.7: Schéma d'équilibre pour le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$ | 10 |
| Figure I.8: Schéma d'équilibre du système binaire Al-Cu | 11 |
| Figure I.9: Schéma d'équilibre de l'Al - Si – Zn | 11 |
| Figure.I.10: Bilan du système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ | 12 |
| FigureI.11: Schéma d'équilibre pour le système binaire $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ | 13 |
| Figure I.12: Diagramme d'équilibre de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ | 14 |
| Figure I.13: Schéma d'équilibre Zr-Cu | 14 |
| Figure I.14: Diagramme d'équilibre des deux systèmes binaires:A (CuO-SiO_2) et B: (MgO-ZrO_2) | 15 |
| Figure I.15: Microstructure des trois étapes de frittage | 16 |
| Figure I.16: Les étapes de base de Sol-Gel | 20 |
| Figure I.17: Étapes de base de la dip-coating. | 21 |
| Figure I.18: Principe de l'activité photocatalytique hétérogène | 22 |
| Figure II.1: Broyeur | 37 |
| Figure II.2: Fours | 37 |
| Fig. II.3: La presse | 38 |

| | |
|--|----|
| Figure II.4: Balance | 38 |
| Figure II.5: Plaque chauffante | 39 |
| Figure II.6: Dispositif Dip-Goating et ses accessoires. | 39 |
| Figure II.7: Dispositif autoclave | 40 |
| Figure II.8: Dispositif de diffraction des rayons X | 40 |
| Figure II.9: Spectromètre d'absorption infrarouge | 41 |
| Figure II.10: Image d'un microscope à force atomique | 42 |
| Figure II.11: Spectroscopie Raman | 43 |
| Figure II.12: Spectroscopie UV-visible | 43 |
| Figure II.13: Dispositif de revêtement par pulvérisateur | 44 |
| Figure II.14: Microscopie électronique à balayage et ses accessoires | 45 |
| Figure II.15: Spectroscopie de l'énergie des rayons X et de ses applications. | 45 |
| Figure III.1: Diagramme de DRX du kaolin DD3 traitée à 1300 °C, où M et C sont respectivement: mullite et cristobalite | 47 |
| Figure III.2: Spectre de diffraction des rayons X pour DD3+ 38% ZrO ₂ traitée à 1300 °C | 48 |
| Figure III.3: Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de ZnO traitée à 500 °C. | 49 |
| Figure III.4: Diagramme de diffraction des rayons X pour des échantillons DD3 de couche de ZnO, non dopé et dopé avec 6% Cu, calciné à 500 °C | 51 |
| Fig. III.5: Diagramme DRX pour des échantillons de DD3 + 38% de ZrO ₂ avec des couches minces de ZnO, non dopée et dopée avec 6% de Cu, traitée à 500 °C | 54 |
| M: Mullite, C: Cristobalite, ZnO: ZO, ZrSiO ₄ : ZrS, ZrO ₂ : Zr | |
| Figure III.6: Diagramme de DRX pour des pastilles DD3 avec des couches minces de ZnO non dopées et dopées avec 6% de Mg et calciné à 500 °C | 56 |
| Figure III.7: Diagramme de DRX pour des pastilles DD3+38% ZrO ₂ déposé par couches de ZnO non dopé et dopé avec 6% de Mg calciné à 500 °C | 58 |
| Figure III.8: Illustration de la solution avant et après le dopage par dip-coating. | 60 |

| | |
|--|----|
| Figure III.9: Images 2D et 3D prises au AFM du substrat DD3 traité thermiquement à 1300°C pendant 2 heures à un grossissement de 20 µm | 61 |
| Figure III.10: Images 2D et 3D prises au AFM du substrat DD3 traité thermiquement à 1300°C pendant 2 heures à un grossissement de (b) 4 µm et (c) 20 µm | 62 |
| Figure III.11: Histogrammes des substrats : d) DD3 et e) DD3 + 38% ZrO ₂ utilisés pour calculer le diamètre moyen des pores | 63 |
| Fig. III.12: Les images 2D et 3D de couches minces de ZnO non-dopées et dopées avec du Cu et du Mg déposées sur des substrats DD3. (a): ZnO non-dopée, (b): ZnO dopé avec 6% Cu et (c): ZnO dopé avec 6% Mg | 65 |
| Fig. III.13: Les images 2D et 3D de couches minces de ZnO non-dopées et dopées avec du Cu et du Mg déposées sur des substrats DD3+38% ZrO ₂ . (a): ZnO non-dopée, (b): ZnO dopé avec 6% Cu et (c): ZnO dopé avec 6% Mg | 66 |
| Fig. III.14: Images en MEB d'échantillons (a) DD3, (b) DD3 + ZrO ₂ , (c, d) ZnO non-dopé, (e, f) ZnO dopé 6% Cu (g, h) ZnO dopé 6% Mg | 68 |
| Figure III.15: Fonction de corrélation hauteur-hauteur pour les couches minces de ZnO dopé Cu et Mg déposé sur les substrats de DD3 et DD3 + ZrO ₂ | 69 |
| Figure III.16: Spectre EDX des substrats avant et après le dopage à l'oxyde de zinc. (a, b) substrat DD3, (c, d) substrat DD3 + ZrO ₂ | 72 |
| Figure III.17: Spectre EDX pour ZnO: Cu et ZnO: Mg déposé sur substrat poreux DD3 + ZrO ₂ . (a) une zone à l'intérieur des pores, (b) une zone à l'extérieur des pores | 73 |
| Figure. III.18: Spectres de réflectivité optique en couche mince de ZnO non dopé et dopée avec Cu et Mg ont été déposés sur des substrats DD3 et DD3 + 38% de ZrO ₂ | 75 |
| Figure III.19: Diagramme de DRX des substrats DD3 et DD3 + ZrO ₂ avec des couches de ZnO et de ZnO/6% Cu, calciné à 500 °C | 77 |
| Figure III.20: Images MEB et spectres EDX pour échantillons céramiques après dépôt hydrothermique de la couche Cu :ZnO. (e, g) pour le substrat DD3, (f, h) pour le substrat DD3 + 38% de ZrO ₂ . | 78 |
| Figure III.21: Taille moyenne des grains des échantillons après le procédé de dépôt hydrothermique. (a) CZO : DD3, (b) CZO :DD3 + 38% de ZrO ₂ . | 78 |

| | |
|---|-----|
| Figure III.22: Spectres de diffraction des rayons X des échantillons avant et après le dépôt de ZnO et Cu:ZnO pour les deux substrats: (A) DD3, (B) DD3 + 38% ZrO ₂ . | 79 |
| Figure III.23: Diagramme de diffraction des rayons X des poudres DD3 et DD3 + 38% ZrO ₂ avec l'ajout de (25% et 50%) de ZnO (fritté à 500 ° C pendant deux heures). | 81 |
| Fig. III.24: Diagramme de diffraction des rayons X pour DD3 et DD3 + 38% de ZrO ₂ avec 14,28 wt% de ZnO et 5,37 wt% de CuO, traitée à 500 ° C pendant 2 heures. | 84 |
| Figure III.25: Diagramme de diffusion aux rayons X des poudres DD3 et DD3 + 38% ZrO ₂ avec 10 wt% et 19,65 wt% de MgO, traité à 500 °C pendant 2h.. | 85 |
| Figure III.26: Images MEB de poudres avant et après l'addition de ZnO et CuO, Céramique / 14,28 wt% ZnO / 5,37 wt% CuO, préparé par la méthode de mélange traditionnelle. | 88 |
| Figure III.27: Spectres EDX pour les poudres avant et après l'addition de ZnO et CuO. (a) DD3, (b) DD3 + ZrO ₂ , (c) DD3 / ZnO / CuO, (d) DD3 + ZrO ₂ / ZnO / CuO. | 90 |
| Figure III.28: Spectres d'absorption optique des poudres préparées par la méthode de mélange | 91 |
| Figure III.29: Diagramme de DRX pour les poudres DD3 et DD3 + 38% de ZrO ₂ avec différents pourcentage (Zn et Cu) ajoutés à 500 ° C pendant 2 heures | 95 |
| Figure III.30: Diagramme de DRX pour les poudres DD3 et DD3 + 38% de ZrO ₂ avec l'ajout de différents pourcentages de Mg, traité à 500 °C pendant 2 heures | 96 |
| Figure III.31: Spectres Raman des poudres préparées par les deux méthodes: mélange et co-précipitation | 99 |
| Figure III.32: Spectres IR des poudres préparées par mélange et co-précipitation, avec un traitement à 500 °C pendant 2 heures | 102 |
| Figure III.33: Spectres IR de poudres préparées sans et avec l'addition de différents pourcentages de MgO et de Mg traités à 500 °C pendant deux heures | 103 |

| | |
|--|-----|
| Fig. VI.1: Position d'énergie de la bande interdite pour les semi-conducteurs Selon l'échelle NHE | 106 |
| Figure VI.2: Spectre d'absorption de l'orange II dans le visible | 108 |
| Figure VI.3: Structure chimique du colorant OII | 108 |
| Figure VI.4: Courbe d'étalonnage OII | 109 |
| Figure VI.5: Spectres d'absorption montrant l'effet des couches de ZnO et ZnO:Cu / ZnO:Mg, déposés sur des substrats de céramique, sur la dégradation d'OII | 111 |
| Fig. VI.6: Dégradation de la solution d'OII en fonction du temps d'exposition à l'UV avant et après couverture de substrats en céramique avec des couches actives | 112 |
| Fig. VI.7: Spectres d'absorption montrant l'effet des couches minces de ZnO:Cu, déposées par processus hydrothermique, sur la dégradation d'OII. | 113 |
| Fig. VI.8: La dégradation de la solution d'OII en fonction de temps d'exposition à l'UV avant et après le dépôt des couches actives sur les substrats céramiques parla méthode hydrothermique, | 113 |
| Fig. VI.9: Spectres d'absorption des solutions de OII montrent l'effet du dopage de ZnO dans des poudre céramique préparée par le mélange traditionnelle et traité à 500°C, ($\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$) | 116 |
| Figure VI.10: Spectres d'absorption montrant l'effet de la méthode de préparation par mélange sur les poudres céramiques dopées par le zinc et le cuivre, avec un traitement à 500°C pour la dégradation d'OII ($\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$). | 117 |
| Figure VI.11: La dégradation d'OII en fonction du temps des poudres céramiques avec l'ajout de différent pourcentage de ZnO et CuO. | 117 |
| Fig. VI.12: Spectres d'absorption des solutions d'OII montrent l'effet de l'adition de MgO au différents types de céramique, avec un traitement à 500 °C ($\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$) | 119 |
| Figure VI.13: La dégradation d'OII en fonction du temps des poudres céramiques avec l'ajout de différent pourcentage de MgO. | 120 |

| | |
|--|-----|
| Figure VI.14: Spectres d'absorption des solutions d'OII montrent l'effet de l'addition du Zn et Cu aux deux types des poudres céramiques préparé par co-précipitation et traités à 500°C ($\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$) | 121 |
| Figure VI.15: La dégradation d'OII en fonction du temps des poudres céramiques avec l'ajout de différent pourcentage de Zn et Cu | 121 |
| Fig. VI.16: La dégradation d'OII en fonction du temps des poudres céramiques avec l'ajout de différent pourcentage de ZnO, Zn, CuO, Cu.(a) DD3, (b) DD3 + 38% ZrO ₂ . | 122 |
| Fig. VI.17: Images montrant le changement de couleur de la solution d'OII pour différentes périodes d'exposition à la lumière ultraviolette. | 123 |
| Figure VI.18: Spectres d'absorption montrant l'effet de l'ajout de Mg aux poudres céramiques préparés par et traités à 500 °C sur la dégradation d'OII ($\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$) | 124 |
| Figure VI.19: La dégradation d'OII en fonction du temps des poudres céramiques avec l'ajout de différent pourcentage de Mg | 124 |
| Fig. VI.20: Variation du taux de dégradation d'OII en fonction du temps d'irradiation des avec l'ajout de différents pourcentages de MgO aux poudres céramiques préparés par mélange traditionnel et Mg aux poudres céramiques préparés par co-précipitation : (a) DD3, (b) DD3Z (DD3 + 38% ZrO ₂). | 125 |
| Fig. VI.21: pourcentage de la dégradation d'OII en fonction du temps de dissolution sous la lumière visible des poudres de céramique dopé avec de ZnO et de CuO, préparées par une méthode de mélange traditionnelle. | 126 |
| Fig. VI.22: Taux de dégradation d'OII en fonction du temps de dissolution à la lumière visible, pour des poudres céramiques dopé avec MgO (10 wt%), préparées par la méthode du mélange traditionnel. | 127 |
| Fig.VI.23: Le mécanisme de photocatalytique des composites ZrO ₂ /CuO/ZnO | 131 |
| Figure VI.24: Mécanisme de la photocatalyse pour le composé ZrO ₂ / MgO | 133 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau II.1: Composition chimique du kaolin utilisé (DD3) | 26 |
| Tableau II.2: Quelques propriétés physiques des oxydes | 26 |
| Tableau II.3: Différents composés pour préparer la solution et leur pureté | 29 |
| Tableau II.4: Différents composés pour préparer les poudres et leur pureté | 33 |
| Tableau III.1: La taille des grains des différentes phases dans les deux cas | 52 |
| Tableau III.2: Paramètres de maille de toutes les phases avant et après le dépôt au-dessus des pastilles DD3 | 52 |
| Tableau III.3: Paramètres de maille de toutes les phases avant et après le dépôt au-dessus des échantillons DD3 + 38% ZrO ₂ | 54 |
| Tableau III.4: Résultats des analyses structurales de type DD3 + 38% de ZrO ₂ avant et après dépôt (ZnO: Cu) | 55 |
| Tableau III.5: Résultats des analyses structurales de type DD3 avant et après dépôt (ZnO: Mg) | 57 |
| Tableau III.6: Résultats des analyses structurales de type DD3+38%ZrO ₂ avant et après dépôt (ZnO: Mg) | 58 |
| Tableau III.7: Diamètres ioniques des éléments chimiques | 60 |
| Tableau III.8: La taille des grains pour les échantillons DD3 et DD3 + 38% de ZrO ₂ avant et après le processus de dépôt | 64 |
| Tableau III.9: Calcul de la rugosité de surface (σ), de la longueur de corrélation (ξ) et des dimensions Hurst (α) des couches de ZnO:Cu et ZnO: Mg déposées sur différents substrats | 70 |
| Tableau III.10: Analyse quantitative des spectres EDX | 72 |
| Tableau III.11: Effet des pores sur la composition chimique des couches actives | 74 |
| Tableau III.12: Paramètres de maille de toutes les phases avant et après l'addition de ZnO à la poudre DD3 | 81 |
| Tableau III.13: Paramètres de maille de toutes les phases avant et après | 82 |

l'addition de ZnO à la poudre DD3 + 38% de ZrO₂

| | |
|--|-----|
| Tableau III.14: Résultats des analyses structurales de type DD3 avant et après l'addition MgO | 85 |
| Tableau III.15: Résultats des analyses structurales de type DD3 + 38% ZrO ₂ avant et après l'addition MgO | 86 |
| Tableau III.16: Analyse quantitative des spectres EDX des poudres préparées par la méthode de mélange | 89 |
| Tableau III.17: Paramètres de maille de toutes les phases avant et après l'addition de (Zn: Cu) à la poudre DD3 | 92 |
| Tableau III.18: Résultats des analyses structurales de type DD3 avant et après addition (Zn: Cu) | 92 |
| Tableau III.19: Paramètres de maille pour toutes les phases avant et après (Zn: Cu) de la poudre DD3 + 38% ZrO ₂ | 94 |
| Tableau III.20: Résultats des analyses structurales de type DD3 + 38% de ZrO ₂ avant et après addition (Zn: Cu) | 94 |
| Tableau III.21: Paramètres de maille de toutes les phases avant et après l'ajout de Mg à la poudre DD3 | 96 |
| Tableau III.22: Résultats des analyses structurales de type DD3 avant et après addition (Mg) | 97 |
| Tableau III.23: Résultats des analyses structurales de type DD3 + 38% de ZrO ₂ avant et après addition (Mg) | 97 |
| Tableau VI.1: position des bandes de valence et de conduction pour chaque semi-conducteur | 106 |
| Tableau VI.2: Valeurs d'absorption et de concentration | 109 |

Liste des diagrammes

| | |
|--|----|
| Diagramme II.1: Étapes de la préparation des échantillons | 28 |
| Diagramme II.2: Étapes de la préparation des solutions | 30 |
| Diagramme II.3: Préparation des couches minces sur des substrats en céramique par la méthode de dip-coating | 31 |
| Diagramme II.4: Préparation des couches minces sur des substrats en céramique par la méthode hydrothermique | 32 |
| Diagramme II.5: Étapes de la préparation des poudres | 34 |
| Diagramme II.6: Étapes à suivre pour préparer l'oxyde de magnésium | 35 |
| Diagramme II.7: Préparation des poudres en utilisant un mélange traditionnelle | 35 |
| Diagramme II.8: Préparation des poudres avec technique de co-précipitation | 36 |

Introduction générale

Ces dernières années, le monde a connu une forte croissance démographique et une modernisation industrielle. Ces facteurs ont largement contribué à augmenter le pourcentage des déchets éliminés chaque jour. Ces derniers, d'une manière ou d'une autre se condensent aux niveaux des vallées et des rivières, augmentant considérablement leur pollution. Les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie textile représentent l'un des contaminants les plus dangereux. D'une manière générale, il existe deux méthodes principales de séparation des particules polluantes. La première, consiste à une séparation physique des particules polluantes (filtration sur membrane de céramique) utilisant des matières premières économiques et abondantes. La deuxième représente la photo-catalyse hétérogène permettant une dégradation des colorants sous l'effet de réactions chimiques. Les catalyseurs doivent représenter les caractéristiques suivantes : stabilité chimique, toxicité nulle et photosensibilité importante.

Notre problématique vise à combiner les deux méthodes de séparation des particules polluantes, dans le but d'une amélioration de la photo-dégradation.

Ainsi, des couches d'oxydes actifs sont déposées sur deux types de céramique. Des pastilles résistantes et auto-changeantes, de mullite-cristobalite et du mullite-zircon (avec un taux de porosité ouvert et convenable) sont utilisées comme substrats. Ces composants sont obtenus à partir d'une argile kaolinitique locale DD3 sans ou avec addition de zircone, après un traitement thermique à 1300°C pendant deux heures.

Le choix de cette matière première est justifié par le fait que la céramique est disponible d'une manière significative dans la nature, et en Algérie en particulier. La région de son extraction étant : Djebel Debbagh, située à Guelma (dont les coordonnées GPS sont : 36 ° 31'52 N et 7 ° 16'03. Ce site se caractérise par une céramique riche en argile kaolinitique de différents types. La présence d'oxyde de zirconium (ZrO_2) dans cette argile conduit à la formation de zircon ($ZrSiO_4$) avec un taux élevé de porosité ouverte après la consommation de silice dans la phase vitreuse (travail réalisé précédemment).

Parmi plusieurs techniques de dépôt, la méthode sol-gel (dip-coating) et la technique hydro-thermique (outil autoclave) ont été choisies pour synthétiser des couches de ZnO non dopées et dopées par Cu et Mg, dans ce travail. Ces méthodes nous permettent d'obtenir une large surface couverte par des couches actives. L'oxyde de cuivre, l'oxyde de zinc et l'oxyde

de magnésium sont des semi-conducteurs non toxiques, en plus, ils peuvent améliorer les propriétés du catalyseur sous irradiation UV ou visible.

D'autre part, pour avoir une excellente efficacité dans la dégradation des colorants organiques, des poudres de même constituants (les poudres en céramique avec les oxydes actifs) ont été utilisés à la photo-catalyse. La préparation des poudres est réalisée aussi par deux méthodes, la première était par mélange traditionnelle et la deuxième par co-précipitation chimique.

L'orange II a été choisi parmi les autres colorants pour l'application photo-catalytique, en raison de son importance utilisation en industrie. Nous avons étudié la cinétique d'absorption, le pourcentage de la décomposition de colorants et la capacité des catalyseurs utilisés pour purifier les colorants contaminants présents dans la solution aqueuse.

Notre travail se subdivise en quatre principaux chapitres:

Un premier chapitre où nous abordons des généralités sur les matériaux céramiques et les oxydes actifs utilisés; On cite leurs propriétés physiques, chimiques et thermiques, suivie d'une synthèse bibliographique sur les couches minces actives et leurs méthodes de préparation, dite dip-coating par voie sol-gel plus précisément. Nous terminons ce chapitre par la description de la photo-catalyse et son mécanisme de travail.

Un deuxième chapitre présentant brièvement les matières premières et les oxydes utilisées dans ce travail, ainsi les techniques expérimentales de caractérisation. D'une manière détaillée nous abordons les différentes méthodes adoptées à l'élaboration des échantillons qui sont: la technique dip-coating par voie sol gel et le processus hydrothermique dans le dépôt des couches de ZnO non dopé et dopé par Cu et Mg, sur deux types de substrats en céramique. Le mélange traditionnel et le mélange par co-précipitation chimique dans l'élaboration des poudres.

La caractérisation des différents types des échantillons élaborés est englobée dans le troisième chapitre. Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées tel que : diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB), microscope à force atomique (AFM), la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie Raman et le spectrophotomètre UV-visible.

Le quatrième chapitre, est réservé aux traitements des résultats et leurs interprétations obtenus après l'application des échantillons synthétisés à la photo-catalyse ; on mesure le taux de dégradation des polluants. L'étude photo-catalytique a été réalisée sur un colorant

polluant organique orange II sous l'excitation d'une lampe UV pour tous les échantillons, et sous des rayons UV et visible seulement pour les échantillons sous forme poudres.

Nous clôturons ce travail par une conclusion générale montrant son importance, suivie par plusieurs perspectives.

PREMIERE CHAPITRE

Généralité: Matières premières, couches minces et photocatalyse

Dans cette étude nous avons utilisé des substrats céramiques pour déposer des couches minces de ZnO et de ZnO dopés par différents oxydes, dans le but de les utiliser comme catalyseurs. Ainsi, dans le premier chapitre, nous allons présenter des généralités théoriques sur les matières premières et les oxydes utilisés, leurs propriétés physiques, chimiques et thermiques, ainsi que les méthodes de préparation des couches minces et leurs, processus sol-gel (méthode dip coating) et hydrothermique, d'une manière plus précise. Nous terminons ce chapitre par la présentation de la photocatalyse, son principe de travail, les paramètres infectants ce phénomène et son mécanisme.

Chapitre I: Généralité: Matières premières, couches minces et photocatalyse

A - Généralités sur les matériaux céramiques

I.1- Introduction sur les céramiques

La céramique est une branche de la technologie ou de la science qui traite des minerais métalliques et non métalliques et de la production ou de l'utilisation de ces matériaux. Bien que le concept populaire soit que la céramique ne dépasse pas les objets traditionnels tels que les ustensiles de cuisine et la porcelaine, le mot céramique ne suffit plus à décrire et définir une large gamme de produits céramiques, d'objets et de techniques comme les matériaux polymorphes, matériaux monocristallins, matériaux non cristallins, couches épaisses et minces, fibres et autres. Il est clair que le concept de céramique ne se limite plus aux concepts traditionnels, mais est devenu largement plus important.

La principale raison de la propagation et du développement des produits céramiques dans de nombreux domaines est due aux aspects esthétiques et industriels de ces matériaux et à leurs principales sources dans la plupart des régions du monde. La demande pour ces produits a augmenté. Les produits céramiques varient en fonction de leurs usages courants tels que les tuyaux de drainage, les carreaux, le verre, le ciment et les réfractaires. Ils sont utilisés en raison des bonnes propriétés d'isolation électrique de certains types de céramiques utilisées dans les centrales électriques et la fabrication de pièces de circuits électriques. Les céramiques sont également utilisées dans des applications qui bénéficient de sa létalité chimique (anti-bactérien).

I.1.1- Définition des céramiques

Les céramiques sont un art de l'industrie, fondé principalement sur les propriétés des matériaux argileux (hydrolyse de la roche), qui donnent une pâte facilement formée après ajout d'eau et qui deviennent solides après traitement thermique [1]. Une céramique est un mélange de matériaux inorganiques et non métalliques, à savoir l'argile, le ciment et le verre, et après avoir traversé le processus de chauffage, qui se produit à haute température elle se condense à travers ces matériaux pour obtenir la forme dure et difficile à couper. Les céramiques ont aussi de nombreux usages et leurs spécifications diffèrent selon le procédé pour lequel elles sont fabriquées, qui proviennent des ajouts que l'on peut effectuer.

Pour préparer la céramique, plusieurs étapes ont été suivies: i) d'abord broyer les matières premières, ii) les rendre homogènes, puis les former d'une manière spécifique, iii) et enfin le processus de condensation qui se fait lors du traitement thermique. Par conséquent, la technologie de l'industrie céramique nécessite de donner une forme spécifique à ces matières premières avant traitement thermique, ce qui a l'avantage de la distinguer des autres industries.

I. 1.2- Le kaolin

Le Kaolin est un matériau répandu qui se trouve dans beaucoup de pays autour du monde et qui se caractérise par de l'argile, blanc ou gris, selon le type d'impuretés ou de matériaux organiques qu'elle contient. Elle est facile à casser [1-4]. Le Kaolin se trouve dans la nature sous la forme de croûtes très minces qui prennent la forme d'hexagone. Il est toujours obtenu après sa formation, car il est produit par l'érosion de la roche-mère, dont la plupart sont les dépôts de graphite, la décomposition du silicate d'aluminium et son dépôt après transport par le vent et les rivières [1, 2, 5].

Notons que le nom Kaolin est dérivé d'un mot chinois et est le nom d'une colline en Chine contenant ce produit à l'origine [2, 3, 6].

I.1.2.1- Composition chimique du kaolin

La formule chimique du kaolin pur est $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$. Ce poids est estimé à: 39,53% de Al_2O_3 , 46,50% de SiO_2 et 13,95% de H_2O [1-4]. Comme les kaolins ne sont pas purs à l'état naturel, ces rapports varient selon la nature et la nature des impuretés qui s'y trouvent [1-4, 6,7].

I. 1.2.2 - structure cristalline du kaolin

La partie cristallisée du kaolin est appelée kaolinite, qui a une structure cristalline à trois niveaux dont les dimensions initiales sont [2, 8].

$$c = 7,405 \text{ \AA}, b = 8,945 \text{ \AA}, a = 5,155 \text{ \AA}$$

Et leurs angles: $\gamma = 89.82^\circ, \beta = 104.86^\circ, \alpha = 91.7^\circ$

Les kaolins sont généralement constitués de feuilles de matériaux qui sont placées les unes sur les autres. Cette formation résulte du regroupement des huit faces de l'élément Al situées sous la couche hexagonale du quadrilatère de silicium, où la tête octaédrique est occupée par les

trois faces de l'hydroxyde (OH⁻) Figure (I.1) qui résulte un problème de quatre et trois couches [9].

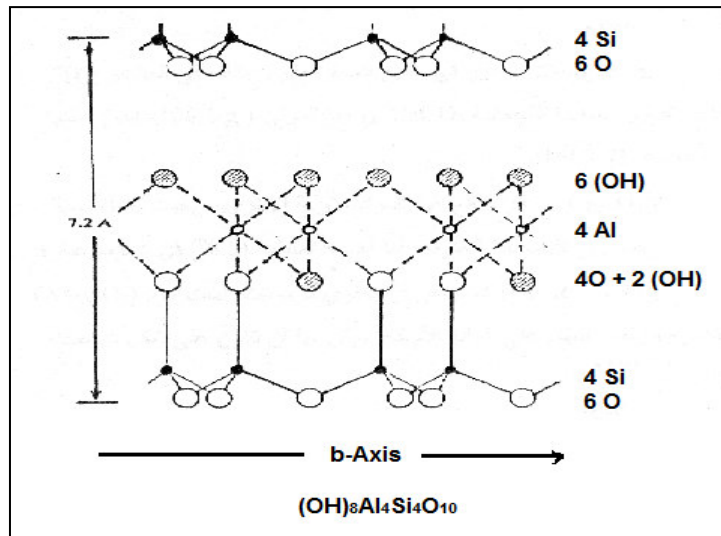
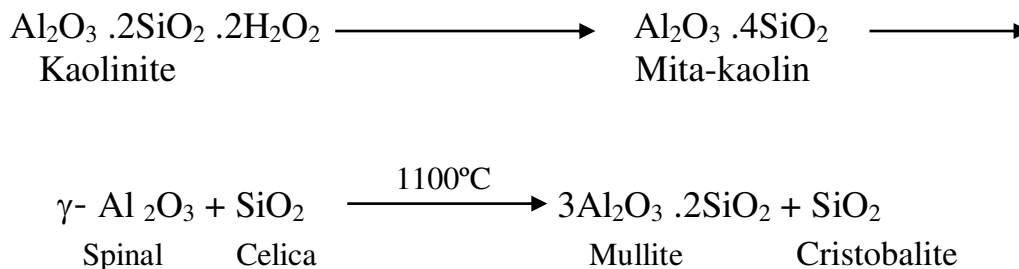


Figure I.1: La structure cristalline de la kaolinite [1, 2, 10].

I. 1.2.3- Transformations du Kaolin pendant son traitement thermique

Le traitement thermique du kaolin (kaolinite) est réalisé à une température de 1300°C. Il s'accompagne de plusieurs phases qui peuvent être les étapes de base suivantes [2, 11]:



I. 1.2.4 - Modification de la porosité

Les kaolins dans leur état naturel ne peuvent pas avoir une densité égale à la densité théorique, mais il existe des porosités entre et à l'intérieur des grains résultant de leur composition initiale. Le pourcentage de la porosité varie selon les zones de kaolin. Elle n'est pas inférieure à 2% et n'excède pas 22% de la taille totale [4, 8].

I. 1.3- Diagrammes d'équilibre

I. 1.3.1- Les systèmes ternaires

I.1.3.1.1-Système ternaire : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

La première vérification de l'équilibre de ce système a été réalisée en 1956 par Litvakovskii et Budrikov (figure I.4). Là où il n'y avait pas de phase commune entre les trois oxydes, alors qu'il y avait les deux composés binaires, le mullite et le zircon, se sont formés à partir de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, respectivement [12,10].

I. 1.3.1.1.1 - Mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3.2 \text{SiO}_2$

Une substance rare dans la nature provenant de l'île de Mill, en Scotland, est obtenue à partir du traitement thermique de ses constituants à des températures élevées (Fig.I.2) [4, 10]. La formation de composition mullite dans le domaine $1200 - 1100^\circ \text{C}$, ne signifie pas nécessairement qu'il peut apparaître à partir de 1100°C dans tous les cas, mais peut être à une température plus basse, selon la proportion d'alumine contenant dans la kaolinite [1]. Sa couleur a tendance à blanchir et à cause de ses propriétés particulières, elle se substitue à de nombreuses applications industrielles et chimiques, pour sa bonne résistance thermique, sa faible dilatation thermique, sa bonne isolation électrique, sa stabilité chimique et sa résistance élevée à la corrosion [4, 10]. Le Kaolin est utilisé dans diverses applications technologiques, y compris les enceintes électroniques et les isolateurs à micro-ondes.

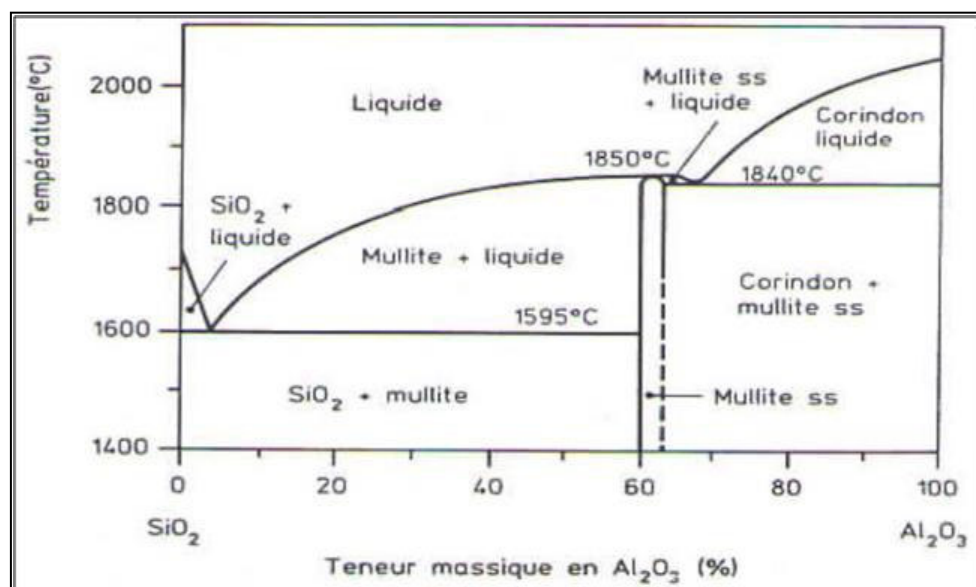
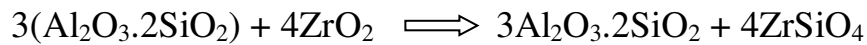


Figure I.2: Diagramme d'équilibre du système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [13]

I. 1.3.1.1.2 - Zircon (silicate de zirconium ZrSiO_4)

Elle est parmi les plus anciennes roches connues sur la face de la croûte terrestre et est classée comme une pierre précieuse, sa couleur varie du jaune doré au violet. Sa caractéristique est de ne subir aucune transformation structurale (structure quadratique existante), fondante à haute température (1852 °C), à haute conductivité thermique, et traitée à une température inférieure à 1600°C [10, 12]. Le silicate de zirconium est formé à partir de mita-kaolin et d'oxyde de zirconium selon l'équation suivante [14]:



Mita-kaolin Zirconium Mullite Zircon

Le zircon est utilisé dans la fabrication d'alliages, de céramiques traditionnelles et de matériaux thermiques, et est inclus dans la fabrication du verre [12].

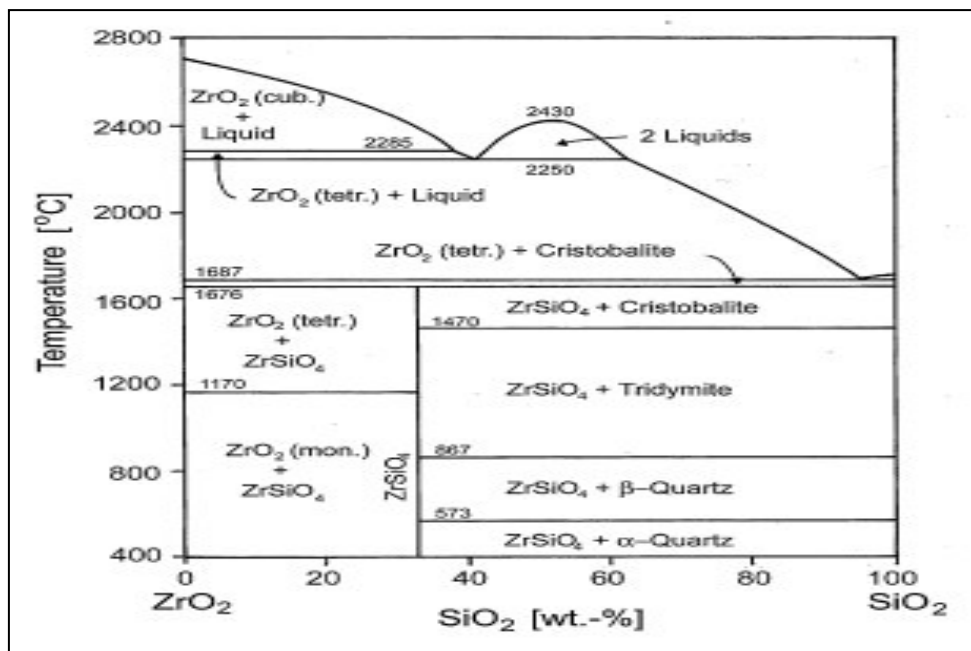


Figure I.3: Schéma du système binaire SiO₂-ZrO₂ [15]

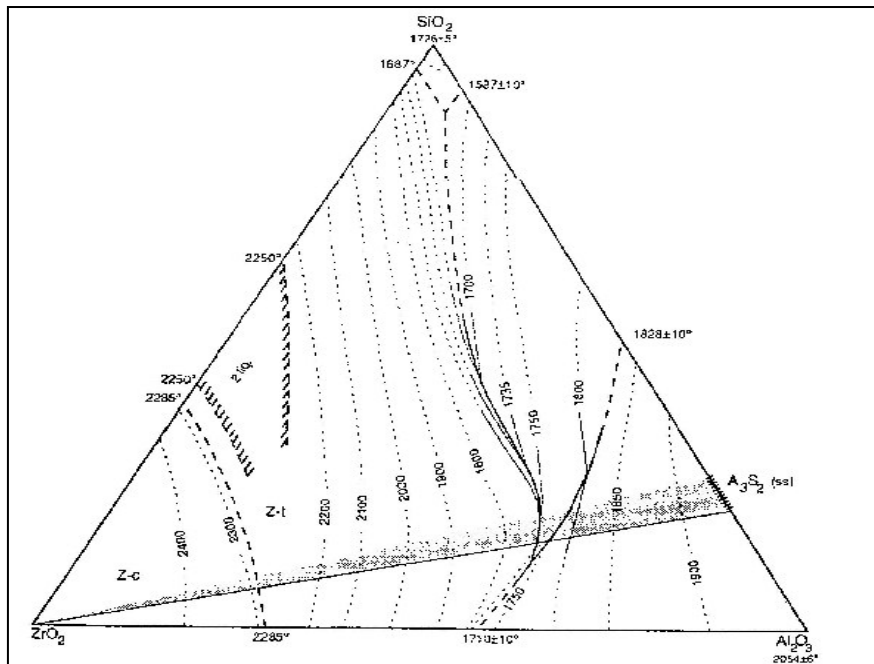


Figure I.4: Diagramme d'équilibre du système ternaire $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ [16]

I. 1.3.1.2 - Système ternaire: $Al_2O_3-SiO_2-ZnO$

La stabilité de ce système a montré qu'il n'y avait pas de phase commune entre les trois oxydes, comme le montre la figure I.7 [17]. Trois systèmes binaires communs ($Al_2O_3-SiO_2$), précédemment décrits (figure I.2), SiO_2-ZnO et $ZnO-Al_2O_3$, ont été trouvés.

I. 1.3.1.2.1- Orthosilicate de zinc (Zn_2SiO_4)

Il est formé à des températures élevées où le point de fusion de ce composé (Fig.I.5) atteint à environ $1512 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

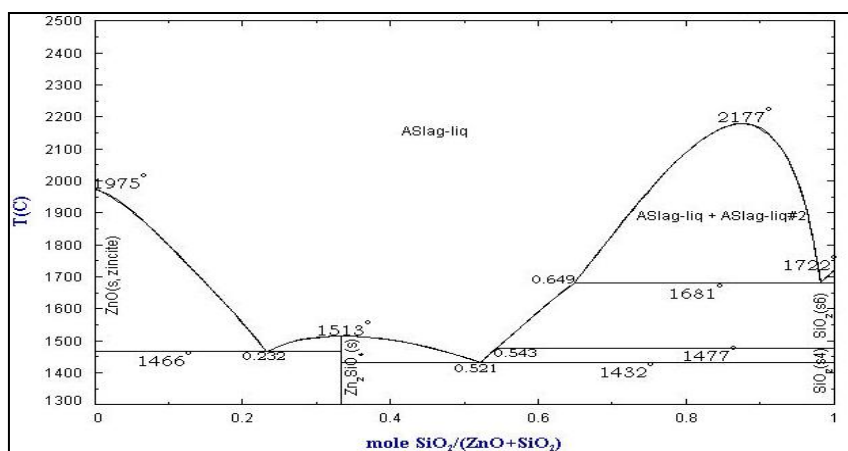


Figure I.5: Schéma du système binaire SiO_2-ZnO [18]

I. 1.3.1.2.2- Spinal (ZnO , Al_2O_3)

Ce système a été obtenu à partir du travail de Margie K. Reser [19]. Le point de fusion du composé est d'environ $1950^\circ C$, pendant lequel une quantité importante d'oxyde de zinc s'évapore (Fig.I.6).

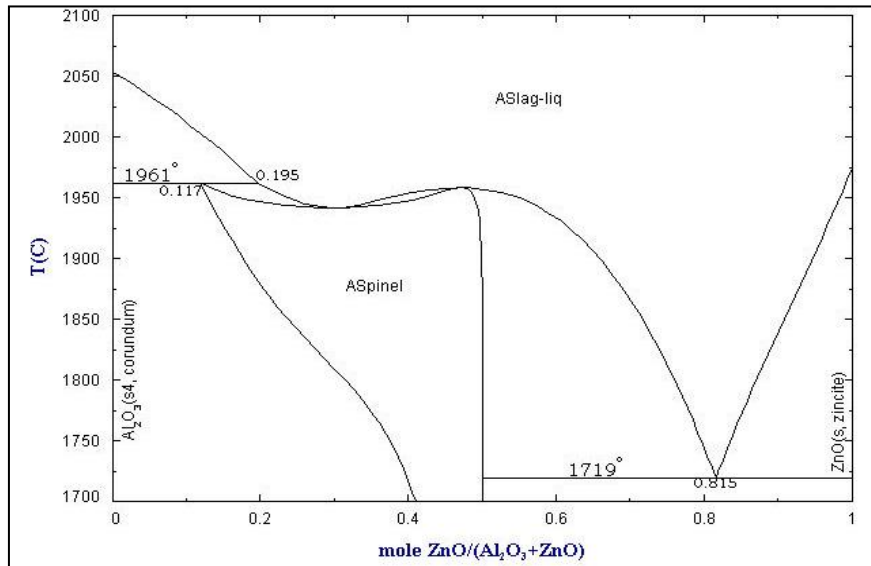


Figure I.6: Schéma d'équilibre du système binaire Al_2O_3 - ZnO [19,20]

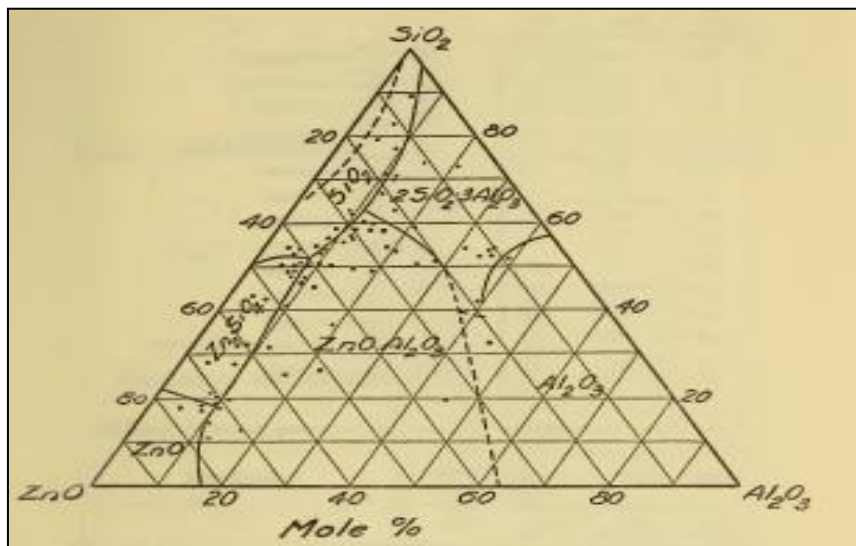


Figure I.7: Schéma d'équilibre pour le système Al_2O_3 - SiO_2 - ZnO [17]

I. 1.3.1.3- Système : Al-Si-Cu

Le diagramme d'équilibre de ce système (figure I.9) montre qu'il n'y a pas de phase commune entre les trois métaux, l'aluminium, le cuivre et le silicium. Alors qu'un Si-Cu et Al-Cu ont été trouvés dans CuAl_2 et Spinal ($\text{Cu}_{19}\text{Si}_6$) respectivement.

I. 1.3.1.3.1 – Le Compound θ : CuAl_2

La température de fusion de ce composé est d'environ 590 °C.

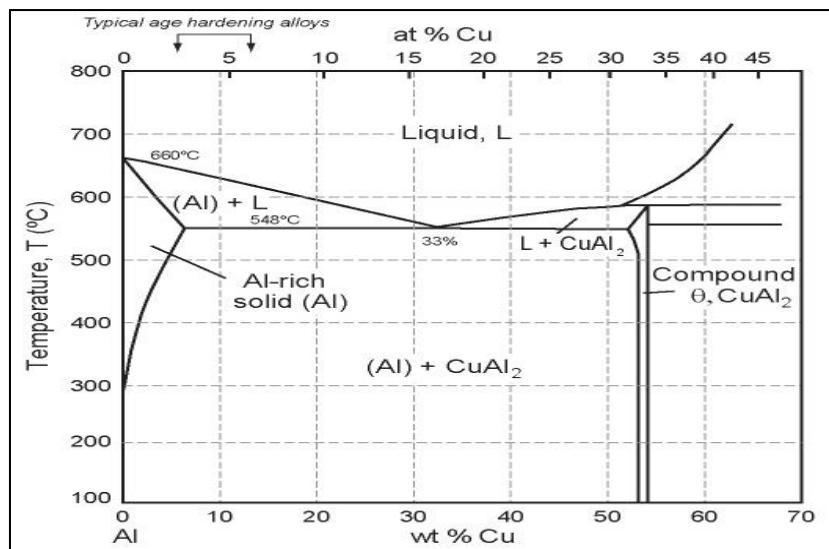


Figure I.8: Schéma d'équilibre du système binaire Al-Cu.

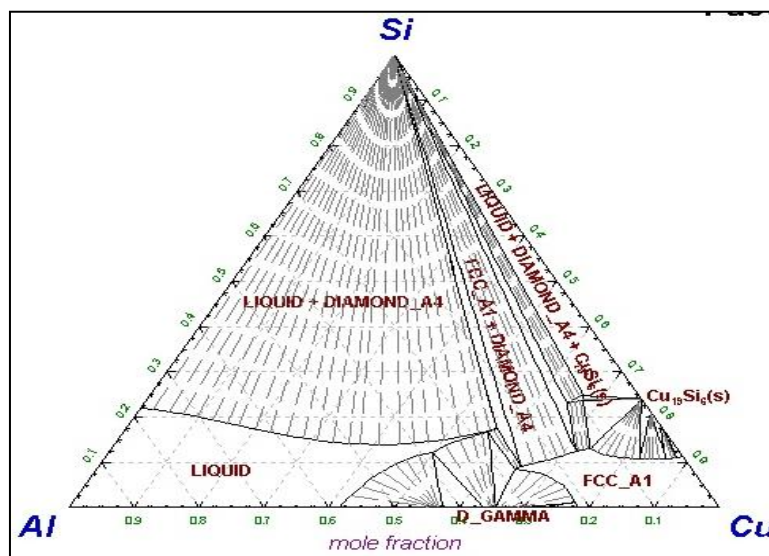


Figure I.9: Schéma d'équilibre de l'Al - Si – Zn

I.1.3.1.4 – Le système ternaire: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$

Les trois oxydes (aluminium, silicium et magnésium) forment des composés stables (mullite, cordiérite, sapphirine...) à des températures élevées, comme le montre la figure 12 [21].

I. 1.3.1.4.1- Cordiérite

Sa formule chimique $2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ fond de manière incompatible avec la génération du mullite dans le domaine de $1350\text{ }^\circ\text{C}$ - $1465\text{ }^\circ\text{C}$ selon la structure précise qui change en formant des solutions solides en remplaçant Al-Al par des atomes Si-Mg et l'un versa. La forme stéchiométrique précédente est réalisée par frittage à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ mais il existe différents cristaux semi-stables cristallisant à partir de $1050\text{ }^\circ\text{C}$ pour réchauffer les composés précédemment fondus. La cordiérite cristallise en une structure d'octet et peut être trouvée sous la forme d'une structure hexagonale sous le nom « Indialite » dans les matériaux résultants traités à des températures supérieures à $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Les indialites ont une résistance spéciale aux changements thermiques soudains [3, 4, 22].

I. 1.3.1.4.2- Sapphirine

Sa formule chimique $4\text{MgO}.5\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ fond à des températures supérieures à $2000\text{ }^\circ\text{C}$ avec la colonne vertébrale donnée et en raison de sa faible extension, le champ primaire de la sapphirine reste pendant une longue période non observée [3, 4, 22].

I. 1.3.1.4.3- Spinal

Est un composé binaire dont la formule chimique $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$ se dissout de manière compatible à $2135\text{ }^\circ\text{C}$ [3, 23].

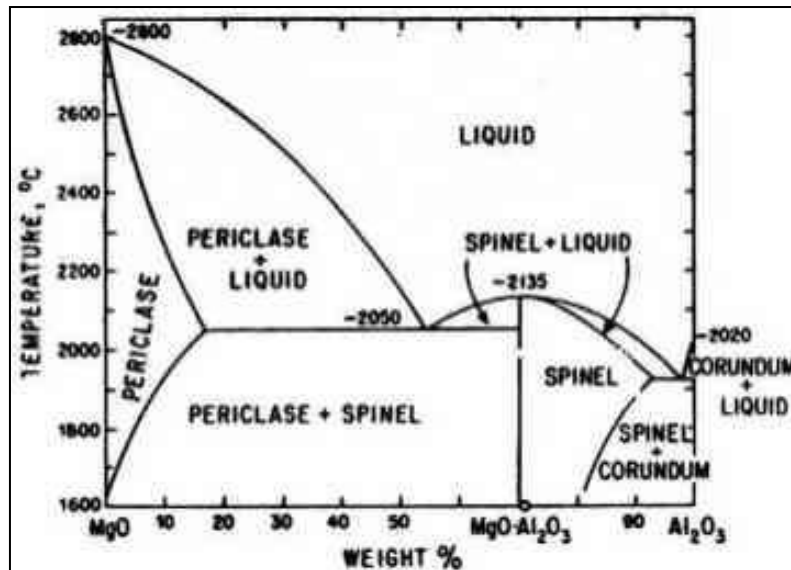


Figure I. 10: Bilan du système binaire Al₂O₃-MgO

I. 1.3.1.4.4- Méta silicate de magnésium

C'est un composé chimique appelé SiO₂-MgO qui fusionne à 1557 ° C avec le forsterite [3, 23].

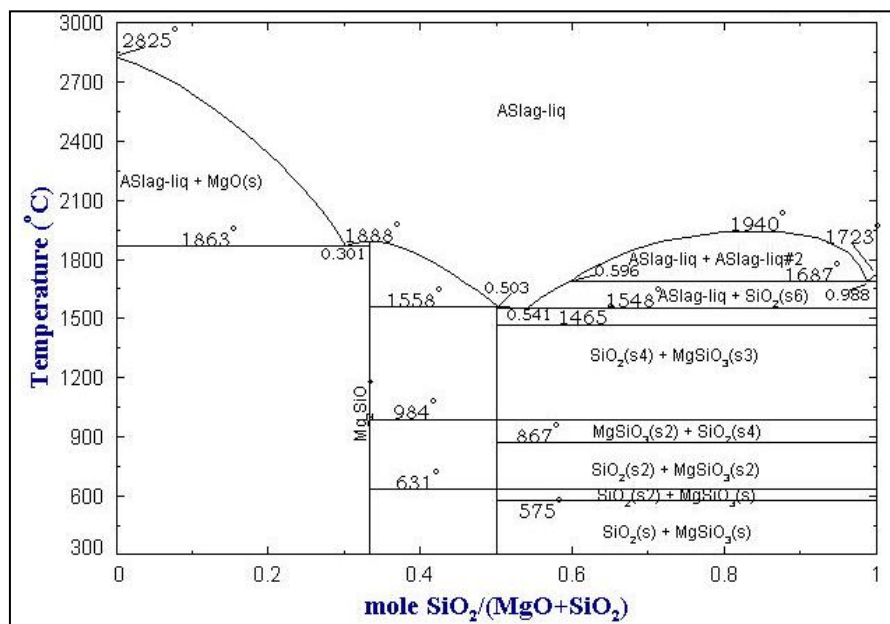


Figure I.11: Schéma d'équilibre pour le système binaire SiO₂-MgO

I. 1.3.1.4.5- Forsterite

Se dissout de manière inappropriée à 1890 ° C avec une formule chimique MgO-SiO₃ [3].

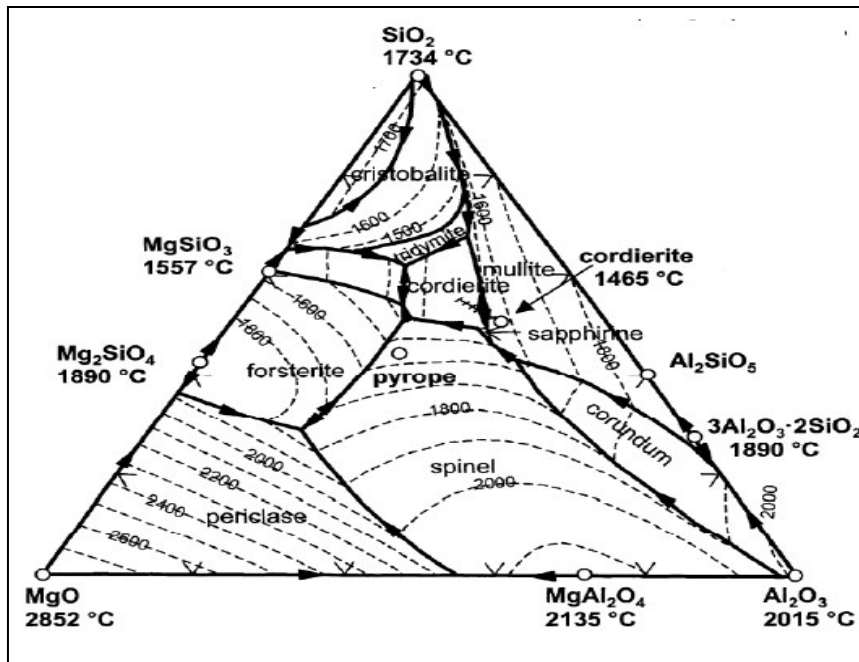


Figure I.12: Diagramme d'équilibre de $Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$ [4, 21]

I. 1.3.2 –Les systèmes binaires

I. 1.3.2.1- Système binaire: Zr-Cu

Il y a six phases communes entre le cuivre et le zirconium et la différence de température de fusion de chaque composé. $CuZr_2$ fusionne à $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $CuZr$ fond à $935\text{ }^\circ\text{C}$, $Cu_{10}Zr_7$ fond à $895\text{ }^\circ\text{C}$, Cu_8Zr_3 fusionne à $975\text{ }^\circ\text{C}$, $Cu_{51}Zr_{14}$ fusionne à $1115\text{ }^\circ\text{C}$, Cu_9Zr_2 fusionne à $1012\text{ }^\circ\text{C}$.

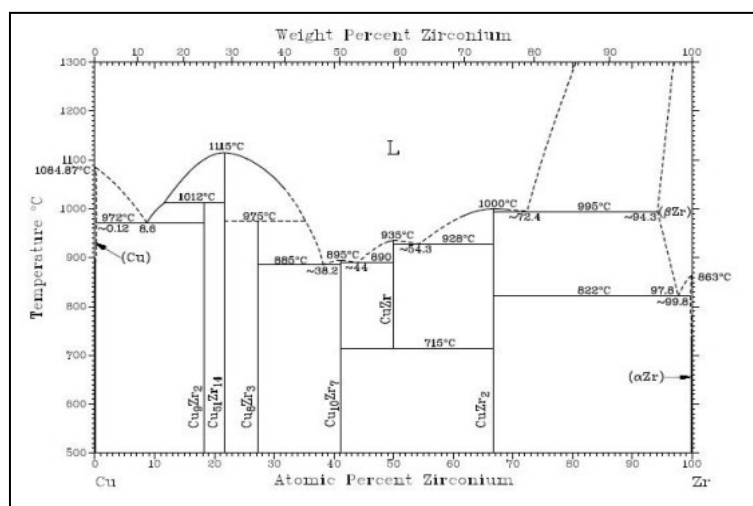


Figure I.13: Schéma d'équilibre Zr-Cu

I. 1.3.2.2 - Systèmes binaire : CuO-SiO₂ et MgO-ZrO₂

Pour ces deux systèmes, il n'y a pas de composé commun entre eux comme le montrent les figures (14.a et b).

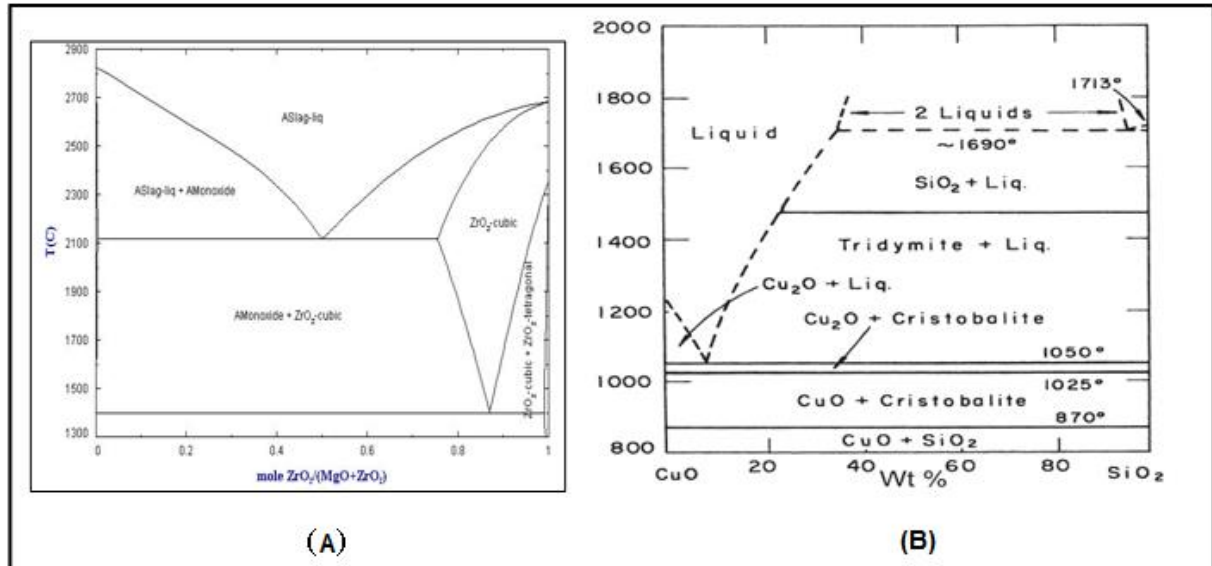


Figure I.14: Diagramme d'équilibre des deux systèmes binaires: A (CuO-SiO₂) et B: (MgO-ZrO₂)

I. 2- Procédé de frittage

C'est un processus métallurgique ou un traitement à des températures relativement élevées qui est inférieur à la température de fusion. Il permet l'élimination des porosités et le développement du système de granules individuelles pour les matières premières à une condition de condensation idéale [14, 24]. Le frittage est la dernière étape pour la préparation d'une pastille céramique. Dans ce processus la poudre est compacte mais n'est pas bien cohésive comme un matériau dur et solide. Cette conversion s'accompagne de la réduction des dimensions externes de la pièce céramique et de l'augmentation de la densité apparente, de l'augmentation de la cohésion et de la liaison entre les grains et d'une amélioration de leurs propriétés mécaniques [4, 25].

I. 2.1 - Phases de frittage

Les trois étapes de l'encrassement peuvent être distinguées par les changements dans la forme ou la structure du matériel [4, 14]:

I. 2.1.1- Etape primaire du frittage

Cette phase correspond à une croissance relativement rapide des ponts entre les molécules par le transport du matériau par diffusion à travers la surface ou la vapeur ou sur la limite granulaire (figure I.15 (a)). Lorsque les espaces ouverts sont grands et qu'aucune croissance ne se produit pour leurs grains, la différence primaire entre la courbure convexe de la zone granulaire et la courbe concave de la zone de contact diminue cela conduit à une augmentation de la densité de 65% de sa densité théorique.

I. 2.1.2 - Etape intermédiaire du frittage

Dans sa structure, les granules sont polyédriques et les pores ont la forme d'équilibre le long des arêtes de grain résultant de la présence des joints de grains (figure I.15 (b)). La fin de cette étape est accompagnée de la contraction du matériau autant que possible.

I. 2.1.3 - Dernière étape du frittage

Au cours de cette étape l'évolution de la microstructure va vers une augmentation de la taille des granules. Le début de cette phase s'accompagne d'une densité de 90% de la densité théorique, ce qui conduit à la fermeture de la porosité dues aux goulots d'étranglement des canaux poreux et à l'isolement progressif jusqu'à son arrêt, indiquant que le frittage est terminé.

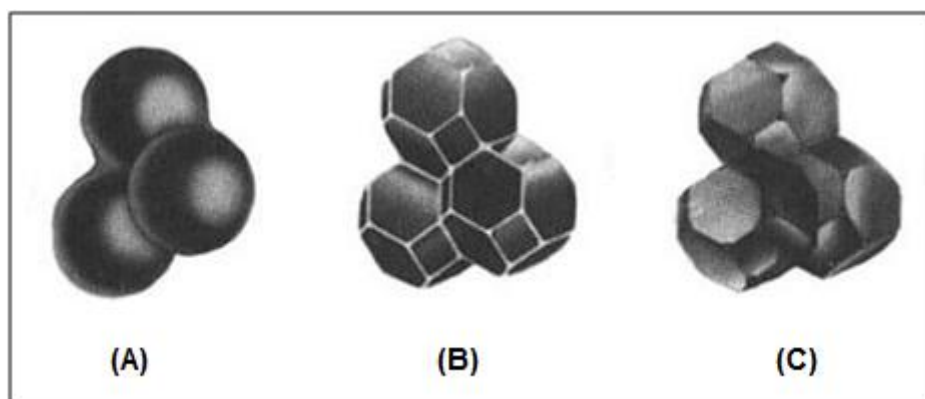


Figure I.15: Microstructure des trois étapes de frittage [14, 26]

I.3. Généralité sur des oxydes

I. 3.1. L'Oxyde de Zirconium (ZrO_2)

C'est l'un des matériaux céramiques les plus recherchés. L'oxyde de zirconium pur a une structure cristalline monoclinique à température ambiante, avec une grande pureté. Une

transformation structurelle se produit dans la structure du système cristallin quadratique et dans le système cubique lorsque la température est élevée. D'autre part, l'expansion du volume résulte de la transition du système cubique au système quaternaire. Ensuite le système de mono-refroidissement provoque une forte contrainte sur le cristal, provoquant des fissures et donc des dommages des propriétés mécaniques. Plusieurs autres oxydes ont été ajoutés à la zirconie pour la fixation de phases quaternaires et cubiques, telles que MgO, Y₂O₃, CaO et Si₂O₃ ainsi que d'autres oxydes, qui ne subissent aucun changement des phases de température ambiante jusqu'à 2500°C [9, 27].

ZrO₂ a de bonnes propriétés mécaniques [10,11], y compris une dureté élevée, une bonne résistance à la corrosion et un coefficient d'Young égal à $1,72 \cdot 10^6$ Kg /cm³. Parmi ses propriétés thermiques son point de fusion est de 2680°C. L'une des utilisations modernes de l'oxyde de zirconium est ce que Apple a breveté en 2006 dans le domaine de l'emballage des téléphones mobiles avec de la zirconie. L'utilisation de céramiques en zirconie plutôt que de boîtiers en aluminium améliore la transmission des ondes radio sans nécessiter d'antenne externe à l'intérieur de l'appareil. Il est également utilisé dans les appareils de chauffage à haute température [9].

La pureté de l'oxyde de zirconium utilisé dans notre travail est peut atteindre de 80% à 90% et la taille de ces grains est 1µm.

I. 3.2- Ajouts dans le Kaolin

I. 3.2.1- L'oxyde de Zinc (ZnO)

Le ZnO est une poudre blanche insoluble dans l'eau, sa masse volumique est estimée à 5.6 g/cm³ et son point de fusion atteint 1975°C [28]. L'oxyde de zinc est une substance qui a longtemps été étudiée [29-32]. Ceci est principalement dû à ses caractéristiques électriques et optiques excitantes, ce qui en fait une application à grande échelle, car il s'agit d'un semi-conducteur de type N à large gap de 3.3 eV. À température normale (300 K) il est transparent à la lumière visible, avec une capacité de 1,89 eV [33] et une stabilité mécanique et thermique élevée [34, 35]. De plus, le ZnO est non-toxique, son prix est bon marché et abondant sur le terrain [36, 37]. En raison des propriétés mentionnées ci-dessus, l'oxyde de zinc est devenu un candidat prometteur pour diverses applications telles que: écrans d'affichage [38], capteurs de gaz [39], diodes laser [40], cellules solaires photovoltaïques [41] et réduire le degré de pollution de l'eau [42]. Notons aussi, qu'à cause de ces bonnes propriétés, l'oxyde de zinc à remplacer l'oxyde de titane (qui est très chère) dans le domaine de la photocatalyse.

I. 3.2.2 – L'oxyde de cuivre (CuO)

L'oxyde de cuivre est important pour la physique des semi-conducteurs [43]. Une des raisons pour lesquelles nous choisissons ce composé pour des applications et la large gamme de propriétés intéressantes, en plus de sa disponibilité et de son faible coût. Il est non-toxique et est un porteur du type P, possède un gap énergétique étroit et direct il est monocristallin [43, 44]. Il peut être préparé à partir de matières premières peu coûteuses et facilement accessibles [45]. Parmi les millions de matériaux, le CuO est le meilleur matériau pour ses nombreuses propriétés optiques et électriques, il est utilisé comme un catalyseur et un polariseur de gaz, qui travaille à améliorer la surface en particulier pour ses applications dans le domaine des nanostructures [46]. De plus, des études ont montré qu'il est possible d'améliorer l'état du mécanisme de conversion inverse avec des volumes nanométriques [47] ce qui renforce notre intérêt pour l'étude du CuO en couche mince [48].

I. 3.2.3-L'oxyde de magnésium (MgO)

MgO est un autre semi-conducteur choisi sur la base de ses caractéristiques mécaniques, électriques, optiques et thermiques qui en font un bon catalyseur pour les applications [49-51]. Au cours des dernières décennies, ce matériau a bénéficié d'avantages scientifiques et technologiques considérables grâce à sa stabilité thermique élevée (jusqu'à 2900 °C), à sa faible résistance à la corrosion, à sa faible isolation électrique (9.8) et à sa grande bande interdite ($E_g = 7.2$ eV) [50-55]. Des études récentes ont montré que la taille et la forme de particules d'oxyde de magnésium nanocristalline leur donne une surface de haute qualité en tant que catalyseur pour la réaction, en raison de défauts de structure sur la surface. Il est adapté pour la dissociation de l'eau et pour générer de l'hydrogène [49, 54, 56]. Le MgO s'utilise également pour des rôles biologiques spéciaux à grande échelle. Comprennent le traitement des eaux souterraines, le traitement des eaux usées, le traitement de l'eau potable, le traitement des émissions atmosphériques, le traitement des déchets toxiques et le potentiel en tant qu'agent antimicrobiens [49, 51, 53].

*B- Les techniques de dépôt et l'application photocatalyse***I.4- Les couches minces et la méthode de dépôt****II. 4. 1 - Définition des couches minces**

Nous considérons des couches minces avec un matériau ayant de très petites dimensions comparées aux autres dimensions, par exemple les épaisseurs par rapport aux autres dimensions. Le grand intérêt des films minces vient des propriétés physiques ou chimiques qu'ils ont acquises directement des matériaux, c'est pourquoi ils jouent un rôle croissant dans les nanotechnologies. C'est aussi une question économique car c'est une technique simple avec de faibles coûts de développement. Actuellement, une grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces telles que des métaux, des alliages métalliques, des composés thermorésistants (oxydes, nitrures, ...), des composés métalliques et des polymères. Ces applications ont eu un développement plus rapide, surtout au cours des deux dernières décennies.

I. 4. 2 - Méthodes de dépôt de couches minces**I.4.2.1- La technique Sol-gel**

Le processus sol-gel peut être décrit comme la formation d'un réseau d'oxydes à travers l'intensification multiple de molécules dans le liquide, où l'état stable de la distribution des particules de colloïdes ou de polymères est représenté dans les solvants. Ces particules peuvent être cristallines ou non cristallines. En d'autres termes, le processus peut être défini comme la précipitation d'une solution chimique. La méthode de composition chimique peut être utilisée pour générer des particules nano-structurées par condensation, sédimentation et traitement hydrothermal [57].

Le processus Sol-Gel conduit à la formation de gel à partir d'un mélange liquide à température ambiante, durant lequel le procédé se fait en plusieurs étapes: i) formation de réseaux inorganiques, ii) formation de particules colloïdales solubles, iii) intensification des gels pour former le réseau en phase liquide (gel) qui est appelée dans cet état non cristallin ' Xèrogel' (xeros-dry). Durant le processus thermique, des particules cristallines appelées aérosols sont formées durant la phase gazeuse comme le montre la figure II.16.

Cette méthode est largement utilisée en science des matériaux et en chimie car le procédé contrôle plusieurs facteurs tels que la nature de la substance dissoute [57, 58], le traitement thermique [59] et la possibilité d'ajouter des impuretés [60].

Le processus de préparation comprend plusieurs étapes [56, 60]:

1. La phase physico-chimique, dominée par les variables chimiques, est l'une des étapes de la préparation de la solution de précipité.
2. Dépôt de couches minces, dans cette couche peu épaisse est formé de gels minces.
3. Le séchage, la température joue un rôle important à ce stade formé au cours de laquelle une fine couche de Xèrogel est amorphe.
4. La condensation, au cours de laquelle les variables chimiques et physiques affectent grandement les performances de la couche finale, où le traitement thermique est effectué, les matériaux cristallins sont formés et les propriétés finales sont acquises.

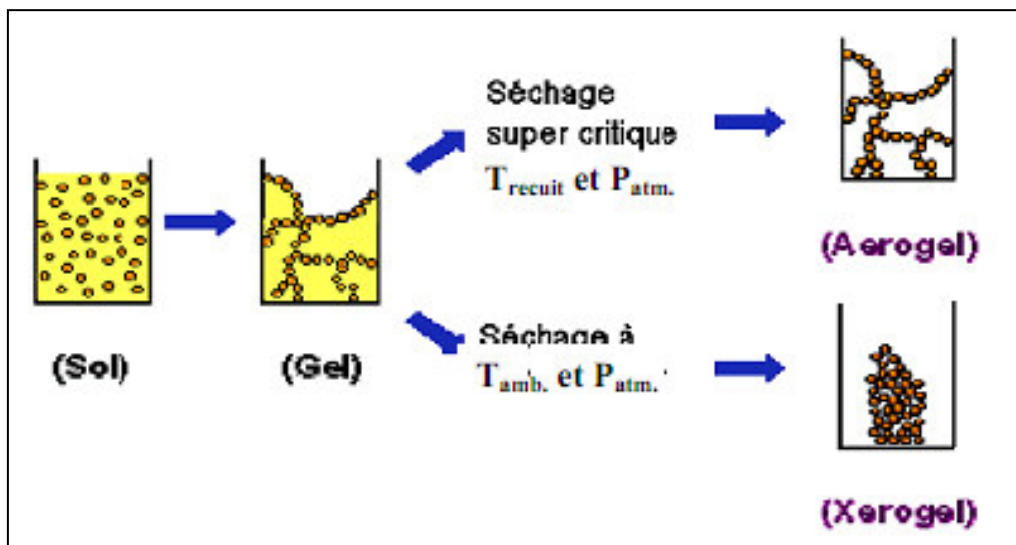


Figure I.16: Les étapes de base de Sol-Gel [57]

I. 4.2.2- Méthodes de préparation des couches minces

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour le dépôt de couches Sol-Gel, y compris le dépôt par spin-coating, le dépôt par spray et le dépôt par dip-coating, cette dernière est la méthode utilisée au cours de cette étude.

I. 4.2.2.1- Méthode Dip-coating

Le principe de cette méthode est de tremper le substrat dans la solution, en tirant à vitesse constante, sans vibration et à une température ambiante. Ce système permet d'obtenir à des couches de haute qualité. L'efficacité de la méthode dip-coating dans la préparation des couches minces éprouvées dans plusieurs études menées par des chercheurs, notamment comme Brinker et Scherer [61-64]. L'épaisseur et l'uniformité de la couche déposée sont déterminées par la vitesse du traînage et le degré de vibration [65]. Cette méthode comporte trois étapes de base: l'immersion des substrats, le traînage et la dernière évaporation des composés volatants (figure I.17).

Les avantages:

- * couche fine obtenue, homogène et de grande pureté.
- * Grande possibilité de contrôler le taux de dopage.
- * Appliquer le travail à basse température.

Les inconvénients:

Grand nombre des matériaux utilisés et leurs coûteux dans les magasins.

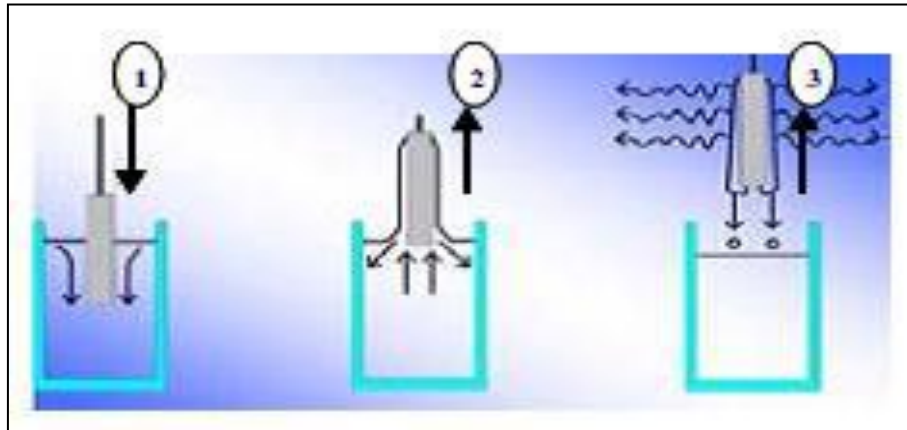


Figure I.17: Étapes de base de la dip-coating.

I. 5 –La technique hydrothermique

Le traitement hydrothermique signifie toute réaction chimique en présence d'un solvant aqueux ou non aqueux dans des conditions de haute pression et température (généralement au-dessus de la température ambiante et à une pression supérieure à 1 atm) dans un système fermé connu populairement comme un autoclave, ou un réacteur.

I.5.1- Autoclave

En 1879, Charles Chamberland découvre l'autoclave, un réservoir sous pression métallique avec un récipient de téflon intérieur conçu pour chauffer les solutions aqueuses à son point d'ébullition.

Son principe physique dépend de: la pression du système, l'eau ne peut pas être chauffée au-dessus de 100 °C dans un récipient ouvert, car une surchauffe fait bouillir l'eau et n'augmente plus la température de l'eau. Mais lorsque l'eau est chauffée dans un récipient fermé tel qu'un solide, il est possible d'élever la température de l'eau à des températures plus élevées, où le chauffage du récipient augmente la pression due à la stabilité du volume selon la loi des gaz parfaits [66].

I. 6- Photocatalyse

Parmi les nombreuses applications utilisant actuellement des céramiques, nous avons choisi la photocatalyse comme application. C'est une application intéressante parce que le matériau céramique est abondant dans la nature, peu coûteuse et inoffensive pour l'environnement. La photocatalyse est largement utilisée pour la dégradation, la réduction et la minéralisation des composés organiques dangereux en CO_2 et H_2O . L'application peut être utilisée pour la réduction des ions métalliques toxiques, la perturbation et la destruction des microorganismes hydriques et la décomposition des polluants de l'air en composés organiques volatils [67].

La photocatalyse est un processus d'oxydation ou de réduction avancé qui permet de catalyser par excitation de l'espace électronique à travers la réaction chimique excitée résultant en une absorption d'un photon. Le semi-conducteur peut être considéré comme catalyseur. Le principe de la photocatalyse est proche du catalyseur hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se déplace à la surface du semi-conducteur selon la figure I.18.

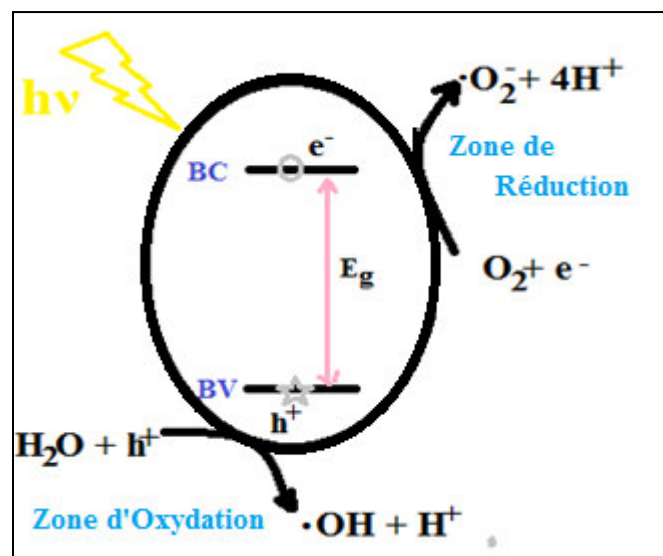


Figure I.18: Principe de l'activité photocatalytique hétérogène

La photodynamique hétérogène dépend de la génération de paires (trous / électrons) dans les semi-conducteurs en absorbant les photons dont l'énergie est égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$) (équation 1). Après absorption des photons et la formation de la paire (e^- / h^+) dans la masse du solide il apparaît: soit la recombinaison par la libération de chaleur, soit l'interaction avec les espèces absorbées sur la surface du semi-conducteurs. Ces paires d'électrons/trous sont séparées en électrons libres dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Cette phase va geler son activité [68]. En même temps, la

présence de la phase fluide (gaz ou liquide) produit une absorption automatique en fonction du potentiel redox (ou niveau d'énergie) en déplaçant l'électron vers les molécules accepteur (A) (équation 2), alors que les trous sont transférés aux molécules donneuses (D) (équation 3) [69]. Il en résulte la production de radicaux libres très efficaces entraînant le retour de l'oxygène et de l'oxydation de l'eau selon les équations (4 et 5). La production de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), est très efficace pendant la photocatalyse. Ces radicaux réduisent la proportion de tout composé chimique et la décomposent pour avoir une capacité d'oxydation élevée (2.8 eV) par rapport aux autres oxydants tels que O_2 (2.42 eV) et H_2O_2 (1.78 eV) [70]. D'autres types d'oxydants tels que HO et H_2O_2 peuvent également apparaître et conduire à la formation d'un produit intermédiaire et éventuellement à la minéralisation des composés chimiques absorbés à la surface du photocatalyseur [71].

Nous pouvons résumer ce qui a été mentionné dans le texte selon les équations chimiques suivantes:



I. 6.1-Les semi-conducteurs actifs pour la photocatalyse

Parmi les catalyseurs les plus importants dans le processus de photocatalyse l'oxyde de zinc, l'oxyde de zirconium et l'oxyde de cuivre, ont été largement utilisés par les chercheurs pour leur séparation des polluants hautement toxiques et non dégradables dans l'eau et l'air. Selon ce principe il a été utilisé du ZrO_2 ajouté à du kaolin DD3. De plus la sélection de zinc et de cuivre comme un catalyseur est un stimulant dans le processus de la photocatalyse avec un prix bas.

Pour mieux comprendre le phénomène, il faut mentionner les facteurs qui contrôlent le processus d'activité photocatalyse, notamment :

*La longueur d'onde de la lumière utilisée (254 nm) qui convient aux oxydes utilisés.

*La bande interdite énergétique de ZnO est 3.4 eV et de CuO 1.2 eV équivalent à l'utilisation de 3-4% de la lumière du spectre solaire [72].

*Les paires (e^- / h^+) résultant de l'absorption des rayons X sont facilement recombinaison avant l'addition ou le dopage avec d'autres éléments, ce qui les rend moins efficaces et en même temps compensés par des polluants organiques plus faibles dans le champ visuel. Cependant, le dopage avec d'autres éléments conduit à la réduction de la recombinaison et à l'augmentation de l'activité photocatalytique dans le domaine du visible.

I. 6.2- Positions des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) des semi-conducteurs actifs par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes (E.Vs.NHE)

Il faut déterminer la position de chaque semi-conducteur en fonction de l'échelle choisie appelée le pôle d'hydrogène normal, qui est codé par le symbole NHE. Les valeurs des bandes conduction et valence ont été calculées pour le ZrO_2 , ZnO, CuO et MgO à un point de charge nul en utilisant les deux relations [73, 74]:

$$E_{BV} = X - E_c + 0.5E_g \quad (6)$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (7)$$

où: E_{BV} représente le potentiel de bord du bande de valence

E_{BC} : potentiel de bord de la bande de conduction

X : valeur de l'électronégativité pour les semi-conducteurs

($X_{CuO} = 5.81$ eV, $X_{ZnO} = 5.79$ eV, $X_{ZrO_2} = 5.92$ eV, $X_{MgO} = 5.2$ eV)[73-76]

E_c est l'énergie des électrons libres à l'échelle de l'hydrogène ~ 4.5 eV

E_g : l'énergie de gap de semi-conducteur

I.7- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques définitions des céramiques et les propriétés générales de kaolin tel que les propriétés structural, la composition chimique avant et après le frittage et leurs systèmes binaire et ternaire, nous avons vu dans de ce chapitre l'intérêt de l'utilisation de céramique dans de nombreux domaines d'applications. Nous avons aussi défini

les techniques, dip-coating et hydrothermale, qui utilisé pour déposé des couches minces sur les deux types de pastilles en céramiques (DD3 et DD3Z). Comme application nous choisi la photocatalyse qui largement utilisé pour la dégradation des polluons. Les oxydes (ZnO, CuO et MgO) les plus actifs dans ce domaine utilisé pour accéléré cette opération.

DEUXIEME CHAPITRE

Matières Premières, Méthodes Expérimentales et Dispositifs Utilisés

Ce chapitre est consacré à la présentation des matières premières utiliser dans cette étude, ces matériaux sont l'argile kaolintique locale DD3, ZrO_2 , ZnO , Cu/CuO et Mg/MgO , ainsi que, les différentes méthodes expérimentales suivais dans l'élaboration des échantillons. Deux types des échantillons doive être préparé, les premiers sont sous forme des pastilles en céramique sur les quelles on va déposer des couches actives, et les deuxièmes sont sous forme des poudres avec les mêmes constituants. Dans la dernière partie de ce chapitre nous allons présentés les différents techniques d'analyses utiliser pour la caractérisation

Chapitre II: Matières première, méthodes expérimentales et dispositifs utilisés

II. 1. Matières premières utilisées

II. 1.1 Kaolin DD3

La matière première de base utilisé dans cet étude est une argile locale de type kaolinitique extraie de Djebel Debbagh (région de Guelma à l'est de l'Algérie). Ce matériau est caractérisé par sa couleur grise et sa masse volumique d'environ $2,53 \text{ g/cm}^3$. L'analyse chimique (tableau 1) montre que les constituants de cette matière sont l'alumine (Al_2O_3) et la silice (SiO_2). En plus, nous notons la présence des impuretés avec des faible taux. Ces impuretés sont MnO , CaO , K_2O et Fe_2O_3 .

Tableau II.1: Composition chimique du kaolin utilisé (DD3) [10]

| Oxydes | SiO_2 | Al_2O_3 | MnO | TiO_2 | CaO | K_2O | Fe_2O_4 | Na_2O | MgO |
|-------------------|----------------|-------------------------|--------------|----------------|--------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|--------------|
| Taux de poids (%) | 45.9 | 37.49 | 1,52 | 0.44 | 0.41 | 0.41 | 0.40 | 0.07 | 0.01 |

II. 1.2- Les oxydes ajoutés dans le Kaolin

Tableau II.2: Quelque propriété physique des oxydes

| Oxydes | Point de fusion | Masse molaire | Masse volumique |
|----------------|-----------------|---------------|-------------------------------------|
| ZrO_2 | 2715 °C | 123.218 g/mol | 5.68 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| ZnO | 1975°C | 81.38 g/mol | 5.6 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| CuO | 1326°C | 79.545 g/mol | 6.315 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| MgO | 2 800 °C | 40.3044 g/mol | 3.58 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |

II. 2 - Méthodes expérimentales adoptées pour la préparation des poudres et des pastilles

A- préparation des pastilles

II.2.1- Méthodes utilisées pour préparer des pastilles

Le processus de préparation d'une pièce de céramique se fait en plusieurs étapes : la sélection

des matières premières, la préparation, puis sa mise en forme et sa compaction par traitement thermique.

II. 2.1.1 – Broyage

Le Broyage est une technique traditionnelle dans laquelle la poudre est fournie avec une carte qui crée les plus grandes coupures dans le matériau. La technique dissout ses granules à une petite taille permettant d'obtenir une poudre homogène avec une plus grande surface de contact qui contribue au processus d'activation du frittage. Un broyage à sec ou avec de l'eau peut être fait.

Tout d'abord, nous cassons manuellement la matière première de la céramique de kaolinite DD3 extraite du mont Debbagh à Guelma. Ce matériau est broyé par l'humidité avec la présence d'eau dans un dispositif cylindrique spécial qui peut tourner autour d'un axe fixe avec vibration et est alimenté avec des pastilles d'aluminium de différentes tailles. Le processus de frittage est ensuite réalisé à 100 °C. Le broyage est ensuite répété à la main et tamisé pour obtenir des particules d'une épaisseur d'environ 250 µm.

II.2.1.2- Calcination

Pour éliminer l'humidité de l'eau et une partie de l'eau contenue dans la formation de kaolinite, la calcination est faite après broyage (granules 250 µm) à 560 °C pendant 6 heures. Après cette étape, nous avons évité les fissures causées par la sortie de l'eau et aussi l'accélération des changements de kaolinite à la méta-kaolinite. Le produit résultant est à nouveau broyé pendant une heure pour éliminer les agrégats résultants par calcification.

II. 2.1.3 – Formation

Le concept de formation permet de donner à la matière première une certaine forme. C'est l'une des techniques les plus importantes de la pression axiale et de la pression centrale. Le processus de formation est effectué à l'aide d'une machine de compression appropriée: nous mettons une petite quantité de 0.5 g de poudre préparée (sans addition et addition) dans le mortier et ajoutons des gouttes d'eau distillée pour que les granules deviennent plus cohésifs et s'écrasent légèrement. La sortie est ensuite placée dans un diamètre cylindrique de 13 mm, qui est placé sous une machine à pression hydrostatique sous une pression de 3.69×10^6 N. Les frottements résultant de la pression appliquée génèrent une augmentation locale de la température, ce qui permet l'agrégation initiale entre les grains, où nous obtenons finalement des échantillons cylindriques suffisamment cohérents pour être transférés au four.

II.2.1.4- Frittage

Après l'achèvement du processus de pressage, les échantillons ont été placés dans un four à une température de 1300 °C et à une vitesse de chauffage de 5 °C. Après les 2 heures de temps de cuisson estimées, les échantillons sont laissés à refroidir lentement.

II.2.1.5- Préparation du mélange kaolin DD3 / ZrO₂

Le but de l'ajout de ZrO₂ est d'éliminer le reste du SiO₂ à partir des céramiques de kaolinite pour former du silicate de zirconium (ZrSiO₄).

Dans le travail précédent présenté par A. Mecif et al [14], le rapport de l'oxyde de zirconium à ajouter au DD3 calciné a été calculé de telle sorte que le SiO₂ ait complètement disparu et ne soit plus que d'environ 38%. Le résultat est basé sur les équations chimiques pour la formation de mullite et de cristobalite à partir de la kaolinite. La zircone est formée à partir de l'oxyde de zirconium et de silicium, et la dépendance d'Al₂O₃ et SiO₂ sur le matériau céramique utilisé (Tableau II.1). Ensuite, nous avons préparé les échantillons cylindriques avec les mêmes étapes précédentes et traité thermiquement comme indiqué dans le diagramme suivant:

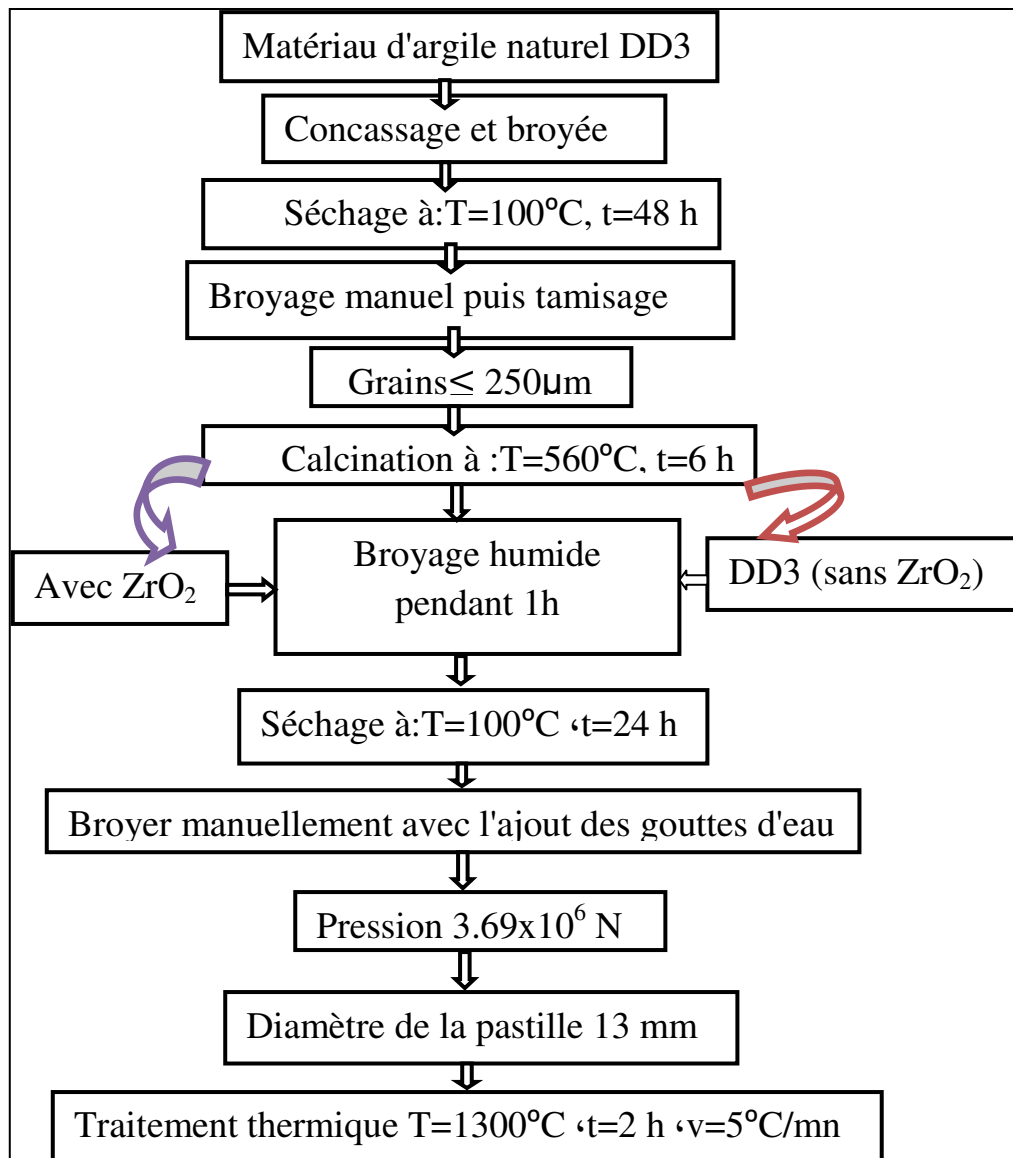


Diagramme II.1: Étapes de la préparation des échantillons

II. 2.2- Les couches minces et la méthode de dépôt

II. 2.2.1- Méthodes de préparation des couches minces

II. 2.2.1.1- Méthode Dip-coating

Le dispositif utilisé consiste en un récipient contenant la solution préparée avec plusieurs composés et de déposer sur les substrats des couches. Un fil raccordement est utilisé pour tremper les substrats et les retirer à une vitesse constante.

II. 2.2.1.2- Méthode de préparation

Dans ce travail, il y a deux composants de base: le substrat et le liquide (la solution de dépôt).

* La solution dans laquelle nous allons immerger le support est un mélange de plusieurs composés chimiques à différentes concentrations où nous obtenons un liquide transparent,

dans le cas de dopage avec Cu la couleur se transforme en bleu. Les produits chimiques utilisés dans cette étape et leurs degrés de pureté sont représentés dans le tableau II-3.

Tableau II.3: Différents composés pour préparer la solution et leur pureté

| Compositions | Degré de pureté |
|---|-----------------|
| Acétate de zinc ((CH ₃ COO) ₂ Zn.2H ₂ O) | 99.5% |
| Acétate de cuivre Cu(CH ₃ COO) ₂ | 99.0% |
| Ethanol (C ₂ H ₅ OH) | 99.9% |
| Monoéthanol Amin (C ₂ H ₇ NO) | 90.0% |

II. 2.2.1.2.1 - Préparation de la solution

Dans un bécher de 50 ml bien nettoyé et desséché dans le four de chauffage à 50 °C, 3 solutions à base d'acétate de zinc ont été préparées. Pour obtenir une solution d'oxyde de zinc pur à partir de l'acétate de zinc (Zn (COOCH₃)₂ 2H₂O) de masse molaire 219,49 g/mol. Nous mettons 3,51 g de ce dernier dans 40 ml d'éthanol absolu, ce procédé nous donne une solution de concentration molaire 0.4 mol / l. Acétates de cuivre (Cu (CH₃COO)₂) et acétate de magnésium 6% pour 0.21 g pour chacune des trois solutions précédentes. On mélange les solutions obtenues à l'aide d'un mélangeur magnétique pendant 2 minutes dans un premier temps avec une vitesse de rotation de 500 rot/min. Alors que 2 ml d'éthanolamine (C₂H₇NO) ont été ajoutés à la solution et maintenus sur le mélangeur magnétique dans les deux heures à 60 °C dans une seconde étape. L'objectif principal de ce procédé est d'obtenir une solution stable et homogène. Après la phase de mélange, le bécher est bien couvert pour éviter tous les types de contaminants et l'évaporation de l'éthanol.

* Les supports utilisés dans ce travail sont des pastilles céramiques (diamètre 1.05 cm et hauteur 0.2 cm) obtenues à partir des poudres de Kaolin DD3. Pour la même matière on ajoute 38% d'oxyde de zirconium (ZrO₂) pour obtenir un taux de porosité de 33% avec un traitement thermique de 1300°C (diagramme II-2).

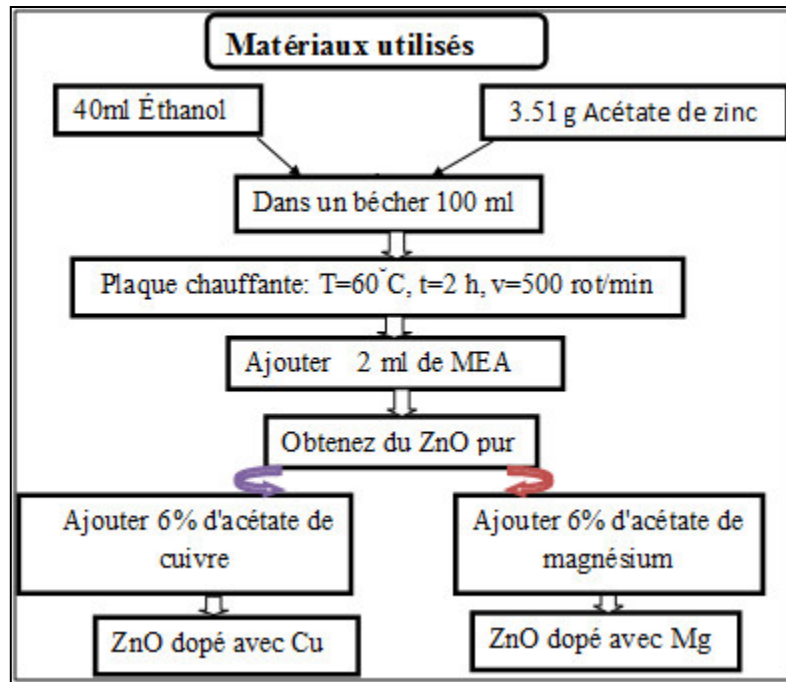


Diagramme II.2: Étapes de la préparation des solutions.

II. 2.3 – Méthodes d’élaboration des couches minces

Deux techniques de dépôt des couches minces ont été utilisées pendant cette étude : la technique dip-coating et le processus hydrothermique (outil autoclave). Les couches minces élaborées sont des couches actives d'oxyde de zinc (ZnO) dopée avec du cuivre (Cu) et de magnésium (Mg) déposées sur des substrats en céramique.

II. 2.3.1 - Méthode Sol-gel : technique dip-coating

Nous avons préparé les couches minces de ZnO déposées sur des substrats par la méthode sol-gel en utilisant la technique dip-coating comme suit:

- Immersion, avec prudence, du substrat (pastille en céramique) dans la solution à une vitesse de 60 cm/mn pendant une minute.
- Sortir l'échantillon de la solution toujours avec prudence pour éviter tout mouvement ou vibration qui conduit à éviter l'hétérogénéité de la couche formée sur la surface.
- Séchage du substrat après chaque trempage, dans un four à 200 °C pendant 3 minutes pour évaporer les solvants.
- On répète ces opérations ou ces étapes 50 fois pour obtenir 50 couches minces.

- Un traitement thermique à 500 °C pendant deux heures, ce qui vise à:
 - * Augmentation des propriétés mécaniques des couches déposées.
 - * Augmenter la valeur de durabilité du mélange.
- Cristallisation et homogénéisation des couches obtenus.

Les étapes d'élaboration des couches minces de ZnO non dopé et dopé par différents pourcentage (2, 4 et 6%) de Cu et Mg, déposer sur deux types des substrat en céramique (DD3 et DD3+38%ZrO₂ traiter à 1300°C), sont représentés sur le diagramme II-3.

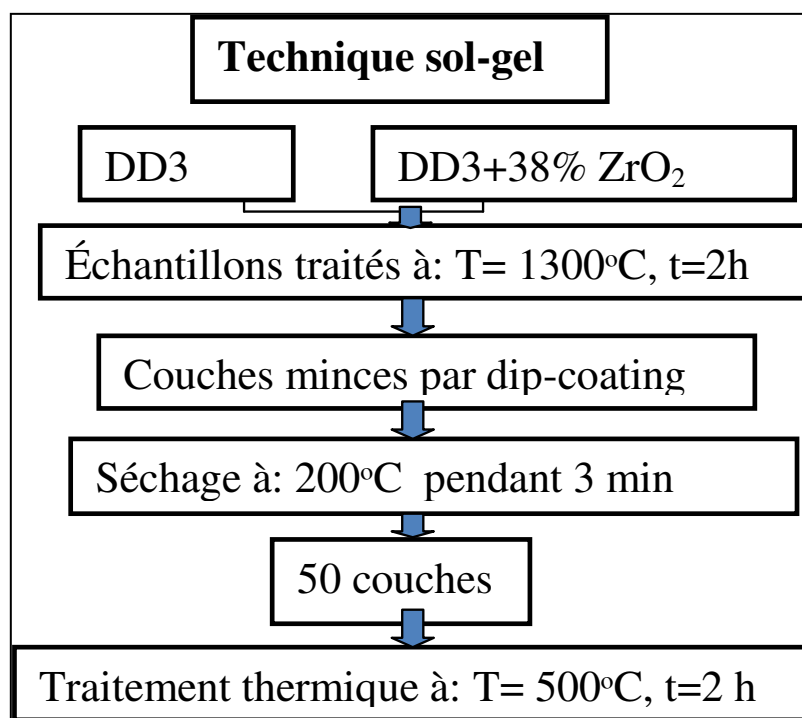


Diagramme II.3: Préparation des couches minces sur des substrats en céramique par la méthode de dip-coating.

II. 2.3.2 –La technique hydrothermique

II. 2.3.2. 1- Méthode hydrothermique- outil autoclave

Pour déposer des couches active de ZnO non doper et doper par la technique hydrothermique, on a utilisé la même solution et les mêmes type des substrats (pastilles en céramiques) utiliser dans la technique sol-gel. Les étapes suivies dans cette technique sont (diagramme II-3):

- D'abord, nous mettons 100 ml d'eau distillée dans le premier récipient (en métal) et ensuite nous mettons l'échantillon et 10 ml de la solution dans le deuxième récipient (en téflon)
- Après une bonne fermeture, l'outil est placé sur une plaque chauffante à 300 °C pendant 75 minutes, ce qui conduit à une formation (précipitation) d'une couche sur la pastille.
- Séchage du substrat avec la couche à 200 °C pendant 5 minutes.
- Traitement thermique à 500 °C pendant deux heures, pour la cristallisation de la couche obtenu.

Le diagramme II-4 résume les différentes étapes suivi:

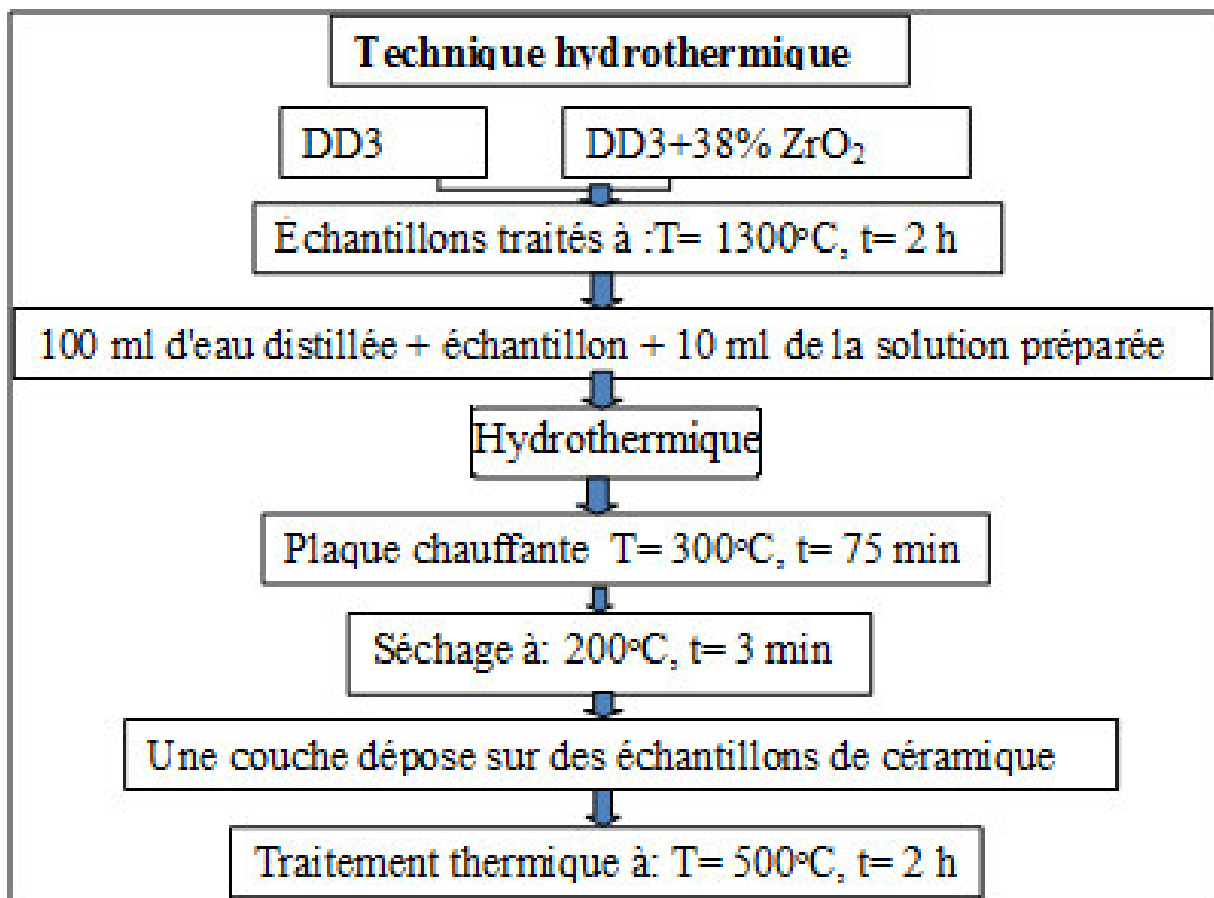


Diagramme II.4: Préparation des couches minces sur des substrats en céramique par la méthode hydrothermique.

B- Préparation des poudres

II. 3- Méthodes de préparation des poudres

Dans le deuxième axe de ce chapitre on va aborder les méthodes suivies dans la préparation des mélanges en poudres (poudre céramique DD3 et DD3+38%ZrO₂ traité à 1300°C avec

différents oxydes en différents pourcentage). Pour la préparation de ces mélanges plusieurs produits chimiques ont été utilisés comme le montre le tableau II-4.

Deux méthodes ont été suivies dans l'élaboration des poudres, le premier est par voie sec elle se connaît par le mélange traditionnel. La deuxième ce fait par voie liquide ou voie chimique et elle ce connait par la co-précipitation.

Tableau II.4: Différents composés pour préparer les poudres et leur pureté

| Les compositions | Degré de pureté |
|---|-----------------|
| ZnO | 99.0% |
| CuO | 99.5% |
| Hydroxyde de sodium (NaOH) | 96.0% |
| Nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 99.5 % |
| Acétate de magnésium $Mg(COOH)_2 \cdot 4H_2O$ | 99.5 % |
| L'eau distillée | 92.0 % |

Avant d'aborder les méthodes de préparations des poudres, on va présenter d'abord comment en prépare les poudres en céramique et la poudre d'oxyde de magnésium. Notons que ses deux poudres sont utilisées dans les deux méthodes.

II. 3.1- Elaboration des poudres en céramique

Deux types des poudres en céramique ont été utilisés dans cette étude, une est constituée essentiellement de mullite et de cristobalite et l'autre de mullite et du zircon. Ces poudres sont obtenu à partir du kaolin DD3 et DD3+38% ZrO_2 suivant le diagramme II-5.

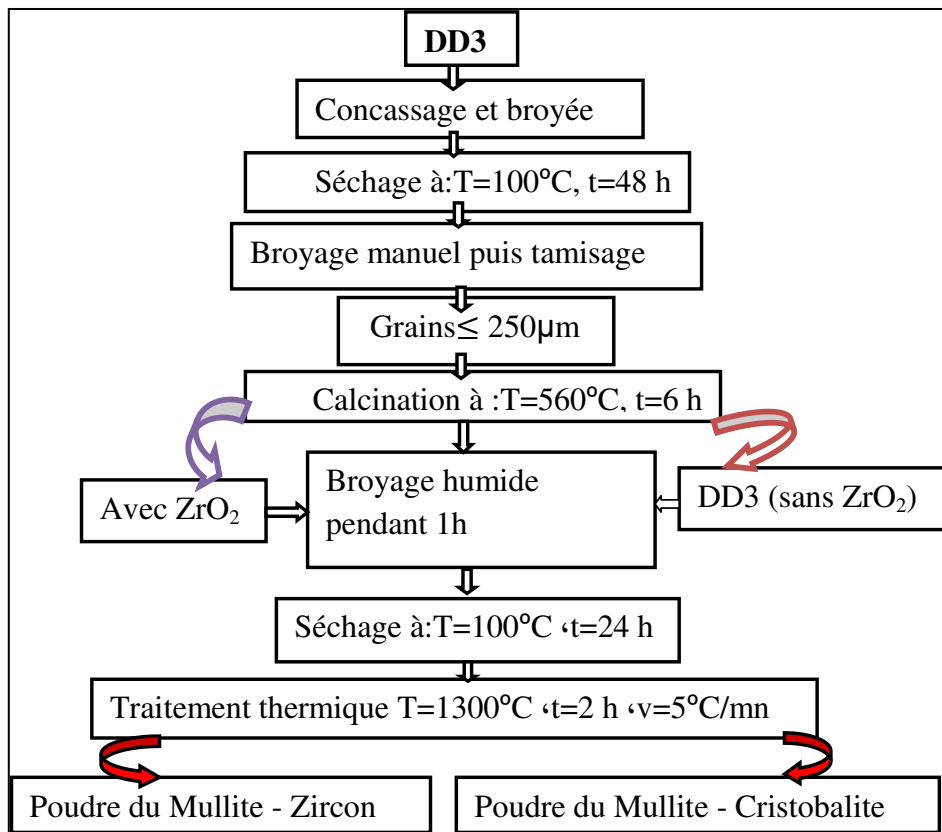
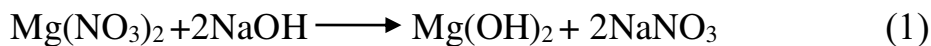


Diagramme II.5: Étapes de la préparation des poudres.

II. 3.2- Elaboration d'oxyde de magnésium

En raison de l'indisponibilité de l'oxyde de magnésium au laboratoire, nous l'avons préparé à partir du nitrate de magnésium $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ en suivant le diagramme II-6. Les réactions chimiques qui proviennent au cours de préparation de MgO sont les équations suivantes:



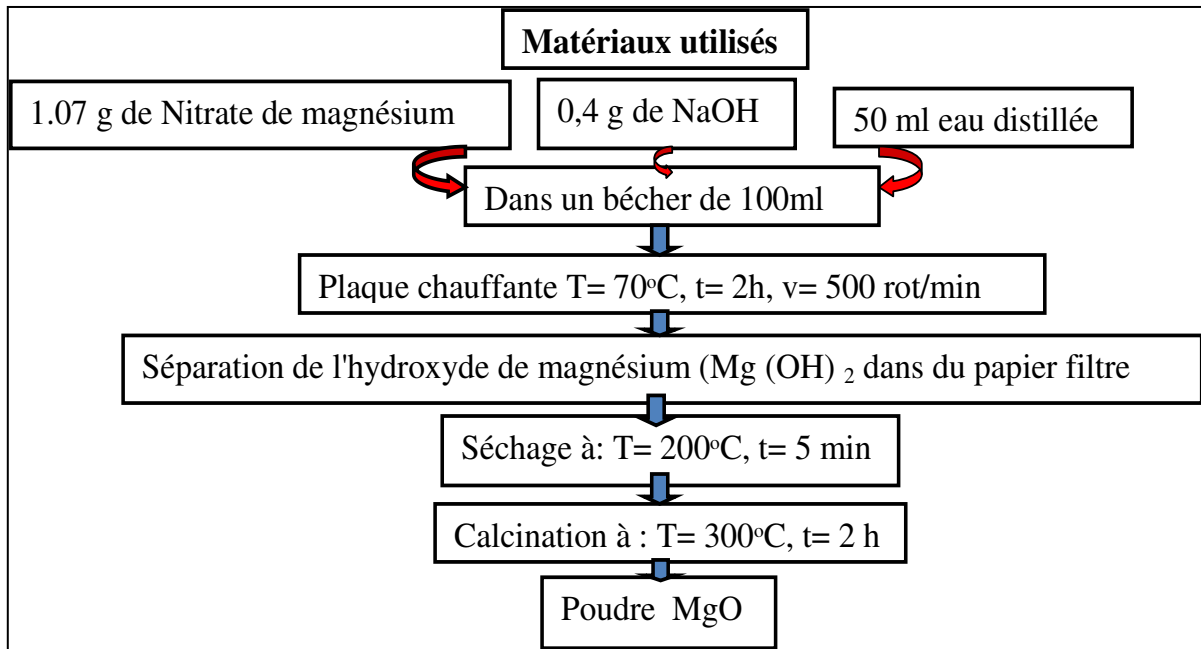


Diagramme II.6: Étapes à suivre pour préparer l'oxyde de magnésium

Nous passons maintenant aux méthodes de préparation des mélanges céramique-oxydes.

II. 3. 3- Méthode de mélange traditionnelle

Cette méthode est très facile, rapide à réaliser et moins coûteuse, en plus elle est la méthode la plus utilisée pour obtenir des solutions solides [77]. Les poudres en céramique et les trois oxydes (ZnO, CuO et MgO), avec des taux bien précisés, sont mélangés et broyés à l'aide d'un broyeur. Le Diagramme II-7 représente les différentes étapes de la préparation du mélange par la méthode traditionnelle. Notons que ces étapes sont les mêmes pour tous les mélanges, la différence réside dans le taux d'addition des différents oxydes aux différents matériaux céramiques (tableau II .3).

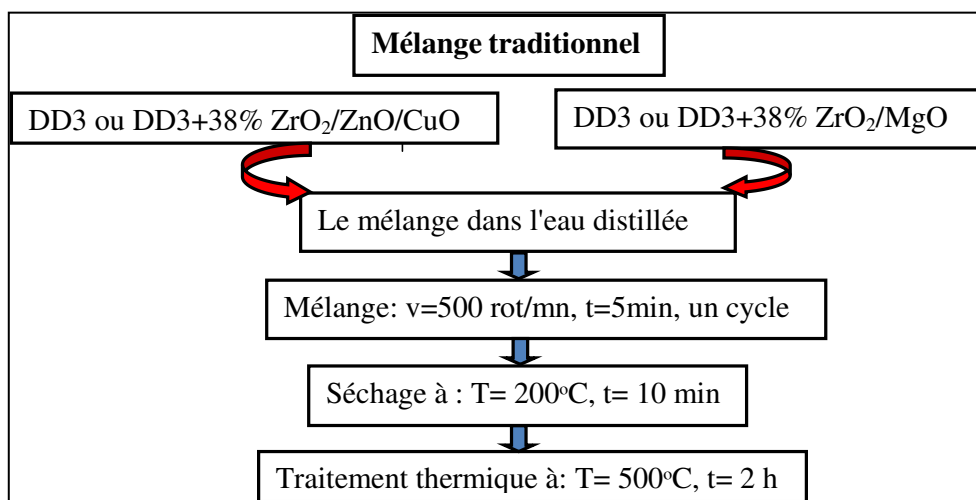


Diagramme II.7: Préparation des poudres en utilisant un mélange traditionnelle.

II. 3.4- Méthode de précipitation chimique (co-précipitation)

La précipitation en chimie est le processus de formation d'un objet solide dans une solution par une réaction chimique. Lorsque la réaction se produit dans une solution liquide, le solide formé est appelé précipité. La réaction, qui provoque la formation du précipité est une réaction de sédimentation. Il existe des types spécifiques de sédiments qui ne se trouvent pas au fond du récipient de réaction en raison de la gravité, mais restent sous une forme liée à la solution, qui peut être convertie en précipitation par un processus de centrifugation.

Une des plus anciennes techniques utilisées pour préparer des oxydes mixtes est basée sur la préparation d'une solution liquide homogène de différents types qui excitation et provocation la solubilité par des ions communs [78]. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement [79-81].

Les différentes étapes de cette méthode sont représentées sur le diagramme II-8.

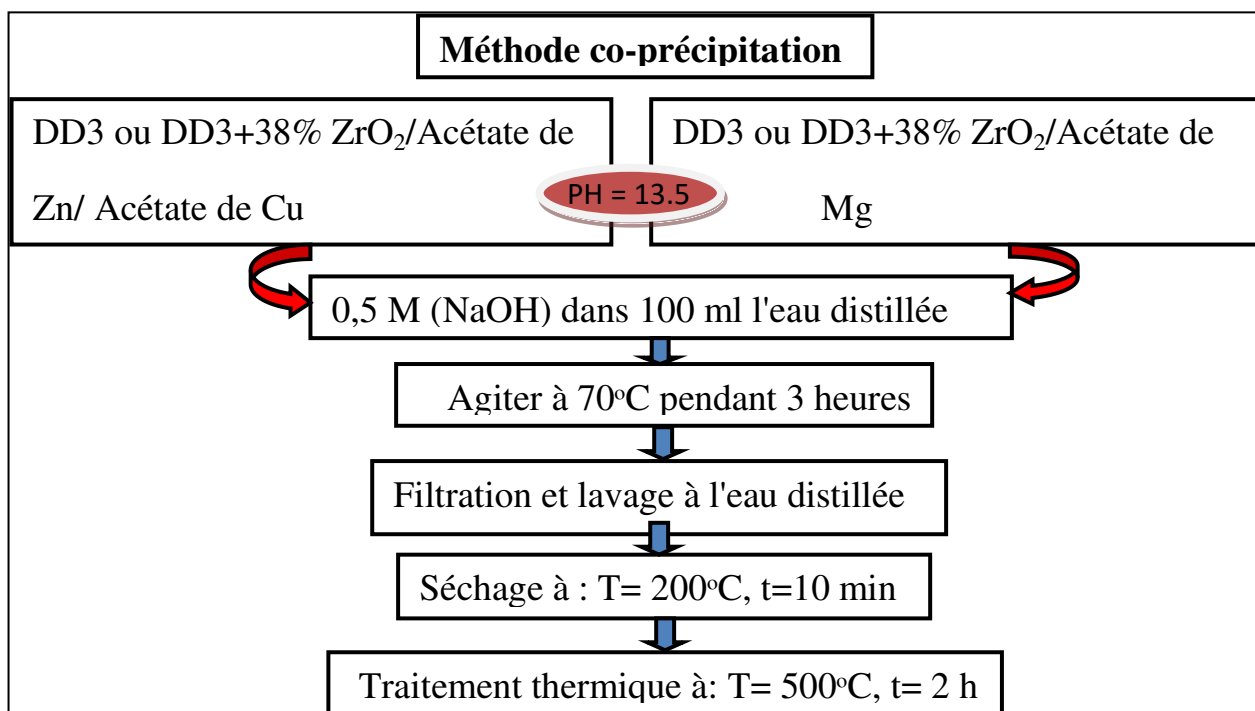


Diagramme II.8:Préparation des poudres avec technique de co-précipitation

C- Appareils usagés

II. 4- Dispositifs utilisés pour la préparation et technique de caractérisation

II. 4. 1- Dispositifs de préparation

1-Broyeur

Pour broyer les matières premières, nous avons utilisé un dispositif de broyage de type Fritsch (Pulverisette 7) (Fig. II.1). La poudre est placée dans les récipients (cocote) du dispositif avec l'ajout d'eau distillée et quelques biller d'agate de diamètre d'environ 10 mm. La vitesse de rotation du broyeur est fixée à $V = 200$ rot /min pendant 5 min.



Figure II.1: Broyeur

2 –Fours

Pour les traitements thermique à haute température, on a utilisé un four cylindrique de type Nabertheme, sa température maximale est 1350°C (figure 2-a). Par contre pour le séchage on utilisé une étuve de type Memmert de température maximale de 220°C (Figure 2-b).

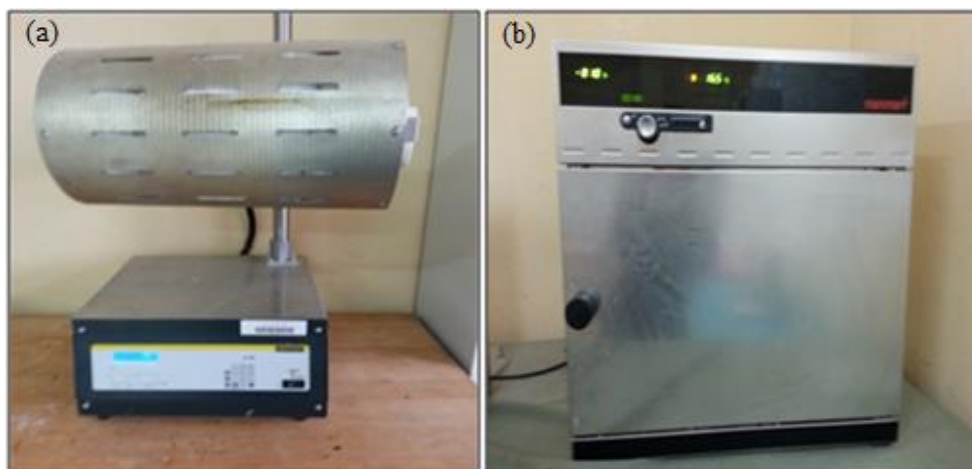


Figure II.2: Fours

3 – La presse

Les pastilles céramiques (substrats) sont formées à l'aide d'une presse hydrostatique de type specac (figure II.3), où nous avons mis une quantité de la poudre bien précisée préparée précédemment dans le mortier et ajouté quelques gouttes d'eau pour rendre les granules plus cohésifs. Un broyage léger effectué à la main pour une distribution régulière des gouttelettes d'eau. Le produit est ensuite placé dans une matrice cylindrique de diamètre 13 mm, cette dernière est soumise à une pression axiale de 3.69×10^6 N (0.9 tons).

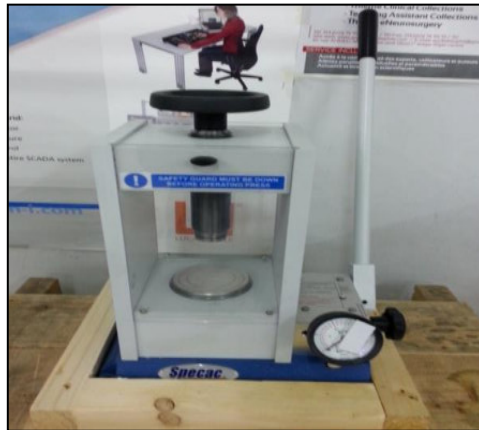


Fig. II.3: La presse

4- La balance

La mesure des masses des échantillons a été effectuée par une balance sensible de type Ohaus (figure II.4). Elle atteint une valeur maximale de 220 g et sa précision est de 0,0001 g.



Figure II.4: Balance

5- Plaque chauffante

Un mélangeur magnétique du type "WiseStir" (MSH-55D) (Figure II.5) a été utilisé pour contrôler la température, la vitesse de rotation magnétique et le temps requis pour l'expérience.



Figure II.5: Plaque chauffante

6- L'outil Dip-Goating

Afin de préparer les films minces, un dispositif KSV NIMA-AAM100077 a été utilisé, qui peut être contrôlé au moment de la descente et de l'ascension de la tige dans la solution. À la fin de cette tige l'échantillon est placé le montre la figure II.6.

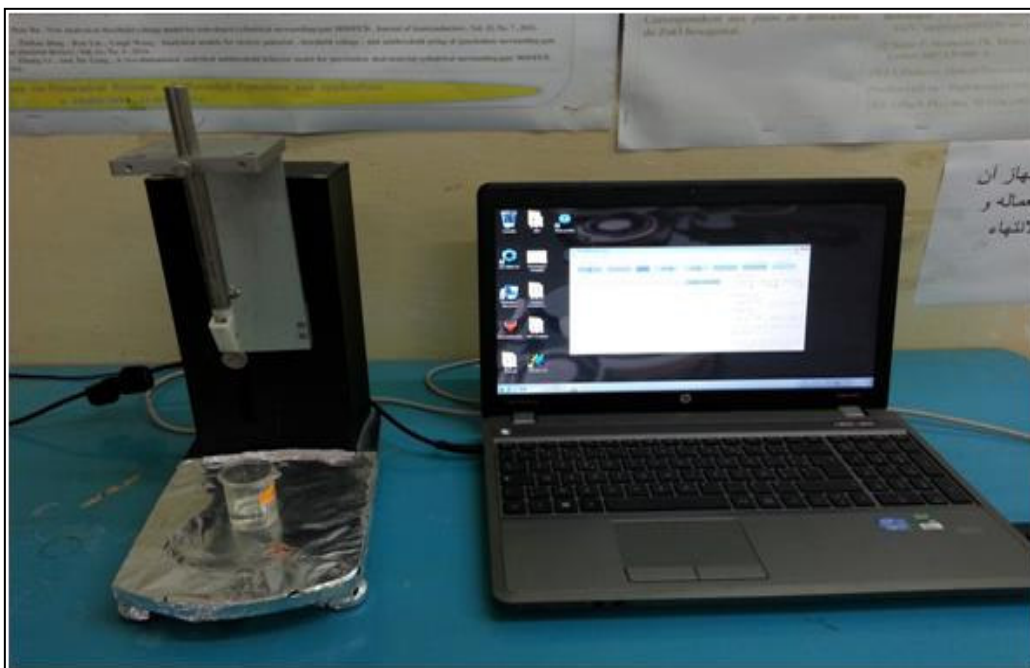


Figure II.6: Dispositif Dip-Goating et ses accessoires.

7- L'outil autoclave

L'outil autoclave utiliser est de type L'IKA-Werk, D-7813 Staufen, 1983 / Nr, 7-4635 (Figure II.7), avec une température maximum attient 300°C.

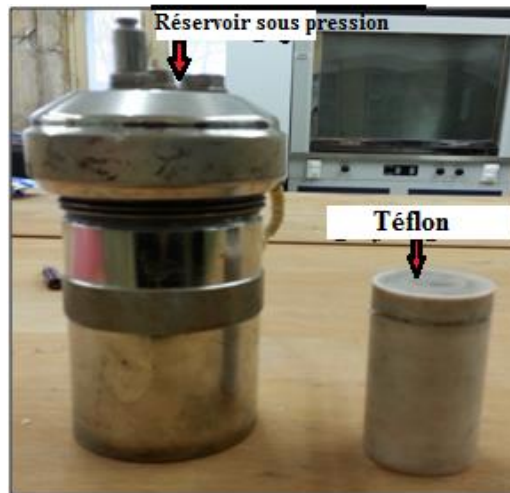


Figure II.7: Dispositif autoclave

II. 4.2- Technique de caractérisation

1- Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (Fig.II.8) est une technique couramment utilisée pour l'étude des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains [82].

Au cours de cette analyse, un appareil Bruker AXS-8D a été utilisé avec un rayonnement Cu K α de type onde ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).



Figure II.8: Dispositif de diffraction des rayons X

2- Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes fondamentales d'analyse physique et chimique. Elle permet d'identifier la structure et la nature chimique des matériaux étudiés sans affecter leurs propriétés par des bandes d'absorption similaires dans le spectre du matériau étudié, où chaque bande représente le mode de vibration d'une liaison chimique spécifique entre deux atomes [83].

Le matériau est constitué de molécules composées d'atomes qui sont interconnectés avec des liaisons chimiques avec des vibrations centrales, de sorte que la molécule peut être comparée à un ensemble de vibrations harmoniques. Ces vibrations ont une résonance résultant de la perturbation à proximité de l'état de stabilité. La spectroscopie infrarouge permet de connaître et d'étudier ce type de vibration.

Dans ce travail, la spectroscopie infrarouge (FTIR) utilisé est de type VERTEX70-BRUKER (Fig. II.9) avec une gamme de nombre d'onde de (400 - 14000 cm^{-1}).



Figure II.9: Spectromètre d'absorption infrarouge

3- Microscope à force atomique (AFM)

Un microscope à force atomique est utilisé pour visualiser la topographie de la surface de l'échantillon. (Fig. II.10).

Le microscope à force atomique peut voir des tailles entre 20-300 nm et on peut observer la morphologie de la surface et déterminer la rugosité de la surface. On peut aussi étudier les petits défauts cristallins de la nature géométrique de la surface de l'échantillon et connaître la taille des granules et la distance entre eux [84]. Les mesures de microscope à force atomique

sont faites en trois dimensions, le niveau horizontal Y-X et le niveau Z, en utilisant un dispositif de type (AFM-100, A.P.E.Research).



Figure II.10: Image d'un microscope à force atomique.

4- Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est couramment utilisée en chimie, par ce que afférente à les liaisons chimiques et symétrie des molécules, ce qui permet de déterminer la structure moléculaire et les propriétés du matériau. Cette méthode d'analyse est complémentaire à celle de la spectroscopie infrarouge, ce qui nous donne l'opportunité d'étudier les modes de fréquence du matériau. Un appareil de type (VERTEX70-BRUKER) d'une longueur d'onde de 532 nm a été utilisé (figure II. 11), et une puissance estimée de 20 mW pendant une durée de 50s a été appliquée. Le principe de fonctionnement de cette spectroscopie est de concentrer un faisceau de lumière (via la lentille) monochromatique (faisceau laser) sur l'échantillon pour étudier et analyser la lumière diffuse, cette lumière est collectée en utilisant une lentille différente et envoyée à travers le monochromateur et l'intensité est mesurée par le détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou CPM multicanal type CCP).

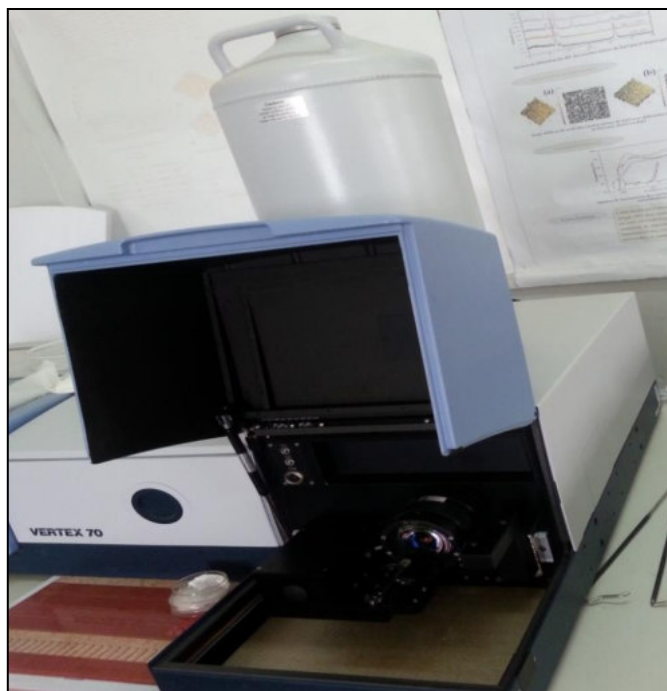


Figure II.11: Spectroscopie Raman

5- Spectrophotomètre UV-Visible

Un dispositif UV-Visible JASCO V-630 est utilisé. L'analyse spectrale est généralement caractérisée par des longueurs d'onde où les mesures sont faites et nous pouvons distinguer le domaine des UV, IR et micro-ondes. Le dispositif d'analyse spectrale utilisé et son principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.12. Les données de mesure déterminent les changements des spectres d'absorption en termes de longueurs d'onde dans le domaine des UV-vis, confinés au domaine 190-1100 nm. A partir de l'analyse de ces données, plusieurs propriétés optiques peuvent être déduites tel que le seuil d'absorption, la largeur de bande de valence, l'indice de réfraction et aussi l'épaisseur de l'échantillon.



Figure II.12: Spectroscopie UV-visible

6- Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est largement utilisée dans divers domaines scientifiques pour la caractérisation des nanomatériaux et des nanostructures. C'est une excellente technique pour étudier la morphologie de surface à des dimensions nanométriques. L'utilisation de MEB permet souvent de distinguer les caractéristiques à une échelle de 10 nm ou moins [85, 86]. Un dispositif de type JSM-6301F a été utilisé dans cette étude (figure II.14).

Le MEB affiche des images détaillées en 2 dimensions et agrandies en degrés plus élevés que ceux produits par les microscopes optiques. Les images résultant du microscope électronique sont en noir et blanc car il ne repose pas sur les ondes lumineuses. La technique est basée principalement sur le principe de l'interaction électron-matière [87].

Préparation de l'échantillon

Les céramiques sont des matériaux non-conducteurs. Quand un faisceau d'électrons tombe sur l'échantillon, une grande collection d'électrons se produit ce qui conduit à une image médiocre. Pour le déchargement des électrons en excès une métallisation fine de l'échantillon est nécessaire. Dans notre étude la métallisation est faite en or à l'aide d'une machine de type "LEICA EM ACE600 sputtercoater" (figure II.13).

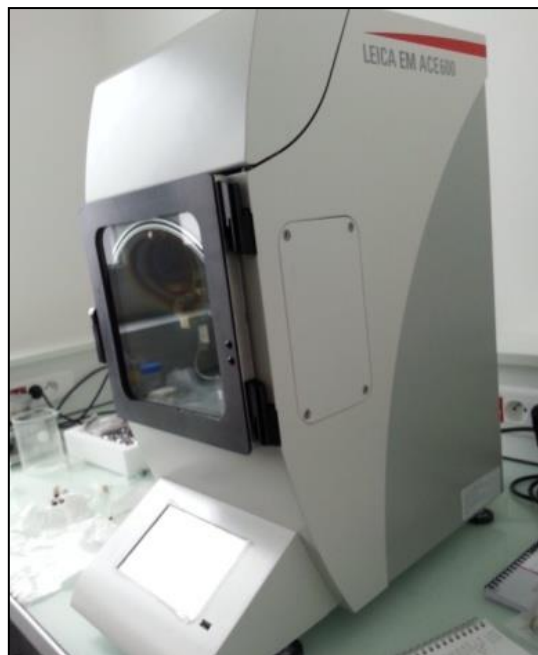


Figure II.13: Dispositif de revêtement par pulvérisateur



Figure II.14: Microscopie électronique à balayage et ses accessoires

7- Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (type X-Max 20 mm²) est une technique spectrale qui mesure la composition élémentaire, la formule expérimentale, l'état chimique et l'état électronique des éléments dans le matériau constitutif de la surface d'un échantillon (Fig.II.15). Les rayons X sont obtenus par rayonnement d'un matériau avec un faisceau de rayons X où l'énergie cinétique et le nombre d'électrons sont mesurés [88]. Ils sont également utilisés pour mesurer les surfaces des matériaux chimiques dans leur état naturel ou dans des conditions de traitement telles que la fissuration ou la rupture.



Figure II.15: Spectroscopie de l'énergie des rayons X et de ses applications.

II.5- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la composition chimique de la matière première locale utiliser DD3, qui a montré qu'elle est de type argileux-kaolinitique, constituer principalement de Al_2O_3 (37.49%) et SiO_2 (49.9%), ainsi que les oxydes ajouter à cette argile (ZrO_2 , ZnO , Cu/CuO et Mg/MgO). Après, on a décrivez les méthodes suivais dans l'élaboration des différents échantillons. Plusieurs diagrammes des protocoles de préparation sont représentés, les deux premiers concernant les pastilles et les poudres céramiques avant le traitement thermique à 1300°C , sans et avec ZrO_2 . L'addition d'oxyde de zirconium à l'argile DD3 conduit à avoir des pastilles et des poudres poreuses ($\approx 33\%$), elles sont notées par DD3Z. Les pastilles obtenues sont utilisés comme substrats pour déposer des couches actives de ZnO non dopé et dopé. Deux différentes méthodes de dépôt ont été utilisées, la première par dip-coating et la deuxième par voie hydrothermique outil autoclave. Les couches actives sont déposés a partir de solutions préparer par le processus sol-gel, composées principalement d'oxyde de zinc, de cuivre et de magnésium (Cu: ZnO , Mg: ZnO). Pour les poudres céramiques avec les différents oxydes (ZnO , CuO , MgO), nous avons utilisés aussi deux méthodes de préparation, une à l'aide de co-précipitation chimique et l'autre par un mélange traditionnel. Nous avons terminés le deuxième chapitre par les dispositifs les plus importants utilisés la caractérisation des échantillons élaboré, avec une brève description du principe de travail de chaque dispositif. Plusieurs techniques d'analyse sont utilisées, pour l'analyse structurale on a utilisé la diffraction des rayons X (DRX). Le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope à force atomique (AFM) pour la caractérisation morphologique. La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la spectroscopie infrarouge (IR) et spectroscopie Raman pour l'analyse chimique. L'étude des propriétés optiques est effectuée par spectrophotomètre UV-visible.

TROISIEME CHAPITRE

Caractérisation des Echantillons Elaborés

Le troisième chapitre est consacré aux caractérisations des échantillons élaborés. Différents techniques d'analyses vont être utilisés, tel que DRX, MEB, EDX, IR, Raman et UV visible. Ce chapitre est divisé en quatre axes. Dans le premier, nous allons traités la caractérisation minérale des substrats et des poudres céramiques préparées et traités à 1300°C. Le deuxième et le troisième vont êtres consacré à l'analyse et l'étude des couches minces déposés sur les substrats (pastilles) céramique par processus sol-gel, technique dip-coating et hydrothermique respectivement. Le dernier axe est pour la caractérisation des poudres, sans et avec ajout de différents pourcentages d'oxydes, préparées également par deux méthodes mélange traditionnel et co-précipitation chimique.

Chapitre III : Caractérisation des échantillons élaborés

Première axe: Analyse minérale des substrats et des poudres préparées

La caractérisation des matières première et des échantillons élaborés a été réalisée par plusieurs techniques comme DRX, AFM, MEB, EDX, IR, Raman et spectroscopie UV-visible. Dans le premier axe de ce chapitre nous allons abordés la caractérisation des poudres et des substrats préparées.

III. 1- Analyse par diffraction des rayons X

III.1.1- Analyse des échantillons et du mélange de kaolin

Afin de connaître les phases formés après un traitement thermique des poudres et des pastilles de la matière première kaolin DD3, à 1300°C pendant 2 heures, une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée. Le spectre obtenu est représenté sur la figure III-1. A partir de cette figure, composant (phases) seulement ont été observés. Suivant les fiches ASTM [15-0776] et [39-1425] ces phases sont la Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) et la Cristobalite (SiO_2) respectivement. Les raies de diffraction de la phase cristobalite apparaissent à $2\theta = 21,66^\circ$ et $35,78^\circ$, et celles de la mullite à $2\theta = 16,36^\circ$, $25,86^\circ$, $26,27^\circ$, $31,02^\circ$, $33,20^\circ$, $35,23^\circ$, 37° , $39,30^\circ$, $40,94^\circ$ et $42,57^\circ$.

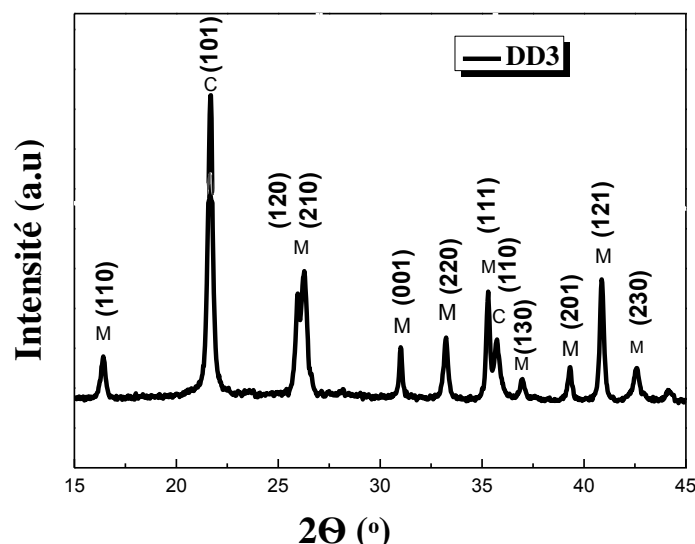


Figure III.1: Diagramme de DRX du kaolin DD3 traitée à 1300 °C, où M et C sont respectivement: mullite et cristobalite.

III.1.2- Analyse du mélange kaolin DD3 et zircon

Le spectre de diffraction des rayons X du mélange kaolin DD3 et oxyde de zirconium (DD3 +38% ZrO_2), traité à 1300°C, est représenté sur la figure III-2. Comme le montre le diagramme, l'effet de l'addition de ZrO_2 conduit à l'apparition d'une nouvelle phase de zircon ($ZrSiO_4$) tout en maintenant la phase de mullite et la disparition de cristobalite. Les lignes de diffraction du zircon correspondent aux angles $2\theta = 20.01, 26.99, 35.64, 38.55$ et 43.83° , ceci est conforme à la carte ASTM [06-0266]. Nous notons également la présence des raies de ZrO_2 monocristalline à $17.48, 24.13, 24.45, 28.20, 31.48, 33.85$ et 34.17° correspondant à la carte ASTM [37-1484].

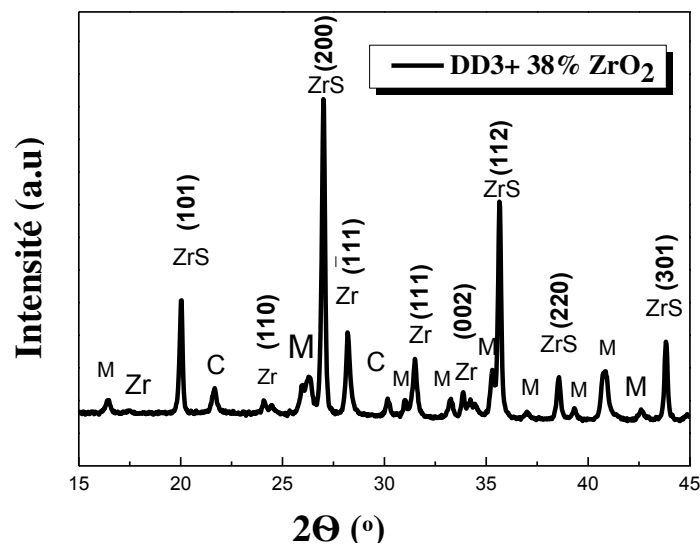


Figure III.2: Diagramme de diffraction des rayons X pour DD3+ 38% ZrO_2 traitée à 1300 °C

M: Mullite, ZrS: $ZrSiO_4$ et Zr: ZrO_2 , C: Cristobalite.

III.1.3- Analyse de la poudre d'oxyde de zinc

La caractérisation par diffraction des rayons X d'oxyde de zinc (ZnO) est effectuée sur une quantité de poudre de celui-ci calcinée à 500 °C pendant deux, cette température de traitement thermique est suivie dans tous le reste du travail. Les résultats obtenus montre que ce matériau est multi-cristaux et ce structure est hexagonale de type Wurtzite. La figure III.3 montre l'apparition de trois pics au $31.79^\circ, 34.48^\circ$ et 36.27° avec une forte intensité dans les deux premiers angles. Ces raies de diffraction correspondent respectivement aux plans (100), (002), (103), selon la fiche ASTM [36-1451].

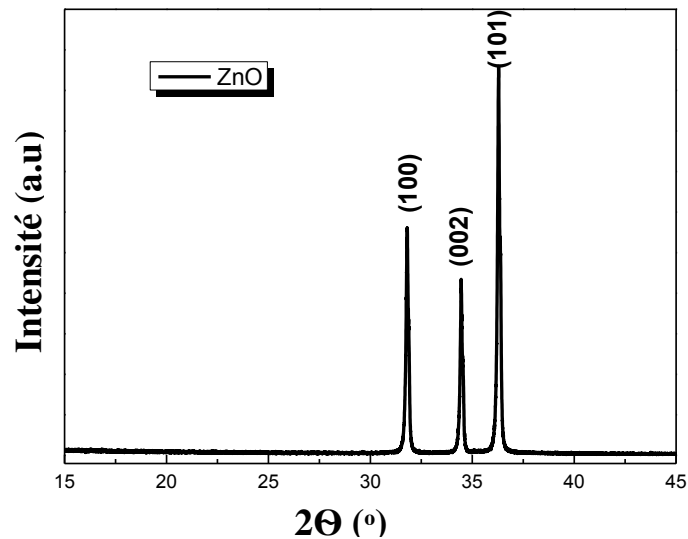


Figure III.3: Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de ZnO traitée à 500 °C.

Deuxième Axe: Analyse et étude des couches minces préparées par la technique de dip-coating

Cet axe est destiné à l'étude et la caractérisation des couches (films) minces d'oxyde de zinc pur et d'oxyde de zinc dopé de cuivre et de magnésium à déposer par voie sol-gel on utilisant la technique dip-coating. Les couches minces sont déposées sur deux types des substrats, sous forme de pastilles, en céramiques. Ces céramiques sont à base du kaolin DD3 et du DD3 + 38% ZrO₂ traités thermiquement à 1300°C pendant 2 heures. L'objectif de travail dans cette partie est l'étude de l'effet de type et le taux de dopage ((0%, 6wt%) de Cu et Mg) sur les caractéristiques structurales, morphologiques et optiques des couches minces d'oxyde de zinc déposer. L'étude de l'effet de dopage est effectuer à l'aide de: DRX, AFM, MEB, EDX, microscope optique et IR.

III. 2- Caractérisations structurales par diffraction des rayons X

Au cours de cette étude, deux types des substrats en céramiques ont été utilisés, DD3 et DD3 + 38% ZrO₂ après deux heures de traitement thermique à 1300 °C. Différentes types des couches minces aussi ont été déposés, les deux premiers sont en oxyde de zinc pur et dopées avec du cuivre (ZnO et ZnO/Cu), la troisième et en oxyde de zinc dopées par l'oxyde de magnésium (ZnO/MgO). Les résultats obtenus sont comme suivants:

III. 2.1- Analyse des couches minces de ZnO et de ZnO:Cu déposée sur des substrats en céramique

III. 2.1.1- Analyse des couches minces déposée sur des substrats de DD3

Le diagramme de diffraction des rayons X des substrats DD3 avec des couches minces en ~~de~~ ZnO, calciné à 500°C pendant 2 heures, est représenté sur la figure III-4. Le diagramme montre qu'en plus des raies diffractés par les phases cristallines formées essentielles des substrats (mullite et cristobalite), une formation du composé de ZnO a commencé. Cette formation est distingué par l'émergence de trois pics de faible intensité qui apparaissent aux angles $2\theta = 31.89^\circ$, 34.59° et 36.38° qui correspond aux plans (100), (002) et (101), respectivement. À partir de la figure III.4, on peut distinguer qu'il y a une différente orientation cristallines de ZnO, le processus d'orientation et de croissance n'est pas dirigé. La vitesse de formation de cette phase est supérieure à la vitesse de croissance. Il est également possible, de noter qu'il existe plusieurs facteurs contrôlant la vitesse de cristallisation des sédiments, y compris la vitesse tirez le support après le dopage, le nombre de fois de dépôt et l'épaisseur des couches déposées.

Dans le but d'améliorer quelques propriétés, des couches minces de ZnO dopés avec 4 wt et 6wt% de cuivre ont été déposés sur le même type de substrat précédent. Le taux du 6% de Cu a été choisi après plusieurs essais. Le diagramme DRX de ces échantillons (représenté toujours sur la figure III-4) montre l'apparition d'un pic de faible intensité situé à 38.47° , ce pic correspond au plan (111) de la phase monoclinique CuO (JCPDS 01-1117). Il est difficile de détecter la faible quantité de cuivre utilisée, mais l'effet du dopage est très clair par le décalage des pics des phases principales vers des angles inférieurs, avec une diminution de la largeur des pics et une augmentation de la taille de leurs granules (Tableau III.1). Cela est dû, probablement, à un changement dans les dimensions de la cellule et à la création d'une déformation dans la structure cristalline, ce qui s'explique par l'expansion du réseau cristallin. Ce dernier peut être justifié par l'incorporation de grands atomes de zinc et de cuivre (interstitiel ou substitutif) ($r_{Al^{3+}}=0.54\text{Å}$, $r_{Si^{4+}}= 0.40\text{ Å}$, $r_{Zr^{4+}}=0.72\text{ Å}$, $r_{Zn^{2+}}= 0.74\text{Å}$ et $r_{Cu^{2+}}= 0.73\text{Å}$) dans le réseau du substrat [30,88, 89].

Pour confirmer les variations indexé précédemment, les dimensions des réseaux cristallins dans les deux cas (couches minces de ZnO sans et avec dopage) ont été calculées, les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (III.2).

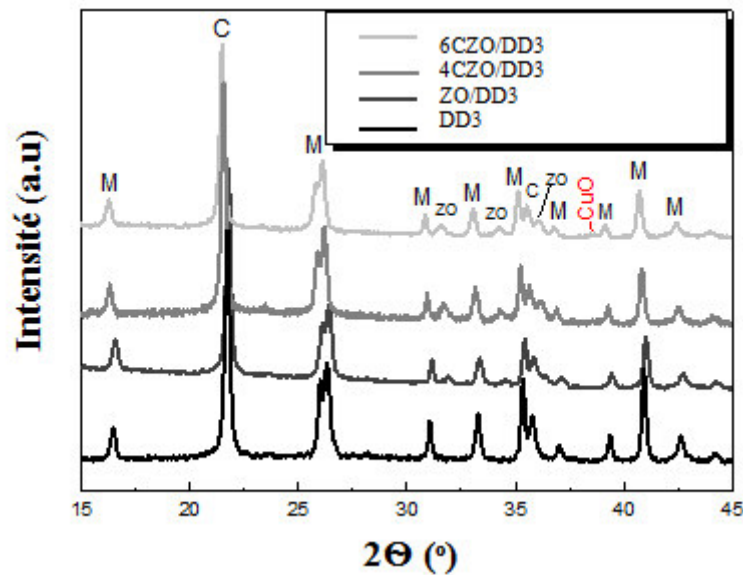


Figure III.4: Diagramme de diffraction des rayons X pour des échantillons DD3 de couche de ZnO, non dopé et dopé avec 6% Cu, calciné à 500 °C

M: Mullite, C: Cristobalite, ZnO: ZO

La taille des cristaux a été calculée à partir des spectres DRX en utilisant la relation de Debye-Scherrer [90-91]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (1)$$

Où:

- λ : 0.154 nm est la longueur d'onde du rayonnement X.
- β : La largeur à demi-hauteur.
- θ : l'angle de Bragg.
- d: la distance entre les niveaux de cristal (hkl).
- (hkl): les indices de Miller.

Et les paramètres de maille de toutes les phases sont calculée à partir de distance d_{hkl} entre les plans réticulaires (hkl) :

maille tétragonale $d = \left[\frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \right]^{-1/2}$

maille orthorhombique $d = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2}$, maille hexagonale $d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + kh) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$

$$\text{maille monoclinique } d = \left(\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \right)^{-1/2}$$

Notons que les phases concernant les couches minces de ZnO non dopé sont notées par ZO et celle des couches de ZnO dopés par 6% de Cu sont notées par CZO dans le reste du travail.

Tableau III.1: La taille des grains des différentes phases dans les deux cas.

| Phases | Plan (hkl) | 2 θ (°) | θ (°) | FHWM β (°) | β (rad) | D (nm) |
|----------------------------|------------|----------------|--------------|------------------|---------------|--------|
| Mullite | (210) | 26.278 | 13.139 | 0.356 | 0.0062 | 22.956 |
| Mullite (ZO)* | (210) | 26.413 | 13.206 | 0.34 | 0.0059 | 24.130 |
| Mullite (CZO)* | (210) | 26.113 | 13.056 | 0.317 | 0.0055 | 25.869 |
| Cristobalite | (101) | 21.680 | 10.84 | 0.261 | 0.0046 | 31.359 |
| Cristobalite (ZO)* | (101) | 21.784 | 10.892 | 0.234 | 0.00408 | 34.594 |
| Cristobalite (CZO)* | (101) | 21.482 | 10.741 | 0.227 | 0.00396 | 35.624 |
| ZnO | (100) | 31.884 | 15.9420 | 0.251 | 0.0044 | 32.76 |
| ZnO/6%Cu | (100) | 31.557 | 15.778 | 0.355 | 0.0062 | 23.230 |

*Les phases concernant les couches minces de ZnO non dopé sont notées par ZO et celle des couches de ZnO dopés par 6% de Cu sont notées par CZO

Tableau III.2: Paramètres de maille de toutes les phases avant et après le dépôt au-dessus des pastilles DD3

| Phase cristobalite | | Phase mullite | | | Phase Oxyde de zinc | |
|----------------------------|-------------------------|---|-------------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|
| (hkl) tétragonale (a=b, c) | | (hkl) Orthorhombique (a, b, c) | | | (hkl) hexagonale (a=b,c) | |
| (101) | (110) | (120) | (001) | (201) | (100) | (002) |
| SiO ₂ | | 3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ | | | ZnO | |
| $\theta = 10.84^\circ$ | $\theta = 17.865^\circ$ | $\theta = 12.985^\circ$ | $\theta = 15.505^\circ$ | $\theta = 19.66^\circ$ | $\theta = 15.935^\circ$ | $\theta = 17.295^\circ$ |
| c = 6.202 Å | a = 3.55 Å | b = 7.692 Å | c = 2.880 Å | a = 7.516 Å | a = 3.244 Å | c = 5.180 Å |

| | | | | | | |
|------------------------|-------------------------|---|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| SiO ₂ (ZnO) | | 3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ (ZO) | | | | |
| $\Theta = 10.89^\circ$ | $\Theta = 17.915^\circ$ | $\theta = 13.052^\circ$ | $\theta = 16.675^\circ$ | $\theta = 19.71^\circ$ | | |
| c = 7.146 Å | a = 3.54 Å | b = 7.412 Å | c = 2.683 Å | a = 8.704 Å | | |
| SiO ₂ (CZO) | | 3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ (CZO) | | | ZnO (CZO) | |
| $\Theta = 10.74^\circ$ | $\Theta = 17.77^\circ$ | $\theta = 12.92^\circ$ | $\theta = 16.525^\circ$ | $\theta = 19.575^\circ$ | $\theta = 15.79^\circ$ | $\theta = 17.135^\circ$ |
| c = 7.076 Å | a = 3.568 Å | b = 7.516 Å | c = 2.707 Å | a = 8.671 Å | a = 3.267 Å | c = 5.227 Å |

III. 2. 1.2- Analyse des couches minces déposées sur des substrats de DD3 + 38% de ZrO₂

Après le dépôt de fines couches de d'oxyde de zinc au-dessus de substrat en céramique DD3 +38 % ZrO₂, les résultats de diffraction des rayons X sont illustrés dans la Figure.III.5. Après l'analyse des spectres et à l'aide des fiches ASTM, tous les raies de diffraction observés avant le processus de dépôt (de mullite, zircon, oxyde zirconium et cristobalite) sont les mêmes. En plus de ces raies, il y a un pic de faible intensité à l'angle 36.23° correspondant au plan cristallin (101) qui caractérise la phase de ZnO. Une légère augmentation des pics de ZrO₂ et de cristobalite avec une diminution de l'intensité des raies du ZrSiO₄ (Fig III-5), ce qui n'est pas observé pour le diagramme de diffraction des rayons X du type DD3 (Fig III-4).

Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopé avec 6 wt% de cuivre montrent un déplacement fin aux angles plus grands (Fig III-5) et une absence totale des pics de CuO. Cette absence est peut être due à la superposition des pics de CuO avec les pics du zircon les plus intenses. Ce qui peut exprimer une compression du réseau cristallin. La compression du réseau est généralement attribuée à la déformation résultant de la croissance de deux phases compétitives [31]. Dans le cas présent, le remplissage des pores de substrat par ZnO ou ZnO dopé au Cu pendant le revêtement par dip-coating et le réarrangement des cristallites par recuit, génèrent une contrainte de compression, ce qui conduit à un déplacement des pics de diagramme DRX (Fig III-5) vers des angles plus grands [92]. Le tableau III.3 représente les valeurs calculées des dimensions cristallin après la déposition des couches minces, ces calculs confirment l'existence d'une différence des valeurs dans les deux (couche de ZnO dopé et non dopé). On remarque aussi la disparition du plan cristallin (101) et l'émergence du plan représenté (002) à 33,96° toujours caractéristique du composé

ZnO. Nous notons que la hauteur des pics est plus grande (pics plus fine) à l'état dopée par rapport à l'autre non dopée et que la taille des granules est plus grande (tableau III.4).

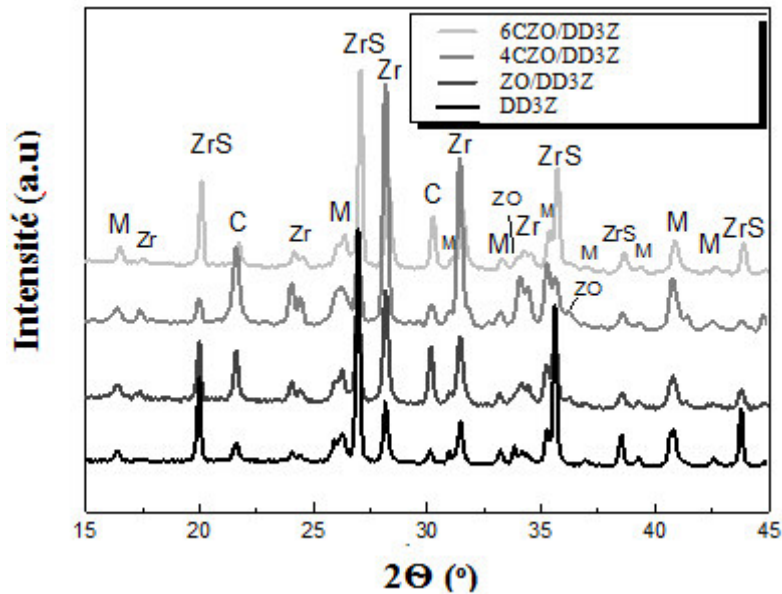


Fig. III.5: Diagramme DRX pour des échantillons de DD3 + 38% de ZrO₂ avec des couches minces de ZnO, non dopée et dopée avec 6% de Cu, traitée à 500 °C.

M: Mullite, C: Cristobalite, ZnO: ZO, ZrSiO₄: ZrS, ZrO₂: Zr

Tableau III.3: paramètres de maille de toutes les phases avant et après le dépôt au-dessus des échantillons DD3 + 38% ZrO₂

| Phase Zircon | | Phase mullite | | | Phase Oxyde de zirconium |
|------------------------------|-------------------------|--|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| (hkl) tétragonale (a=b et c) | | (hkl) Orthorhombique (a, b, c) | | | (hkl) monoclinique (a, b et c) |
| (101) | (200) | (120) | (001) | (201) | (002) |
| ZrSiO ₄ | | 3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ | | | ZrO ₂ |
| $\theta = 10.015^\circ$ | $\theta = 13.505^\circ$ | $\theta = 12.985^\circ$ | $\theta = 16.635^\circ$ | $\theta = 19.67^\circ$ | $\theta = 16.935^\circ$ |
| $c = 5.976 \text{ \AA}$ | $a = 6.594 \text{ \AA}$ | $b = 5.661 \text{ \AA}$ | $c = 2.690 \text{ \AA}$ | $a = 8.671 \text{ \AA}$ | $a = 5.355 \text{ \AA}$ |
| ZrSiO ₄ (ZO) | | 3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ (ZO) | | | ZrO ₂ (ZO) |
| $\theta = 10.89^\circ$ | $\theta = 13.48^\circ$ | $\theta = 12.965^\circ$ | $\theta = 16.58^\circ$ | $\theta = 19.645^\circ$ | $\theta = 17.058^\circ$ |
| $c = 5.987 \text{ \AA}$ | $a = 6.606 \text{ \AA}$ | $b = 2.698 \text{ \AA}$ | $c = 2.683 \text{ \AA}$ | $a = 8.639 \text{ \AA}$ | $a = 5.318 \text{ \AA}$ |

| ZrSiO ₄ (CZO) | | 3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ (CZO) | | | ZrO ₂ (CZO) |
|--------------------------|-------------------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\Theta = 10.044^\circ$ | $\Theta = 13.535^\circ$ | $\theta = 13.045^\circ$ | $\theta = 16.635^\circ$ | $\theta = 19.695^\circ$ | $\theta = 17.111^\circ$ |
| $c = 5.955\text{Å}$ | $a = 5.955\text{Å}$ | $b = 7.433\text{Å}$ | $c = 2.690\text{Å}$ | $a = 8.639\text{Å}$ | $a = 5.302\text{Å}$ |

Tableau III.4: Résultats des analyses structurales de type DD3 + 38% de ZrO₂ avant et après dépôt (ZnO: Cu)

| Phases | Plan (hkl) | 2 Θ (°) | Θ (°) | FHWM β (°) | β (rad) | D (nm) |
|---------------------------------|------------|----------------|--------------|------------------|---------------|--------|
| Mullite | (210) | 26.312 | 13.156 | 0.352 | 0.0061 | 23.334 |
| Mullite (ZO)* | (210) | 26.254 | 13.127 | 0.26 | 0.0045 | 31.626 |
| Mullite (CZO)* | (210) | 26.363 | 13.181 | 0.257 | 0.0045 | 31.633 |
| ZrSiO₄ | (200) | 27.017 | 13.508 | 0.188 | 0.0033 | 43.195 |
| ZrSiO₄ (ZO)* | (200) | 26.963 | 13.481 | 0.187 | 0.0033 | 43.190 |
| ZrSiO₄ (CZO)* | (200) | 27.070 | 13.535 | 0.198 | 0.0034 | 41.929 |
| ZrO₂ | (-111) | 28.196 | 14.098 | 0.209 | 0.0036 | 39.696 |
| ZrO₂ (ZO)* | (-111) | 28.168 | 14.084 | 0.243 | 0.0042 | 34.023 |
| ZrO₂ (CZO)* | (-111) | 28.294 | 14.147 | 0.254 | 0.0044 | 32.485 |
| SiO₂ | (101) | 21.667 | 10.833 | 0.246 | 0.0043 | 32.817 |
| SiO₂ (ZO)* | (101) | 21.607 | 10.803 | 0.196 | 0.0034 | 41.500 |
| SiO₂ (CZO)* | (101) | 21.723 | 10.861 | 0.216 | 0.0038 | 37.139 |

III. 2. 2- Analyse des couches minces de ZnO et de ZnO :Mg déposé sur des substrats en céramique

III. 2. 2.1- Analyse des couches minces déposées sur des substrats DD3

La figure III.6 représente les résultats obtenus par analyse de diffraction des rayons X des couches minces déposée par la technique de dip-coating sur des pastilles en céramique, constitués principalement de mullite et de cristobalite. Les échantillons préparés sont traités thermiquement à 500 °C. Comme il est montré sur le diagramme, les phases formées après le dépôt de 50 couches de ZnO non-dopées sont les mêmes qu'avant le dépôt mais avec une diminution significative de l'intensité de tous les pics. Ce qui a ouvert la voie pour la montée des trois pics caractéristiques de la phase de ZnO, formée à la surface des échantillons (ASTM 36-1451).

Sur la même figure (Fig III-6), le spectre de DRX des échantillons en céramique avec des couches de ZnO dopé par 6% de Mg, est représenté. Aucun pics de diffraction de la phase d'oxyde de magnésium n'a été détectés. Cependant, sa présence (le dopage) a conduit à un léger déplacement des pics des phases principales (mullite et cristobalite) vers les angles inférieurs. Ce phénomène est dû à l'expansion de la cellule cristalline et sa distorsion [93], et ceci est confirmé arithmétiquement comme le montre le tableau III.5. La largeur des pics diminue avec l'augmentation de la taille des granules. On observe également une légère augmentation de l'intensité maximale par rapport aux échantillons sans dopage avec l'apparition des raies convenant aux plans cristallins (100) et (002) aux angles 2θ : 31,70° et 34,42° et la disparition du (101).

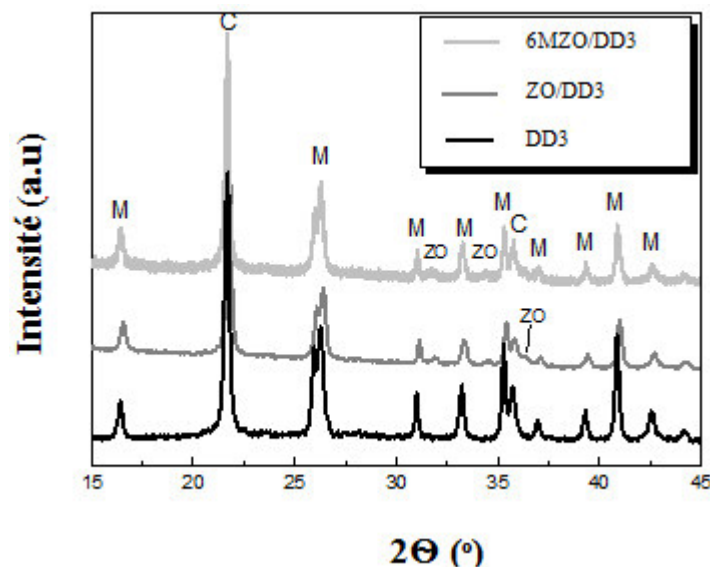


Figure III.6: Diagramme de DRX pour des pastilles DD3 avec des couches minces de ZnO non dopées et dopées avec 6% de Mg et calciné à 500 °C

Tableau III.5: Résultats des analyses structurales de type DD3 avant et après dépôt (ZnO: Mg)

| Phases | Plan (hkl) | 2 θ (°) | θ (°) | FHWM β (°) | β (rad) | D (nm) |
|-------------------------------|------------|----------------|--------------|------------------|---------------|--------|
| Mullite | (210) | 26.278 | 13.139 | 0.356 | 0.0062 | 22.956 |
| Mullite (ZO)* | (210) | 26.414 | 13.207 | 0.34 | 0.0059 | 24.13 |
| Mullite (MZO)* | (210) | 26.317 | 13.158 | 0.28 | 0.0049 | 29.048 |
| SiO₂ | (101) | 21.680 | 10.84 | 0.261 | 0.0045 | 31.359 |
| SiO₂ (ZO)* | (101) | 21.776 | 10.888 | 0.237 | 0.0041 | 34.424 |
| SiO₂ (MZO)* | (101) | 21.679 | 10.839 | 0.217 | 0.0038 | 37.136 |
| ZnO | (100) | 31.872 | 15.936 | 0.419 | 0.0073 | 19.745 |
| ZnO/6%Mg | (100) | 31.753 | 15.876 | 0.349 | 0.0061 | 23.622 |

*Les phases concernant les couches minces de ZnO non dopé sont notées par ZO et celle des couches de ZnO dopés par 6% de Mg sont notées par MZO.

III. 2. 2.2- Analyse des couches minces déposées sur des substrats DD3+38% ZrO₂

Par voie sol-gel et suivant la technique dip-coating, toujours, 50 couches minces de ZnO et ZnO/Mg ont été déposés sur des substrats en céramique de DD3 + 38% ZrO₂. Les échantillons obtenus sont traités à 500°C pendant deux heures, et caractérisés par diffraction des rayons X. Les résultats de DRX des échantillons avec des couches de ZnO sont représentés sur la figure III.7 a. À partir de cette figure on remarque que les majorités des pics du spectre sont reliés aux phases principales du substrat céramique (mullite, zircon, zirconne et cristobalite). On remarque aussi une petite raie à l'angle 36.23°, cette raie correspond au plan cristallin (101) de la phase ZnO. Une légère augmentation de l'intensité de la mullite et de la cristobalite peut être distinguée, avec une diminution de l'intensité des pics de ZrO₂ et du ZrSiO₄ (tableau III.6).

Concernant le spectre DRX de l'échantillon avec des couches minces du ZnO/Mg est représenté sur la figure III-7.b. L'effet de dopage avec 6% de Mg sur la cristallisation des échantillons est clairement observé. On remarque un léger décalage des spectres vers les

angles les plus grands, et une augmentation de la largeur des pics (β) et donc une diminution de la taille des granules. Ces modifications confirment l'existence d'une contraction de la cellule (déformation dans la structure cristalline), peut être due au remplissage ou intégration du vide du substrat par le zinc et le magnésium.

Une forte diminution des pics, de toutes les phases, a accompagné l'addition du magnésium aux couches minces du ZnO, ce qui a conduit à la disparition du plan cristallin (120) caractéristique de la phase du mullite.

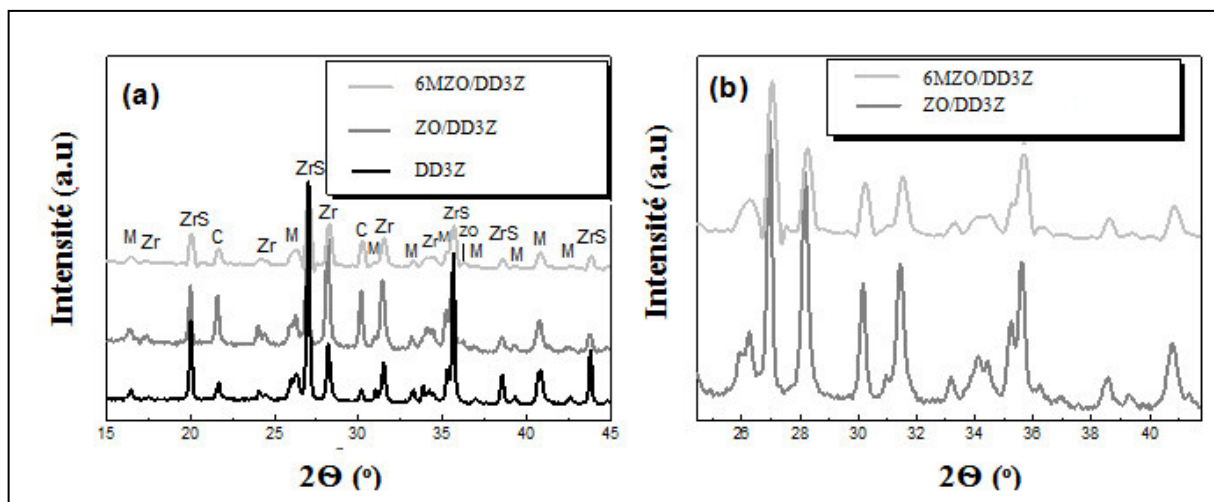


Figure III.7: Diagramme de DRX pour des pastilles DD3+38% ZrO₂ déposé par couches de ZnO non dopé et dopé avec 6% de Mg calciné à 500 °C

Tableau III.6: Résultats des analyses structurales de type DD3+38%ZrO₂ avant et après dépôt (ZnO: Mg)

| Phases | Plan (hkl) | 2 θ (°) | θ (°) | FHWM β (°) | β (rad) | D (nm) |
|---------------------------|------------|----------------|--------------|------------------|---------------|--------|
| Mullite | (210) | 26.312 | 13.156 | 0.352 | 0.0061 | 23.334 |
| Mullite (ZO)* | (210) | 26.253 | 13.1265 | 0.251 | 0.0044 | 32.345 |
| Mullite (MZO)* | (210) | 26.300 | 13.15 | 0.653 | 0.0114 | 12.485 |
| ZrSiO ₄ | (200) | 27.017 | 13.508 | 0.188 | 0.0033 | 43.195 |
| ZrSiO ₄ (ZO)* | (200) | 26.956 | 13.478 | 0.171 | 0.003 | 47.508 |
| ZrSiO ₄ (MZO)* | (200) | 27.041 | 13.520 | 0.329 | 0.0057 | 25.009 |

| | | | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| ZrO₂ | (-111) | 28.196 | 14.098 | 0.209 | 0.0036 | 39.696 |
| ZrO₂ (ZO)* | (-111) | 28.170 | 14.085 | 0.241 | 0.0042 | 34.023 |
| ZrO₂ (MZO)* | (-111) | 28.263 | 14.131 | 0.351 | 0.0061 | 23.430 |
| SiO₂ | (101) | 21.667 | 10.833 | 0.246 | 0.0043 | 32.817 |
| SiO₂ (ZO)* | (101) | 21.607 | 10.803 | 0.197 | 0.0034 | 41.500 |
| SiO₂ (MZO)* | (101) | 21.693 | 10.846 | 0.337 | 0.0059 | 23.919 |
| ZnO | (101) | 36.238 | 18.119 | 0.349 | 0.0061 | 23.907 |
| ZnO/ 6% Mg | (101) | 36.302 | 18.151 | 0.436 | 0.0076 | 19.192 |

*Les phases concernant les couches minces de ZnO non dopé sont notées par ZO et celle des couches de ZnO dopés par 6% de Mg sont notées par MZO.

A partir du tableau (III.6) représenté ci-dessus, on constate que l'augmentation de la concentration de magnésium dans la solution, conduit à un léger décalage des angles les plus grands. D'autre part, il y a une diminution de la taille des grains (D) due à la fusion des atomes de Mg dans les structures de zinc et de céramique.

* On peut attribuer les résultats du décalage à droite ou à gauche à la différence de diamètres ioniques entre la céramique et le zinc ($Zn^{2+} > Zr^{4+} > Al^{3+} > Si^{4+}$) et aussi entre le cuivre et le zinc ($Zn^{2+} > Cu^{2+}$). Où les petits ions de cuivre (0.73 \AA) occupent les places des ions de zinc Zn^{2+} (0.74 \AA).

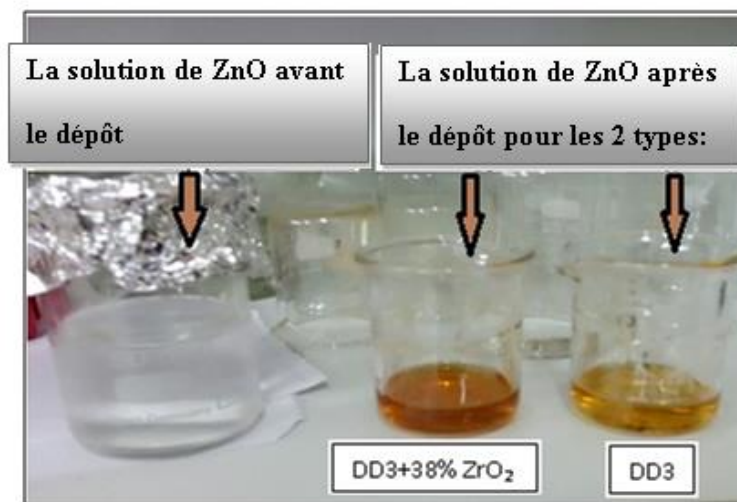
En raison de leurs positions dans le tableau périodique, ces éléments ont des plus petits nombres de noyaux atomiques, comme il est indiqué dans le tableau III- 7 suivant.

Tableau III.7: Diamètres ioniques des éléments chimiques.

| Nom de l'élément | Ion | Nombre atomique Z | Diamètre R (pm) | Diamètre R (Å) | Le nombre d'électrons perdus |
|------------------|------------------|----------------------|--------------------|-------------------|------------------------------|
| Magnésium | Mg ²⁺ | 10 | 72 | 0.72 | 2e ⁻ |
| Cuivre | Cu ²⁺ | 27 | 73 | 0.73 | 2e ⁻ |
| Zinc | Zn ²⁺ | 28 | 74 | 0.74 | 2e ⁻ |
| Zirconium | Zr ⁴⁺ | 36 | 72 | 0.72 | 4e ⁻ |
| Aluminium | Al ³⁺ | 10 | 54 | 0.54 | 3e ⁻ |
| Silicium | Si ⁴⁺ | 10 | 40 | 0.40 | 4e ⁻ |

* Puisque le déplacement ne s'est pas produit pour un nombre spécifié de sommets, mais s'est produit dans tout le spectre de diffraction et tous les pics, donc le processus du dépôt joue un rôle important dans ce déplacement: lors du processus de dépôt, la couleur de la solution change avec l'augmentation de nombre de fois de dépôt, c'est-à-dire il y a une possibilité de pénétration et une interaction entre le matériau déposé et le matériau céramique du substrat.

La figure III.8 montre une image de la solution, pris après le processus de dépôt. , Cette observation est remarquée pour tous les échantillons où un dépôt des couches minces par dip-coating est réalisé.

**Figure III.8:** Illustration de la solution avant et après le dopage par dip-coating.

III. 3. Caractéristiques morphologiques

III.3.1- Analyse par microscope à force atomique (AFM)

Dans le but d'analyser la morphologie de surface des couches de ZnO non dopé et dopé, qui sont à la fois le cuivre et le magnésium déposé sur des substrats en céramique, une caractérisation superficielle a été réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Les deux types des substrats céramiques sont des pastilles de DD3 et DD3+ 38% ZrO₂ traités à 1300°C, et le dépôt des couches minces était par la technique sol-gel. Les images obtenues sont en deux et trois dimensions, et à l'aide d'un logiciel spéciale (Gwiddion (2.34)) on traite les résultats.

III. 3.1.1- Etude des substrats céramiques DD3 et DD3 + 38% ZrO₂

Avant d'aborder l'analyse de couches minces déposées, on traite d'abord l'analyse par AFM des deux substrats de kaolin utilisés dans cette étude. Ces substrats sont constitués principalement de mullite- cristobalite pour DD3, et de mullite- zircon avec un taux de porosités ouvertes convenable ($\approx 33\%$) pour DD3% 38 + ZrO₂, et des traces de zircone et de la cristobalite. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.9 et 10. Les images bidimensionnelles et tridimensionnelles montrent qu'il y a des trous le long de la zone capturée pour les deux types (en particulier le composé mullite-zircon (figure III.10)) distribué de manière aléatoire et non uniforme. À partir des images, la présence de ZrO₂ conduit à une augmentation significative de la porosité ouverte. On a utilisés le programme Gwiddion (2.34) pour modifier les images obtenues à partir du dispositif AFM. Afin de clarifier la différence entre les deux cas (avec et sans ZrO₂), des calculs statistique sont effectués sur le diamètre moyen des pores à partir de la distribution représentée sur la figure (III.11-d .e). Les résultats indiquent que les trous sont plus abondants et que le diamètre moyen augmente de 2.5 μm à 3.9 μm lorsque de l'oxyde de zirconium est ajouté aux substrats. L'effet de l'ajout de ZrO₂ sur les porosités ouverts de DD3 a été étudié et clarifié dans un travail antérieur [10, 14].

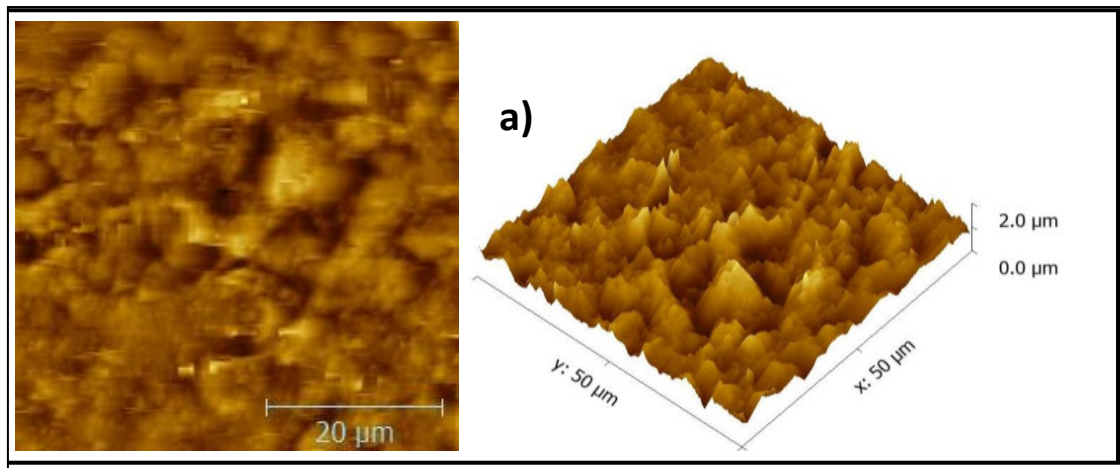


Figure III.9: Images 2D et 3D prises au AFM du substrat DD3 traité thermiquement à 1300°C pendant 2 heures à un grossissement de 20 µm.

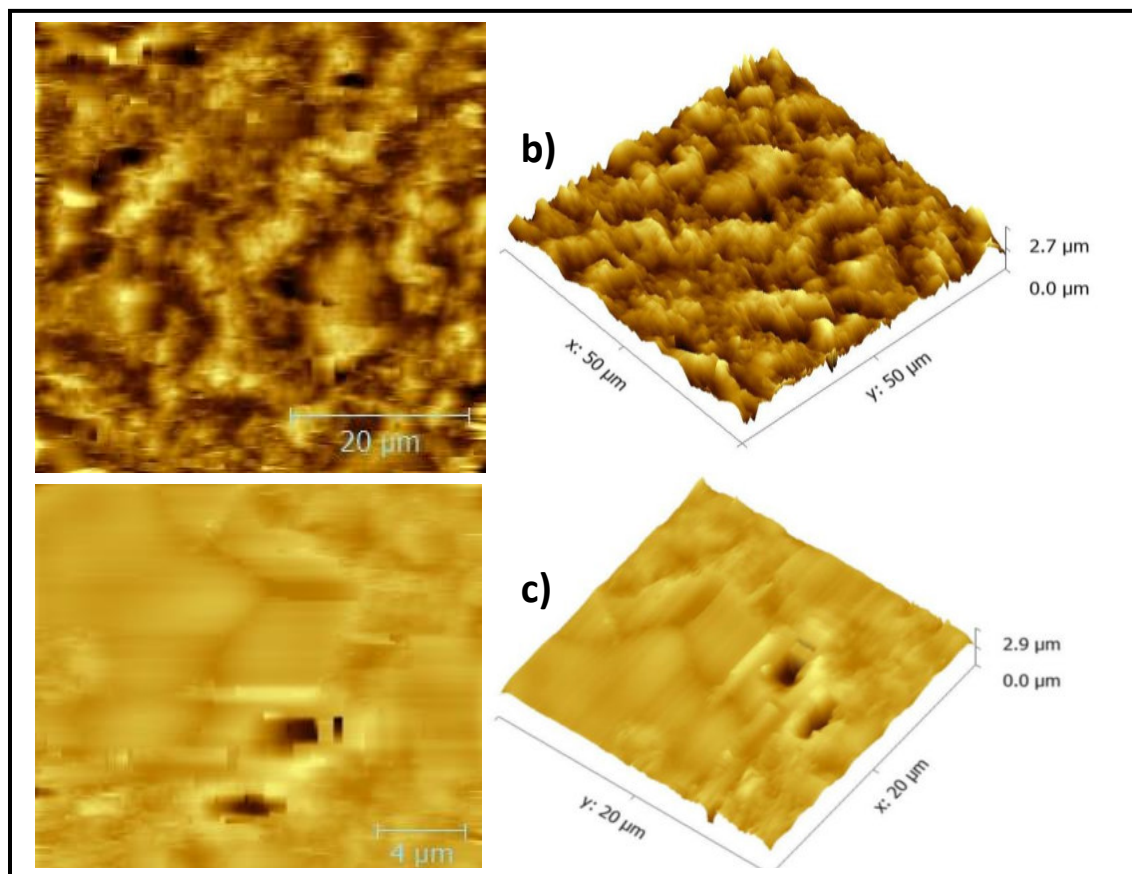


Figure III.10: Images 2D et 3D prises au AFM du substrat DD3 traité thermiquement à 1300°C pendant 2 heures à un grossissement de (b) 20 µm et (c) 4 µm.

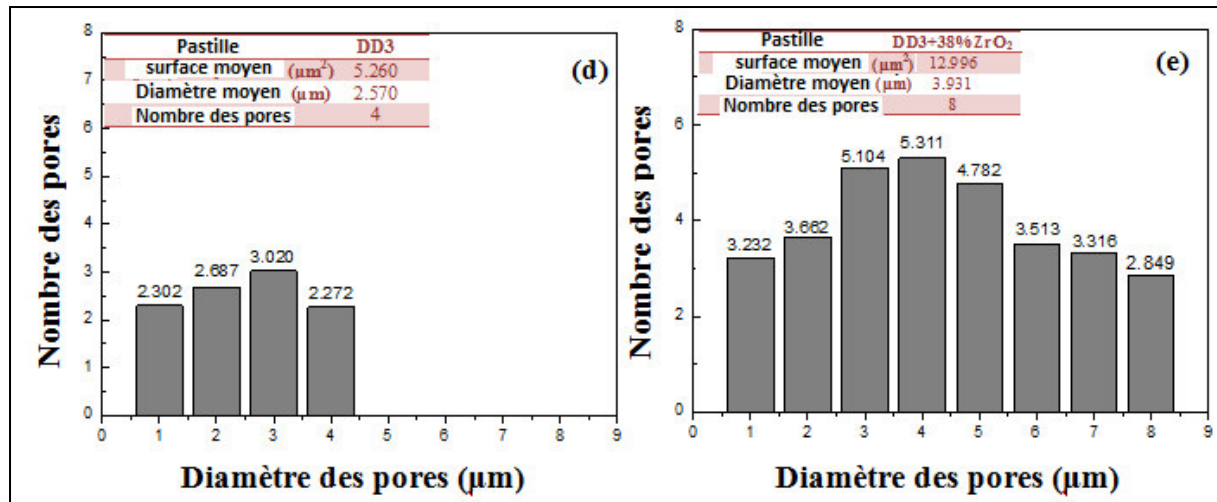


Figure III.11: Histogrammes des substrats : d) DD3 et e) DD3 + 38% ZrO₂ utilisés pour calculer le diamètre moyen des pores.

III. 3.1.2 - Etude des couches minces déposées sur des substrats de céramique

Dans ce paragraphe on va aborder l'analyse topographique de différentes couches minces (ZnO, ZnO/Cu et ZnO/Mg), déposés sur les deux types des substrats en céramique. Les figures III.12, III.13 représentent la topographie à deux et trois dimensions de 50 couches minces d'oxyde de zinc dopée avec 0% et 6% de Cu et de Mg. Les images de surface des couches minces préparées se distinguent par le fait que leur structure est constituée de granules orientés vers le haut, cette orientation est peut être créée par les directions de croissance des plans cristallins de ZnO (100) / (002). Ceci est démontré par la diffraction des rayons X (Fig.III.4 et 5)). Ce type de croissance conduit à la formation irrégulière d'un groupe de granules de matière déposée le long de la surface des couches minces.

Lors de l'examen des échantillons avec des substrats poreux (DD3 + 38% ZrO₂), on a observé une croissance ressemblant à une fleur ou à un pincement à partir des trous (figure III.12). Ce type de croissance se distingue et se manifeste souvent dans les dépôts d'oxyde de zinc qui augmentent la surface effective des couches [94]. Ceci indique que les trous microscopiques ont un rôle important à jouer dans le processus de croissance des cristaux lorsque la sédimentation est appliquée en utilisant la méthode dip-coating.

Grâce au logiciel Gwiddion (2.34), la taille des grains a été calculée et les valeurs des résultats obtenus pour tous les échantillons sont représentées dans le tableau (III.8). Une réduction significative de la taille granulaire des couches déposée sur le substrat DD3 a été observée. La

taille des grains varie de 281nm à 41nm et atteint 77 nm pour les couches ZnO non-dopée et dopée avec 6% de Cu respectivement. Le même comportement est observé pour des films minces déposés sur les substrats de type DD3 + 38% ZrO₂ avec des granulométries de 610 nm, cette valeur diminue à 46 nm pour des couches minces d'oxyde de zinc et à 67 nm pour ZnO dopée Cu. La réduction de la taille des particules peut être attribuée à la plénitude de la porosité ouverte par les molécules de phase déposées pendant le processus dip-coating, et également à l'homogénéité pendant le dépôt des couches minces elles-mêmes.

Alors que le phénomène contraire a été observé pour des couches minces de ZnO dopé par le magnésium. La taille des granules à la présence de cet élément, atteint 324 nm pour les couches déposées sur le substrat DD3, et 940 nm pour celles déposées sur le substrat DD3 + 38% ZrO₂. Cette augmentation de la taille et de la croissance des grains peuvent être attribuée à la taille des gros granules qui sont caractérisés par des ions de magnésium.

Il convient de noter que la porosité dans le substrat favorise l'inclusion des matériaux actifs déposés donc une amélioration de l'efficacité de ces échantillons au photocatalyse.

Tableau III.8: La taille des grains pour les échantillons DD3 et DD3 + 38% de ZrO₂ avant et après le processus de dépôt.

| Substrat de céramique | Argile DD3 | | | | Argile DD3+ZrO ₂ | | | |
|--------------------------------------|------------|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|----------------|----------------------|----------------------|
| | <i>DD3</i> | <i>ZO/ DD3</i> | <i>CZO/ DD3</i> | <i>DD3/ MZO</i> | <i>DD3Z</i> | <i>ZO/DD3Z</i> | <i>DD3Z/ CZO</i> | <i>DD3Z /MZO</i> |
| La taille des grains (nm) | 281 | 41 | 77 | 324 | 610 | 46 | 67 | 940 |

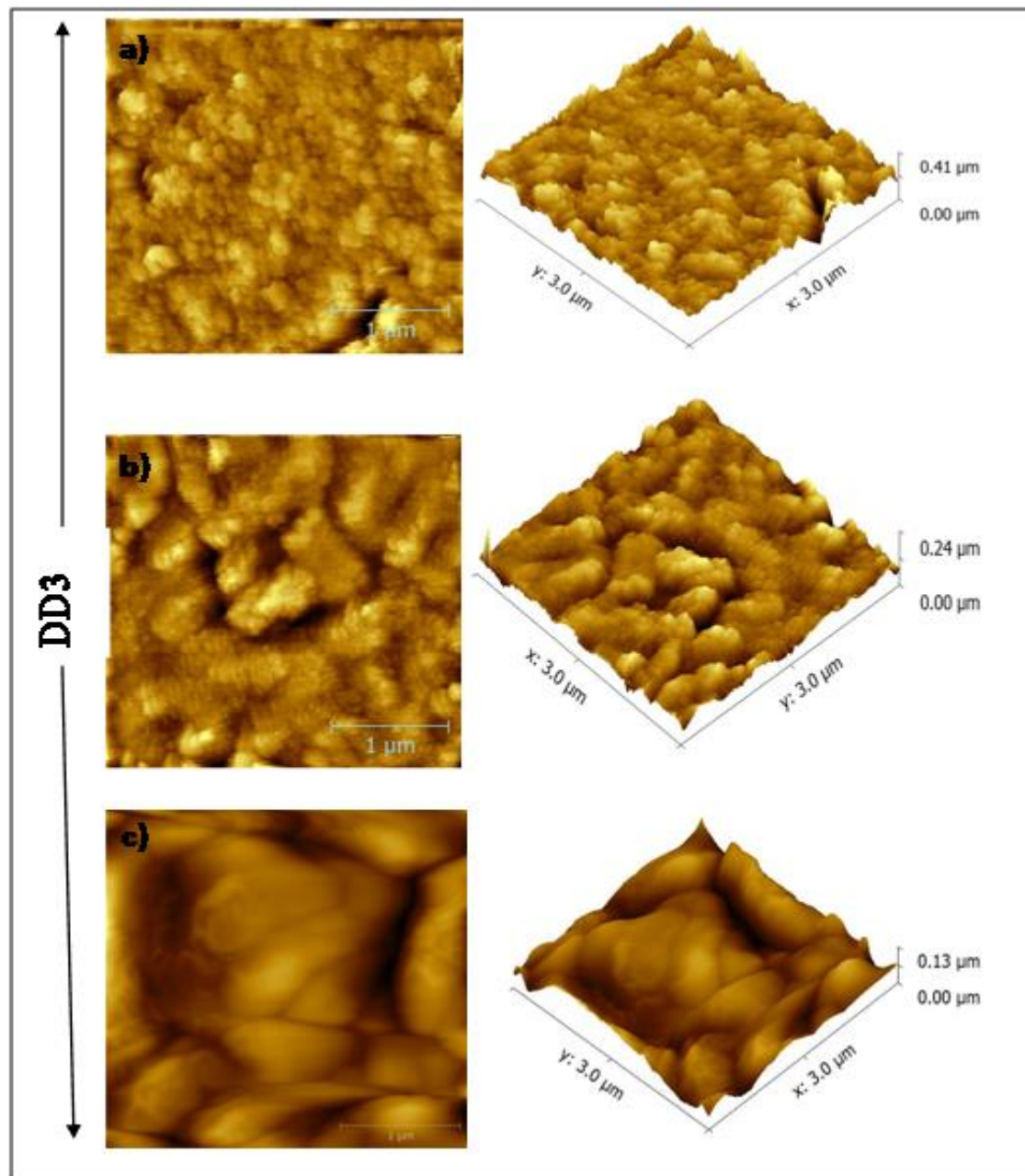


Fig. III.12: Les images 2D et 3D de couches minces de ZnO non-dopées et dopées avec du Cu et du Mg déposées sur des substrats DD3. (a): ZnO non-dopée, (b): ZnO dopé avec 6% Cu et (c): ZnO dopé avec 6% Mg.

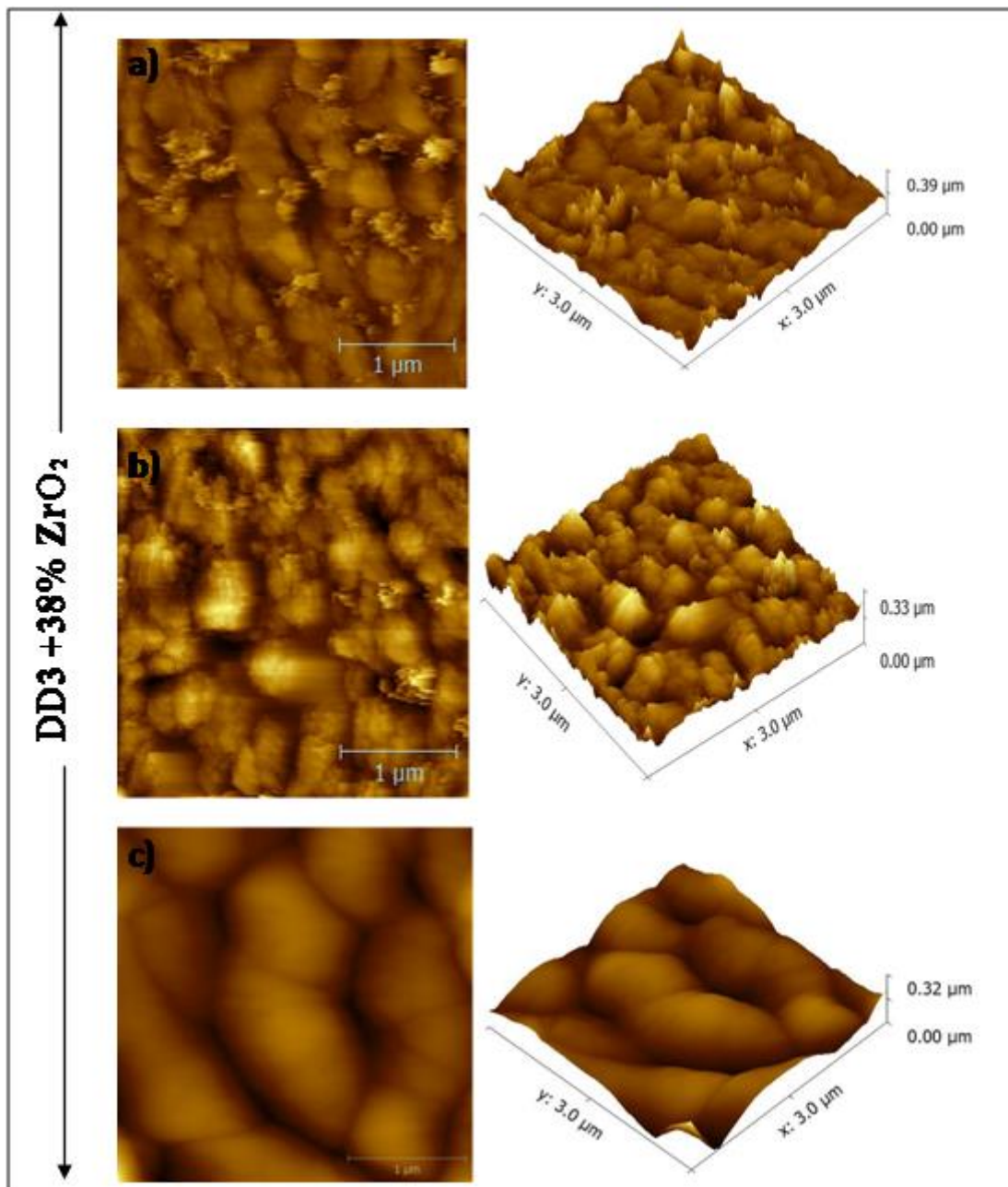


Fig. III.13: Les images 2D et 3D de couches minces de ZnO non-dopées et dopées avec du Cu et du Mg déposées sur des substrats DD3+38% ZrO₂. (a): ZnO non-dopée, (b): ZnO dopé avec 6% Cu et (c): ZnO dopé avec 6% Mg

III. 4- Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Afin de soutenir les résultats obtenus par l'analyse de la force atomique, tous les échantillons sont caractérisés par un microscope électronique à balayage (MEB). Après une métallisation avec de l'or, les échantillons sont placés sur le support dédié à l'appareil et les images obtenues sont représentées sur la figure III-14. D'après cette figure, de morphologie entre les substrats de type DD3 et DD3 + ZrO₂ sont remarqués d'une manière significative.

Pour le premier substrat (DD3), la taille des granules est plus petite et sans porosité significative sur la surface par rapport au deuxième substrat (DD3 + ZrO₂) après addition d'oxyde de zirconium. Ce substrat contient des granules de grande taille et sous forme ronde, et les trous apparaissent clairement sur toutes les parties de la surface (Fig III-14 a et b).

Après le dépôt des différentes couches minces, la différence entre les deux surfaces est devenue plus claire. Pour le substrat DD3, le granule est mince et la surface moins rugueuse, alors que le substrat avec ZrO₂ a une croissance similaire à la forme de la fleur avec une rugosité de surface plus importante (Fig III-14 c, d, e et f). Ceci permet de donner une surface plus active.

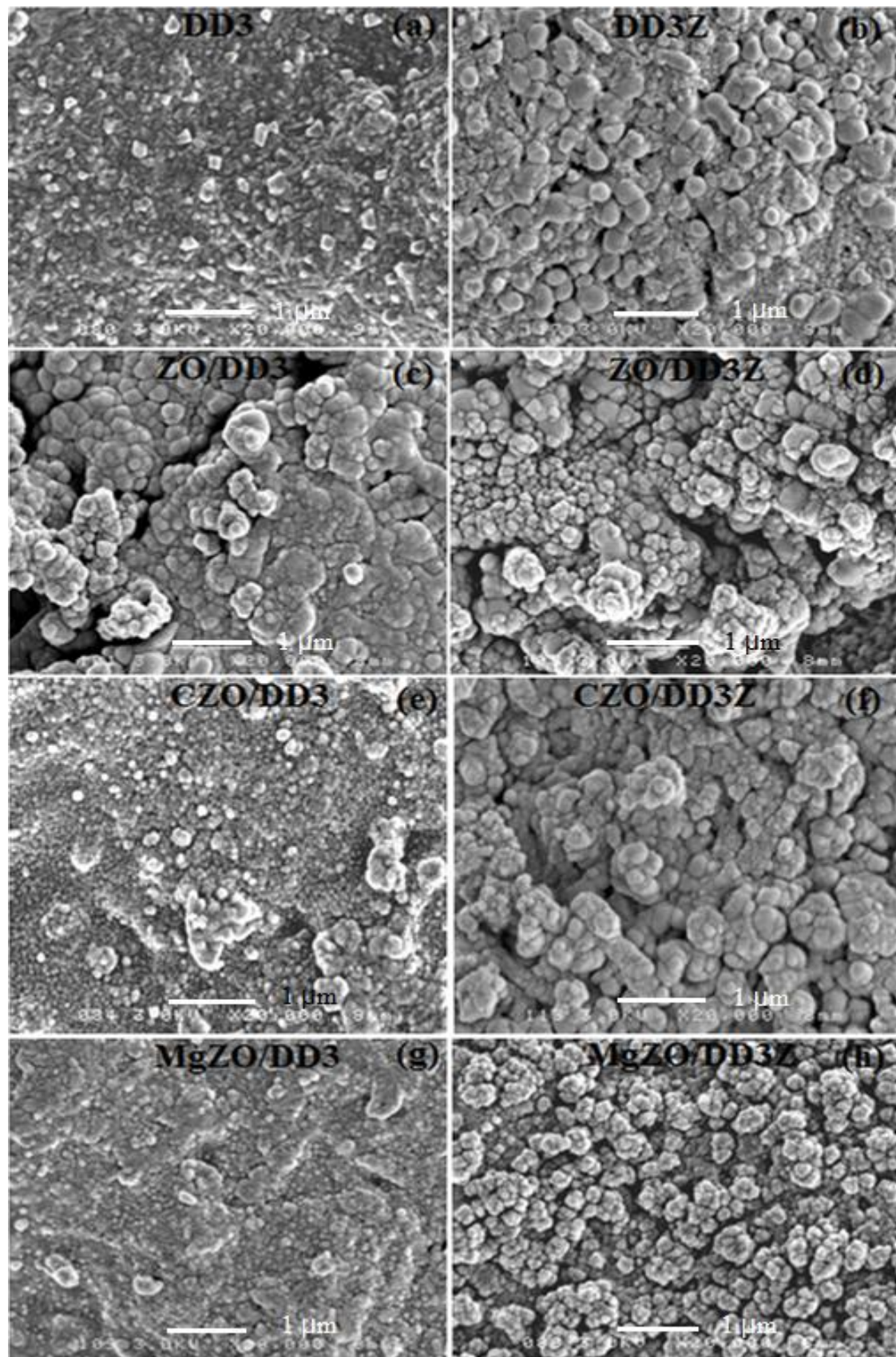


Fig. III.14: Images en MEB d'échantillons (a) DD3, (b) DD3 + ZrO₂, (d, c) ZnO non-dopé, (f, e) ZnO dopé 6% Cu (h,g) ZnO dopé 6% Mg.

Pour déterminer la rugosité de surface des images obtenues à partir de MEB (figure III.14), une méthode de mesure appropriée a été utilisée : la fonction de corrélation hauteur-hauteur $H(r)$. Cette technique est brièvement présentée ici, mais l'explication peut être trouvée en détail dans la référence [95]. Cette technique fournit une mesure quantitative unique de la rugosité de surface en utilisant la relation de Hurst ($H(r)$) en fonction de la position r [96].

$$H(r) = 2\sigma^2 \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{r}{\xi}\right)^{2\alpha}\right) \right]$$

Où α : L'exposant de Hurst, σ : la rugosité de surface moyenne et ξ : est la longueur de corrélation.

Les résultats obtenus pour les deux types de céramique sans et avec couches minces de ZnO non dopé et dopé par Cu et Mg, sont représentés sur la figure III- 15 et le tableau III-9.

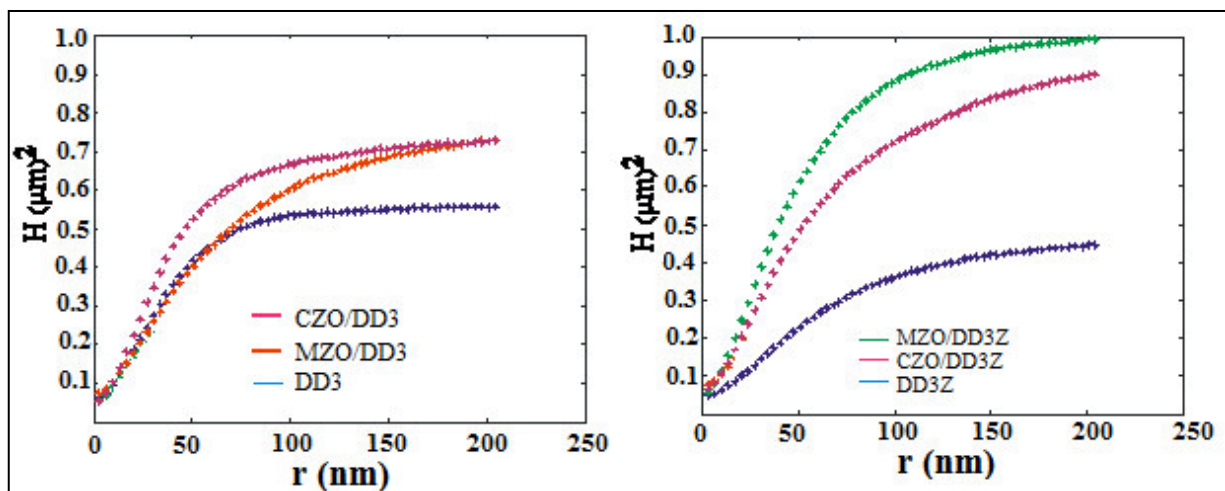


Figure III.15: Fonction de corrélation hauteur-hauteur pour les couches minces de ZnO dopé Cu et Mg déposé sur les substrats de DD3 et DD3 + ZrO₂.

Tableau III.9: Calcul de la rugosité de surface (σ), de la longueur de corrélation (ξ) et des dimensions Hurst (α) des couches de ZnO:Cu et ZnO: Mg déposées sur différents substrats.

| Substrat de céramique | Argile DD3 | | | Argile DD3+ZrO ₂ | | |
|--------------------------|------------|---------|---------|-----------------------------|-----------|----------|
| | DD3 | DD3/CZO | DD3/MZO | DD3Z | DD3Z/ CZO | DD3Z/MZO |
| σ (nm) | 164.7 | 187.4 | 141.3 | 150.8 | 213.3 | 220.4 |
| ξ (nm) | 39.7 | 42.4 | 37 | 69.9 | 68.2 | 52.7 |
| α | 0.63 | 0.61 | 0.63 | 0.56 | 0.54 | 0.53 |

Le tableau (III.9) résume les valeurs de ces dimensions. Notez que même si la rugosité de surface moyenne (σ) est presque similaire dans les deux substrats (DD3 et DD3 + ZrO₂) et sont respectivement 164.7 nm et 150 nm. La diminution de la valeur de Hurst (α) de 0.63 à 0.56 obtenue en ajoutant de l'oxyde de zirconium indique une plus grande rugosité sur une échelle très limitée et ceci est fortement lié aux porosités ouvertes sur la surface du substrat.

Après le dépôt de couches minces (ZnO dopé avec 6% de cuivre et de magnésium), nous constatons qu'il y a une énorme différence de rugosité : 187.4 nm pour les substrats DD3 contre 213.3 nm pour le substrat avec ZrO₂ dans le cas du dopage au Cu. Alors que pour les substrats DD3, il est de 141.3 nm contre 220.4 nm pour le substrat DD3 + ZrO₂, dans le cas du dopage au Mg.

La longueur de corrélation(ξ), qui représente la distance typique du comportement à court terme entre deux caractéristiques similaires à long terme de la surface grossière, est plus grande en présence d'oxyde de zirconium. Ceci peut être dû à la taille des granules qui sont plus grandes pour ce type d'échantillon obtenu à partir des résultats du microscope électronique à balayage. Lorsque les couches actives sont déposées, le coefficient de Hurst diminue dans les deux types de substrats. Il est estimé à 0.61 nm pour le type DD3 et 0.54 nm lorsque ZrO₂ est ajouté (ce qui signifie que l'échantillon qui a une valeur élevée de Hurst a une surface lisse).Ceci indique que la croissance en forme de la fleur des couches actives est présente dans les deux échantillons mais est plus prononcée lorsque du ZrO₂ est ajouté, ce qui donne une rugosité plus élevée et donc une plus grande surface active. Ainsi, l'addition d'oxyde de zirconium à la kaolinite DD3 produit plus de pores, ce qui favorise l'intégration de

cuivre actif et de zinc dans les substrats, permettant la croissance de formes ressemblant à des fleurs dans le corps, fournissant une surface plus active utile pour la photocatalyse.

Les résultats obtenus à l'aide du microscope électronique à balayage sont en bon accord avec celles obtenus par AFM.

III. 5 - Spectroscopie de dispersion l'énergie des rayons X

La composition chimique des différents échantillons a été examinée par analyse EDX (figure III.16). Les éléments principaux extraits des spectres de masse atomique sont O, Al, Si, Zr, Zn et Cu. Nous avons enregistré plusieurs spectres dans différentes zones d'échantillons afin d'assurer l'homogénéité des traitements appliqués aux différents substrats. Le tableau III.10 montre les pourcentages moyens des principaux éléments chimiques obtenus. On note que le faisceau d'électrons utilisé dans EDX explore la couche sédimentaire et une partie du substrat en fonction de l'épaisseur des couches déposées. On basant sur ce principe, on peut conclure que les constructions chimiques obtenues à partir de différents échantillons correspondent bien au pourcentage et au type des éléments chimiques introduits lors de la préparation (voir II.2.2.2). La plupart des composants du substrat (Si, Al et Zr) sont similaires et raisonnables, alors que ceux de la couche mince (Zn et Cu) sont plus bas. À l'aide ces spectres, le cuivre a été détecté à de très faibles pourcentages cela confirme la réussite du dopage des couches mince de ZnO par le cuivre.

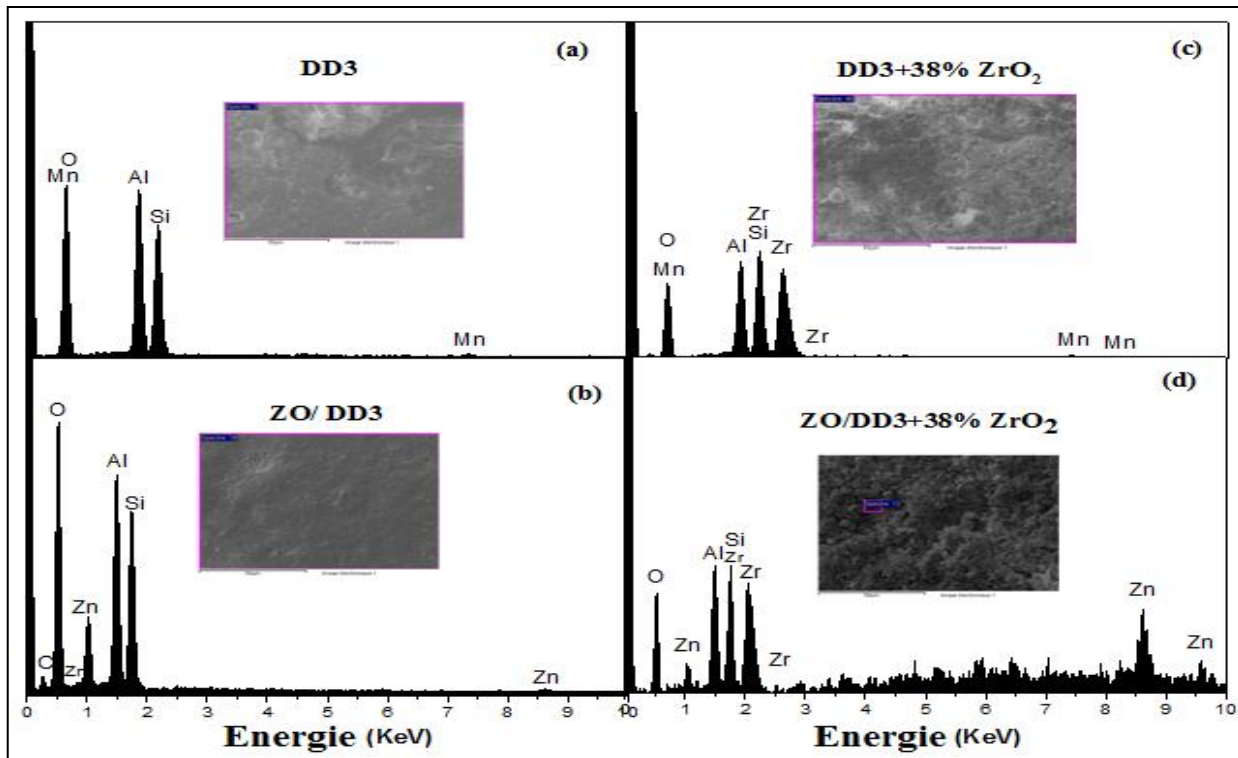


Figure III.16: Spectre EDX des substrats avant et après le dopage à l'oxyde de zinc. (a, b) substrat DD3, (c, d) substrat DD3 + ZrO_2 .

Tableau III.10: Analyse quantitative des spectres EDX

| Pastilles | Substrat de céramique | | | Argile-DD3 | | |
|------------|-----------------------|--------|---------|------------|---------|--------------|
| | DD3 | ZO-DD3 | CZO-DD3 | DD3 | ZO-DD3Z | CZO-DD3Z |
| Eléments | | | | | | |
| O (at. %) | 72.79 | 79.14 | 79.56 | 74.02 | 70.89 | 69.33 |
| Al (at. %) | 13.82 | 10.41 | 10.09 | 10.01 | 9.97 | 10.86 |
| Si (at. %) | 13.39 | 9.99 | 9.39 | 9.52 | 8.98 | 9.76 |
| Zr (at. %) | - | - | - | 6.45 | 8.13 | 7.96 |
| Zn (at. %) | - | 0.46 | 0.86 | - | 2.03 | 1.96 |
| Cu (at. %) | - | - | 0.11 | - | - | 0.13 |

Pour mettre en évidence l'effet important des porosités ouvertes des substrats sur le mécanisme de dépôt, les spectres EDX ont été enregistrés sur les couches minces de ZnO:Cu et ZnO:Mg qui ont été déposés sur le substrat poreux (DD3 + ZrO_2) à l'intérieur et à l'extérieur des pores (voir Figure III.16). Grâce à ces spectres, il semble que le zinc, le cuivre

et le magnésium sont plus détectables à l'intérieur des pores (tableau III.10). Le rapport de zinc à l'extérieur du trou était de 0.61% alors que l'élément de cuivre n'était pas détecté du tout. À l'intérieur du trou, le taux du zinc augmente à 3.32% et le cuivre atteint 0.26%. Il en est de même pour le dopage au Mg, le taux de cet élément est de 1.72% à l'intérieur du pore. En dehors du pore il n'apparaît pas, où le taux de zinc est de 5.83%.

Cela signifie que la quantité de matériau déposée par le procédé de dip-coating dans les porosités ouvertes est plus importante en raison de l'effet de la structure cristalline. Par conséquent, lorsque le pourcentage de porosités ouvertes augmente, la quantité des matériaux actifs déposés par la méthode sol-gel est plus grande, ce qui permet une meilleure activité photocatalytique.

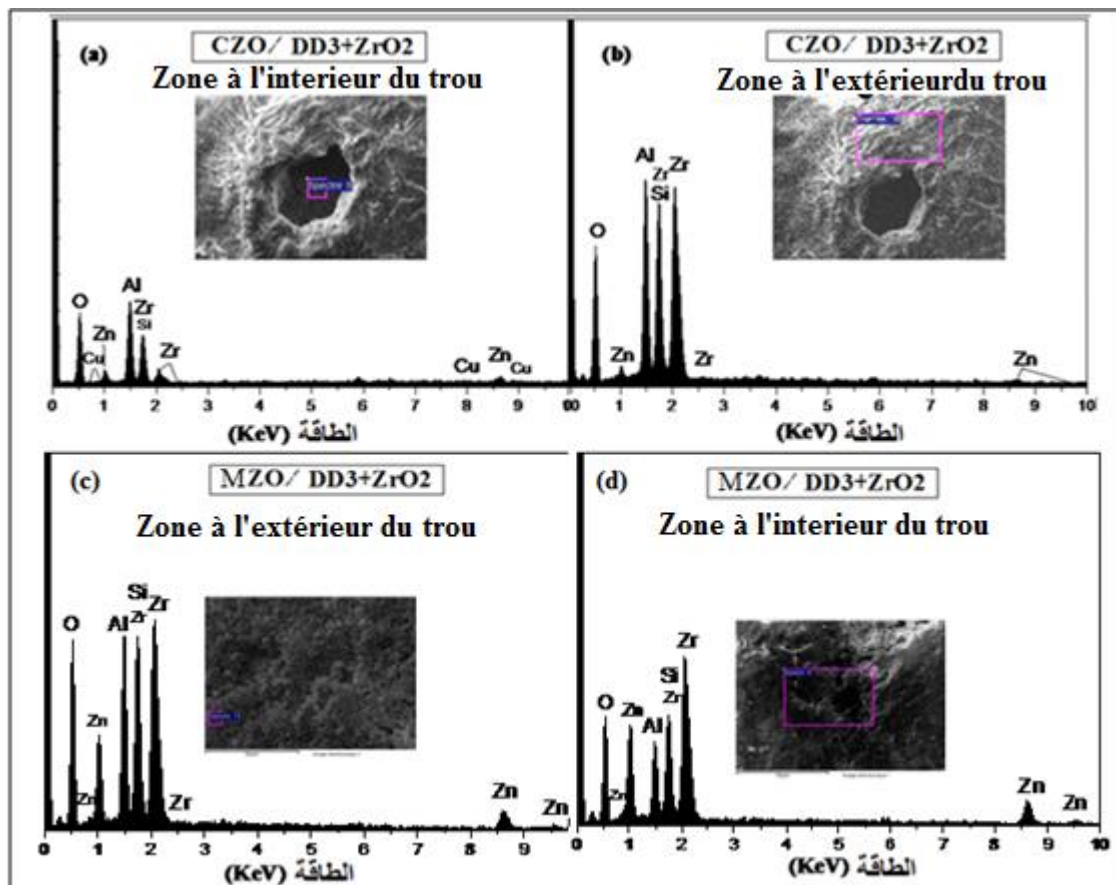


Figure III.17: Spectre EDX pour ZnO: Cu et ZnO: Mg

déposé sur substrat poreux DD3 + ZrO₂. (a) une zone à l'intérieur des pores, (b) une zone à l'extérieur des pores

Tableau III.11: Effet des pores sur la composition chimique des couches actives.

| Echantillons | Éléments | O (%) | Al (%) | Si (%) | Zr (%) | Zn (%) | Cu (%) | Mg (%) |
|-------------------------------|-------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| CZO / DD3+ZrO ₂ | Intérieur du trou | 68.79 | 15.45 | 10.12 | 2.06 | 3.32 | 0.26 | |
| | Extérieur du trou | 69.87 | 10.27 | 9.41 | 9.64 | 0.61 | - | |
| MZO / DD3+ZrO ₂ | Intérieur du trou | 65.31 | 7.06 | 8.11 | 7.76 | 7.04 | | 1.72 |
| | Extérieur du trou | 64.22 | 10.36 | 9.68 | 9.91 | 5.83 | | - |

III. 6. Propriétés optiques

Puisque les échantillons utilisés dans cette étude sont opaques et non transparents, nous ne pouvons pas utiliser les spectres de transmittance, donc nous sommes obligés d'utiliser des spectres de réflectivité pour étudier leurs propriétés optiques. La figure (III.18) montre les spectres de réflectivité des couches d'oxyde de zinc contenant 6% de cuivre et de magnésium déposées sur des substrats en céramique, dans la gamme de longueur d'onde [190-900] nm. Les spectres montrent un seuil d'absorption situé dans la gamme 359 nm. Ce seuil est différent des échantillons sans dépôt (232 nm), dans lesquels on peut dire que la réflectivité n'est pas nulle entre les seuils d'absorption de la couche déposée et les substrats. La réflectivité optique diminue derrière le seuil d'absorption où elle est faible pour les couches de ZnO dopé avec 6% de Cu (13-40%) pour le type DD3, cette réflectivité augmente avec ZrO₂ (30-67%). Ce qui n'a pas été observé pour les échantillons sans et avec dopage du 6% Mg. La réflectivité de ces échantillons est proche de celle des substrats de type DD3 (23-55%) qui atteint à (55-88%) pour le substrat de DD3 + 38% de ZrO₂. Nous notons également qu'il y a toujours une augmentation de la réflectivité avec l'addition de ZrO₂ au kaolin DD3, ce qui peut s'expliquer par la formation du composé ZrSiO₄ caractéristique de ses grains qui réfléchissent la lumière de manière significative. La présence de ZrO₂ augmente l'efficacité du processus photocatalytique, qui est considérablement affecté par la surface de réaction élevée avec un rapport de 33% de la porosité ouverte.

Le spectre des deux types des substrats, sans dépôt, montre un comportement différent avec celles des trois autres (substrats avec couches minces), A partir de ces spectres (Fig III-18), le gap d'oxyde du zinc est remarqué vers la longueur d'onde ≈ 371 nm. La réflectivité

lumineuse est diminuée d'une manière remarquable lors de dopage par le cuivre par rapport au dopage par le magnésium.

Afin d'étudier l'effet des spectres réfléchissants avec un dopage variable pour le même nombre de couches déposées, (50 couches minces) on a comparé les spectres d'oxyde de zinc non dopée avec ceux du zinc dopée. Le seuil d'absorption à 363 nm du ZnO a été observé à 345 nm pour un dopage de 6% de Mg. Ce déplacement vers des longueurs d'onde les plus courtes montre une augmentation de l'énergie de gap des couches déposées. Pour un dopage de 6% de Cu, il n'y a pas de déplacement et seuil d'absorption de ZnO est presque le même. Ce comportement est observé pour les deux types des substrats en céramiques DD3 et DD3Z.

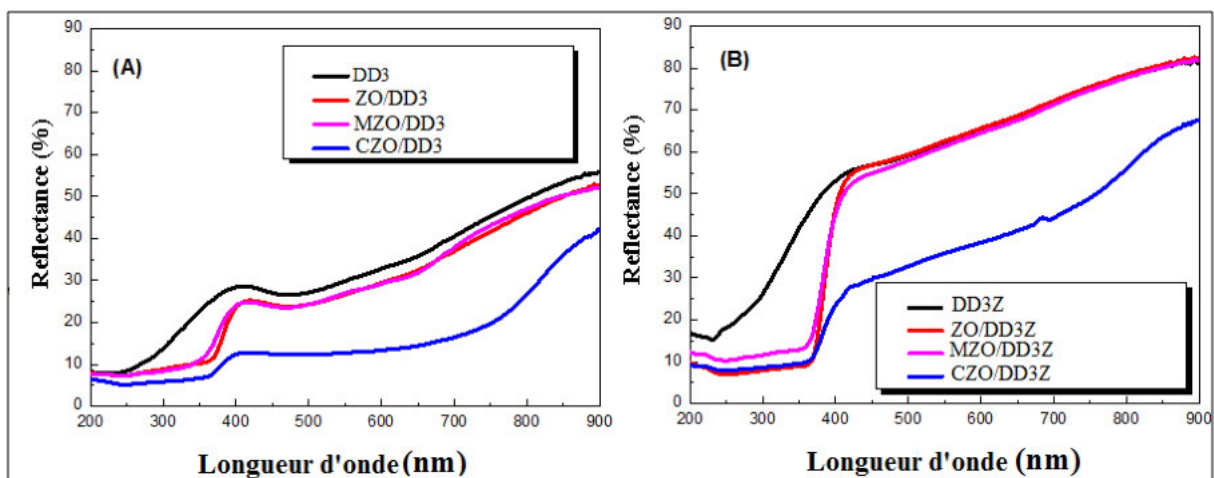


Figure. III.18: Spectres de réflectivité optique en couche mince de ZnO non dopé et dopée avec Cu et Mg ont été déposés sur des substrats DD3 et DD3 + 38% de ZrO_2 .

Troisième axe: Analyse et étude des couches préparées par voie hydrothermique

Dans cette partie une nouvelle technique a été utilisée pour le dépôt des couches de ZnO non dopé et dopé avec du cuivre, dont le but d'améliorer et augmenter la photocatalyse. Dans un autre terme, l'objectif est l'augmentation de la quantité de la matière active déposée. Le dépôt est réalisé par voie hydrothermique à l'aide d'un autoclave (paragraphe II-2.3.2.1). Les substrats utilisés sont les mêmes utilisés précédemment (DD3 et DD3+38%ZrO₂ traités à 1300°C). Ainsi que les méthodes de caractérisation (spectroscopie DRX, EDX, MEB et UV-visible), afin de clarifier l'effet de cette nouvelle méthode de préparation sur les propriétés structurales, morphologiques, chimiques et optiques des couches obtenues.

III. 7. Caractérisation des couches déposées par voie hydrothermique

III. 7. 1- Analyse par DRX

Suivant le protocole de préparation par voie hydrothermique détaillé au diagramme II.4 des couches de ZnO non dopé et dopé par 6 wt% de cuivre sont déposées sur les deux types de substrats en céramique (DD3 et DD3+38%ZrO₂). Une caractérisation de ces échantillons par un diffractomètre de rayons X a été effectuée, les résultats sont représentés sur la figure III.19. À partir de cette figure, on remarque que les phases cristallines essentielles des substrats céramiques (mullite – cristobalite et mullite-zircon), sont observées seulement à l'absence des couches de ZnO (Fig III-19). Après le dépôt des couches de ZnO non dopé et dopé par le cuivre par voie hydrothermique à l'aide d'un autoclave, il y a une disparition totale des pics relatifs aux phases céramiques comme le montre la figure III.19 A et B. La majorité des pics détectés sont ceux de l'oxyde de zinc et du cuivre. Nous observons des pics à haute intensité caractérisant la phase de ZnO aux angles 30.08°, 32.20° et 34.91° pour les couches de ZnO déposées sur les substrats de DD3 (Fig.III.19A), et aux angles 29.68°, 32° et 34.71° pour celles déposées sur le substrat de DD3 + 38 wt% ZrO₂ (Fig.III.19B). Après le dopage par de ZnO par 6 % de cuivre en poids, trois pics ont été observés aux angles 36.72°, 39.14°, du plan cristallin (1-11), et caractéristique de la phase CuO. Un autre pic est remarqué à l'angle 43.77°, suivant la fiche ASTM 01-1117 il correspond au plan (111) et caractéristique de la phase Cu.

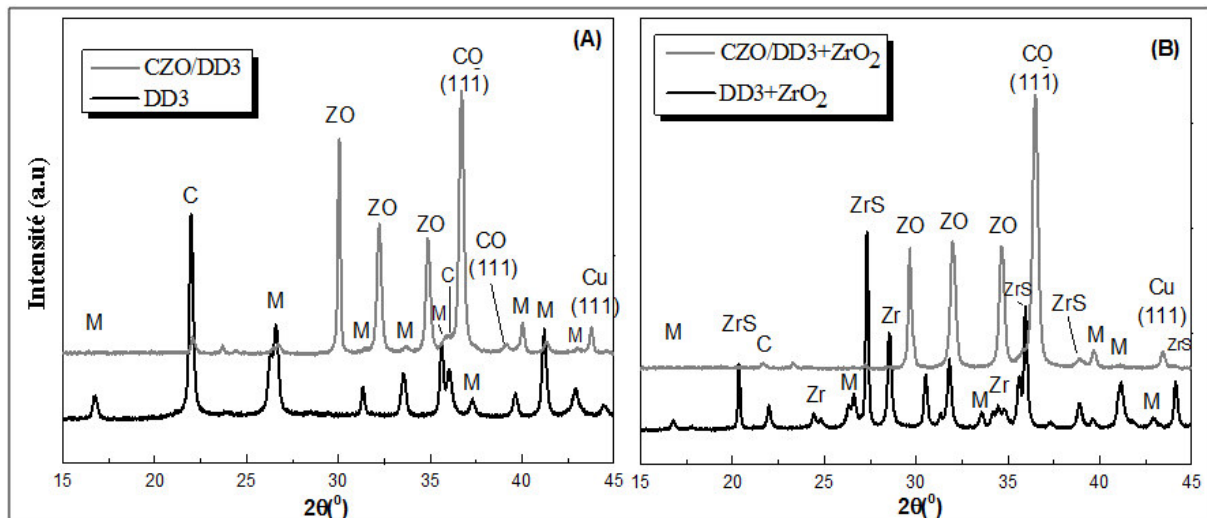


Figure III.19: Diagramme de DRX des substrats DD3 et DD3 + ZrO₂ avec des couches de ZnO et de ZnO/6% Cu, calciné à 500 °C.

III. 7.2. Analyse par MEB et EDX

L'analyse morphologique par microscope électronique à balayage des couches de ZnO et de ZnO/Cu est représentée sur la figure III.20. La morphologie de surface à travers des images obtenues montre que les particules de Zn et Cu, déposées par voie hydrothermique sur les deux types des substrats (DD3 et DD3+38%ZrO₂), ont une forme presque sphérique et couvrent toute la surface extérieure de céramique. Cependant, il y a une différence remarquable dans la taille des granules des couches déposés sur DD3, et celles déposés sur DD3 + ZrO₂. Où le diamètre moyen de ces particules est de 68nm dans le premier cas et de 152nm pour le deuxième cas (Figure III.21.a, b).

La caractérisation par MEB a montré que les particules déposer sur le substrat DD3 + ZrO₂ ont une grande taille, ce qui conduit peut être à un effet efficace au photocatalyse. Pour déterminer la composition chimique des éléments constitutifs des échantillons, une analyse qualitative et quantitative par EDX a été effectuée, les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.20 (g, h). Cette analyse est en accord avec les résultats obtenus par DRX, elle confirme la disparition de tous les pics des éléments céramiques (Al, Si, Zr) après le processus de dépôt, et la présence de celle caractéristique de zinc et de cuivre. En comparant les pourcentages atomiques des éléments déposés, le composant de cuivre a été formé avec une grande quantité (12.03%) sur le substrat poreux (DD3 + ZrO₂). Le taux élevé de la porosité ouverte ($\approx 33\%$) dans le substrat DD3 + 38% ZrO₂ a permis la pénétration d'une grande

quantité des matériaux déposer, par rapport au substrat DD3, où le taux du cuivre déposer sur ce dernier atteint 0.43%.

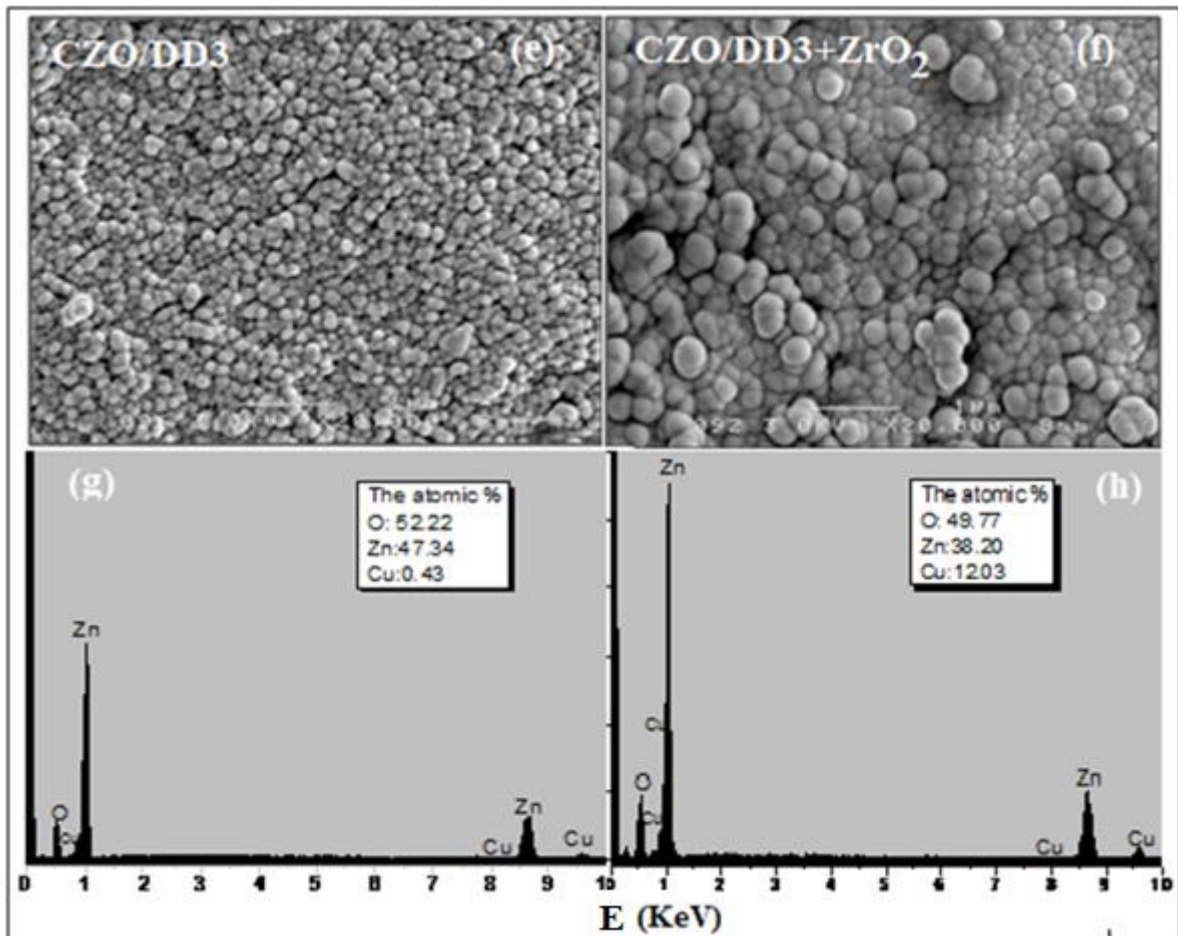


Figure III.20: Images MEB et spectres EDX pour échantillons céramiques après dépôt hydrothermique de la couche Cu:ZnO. (e, g) pour le substrat DD3, (f, h) pour le substrat DD3 + 38% de ZrO₂.

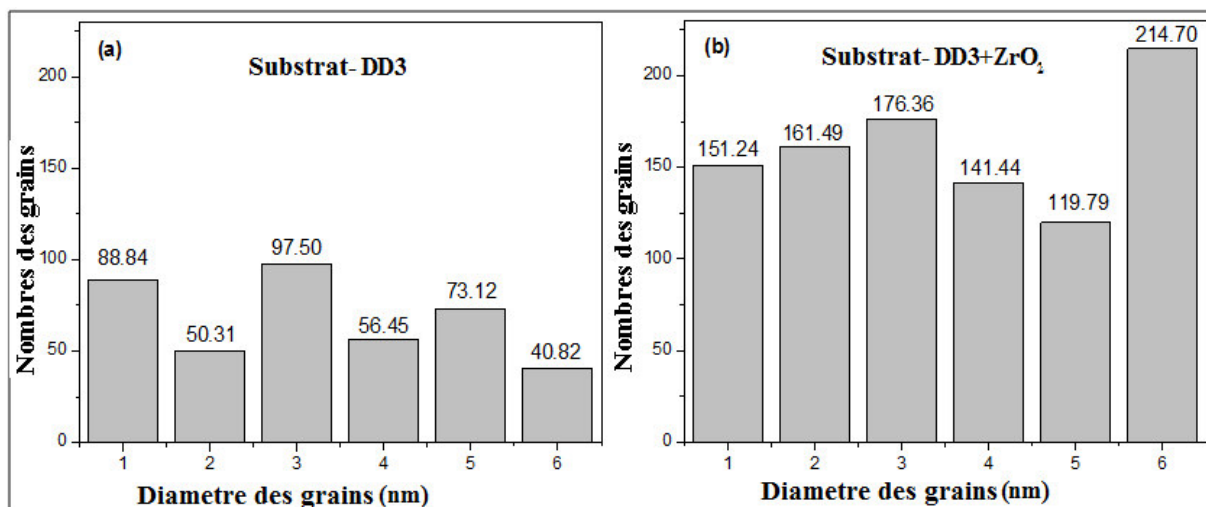


Figure III.21: Taille moyenne des grains des échantillons après le procédé de dépôt hydrothermique. (a) CZO:DD3, (b) CZO:DD3 + 38% de ZrO₂.

III. 8. Analyse par la spectroscopie infrarouge (IR)

La composition chimique des échantillons a été examinée par spectroscopie infrarouge des substrats DD3 et DD3Z avant et après le dépôt de la couche d'oxyde de zinc et de la couche de ZnO dopé avec cuivre, fritté à 500 °C pendant 2 heures. Les résultats ont été observés dans la gamme [400-3000 cm^{-1}] (fig.III.22A et B). Grâce à ce dernier, on peut observer qu'il y a une grande similitude dans la courbe d'absorption et la différence est seulement dans la zone confinée entre 400-1250 cm^{-1} . Nous notons également que lorsque le dopage est augmenté, l'intensité des pics augmente avec l'intensité du dépôt de zinc au-dessus de l'échantillon à porosité élevée (DD3 + ZrO_2). Ces résultats sont confirmés par les analyses EDX où un taux de dopage est plus élevé par rapport à l'autre type (DD3). Neufs bandes d'absorption ont été observées dans les deux composés à 420, 470, 480, 490, 508, 664, 1009, 1649 et 2368 cm^{-1} . En comparant ces résultats avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs, les deux bandes d'absorption caractéristiques du mullite (Si-O -Al) et du cristobalite (SiO_2) sont formées à 840 et 526 cm^{-1} respectivement [97]. En ajoutant du ZrO_2 à DD3, le silicate de zirconium (ZrSiO_4) s'est formé, et sa bande caractéristique est à 1009 cm^{-1} . La quantité d'oxyde de zirconium (m- ZrO_2) en excès est caractérisée par la bande à 490 cm^{-1} [93]. L'apparition de bande d'absorption à 664 cm^{-1} , pour la vibration de la bande Al-O, qui indique l'évolution de Al_2O_3 dans la structure cristalline [97]. Nous observons également la bande d'absorption à 1649 cm^{-1} caractéristique de la liaison O-H due aux vibrations harmoniques des molécules d'eau H_2O [98]. L'absorption dans 2368 cm^{-1} est due à la présence moléculaire de CO_2 dans l'air [97]. L'apparition des bandes d'absorption positionnées à 420 et 480 cm^{-1} est caractéristique d'un oxyde de zinc compatible avec la vibration de la liaison Zn-O. Pour le dopage avec cuivre, il y a des pics de faible intensité observés à 470 et 508 cm^{-1} pour les adhérences Cu-O [98,99].

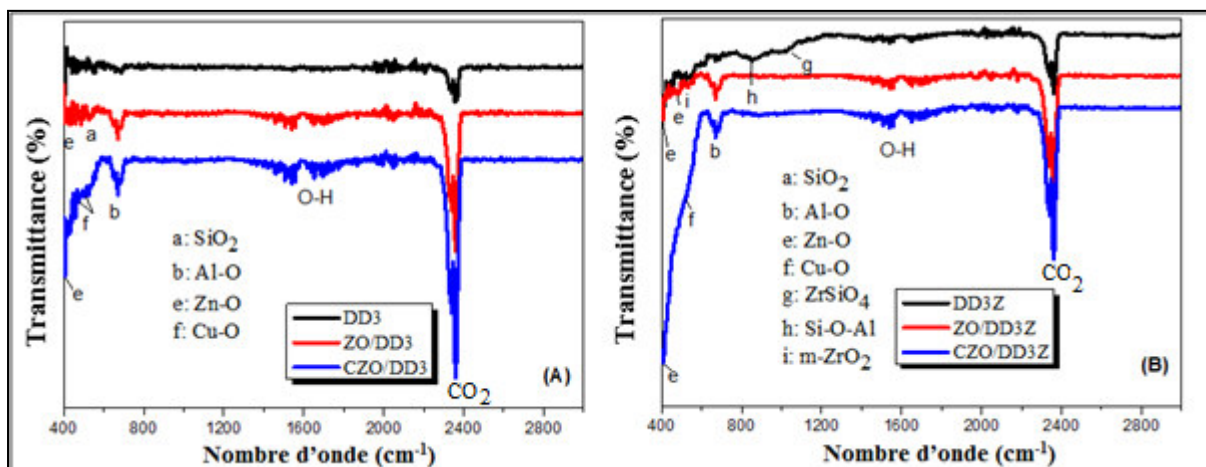


Figure III.22: Spectres de diffraction des rayons X des échantillons avant et après le dépôt de ZnO et Cu:ZnO pour les deux substrats: (A) DD3, (B) DD3 + 38% ZrO_2 .

Quatrième axe: Analyse et étude des poudres préparées sans et avec l'ajout des oxydes

Dans le quatrième et le dernier axe de ce chapitre nous traitons autres types d'échantillons. Il s'agit des échantillons des même matériaux (DD3, DD3+38%ZrO₂, ZnO, CuO et MgO), mais sous forme des poudres. Ces poudres sont préparées par deux méthodes, la première par un mélange traditionnelle à l'aide d'un broyeur et la deuxième par co-précipitation chimique. La caractérisation des poudres est réalisée par les même techniques utilisés dans l'étude des pastilles (DRX, MEB, EDX, IR, UV-visible et Raman), afin d'avoir de déterminer l'effet de chaque méthode de préparation sur la poudre finale.

III. 9- Poudres préparées par mélange traditionnelle

III. 9. 1-Analyse par diffraction des rayons X

Après l'obtention des poudres composées principalement de mullite-cristobalite et de mullite-zircon par un traitement thermique de 2 heures à 1300°C des matières premières kaolinitiques DD3 et DD3 + 38 wt% ZrO₂, respectivement trois oxydes ont été ajoutés. Les trois types oxydes ajoutés avec, différents pourcentages, au deux types de poudres céramiques sont ZnO, CuO et MgO. La préparation est été suivant la méthode de mélange traditionnelle décrite en diagramme (II.6).

III.9.1.1- Analyse et étude des poudres préparées avec l'addition d'oxyde de zinc (ZnO)

La figure III.23 représente les spectres de diffraction des rayons X des poudres céramiques DD3 et DD3 + 38% ZrO₂, traité à 1300°C, plus 0 wt%, 25 wt% et 50 wt% ZnO, le tous calciné à 500°C. En plus des phases cristallines les plus importantes formées précédemment mullite, cristobalite et zircon, nous remarquons l'apparition des trois raies des plans cristallins (100), (002) et (101) de la phase ZnO. Où l'intensité des rais (pics) de cette dernière augmente avec l'augmentation du pourcentage d'addition dans la poudre. L'effet de l'addition d'oxyde de zinc était évident lors de l'examen des spectres de diffraction. On a constaté qu'il y avait un décalage des pics de toutes les phases vers les plus grands angles pour DD3 (figure III.23.A) et DD3 + 38% ZrO₂ (figure III.23.B). Ce changement peut être attribué à l'occupation des ions d'atomes de céramique dans les emplacements des atomes d'oxyde de zinc (Zn²⁺> Zr⁴⁺, Al³⁺, Si⁴⁺) (tableau III.7). Ce qui a conduit à un changement dans les paramètres de maille et

la déformation de la structure cristalline, les tableaux (III.12 et13) illustrent ce résultat. Ceci explique la présence des contraintes de compression et de l'augmentation de la largeur des lignes et donc une diminution de la taille des grains. L'augmentation de l'intensité des lignes ZnO est suivie par une diminution de l'intensité des lignes des autres composants.

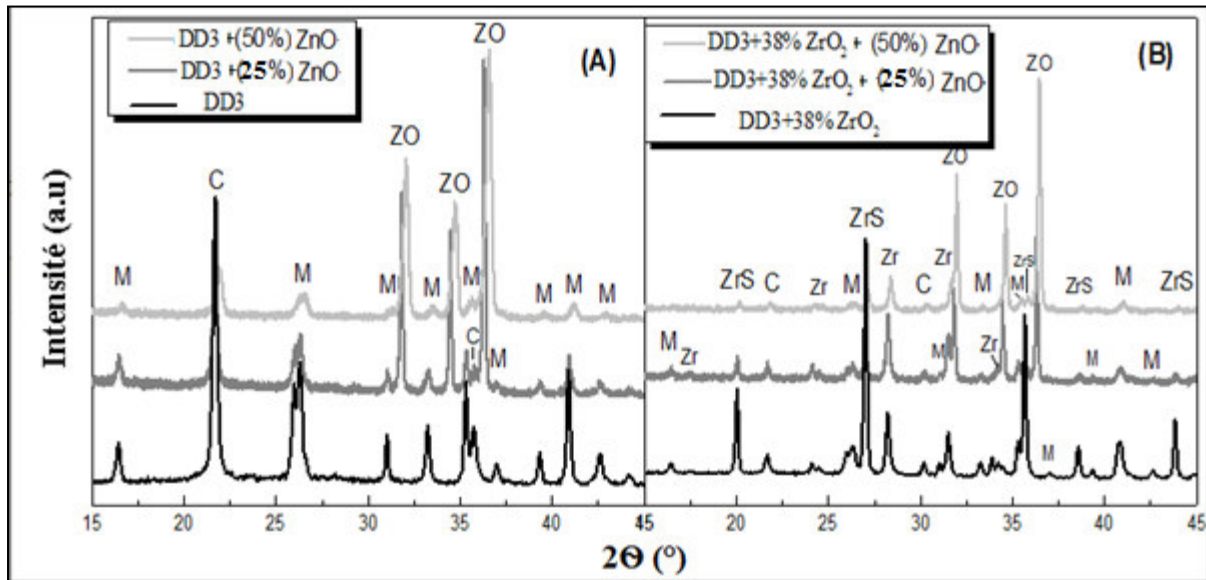


Figure III.23: Diagramme de diffraction des rayons X des poudres DD3 et DD3 + 38% ZrO₂ avec l'ajout de (25% et 50%) de ZnO (fritté à 500 ° C pendant deux heure).

Tableau III.12: Paramètres de maille de toutes les phases avant et après l'addition de ZnO à la poudre DD3.

| Phase cristobalite | | Phase mullite | | | Phase Oxyde de zinc | |
|----------------------------|-------------|--------------------------------|-------------|-------------|--------------------------|-------------|
| (hkl) tétragonale (a=b, c) | | (hkl) Orthorhombique (a, b, c) | | | (hkl) hexagonale (a=b,c) | |
| (101) | (110) | (120) | (001) | (201) | (100) | (002) |
| SiO ₂ | | Mullite | | | ZnO | |
| Θ = 10.84° | Θ = 17.865° | θ = 12.985° | θ = 15.505° | θ = 19.66° | θ = 15.935° | θ = 17.295° |
| c = 6.202 Å | a = 3.55 Å | b = 7.692 Å | c = 2.880 Å | a = 7.516 Å | a = 3.244 Å | c = 5.180 Å |
| SiO ₂ + 25% ZnO | | Mullite + 25% ZnO | | | 25% ZnO | |
| Θ = 10.845° | Θ = 17.873° | θ = 13.01° | θ = 15.523° | θ = 19.661° | θ = 15.900° | θ = 17.223° |
| c = 7.125 Å | a = 3.548 Å | b = 7.670 Å | c = 2.877 Å | a = 7.559 Å | a = 3.246 Å | c = 5.201 Å |
| SiO ₂ + 50% ZnO | | Mullite + 50% ZnO | | | 50% ZnO | |

| | | | | | | |
|-------------------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\Theta = 10.961^\circ$ | / | $\theta = 13.143^\circ$ | $\theta = 15.650^\circ$ | $\theta = 19.792^\circ$ | $\theta = 16.031^\circ$ | $\theta = 17.361^\circ$ |
| / | / | b = 7.581 Å | c = 2.854 Å | a = 7.538 Å | a = 3.219 Å | c = 5.161 Å |

Tableau III.13: Paramètres de maille de toutes les phases avant et après l'addition de ZnO à la poudre DD3 + 38% de ZrO₂

| Phase Zircon | | Phase mullite | | | Phase Oxyde de zirconium | |
|------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|--|
| (hkl) tétragonale (a=b et c) | | (hkl) Orthorhombique (a, b, c) | | | (hkl) monoclinique (a, b et c) | |
| (101) | (200) | (120) | (001) | (201) | (002) | |
| ZrSiO ₄ | | Mullite | | | ZrO ₂ | |
| $\Theta = 10.015^\circ$ | $\Theta = 13.505^\circ$ | $\theta = 12.985^\circ$ | $\theta = 16.635^\circ$ | $\theta = 19.67^\circ$ | $\theta = 16.935^\circ$ | |
| c = 5.976 Å | a = 6.594 Å | b = 5.661 Å | c = 2.690 Å | a = 8.671 Å | a = 5.355 Å | |
| ZrSiO ₄ +25% ZnO | | Mullite +25% ZnO | | | ZrO ₂ +25% ZnO | |
| $\Theta = 10.028^\circ$ | $\Theta = 13.511^\circ$ | $\theta = 13.004^\circ$ | $\theta = 15.528^\circ$ | $\theta = 19.669^\circ$ | $\theta = 17.09^\circ$ | |
| c = 5.965 Å | a = 6.591 Å | b = 7.669 Å | c = 2.876 Å | a = 7.559 Å | a = 5.309 Å | |
| ZrSiO ₄ +50% ZnO | | Mullite +50% ZnO | | | ZrO ₂ +50% ZnO | |
| $\Theta = 13.590^\circ$ | $\Theta = 13.535^\circ$ | $\theta = 13.098^\circ$ | $\theta = 15.599^\circ$ | $\theta = 19.750^\circ$ | $\theta = 17.174^\circ$ | |
| c = 6.554 Å | a = 5.955 Å | b = 7.614 Å | c = 2.863 Å | a = 7.538 Å | a = 5.284 Å | |
| Oxyde de zinc | | | | | | |
| (hkl) hexagonale (a=b et c) | | | | | | |
| (100) | | | (002) | | | |
| 25% ZnO | | | | | | |
| $\theta = 15.863^\circ$ | | | $\theta = 17.228^\circ$ | | | |
| a = 3.253 Å | | | c = 5.200 Å | | | |
| 50% ZnO | | | | | | |
| $\theta = 15.983^\circ$ | | | $\theta = 17.31^\circ$ | | | |

| | |
|---------------------|---------------------|
| $a = 3.229\text{Å}$ | $c = 5.176\text{Å}$ |
|---------------------|---------------------|

III. 9.1. 2- Analyse et étude des poudres préparées avec l'addition d'oxydes du zinc et du cuivre (ZnO, CuO)

Après le processus de mélange des poudres céramiques (DD3 + 38% ZrO₂ + 14,28% ZnO+ 5,37% CuO) et (DD3+5,37% ZnO+ 14,28% CuO) à l'aide d'un outil de broyage automatique, le produit finale a été traitée à 500 °C pendant deux heures (Diagramme II.7). Les analyses par diffraction des rayons X de ces poudres sont représentées sur la figure III.24. Après analyse en utilisant les cartes d'identification des éléments ASTM (15-0776, 37-1484, 01-0424, 06-0266), il est montré que, en plus des raies de diffraction des phases cristallines formées avant l'addition (mullite, zirconium, cristobalite et zircon) nous observons trois pics de haute intensité aux angles 36.38° (101), 34.53° (002) et 31.89° (100) caractéristiques de la phase ZnO. Deux autres pics à très faibles intensité, caractéristiques de la phase CuO aux angles 32.63° et 40.02° qui correspondent aux plans cristallins (110) et (111) respectivement [90], sont remarqués. Nous pouvons également enregistrer une légère augmentation du ratio de ZrO₂ et de cristobalites, obtenue par une diminution de l'intensité des lignes ZrSiO₄ (Figure III.24B). Ce phénomène n'est pas observé pour le schéma de diffraction des rayons X de DD3 (figure III.24A).

Les résultats de la diffraction des rayons X des deux types des poudres montrent un déplacement vers les plus grands angles. Ce qui peut s'expliquer par une compression de la cellule cristalline, c'est-à-dire une déformation de la structure cristalline résultant de l'occupation des sites d'ions céramiques ($Al^{3+} = 0.54 \text{ Å}$, $Si^{4+} = 0.40 \text{ Å}$ et $Zr^{4+} = 0.72 \text{ Å}$) par des atomes de Zn ($Zn^{2+} = 0.74 \text{ Å}$) et de Cu ($Cu^{2+} = 0.73 \text{ Å}$) (en substituaient les atomes de la structure de céramique par les ions Cu^{2+} et Zn^{2+}). Ceci confirme qu'il y a une différence dans la valeur des paramètre de maille, qui est traduit par une augmentation de la largeur des lignes et donc une diminution de la taille des granules après le processus d'addition.

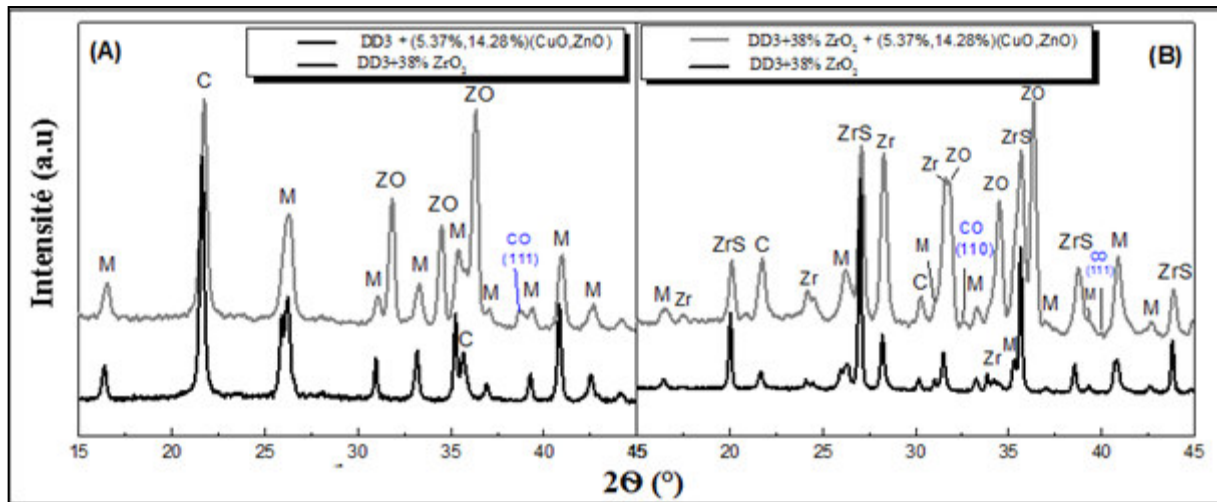


Fig. III.24: Diagramme de diffraction des rayons X pour DD3 et DD3 + 38% de ZrO_2 avec 14,28 wt% de ZnO et 5,37 wt% de CuO, traitée à 500 °C pendant 2 heures.

III. 9.1. 3- Analyse et étude des poudres préparées avec l'addition d'oxyde de magnésium (MgO)

La figure III.25 représente des schémas de diffraction des rayons X des poudres constituées principalement de mullite-cristobalite et de mullite-zircon, avec différents pourcentages d'oxyde de magnésium préparé (10 wt%, 19,65 wt%) et traité thermiquement à 500 °C (Diagramme II.7). Comme il est montré sur le diagramme de diffraction de la figure III.25A, toutes les phases de mullite et cristobalite sont préservées mais ne conservent pas leur place car l'addition de magnésium conduit à un léger décalage des phases vers les plus grands angles. Le déplacement des pics vers le droit augmente avec l'ajout du MgO. Donc MgO entraîne une déformation de la structure cristalline en étendant la cellule et en changeant ses paramètres de maille. Cette déformation est due à l'occupation des petits sites des ions céramique ($Al^{3+} = 0.54 \text{ \AA}$, $Si^{4+} = 0.40 \text{ \AA}$) par celles de Mg ($Mg^{2+} = 0.72 \text{ \AA}$) les plus grandes. Comme le montre le tableau III.14, la taille des granules augmente avec l'addition de l'additif (MgO). On observe également qu'avec l'augmentation de l'oxyde de magnésium dans la poudre apparaît un pic (200) de faible intensité à 42.96° qui est caractéristique la phase cubique de MgO (ASTM 74-1225).

Ce qui n'apparaissait pas dans les spectres de la figure III.25B, les phases formées après le processus d'addition sont les mêmes phases de diffraction des rayons X avant l'addition. Il en résulte une augmentation de l'intensité des lignes des phases du mullite, zirconium et cristobalite qui sont devenus plus cristallisés, et une diminution des pics du zircon avec

| | | | | | | |
|---------------------|-------|--------|-------|------|--------|--------|
| +10% MgO | | | | | | |
| Cristobalite | (101) | 21.720 | 10.86 | 0.26 | 0.0045 | 31.362 |
| +19.65% MgO | | | | | | |

Tableau III.15: Résultats des analyses structurales de type DD3 + 38% ZrO₂ avant et après l'addition MgO

| Phases | Plan (hkl) | 2 θ (°) | θ (°) | FHWM β (°) | β (rad) | D (nm) |
|---|------------|----------------|--------------|------------------|---------------|--------|
| Mullite | (121) | 40.821 | 20.41 | 0.382 | 0.0067 | 22.072 |
| Mullite+ 10% MgO | (121) | 40.842 | 20.421 | 0.383 | 0.0067 | 22.074 |
| Mullite+ 19.65% MgO | (121) | 40.842 | 20.421 | 0.346 | 0.0060 | 24.649 |
| ZrSiO₄ | (200) | 27.017 | 13.508 | 0.188 | 0.0033 | 43.195 |
| ZrSiO₄ + 10% MgO | (200) | 27.014 | 13.507 | 0.247 | 0.0043 | 33.149 |
| ZrSiO₄ + 19.65% MgO | (200) | 27.03 | 13.515 | 0.159 | 0.0028 | 50.910 |
| ZrO₂ | (-111) | 28.196 | 14.098 | 0.209 | 0.0036 | 39.696 |
| ZrO₂ +10% MgO | (-111) | 28.225 | 14.112 | 0.295 | 0.0051 | 28.022 |
| ZrO₂ + 19.65% MgO | (-111) | 28.238 | 14.119 | 0.189 | 0.0033 | 43.308 |
| SiO₂ | (101) | 21.667 | 10.833 | 0.246 | 0.0043 | 32.817 |
| SiO₂+10% MgO | (101) | 21.687 | 10.843 | 0.248 | 0.0043 | 32.818 |
| SiO₂ + 19.65% MgO | (101) | 21.666 | 10.833 | 0.237 | 0.0041 | 34.418 |

III. 9.2- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'étude morphologique des catalyseurs préparés par la méthode traditionnelle de mélange (céramique / oxyde de zinc / oxyde de cuivre), a été réalisée par MEB, où la taille des grains n'était pas homogène en raison de la différence de granulométrie des matériaux céramiques et des additifs. D'après les figures III.26a et b, il y a une nette modification de la forme des granules après l'addition d'oxyde de zirconium au DD3. On remarque également une augmentation du pourcentage des pores où leur taille moyenne atteint 292.5 nm (elle est de l'ordre de 50.2 nm sans addition). L'addition de zinc et de cuivre aux deux types de céramiques a contribué de manière significative à l'augmentation du pourcentage de pores à l'intérieur du granule, ce qui a motivé la capture et à aider de manière spécifique l'application utilisée dans ce travail.

ZnO et CuO ont également contribué à modifier la morphologie des céramiques de type DD3 + ZrO₂ pour se rapprocher de la structure flocon (chips) compact, ce qui les rend plus poreux par rapport au type DD3. DD3 avec du ZnO et CuO conserve la même forme des grains avec une augmentation de la proportion de trous. En conséquence, l'ajout d'oxyde de zinc et de cuivre a contribué de manière significative à la création d'une structure poreuse et est idéal pour l'application de la photocatalyse.

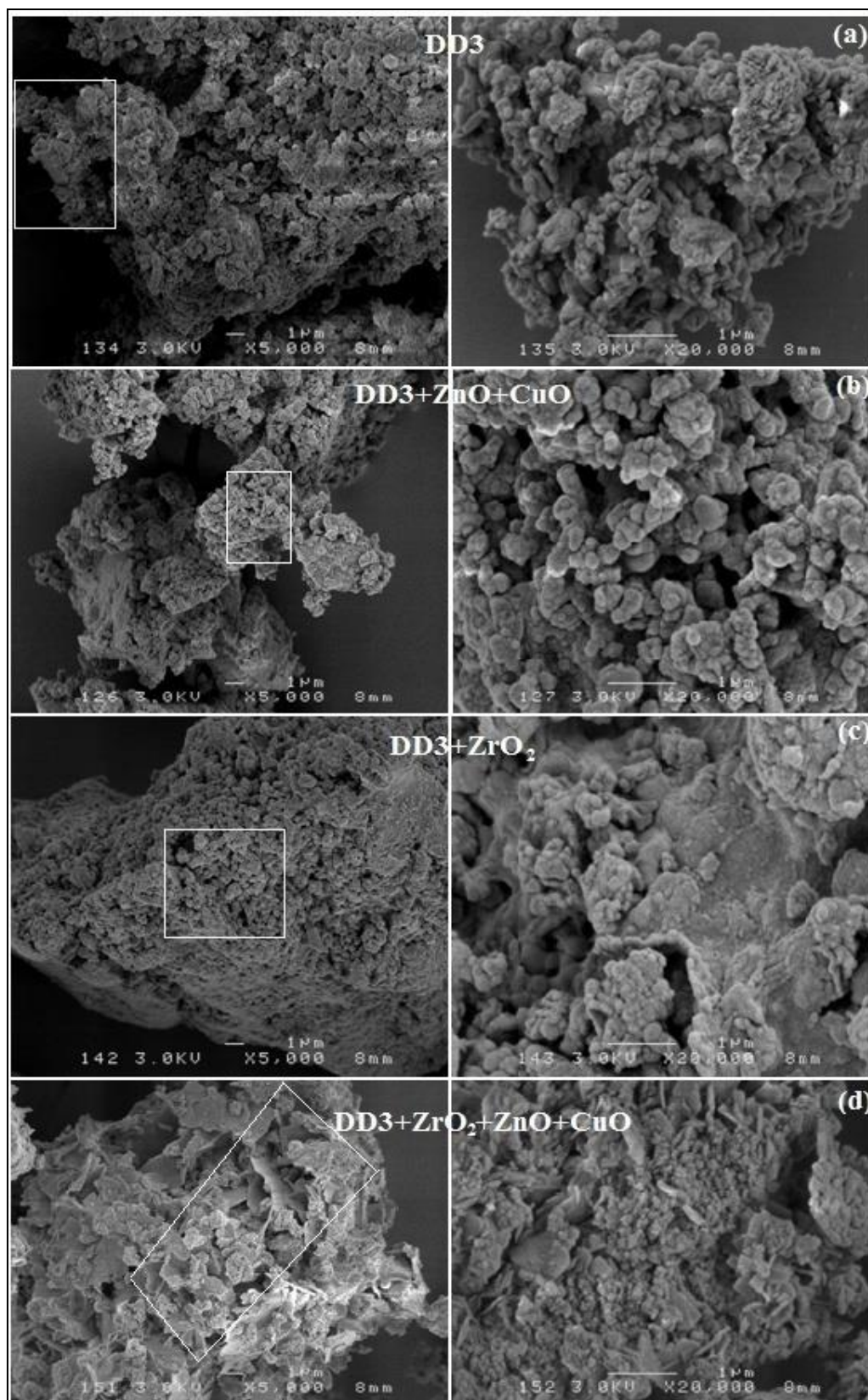


Figure III.26: Images MEB de poudres avant et après l'addition de ZnO et CuO, Céramique / 14,28 wt% ZnO / 5,37 wt% CuO, préparé par la méthode de mélange traditionnelle.

III. 9.3. Spectroscopie de dispersion de rayons X pour des poudres préparées par la méthode de mélange traditionnelle

La composition chimique des poudres préparées selon la méthode de mélange traditionnelle a été examinée après traitement thermique à 500 °C pendant deux heures, par analyse EDX (Figure III.27). Les spectres représentés sur la figure III.31 illustrent les différents types d'atomes des principaux éléments présents dans les céramiques (O, Al, Si et Zr), ainsi que les éléments après l'addition (Zn et Cu). Le tableau III.16 montre le pourcentage d'éléments chimiques majeurs. La plupart des composants du substrat (Si, Al et Zr) sont similaires et raisonnables, tandis que ceux des additifs (Zn et Cu) sont plus faibles. Suivant ces spectres, le pourcentage déduit de cuivre est très faibles par rapport au taux du zinc. Ceci confirme que les céramiques DD3 et DD3 + ZrO₂ sont dopé par ZnO et CuO.

Tableau III.16: Analyse quantitative des spectres EDX des poudres préparées par la méthode de mélange.

| Element Poudres | O (%) | Al (%) | Si (%) | Zr (%) | Zn (%) | Cu(%) | Mn(%) |
|---------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------------|
| DD3 | 63.35 | 14.8 | 13.99 | - | - | - | 4.23 |
| DD3Z | 61.93 | 14.51 | 12.29 | 4.24 | - | - | 2.81 |
| CuO/ZnO/DD3 | 62.61 | 13.33 | 16.77 | - | 2.37 | 2.33 | - |
| DD3Z /ZnO/ CuO | 56.17 | 9.17 | 9.28 | 7.35 | 9.52 | 3.60 | - |

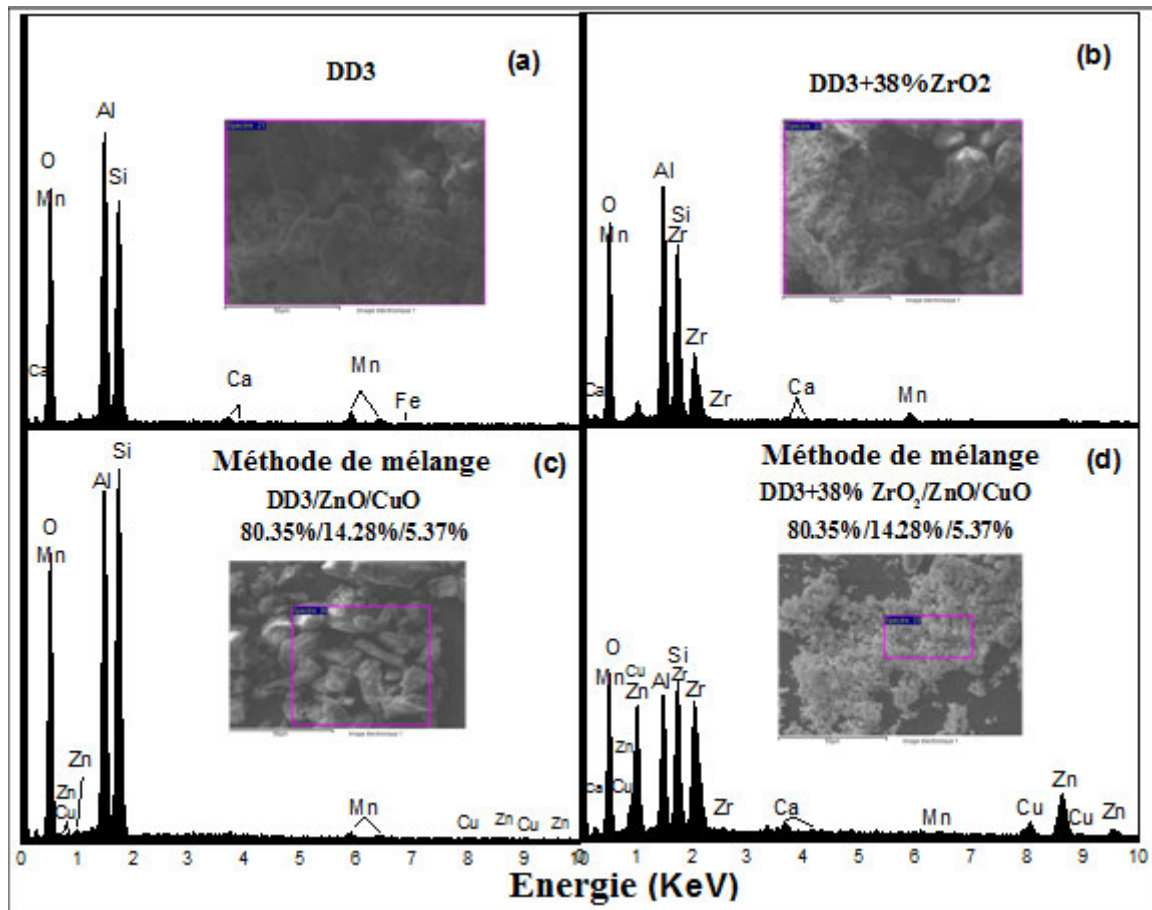


Figure III.27: Spectres EDX pour les poudres avant et après l'addition de ZnO et CuO. (a) DD3, (b) DD3 + ZrO₂, (c) DD3 / ZnO / CuO, (d) DD3 + ZrO₂ / ZnO / CuO.

III. 9.4- Analyse par le spectre UV- visible des poudres préparées par mélange

L'analyse optique a été réalisée pour les échantillons DD3, DD3+38% ZrO₂, DD3 + (ZnO, CuO) (14.28 wt%, 5.37 wt%) et DD3+38% ZrO₂ + (ZnO, CuO) (14.28 wt%, 5.37 wt%) on utilisant une longueur d'onde dans l'intervalle [200-900 nm]. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.28. On remarque sur cette dernière que l'absorbance diminue pour l'échantillon DD3+38%ZrO₂, on constate que l'ajout du ZrO₂ à l'argile DD3 qui donne une couleur plus claire. La diminution de l'absorbance avec l'addition de ZrO₂ à l'argile peut être expliquée par la formation du composant ZrSiO₄ qui est caractérisé par une grande réflexion de ces grains. Par conséquent, la présence du ZnO et CuO dans l'argile DD3 et DD3+38%ZrO₂ améliore l'absorbance d'une manière remarquable. L'augmentation sur l'effet photo-catalytique est attribuée à l'augmentation de la surface de réaction, qui se trouve en présence d'une plus grande porosité des grains (qui montré sur le paragraphe III.9.2).

L'addition de ZnO (14.28 wt%) et CuO (5.37 wt%) a un effet remarquable sur l'absorbance, elle conduit à l'apparition de 2 paliers qui correspondent au seuil d'absorption des éléments ajoutés (368-370 nm pour ZnO et 765-771 nm pour CuO) [100-102]. Notons que l'oxyde de zinc absorbe en dessous de 375 nm, et l'oxyde de cuivre a une faible bande interdite et absorbe presque tout le visible.

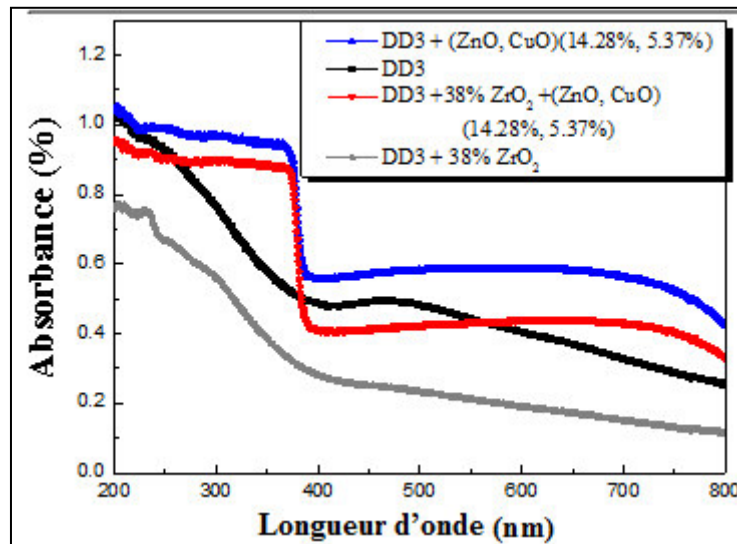


Figure III.28: Spectres d'absorption optique des poudres préparées par la méthode de mélange.

III. 10- Analyse par rayons X des poudres préparées par la méthode de co-précipitation chimique

III. 10.1- Analyse et étude des poudres préparées avec addition d'acétate de zinc et de cuivre (Zn, Cu)

Après le processus de co-précipitation des poudre DD3 et DD3 + 38% ZrO₂ avec les proportions (25 wt%, 12,5 wt%) et (28 wt%, 2,8 wt%) respectivement d'acétate de zinc et de cuivre, à l'aide d'un agitateur magnétique, traité à 500 °C pendant deux heures. Les résultats d'analyse par diffraction des rayons X des poudres préparés sont illustrés sur la figure III.29A. En plus des phases céramiques qui sont toujours présent, il y a trois pics des plans cristallins (100), (002) et (101) avec une faible intensité de la phase ZnO. Et il y a aussi deux pics distincts de la phase CuO aux angles 2 θ : 32.48° (110) et 37.60° (111). On a également confirmé qu'il y avait un décalage des spectres vers les angles inférieurs, ce qui s'explique par l'expansion du réseau cristallin. Qui peut être attribué à l'occupation des sites des ions des atomes céramiques par les atomes de cuivre (Cu²⁺> Zr⁴⁺, Al³⁺, Si⁴⁺) (tableau III.7), ce qui a

entraîné un changement dans les paramètres de maille et la création d'une déformation dans la structure cristalline. Le tableau (III.17) montre le changement des dimensions. Ceci explique également la contraction du spectre due à la diminution de largeur des lignes et donc à l'augmentation de la taille des grains (tableau III.18).

Tableau III.17: Paramètres de maille de toutes les phases avant et après l'addition de (Zn: Cu) à la poudre DD3

| Phase cristobalite | | Phase mullite | | | Phase Oxyde de zinc | |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| (hkl) tétragonale (a=b, c) | | (hkl) Orthorhombique (a, b, c) | | | (hkl) hexagonale (a=b,c) | |
| (101) | (110) | (120) | (001) | (201) | (100) | (002) |
| SiO ₂ | | Mullite | | | ZnO | |
| $\Theta = 10.84^\circ$ | $\Theta = 17.865^\circ$ | $\theta = 12.985^\circ$ | $\theta = 15.505^\circ$ | $\theta = 19.66^\circ$ | $\theta = 15.935^\circ$ | $\theta = 17.295^\circ$ |
| c = 6.202 Å | a = 3.55 Å | b = 7.692 Å | c = 2.880 Å | a = 7.516 Å | a = 3.244 Å | c = 5.180 Å |
| SiO ₂ +25% Zn+12.5%Cu | | Mullite +25% Zn+12.5%Cu | | | 25% Zn | |
| $\Theta = 10.855^\circ$ | $\Theta = 17.889^\circ$ | $\theta = 13.095^\circ$ | $\theta = 15.536^\circ$ | $\theta = 19.676^\circ$ | $\theta = 15.895^\circ$ | $\theta = 17.243^\circ$ |
| c = 7.125 Å | a = 3.548 Å | b = 7.670 Å | c = 2.877 Å | a = 7.559 Å | a = 3.246 Å | c = 5.201 Å |
| SiO ₂ +28% Zn+2.8%Cu | | Mullite +28% Zn+2.8%Cu | | | 28% Zn | |
| $\Theta = 10.772^\circ$ | $\Theta = 17.778^\circ$ | / | $\theta = 15.448^\circ$ | $\theta = 19.487^\circ$ | $\theta = 15.791^\circ$ | $\theta = 17.136^\circ$ |
| / | a = 3.548 Å | / | c = 2.854 Å | a = 7.538 Å | a = 3.219 Å | c = 5.161 Å |

Tableau III.18: Résultats des analyses structurales de type DD3 avant et après addition (Zn: Cu)

| Phases | Plan (hkl) | 2 Θ (°) | Θ (°) | FHWM β (°) | β (rad) | D (nm) |
|---|------------|----------------|--------------|------------------|---------------|--------|
| Mullite | (210) | 26.278 | 13.139 | 0.356 | 0.0062 | 22.956 |
| Mullite+ +25% Zn+12.5%Cu | (210) | 26.311 | 13.155 | 0.593 | 0.0103 | 13.819 |
| Mullite +28% | (210) | 26.118 | 13.059 | 0.605 | 0.0105 | 13.550 |

| | | | | | | |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|-------|---------|--------|
| Zn+2.8% Cu | | | | | | |
| ZrSiO₄ | (200) | 27.017 | 13.508 | 0.188 | 0.0033 | 43.195 |
| ZrSiO₄ +25% | (200) | 27.014 | 13.507 | 0.247 | 0.0043 | 33.149 |
| Zn+12.5% Cu | | | | | | |
| ZrSiO₄ +28% | (200) | 27.03 | 13.515 | 0.159 | 0.0028 | 50.910 |
| Zn+2.8% Cu | | | | | | |
| SiO₂ | (101) | 21.680 | 10.84 | 0.261 | 0.0045 | 31.359 |
| SiO₂+25% | (101) | 21.707 | 10.853 | 0.353 | 0.00616 | 22.910 |
| Zn+12.5% Cu | | | | | | |
| SiO₂ +28% | (101) | 21.54 | 10.77 | 0.373 | 0.0065 | 21.705 |
| Zn+2.8% Cu | | | | | | |

L'effet de l'additif pour le type DD3 + 38% ZrO₂ (figure III.29B) après le processus de dépôt chimique est observé comme étant une augmentation sur toutes les lignes de diffraction des phases cristallines formées avant le processus de co-précipitation de la mullite et du zircon. Il y a apparition d'un seul pic avec une faible intensité de la phase de ZnO à 36,44 ° pour le plan cristallin (101) après addition de (Cu,Zn) (28, 2,8 wt%). Nous enregistrons également une légère augmentation du pourcentage ZrO₂ et de sa plus grande prééminence décalée, et une diminution de l'intensité des lignes affiliées au ZrSiO₄. Mais cette phase a rapidement disparu avec l'ajout de (25, 12,5 wt%) de (Cu, Zn). Un pic apparaît, avec une faible intensité à 32,64°, caractéristique de la présence de la phase CuO.

En ce basant sur de la même figure (III.29B), on observe un décalage des spectres vers les angles les plus grands. Les raies spectrales en cas d'addition sont plus grandes et donc la taille des granules est plus faible, confirmant la compression de la cellule cristalline (Tableau III.19 et 20). Cette compression peut expliquer par la déformation de la structure cristalline, en remplaçant les ions des atomes de céramique par les ions de zinc et de cuivre de plus grand diamètre.

Tableau III.19: Paramètres de maille pour toutes les phases avant et après (Zn: Cu) de la poudre DD3 + 38% ZrO₂

| Phase Zircon | | Phase mullite | | | Phase Oxyde de zirconium |
|------------------------------------|-------------|--------------------------------|-------------|-------------|----------------------------------|
| (hkl) tétragonale (a=b et c) | | (hkl) Orthorhombique (a, b, c) | | | (hkl) monoclinique (a, b et c) |
| (101) | (200) | (120) | (001) | (201) | (002) |
| ZrSiO ₄ | | Mullite | | | ZrO ₂ |
| Θ = 10.015 ° | Θ = 13.505° | θ = 12.985° | θ = 16.635° | θ = 19.67° | θ = 16.935 ° |
| c = 5.976 Å | a = 6.594Å | b = 5.661Å | c = 2.690 Å | a = 8.671Å | a = 5.355 Å |
| ZrSiO ₄ +25% Zn+12.5%Cu | | Mullite +25% Zn+12.5%Cu | | | ZrO ₂ +25% Zn+12.5%Cu |
| Θ = 10.036 ° | Θ = 13.529° | / | θ = 16.663° | θ = 19.750° | θ = 17.136° |
| c = 5.965Å | a = 6.591Å | / | c = 2.876Å | a = 7.559Å | a = 5.309Å |
| ZrSiO ₄ +28% Zn+2.8%Cu | | Mullite +28% Zn+2.8%Cu | | | ZrO ₂ +28% Zn+2.8%Cu |
| Θ = 10.13 ° | Θ = 13.610° | / | θ = 16.741° | θ = 19.750° | θ = 17.268 ° |
| c = 5.923Å | a = 6.554 Å | / | c = 2.863 Å | a = 7.538Å | a = 5.284Å |

Tableau III.20: Résultats des analyses structurales de type DD3 + 38% de ZrO₂ avant et après addition (Zn: Cu)

| Phases | Plan (hkl) | 2Θ (°) | Θ (°) | FHWM β(°) | β(rad) | D (nm) |
|--|------------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| Mullite | (121) | 40.821 | 20.41 | 0.382 | 0.0067 | 22.072 |
| Mullite+25% Zn+12.5% Cu | (121) | 40.889 | 20.444 | 0.532 | 0.0093 | 15.905 |
| Mullite+28% Zn+2.8% Cu | (121) | 41.071 | 20.535 | 0.675 | 0.0118 | 12.543 |
| ZrSiO₄ | (200) | 27.017 | 13.508 | 0.188 | 0.0033 | 43.195 |
| ZrSiO₄+25% Zn+12.5% Cu | (200) | 27.068 | 13.534 | 0.468 | 0.0082 | 17.385 |

cristobalite) mais avec une forte diminution déplacement des pics de toutes les des phases vers les angles plus grands. On peut donc dire qu'il y a une déformation dans la structure cristalline. Ses dimensions sont modifiées par l'occupation de petits atomes de ($Al^{3+} = 0,5\text{Å}$, $Si^{4+} = 0,40\text{ Å}$) par des atomes de Mg ($Mg^{2+} = 0,72\text{ Å}$) de grande taille (Tableau III.22). Comme le montre le tableau (III.23), la taille des granules diminue, lorsque la largeur des pics augmente, avec un pourcentage significatif de dopage.

La figure III.30B représente les spectres DRX des poudre de DD3 + 38% ZrO_2 avec l'oxyde de magnésium, les phases formées après le processus de dopage sont les mêmes qu'avant le dopage, avec une augmentation de l'intensité des raies des phases du mullite, de l'oxyde de zirconium et de cristobalite. Par contre les pics de la phase du zircon diminuent avec l'ajout de Mg (la largeur des pics augmente et la taille des granules diminue (tableau III.22)). Nous notons également que dans le spectre de diffraction pour l'addition de 10 wt% de Mg, un petit pic caractéristique de la phase d'oxyde de magnésium du niveau cristallin (200) a été observé à 42.99° (fiche ASTM No. 74-1225).

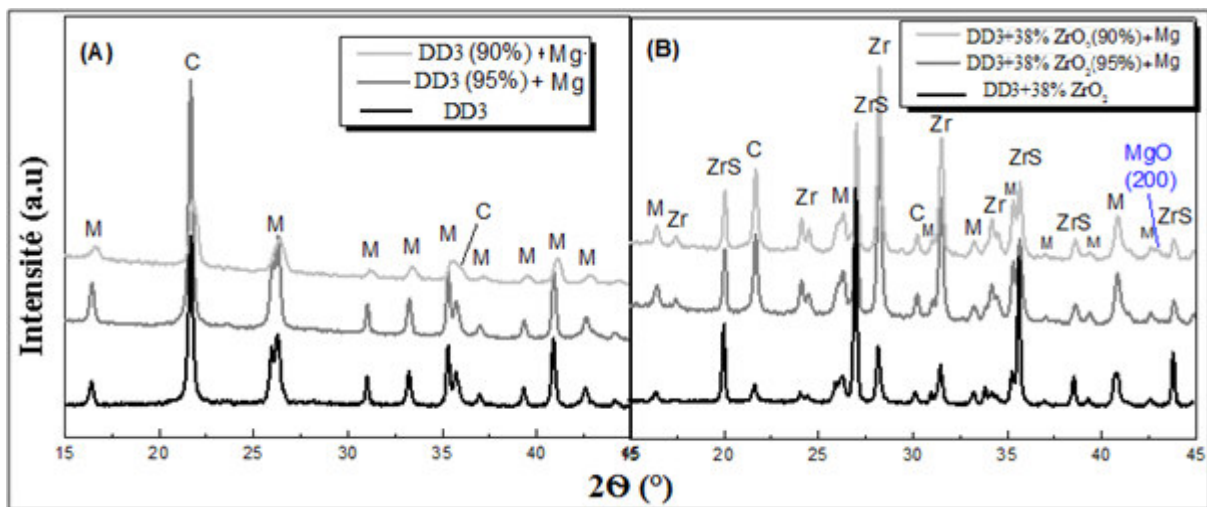


Figure III.30: Diagramme de DRX pour les poudres DD3 et DD3 + 38% de ZrO_2 avec l'ajout de différents pourcentages de Mg, traité à 500 °C pendant 2 heures.

Tableau III.21: Paramètres de maille de toutes les phases avant et après l'ajout de Mg à la poudre DD3

| Phase cristobalite | | Phase mullite | | |
|----------------------------|-------|--------------------------------|-------|-------|
| (hkl) tétragonale (a=b, c) | | (hkl) Orthorhombique (a, b, c) | | |
| (101) | (110) | (120) | (001) | (201) |

| | | | | |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| SiO ₂ | | Mullite | | |
| $\Theta = 10.84^\circ$ | $\Theta = 17.865^\circ$ | $\theta = 12.985^\circ$ | $\theta = 15.505^\circ$ | $\theta = 19.66^\circ$ |
| c = 6.202 Å | a = 3.55 Å | b = 7.692 Å | c = 7.670 Å | a = 7.516 Å |
| SiO ₂ + 5% Mg | | Mullite + 5% Mg | | |
| $\Theta = 10.837^\circ$ | $\Theta = 17.889^\circ$ | $\theta = 12.998^\circ$ | $\theta = 15.513^\circ$ | $\theta = 19.660^\circ$ |
| c = 7.125 Å | a = 3.548 Å | b = 7.670 Å | c = 2.877 Å | a = 7.559 Å |
| SiO ₂ + 10% Mg | | Mullite + 10% Mg | | |
| $\Theta = 10.902^\circ$ | $\Theta = 18.01^\circ$ | $\theta = 13.061^\circ$ | $\theta = 15.606^\circ$ | $\theta = 19.776^\circ$ |
| / | / | b = 7.581 Å | c = 2.854 Å | a = 7.538 Å |

Tableau III.22: Résultats des analyses structurales de type DD3 avant et après addition (Mg)

| Phases | Plan (hkl) | 2 Θ (°) | Θ (°) | FHWM β (°) | β (rad) | D (nm) |
|--|------------|----------------|--------------|------------------|---------------|--------|
| Mullite | (121) | 40.868 | 20.434 | 0.217 | 0.0038 | 38.923 |
| Mullite+ 5% Mg | (121) | 40.900 | 20.45 | 0.247 | 0.0043 | 34.400 |
| Mullite 10% Mg | (121) | 41.105 | 20.552 | 0.449 | 0.0078 | 18.977 |
| SiO₂ | (101) | 21.680 | 10.84 | 0.261 | 0.0045 | 31.359 |
| SiO₂+5% Mg | (101) | 21.674 | 10.837 | 0.249 | 0.0043 | 32.818 |
| SiO₂ +10% Mg | (101) | 21.804 | 10.902 | 0.448 | 0.0078 | 18.096 |

Tableau III.23: Résultats des analyses structurales de type DD3 + 38% de ZrO₂ avant et après addition (Mg)

| Phases | Plan (hkl) | 2 Θ (°) | Θ (°) | FHWM β (°) | β (rad) | D (nm) |
|----------------|------------|----------------|--------------|------------------|---------------|--------|
| Mullite | (121) | 40.821 | 20.41 | 0.382 | 0.0067 | 22.072 |

| | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| Mullite+ 5% Mg | (121) | 40.830 | 20.415 | 0.311 | 0.0054 | 27.387 |
| Mullite 10% Mg | (121) | 40.850 | 20.425 | 0.343 | 0.0060 | 24.65 |
| ZrSiO₄ | (200) | 27.017 | 13.508 | 0.188 | 0.0033 | 43.195 |
| ZrSiO₄ +5% Mg | (200) | 27.016 | 13.508 | 0.206 | 0.0036 | 39.593 |
| ZrSiO₄ +10% Mg | (200) | 27.019 | 13.509 | 0.203 | 0.0035 | 40.727 |
| SiO₂ | (101) | 21.667 | 10.833 | 0.246 | 0.0043 | 32.817 |
| SiO₂+5% Mg | (101) | 21.670 | 10.835 | 0.237 | 0.0041 | 34.418 |
| SiO₂ +10% Mg | (101) | 21.678 | 10.839 | 0.247 | 0.0043 | 32.818 |
| ZrO₂ | (-111) | 28.196 | 14.098 | 0.209 | 0.0036 | 39.696 |
| ZrO₂+5% Mg | (-111) | 28.231 | 14.115 | 0.24 | 0.0042 | 34.027 |
| ZrO₂ +10% Mg | (-111) | 28.235 | 14.117 | 0.24 | 0.0042 | 34.028 |

III. 11- Analyse par la spectroscopie Raman pour les poudres préparées par les méthodes mélange traditionnelle et co-précipitation

La spectroscopie Raman est largement utilisée pour étudier les propriétés et les défauts micro-chimiques des particules. Par la spectroscopie Raman, on peut facilement détecter les phases secondaires d'impuretés possibles qui ne peuvent pas être détectées par DRX. Aussi les analyses ont été effectuées sur les mêmes échantillons que pour la DRX. La résolution utilisée est de l'ordre du micron. Les mesures Raman sont effectuées dans la gamme 10-900 cm^{-1} : les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.31. Les bandes caractéristiques à 251, 258, 333, 340, 408, 485, 610, 622, 710, 711, 746, 880, 895, 899 cm^{-1} représentent la mullite [103-104]. La cristallisation de la mullite conduit à la formation de liaisons Si-O-Al qui est compatible avec 606 et 639 cm^{-1} [105]. Le pic dû à l'étirement de la vibration de liaison O-

Al-O à 143 cm^{-1} est net, ce qui indique le développement de kaolin dans la structure [106,107]. Le pic à 800 cm^{-1} correspondants à la liaison Si-O vibration dans le spectre de Zircon (ZrSiO_4) [108]. Il existe plusieurs bandes d'absorption pour ZrO_2 sous forme cristalline monoclinique à $158, 177, 190, 192, 222, 309, 335, 382, 475, 476, 534, 537, 558, 560, 616$ et 638 cm^{-1} [102, 109,110]. Les pics apparaissant pour $214, 230, 394, 425, 485, 554, 757$ et 798 cm^{-1} et aussi les pics à l'intervalle $40\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la cristobalite [111-113]. On peut attribuer les autres pics à $128, 207, 245, 264, 354, 464, 467, 589, 640, 664, 697, 808$ et 818 cm^{-1} à SiO_2 [113]. En outre, les pics à $101, 322, 377, 380, 410, 433, 438, 506, 541, 548, 574, 583, 584, 591\text{ cm}^{-1}$ sont dus à la présence de vibration ZnO [113-114] tandis que ceux à $280, 297, 298, 330, 343, 426, 455, 628, 632\text{ cm}^{-1}$ sont associés au mode de vibration de CuO [115-117].

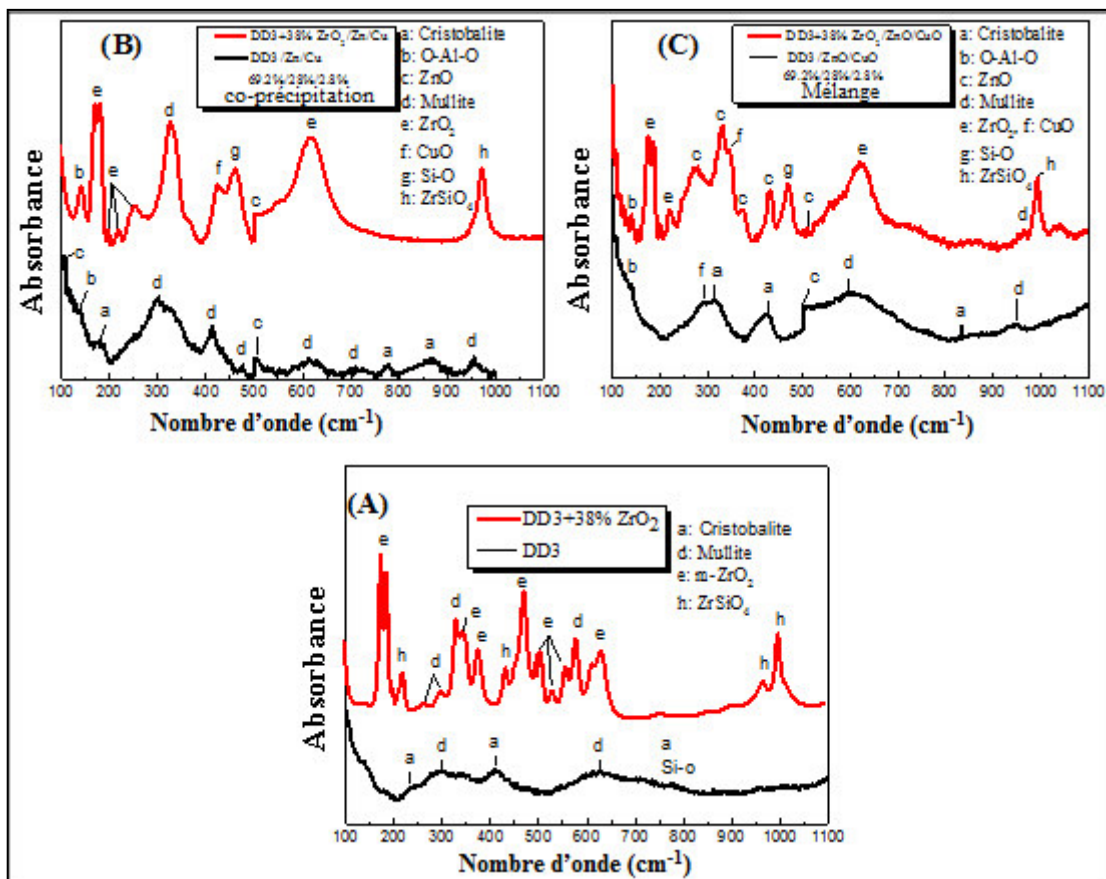


Figure III.31: Spectres Raman des poudres préparées par les deux méthodes: mélange et co-précipitation.

III. 12- Analyse par la spectroscopie Infrarouge pour les poudres préparée par les méthodes mélange traditionnelle et co-précipitation

Nous utilisons le spectre infrarouge pour identifier les groupes fonctionnels de poudres préparées, à travers leurs positions dans le spectre IR, et ainsi déduire les composés constituants. Le domaine de fréquence a été testé de 400 à 2000 cm^{-1} pour étudier les poudres céramiques constitué principalement à mullite-cristobalite (DD3) et mullite-zircon (DD3 + 38 ZrO_2) sans et avec addition. La préparation des poudres céramiques avec l'ajout de différents pourcentages des oxydes et des acétates (zinc, cuivre et magnésium) est réalisé suivant les deux méthodes (mélange traditionnelle et co-précipitation chimique), l'obtenu est frittées à 500 °C pendant deux heures. Les spectres obtenus par IR sont représentés sur les figures III.32 et 33, ce qui nous a permis de distinguer les bandes d'absorption basiques.

III. 12.1- Analyse et étude des poudres préparées avec addition de (ZnO, CuO, Zn / Cu (CH_3COO)₂)

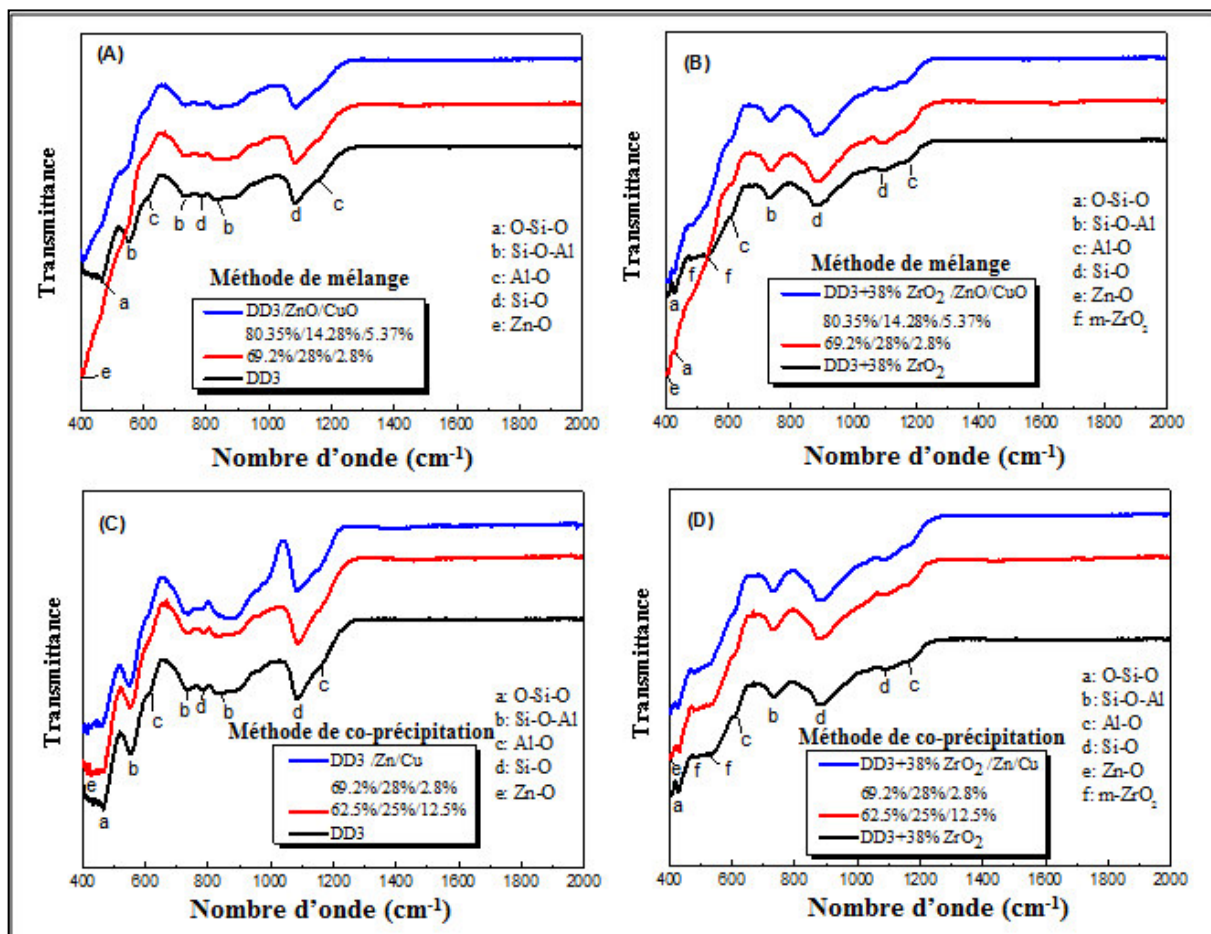
La figure (III.32) montre des spectres infrarouges de poudres céramiques sans et avec ajout de différents rapports de ZnO / CuO pour la méthode de mélange et d'acétate (Zn / Cu) pour la méthode de co-précipitation.

Tous les pics DRX obtenus pour les poudres sans addition sont dépendants du composé mullite-cristobalite et du zircon- mullite, ce qui est cohérent avec les résultats de l'analyse aux rayons X. Sept bandes absorbantes ont été observées, pour les poudres préparées par les deux méthodes, à 466, 553, 615, 735, 834, 1086 et 1159 cm^{-1} , ce qui représente les liens de la formation de la phase de mullite [118]. En comparant ces résultats avec les résultats obtenus par les autres chercheurs, les bandes d'absorption à 615 et 1159 cm^{-1} sont spécifiques de la vibration de la liaison Al-O. Alors que celle à 1086 cm^{-1} représente les raies d'absorption de Si-O. Une bande d'absorption autour de 466 cm^{-1} caractéristique de O-Si-O [119] et trois raies d'absorption à 553, 735 et 834 cm^{-1} caractéristiques de Si-O-Al [118, 119], ont été observées. Pour la phase de cristobalite, elle était identifiée par la liaison Si-O à 788 cm^{-1} [118]. Ce pic disparaissait avec l'addition de l'oxyde de zirconium et son aspect à 885 cm^{-1} , mais cette fois le pic caractérisé le groupe SiO_4 qui confirmait la présence de ZrSiO_4 [120].

Pour les poudres avec addition préparées par le mélange traditionnel (figures 32A et B), il y a eu un changement dans la courbe d'absorption dans le domaine [400 - 590 cm^{-1}] en diminuant l'intensité des raies d'absorption pour prologer l'apparence du pic ZnO très visible à 408 cm^{-1}

et est caractéristique de la vibration Zn-O [121]. Dans le même domaine, l'intensité de ce spectre diminue à mesure que l'ajout d'oxydes dans la poudre céramique diminue. Ce qui n'a pas été observé par la méthode de co-précipitation (figures 32C et D) La même courbe d'absorption a été maintenue même après l'addition de chaque composé. On obtient un pic apparaissant à 424 cm^{-1} caractéristique de ZnO.

En comparant les deux méthodes, le pic de l'oxyde de zinc peut être clairement discerné à la vue directe de la bande d'absorbance par mélange, ce qui est confirmé par l'analyse aux rayons X, plus importante et plus efficace que la méthode de co-précipitation.



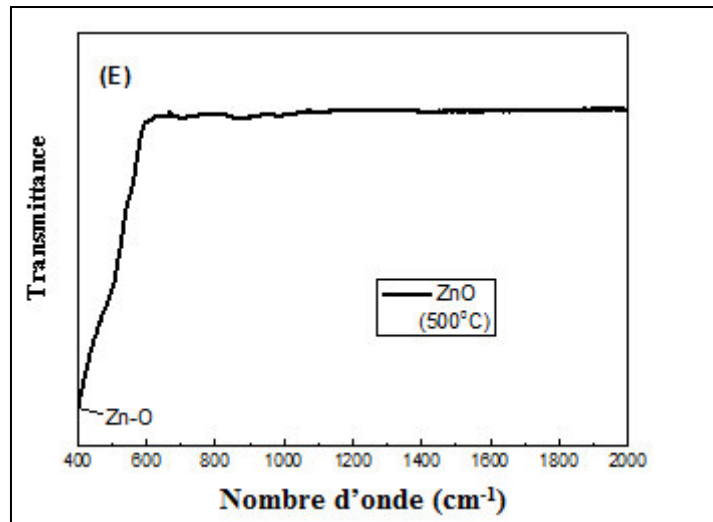


Figure III.32: Spectres IR des poudres préparées par mélange et co-précipitation, Avec un traitement à 500 °C pendant 2 heures.

III. 12.2 - Analyse et étude des poudres préparées avec l'addition de (MgO, Mg(CH₃COO)₂)

La figure III-33 représente les spectres infrarouges des poudres céramiques (DD3 et DD3+38%ZrO₂) sans et avec l'addition de différents pourcentages de MgO (pour celles préparées par le mélange traditionnelle), et Mg (pour celles préparées par co-précipitation), traités à 500 °C pendant 2 heures.

Les spectres IR des poudres avec 10% d'acétate de Mg (Fig III-33 A et B) montrent qu'en plus des bandes d'absorption caractéristique du mullite, de cristobalite et du zircon, il y a deux faibles bandes d'absorption aux fréquences 450 et 1419 cm⁻¹. Ces fréquences correspondent à la vibration de Mg-O, ce qui confirme la présence d'oxyde de magnésium dans la poudre. Lors de l'addition de 5 wt% du même matériau aux poudres céramiques, les bandes d'absorption caractéristiques de MgO ont été observées à 1419 et 1486 cm⁻¹ pour Mg-O [121, 122] et la bande d'absorption caractéristique de -OH à 1640 cm⁻¹ due aux vibrations harmoniques des molécules d'eau H₂O [121, 123]. En outre, les bandes d'absorption dans ce pourcentage ont moins d'intensité surtout dans le domaine [400 - 500] cm⁻¹.

Pour les poudres préparées par un mélange classique, leurs spectres IR (Fig III-33 C et D) montrent une bande d'absorption à 1420 cm⁻¹ caractéristique de la phase MgO après addition de 10 wt% de ce dernier. Aussi l'effet de cette addition par la méthode de mélange a été démontré par l'apparition de la bande d'absorption à 1420 cm⁻¹ qui correspondent à l'étirement

Mg-O vibrations [51]. L'allure des ces spectres est clairement modifié dans le domaine [400-500] cm^{-1} para port à ceux des poudres préparer par co-précipitation. Aucune bande caractéristique de phase ajoutée n'est montrée, mais avec l'addition à de 19,65 wt% d'oxyde de magnésium il y a une apparition très faible des bandes d'absorption à 1419 et 1486 cm^{-1} approbations mode des vibrations Mg-O [121,122]. Nous observons également la bande d'absorption caractéristique de -OH à 1643 cm^{-1} , qui est due aux vibrations harmoniques de H_2O [51, 121, 122].

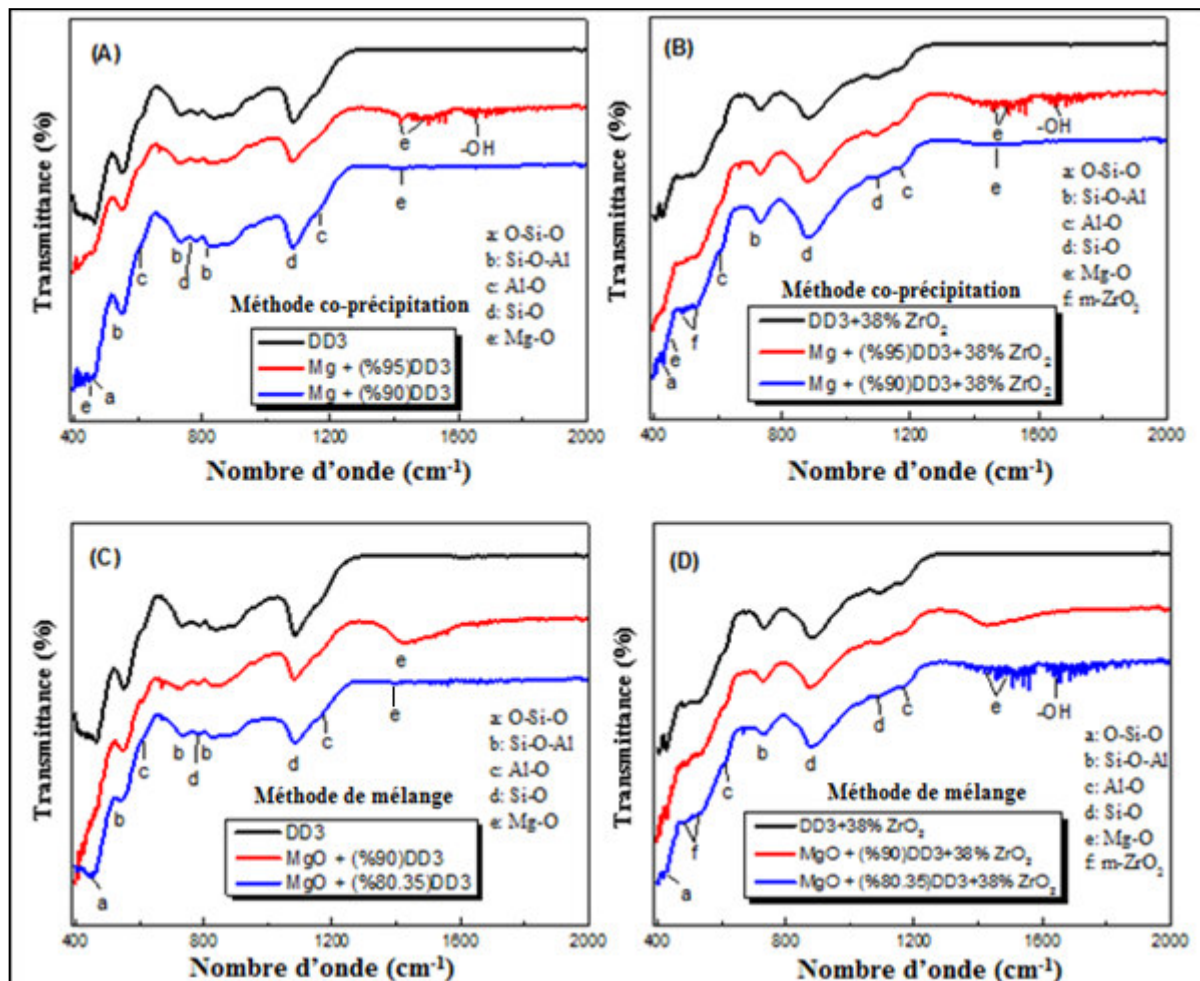


Figure III.33: Spectres IR de poudres préparées par les deux méthodes, sans et avec l'addition de différents pourcentages de MgO et de Mg traités à 500 °C pendant deux heures.

III.13- Conclusion

Dans le troisième chapitre nous avons caractérisés les échantillons élaborés par différentes méthodes. Plusieurs techniques sont utilisés tel que: DRX, AFM, MEB, EDX, IR, Raman et spectroscopie UV-visible.

L'analyse structurale des céramique (poudres ou pastilles) par diffraction des rayons X a montré que le kaolin DD3 et DD3+38%ZrO₂ (DD3Z), après un traitement thermique à 1300°C pendant deux heures, sont constituer principalement de cristobalite-mullite et de mullite-zircon-zircone respectivement.

Après le dépôt des couches minces de ZnO, ZnO:Cu et ZnO:Mg, par vois sol-gel dip coating, sur des substrats de DD3 et de DD3Z, conduit à une modification des dimensions de la cellule et la création d'une déformation dans la structure cristalline. Cette modification est traduis sur les spectres DRX de ces échantillons par un décalage, vers la droite pour le type DD3 et à vers la gauche pour le type DD3Z. La microscopie électronique à balayage permet de voir la forme de la surface des échantillons après le processus de dopage, qui est très similaire aux fleures, notamment pour le DD3Z. Cette forme est due au remplissage des pores du substrat par le matériau déposer, ce qui est été confirmé par l'analyse EDX de ces zones.

Tandis que les couches, des même matériaux (ZnO, ZnO:Cu), déposés sur les mêmes substrats (DD3 et DD3Z) par le processus hydrothermique (autoclave), étaient tés épaisses. La grande quantité du matériau déposer sur la surface a conduit à la disparition complète des pics des phases céramiques des spectres DRX de ces échantillons, et l'apparition des pics de CuO et ZnO. L'analyse morphologique de ces couches par le MEB à montré qu'elles ont une forme sphérique.

En ce qui concerne les poudres, après l'ajout de ZnO et CuO aux céramiques (DD3 et DD3Z) la taille des grains est diminuée et l'analyse par DRX a montré qu'il y avait un décalage des pics vers les angles supérieurs. L'analyse par MEB a confirmé que l'ajout de ces oxydes a augmenté la taille moyenne des pores (de 50.2 à 292.5 nm). Par conséquent, une plus grande surface d'interaction a été obtenue. L'analyse de l'absorbance par UV-visible montre l'apparition de deux seuils d'absorption du ZnO et CuO. Par contre, l'ajout de MgO aux poudres céramiques a causé une augmentation de la taille des grains, et à un décalage des pics des spectres DRX vers la droite.

QUATRIEME CHAPITRE

Application Photocatalytique

Dans le quatrième chapitre le colorant orange II (OII) sera utilisé comme application dans le processus de la photocatalyse, et les différents échantillons élaborés seront utilisés comme catalyseurs. La dégradation ou le taux de purification du colorant sera calculés à l'aide des spectres d'absorbance obtenus par spectrophotomètre UV-Visible. Cela nous permis de déterminer la sensibilité des matériaux élaborés, pastilles et poudres céramiques avec et sans addition d'oxydes actifs, à la purification d'une solution polluante avec l'OII par la réduction des composés organiques dangereux. La dernière partie de ce dernier chapitre, sera consacré à l'interprétation des résultats obtenus dans cette application et l'explication du mécanisme de la photocatalyse

Chapitre VI: Application à la photocatalyse des pastilles et des poudres préparées

Dans ce chapitre, les pastilles et les poudres préparées précédemment ont été utilisées comme catalyseurs pour la purification d'une solution contaminée. L'application photocatalytique a été réalisée sur une solution aqueuse du colorant polluant organique orange II (OII). Le taux de purification a été calculé par le rapport de dégradation de la solution, en utilisant la mesure de l'absorbance après chaque période de teste spécifique. Le temps de teste se vari en fonction du type de catalyseur utilisé, pastille ou poudre.

VI.1- La positions de BV et BC des semi-conducteurs ZnO, CuO, ZrO₂ et MgO par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes (E.Vs.NHE)

Après avoir appliqué les deux relations sur chaque élément (paragraphe I.6.2 (relations 6 et 7)), la valeur de la bande de conduction (E_{BC}) et de valence (E_{BV}) des oxydes semi-conducteurs utilisés (ZrO₂, ZnO, CuO et MgO) ont été calculées. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI-1, sachant que E_g et E_e sont les énergies du gap et l'énergie des électrons libres à l'échelle de l'hydrogène ~ 4.5 eV, respectivement.

Tableau VI.1: position des bandes de valence et de conduction des oxydes semi-conducteurs utilisés

| Semi-conducteur | X | Ee | Eg | E _{BC} | E _{BV} |
|--------------------|------|-----|-----|-----------------|-----------------|
| m-ZrO ₂ | 5.92 | 4.5 | 3.6 | -0.38 | +3.22 |
| ZnO | 5.79 | 4.5 | 3.4 | -0.41 | +2.99 |
| CuO | 5.81 | 4.5 | 1.2 | +0.71 | +1.91 |
| MgO | 5.2 | 4.5 | 7.8 | -3.2 | +4.6 |

D'après Ma et al [137], les potentiel d'oxydation des trous dans la bande de valence doivent être positifs, et suffisant pour générer des radicaux hydroxyles, On tient compte du fait que la valeur d'oxydation standard (E^\ominus (OH⁻ / •OH)) nécessaire pour transférer OH⁻ en •OH est de +1,99 eV [124, 125]. Les électrons dans la bande de conduction sont assez négatifs pour générer des radicaux superoxydes [44]. La valeur du potentiel d'oxydation standard (E^\ominus) (O₂/•O₂⁻) nécessaire pour convertir O₂ en •O₂⁻ est de -0,33 eV [124, 125]. Les oxydes utilisés dans notre travail (ZrO₂, ZnO, CuO et MgO), sont choisis parmi la plupart des semi-

conducteurs qui ont des niveaux pour la bande de valence et de conductivité les plus appropriés pour la minéralisation des polluants organiques. Ceci est illustré sur la figure VI.1.:

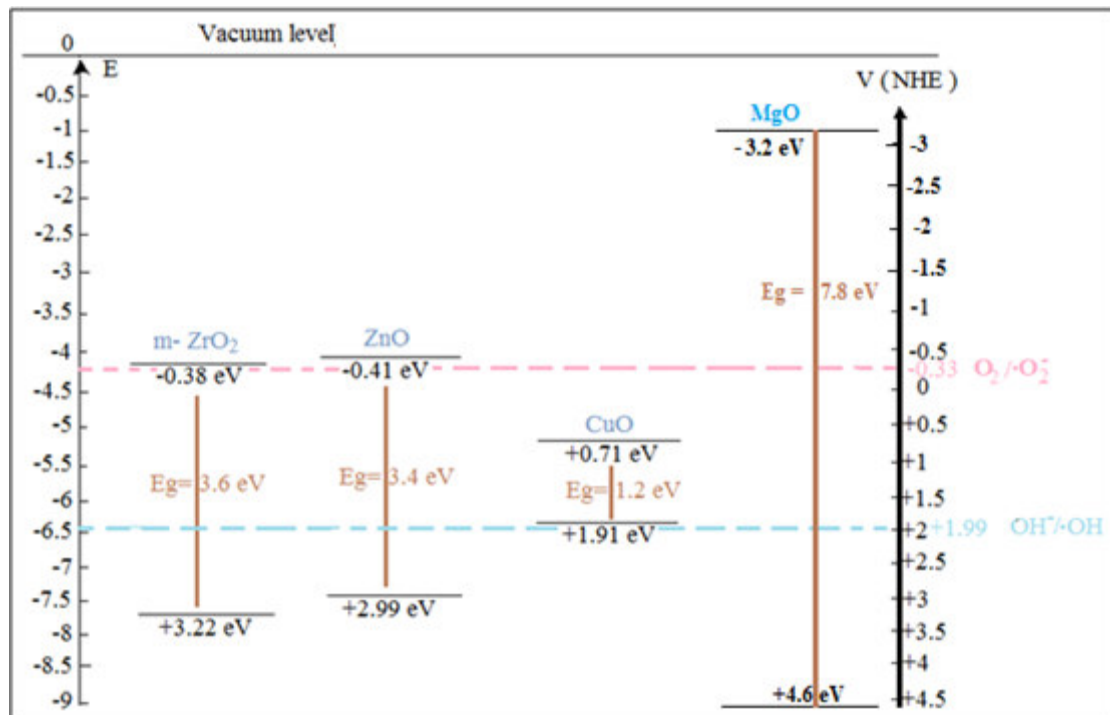


Fig. VI.1: Position d'énergie de la bande interdite pour les semi-conducteurs selon l'échelle NHE [67].

VI. 2- Mesure de l'activité photocatalytique

L'activité photocatalyse, des différents échantillons préparés (pastilles et de poudres), a été contrôlée par la mesure de l'absorbance on utilisant un spectromètre UV.

Pour évaluer cette activité, le colorant orange II (OII) a été sélectionné comme substrat organique pour les tests de catalyseur. Les solutions aqueuses colorées ont été préparées à partir de l'orange II en dissolvant une quantité de colorant dans l'eau distillée. L'obtenus est mélangées à l'aide d'un mélangeur magnétique (plaque chauffante 500 rot/min) pendant une demi-heure afin de bien dissoudre les particules de dissolvant dans le solvant.

VI. 2.1- Activité photocatalytique des poudres

L'étude photocatalytique des poudres à été réalisé par la dissoudre d'un gramme de la poudre étudié (poudres céramique avec ZnO et CuO) dans 25 ml de la solution aqueuse d'OII (25 mg/l, PH = 8.9). Pour assurer d'avoir des résultats efficaces, le tout est placé à l'intérieur d'une chambre noire, sur un mélangeur magnétique (agitation 500 rot/min) et sous (ou sans) une

lampe ultraviolette (VL-4LC, 4W-254 nm) comme source de lumière pour augmenter l'interaction. Après chaque 15 min, 2.2 ml de solution ont été prélevées, puis centrifugées à 3500 U/min pendant 7 min pour séparer le solide du liquide. Après centrifugation, la solution obtenue a été analysée par les spectres d'absorbance dans l'intervalle de la longueur d'onde [250-650 nm].

Nous notons que dans le cas de l'addition de magnésium (oxyde ou acétate), la quantité de la poudre dissoute dans la solution aqueuse d'OII est 0.2g au lieu de 1g. La préparation est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment.

VI. 2.2- Activité photocatalytique des pastilles

Les substrats céramiques ont été déposés sans ou avec couches minces actives dans 25 ml de solution de colorant OII (12.5 mg / l, PH = 7.86), ce qui a permis un contact direct avec ce dernier. Les mesures des spectres d'absorption ont été effectuées avec les mêmes conditions expérimentales ci-dessus et chacune fut testée à chaque heure avec 2.2 ml de solution, l'eau distillée est utilisée comme référence dans les deux cas (pastilles et poudres).

Cependant, pour les poudres, les résultats obtenus sont très efficaces, donc la lampe a été enlevée, et nous avons travaillé sous lumière visible.

Après chaque mesure optique (spectres d'absorbance), on a calculé le taux de décomposition et la dégradation de la solution colorée en utilisant la relation suivante [124-126]:

$$\text{Dégradation}\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

Où C_0 : représente la concentration initiale de la solution avant l'utilisation du catalyseur.

C: représente la concentration variable de la solution pendant chaque mesure.

VI.3- Colorant Orange II (OII)

Dans cette partie, nous étudierons la capacité des matériaux utilisés (pastilles et poudres) à absorber le colorant OII, et nous déterminerons les paramètres physiques qui affectent l'absorbance. Donc nous devons comparer les deux spectres d'absorption des solutions orange II sans et avec catalyseur.

Le spectre d'absorption de la solution de colorant OII est représenté sur la figure VI-2, il est obtenu par un balayage spectral dans l'intervalle de 250 à 650 nm. Sur ce spectre d'absorption

deux bandes dans le visible sont observés, la première à 484 nm correspond à la forme de l'hydrazine et la seconde à 430 nm correspond à la forme azoïque du colorant. Ces valeurs sont presque identiques à celles obtenues par d'autres chercheurs [2]. Sachant que la poudre du colorant organique a une couleur orange, sa formule chimique est de $(C_{16}H_{11}N_2NaO_4S)$ et sa structure est illustrée par la figure VI.3.

Dans notre étude, deux de référence ont été appliqués pour la solution de colorant OII, la première contenant 12.5 mg/l a été utilisée pour calibrer les pastilles et la seconde 25 mg/l a été utilisée pour calibrer les poudres.

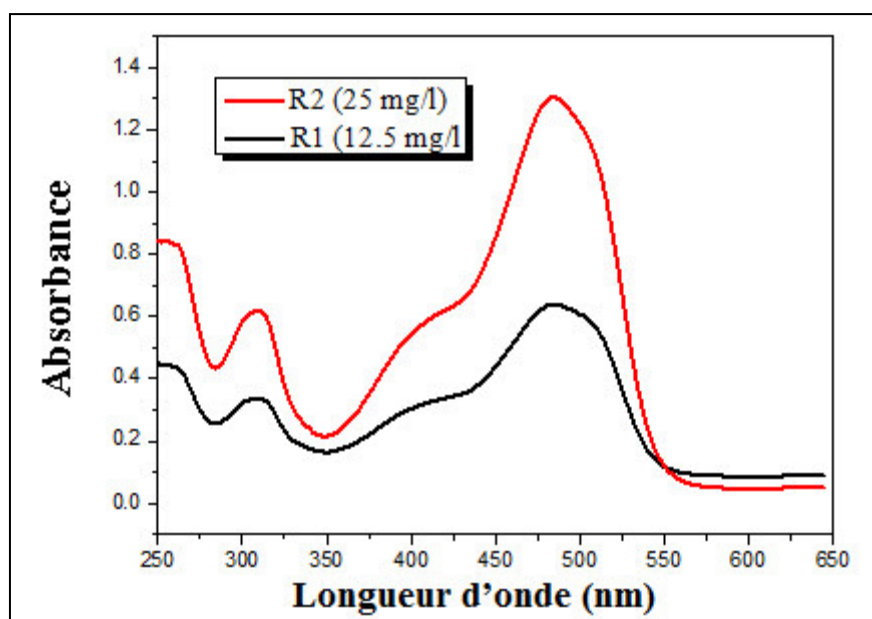


Figure VI.2: Spectre d'absorption de l'orange II dans le visible.

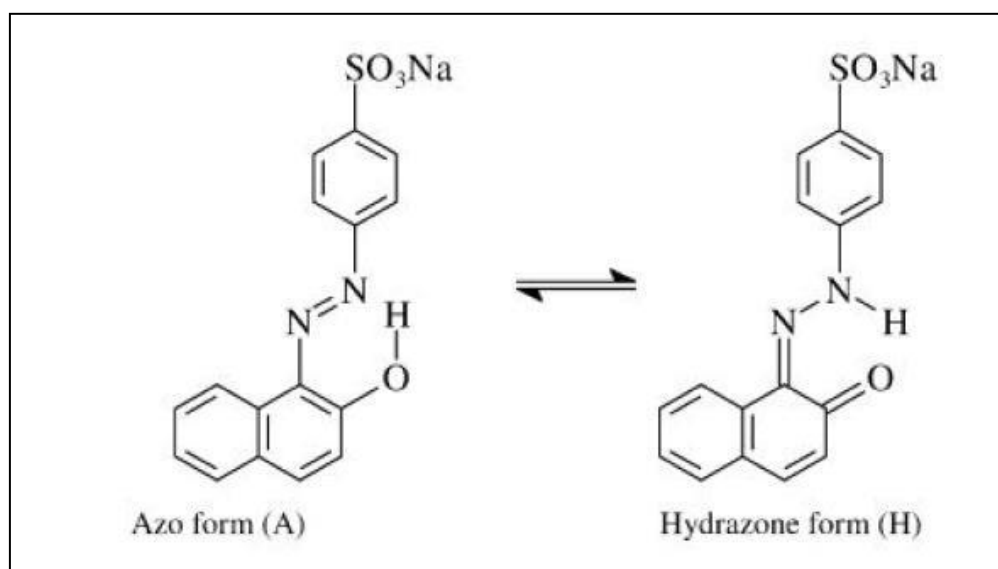


Figure VI.3: Structure chimique du colorant OII.

VI. 3.1- Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est la courbe de l'expression linéaire de la concentration en soluté (C) en fonction de l'absorbance (A) dans le domaine visible. Le tableau (VI.2) représente les valeurs d'un étalonnage réalisé avec des concentrations de soluté allant de 5 à 25 ppm et une longueur d'onde d'absorption maximale est $\lambda_{\max} = 484$ nm. Le choix de ces valeurs était fait suivant l'étude bibliographique [127, 128]. La courbe d'étalonnage d'OII obtenus est représentée sur la figure VI.4.

Tableau VI.2: Valeurs d'absorption et de concentration

| | | | | | |
|-----------------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| A | 0 | 0.344 | 0.692 | 0.983 | 1.304 |
| C (mg/l) | 0 | 6.25 | 12.5 | 18.75 | 25 |

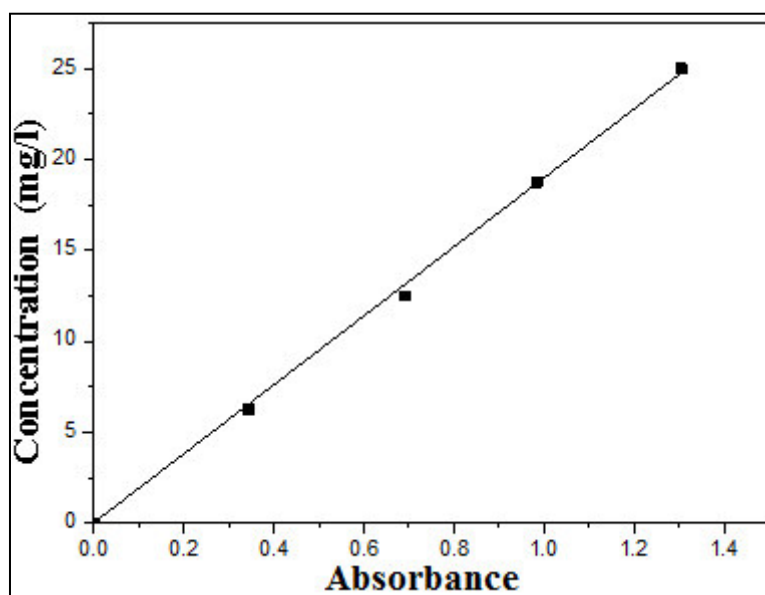


Figure VI.4: Courbe d'étalonnage OII.

VI. 3.2-Raisons du choix du colorant

OII a été choisi comme colorant pour ses nombreux avantages, notamment:

√solubles dans l'eau.

√Maintient son pourcentage de concentration pendant l'analyse de la lumière.

√Résistant à l'attaque bactérienne dans le milieu aquatique [129].

√Représente plus de 50% des matériaux colorés utilisé dans les industries il est donc le plus pollutions [130].

√De nombreuses études sur ces colorants (azoïques) ont montré que l'orange II est un colorant cancéreux chez les êtres humains.

VI. 4. Performance photocatalytique

VI. 4.1-. Performance photocatalytique des pastilles

VI. 4.1.1-La méthode dip-coating

Afin de connaître l'efficacité des échantillons préparés à la purification d'une solution constituée d'eau distillée délibérément contaminée par OII, des testes photocatalytique ont été réalisés par des substrats céramiques (DD3, DD3 + ZrO₂) sans et avec des couches minces actives d'oxyde de zinc non dopé et dopé avec du Cu et Mg. L'évolution des spectres d'absorption de différents échantillons, obtenus par un photomètre d'UV-visible, correspondant au différents temps d'exposition au rayonnement ultraviolet, sont représentés sur la figure VI.5.

Pour les substrats à base de DD3, les spectres d'absorption ne changent pas de manière significative (Fig. VI.5a, c, e, g) et la vitesse de dégradation n'excède pas 10%, même en utilisant des couches actives (Figure VI.6. a) et pendant une long période d'excitation (6h). Le même comportement est observé pour les substrats poreux de type DD3+ZrO₂ avant le dépôt de couches minces (Figure VI.5-b). Cependant, lorsque des couches d'oxyde de zinc sont déposées sur ce dernier type de substrats la photocatalyse est clairement variée comme le montre la figure VI.5-d, une évolution convenable d'absorption avec le temps d'exposition au rayonnement est remarquée. Après 6 heures d'exposition aux UV, un taux de dégradation estimé à 60.19% a été obtenu (Figure VI.5-b). Lorsque les couches minces de ZnO ont été dopées avec 6wt% cuivre (voir fig. VI.5-f), le taux de dégradation a augmenté à 77.76% alors qu'il atteignait 80% lors du dopage au 6wt% magnésium pour le même type de substrat et le même temps d'exposition (Figure VI.6-b). Compte tenu des courbes d'absorption (Fig.VI.6-b), cela indique que l'activité photocatalytique de ces derniers échantillons reste constante même après une exposition le plus long temps à la lumière.

A partir de ces résultats on peut dire que les couches actives de ZnO déposées sur substrats céramique poreux ont un effet positif à la photocatalyse (une quantité convenable de la matière actif a remplie les pores ouverts crié par la consommation de la silice par le ZrO₂).

D'autre par, le dopage des couches de ZnO aussi à un effet très efficace sur la réduction du pourcentage d'impuretés présentes dans la solution colorée (OII), et surtout pour le Mg. Cela nous permet de bien réfléchir à développer la photocatalyse à partir de substances locales naturelles.

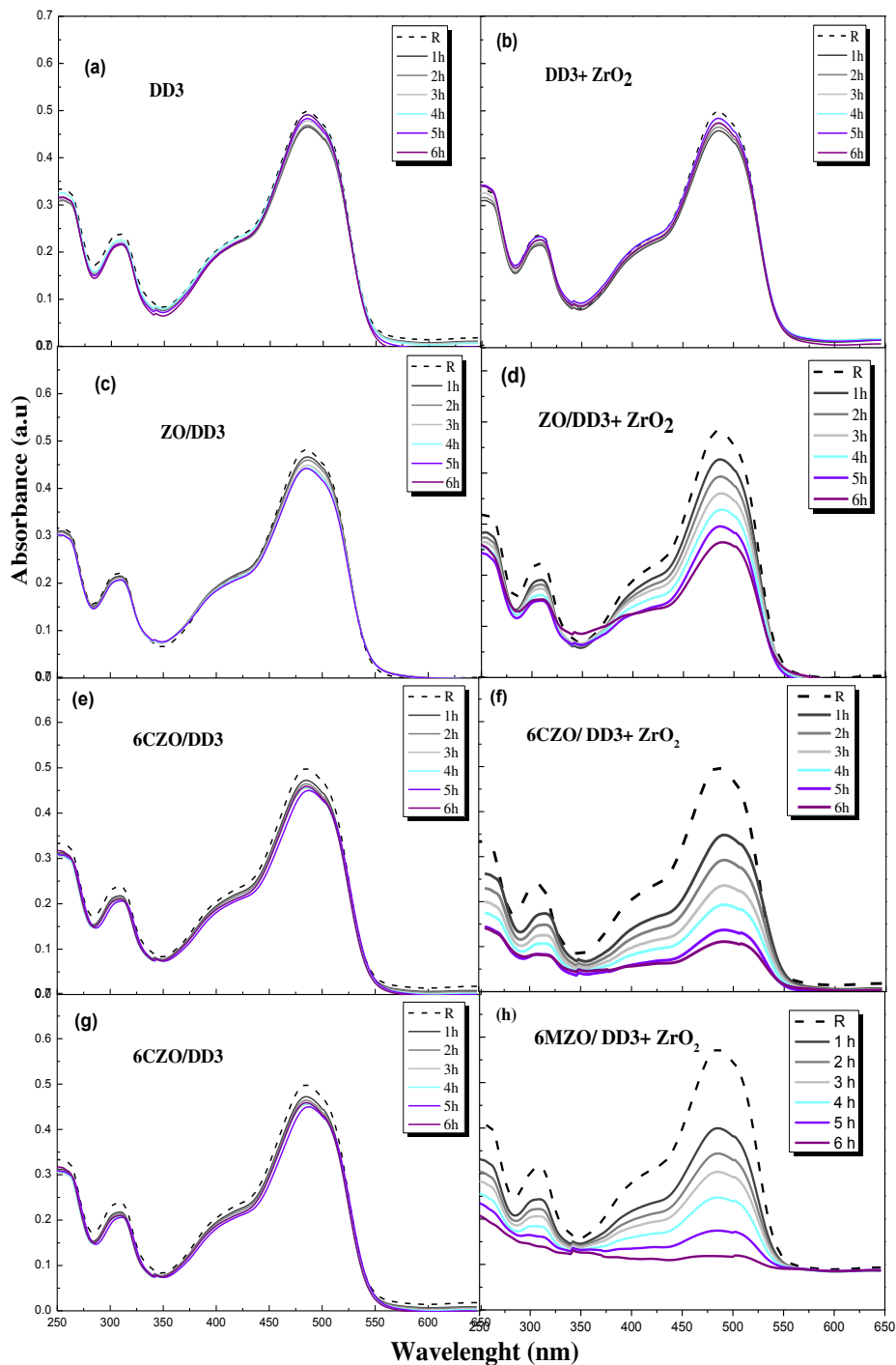


Figure VI.5: Spectres d'absorption montrant l'effet des couches de ZnO et ZnO:Cu / ZnO:Mg, déposés sur des substrats de céramique, sur la dégradation d'OII.

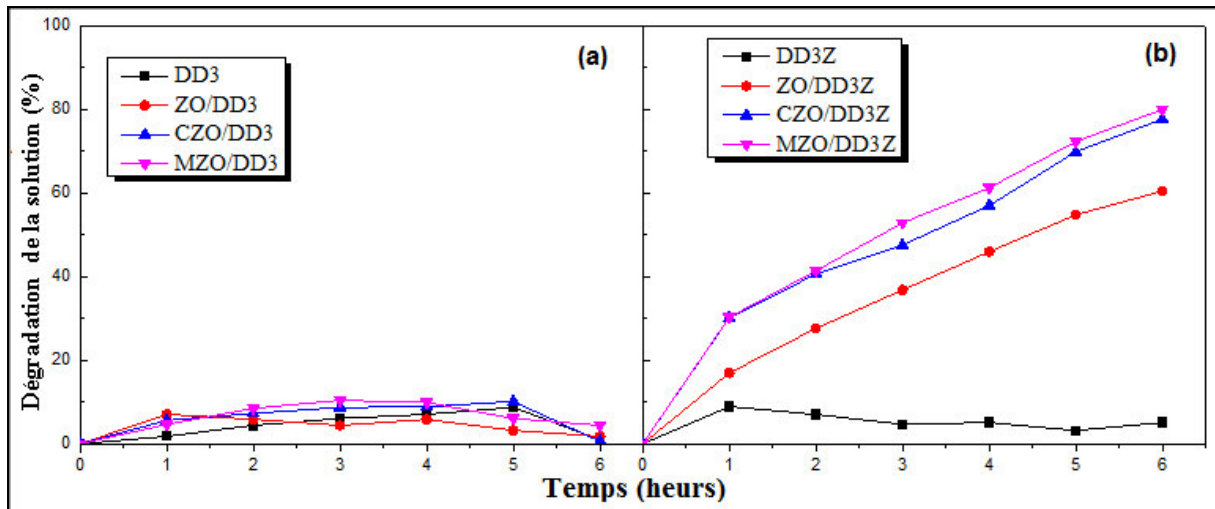


Fig. VI.6: Dégradation de la solution d'OII en fonction du temps d'exposition à l'UV avant et après couverture de substrats en céramique avec des couches actives.

VI. 4.1.2-La méthode hydrothermique

Les spectres d'absorption présentés sur la figure (VI.7) montrent la dégradation de la solution OII en fonction du temps, en utilisant des couches de ZnO et de ZnO dopé Cu sur les substrats céramiques, déposées par la méthode hydrothermique (autoclave) sous l'activation d'une lumière ultraviolette. A partir de ces spectres courbes on remarque que les deux types de céramiques ont, cette fois, un effet positif sur le processus de photocatalyse. Les pastilles de DD3+ZrO₂ avec des couches minces de ZnO dopé avec 6wt% de Cu ayant un effet important sur la purification d'OII. Le taux de dégradation est arrivé jusqu'à 81.16% pour 6 heures d'irradiations UV (Fig.VI.8.b).Cependant, les couches déposées sur de substrats DD3 avec le même dopage et la même période d'irradiations ont montré une petite évolution dans l'activité photocatalytique, mais elle n'a pas dépassée 36.10% (Fig.VI.8.a). Cet évolution dans l'activité photocatalytique est du à la méthode de préparation. Les couches sont préparées par voies hydrothermique sous une grande pression, ce qui conduit d'avoir une grande quantité des couches active (oxyde de zinc, oxyde de cuivre) qui pénètrent bien dans les pores, en particulier pour les substrats poreux (DD3+ZrO₂).

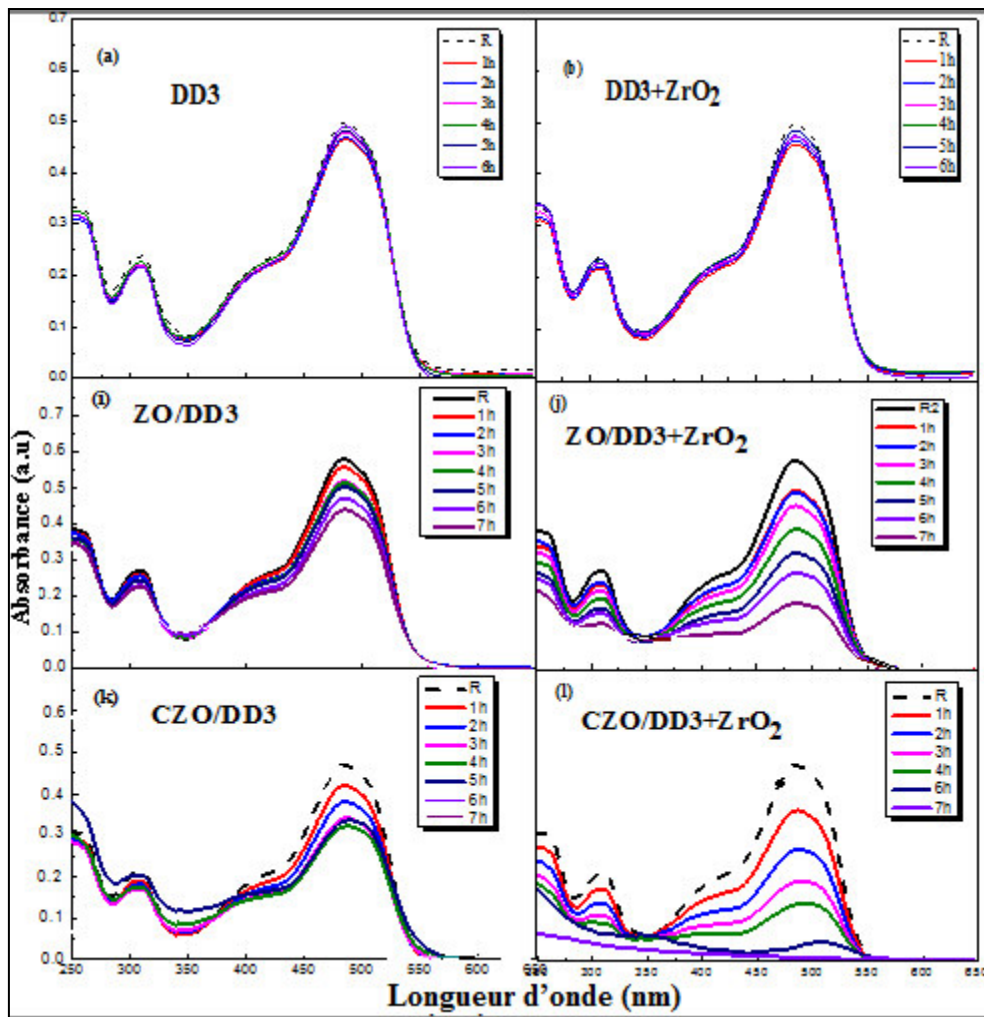


Fig. VI.7: Spectres d'absorption montrant l'effet des couches minces de ZnO:Cu, déposées par processus hydrothermique, sur la dégradation d'OII.

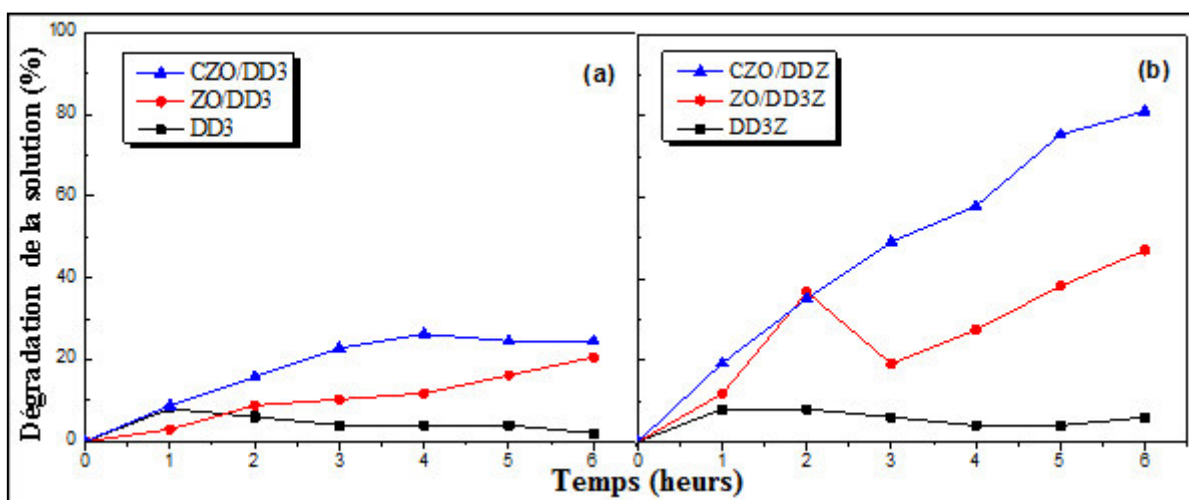


Fig. VI.8: La dégradation de la solution d'OII en fonction de temps d'exposition à l'UV avant et après le dépôt des couches actives sur les substrats céramiques parla méthode hydrothermique,.

VI. 4.2-Performance photocatalytique des poudres avec lampe UV

Pour le but d'augmenter l'interaction des matériaux en photocatalyse (augmentation de la surface spécifique et la zone active), et donc obtenir des résultats plus efficaces des poudres des mêmes matériaux que ceux utilisés précédemment (céramique sans et avec ZrO_2) et des mêmes matériaux de dopage : le zinc, le cuivre et le magnésium, sont utilisées au lieu de l'utilisation des pastilles.

VI. 4.2.1- Poudre préparé par mélange traditionnelle

VI. 4.2.1.1-La performance catalytique des DD3 et DD3Z avec additif (ZnO, CuO)

La figure VI.9 représente les spectres d'absorption de test photocatalytique des poudres préparée par le mélange traditionnel, sous une lumière ultraviolette. Le test de purification de la solution contaminée par OII est réalisé par les deux types de céramiques DD3 et DD3Z ($DD3+38\%ZrO_2$) sans et avec l'ajout de ZnO et CuO.

Comme le montrent la figure VI.9, le taux de dégradation de l'OII par les poudres de céramiques sans ajout est 42.04% pour le DD3 (Fig.VI.9.a) et 60.29% pour le DD3Z (Fig. VI.9.b), pendant une période d'irradiation de 7 heures et 2 heures, respectivement. On peut remarquer d'une manière très claire que la présence de ZrO_2 dans les poudres céramique aussi joue un rôle très important dans le processus photocatalytique.

Ces valeurs ont été significativement améliorées par l'ajout du ZnO (25wt% et 50wt%) aux matériaux de base, ce qui a permis d'avoir des taux de dégradation très élevés pendant des périodes très courtes (Fig. VI.9, c, d, e, f). Il atteint une purification presque complète de (98.9% OII) pendant 15 min seulement d'irradiation avec l'ajout de 50wt% d'oxyde de zinc à la céramique de type DD3Z (Figure VI.9f). Le même résultat a été obtenu avec le type de DD3 avec le même taux d'addition de ZnO mais pour une période d'irradiation de 30 min (figure VI.9e).

Afin de minimiser cette forte addition d'oxyde de zinc et d'obtenir des poudres dans lesquelles le matériau céramique est majoritaire, un autre matériau, l'oxyde de cuivre, a été utilisé en raison de ses bonnes propriétés dans ce domaine. Après la préparation de ces poudres, elles se sont révélées avoir la même efficacité pour obtenir une purification élevée de la solution d'OII et ils sont préparés avec le même protocole précédemment (mélange traditionnelle).

Après plusieurs expériences, les meilleurs pourcentages sélectionnés sont (5.37wt%, 28wt%) de CuO et (14.28wt%, 2.8wt%) de ZnO. Les spectres d'absorption de ces poudres sont représentés sur la figure VI.10. Le taux de dégradation d'OII pour les poudres de type DD3 est nettement amélioré par rapport à DD3Z (fig.VI.11). Le taux de décomposition atteint 82.44% pour 30 min d'irradiation (Fig. VI.10.l) et 93.63% pour 15 min (Fig. VI.10. m) avec l'ajout de 5.37wt% CuO et 14.28wt% ZnO au poudres céramique DD3 et DD3Z respectivement.

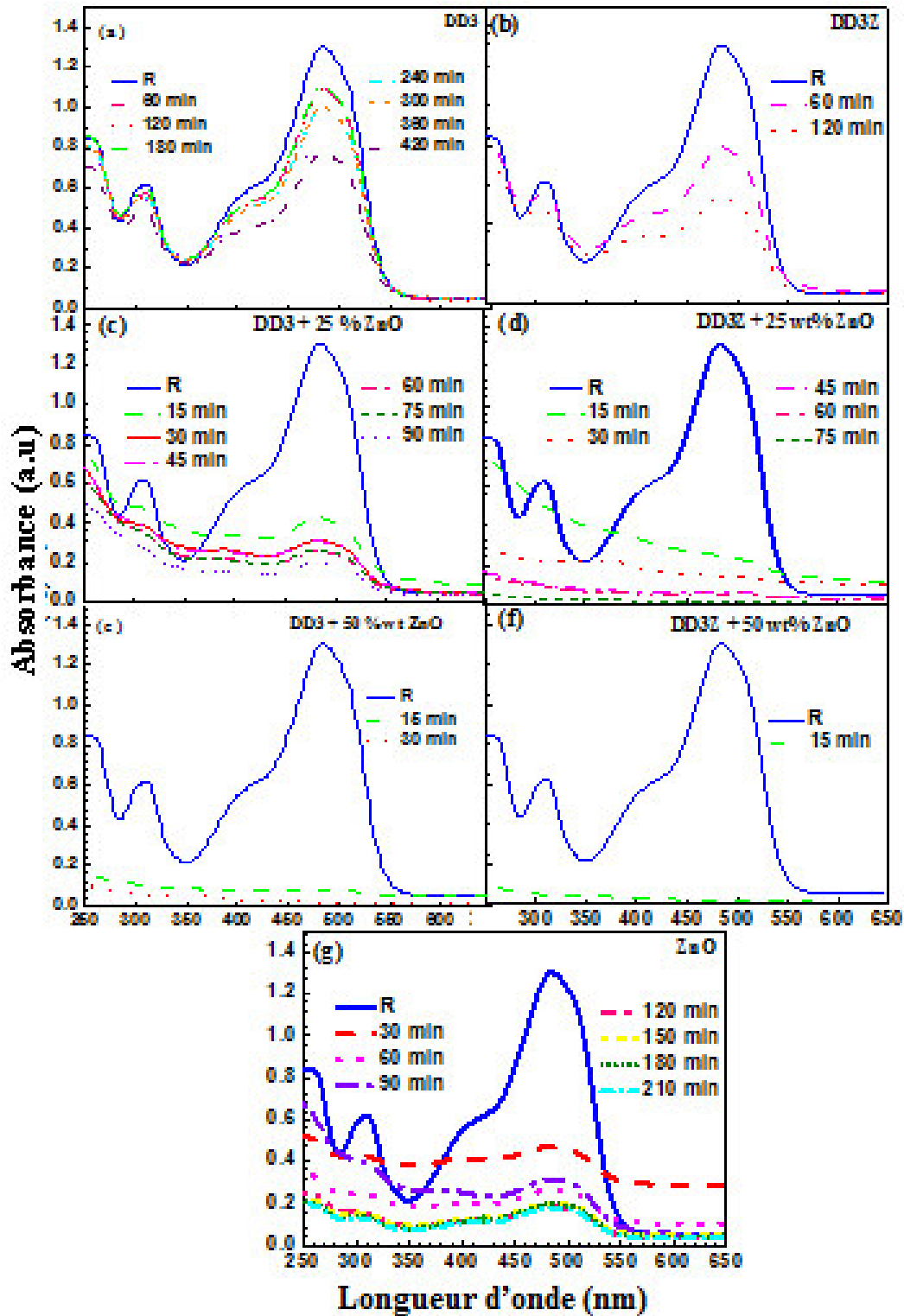


Fig. VI.9: Spectres d'absorption des solutions de OII montrent l'effet du dopage de ZnO dans des poudre céramique préparée par le mélange traditionnelle et traité à 500°C, ($\lambda_{\max} = 484$ nm)

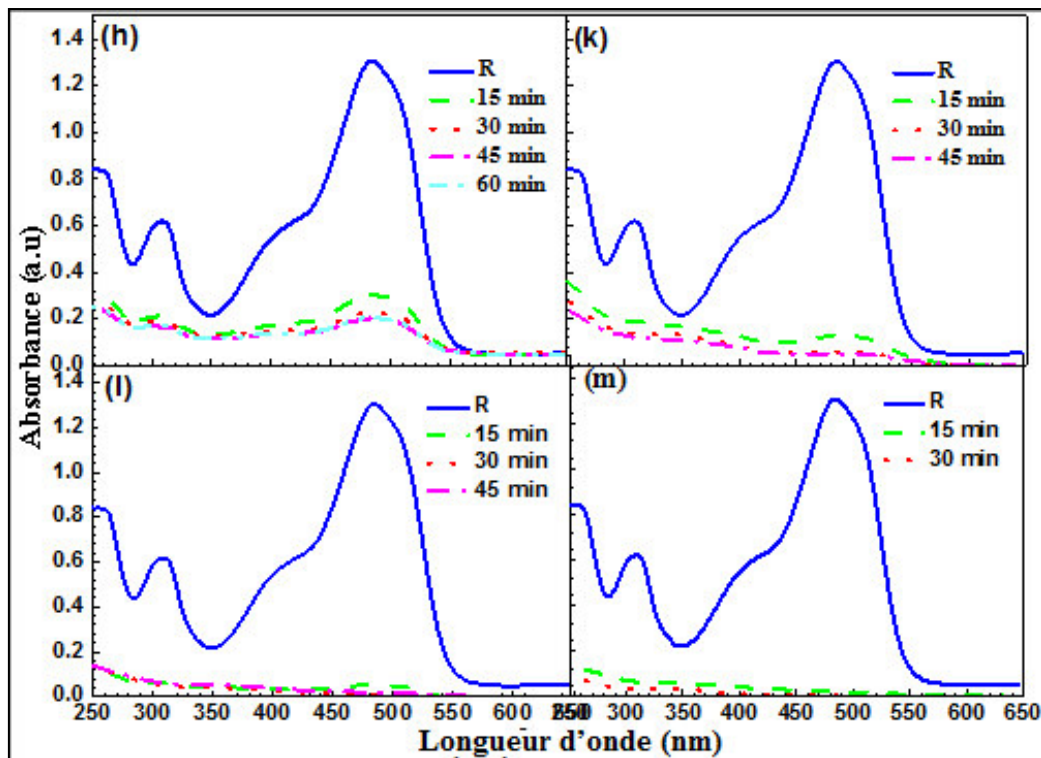


Figure VI.10: Spectres d'absorption montrant l'effet de la méthode de préparation par mélange sur les poudres céramiques dopées par le zinc et le cuivre, avec un traitement à 500°C pour la dégradation d'OII ($\lambda_{\max} = 484$ nm).

(h: DD3+ 28 wt% ZnO + 2.8 wt% CuO, k: DD3Z + 28 wt% ZnO +2.8 wt% CuO, l: DD3 + 14.28 wt% ZnO + 5.37wt% CuO, m: DD3Z+ 14.28 wt% ZnO + 5.37wt% CuO).

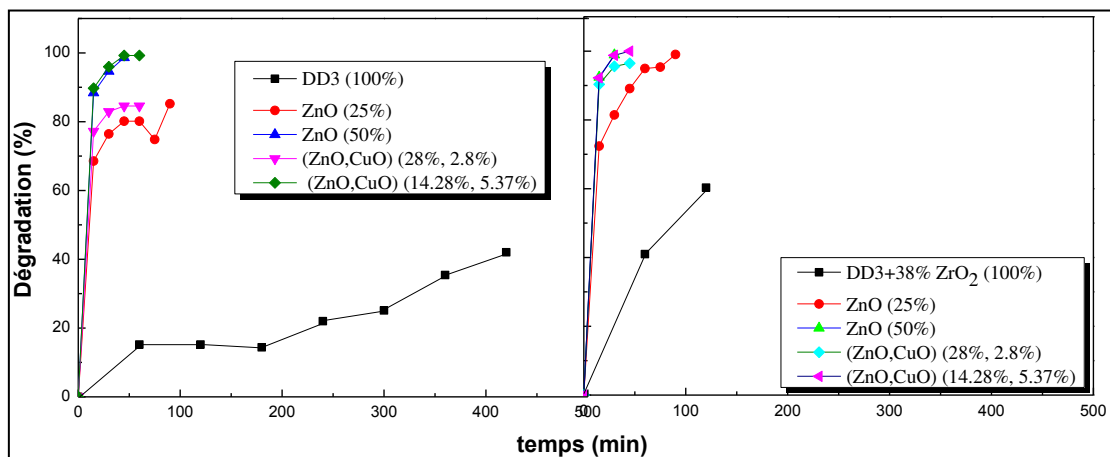


Figure VI.11: La dégradation d'OII en fonction du temps des poudres céramiques avec l'ajout de différent pourcentage de ZnO et CuO.

VI. 4.2.1.2-La performance catalytique des DD3 et DD3Z avec additif (MgO)

Cette fois le ZnO et le CuO ont été remplacés par l'oxyde de magnésium (MgO), ce qui a donné une grande efficacité dans l'analyse des solutions contaminées par l'OII. Les poudres céramiques (DD3 et DD3Z) avec l'addition de différents pourcentages de MgO sont préparées toujours avec la même méthode (mélange traditionnel). La figure VI.12 montre les spectres d'absorbance de ces poudres dans la solution OII, soumis sous une lumière UV. Pour un ajout 5% de MgO aux poudres céramiques, le taux de dégradation d'OII atteint 88.78% pour DD3 (Figure VI.12e) et 92.10% pour DD3Z (Fig. VI.12f), cela pour une période d'irradiation de 60 min et 45 min, respectivement. Ces valeurs ont été significativement améliorées par l'augmentation du pourcentage de l'oxyde de magnésium ajouté aux matériaux de base (10wt% et 19.65wt%) comme le montre la figure VI-13. Où le taux de purification était très élevé pendant de courtes périodes d'irradiation. Le meilleur taux de purification de l'OII est de 92.95%, il a été obtenu pour un ajout de 10wt% du MgO à la poudre céramique type DD3Z (Figure VI.12d), avec 45 min d'irradiation. Alors que cette valeur atteint 89.01% pour le deuxième type de céramique DD3 (Fig. VI.12c), avec le même ajout et la même période d'irradiation.

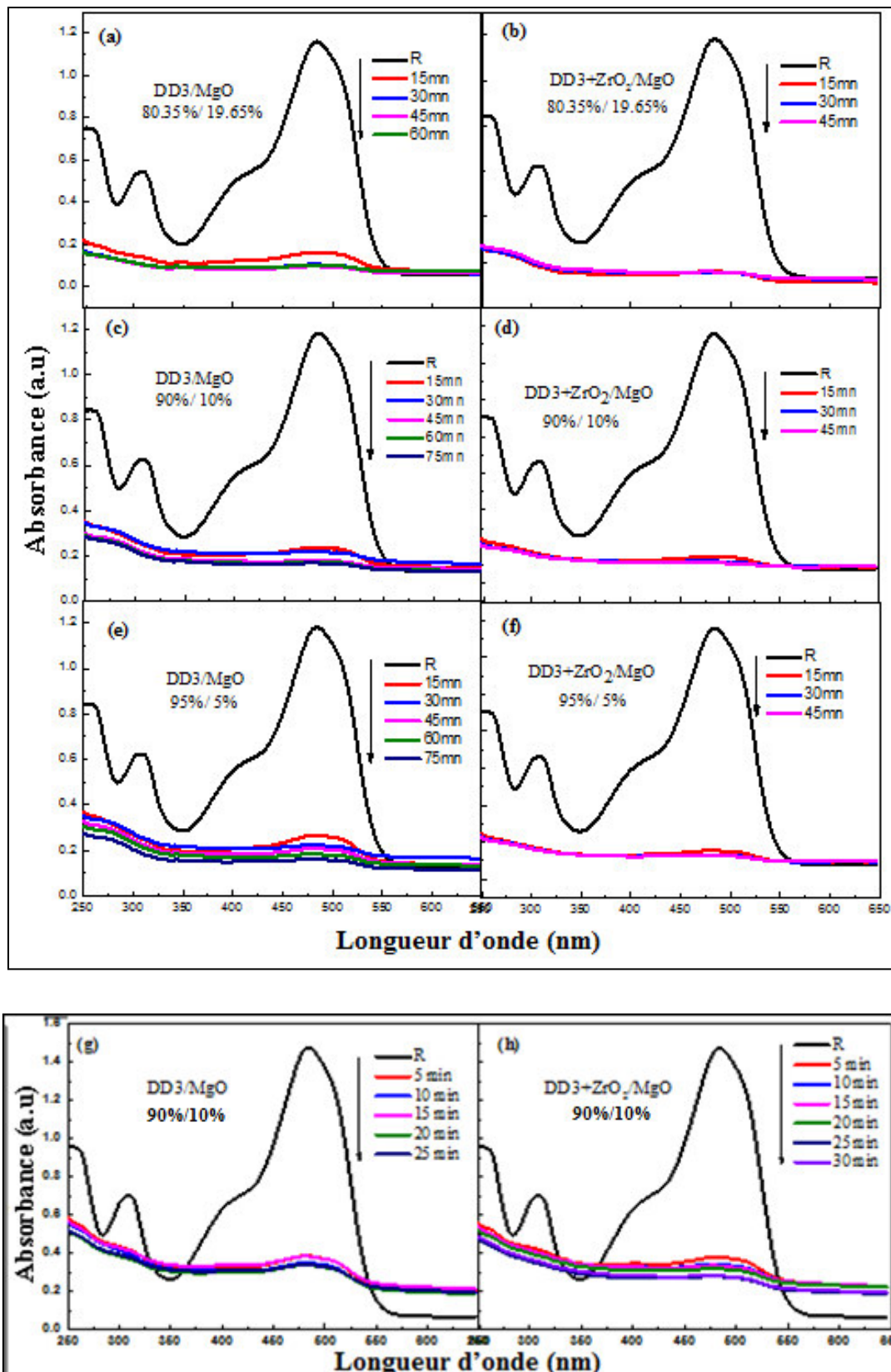


Fig. VI.12: Spectres d'absorption des solutions d'OII montrent l'effet de l'addition de MgO à différents types de céramique, avec un traitement à 500 °C ($\lambda_{\max} = 484$ nm)

(a: DD3 + 19.65 wt% MgO, b: DD3Z + 19.65 wt% MgO, c: DD3 + 10 wt% MgO, d: DD3Z + 10 wt% MgO, e: DD3 + 5 wt% MgO, f: DD3Z + 5 wt% MgO)

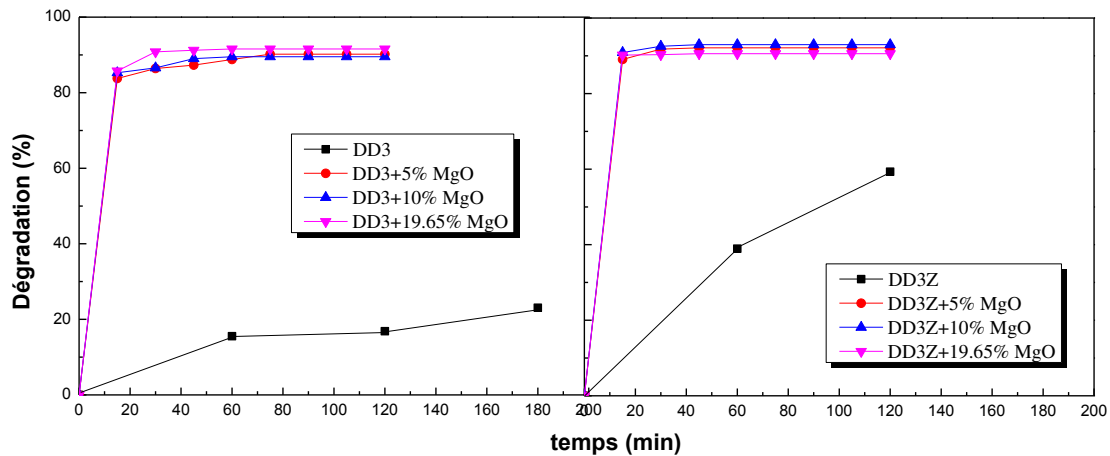


Figure VI.13: La dégradation d'OII en fonction du temps des poudres céramiques avec l'ajout de différent pourcentage de MgO.

VI. 4.2.2- Poudre préparé par co-précipitation

VI. 4.2.2.1-La performance catalytique des DD3 et DD3Z avec additif (Zn, Cu)

Pour les poudres préparées par la technique de co-précipitation chimique, les spectres d'absorbance obtenus sont représentés sur la figure VI.14. Des poudres de DD3 / DD3Z avec divers additifs d'acétate de zinc et d'acétate de cuivre ont été préparées. Des résultats significatifs ont été obtenus avec l'addition de (28wt%, 25wt%) et de Zn (2.8wt%, 12.5wt%) et de Cu (fig.VI.15). La purification des impuretés maximale d'une solution contaminée OII était de 99.59% pendant une période de 45 min pour les poudres à base de DD3Z contenant 28% de Zn et 2.8% de Cu (fig.VI.14d). Cette purification n'a pas dépassé 85% pour les même addition à la poudre céramique DD3, elle atteint 84.13% pendant 150 minutes (Fig. VI.14c).

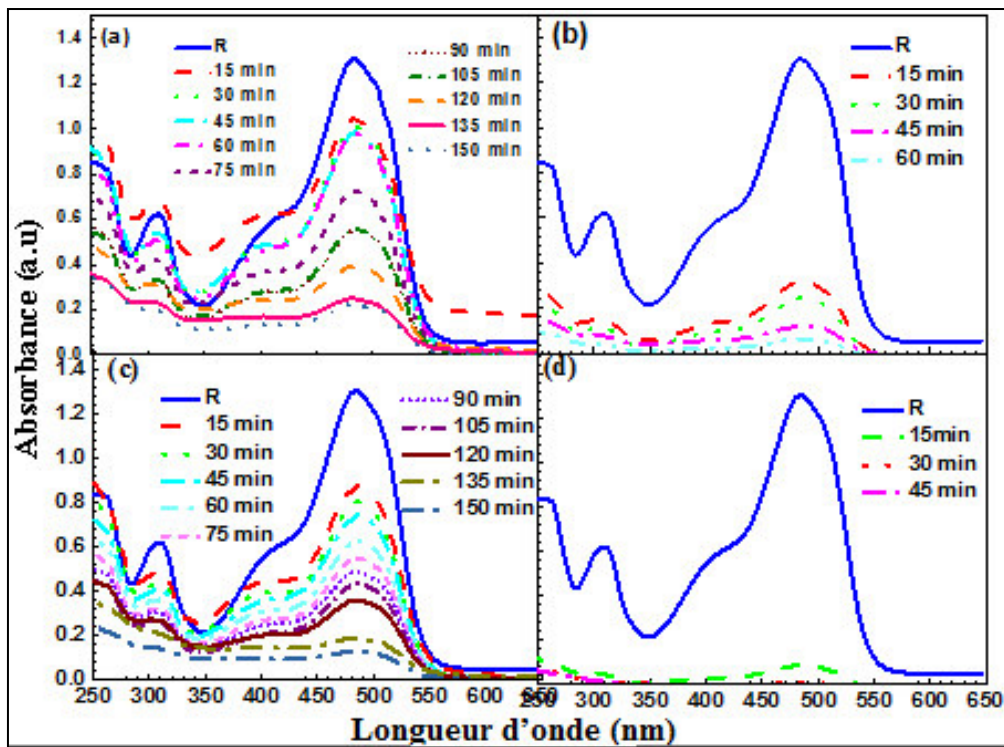


Figure VI.14: Spectres d'absorption des solutions d'OII montrent l'effet de l'addition du Zn et Cu aux deux types des poudres céramiques préparé par co-précipitation et traités à 500°C ($\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$)

(a: DD3 + 25 wt% Zn + 12.5 wt% Cu, b: DD3Z + 25 wt% Zn + 12.5 wt% Cu, c: DD3 + 28 wt% Zn + 2.8 wt% Cu, d: DD3Z + 28 wt% Zn + 2.8 wt% Cu)

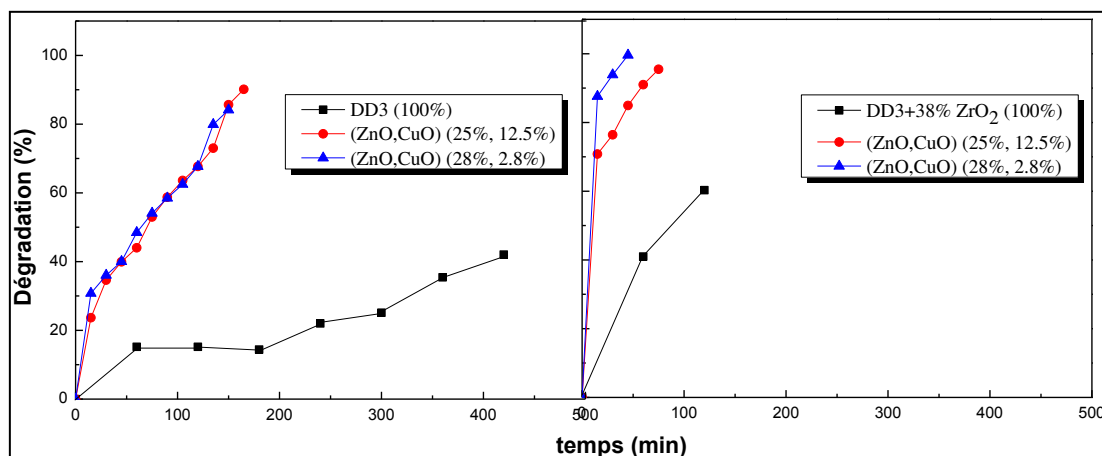


Figure VI.15: La dégradation d'OII en fonction du temps des poudres céramiques avec l'ajout de différent pourcentage de Zn et Cu.

Pour bien éclaircir l'effet de l'addition de différents éléments et oxydes (suivant la méthode de co-préparation) aux deux type des poudres céramique, sur le taux de dégradation, nous les

avons tous rassembler dans l'organigramme représenter sur la figure VI-16. Cet organigramme est suivi par des photos des solutions de l'OII illustré dans la figure VI-17. Ces photos montrent la variation de la couleur de la solution de l'orange II avec les différents ajouts aux poudres céramique, les différentes méthodes de préparation et la durée d'irradiation sous la lumière UV. Notant que plus le taux de dégradation est élevée, plus la couleur de la solution devient transparente.

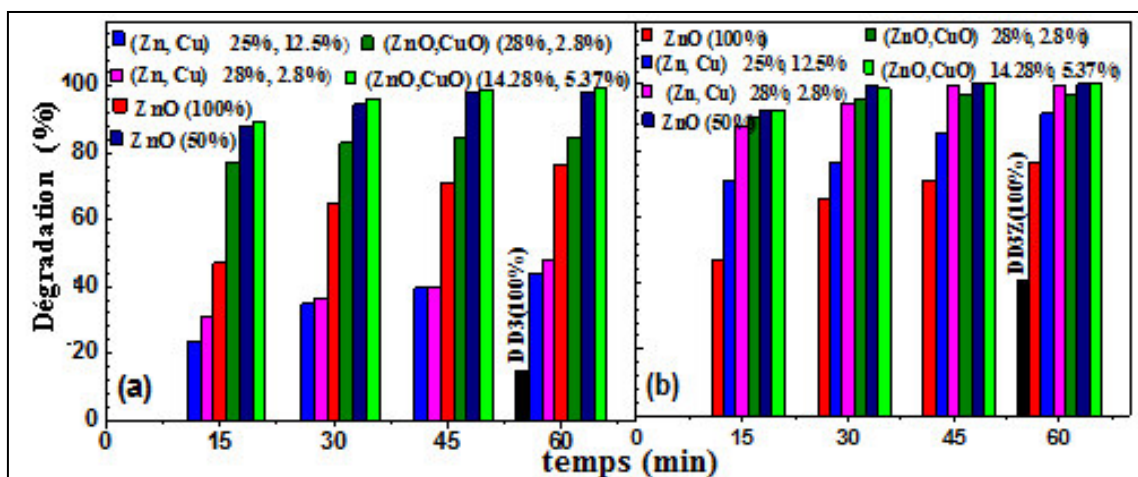


Fig. VI.16: La dégradation d'OII en fonction du temps des poudres céramiques avec l'ajout de différent pourcentage de ZnO, Zn, CuO, Cu.(a) DD3, (b) DD3 + 38% ZrO₂.

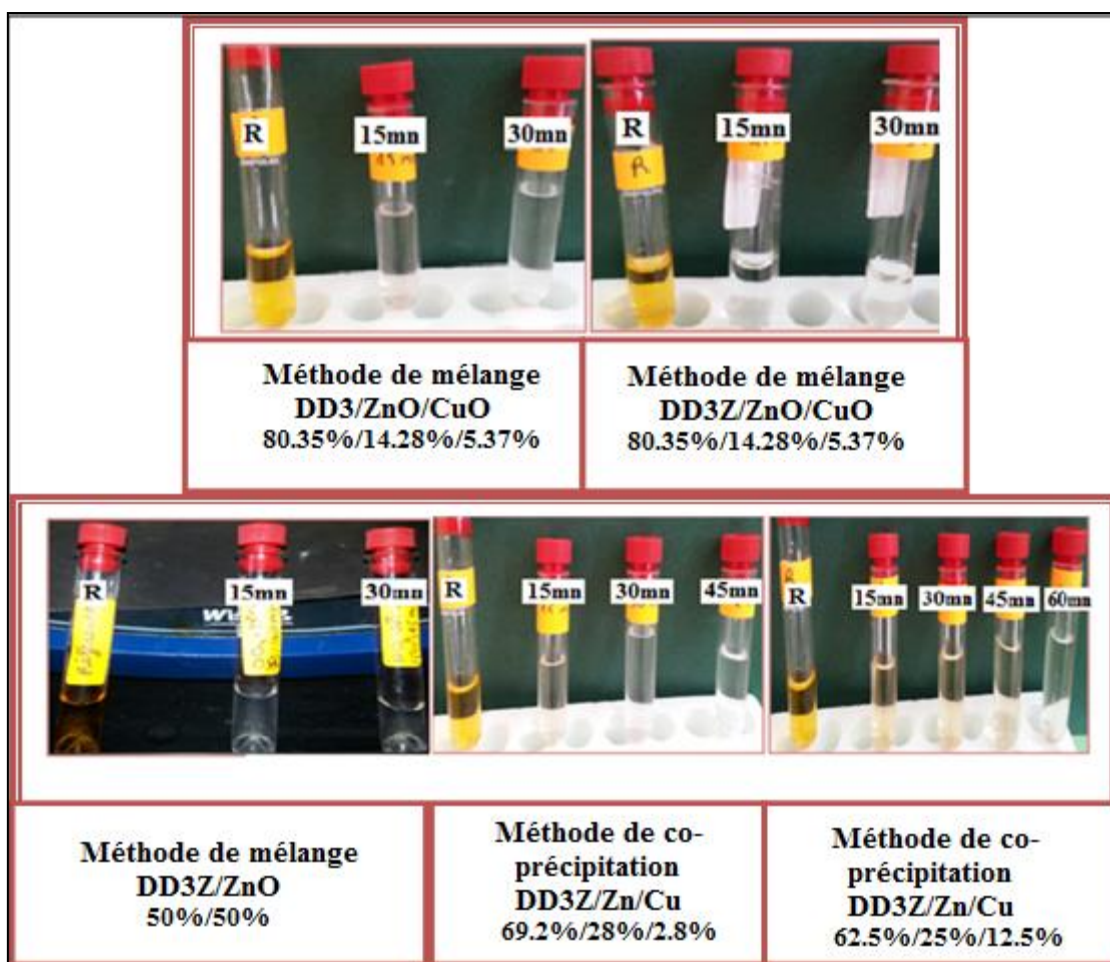


Fig. VI.17: Images montrant le changement de couleur de la solution d'OII pour différentes périodes d'exposition à la lumière ultraviolette.

VI. 4.2.2.2-La performance catalytique des DD3 et DD3Z avec additif (Mg)

Toujours pour le même bute (amélioration de la purification dans des courtes durées d'irradiation), différents pourcentage d'acétate de magnésium sont ajoutés aux deux types des poudres céramique co-précipitation chimique. Notant l'addition de Mg aux céramique est faite en absence du Zn. Les spectres d'absorbance obtenus sont représentés sur la figure VI.18. Des résultats significatifs ont été obtenus en ajoutant 10wt% et 19,65wt% de Mg au DD3Z, où le taux de dégradation atteint 92.09% pendant 15 min d'irradiation et 91.28% pendant 45min d'irradiation, respectivement (Fig VI-18 b et d). Alors que ces valeurs atteint 80.8% pendant 90 min d'irradiation et 56.08% pendant 45 min pour les mêmes additions au DD3, respectivement (Fig VI-19).

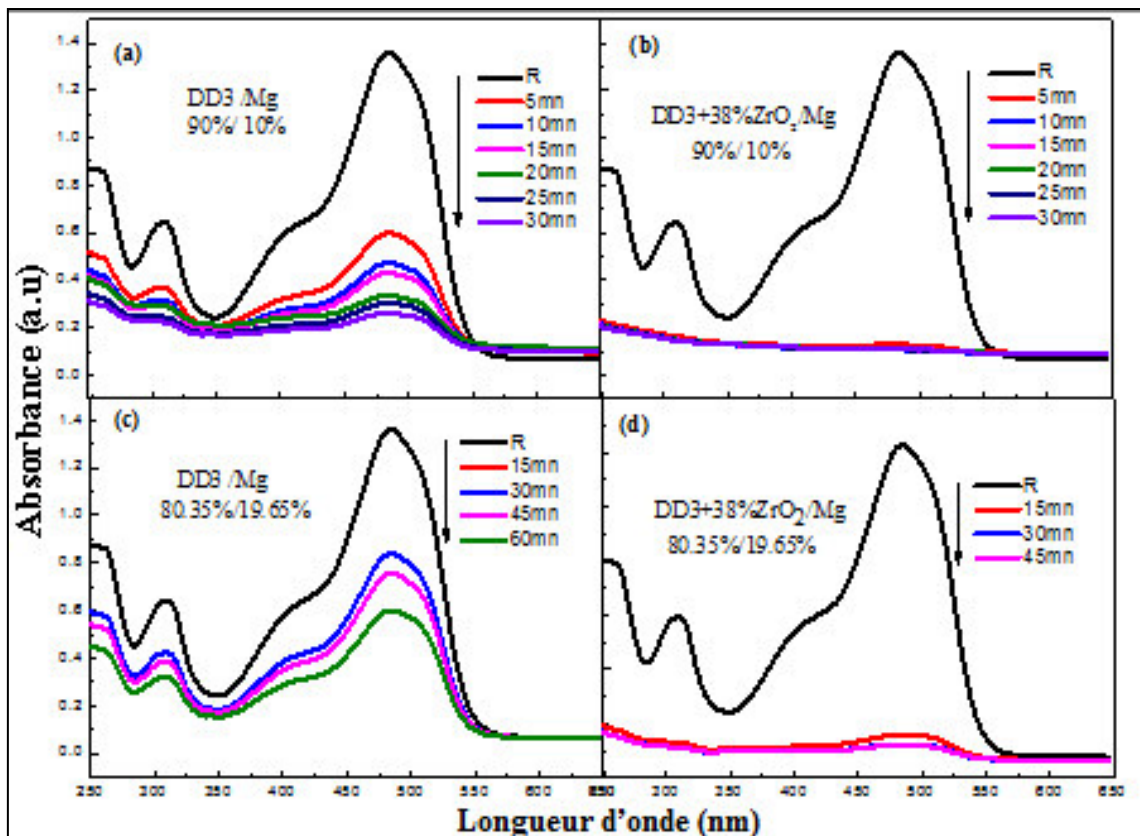


Figure VI.18: Spectres d'absorption montrant l'effet de l'ajout de Mg aux poudres céramiques préparés par et traités à 500 °C sur la dégradation d'OII ($\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$)

(a: DD3 + 10 wt% Mg, b: DD3Z + 10 wt% Mg, c: DD3 + 19.65 wt% Mg, d: DD3Z + 19.65 wt% Mg)

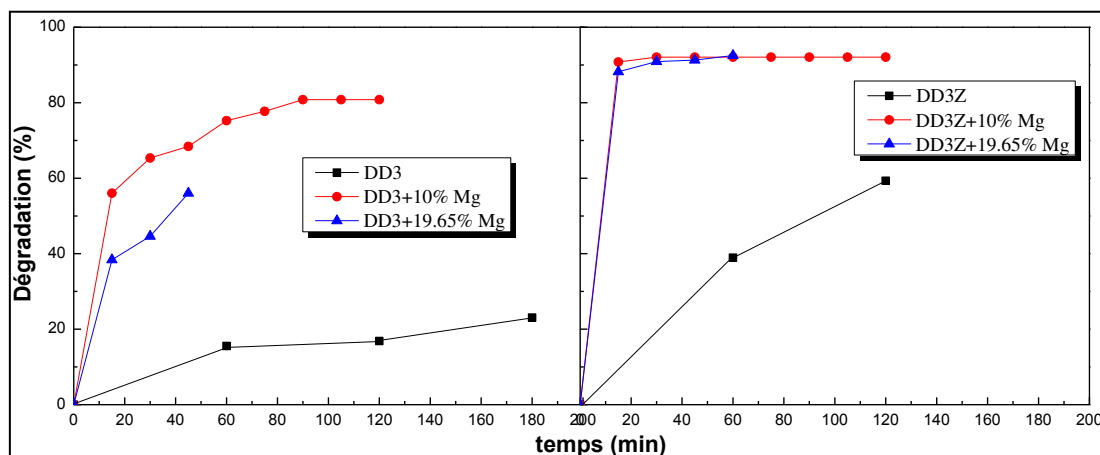


Figure VI.19: La dégradation d'OII en fonction du temps des poudres céramiques avec l'ajout de différent pourcentage de Mg.

En remarque que les poudres, préparés par les deux méthodes (mélange traditionnel et co-précipitation) deviennent plus photocatalytiques lorsque Mg est ajouté, ceci est éclairci par l'organigramme représenter sur la figure VI.20.

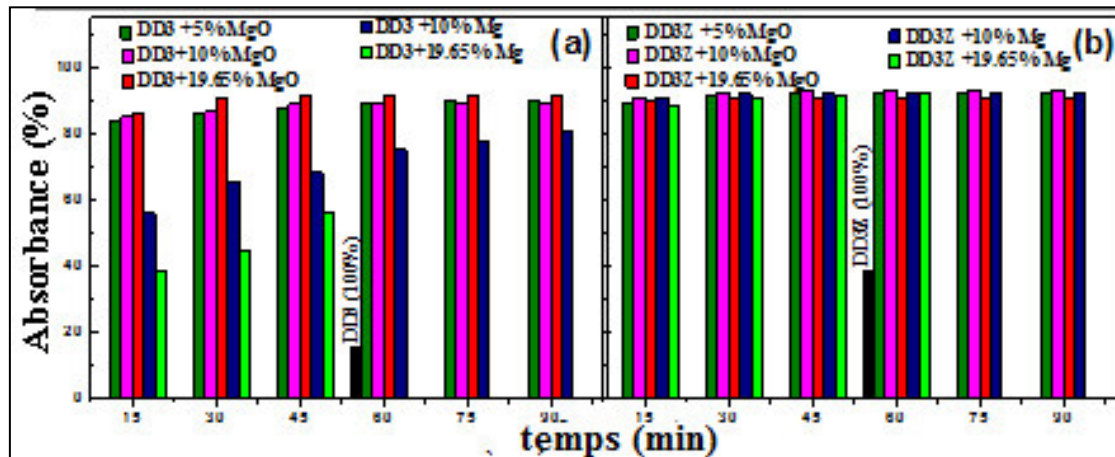


Fig. VI.20: Variation du taux de dégradation d'OII en fonction du temps d'irradiation des avec l'ajout de différents pourcentages de MgO aux poudres céramiques préparés par mélange traditionnel et Mg aux poudres céramiques préparés par co-précipitation : (a) DD3, (b) DD3Z (DD3 + 38% ZrO₂).

VI. 4.3-Photocatalyse des poudres à la lumière visible

VI. 4.3.1-La performance catalytique des DD3 et DD3Z avec additif (ZnO+ CuO)

Les bons résultats obtenus dans l'étude photocatalytique des poudres préparés par différentes méthodes et avec différents ajouts, nous ont encouragés de travailler d'une manière plus pratique en utilisant la lumière visible (rayons solaires) au lieu de la lampe UV. Cette étude est réalisée seulement pour les poudres préparées par un mélange traditionnel. La figure VI.17 représente les spectres d'absorption obtenus par des solutions d'orange II avec des poudres de DD3 + 14.28wt% ZnO + 5.37wt% CuO et DD3Z + 14.28wt% ZnO + 5.37wt% CuO, soumis à l'air libre, donc sous l'irradiation du soleil. Notons que les solutions sont obtenues en dissolvant 1g de la poudre dans 25ml de la solution aqueuse OII (25 mg/l). A partir de la figure VI.21 en remarque que l'élimination de la lampe ultraviolette n'a pas affecté la vitesse de dégradation de l'OII. Où le taux de dégradation a atteint des valeurs très significatives: 89.52% pour la poudre DD3 avec 14.28wt% ZnO et 5.37wt% CuO (Fig. VI.21a) et de 96.35% pour la poudre DD3Z avec les mêmes additions (Fig.VI.21b), en 45 min d'irradiation solaire.

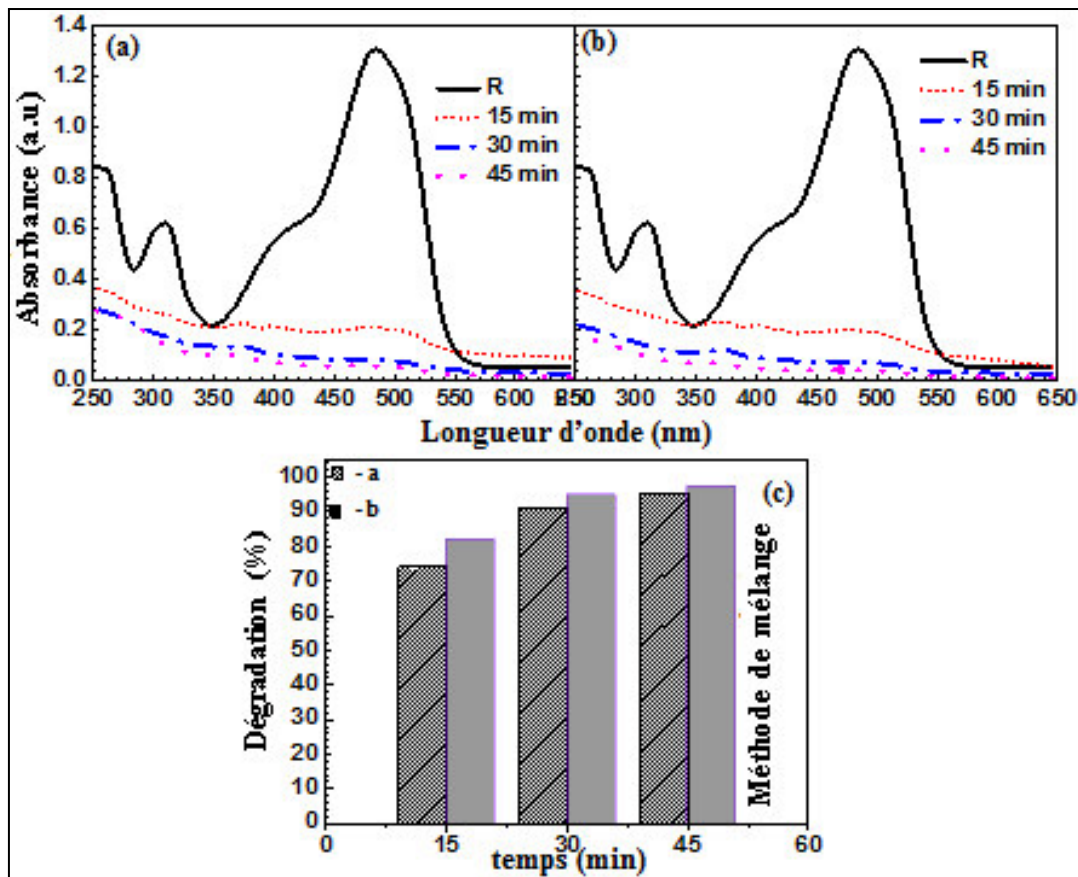


Fig. VI.21: pourcentage de la dégradation d'OII en fonction du temps de dissolution sous la lumière visible des poudres de céramique dopé avec de ZnO et de CuO, préparées par une méthode de mélange traditionnelle.

a: DD3 + 14.28wt% ZnO + 5.37 wt% CuO, b: DD3Z + 14.28wt% ZnO + 5.37 wt% CuO.

VI. 4.3.2-La performance catalytique des DD3 et DD3Z avec additif MgO

La performance catalytique des poudres DD3 et DD3Z avec MgO, préparés par le mélange traditionnel, est réalisés seulement pour un ajout de 10% de cet oxyde. Après avoir dissous 0.2g de la poudre ((DD3 + 10% MgO) ou (DD3Z + 10% MgO)) dans 25ml de la solution de l'orange II (25 mg/l), et la soumit sous irradiation solaire, l'analyse photocatalytique est réaliser par une spectroscopie UV. Les spectres d'absorption obtenus, en fonction du temps d'irradiation, sont représentés sur la figure VI-22. Le taux de dégradation de l'OII est de 88.53% pour la poudre DD3+10%MgO (Fig. VI.22a) et de 90.64% pour la poudre DD3Z+10%MgO (Fig VI.22b), en 45 min d'activité lumineuse. Donc, même en absence de la lampe UV l'ajout du MgO aux poudres céramique, a un effet très efficace.

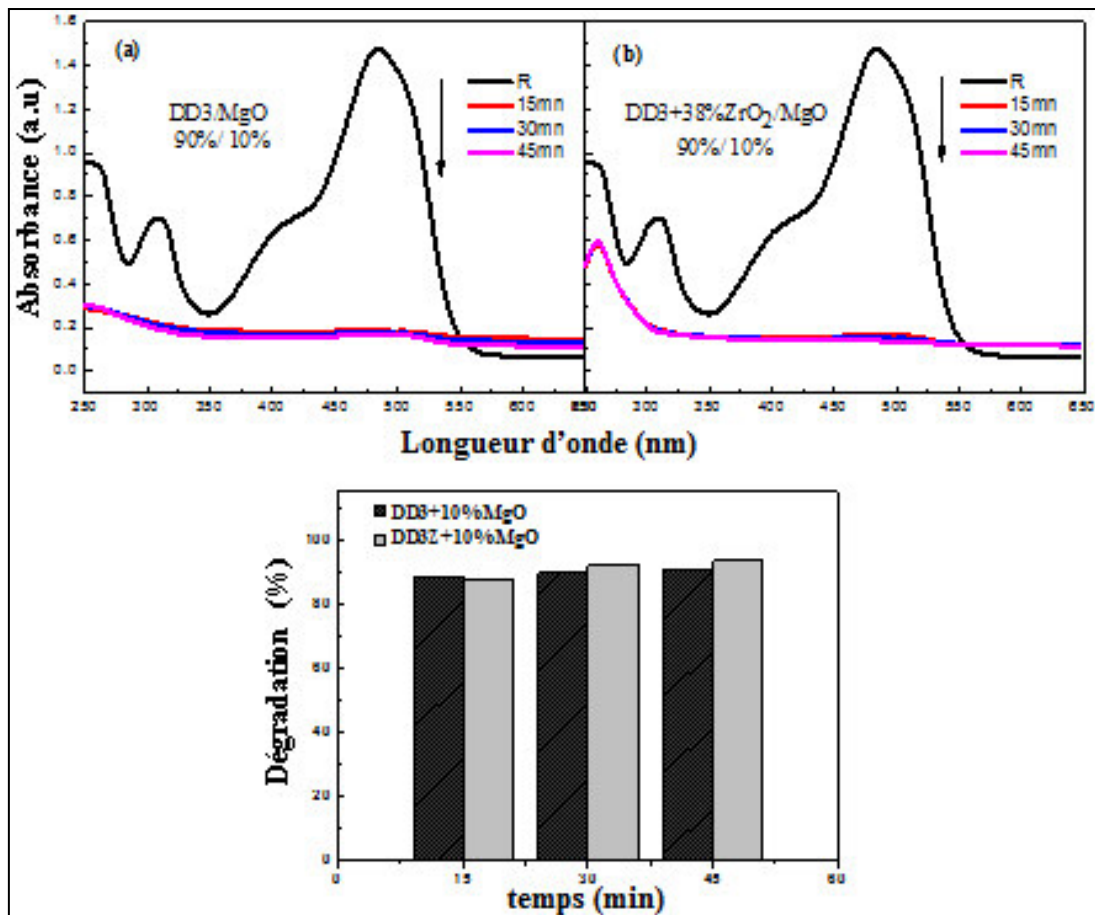


Fig. VI.22: Taux de dégradation d'OII en fonction du temps de dissolution à la lumière visible, pour des poudres céramiques dopé avec MgO (10 wt%), préparées par la méthode du mélange traditionnel.

VI.5- Mécanisme de la photocatalyse

VI.5.1- Mécanisme des pastilles

La photocatalyse est basée sur la création des paires électron-trou (e^- / h^+) entraînant la création des radicaux ($\bullet\text{OH}$ et $\bullet\text{O}_2^-$) qui analysent OII. Les substrats, constitués de matériaux possédant un large gap énergétique ($\text{SiO}_2 = 6.6 \text{ eV}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.4 \text{ eV}$, $\text{ZrSiO}_4 = 6.5 \text{ eV}$) [131-133], ne permettent pas le passage de la bande en utilisant des photons UV (254 nm, 4.8 eV). Cependant, une petite quantité de ZrO_2 résiduel (3.6 eV) peut absorber les rayons ultraviolets et créer de petites quantités des paires (e^- / h^+) [134, 135].

Le dépôt des couches actives de matériaux avec un gap énergétique déficient en oxyde de zinc ($\text{ZnO} = \text{eV } 3.4$), nous a permis de ne pas recombiner et d'augmenter le nombre d'électrons générés en convertissant O_2 en $\bullet\text{O}_2^-$ qui donne la couleur blanche de la solution OII [136,

137]. Sheini et al [138] ont démontré que le processus de photocatalyse s'était amélioré de manière significative après l'ajout de cuivre et de magnésium à ZnO. Ces deux substances jouent également un rôle de substrats pour l'oxyde de zinc en donnant autant d'électrons que possible et donc un plus grand potentiel pour créer plus de $\bullet\text{O}_2^-$ [138].

D'autre part, les trous générés avec H_2O et OH^- interagissent pour créer un plus grand nombre de $\bullet\text{OH}$, qui est le principal oxydant, conduisant à la dégradation de l'OII en solution [137]. Pour les substrats à faible porosité, une petite quantité de substances efficace et une surface active étaient insuffisantes, ce qui donne une faible photocatalyse (moins de 10% d'OII).

Comme pour les couches actives le dopage avec du cuivre ou du magnésium (ZnO: Cu / ZnO: Mg) sur des substrats à haute porosité de type DD3 + ZrO_2 produit un effet photocatalyse important par l'utilisation de ces matériaux en plus grande quantité sur la surface qui remplissent les porosités ouverts permettant une plus grande surface active. On obtient ainsi un taux de décomposition important. L'efficacité du processus de photocatalyse est lié à la porosité des substrats céramiques, ZrO_2 , ZnO, Cu et Mg qui jouent des rôles complémentaires dans la génération des paires (e^- / h^+).

VI.5.2- Mécanisme des poudres (DD3Z / ZnO / CuO)

La photocatalyse a été appliquée pour réduire les composés organiques dangereux en H_2O et CO_2 , en utilisant des catalyseurs dérivés de matériaux naturels constitués principalement de mullite, de cristobalite et de zircon, dans un grand pourcentage.

Le mécanisme de photo-catalyse est basé purement sur les procédés de réactions chimiques [21, 139-145]. Les échantillons testés par la photo-catalyse sont à base de céramiques alumineux-silicate avec et sans ZrO_2 . Au cours de la réaction chimique, les particules de SiO_2 et Al_2O_3 absorbent une quantité des polluants de la solution à travers l'attraction électrostatique [146, 147]. Dans le cas des céramiques avec du ZrO_2 , les radicaux $\bullet\text{OH}$ sont générés par ce dernier à partir de la création des paires e^- / h^+ et séparés par les particules de Al_2O_3 [148, 149]. Les radicaux attaquent simultanément les zones enrichies du polluant absorbé par SiO_2 et Al_2O_3 . Il existe ainsi une possibilité de dégrader une quantité de colorant, mais cette dégradation n'est pas faite de manière satisfaisante comme il est montré par les équations 8, 14, 16, 18 et 23 [150, 151].

Alors que l'ajout de quantités croissantes de ZnO et l'absorption d'énergie ($h\nu \geq E_g = 3.4 \text{ eV}$) produit des paires (e^- / h^+), ce qui créent $\bullet\text{OH}$ et contribue à l'analyse le colorant OII et $\bullet\text{O}_2^-$ ce qui contribue à blanchir la solution. Ceci est illustré par les équations 8, 9, 11, 14-24.

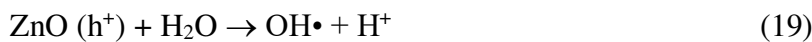
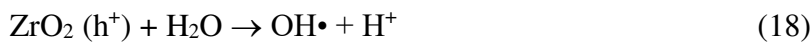
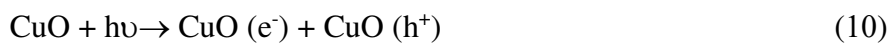
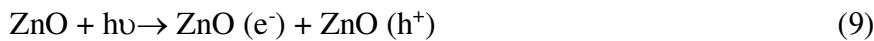
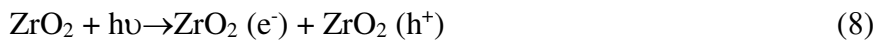
Dans le but de la réduction de ZnO et pour une plus grande efficacité en accélérant le processus de photocatalyse pour l'analyse d'OII, on a utilisé un autre type des oxydes c'est CuO. Les deux semi-conducteurs CuO et ZnO ajoutés ensemble à la céramique mènent à l'accélération de la dégradation de l'OII. Cette dégradation est réalisée par la jonction p-n. Après l'absorption du photon, il ya un transfert d'électrons qui peut se produire à partir de la bande de valence (BV) du CuO (type p) vers la bande de conduction (BC) de ZnO (type n). Ceci est possible grâce au rôle du CuO qui est similaire à celui de ZnO ($E_F = 5.3 \text{ eV}$) [153]. Les équations 11- 13 et 16-19 montrent que pour une petite quantité de deux oxydes, on peut accélérer la séparation des électrons ce qui conduit à l'augmentation des trous. Ces derniers jouent un grand rôle dans la production de radicaux OH^\bullet [153].

Comme nous savons que lorsque la bande de conduction d'un semi-conducteur est plus grande que la seconde, la transmission des électrons de la bande plus large se produit. En conséquence, la position de la bande de conduction du bord ZrO_2 est supérieure à celle de ZnO et CuO. Par conséquent, il peut y avoir un transfert rapide des électrons formés à partir de la bande de conduction (BC) de ZrO_2 à celle de ZnO et CuO, et cela mène à éviter la recombinaison [24, 29, 154]. D'autre part, le transfert des trous peut se produire à partir de la bande de valence plus anodique de ZnO vers la bande de valence cathodique de CuO (Eqs.12) [155]. Les potentiels des bords de BC de ZnO (-0.41 eV) et de ZrO_2 (-0.88 eV) sont négatifs par rapport au potentiel redox standard $E^\ominus(\text{O}_2/\bullet\text{O}_2^-)$ (-0.33 eV vs.NHE) [21, 148]. Pour cela, les électrons de ZnO et de ZrO_2 peuvent réduire O_2 à $\bullet\text{O}_2^-$ (Eqs. 15 et 16). Par contre, cette réaction est impossible pour CuO à cause de son potentiel de bord de BC qui est positif (+0.71 eV). Ainsi, le processus recommence où les trous (h^+) interagissent avec l'eau (H_2O) pour produire de l'hydroxyde (OH) et les électrons réagissent (e^-) avec l'oxygène qui donne la couleur blanche de la solution contaminé (Eqs. 14, 15, 18 et 19) [21]. Le $\bullet\text{O}_2^-$ peut alors réagir avec H_2O pour former HO_2^\bullet et H_2O_2 , comme il est indiqué dans les équations (22-24). A cause de la position de la bande de valence du bord de deux oxydes ZrO_2 et CuO qui sont proches de ZnO (+2.99 eV pour ZnO, +1.91 eV pour CuO et +3.72 eV pour ZrO_2), il y a une possibilité d'oxyder le colorante dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O) avec CuO et

ZrO₂ par les trous cités précédemment (Eqs. 23 et 24). Les valeurs de position des deux semi-conducteurs au point de charge nulle sont calculées à l'aide des relations dans le paragraphe (VI.23).

La coexistence des trois oxydes ZrO₂, ZnO et CuO augmentent le taux des radicaux OH• d'une manière très remarquable par rapport au cas d'existence du ZnO seul avec la céramique. La formation des trous est basée sur la nature chimique du ZrO₂, ZnO et CuO. Cela explique le taux élevé de dégradation de l'OII des échantillons à base de céramique avec les trois oxydes par à port aux autre cas.

Les équations suivantes sont des réactions chimiques dont nous avons parlé précédemment sont données par :



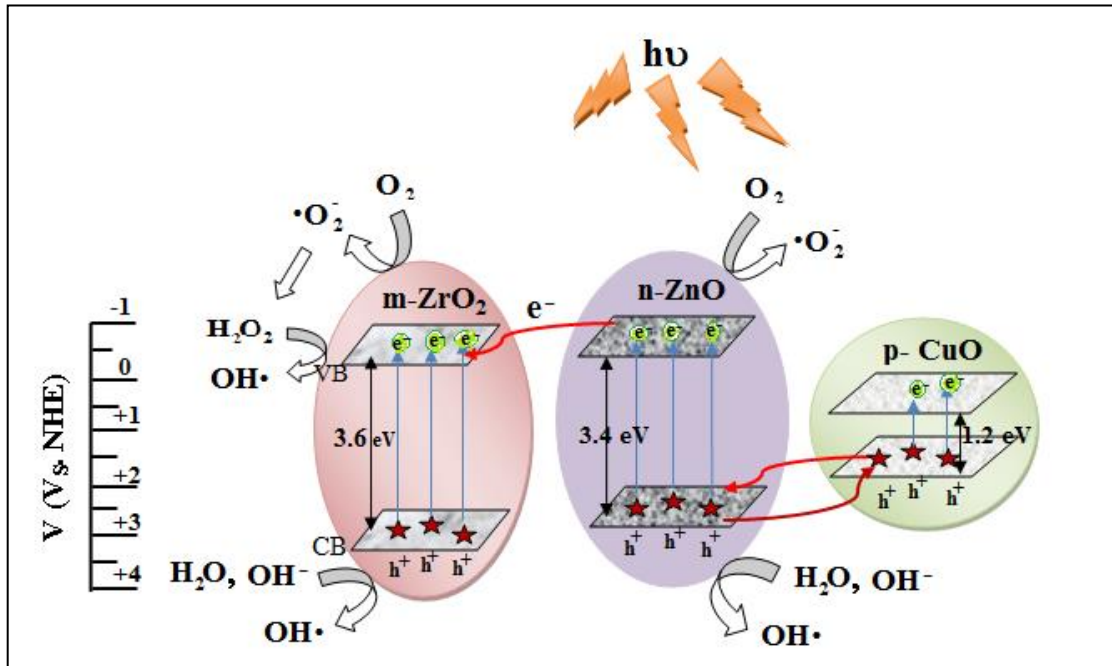
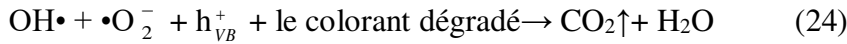


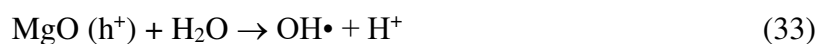
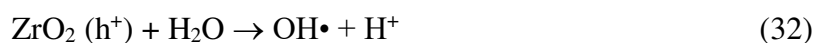
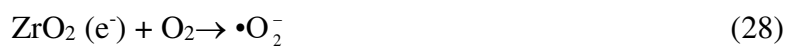
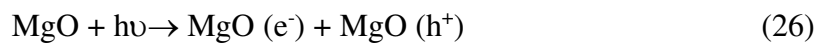
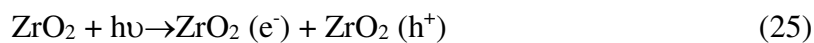
Fig.VI.23: Le mécanisme de photocatalytique des composites $\text{ZrO}_2/\text{CuO}/\text{ZnO}$ [120, 121].

VI. 5.3- Mécanisme des poudres (DD3Z / MgO)

Les échantillons testés pour photocatalyse sont basés sur les types de matériaux céramiques DD3 et DD3 + ZrO_2 avec addition des pourcentages d'oxyde de magnésium. En présence d'oxyde de zirconium dans les céramiques, les racines hydroxyles (radicaux) de $\cdot\text{OH}$ sont formées par ce dernier. Pour ce phénomène, la paire (e^- / h^+) doit être créée dans un semi-conducteur en absorbant un photon d'énergie égale ou supérieure au gap énergétique. Ces paires sont séparées par des molécules Al_2O_3 [148, 149], $\cdot\text{OH}$ est attaqué dans l'une des zones riches en polluants absorbés à travers SiO_2 et Al_2O_3 . Cependant, cette dégradation n'est pas satisfaisante comme le montrent les équations (25, 28, 30, 32 et 37) [150, 151]. Après l'ajout de MgO, une amélioration très nette a été obtenue en fournissant une excellente efficacité et en accélérant le processus de photocatalyse pour l'analyse OII en un temps record (environ 5 min). Ces résultats sont bons même sans la présence d'oxyde de zirconium et aussi malgré une large énergie de gap par rapport aux oxydes précédemment utilisés.

Le diagramme représenté sur la figure VI.24 représente le mécanisme de la photocatalyse en lumière visible. Après absorption d'énergie suffisante, il a été possible de créer les paires e^- / h^+ par les deux oxydes (MgO , ZrO_2). Ces électrons sont séparés en se déplaçant de la plus grande bande vers la bande inférieure. En conséquence, le site de la bande de conduction de MgO est

plus élevé que la bande de conduction pour ZrO_2 et donc il peut y avoir un transfert rapide des électrons formés dans BC à MgO vers BC pour ZrO_2 . Cela empêche la recombinaison [24, 29, 154]. Les potentiels des bords de BC de MgO (-3.20 eV) et de ZrO_2 (-0.88eV) sont négatifs par rapport au potentiel redox standard $E^\ominus(O_2/\bullet O_2^-)$ (-0.33eV vs.NHE)[21, 148,156-157]. Pour cela, les électrons de MgO et ZrO_2 peuvent réduire O_2 en $\bullet O_2^-$ (équations 32 et 33). Ainsi de suite, le mécanisme recommence, où les trous (h^+) interagissent avec l'eau (H_2O) pour produire l'hydroxyde OH, ce qui contribue à l'analyse du matériau coloré, et les électrons (e^-) réagissent avec O_2 pour donner la couleur blanche de la solution polluée (Equations 28-31) [21]. $\bullet O_2^-$ peut interagir avec H_2O pour former HO_2^\bullet et H_2O_2 , comme indiqué dans les équations (36-38). En raison de la position du bord de BV à la fois pour ZrO_2 et MgO (+4.6 eV pour MgO et +3.22 eV pour ZrO_2) il existe une possibilité d'oxyder le colorant en dioxyde de carbone (CO_2) et en l'eau (H_2O) cela avec de l'oxyde de magnésium et de l'oxyde de zirconium par les trous mentionnés ci-dessus (équations 37 et 38). La réaction des oxydants ZrO_2 et MgO augmente le taux $\bullet OH$ d'une manière très remarquable par rapport à la présence d'oxyde de zirconium seul dans le céramique. La formation de trous est également basée sur la nature chimique de ces oxydes, ce qui peut expliquer l'augmentation du taux de dégradation de l'OII dans les poudres formant principalement des céramiques DD3 avec ZrO_2 et MgO par rapport à d'autres cas. Les équations chimiques sont les suivantes:



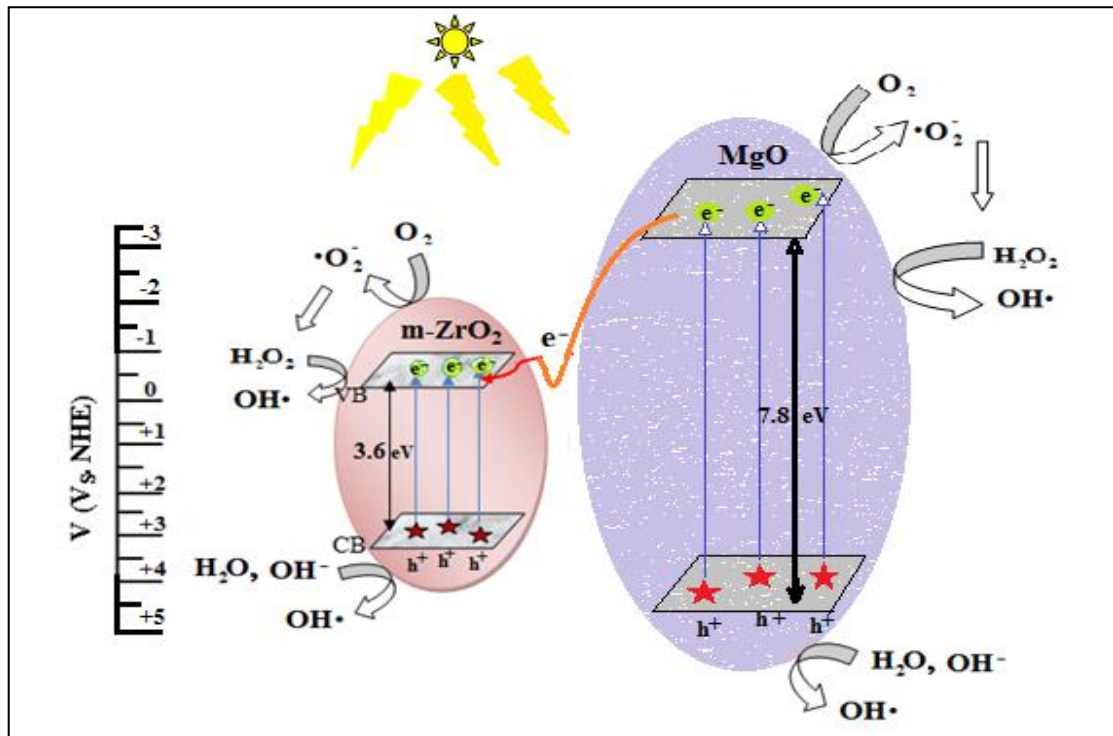
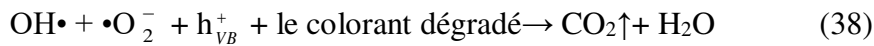
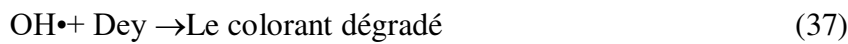


Figure VI.24: Mécanisme de la photocatalyse pour le composé $\text{ZrO}_2 / \text{MgO}$ [120, 121].

VI.6- Conclusion

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude photocatalytique des différents échantillons préparé par les différentes méthodes. Le matériau organique pollutions utiliser dans cette application est le colorant orange II. Les pastilles et les poudres ont été utilisées comme catalyseurs. La performance catalytique des pastilles DD3Z ($\text{DD3}+38\%\text{ZrO}_2$) après le dépôt des couches minces actives par la méthode dip-coating (Cu: ZnO et Mg: ZnO) a été efficace, où nous avons obtenu un taux de gradient de 77.76% après 6 heures avec le dopage avec cuivre alors qu'il atteint 80% pour le dopage avec le magnésium. Cependant, le dépôt des couches de Cu: ZnO préparer par le processus hydrothermique (autoclave), a eu un effet positif pour les deux types de substrats DD3 et DD3Z, où le taux dégradation pour les couches déposer sur DD3 était de 36.10% et de 81.16% pour celle déposer sur DD3Z, pendant la même période d'irradiation sous la lampe UV (6 heures).

Alors que les résultats de la photocatalyse obtenus par l'utilisation des poudres sont très élevés. La méthode de préparation la plus efficace était le mélange traditionnel. Le taux de dégradation était de 96.35% pendant 45 min d'irradiation pour le type DD3Z après addition de (14.28wt%, 5.37wt%) (ZnO, CuO) Alors qu'il a atteint 90.64% pour le même type de céramique et pendant la même période d'irradiation, mais avec l'ajout de 10wt% de MgO. Cela est réaliser sous l'effet de la lumière visible.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est la purification d'eau contaminé par des colorants, plus précisément l'élimination d'une manière efficace le colorant organique orange II. Afin d'obtenir des résultats importants et applicables dans notre vie quotidienne, des matériaux céramique sous formes des pastilles cylindriques ou des poudres, avec plusieurs additifs d'oxydes photo-catalyseur actif, préparés par différentes méthodes, sont utilisés. Les échantillons céramiques élaborés, sont composés principalement de Mullite-Cristobalite et de Mullite-Zircon obtenus à partir d'une argile naturelle, locale et disponible DD3 et DD3 + 38wt% ZrO_2 respectivement, après un traitement thermique à 1300 °C. Les pastilles céramique (substrats) sont couvert avec des couches minces de ZnO, Cu:ZnO et Mg:ZnO et traitées à 500°C pendant 2h. Les couches des oxydes actifs sont déposées par deux méthodes: la première est par dip-coating et la deuxième est hydrothermiques à l'aide d'outil autoclave. La solution des catalyseurs est préparée par voie sol-gel dans les deux cas. Les couches déposées par dip-coating sur les surfaces des échantillons poreux (DD3+38% ZrO_2) ont formé des structures microscopiques en forme de fleurs. Cette caractéristique est plus prononcée lors de dopage avec du magnésium. Ce résultat est dû à l'accélération de la croissance des granules et au remplissage des porosités ouvertes avec une quantité des matériaux précipités (zinc, cuivre et magnésium), ce qui est clairement apparu sur le taux de la photo-dégradation. Pour les couches déposées à l'aide d'un autoclave, ils ont une structure sphérique et recouvrent toute la surface de l'échantillon, ainsi nous pouvons obtenir une grande surface active.

Dans la deuxième partie de ce travail, les pastilles ont été remplacées par des poudres avec le même constituant (DD3 et DD3 + ZrO_2 traités à 1300 °C avec addition de ZnO/Zn, CuO/Cu et MgO/Mg). La préparation de ces poudres a été faite par deux manières différentes: la première est par un mélange traditionnel et la seconde est la méthode de co-précipitation chimique.

La microstructure des échantillons montre que les grains des poudres élaborés ont une petite taille, et l'ajout des oxydes augmente le taux de la porosité dans les poudres céramiques.

Une application photo-catalytique a été effectuée pour tous les échantillons élaborés (pastilles et poudres) sur une solution aqueuse du colorant organique orange II, sous une irradiation

d'une lampe UV (4W-254 nm). Tous les échantillons ont montrés une activité à cette application mais avec différents degrés.

L'addition des différents oxydes actifs ont un grand effet sur l'amélioration du taux de dégradation aux photo-catalyses, et surtout dans le cas d'utilisation des poudres. Ainsi nous pouvons conclure :

- Pour les pastilles les meilleurs résultats sont obtenues on utilisant les substrats céramiques poreux (type DD3+38%ZrO₂) avec des couches minces de ZnO dopée avec Cu et Mg déposés par dip-coating. Après 6h d'irradiation, les taux de dégradation obtenus pour les couches dopés par Cu et Mg est 77.76% et 80% respectivement. Cependant, les échantillons préparés par voie hydrothermique, donnaient une plus grande épaisseur à la couche active de ZnO dopés par 6% Cu, augmentaient le rapport de dégradation à 81.16% pour le même type de substrat et la même période d'irradiation. Il est à noter que dans cette méthode, le type DD3 est aussi efficace que le taux de dégradation atteint 36.10%.

- Pour les poudres, leurs efficacités est plus grande par rapport aux pastilles, D'autre part, la méthode de préparation des poudres avec l'addition d'oxydes a joué un rôle très important dans l'augmentation de l'interaction et la rapidité de la décomposition de la solution colorée orange II. La poudre a été préparée par co-précipitation et l'irradiation est par lampe UV. La purification de OII atteint 99.59% pendant 45 min et 84.13% pendant 150 min pour les poudres à base de DD3Z et DD3 avec l'ajout de 28% de Zn et 2.8% de Cu, respectivement.

- Pour 10% Mg au céramique il ya une dégradation 92.09% pour une période de 15 min (DD3Z) et 80.8% pendant 90 min (DD3).

- En ce qui concerne les poudres préparé par un mélange traditionnel, les meilleurs résultats sont obtenus pour une addition de 50% de ZnO, où la purification était presque complète. Le taux de dégradation du colorant a atteint 98.9% pendant 15 min seulement d'irradiation sous la lampe UV, pour le type DD3Z et pendant 30 min pour le type DD3. Alors que, le meilleur taux de dégradation a atteint 82.44% pendant 30min et 93.63% pendant 15min pour un ajout de 14.28wt% ZnO et 5.37wt% de CuO aux DD3 et DD3Z, respectivement.

- Après l'addition de 10% MgO aux poudres céramique, et 45min d'irradiation (excitation), le taux de dégradation atteint 89.01% pour DD3 et 92.95% pour DD3Z.

Conclusion générale

- Une amélioration significative a été trouvée avec l'addition de magnésium (comme acétate ou oxyde) pour cela la quantité utilisée du catalyseur a été réduite à 0.2 g au lieu de 1 g.
- Ces derniers taux de dégradation très élevés (taux élevés de purification), nous a encourager à travailler sous lumière visible ou lieu d'une lampe UV, ce qui nous a donné d'excellents résultats, surtout pour les poudres préparées par un simple mélange traditionnelle. Le taux de dégradation pour le type DD3 atteint à 89.52% avec l'ajout de (14.28wt% ZnO + 5.37wt% CuO) et 88.53% avec 10wt% de MgO, pour 45 min d'irradiation. Tandis que, il atteint 96.35% et 90.64% pour les même ajouts au DD3Z, et pendant la même période d'irradiation, respectivement.



Références

Références

- [1] A. Esharghawi, *Élaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS*, Université de Limoges, Paris, p 3-13 (2009).
- [2] N. Aklouche, *Préparation et Etude des Composés Cordierite et Anorthite*, Université Mentouri Constantine, p 10-24 (2009).
- [3] M. R. Boudchicha, *Étude de la Cristallisation et des Propriétés Mécaniques et Diélectriques de Céramiques Préparés à Partir de Kaolin-Dolomite*, Université El-Hadj Lakhder –Batna, p 13 (2010).
- [4] M. Heraiz, *Préparation et frittage de céramiques de kaolin-alumine et de leurs propriétés physiques et mécaniques*, Université Haj Lakhdar-Batna, pp. 5-7 (2010).
- [5] G. Aliprandi, *Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques*, Ed. Septima, Paris, (1979).
- [6] A. Jourdain and F. Benot-Cation, *La Technologie des Produits Céramiques Réfractaire*, Paris, p 20-40 (1993).
- [7] J. A. Pask and A. P. Tomsia, *Formation of Mullite from Sol—Gel Mixtures and Kaolinite*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[10] (1991) 2367-73.
- [8] Wells .A .F, *Structural Inorganic Chemistry*, New York, p.1031 (1984).
- [9] R. Arthar and V. Hippel, *Les Diélectriques et Leurs Applications*, Ed. Dunod, Paris (1961).
- [10] A. Mecif, *Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon*, Université. Mentouri-Constantine, Algeria, 2010.
- [11] J. L. Chermant, *les Céramiques thermomécaniques*, Pres. De CNRS, p. 20-40 (1989).
- [12] Popa, M.; Kakihana, M.; Yoshimura, M. & Calderón-Moreno; J.M. *Zircon formation from amorphous powder and melt in the silica-rich region of the alumina-silicazirconia system*. *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 5663-5669.
- [13] I.A. Aksay and J.A. Pask, *Tomsia Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite*. *J. Am. Ceram. Soc.* 58 (1975) 507-512.
- [14] A. Mecif, J. Soro, A. Harabi, J. P. Bonnet, *Preparation of mullite- and zircon-based ceramics using kaolinite and zirconium oxide: a sintering study*, *J. Am. Ceram.Soc.* 93(5) (2010) 1306 –1312.

- [15] W. C. Butterman and W. R. Foster, Zircon stability and the ZrO_2 - SiO_2 phase diagram, *Am. Miner.* 52 (1967) 880-885.
- [16] A. A. Litvakovskii, P. P. Bundnik and D. A. Nauk, Society For The Scientific Study of Religion, 106 (1956) 267-270.
- [17] E. N. Bunting, Phase equilibria in the system SiO_2 - ZnO - Al_2O_3 , *Journal of Research*, 8 (1931) 279-287.
- [18] E. N. Bunting, Phase equilibria in the system SiO_2 - ZnO , *Journal of Research*, 4 (1929) 131-136.
- [19] Margie K. Reser, Phase diagrams for ceramists, 5th edition, The American Ceramic Society, Ohio, 1985.
- [20] Yongki Min, Properties and sensor performance of zinc oxide thin films, Yonsei University, P44, 2003.
- [21] Wang, S. X., Wang, L. M., Ewing, R. C and Doremus, R. C., Ion beam-induced amorphization in MgO - Al_2O_3 - SiO_2 I. Experimental and theoretical basis, *Journal of Non-Crystalline Solids* 238 (1998) 198-213.
- [22] Jouenne, C. A., Frittage d'un Ensemble Phase Solide Plus Phase Vitreuse Cas des Faiences des Grès et des Porcelaines, L'école National Supérieur de Céramique Industrielle, P. 57-79 (1969).
- [23] K. Mostafa, Elaboration et Caractérisation Thermomécanique de Réfractaires a Base de Kaolin DD3, Université Ferhat Abbas-Sétif, P. 42-50 (2008).
- [24] G. Cizeron, Le Frittage Sous Son Aspect Physico-Chimique, Extrait de l'industrie Céramique, France (1968-1971-1972-1973).
- [25] M. Chaupai, Technique de l'Ingénieur, A. 2010, p 10-17 (1996).
- [26] Kang, S. L., Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, 40-220 (2005).
- [27] L. D'avid, E. gaudry, P. Larange, J. Ledieu, J. Steinmetz, Les matériaux A de Z :Serge étienne, Dépôt l'égal :(2008) paris, ISBN : 978.2-10-051524-0.
- [28] L. Khier, Etude par Diffraction des RX de Materiaux a Base de Kaolin de KT2 et DD, Université Mentouri – Constantine, P. 9-18 (2005).
- [29] C. Messaoudi, D. Sayah, M. Abd-Lefdil, *Physica Status Solidi A-Applied* 151 (1995) 93.

- [30] H. vonWenckstern, H. Schmidt, M. Brandt, A. Lajn, R. Pickenhain, M. Lorenz, M. Grundmann, D.M. Hofmann, A. Polity, B.K. Meyer, H. Saal, M. Binnewies, A. Borger, K.D. Becker, V.A. Tikhomirov, K. Jug, *Progress in Solid State Chemistry* 37 (2009) 153.
- [31] O. Lupan, T. Pauporte, L. Chow, B. Viana, F. Pelle, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, *Applied Surface Science* 256 (2010) 1895.
- [32] A. B. Djurisić, A. M. C. Ng, X. Y. Chen, *Progress in Quantum Electronics*, 34 (2010) 191.
- [26] R.W. Chuang, R. X. Wu, L. W. Lai, C. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 231113.
- [34] R.C. Wang, C.P. Liu, J.L. Huang, S. J. Chen, Y. K. Tseng, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 013110.
- [35] A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Sakurai, I. Ohkubo, R. Shiroki, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, H. Koinuma, *Mater. Sci. Eng. B* 56 (1998) 263.
- [36] S. M. Park, T. Ikegami and K. Ebihara, Growth of Transparent Conductive Al-Doped ZnO Thin Films and Device Applications, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005).
- [37] S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii and T. Minami, Transparent conducting V Co-doped AZO thin films. prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 434 (2003) 14.
- [38] T. H. Breivik, S. Diplas, A. G. Ulyashin, A. E. Gunnaes, B. R. Olaisen, D. N. Wright, A. Holt, and A. Olsen, Nano-structural properties of ZnO films for Si based heterojunction solar cells, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8479.
- [39] Ang Wei, Liuhua Pan, Wei Huang, Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors, *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1409.
- [40] T. Pauporte, D. Lincot, B. Viana, F. Pelle, Toward laser emission of epitaxial nanorod array of ZnO grown by electrodeposition, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 233112.
- [41] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, Structural, optical, and electrical properties of Yb-doped ZnO thin films *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 033708.
- [42] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Université Mohammed V – Agdal, Rabat – Maroc, 2013, p 9-11.
- [43] A. Gul, ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications, Linköping University, Sweden, 2012, p 4-8.
- [44] S. Zaman, Synthesis of ZnO, CuO and their Composite Nanostructures for Optoelectronics, Sensing and Catalytic Applications, Linköping University, Sweden, 2012, p 5-9.

- [45] G. Filipič, U. Cvelbar, Copper oxide nanowires: a review of growth, *Nano-technology*, 23 (2012) 194001.
- [46] Arregui FJ, *Sensors Based on Nanostructured Materials*, Berlin: Springer US, 2008.
- [47] S. Bijani, M. Gabás, L. Martínez, J.R. Ramos-Barrado, J. Morales, and L. Sánchez, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5505–5511.
- [48] D. Poinot, *Etude de couches minces de CuO pour électrode positive à forte capacité surfacique : Application aux microbatteries au lithium*, Université Bordeaux 1, France, 2011, p 3.
- [49] N. Salehifar, Z. Zarghami, M. Ramezani, A facile, novel and low-temperature synthesis of MgO nanorods via thermal decomposition using new starting reagent and its photocatalytic activity evaluation, *Materials Letters*, 167(2016)226–229.
- [50] L. Chen, C. Xu, X. F. Zhang, T. Zhou, Raman and infrared-active modes in MgO nanotubes, *Physica E*, 41 (2009) 852–855.
- [51] M.R. Anilkumar, H.P. Nagaswarupa, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, Y.S. Vidya, K.S. Anantharaju, S.C. Prashantha, C. Shivakumra, K. Gurushantha, Bio-inspired route for the synthesis of spherical shaped MgO:Fe³⁺ nanoparticles: Structural, photoluminescence and photocatalytic investigation, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149 (2015) 703–713.
- [52] P. Tamilselvi, M. Hema, R. Anbarasan, Synthesis of hierarchical structured MgO by sol-gel method, *Nano Bulletin*, 1 (2013) 130-106.
- [53] K. Krishnamoorthy, G. Manivannan, S. J. Kim, K. Jeyasubramanian, M. Premanathan, Antibacterial activity of MgO nanoparticles based on lipid peroxidation by oxygen vacancy, *J Nanopart Res*, 14 (2012) 1063.
- [54] Marko Part, Aile Tamm, Jekaterina Kozlova, HugoMändar, Tanel Tätte, Kaupo Kukli, Atomic layer deposition of MgO films on yttria-stabilized zirconia microtubes, *Thin Solid Films*, 553 (2014) 30–32.
- [55] A. Lavat, M. C. Grasselli, E. G. Lovecchio, Characterization of the Firing Steps and Phases Formed in Mg-Zr-Containing Refractory Dolomitic Materials, Argentina, p 184.
- [56] Y. Pei, M. Wang, D. Tian, X. Xu, L. Yuan, Synthesis of core-shell SiO₂@MgO with flower like morphology for removal of crystal violet in water, *J. Colloid and Interface Science*, 453 (2015) 194–201.
- [57] C.J.Brinker, K.D.Keefer, D.W.Schaefer, and C.S.Ashley, *J. Non crystalline Solids*, 48 (1982) 47.

- [58] Kyprianidou-Leodidou T., Caseri W. and Suter W.U. -Size Variation of PbS Particles in High-Refractive-Index Nanocomposites. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 8992-8997.
- [59] Wang C.C., Zhang Z. and Ying J.Y. -Photocatalytique decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania. *Nanostruct.Mater.* 9 (1997) 583-586.
- [60] Gacoin T., Mailer L. and Boilot J.P. -Sol-gel transition in CdS colloids. *Chem. Mater.* 7(6) (1997) 859-860.
- [61] J.C. Plenet, A. Ot Hmani, F. Paille, J. Mugnier, E. Bernstein and J. Dumas, *Optic. Mater.* 7 (1997) 129.
- [62] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Material.* Article in press (2007).
- [63] D. Adnane, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (2005).
- [64] Mechiakh, R. Bensaha, R. Gheriani. *Proceedings Fourth Arab Congress on Materials Science ACMS-IV. Tripoli, Libye, p298, (2005).*
- [65] Cesbron F., Lebrun P., Le Cléach J.-M., Deville J. *Quartz et autres minéraux de la silice, Minéraux et fossiles, Hors série n°11, p100, (2000).*
- [66]
- [67] C. Xu, X. Wang, J. W. Zhu, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 19841.
- [68] C. Nethravathi, T. Nisha, N. Ravishankar, C. Shivakumara and M. Rajamathi, *Carbon.* 47 (2009) 2054.
- [69] X. M. Geng, L. Niu, Z. Y. Xing, R. S. Song, *Adv. Mater.* 22 (2010) 638.
- [70] R. N. Gayen, K. Sarkar, S. Hussain, R. Bhar, A. K. Pal, ZnO films prepared by modified sol-gel technique, *J. Pure. Appl. Phys.* 49 (2011) 470- 477.
- [71] J. C. Liu, H. W. Bai, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 4175.
- [72] K. F. Zhou, Y. H. Zhu, *New J. Chem.* 35 (2011) 353.
- [73] Kumar S., Ojha A. K., Oxygen vacancy induced photoluminescence properties and enhanced photocatalytic activity of ferromagnetic ZrO₂ nanostructures on methylene blue dye under ultra-violet radiation, *J. Alloys . Compd.* 644 (2015) 654–662.
- [74] Lin X., Xing J., Wang W., Shan Z., Xu F., Huang F., Photocatalytic activities of heterojunction semiconductors Bi₂O₃/BaTiO₃: a strategy for the design of efficient combined photocatalysts, *J. Phys. Chem., C* 111 (2007) 18288–18293.
- [75] Xu Y., Schoonen M. A. A., The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *J. Am. Mineral.* 85 (2000) 543–556.

- [76] Gaolin Zheng, Jun Wang, Xianglin Liu, Anli Yang, Huaping Song, Yan Guo, Hongyuan Wei, Chunmei Jiao, Shaoyan Yang, Qinsheng Zhu, Zhanguo Wang, Valence band offset of MgO/TiO₂ (rutile) heterojunction measured by X-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Surface Science* 256 (2010) 7327–7330.
- [77] S. S. Chandratreya, R. M. Fulrath, J. A. Pask, Reaction mechanism in the formation of PZT solid solutions, *J. Amer. Ceram. Soc.* 64 (1981) 422-424.
- [78] A. Rousset, *Chimie douce et science des matériaux, Actualité chimique*, 4 (2000) 27-34.
- [79] J. Choy, Y. Han, J. Kim, Hydroxide coprecipitation route to the piezoelectric oxide Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT). *J. Mater Chem.* 5 (1995) 65-69.
- [80] J. Choy, Y. Han, S. Kim, Oxalate coprecipitation route to the piezoelectric Pb(Zr, Ti)O₃ oxide, *J. Mater Chem.* 7 (1997) 1807-1813.
- [81] K. R. M. Rao, A. V. Prasada Rao, S. Komarneni, Reactive PZT precursor powder by coprecipitation, *Mater. Lett.* 28 (1996) 463-467.
- [82] Christopher Hammond, *the Basics of Crystallography and Diffraction Third Edition*, Oxford8.
- [83] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Ed Willey (2004).
- [84] F. Ohnesorge, G. Binnig, True atomic resolution by atomic force microscopy Through repulsive and attractive forces, *Science* 260, 1451 (1993).
- [85] Stephen Jay Gould, *The Lying stones of Marrakech, (les pierres truquées de Marrakech en français)*, 2000.
- [86] Goldstein J. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2003.
- [87] Zhou W. *Advanced scanning microscopy for nanotechnology techniques and applications*. New York, NY: Springer; 2007.
- [88] B. Shao, J. H. Qiu, K. J. Zhu, Y. Cao, H. L. Ji, Effect of CuO on dielectric and piezoelectric properties of (K_{0.4425}Na_{0.52}Li_{0.0375})(Nb_{0.87}Ta_{0.06}Sb_{0.07})O₃ ceramics, *J. Alloys Compd.* 515 (2012) 128– 133.
- [89] K. Khalfaoui, Effect de CuO sur la Densification et les Propriétés Diélectriques et Piézoélectriques de la Composition (Na_{0.52}K_{0.4425}Li_{0.0375})(Nb_{0.87} Sb_{0.07}Ta_{0.06})O₃, *Université Mouluod Mammeri Tizi-Ouzou*, P47-48 (2014).

- [90] E. R. Ezeigwe, M. T.T. Tan, P. S. Khiew, C. W. Siong, One-step green synthesis of graphene/ZnO nanocomposites for electrochemical capacitors, *Ceram. Int. J.* 41 (2015) 715–724.
- [91] N. Thaweesaeng, S. Supankit, W. Techidheera, W. Pecharapa, Structure Properties of As-synthesized Cu-doped ZnO Nanopowder Synthesized by Co-precipitation Method, *Energy Procedia* 34 (2013) 682 – 688.
- [92] A. Reyes-Rojasa, H. Esparza-Poncea, S.D. De la Torre, E. Torres-Moyea, *Mater. Chem. and Phys.* 114 (2009) 756.
- [93] E.S. Agorku, A.T. Kuvarega, B.B. Mamba, A.C. Pandey, A.K. Mishra, Enhanced visible-light photocatalytic activity of multi-elements-doped ZrO₂ for degradation of indigo carmine, *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 33, No. 5, May 2015, P. 498-505.
- [94] J. Huang, Y. Dai, C. Gu, Y. Sun, J. Liu, *J. Alloys Comp.* 575 (2013)115.
- [95] Y. Zhao, C.C. Wang, T.M. Lu, *Characterization of Amorphous and Crystalline Rough Surface: Principles and Applications*, (Academic Press, Elsevier, USA, 2001).
- [96] N. Rahmani, R. S. Dariani, *American Institute of Phys.* 5 (2015) 077112.
- [97] Jagannath Roy, Narayan Bandyopadhyay, Santanu Das, Saikat Maitra, Studies on the Formation of Mullite from Diphasic Al₂O₃-SiO₂ Gel by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 30 (2011) 65-71.
- [98] Sang Hoon Kim, Ahmad Umar, Sang-Woon Hwang, Rose-like CuO nanostructures for highly sensitive glucose chemical sensor application, *Ceramics International* 41(2015) 9468–9475.
- [99] R. Saravanan, S. Karthikeyan, V.K. Gupta, G. Sekaran, V. Narayanan, A. Stephen, Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination, *Materials Science and Engineering C* 33 (2013) 91–98.
- [100] J. Ma, K. Wang, L. Li, T. Zhang, Y. Kong, S. Komarneni, Visible-light photocatalytic decolorization of Orange II on Cu₂O/ZnO nanocomposites, *Ceram. Int.* 41 (2015) 2050–2056.
- [101] J. Huang, Y. Dai, C. Gu, Y. Sun, J. Liu, Preparation of porous flower-like CuO/ZnO nanostructures and analysis of their gas-sensing property, *J. Alloys Comp.* 575 (2013) 115–122.

- [102] E.S. Agorku, A.T. Kuvarega, B.B. Mamba², A.C. Pandey, A.K. Mishra, Enhanced visible-light photocatalytic activity of multi-elements-doped ZrO₂ for degradation of indigo carmine, *J. Rare Earths* 33 (2015). 498.
- [103] Ph. Colomban, G. Sagon, X. Faurel, Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings, *J. Raman Spectrosc.* 32(2001) 351–360.
- [104] Ph. Colomban, Analyse sans contact des céramiques anciennes par diffusion Raman- Non-destructive remote Raman spectrometry analysis of antique ceramics and glasses, *L'actualité chimique*, (2003)12-17.
- [105] S. Shoal, M. Boudeulle, G. Panczer, Identification of the thermal phases in firing of kaolinite to mullite by using micro-Raman spectroscopy and curve-fitting, *J. Opt. Mater.* 34 (2011) 404–409.
- [106] D. Michel, Ph. Colomban, S. Abolhassani, F. Voyrorf, A. Kahn-Harari, Germanium Mullite: Structure and Vibrational Spectra of Gels, Glasses and Ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 161-168.
- [107] R. L. Frost, The structure of the kaolinite minerals FT-Raman study, *J. Clay Minerals* 32 (1997) 65-77.
- [108] A. Gucsik, M. Zhang, C. Koeberl, E. K. H. Salje, S. A. T. Redfern, J. M. Pruneda, Infrared and Raman spectra of ZrSiO₄ experimentally shocked at high pressures, *J. Mineralogical Magazine* 68 (2004) 801–811.
- [109] M. Ozawa, S. Suzuki, C. K. Loong, J.C. Nipko, Neutron and Raman scattering studies of surface adsorbed molecular vibrations and bulk phonons in ZrO₂ nanoparticles, *J. Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 133-137.
- [110] L. K. Noda, N. S. Gonçalves, S. M. d. Borba, J. A. Silveira, Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO₂ prepared by two synthesis routes, *J. Vib. Spectrosc.* 44 (2007) 101–107.
- [111] V.B. Prokopenko, L.S. Dubrovinsky, V. Dmitriev, H.-P.Weber, In situ characterization of phase transitions in cristobalite under high pressure by Raman spectroscopy and X-ray diffraction, *J. Alloys Comp.* 327 (2001) 87–95.
- [112] J. Li, I. M. Chou, An occurrence of metastable cristobalite in spodumene-hosted crystal-rich inclusions from Jiajika pegmatite deposit, China, *J. Geochem. Expl.* 05655 (2015) 1–8.
- [113] C. R. Miranda, S. Scandolo, Infrared and Raman spectra of silica polymorphs from an ab initio parametrized polarizable force field, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 194524.

- [113] P. Sundara Venkatesh, V. Ramakrishnan, K. Jeganathan, Raman silent modes in vertically aligned undoped ZnO nanorods, *J. Physica B* 418 (2016) 204-208.
- [114] A. K. Ojha, M. Srivastava, S. Kumar, R. Hassanein, J. Singh, M. K. Singh, A. Materny, Influence of crystal size on the electron–phonon coupling in ZnO nanocrystals investigated by Raman spectroscopy, *J. Vib. Spectrosc.* 72 (2014) 90–96.
- [115] T. Jan, J. Iqbal, U. Farooq, A. Gul, R. Abbasi, I. Ahmad, M. Malik, Structural, Raman and optical characteristics of Sn doped CuO nanostructures: A novel anticancer agent, *J. Ceram. Inter.* 41(2015)13074–13079.
- [116] M.H. Chou, S.B. Liu, C.Y. Huang, S.Y. Wu, C. L. Cheng, Confocal Raman spectroscopic mapping studies on a single CuO nanowire, *J. Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7539–7543.
- [117] Christopher S. Dandeneau, *The Optimization of Thin Film p-CuO/n-ZnO Heterostructures for Use in Selective Gas Detection*, Oregon State University, 2008, P 61-102.
- [118] L. T. Jurado, R. M. A. Hernández, E. Rangel, Sol-Gel Synthesis of Mullite Starting from Different Inorganic Precursors, *J. Powder Technology*, (2013) 7.
- [119] R. K. Vempati, Ajoy Rao, T. R. Hess, D. L. Cocke, H. V. Lauer, Jr., Fractionation and characterization of texas lignite class 'F' fly ash by" XRD, TGA, FTIR and SFM, *Cement and Concrete Research*, 24 (1994) 1153-1164.
- [120] M. Zhang, E. K. H. Salje, Infrared spectroscopic analysis of zircon: Radiation damage and the metamict state, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 3057–3071.
- [121] M. H. Habibi, B. Karimi, Application of impregnation combustion method for fabrication of nanostructure CuO/ZnO composite oxide: XRD, FESEM, DRS and FTIR study, *J. Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1566–1570.
- [122] I.F. Mironyuk, V.M. Gunko, M.O. Povazhnyak, V.I. Zarko, V.M. Chelyadin, R. Leboda, J.S. Zieba, W. Janusz, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4071–4082.
- [123] W. Jiang, X. Hua, Q. Han, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Powder Technol.* 191 (2009) 227–230.
- [124] Fu X., Tang W., Ji L., Chen S., V₂O₅/Al₂O₃ composite photocatalyst: preparation, characterization, and the role of Al₂O₃, *Chem. Eng. J.* 180 (2012) 170–177.

- [125] Ma J., Wang K., Li L., Zhang T., Kong Y., Komarneni S., Visible-light photocatalytic decolorization of Orange II on Cu₂O/ZnO nanocomposites, *Ceram. Int.* 41 (2015) 2050–2056.
- [126] Wu C., Facile one-step synthesis of N- doped ZnO micropolyhedrons for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under visible-light irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 319 (2014) 237–243.
- [127] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 98 (1982)101.
- [128] J. Marto, P. São Marcos, T. Trindade, J.A. Labrincha, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 36.
- [129] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible radiation incident on the surface of TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 140 (2001) 87–92.
- [130] J. Bandara, F. G. Herrera, J. T. Kiwi, CO. Pulgarin, degradation of concentrated-solutions of non-biodegradable orange-ii by photocatalytic and electrochemical methods, *J. Chem. Research*, (1998) 234.
- [131] M. Ribeiro, Jr, L. R. C. Fonseca, *Physical Review B* 79 (2009) 241312.
- [132] A. Maréchal, , M. Aoukar, C. Vallée, C. Rivière, D. Eon, J. Pernet, E. Gheeraert, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 141601.
- [133] R. Dutta, N. Mandal, *Mater. Chem. and Phys.* 135 (2012) 322.
- [134] J. Li, S. Meng, J. Niu, H. Lu, *J. Adv. Ceram.*, ISSN (2017) 2226-4108.
- [135] S. Kumar, A. K. Ojha, *J. Alloys . Compd.* 644 (2015) 654.
- [136] M.M. Ibrahim, *J. Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spec.* 145 (2015) 487.
- [137] J. Ma, K. Wang, L. Li, T. Zhang, Y. Kong, S. Komarneni, *Ceram. Int.* 41 (2015) 2050.
- [138] F. J. Sheini, J. Singh, O.N. Srivasatva, D. S. Joag, M. A. More, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2110.
- [139] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A* 162 (2004) 317–322.
- [140] A. Akyol, H.C. Yatmaz, M. Bayramoglu, Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions, *Appl. Catal. B* 54 (2004) 19–24.

- [141] R. Qiu, D. Zhang, Y. Mo, L. Song, E. Brewer, X. Huang, Y. Xiong, Photocatalytic activity of polymer-modified ZnO under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 80–85.
- [142] C. Xu, L. Cao, G. Se, W. Liu, H. Liu, Y. Yu, X. Qu, Preparation of ZnO/Cu₂O compound photocatalyst and application in treating organic dyes, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 807–813.
- [143] P. Sathishkumar, R. Sweena, J.J. Wu, S. Anandan, Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 136–140.
- [144] J. Nayak, S.N. Sahu, J. Kasuya, S. Nozaki, CdS–ZnO composite nanorods: synthesis, characterization and application for photocatalytic degradation of 3, 4-dihydroxy benzoic acid, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7215–7218.
- [145] I. Poulios, E. Micropoulou, R. Panou, E. Kostopoulou, Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides, *Appl. Catal. B* 41 (2003) 345–355.
- [146] W. Dong, Y. Sun, Q. Ma, L. Zhu, W. Hua, X. Lu, G. Zhuang, S. Zhang, Z. Guo, D. Zhao, Excellent photocatalytic degradation activities of ordered mesoporous anatase TiO₂–SiO₂ nanocomposites to various organic contaminants, *J. Hazard. Mater.* 229–230 (2012) 307–320.
- [147] C. Zhang, H. Chen, M. Ma, Z. Yang, Facile synthesis of magnetically recoverable Fe₃O₄/Al₂O₃/molecularly imprinted TiO₂ nanocomposites and its molecular recognitive photocatalytic degradation of target contaminant, *Mol. Catal. A: Chem.* 402 (2015) 10–16.
- [148] X. Fu, W. Tang, L. Ji, S. Chen, V₂O₅/Al₂O₃ composite photocatalyst: preparation, characterization, and the role of Al₂O₃, *Chem. Eng. J.* 180 (2012) 170–177.
- [149] A. A. Ismail, I. Abdelfattah, M. F. Atitar, L. Robben, H. Bouzid, S.A. Al-Sayari, D.W. Bahnemann, Photocatalytic degradation of imazapyr using mesoporous Al₂O₃–TiO₂ nanocomposites, *Sep. Purif. Technol.* 145 (2015) 147–153.
- [150] S. Kumar, A. K. Ojha, Oxygen vacancy induced photoluminescence properties and enhanced photocatalytic activity of ferromagnetic ZrO₂ nanostructures on methylene blue dye under ultra-violet radiation, *J. Alloys . Compd.* 644 (2015) 654–662.

- [151] P. Bansal, G. R. Chaudhary, S.K. Mehta, Comparative study of catalytic activity of ZrO_2 nanoparticles for sonocatalytic and photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes, *Chem. Eng. J.* 280 (2015) 475–485.
- [152] F. J. Sheini, J. Singh, O. N. Srivasatva, D.S. Joag, M. A. More, Electrochemical synthesis of Cu /ZnO nanocomposite films and their efficient field emission behaviour, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2110–2114.
- [153] G. Tan, J. Huang, L. Zhang, H. Ren, A. Xia, An enhanced visible-light-driven photocatalyst: Conduction band control of Bi_2WO_6 crystallites by Cu ion modification, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11671–11679.
- [154] M.M. Ibrahim, Photocatalytic activity of nanostructured ZnO– ZrO_2 binary oxide using fluorometric method, *J. Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spec.* 145 (2015) 487–492.
- [155] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, Bi_2S_3/TiO_2 and CdS/TiO_2 heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 569–580.
- [156] X. Lin, J. Xing, W. Wang, Z. Shan, F. Xu, F. Huang, Photocatalytic Activities of Heterojunction Semiconductors $Bi_2O_3/BaTiO_3$: A Strategy for the Design of Efficient Combined Photocatalysts, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18288–18293.
- [157] Y. Xu, M. A. A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *J. Am. Mineral.* 85 (2000) 543–556.



Résumés

Résumé:

L'objectif principal de ce travail est la purification de l'eau contaminée à faible coût pour notre vie quotidienne. Des couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé par 6% Cu, déposés sur deux types de pastilles en céramique, fabriquées à partir d'une argile locale (DD3, DD3+38% ZrO₂), ont été utilisés. Pour le même but, des poudres de mêmes argiles avec ZnO / (ZnO,CuO)/(Zn,Cu)/ MgO/Mg, ont été aussi utilisées. Le dépôt des couches est réalisé par deux techniques (sol-gel (dip-coating) et hydrothermique (autoclave)), la préparation des poudres est effectuée par deux méthodes (mélange traditionnel et coprécipitation chimique). Les propriétés structurales, morphologiques, optiques et chimiques des produits résultantes ont été étudiées par plusieurs techniques: DRX, MEB, EDX, AFM, IR, Raman et UV-visible. Une caractérisation photocatalytique a été réalisée pour évaluer la dégradation d'un colorant organique toxique-orange II (OII) par ces échantillons sous une lumière UV. Dans des conditions similaires, les couches déposées sur les pastilles céramiques avec l'addition de zirconium ont montré de meilleures performances par rapport à celles sans zirconium. La porosité ouverte dans le substrat créée par la consommation de SiO₂ de céramique par ZrO₂ permet d'obtenir une large surface recouverte par la couche active. Le taux maximum de dégradation d'OII obtenu est de 81.16% pour un temps d'irradiation de 6h, avec des couches de ZnO dopé par 6% de Cu déposé par voie hydrothermique sur des substrats de DD3+38% ZrO₂. Les poudres de l'argile DD3 avec ZrO₂ et (ZnO, CuO) / (Zn, Cu)/MgO, préparées par les deux différentes méthodes ont montré une grande activité photocatalytique dans un délai très court (une grande surface spécifique). Où le taux de dégradation atteint 93,63% pour la poudre DD3+ZrO₂+14.28%ZnO+5.37%CuO et 92.09% pour DD3+ZrO₂+10%MgO, préparées par mélange traditionnel, sous une lumière UV pendant 15 min.

Mots clés: Céramique poreux, sol-gel, hydrothermique, ZnO, couche mince, photodégradation.

Abstract:

The main objective of this work is the purification of contaminated water at low cost for our daily life. Thin layers of undoped zinc oxide doped with 6% Cu and Mg, deposited on two types of ceramic pellets, made from local clay (DD3, DD3 + 38% ZrO₂), were used. For the same purpose, powders of the same clays with ZnO / (ZnO, CuO) / (Zn, Cu) / MgO / Mg, were also used. The deposition of the layers is achieved by two techniques (sol-gel (dip-coating) and hydrothermal (autoclave)), the preparation of the powders is achieved by two methods (traditional mixing and co-precipitation). The structural, morphological, optical and chemical properties of the resulting products were studied by several techniques: XRD, SEM, EDX, AFM, IR, Raman and UV-visible. Photocatalytic characterization was performed to evaluate the degradation of a toxic organic dye-orange II (OII) by these samples under UV light. In similar conditions, the layers deposited on the ceramic pellets with the addition of zirconium showed better performance compared to those without zirconium. The open porosity in the substrate created by the SiO₂ consumption of ceramic by ZrO₂ makes it possible to obtain a large surface covered by the active layer. The maximum rate of OII degradation obtained is 81.16% for an irradiation time of 6 h, with ZnO doped 6% Cu layers deposited by hydrothermal method on substrates of DD3 + 38% ZrO₂. The clay powders DD3 with ZrO₂ and (ZnO, CuO) / (Zn, Cu), prepared by the two different methods showed a high photocatalytic activity in a very short time (a large specific surface). Where the degradation rate is 93.63% for the powder

DD3 + ZrO₂ + 14.28% ZnO + 5.37% CuO and 92.09% for DD3+ZrO₂+10%MgO prepared by traditional mixing under UV light for 15 min.

Keywords: porous ceramics; ZnO; sol-gel; hydrothermal, thin layers, photodegradation;

Mots clés : Céramique poreux, sol-gel, autoclave, ZnO, couche mince, phot-dégradation.

ملخص

يهدف هذا العمل أساسا إلى تنقية المياه الملوثة بأقل تكلفة ممكنة. لهذا الغرض تم استخدام طبقات رقيقة من أكسيد الزنك الغير مطعم و المطعم بـ 6% نحاس (Cu)، مرسبة على نوعين من المساند الخزفية المصنوعة من كاولان محلية (DD3، DD3+38%ZrO₂). لنفس الغرض، تم أيضا استخدام مساحيق من نفس المواد الخزفية مع ZnO / (ZnO)، عملية ترسيب الطبقات على المساند الخزفية تمت بواسطة تقنيتين (سائل-هلام) (CuO) / (Cu,Zn) / MgO / Mg. عملية ترسيب الطبقات على المساند الخزفية تمت بواسطة تقنيتين (سائل-هلام) (dip-caotinc) و الضغط الحراري (الأتوكلاف))، يتم تحضير المساحيق بواسطة طريقتين (الخلط التقليدي والترسيب الكيميائي). تمت دراسة الخصائص البلورية، المورفولوجية، الضوئية والكيميائية لمختلف العينات بعدة أجهزة تحليل منها: XRD و SEM و EDX و AFM و IR و Raman والأشعة فوق البنفسجية المرئية. تمت دراسة التحفيز ضوئي لتقييم تدهور المادة الصبغية العضوية السامة للأورونج II (OII) بواسطة هذه العينات تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية. في ظل ظروف متشابهة، أظهرت الطبقات المرسبة على الحوامل الخزفية بوجود أكسيد الزيركونيوم أداء أفضل بالمقارنة مع تلك التي لا تحتوي على ZrO₂. الفراغات المفتوحة في الركيزة، الناتجة من إستهلاك SiO₂ بواسطة ZrO₂، تسمح بالحصول على سطح كبير مغطى بالطبقة النشطة. الحد الأقصى لمعدل تحلل OII الذي تم الحصول عليه هو 81.16% لمدة إشعاع قدرت بـ 6 ساعات، و ذلك بإستعمال طبقات ZnO المطعم بـ 6% Cu المرسبة بطريقة الهيدروتارميكية (الضغط الحراري) على ركائز DD3 + 38 % ZrO₂. أما بالنسب للمساحيق، فقد أظهرت تلك المكونة من DD3 مع ZrO₂ و (CuO ، ZnO) / (Cu ، Zn)، و المحضرة بالتقنيتين المختلفتين، نشاطاً تحفيزياً عالياً في وقت قصير جداً (مساحة تفاعل اكبر). حيث بلغ معدل التحلل 93.63% للمسحوق (DD3 + 38% ZnO + 14.28% CuO + 5.37%) و 92.09% للمسحوق (DD3 + 38% ZrO₂ + 10% MgO) المحضرة بالخلط التقليدي، و لمدة إشعاع بالأشعة فوق البنفسجية قدرت بـ 15 دقيقة.

الكلمات المفتاحية: الخزفيات المسامية، ZnO، سائل-هلام، أتوكلاف، الطبقات الرقيقة، التدهور في التدرج.