

THÈSE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCSi)

Discipline : Sciences de la Matière Physique

Spécialité : Matière Condensée et Modélisation des Systèmes

Présentée et soutenue le 18/09/2021

Par : **Hind EL MASAUDI**

Le Phosphate d'argent (Ag_3PO_4), sous forme de poudre et couches minces en tant que photocatalyseur solaire : Élaboration, caractérisation et test photocatalytique

JURY

Jamal NAJA	PES, Faculté des Sciences et Techniques, Université Hassan 1er de Settat	Président
Khalid NOUNEH	PH, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail de Kénitra	Rapporteur/Examineur
Hamid EZ-ZAHRAOUY	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/Examineur
Rachid BENCHRIFA	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/Examineur
Abdelaziz LAGHZIZIL	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
Abdelhak KHEREBECHÉ	PES, Ecole Supérieure de Technologie (EST), Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès	Examineur
Ovidiu ERSEN	PES, IPCMS, Université de Strasbourg, France	Examineur
Hicham HASSOUNE	PES, Université Mohammed VI Polytechnique de Benguerir	Invité
Boujemaâ JABER	PES, Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) de Rabat	Co-Directeur de Thèse
Mohammed BENAÏSSA	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire: **2020/2021**

Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été réalisés au sein du laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCSaI) de la Faculté des sciences - Université Mohammed V Rabat, sous la direction du Monsieur **Mohammed BENAÏSSA**, PES à l'Université Mohammed V de Rabat et Monsieur **Boujemaâ JABER**, PES au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique de Rabat

Tout d'abord, je voudrais adresser mes remerciements les plus sincères et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur **Mohammed BENAÏSSA**, PES à l'Université Mohammed V de Rabat, non seulement pour avoir dirigé cette thèse, mais surtout pour ses précieux conseils, sa rigueur scientifique, sa disponibilité tout au long de la réalisation du travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Co-directeur de ma thèse Monsieur **Boujemaâ JABER**, PES au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique de Rabat, responsable de la division UATRS au sein du CNRST, qui a cru en moi, et m'a aidé afin de mener à bien ce travail, en mettant à ma disposition tous les moyens pour le réaliser.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Jamal NAJA**, Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Hassan 1er de Settat et Porteur du projet TRT-NAJ-01/2017 de m'avoir bien accueilli et qui m'a également fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement, Monsieur **Khalid NOUNEH**, PH à l'Université Ibn Tofail de kénitra, d'avoir accepté de rapporter et examiner ce mémoire de thèse.

Je remercie également Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUI**, PES à l'Université Mohammed V de Rabat, et Directeur du laboratoire LaMCSaI, de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire et pour l'intérêt qu'il a porté pour ce travail en acceptant de participer au jury en tant que rapporteur et examinateur.

Je remercie vivement, Monsieur **Rachid BENCHRIFA**, PES à l'Université Mohammed V de Rabat, d'avoir accepté de rapporter et examiner ce mémoire de thèse.

J'adresse aussi mes plus vifs remerciements à Monsieur **Abdelaziz LAGHZIZIL** PES à l'Université Mohammed V de Rabat, pour m'avoir acceptée de travailler dans son laboratoire LCAM et d'utiliser ses équipements pour les tests photocatalytiques. Ceci a joué un rôle décisif dans le bon déroulement de cette thèse. Je le remercie d'avoir bien voulu accepter d'être examinateur de cette thèse.

Je remercie vivement, Monsieur **Abdelhak KHERBECHE**, PES à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fés d'avoir accepté d'examiner ce mémoire de thèse.

J'exprime tous mes remerciements et ma grande reconnaissance à Monsieur **Ovidiu ERSEN**, PES à l'université de Strasbourg en France, de m'avoir accueilli au sein de la plateforme Microscopie MET, et pour leur précieux et judicieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de mon séjour en France, et pour avoir voulu accepter d'être examinateur de cette thèse.

Par ailleurs, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Hicham HASSOUNE**, PES à l'Université Mohammed VI Polytechnique (UMP6) de Benguerir, d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse en tant qu'invité.

Je tiens à remercier le soutien apporté par le biais de l'initiative R&D - Appel à projets relatif aux phosphates APPHOS - sponsorisé par l'Office Chérifien de Phosphates (OCP) dans le cadre du projet intitulé : Développement d'un prototype de réacteur photocatalytique à base de phosphate pour le traitement et le recyclage des eaux usées, projet N°: TRT-NAJ-01/2017.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **Dris IHIWAKRIM**, Ingénieur d'Etudes (IEHC) au Centre National de la Recherche Scientifiques (CNRS) à Strasbourg, de m'avoir accueilli au sein de la plateforme Microscopie MET, et pour judicieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de mon séjour en France, sans oublier leur qualité humaine, ainsi que pour tout ce que j'ai appris d'eux, particulièrement les aspects techniques de l'utilisation du microscope électronique en transmission.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Mohamed Alae AIT KERROUM**, pour aide lors de mon séjour à Strasbourg.

Je tiens également à remercier tous les membres du département Surfaces et Interfaces (DSI) relevant de l'IPCMS-à Strasbourg, pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté aux moments de mon séjour.

Je désire exprimer mes remerciements à Monsieur **Hicham LABRIM**, Chercheur et Cadre Supérieur au Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN) à Rabat pour sa serviabilité et les caractérisations effectuées.

Je tiens également à remercier Monsieur **Ismail BENABDALLAH**, Doctorant à l'Université Mohammed V et membre au laboratoire (LaMCScl), pour sa serviabilité, les caractérisations effectuées par MET et ses aides tout au long de mon travail de thèse.

Je voudrais ensuite remercier mes collègues dans l'équipe du projet, Monsieur **Ilyass JELLAL**, Docteur de l'Université Ibn Tofail de kénitra, pour sa disponibilité et son aide précieuse que ce

soit pour l'optimisation du protocole de dépôt ou lors des tests effectués sur place à l'aide de l'appareil SILAR. Et Monsieur **Karim TANJI**, Docteur de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès pour les discussions fructueuses et leur aide qui a contribué à la réussite de mes travaux de recherche.

Je voudrais exprimer un grand remerciement du fond de mon cœur à tous les membres des laboratoires LaMCS*ci* et LCAM (enseignants, doctorants et stagiaires) et tous mes collègues doctorants des départements de physique et chimie, pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté aux moments difficiles.

Je désire en outre remercier le Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) et le personnel de la Division de l'UATRS pour l'utilisation de leurs équipements et leur assistance technique.

Enfin, je ne saurais terminer cette liste sans adresser un remerciement particulier à ma famille qui m'a soutenue dans l'ombre tant matériellement que moralement, sans lequel ce travail n'aurait jamais pu voir le jour.

Mes sincères remerciements s'adressent particulièrement à mes chers amis : EL IBRAHIMI Mohamed, Khadija Daoudi, Sara EL MARZAK, Ismail BENABDLAH, Wafaa AZZOUZI, Zinb KERRAMI et Anas SIBARI.

Que tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation du phosphate d'argent sous forme de poudre et de couches minces. Il s'agit d'étudier l'impact des différents paramètres de synthèse tels que : la concentration d'AgNO₃, nature du précurseur PO₄³⁻, agents réducteurs, co-solvants, la nature du complexant ainsi que leur rapport molaire [Complexant/Ag] et le dopage (Cu²⁺ et Zn²⁺) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques.

L'étude des paramètres de synthèse montrent clairement qu'une concentration 0.003M d'AgNO₃, le précurseur Na₂HPO₄, un ratio molaire MEA:Ag de 5 :10 et un ratio molaire OLA : Ag de 2 :1 sont les conditions optimales pour élaborer des particules d'Ag₃PO₄ de tailles réduites. D'autre part, une étude théorique réalisée a permis de déterminer le dopant convenable avant d'aborder l'étude expérimentale. Les résultats DFT réalisée sur l'Ag₃PO₄ dopé aux cations (Cu²⁺, Li⁺, Ni²⁺, V⁵⁺), ont montré que le dopant Cu²⁺ semble très prometteur pour la réduction de l'énergie de gap.

L'étude de la dégradation photo-catalytique de la rhodamine B en utilisant l'Ag₃PO₄ pur et dopé Cu comme des catalyseurs, a révélé une meilleure l'activité photo-catalytique de la poudre 0.5% Cu-Ag₃PO₄. En plus, la stabilité photo-catalytiques d'Ag₃PO₄, Cu-Ag₃PO₄ et Zn-Ag₃PO₄ synthétisés ont été déterminées. Les résultats des tests de stabilité montrent que le catalyseur Zn-Ag₃PO₄ présentent une meilleure stabilité et activité photo-catalytique en comparaison avec Ag₃PO₄, Cu-Ag₃PO₄. Concernant la préparation de couches photo-catalytiques à base d'Ag₃PO₄, nous avons conclu que la technique du dépôt SILAR apparait la meilleure méthode de dépôt des couches minces d'Ag₃PO₄.

Mots-clés : Ag₃PO₄, sol-gel, SILAR, poudre, couches minces, dopage, photo-catalyse, DFT.

Abstract:

This thesis focuses on synthesis and characterization of silver phosphate in powder and thin-film form. This involves studying the impact of the various synthesis parameters such as the concentration of AgNO_3 , nature of the PO_4^{3-} precursor, reducing agents, co-solvents, the nature of the complexing agent as well as their molar ratio [Complexing agent /Ag], and doping (Cu^{2+} and Zn^{2+}) on structural, morphological, optical and photocatalytic properties.

The study of the synthesis parameters clearly shows that a 0.003M concentration of AgNO_3 , the precursor Na_2HPO_4 , the MEA:Ag molar ratio of 5: 10 and the OLA:Ag molar ratio of 2: 1 are the optimal conditions for developing particles of Ag_3PO_4 of reduced sizes. On the other hand, a theoretical study carried out made it possible to determine the suitable dopant before entering into the experimental study. The results of the numerical simulation carried out on Ag_3PO_4 doped with cations (Cu^{2+} , Li^+ , Ni^{2+} , V^{5+}) showed that the dopant Cu^{2+} seems very promising for the reduction of the gap energy, due to the benefit from the visible spectral range.

The study of the photocatalytic degradation of rhodamine B using pure and Cu-doped Ag_3PO_4 as catalysts, revealed a better photocatalytic activity of the powder 0.5%Cu- Ag_3PO_4 . In addition, the photocatalytic stability of the synthesized Ag_3PO_4 , Cu- Ag_3PO_4 and Zn- Ag_3PO_4 was determined. The results of the stability tests show that the Zn- Ag_3PO_4 catalyst exhibits better stability and photocatalytic activity. Regarding the preparation of supported photocatalytic layers based on Ag_3PO_4 , we concluded that the SILAR deposition technique appears to be the best method of deposition of Ag_3PO_4 thin layers.

Keywords : Ag_3PO_4 , sol-gel, SILAR, Powder, thin films, dopage, photo-catalysis, DFT.

نبذة مختصرة

تركز هذه الأطروحة على تخليق سول-جل وتوصيف فوسفات الفضة في شكل مسحوق وشكل غشاء رقيق. يتضمن ذلك دراسة تأثير معلمات التوليف المختلفة مثل تركيز $AgNO_3$ ، وطبيعة المادة الأولية PO_4 ، والعوامل المختزلة ، والمذيبات المشتركة ، وطبيعة عامل المركب بالإضافة إلى النسبة المولية [عامل التركيب Ag] ، والمنشطات (Cu^{2+}) و (Zn^{2+}) على الخصائص التركيبية والصرفية والبصرية والتحفيز الضوئي ، من خلال تقنيات التوصيف المختلفة.

تُظهر دراسة معلمات التوليف بوضوح أن تركيز 0.003 مول ، والسلائف Na_2HPO_4 ، ونسبة المولي Ag : MEA: بنسبة $5:10$ ونسبة المولي Ag : OLA: هي الظروف المثلى لتطوير جزيئات Ag_3PO_4 أحجام مخفضة. من ناحية أخرى ، فإن الدراسة النظرية التي تم إجراؤها جعلت من الممكن تحديد المنشطات المناسبة قبل الدخول في الدراسة التجريبية. أظهرت نتائج المحاكاة العددية التي تم إجراؤها على Ag_3PO_4 المخدر بالكاتيونات (Cu^{2+}) ، (Ni^{2+}) ، (Li^+) ، (V^{5+}) أن Cu^{2+} المشوب يبدو واعدًا للغاية لتقليل فجوة الطاقة ، بسبب الاستفادة من المرئي النطاق الطيفي.

كشفت دراسة التحلل الضوئي للرودامين ب باستخدام Ag_3PO_4 النقي المشبع بالنحاس (في شكل مساحيق وأغشية رقيقة) كمحفزات ، عن نشاط تحفيزي ضوئي أفضل للمسحوق 0.5% $Cu-Ag_3PO_4$. بالإضافة إلى ذلك ، تم تحديد استقرار التحفيز الضوئي لـ Ag_3PO_4 المركب و $Cu-Ag_3PO_4$ و $Zn-Ag_3PO_4$. تظهر نتائج اختبارات الثبات أن محفز $Zn-Ag_3PO_4$ يظهر ثباتًا أفضل ونشاطًا تحفيزيًا أفضل خلال الدورات الثلاث ، مقارنةً بـ Ag_3PO_4 و $Cu-Ag_3PO_4$. لذلك ، فإن المنشطات باستخدام Zn تجعل من الممكن تثبيت بنية Ag_3PO_4 في حالة وجود تركيز عالٍ من $AgNO_3$ ودون استخدام عامل التعقيد MEA. فيما يتعلق بإعداد طبقات التحفيز الضوئي المدعومة على أساس Ag_3PO_4 ، قمنا بدراسة إمكانية تطوير Ag_3PO_4 في شكل أغشية رقيقة ، باستخدام عدة تقنيات: طلاء الدوران ، CBD و SILAR. خلصنا إلى أن تقنية ترسيب SILAR تبدو أفضل طريقة لترسيب طبقات Ag_3PO_4 الرقيقة.

Liste des figures

Figure I.1 Évolution annuelle du nombre de publications scientifiques relatif à la photocatalyse hétérogène solaire de 1910 à décembre 2016. (Data obtenu de ISI Web of Knowledge)[18]

Figure I.2. Réactions d'oxydation et de réduction amorcées par l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur en milieux aqueux [22]

Figure I.3 Formation d'espèces actives à la surface d'un semi-conducteur (photocatalyseurs) après absorption de la lumière-[27]

Figure I.4 Recombinaison des charges photo-induites [29]

Figure I.5 Positions des bandes de valence et de conduction de quelques semiconducteurs à pH=1 sans illumination [35].

Figure I.6. Structure cristalline de Ag_3PO_4 [40]

Figure I.7 Bande de structure d' Ag_3PO_4 calculée par GGA-PBE0.[42]

Figure I.8 DOS Total et partielle d' Ag_3PO_4 calculé par GGA-PBE0[42].

Figure I.9 Variation du coefficient α en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ pour Ag_3PO_4 [42]

Figure I.10 Schéma de la production d'oxygène photocatalytique dans le système de réaction [84]

Figure II.1. Schéma présente les deux voies de procédé Sol-Gel

Figure II.2. Schématisation de la transition sol-gel.

Figure II. 3 Techniques et procédés générales de dépôt de couches minces [96].

Figure II.4. Les étapes de synthèse du phosphate d'argent

Figure II.5. Schéma représentatif du mode d'ajustement du pH de la solution Ag_3PO_4 .

Figure II.6. Les quatre étapes du dépôt par spin coating [98]

Figure II.7 Montage de la technique CBD.

Figure II.8. Schéma représentatif du mode de fabrication de nos couches minces par la technique CBD

Figure II.9. Dépôt des couches minces à l'aide de la technique SILAR installée dans le laboratoire LPMS de Kenitra

Figure II.10. Schéma représentatif du mode de fabrication de nos couches minces par la technique SILAR

Figure II.11. Schéma du principe de la diffraction des rayons X

Figure II.12. Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)

Figure II.13. Dispositif expérimental d'un diffractomètre de rayons X (UATRS)

Figure II.14. Schéma d'électrons produits lors de l'interaction électrons –matière

Figure II.15. Microscope Electronique à balayage (MEB) (UATRS)

Figure II.16. Principe de fonctionnement du microscope électronique en transmission [100]

Figure II.17. Microscope Electronique en transmission (MET) (UATRS)

Figure II.18. Schéma général du principe de fonctionnement d'un spectromètre IRTF

Figure II.19. Dispositif expérimental d'un spectromètre IRTF(UATRS)

Figure II.20. Schéma présentative du Principe du fonctionnement de la spectroscopie UV-visible[101]

Figure II.21. Spectrophotomètre UV/VIS

Figure II.22. Représentation schématique des diverses méthodes de calcul ab initio[106]

Figure III.1. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 synthétisées par voie sol-gel avec différents précurseurs de PO_4^- .

Figure III.2. Images MEB et Histogrammes de la distribution de la taille des particules Ag_3PO_4 synthétisées à différents précurseurs de PO_4^- .

Figure III.3. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 synthétisées par voie sol-gel à différentes concentrations du citrate de sodium.

Figure III.4. Images MET des particules Ag_3PO_4 synthétisées à différentes concentrations du citrate de sodium.

Figure III.5. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 synthétisées par voie sol-gel à différentes concentrations d'Urée.

Figure III.6. Images MET des particules Ag_3PO_4 synthétisées à différentes concentrations d'Urée

Figure III.7. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 synthétisées en utilisant (a) DMF et (b) DMSO comme Co-solvant.

Figure III.8. Images MEB des particules Ag_3PO_4 synthétisés en utilisant DMF et DMSO comme Co-solvant.

Figure III.9. Évolution des diffractogrammes DRX correspondant aux poudres Ag_3PO_4 synthétisées par voie sol-gel à différentes concentrations du précurseur $AgNO_3$.

Figure III.10. Images MEB des poudres Ag_3PO_4 synthétisés à différentes concentrations d' $AgNO_3$.

Figure III.11. Histogrammes de la distribution de la taille des particules Ag_3PO_4 synthétisés à différentes concentrations.

Figure III.12. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 synthétisés par voie sol-gel à différents rapports molaires du MEA : Ag et de concentrations du précurseur.

Figure III.13. Variation de la taille des particules Ag_3PO_4 obtenus en fonction différents rapports molaires du MEA : Ag.

Figure III.14. Images MEB des poudres Ag_3PO_4 synthétisés à différentes ratios molaires MEA : Ag.

Figure III.15. Histogrammes de la distribution de la taille des particules Ag_3PO_4 synthétisés à différents ratios molaires MEA : Ag.

Figure III.16. Spectres infrarouges des particules Ag_3PO_4 synthétisés à différents ratios molaires MEA : Ag.

Figure III.17. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 synthétisés par voie sol-gel à différents rapports molaires du OLA : Ag et de concentrations de précurseur.

Figure III.18. Variation de la taille des particules Ag_3PO_4 obtenus en fonction différents rapports molaires du OLA : Ag.

Figure III.19. Spectres infrarouges des particules Ag_3PO_4 synthétisés à différents ratios molaires OLA : Ag..

Figure III.20. Image MET de la poudre Ag_3PO_4 synthétisé au ratio molaire OLA : Ag (2 :1) et de concentrations 0.005M d'Ag à un faible grossissement

Figure III.21. Image MET de la poudre Ag_3PO_4 synthétisé au ratio molaire OLA : Ag (2 :1) et de concentrations 0.005M d'Ag à un grande grossissement

Figure III.22. Illustration de la solution aqueuse du mélange contenant MEA, OLA avec l'ion Ag^+

Figure IV.1. Maille élémentaire d' Ag_3PO_4 en phase Cubique

Figure IV.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ag_3PO_4 avec l'approximation PBE-GGA.

Figure IV.3. La structure de bande d'Ag₃PO₄ calculée par GGA (a) et GGA+mbj (b).

Figure IV.4. DOS partielles d'Ag, Cu, P et O et totale d'Ag₃PO₄ calculés par GGA+mbj.

Figure IV.5. Supercellule 2*2*2 de la structure d'Ag₃PO₄.

Figure IV.6. (a) DOS et (b) structure de la bande d'Ag₃PO₄ dopé au Cu à 16% calculés par GGA+mbj.

Figure IV.7. DOS partiels de Ag, Cu, P et O calculés par GGA+mbj.

Figure IV.8. Diffractogrammes DRX des poudres Ag₃PO₄ dopés à diverses teneurs (%) en Cu.

Figure IV.9. Images MET des particules Ag₃PO₄ non dopées (a) et dopées à 0.5% (b).

Figure IV.10. Spectres infrarouges des particules Ag₃PO₄ dopés à diverses teneurs en Cu.

Figure IV.11. Spectres d'absorbance des poudres Ag₃PO₄ dopés à diverses teneurs en Cu.

Figure IV.12: Variation de la grandeur $(ah\nu)1/2$ en fonction de l'énergie pour les poudres d'Ag₃PO₄ non dopés et dopés avec différents pourcentages de Cu.

Figure IV.13. Diffractogrammes DRX des poudres Ag₃PO₄ non dopés et dopés à diverses teneurs en Cu avec le MEA comme complexant.

Figure IV.14 Images MET des poudres Ag₃PO₄ non dopés (a) et dopés au Cu à 0.5% (b), 1%(c), 1.5%(d) et 2%(e).

Figure IV.15 Schémas et données EDS des poudres Ag₃PO₄ non dopés (a') et dopés à l'Cu à 0.5% (b'), 1%(c'), 1.5%(d') et 2%(e').

Figure IV.16. Spectres IR des poudres Ag₃PO₄ non dopées et dopées à diverses teneurs en Cu avec le MEA comme complexant.

Figure IV.17 (a) Variation de la grandeur $(ah\nu)1/2$ en fonction de l'énergie pour les poudres de Ag₃PO₄ non dopés et dopés avec différents pourcentages de Cu avec le MEA comme un complexant, (b) calculs Structure de la bande et DOS du Cu-Ag₃PO₄

Figure V.1 : Structure de la molécule Rh B.

Figure V.2 : Montage utilisé pour la dégradation du Rh B.

Figure V.3 : Spectre lumineux de la lampe LED utilisée.

Figure V.4 : Détermination de λ_{max} de la Rhodamine B.

Figure V.5: courbe d'étalonnage de Rh B

Figure V.6: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des catalyseurs AgP, AgP-MEA et AgP-OLA sous irradiation de la lumière visible

Figure V.7: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des catalyseurs AgP-OLA, AgP-OLA lavés et AgP-OLA lavé et calciné, sous irradiation de la lumière visible.

Figure V.8: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu., sous irradiation de la lumière visible.

Figure V.9: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence de mélange de trois catalyseurs Ag_3PO_4 , 0.5% Cu- Ag_3PO_4 et ZnO..

Figure V.10: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu complexé., sous irradiation de la lumière visible.

Figure V.11: Mécanisme photocatalytique du composé Cu- Ag_3PO_4

Figure V.12: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence de mélange de trois catalyseurs Ag_3PO_4 complexés, 0.5% Cu- Ag_3PO_4 complexé et ZnO.

Figure V.13: Parabole solaire utilisée.

Figure V.14 Evolution de la concentration de Rh B en fonction du temps d'irradiation en présence des catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu complexé, sous irradiation de la lumière de soleil.

Figure V.15: Evolution des concentrations de Rh B en fonction du temps d'irradiation en présence des catalyseurs Ag_3PO_4 complexés, sous irradiation de la lumière de soleil.

Figure V.16: Evolution de la concentration de Rh B en fonction du temps d'irradiation pour trois catalyseurs Ag_3PO_4 , 0.5% Cu- Ag_3PO_4 et 0.5% Zn- Ag_3PO_4 préparés à 0.003M avec et sans complexant MEA

Figure V.17: Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence de mélange de trois catalyseurs Ag_3PO_4 , 0.5% Cu- Ag_3PO_4 et 0.5% Zn- Ag_3PO_4 préparés à 0.003M avec et sans complexant MEA

Figure V.18: Evolution de la concentration de Rh B en fonction du temps d'irradiation pour trois catalyseurs Ag_3PO_4 , 0.5% Cu- Ag_3PO_4 et 0.5% Zn- Ag_3PO_4 préparés à 0.1M avec et sans complexant MEA

Figure V.19: Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence de mélange de trois catalyseurs Ag_3PO_4 , 0.5% Cu- Ag_3PO_4 et 0.5% Zn- Ag_3PO_4 préparés à 0.1M avec et sans complexant MEA

Figure V.20: Taux d'élimination du Rhodamine B avec réutilisation des même photocatalyseurs préparés avec et sans complexant MEA : (a) 0.003M et (b) 0.1M

Figure V.21. Évolution des diffractogrammes DRX correspondant aux poudres 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP, avant et après les 3 cycles de dégradation du Rh B

Figure V.22 : Images MEB des particules 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP, avant et après les 3 cycles de dégradation du Rh B

Figure V.23 : Images MET des particules 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP, avant et après les 3 cycles de dégradation du Rh B

Figure V.24 : Spectres d'analyse EDS des particules 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP, avant et après les 3 cycles de dégradation du Rh B

Figure V.25: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence d'un mélange de trois photo-catalyseurs : 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP

Figure V.26: Taux de dégradation du Rhodamine B avec réutilisation d'un mélange de trois photocatalyseurs : 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP

Figure VI.1. Les couches minces d' Ag_3PO_4 obtenues par Spin-coating à différentes conditions expérimentales.

Figure VI.2. Evolution des diffractogrammes DRX des couches minces d' Ag_3PO_4 déposées par Spin-coating avant et après recuit à 500°C.

Figure VI.3. Evolution des diffractogrammes DRX des couches minces d' Ag_3PO_4 déposées par CBD en première étape, avant et après recuit à 500°C.

Figure VI.4. Evolution des diffractogrammes DRX des couches minces d' Ag_3PO_4 déposées par CBD en deuxième étape, avant et après recuit à 500°C..

Figure VI.5. Evolution des diffractogrammes DRX des couches minces d' Ag_3PO_4

Figure VI.6. Evolution des diffractogrammes DRX des couches minces d'Ag₃PO₄ déposées par SILAR, avant et après recuit.

Figure VI.7. Images MEB des couches minces d'Ag₃PO₄ déposées par SILAR en utilisant le procédé 2, avant et après recuit.

Figure VI.8. Spectre EDX des couches minces d'30-Ag₃PO₄ déposées par SILAR.

Figure VI.9. (a) Spectre d'absorbance et (b) Variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour la couche Ag₃PO₄

Figure VI.10. La couche mince Cu-Ag₃PO₄ déposée par la technique de SILAR (LPMS, Kenitra)

Figure VI.11. Evolution des diffractogrammes DRX de la couche mince Cu-Ag₃PO₄ déposée par SILAR.

Figure VI.12. Images MEB de la couche mince Cu-Ag₃PO₄ déposée par SILAR

Figure VI.13. Spectre EDX de la couche mince Cu-Ag₃PO₄ déposée par SILAR

Figure VI.14. (a) Spectre d'absorbance et (b) Variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour la couche Cu- Ag₃PO₄

Figure VI.15: Montage utilisé pour la dégradation du Rh B par les couches minces Ag₃PO₄ et Cu-Ag₃PO₄ sous irradiation solaire

Figure VI.16: Spectre solaire

Figure VI.17: Evolution des concentrations de Rh B en fonction du temps d'irradiation en présence des films Cu-Ag₃PO₄, sous irradiation de la lumière de soleil.

Figure VI.18: Mécanisme photocatalytique des couches minces Ag₃PO₄

Liste des tableaux

Tableau I.1 Paramètres structuraux d'Ag₃PO₄

Tableau I-2. Différents ions utilisés pour le dopage d'AgPO₄

Tableau II-1. Différents réactifs utilisés pour l'élaboration d' Ag₃PO₄

Tableau III.1 les conditions de synthèse d'Ag₃PO₄

Tableau III .2 Énergie totale (E_T), Coulombienne (E_c) et Van Der Waals (E_{vdw}) entre MEA/OLA et l'ion Ag⁺.

Tableau IV.1 : Propriétés structurales d'Ag₃PO₄ telles introduites dans le code WIEN2K pour le calcul de minimisation de l'énergie du système

Tableau IV.2 Energie de la structure pour différents cas de substitution

Tableau IV.3 Valeurs calculées de l'énergie du gap pour Ag₃PO₄ dopé. Pour corriger la sous-estimation de l'approche GGA, cette dernière a été corrigée par l'approche mBJ.

Tableau IV.4 : Valeurs calculées de l'énergie du gap pour Ag₃PO₄ dopé au Cu

Tableau IV.5 : valeur de l'énergie du gap pour Ag₃PO₄ dopé Cu

Tableau IV.6 Les paramètres structuraux des poudres Ag₃PO₄ non dopés et dopés Cu.

Tableau IV.7. Tailles des particules des poudres Ag₃PO₄ non dopés et dopés à diverses teneurs en Cu avec le MEA comme complexant.

Tableau V. 1 : Principales caractéristiques des catalyseurs Ag₃PO₄

Tableau V.2: Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du RB par les catalyseurs AgP, AgP-MEA et AgP-OLA.

Tableau V.3: Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du RB par les catalyseurs AgP-OLA, AgP-OLA (Lav1) et AgP-OLA (Lav1+ recuit 600°C/1h).

Tableau V.4 : Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du RB par les catalyseurs Ag₃PO₄ et Ag₃PO₄ dopé Cu.

Tableau V.5 : Les pourcentages massiques du mélange de photo-catalyseurs et Leurs rendements et les constantes de vitesse de dégradation du Rh B.

Tableau V.6 : Temps de demi-photo-dégradation ($T_{1/2}$) de la dégradation de Rh B par les catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu complexé.

Tableau V.7 : Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du RB par les catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu complexé

Tableau V.8: Les pourcentages massiques du mélange de photo-catalyseurs complexés et Leurs rendements et les constantes de vitesse de dégradation du Rh B.

Tableau V.9 : Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du Rh B par les catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu complexé.

Tableau V.10 : Les rendements de dégradation du RB à différentes concentrations par le catalyseur Ag_3PO_4 complexé.

Tableau V.11 Conditions expérimentales d'élaboration

Tableau V.12 : Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du Rh B par les catalyseurs Ag_3PO_4 , 0.5% Cu- Ag_3PO_4 et 0.5% Zn- Ag_3PO_4 .

Tableau V.13 : Les rendements de dégradation du Rh B par les catalyseurs Ag_3PO_4 , 0.5% Cu- Ag_3PO_4 et 0.5% Zn- Ag_3PO_4 pendant trois cycles.

Tableau V.14 : le rapport d'intensité relatives ($I_{Ag}/I_{(210)}$) pour les poudres 0.1AgP recyclé et 0.1Zn-AgP recyclé

Tableau V.15 : les pourcentages massiques du mélange de photo-catalyseurs.

Tableau V.16: Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du Rh B par les mélanges de trois photo-catalyseurs : 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP.

Tableau V.17 : Les rendements de dégradation du Rh B par les mélanges de trois photo-catalyseurs : 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP pendant trois cycles.

Tableau VI.1 Conditions expérimentales des échantillons élaborés

Tableau VI.2. Description des différents procédés utilisés pour le dépôt d' Ag_3PO_4 par voie SILAR.

Tableau VI.3. Paramètres de dépôt de la couche de Cu- Ag_3PO_4 par la technique de SILAR.

Tableau IV.4. Les paramètres structuraux des films Ag_3PO_4 non dopés et dopés Cu.

Liste des abréviations & symboles

Ag₃PO₄ : Phosphate d'argent

MEA : MonoEthanolAmine

DEA: DiEthanolAmine

TEA: TriEthanolAmine

OLA: Oleylamine

DFT: Density Functional Theory

DRX : Diffraction des Rayons X

MEB : Microscope électronique à balayage

MET : Microscopie électronique en transmission

EDS : Analyse dispersive en énergie

UV-Visible : Spectroscopie ultraviolet-visible

SILAR: Successive ionic layer adsorption and reaction

CBD : Chemical bath deposition

a: Paramètre de maille

d: L'épaisseur du film

Ir (hkl): Rapport d'intensité relative

E_g : Energie de gap

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

BG : Bande de gap

A : Absorbance.

C : Concentration du RB à l'instant t.

C₀ : Concentration initiale de la rhodamine b. **ESH** : électrode standard à hydrogène.

eV : électron volt .

h⁺ :Trous positifs.

k_{app} : Constante de vitesse apparente

Liste des publications

- 1) **H. El Masaoudi**, I. Benabdallah, B. Jaber, A. Laghzizil and M. Benaissa “Size Control of Ag₃PO₄ Nanoparticles Using Monoethanolamine and Oleylamine Chelating Agents”. *J Nanostruct*, 2020 ; 10(2) : 362-374. DOI : 10.22052/JNS.2020.02.015
- 2) **H. El Masaoudi**, I. Benabdallah, B. Jaber and M. Benaissa “Enhanced visible light photocatalytic activity of Cu²⁺-doped Ag₃PO₄ nanoparticles”, *Chemical Physics* (2021), doi: [https://doi.org/ 10.1016/j.chemphys.2021.111133](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111133).
- 3) **H. El Masaoudi**, I. Jellal, K. Tanji, K. Nouneh, A. Kherbeche, J. Naja and M. Benaissa “Photocatalytic properties of SILAR-based Ag₃PO₄ thin-films under solar irradiation”, (**In preparation**)
- 4) **H. El Masaoudi**, A. El Mahmoudi, H. Tachallait, A. Talha, R. Benhida, M. Benaissa, K. Bougrin “Microwave-assisted one-pot three component synthesis of novel 1,4-disubstituted 1,2,3-triazole-sulfonamides catalyzed by recyclable Ag₃PO₄ nanoparticles in water” (**In preparation**)
- 5) K. Tanji, M. Zouheir, M. Hachhach, I. Jellal, **H. El Massoudi**, H. Ahmoum, Y. Naciri, J.A. Navio, T.P. Huynh, K. Nouneh, M. Benaissa, J. Naja, and A. Kherbeche, “Enhanced visible light photodegradation using cobalt doped ZnO thin film: with Simulation and Sensitivity Analysis Using Aspen Plus and DFT studies” (**In preparation**)
- 6) I. Benabdallah, A. Sibari, **H. El Masaoudi**, W. Azouzi, and M. Benaissa “Quantum confinement effect in phosphorene and black phosphorus quantum dots”, Submitted to *Nanoscale*.
- 7) W. Azouzi, I. Benabdallah, **H. El Masaoudi**, H. Labrim and M. Benaissa, “Sol-gel of LaFe_{1-x}V_xO₃ for solar conversion applications”, Submitted to *Solar Energy Materials and Solar Cells*.

Liste des communications

- 1) **H. El Masaoudi**, A. Gouza , A. Laghzizil , B. Jaber and M. Benaissa1, “Synthesis and characterization of Ag_3PO_4 by sol-gel method for waste water purification”. **1st International Materials Science And Engineering For Green Energy Conference, 10-12 May 2017, Ifran, MOROCCO**
- 2) **H. El Masaoudi**, B. Jaber, A. Laghzizil and M. Benaissa, “Synthesis of Nano-sized Ag_3PO_4 particles by sol-gel method”. **The Second International Materials Science And Engineering For Green Energy Conference, 25-27 April 2018, Rabat, MOROCCO**
- 3) **H. El Masaoudi**, B. Jaber, A. Laghzizil and M. Benaissa, “Synthesis of Nano-sized Ag_3PO_4 particles by sol-gel method”. **1st Annual Meeting of the laboratory of condensed matter and interdisciplinary sciences (LaMSci)”, Faculté des sciences rabat, Rabat. 13-14 Décembre 2018**
- 4) **H. El Masaoudi**, A. Laghzizil , B. Jaber and M. Benaissa1, “Synthesis and characterization of Ag_3PO_4 via sol-gel method”. **1st International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT-Mediterranean), 02-04 May 2019, Rabat, MOROCCO**

Table de matière

Remerciements	i
Résumé	5
Abstract	6
Liste des figures	8
Liste des tableaux	15
Liste des abréviations & symboles	17
Liste des publications	18
Liste des communications	19
Introduction générale	24
Chapitre I : État de l'Art	28
1.1 Introduction	29
1.2 Photo-catalyse hétérogène	29
1.2.1 Généralités	29
1.2.2 Principe de la photocatalyse hétérogène	30
1.2.3 Les semi-conducteurs utilisés en photocatalyse	33
1.2.4 Catalyseur en suspension /Catalyseur support	35
1.3 Phosphate d'argent (Ag_3PO_4)	36
1.3.1 Propriétés structurales d' Ag_3PO_4	36
1.3.2 Propriétés optiques	40
1.3.3 Synthèse d' Ag_3PO_4	41
1.3.4 Dopage d' Ag_3PO_4	43
1.4 Performance photocatalytique d' Ag_3PO_4	45
1.5 Conclusion	48
Chapitre II : Méthodes d'élaboration Et Techniques de Caractérisation	49
II.1 Introduction	50
II.2 Méthodes d'élaborations	50
II.2.1 Méthodes de synthèse des nanoparticules	50
II.2.2 La méthode Sol-gel	51
II.2.3 Techniques de dépôts des couches minces	56
II.3 Procédure expérimentale	57
II.3.1 Synthèse des particules d' Ag_3PO_4	57
II.3.2 Elaboration des couches minces d' Ag_3PO_4	59
II.4 Techniques de caractérisations et de modélisation utilisée	65

II.4.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	65
II.4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	68
II.4.3	Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	70
II.4.4	Spectroscopie infrarouge (IR).....	72
II.4.5	Spectroscopie d'absorption UV-visible	74
II.4.6	Calcul Théorique <i>ab-initio</i>	77
II.5	Conclusion.....	81
Chapitre III : Synthèse des particules d'Ag₃PO₄ préparées par voie Sol Gel: Effet des paramètres de synthèse sur les propriétés structurales		
83		
III.1	Introduction	84
III.2	Détails expérimentaux	84
III.3	Effet de la nature du précurseur PO ₄ ³⁻	85
III.4	Effet de Citrate de Sodium et l'Urée	88
III.4.1	Effet du Citrate de Sodium	88
III.4.2	Effet d'Urée	91
III.5	Effet des Co-solvants polaires DMF et DMSO	93
III.6	Effet de la concentration du précurseur AgNO ₃	97
III.7	Effet de la nature du complexant et leurs rapports molaires	100
III.7.1	Effet du Monoethanolamine (MEA).....	100
III.7.2	Effet de l'Oleylamine (OLA).....	105
III.7.3	Comparaison entre Monoethanolamine et Oleylamine.....	109
III.8	Conclusion.....	112
Chapitre IV : Synthèse des particules d'Ag₃PO₄ dopé au Cuivre : Étude théorique et expérimentale.....		
113		
IV.1	Introduction	114
IV.2	Étude théorique par la méthode DFT	114
IV.2.1	Détails des calculs par DFT	115
IV.2.2	Résultats des simulations par DFT	115
IV.2.3	Simulation des propriétés optiques de Ag _{3-x} M _x PO ₄ avec M= (Cu, Ni, Li et V)..	119
IV.2.4	Simulation Ag ₃ PO ₄ dopé Cu.....	121
IV.3	Étude Expérimentale : Synthèse d'Ag ₃ PO ₄ dopé au Cu.....	125
IV.3.1	Détails expérimentaux	125
IV.3.2	Synthèse Cu-Ag ₃ PO ₄ sans utilisation du complexant MEA	125
IV.3.3	Synthèse Cu-Ag ₃ PO ₄ avec l'utilisation du complexant MEA.....	130
IV.4	Conclusion.....	137

Chapitre V : Test Photo-catalytique	139
V.1 Introduction	140
V.2 Evaluation de l'activité photo-catalytique des nanoparticules d'Ag ₃ PO ₄	140
V.2.1 Dispositif et protocole expérimental	140
a. Polluant	140
V.2.2 Spectre UV-Visible de la rhodamine B (Rh B)	143
V.2.3 Tests photo-catalytiques des particules d'Ag ₃ PO ₄ préparés par MEA et OLA ...	144
V.2.4 Tests photo-catalytiques des particules d'Ag ₃ PO ₄ dopé Cu non complexé.....	149
V.2.5 Tests photo-catalytiques des particules d'Ag ₃ PO ₄ dopé Cu complexé.....	153
V.3 Etude de la Stabilité des photo-catalyseurs Ag ₃ PO ₄ et M-Ag ₃ PO ₄ (M : Cu et Zn). 163	
V.3.1 Synthèse des photo-catalyseurs Ag ₃ PO ₄ et M-Ag ₃ PO ₄ (M : Cu et Zn)	163
V.3.2 Evaluation de l'activité photo-catalytiques des matériaux Ag ₃ PO ₄ et M-Ag ₃ PO ₄ (M : Cu et Zn)	164
V.3.3 Evaluation de l'activité photo-catalytiques du mélange de trois matériaux (Ag ₃ PO ₄ et M-Ag ₃ PO ₄ (M : Cu et Zn)).....	179
V.4 Conclusion.....	182
Chapitre VI : Dépôt des couches minces d'Ag₃PO₄ et de Cu-Ag₃PO₄	184
VI.1 Introduction	185
VI.2 Dépôt des couches minces d'Ag ₃ PO ₄ par Spin-coating	185
VI.2.1 Détails expérimentaux	185
VI.2.2 Propriétés structurales	187
VI.3 Dépôt des couches minces d'Ag ₃ PO ₄ par CBD.....	187
VI.3.1 Détails expérimentaux	187
VI.3.2 Propriétés structurales.....	188
VI.4 Dépôt des couches minces d'Ag ₃ PO ₄ par SILAR	190
VI.4.1 Détails expérimentaux	190
VI.4.2 Effet du solvant sur les propriétés structurales	190
VI.4.3 Effet du nombre de cycle sur les propriétés structurales	191
VI.4.4 Propriétés optiques.....	194
VI.5 Dépôt des couches minces Cu-Ag ₃ PO ₄ par SILAR.....	195
VI.5.1 Détails expérimentaux	196
VI.5.2 Propriétés structurales	196
VI.5.3 Propriétés optiques.....	199
VI.6 Evaluation de l'activité photo-catalytique des couches minces d'Ag ₃ PO ₄ et Cu- Ag ₃ PO ₄ déposés par SILAR	201

VI.6.1 Dispositif et protocole expérimental	201
VI.6.2 Tests photo-catalytiques des couches minces d'Ag ₃ PO ₄ et Cu-Ag ₃ PO ₄	202
VI.7 Conclusion	205
<i>Conclusion générale</i>	206
Références bibliographique	210

Introduction générale

Durant ces dernières décennies, l'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités industrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau. Devant cette pénurie croissante en eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Donc, il est obligatoire de trouver des procédés plus efficaces, capables de dégrader des polluants, dépassant ainsi les méthodes conventionnelles.

Tout procédé nécessite, outre les produits nécessaires au traitement, une source d'énergie. L'énergie solaire disponible tout au long de l'année avec des intensités variables peut constituer une source alternative utilisable surtout dans les pays en voie de développement. En effet, cette source d'énergie renouvelable est "gratuite" et inépuisable, elle est de loin l'énergie la plus abondante sur Terre.

Le traitement photo-catalytique solaire se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux usées, car il s'agit d'un procédé performant, simple et économique. Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé.

Ces dernières années, l'utilisation des photocatalyseurs à semi-conducteurs, tel que TiO_2 , est largement fréquentée [6-7], du fait de son bas coût, sa non toxicité et sa bande interdite directe (~ 3.37 eV). Malheureusement, le TiO_2 ne peut absorber que la lumière ultraviolette (5 à 7%) de l'irradiation totale de la lumière solaire en raison de son large intervalle de bande (3.3 eV), ce qui limite les rendements photocatalytiques pour des applications pratiques. Par conséquent, de nombreux groupes de recherche se sont lancés dans l'étude de la dégradation des polluants à l'aide des photo-catalyseurs (semi-conducteurs) sous irradiation solaire. Dans ce contexte, le photo-catalyseur à base de phosphate d'argent (Ag_3PO_4), d'énergie de gap de 2,4 eV, est un semi-conducteur très prometteur pour des applications photo-catalytiques sous l'irradiation de la lumière visible. Bien que ses performances photo-catalytiques aient été démontrées dans ce domaine, il est toujours utile, voire primordial, d'explorer et d'exploiter, le cas échéant, ses propriétés sur tout le domaine du visible, et en particulier celui où la conversion de la lumière visible solaire est maximale, c'est à dire vers 1,34 eV.

Ceci nécessite évidemment des stratégies d'ajustement de l'énergie de gap, comme le dopage. Ce dernier est connu pour son rôle important en ce qui concerne l'amélioration et le contrôle des propriétés structurales (la taille, la morphologie) et optiques (une bande interdite plus large ou plus étroite, une absorbance optique plus élevée, etc.).

En addition, les performances photocatalytiques du catalyseur Ag_3PO_4 dépendent aussi des paramètres de synthèse, qui agissent grandement sur la structure, la morphologie et la taille. Ainsi, l'étude de ces paramètres dans notre travail constitue un passage obligatoire pour contrôler la synthèse.

Du point de vue procédé, les traitements photo-catalytiques en régime statique posent plusieurs problèmes en termes de séparation, de récupération et de recyclage. Cependant, les photocatalyseurs supportés peuvent présenter une solution à ces problèmes. La synthèse d'un photocatalyseur immobilisé présente une solution intéressante pour éviter l'étape délicate et coûteuse du recyclage et de la filtration, provient du tests photocatalytiques en régime statique.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet financé par la Fondation OCP (PROJET APPHOS - ID du projet : TRT-NAJ-01/2017), le projet vise à développer un prototype de réacteur photocatalytique pour le traitement des eaux usées issues de la station d'épuration de Khouribga et donc remédier à tous les problèmes suscités. L'innovation du présent projet réside dans l'association de l'énergie solaire et la valorisation, des phosphates dans les technologies de recyclage des eaux utilisés dans le traitement du minerai.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'effet des paramètres de synthèse et la nature du dopant sur les propriétés physiques et photo-catalytiques d' Ag_3PO_4 sous forme de poudres et de films minces.

Ce manuscrit est scindé en six chapitres :

Le premier chapitre présente une mise au point bibliographique qui commence par un rappel du principe de la photo-catalyse, une présentation des travaux et des connaissances acquises à ce jour sur le phosphate d'argent, avant de terminer par l'aspect et les performances photo-catalytiques d' Ag_3PO_4 .

Le deuxième chapitre est constitué de deux parties, une partie dédiée aux techniques expérimentales et une deuxième consacrée aux méthodes de calcul théoriques de propriétés physiques. La première dresse un état de l'art sur les méthodes d'élaboration d' Ag_3PO_4 sous forme de poudres ainsi que sous forme de couches minces. Nous présentons ensuite le protocole de synthèse des particules et les procédés de dépôt des films minces utilisés, à savoir : le sol gel par centrifugation (spin-coating), le dépôt par bain chimique (CBD) et le dépôt par SILAR. La dernière partie aborde les différentes méthodes investiguées pour la caractérisation des échantillons élaborés.

La deuxième partie illustre le schéma théorique et le principe des méthodes de calcul utilisées au cours de cette thèse seront présentés ; il s'agit des fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui est le principal instrument de la présente étude.

Dans le troisième chapitre, nous étudions l'effet des principaux paramètres de synthèse permettant l'élaboration d'une poudre pure, stable et de tailles des particules raisonnable. Il s'agit de paramètres tels que : la concentration de précurseur à base d'argent, la nature du précurseur à base d'argent de phosphate, les agents réducteurs, les Co-solvants, la nature du complexant ainsi que leur rapport molaire [Complexant/Ag] sur les propriétés structurales des particules d'Ag₃PO₄ obtenues par la méthode Sol–Gel.

Quant au quatrième chapitre, nous avons réalisé en premier lieu une série de simulation des propriétés optiques d'Ag₃PO₄ dopé par différents éléments métalliques et à différentes concentrations. Cette étude fondamentale nous a permis de fixer le dopant donnant les meilleures performances optiques, ce qui a constitué une base pour aborder une étude expérimentale en deuxième lieu.

Le cinquième chapitre a pour objectif d'évaluer et de comparer la capacité des échantillons à dégrader par photo-catalyse un colorant modèle, Rhodamine B, (utilisé en textile) sous irradiation visible en présence de différents semi-conducteurs synthétisés.

Enfin, le sixième chapitre discutera la possibilité d'élaborer l'Ag₃PO₄ sous forme de films minces, en utilisant plusieurs techniques : Spin-coating, CBD et SILAR.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus, ainsi que les perspectives qui peuvent enrichir et valoriser ce travail de thèse.

Chapitre I :
État de l'Art

1.1 Introduction

Ce chapitre introductif s'attache à présenter les éléments bibliographiques nécessaires pour une bonne compréhension du contexte et une justification du choix d'Ag₃PO₄ comme matériau photo-catalytique.

1.2 Photo-catalyse hétérogène

1.2.1 Généralités

La photo-catalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancée d'une grande complexité. Elle rassemble une variété importante de réactions qui permet d'obtenir la dégradation de groupe des polluants organique non biodégradables connus (colorants, aromatiques, composés phénoliques...) et entraîne à température ambiante et pression atmosphérique, une minéralisation complète de molécules complexes, telles que les pesticides, les tensioactifs et les traces de médicaments pharmaceutiques [8-12]. Le terme photo-catalyse a été utilisé pour la première fois lors d'une dégradation de l'acide oxalique sous la lumière en présence de sels d'uranium [13]. En 1913, Landau a également introduit la photo-catalyse en France [14]. Une étude japonaise réalisée par Kato et Mashio concernant l'autooxydation à partir de TiO₂ a vu le jour en 1956. En 1964, les chercheurs allemands Doerffler et Hauffe ont réalisé leur première étude sur l'oxydation du CO par le catalyseur ZnO sous illumination [15-16].

En 1972, Fujishima et Honda ont démontré la capacité du TiO₂ à décomposer l'eau en formant de O₂ et de H₂, une fois soumis au rayonnement UV [17]. Depuis, les recherches dans ce domaine n'ont cessé de se multiplier et d'évoluer chaque année (Figure I.1).

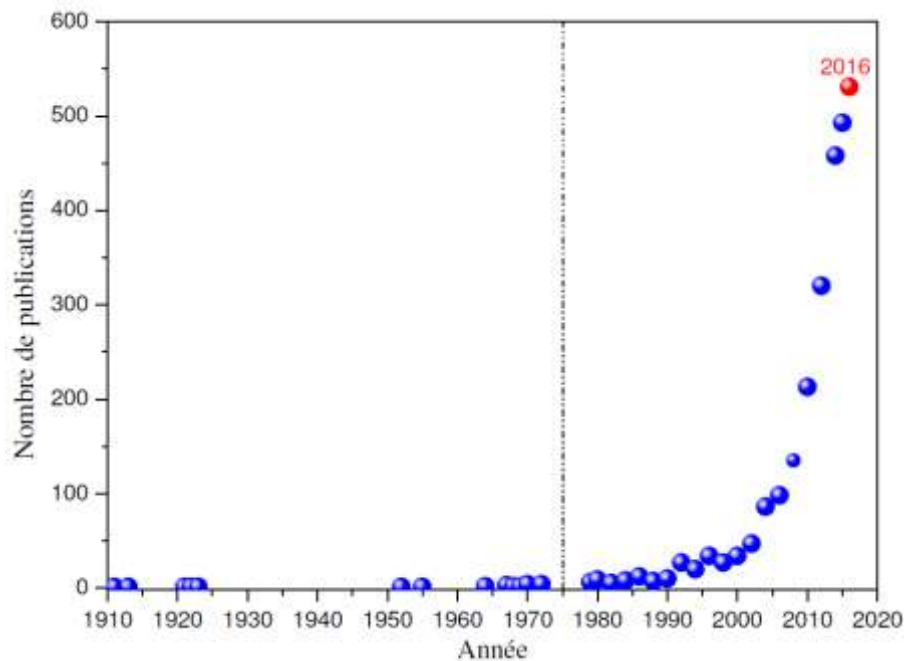


Figure I.1 Évolution annuelle du nombre de publications scientifiques relatif à la photocatalyse hétérogène solaire de 1910 à décembre 2016. (Data obtenu de ISI Web of Knowledge)[18]

1.2.2 Principe de la photocatalyse hétérogène

1.2.2.1 Définition et principe d'excitation du photo-catalyseur

La photo-catalyse est une technique de dépollution qui appartient aux procédés d'oxydation avancés (POA). Il s'agit d'un processus catalytique initiée par l'excitation électronique d'un matériau semi-conducteur par un rayonnement lumineux, produisant ainsi l'accélération de la photo-réaction et faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les éléments organiques adsorbés à la surface du catalyseur [19-21].

L'excitation peut être de nature électrique ou photochimique. Dans ce dernier cas, l'énergie des photons doit être au moins égale à celle de la largeur de bande interdite (E_g) pour qu'un électron de la bande de valence (BV) puisse passer à la bande de conduction (BC) et générer ainsi un site oxydant (lacune positive ou trou : h^+) dans la bande de valence (figure I.2). L'électron photo-généré à la bande de conduction constitue également un site réducteur (e^-). La bande interdite (E_g) correspond à l'écart énergétique entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC).

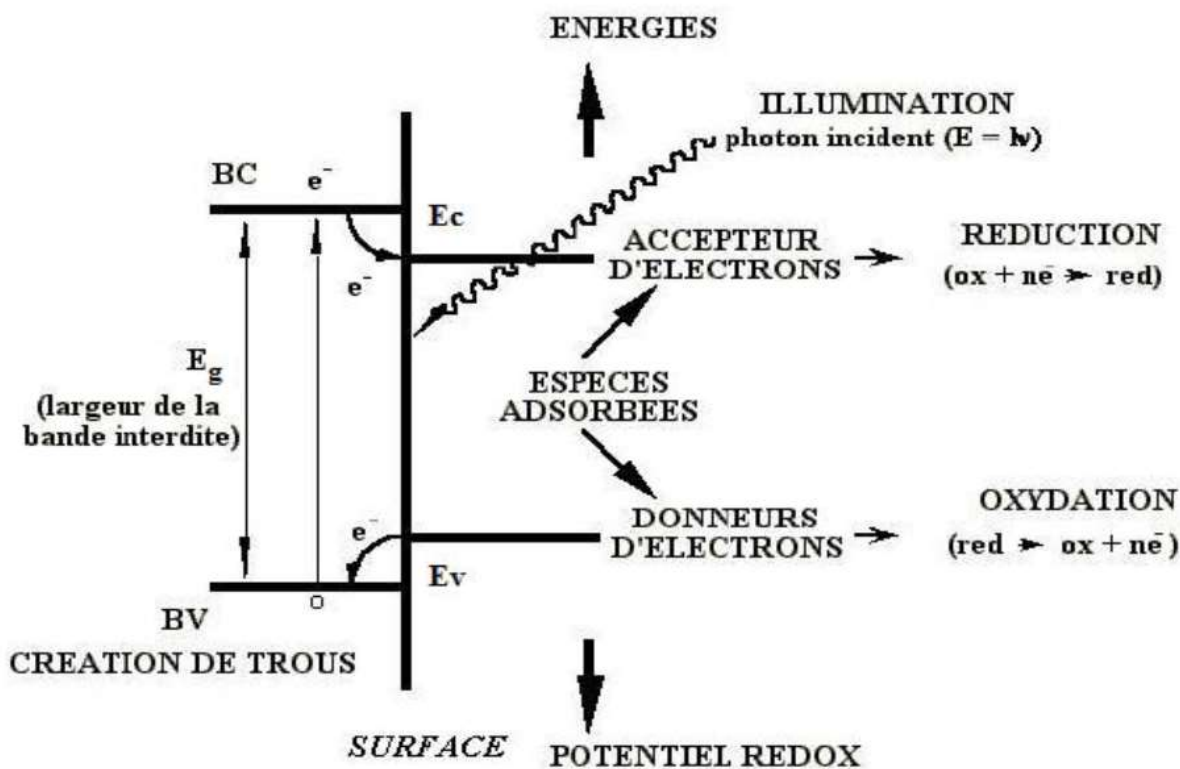
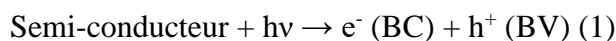


Figure 1.2. Réactions d'oxydation et de réduction amorcées par l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur en milieux aqueux [22]

L'existence d'une paire e^-/h^+ au sein du photo-catalyseur fait que celui-ci possède des propriétés oxydo-réductrices :



La création de la paire e^-/h^+ par excitation lumineuse du photocatalyseur peut se recombiner pour libérer de la chaleur ou bien être consommée par une réaction avec des espèces pré-adsorbées à la surface du photocatalyseur.

Les trous h^+ sont de puissants oxydants (+1,0 à +3,5V vs NHE [électrode à hydrogène normale], selon le semi-conducteur et le pH) et les électrons e^- sont de bons réducteurs (+0,5 à -1,5V vs NHE) [23].

Dans les réactions ultérieures, l'oxygène, en tant qu'accepteur d'électrons primaire, génère des radicaux superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) (Éq. 2.3) qui subissent d'autres réactions pour produire des radicaux hydroxyle ($\cdot OH$), qui sont des oxydants extrêmement puissants [24]. Pendant ce temps, les trous positifs oxydent OH^- ou H_2O à la surface du semi-conducteur pour produire des radicaux $\cdot OH$

[25]. Ensuite, les radicaux $\cdot\text{OH}$ oxydent les composés organiques (par exemple, les polluants organiques) entraînant leur minéralisation et la formation de CO_2 , H_2O et éventuellement de simples composés inorganiques [25].

Si le potentiel d'oxydation des trous h^+ n'est pas suffisant pour former des radicaux $\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$ est l'oxydant dominant. Cela pourrait être un obstacle majeur pour l'application pratique des trous, car $\text{O}_2\cdot^-$ a un potentiel redox beaucoup plus faible que $\text{OH}\cdot$ [$E_0(\text{O}_2\cdot^-, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.91\text{V}$; $E_0(\text{OH}\cdot, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 2.31\text{V}$ par rapport à NHE] [26].

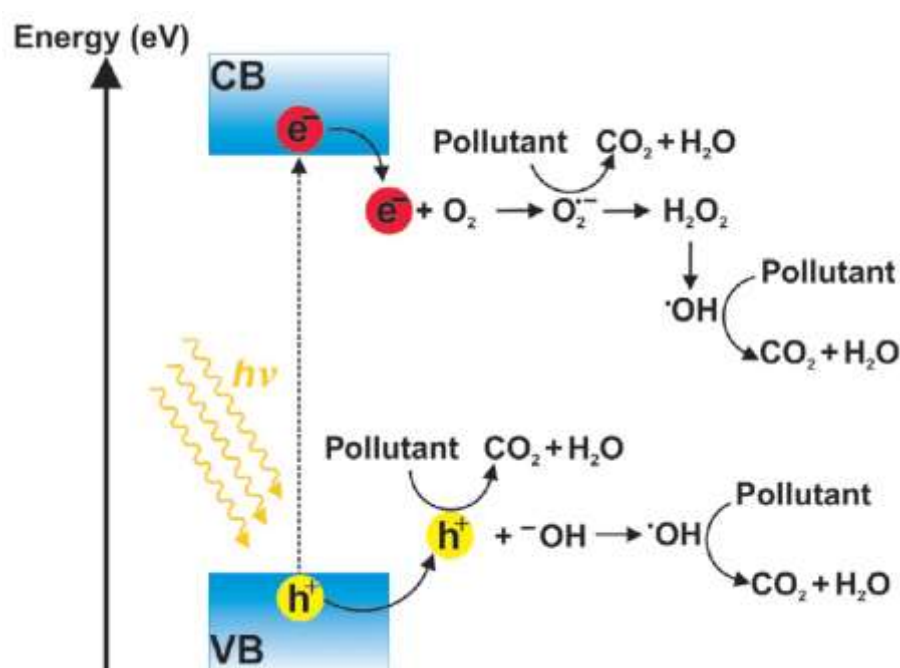


Figure I.3 Formation d'espèces actives à la surface d'un semi-conducteur (photocatalyseurs) après absorption de la lumière-[27]

1.2.2.2 Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

La recombinaison des charges photo-générées (paire e^-/h^+) est un phénomène néfaste pour la réaction de photo-catalyse. En effet, elle diminue fortement les réactions d'oxydation et de réduction qui sont responsable à la dégradation des polluants. À l'intérieur du volume du semi-

conducteur ou à sa surface (Figure I.4), la recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur, produisant ainsi une perte d'énergie.

La recombinaison étant un phénomène très rapide de l'ordre de quelques nanosecondes [28], sa limitation ne peut être utile qu'avec une pré-disposition du matériau à piéger les espèces photogénérées. Les défauts de la structure cristalline du photocatalyseur peuvent être des pièges pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation.

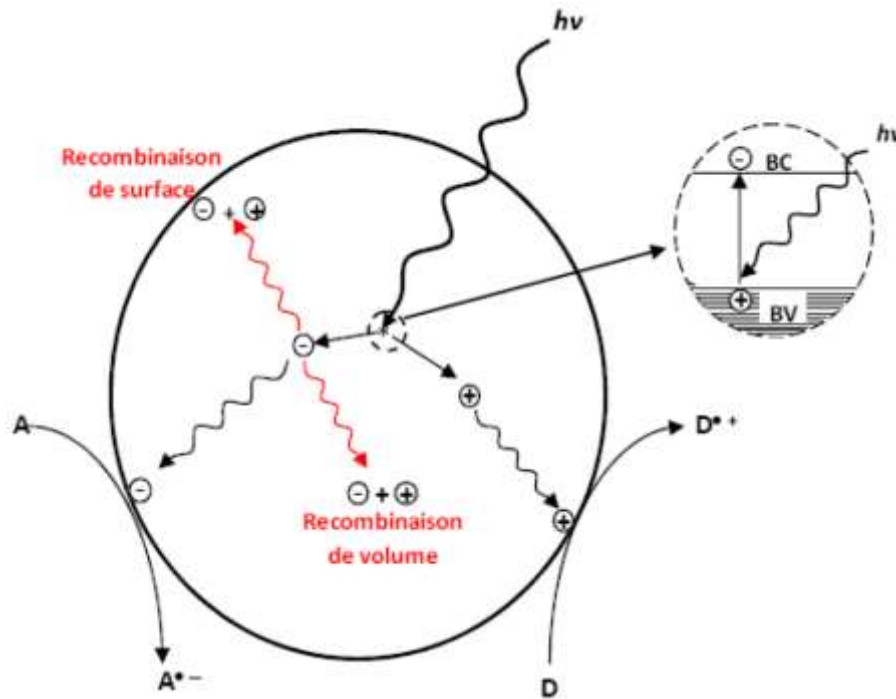


Figure I.4 Recombinaison des charges photo-induites [29]

I.2.3 Les semi-conducteurs utilisés en photocatalyse

Dans la photo-catalyse hétérogène, un semi-conducteur doit avoir une structure cristalline. Cette condition est implicite dans le processus photo-catalytique ; en fait, seul un cristal semi-conducteur peut absorber un rayonnement d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite du semi-conducteur et générer des paires e^-/h^+ . L'absorption du rayonnement avec génération de paires ne se produit qu'en présence d'atomes spatialement ordonnés, comme dans un cristal, dans lequel le rayonnement peut entrer en résonance. Les phases amorphes peuvent absorber le rayonnement mais elles ne produisent pas de paires e^-/h^+ . Les paires photo-générées sont les

espèces finalement responsables des réactions d'oxydation et de réduction se produisant à la surface du photo-catalyseur.

En outre, le domaine spectral de la photo-catalyse est lié fortement à la nature du photo-catalyseur et en particulier de l'énergie de bande interdite (E_g). Plusieurs matériaux semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO_2 , ZnO , WO_3 et Fe_2O_3 , pour l'élimination photocatalytique des polluants organiques dans l'eau et l'air [30-33].

Malheureusement, ces oxydes métalliques se caractérisent par (i) une large bande interdite, ce qui exige l'utilisation de rayonnement UV ($\lambda < 400$ nm) pour former de la paire électron-trou, (ii) une instabilité en milieu aqueux résultant à la photo-corrosion du photocatalyseur et (iii) un taux de recombinaison électron-trou très important.

La capacité d'un semi-conducteur à subir un transfert des trous et des électrons photo-induits vers des espèces superficielles (molécules adsorbées) est régie par les positions d'énergie de bande du semi-conducteur et le potentiel redox des adsorbats. Le niveau d'énergie au bas de la bande de conduction (BC) représente le potentiel de réduction des électrons tandis que celui au sommet de la bande de valence (BV) détermine la capacité d'oxydation du trou, ces valeurs étant une mesure de la capacité du système à favoriser les réductions et les oxydations, respectivement.

D'un point de vue thermodynamique, les couples adsorbés peuvent être réduits photocatalytiquement par les électrons de BC s'ils ont de potentiel redox plus positif que le potentiel de bande plate de BC, et peuvent être oxydés par des trous de la BV s'ils ont de potentiel redox plus négatif que la bande plate potentiel de BV [34]. Dans le cas de plusieurs semi-conducteurs, les positions des bandes interdites sont présentées dans la figure I.5.

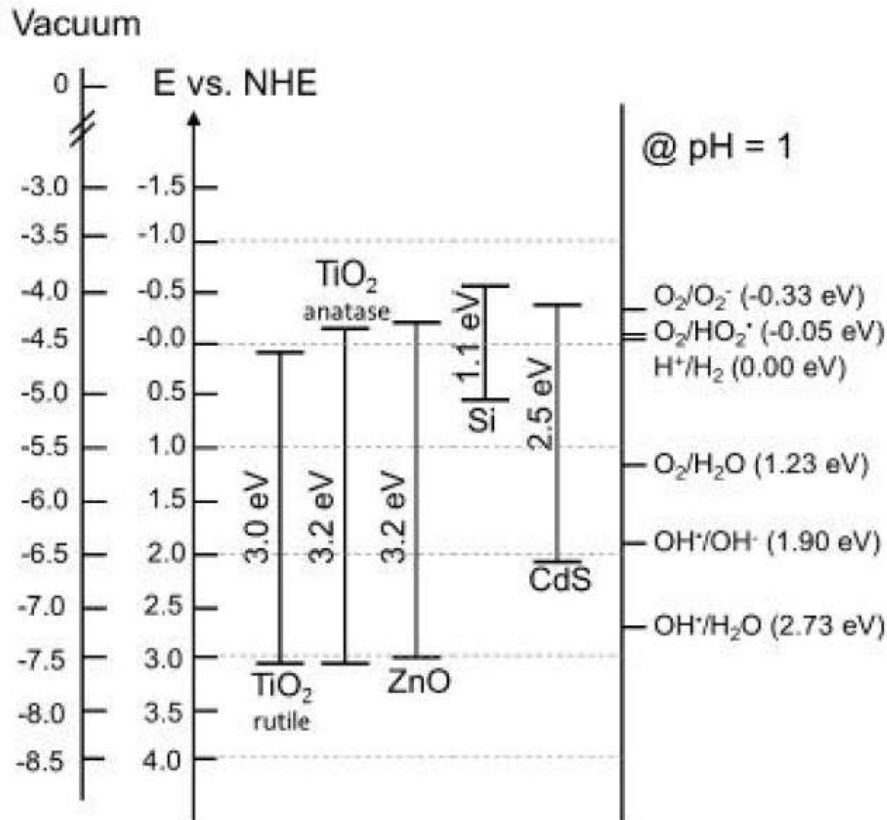


Figure I.5 Positions des bandes de valence et de conduction de quelques semiconducteurs à pH=1 sans illumination [35].

1.2.4 Catalyseur en suspension /Catalyseur support

En photocatalyse, la purification de l'eau ou des gaz peut être réalisée par un catalyseur en suspension ou bien supporté. Lorsque ce dernier est utilisé sous forme de poudre (en suspension), deux problèmes majeurs se posent : la séparation de la solution colloïdale et le recyclage du catalyseur [36]. En outre, la taille des nanoparticules dans ce cas et le coût induit par la séparation rendent le procédé onéreux à grande échelle. En fait, les dépenses occasionnées par la filtration du catalyseur ne peuvent pas être compensées par l'économie achevée par l'utilisation d'énergie solaire. Pour ces raisons, la synthèse du catalyseur sous forme de couches supportées présente une solution intéressante pour éviter l'étape délicate et coûteuse du recyclage et de la filtration [37-38].

1.3 Phosphate d'argent (Ag_3PO_4)

Dans ce qui suit, on va présenter quelques-unes des propriétés qui font du phosphate d'argent un matériau d'une grande importance tant par l'originalité de ces propriétés physiques que par les domaines d'exploitation dans lesquels il joue un rôle marquant.

1.3.1 Propriétés structurales d' Ag_3PO_4

1.3.1.1 Structure cristalline

La structure cristalline d' Ag_3PO_4 a été étudiée pour la première fois en 1925 par Wyckoff qui l'a établi comme ayant une structure cubique [39]. Sa structure de base est constituée de deux tétraèdres, le premier est PO_4 et le deuxième est AgO_4 . L'atome de phosphore (P) est entouré par quatre atomes d'oxygène, formant le tétraèdre de PO_4 . L'atome d'argent (Ag) est entouré par quatre atomes d'oxygène, formant le tétraèdre d' AgO_4 [40].

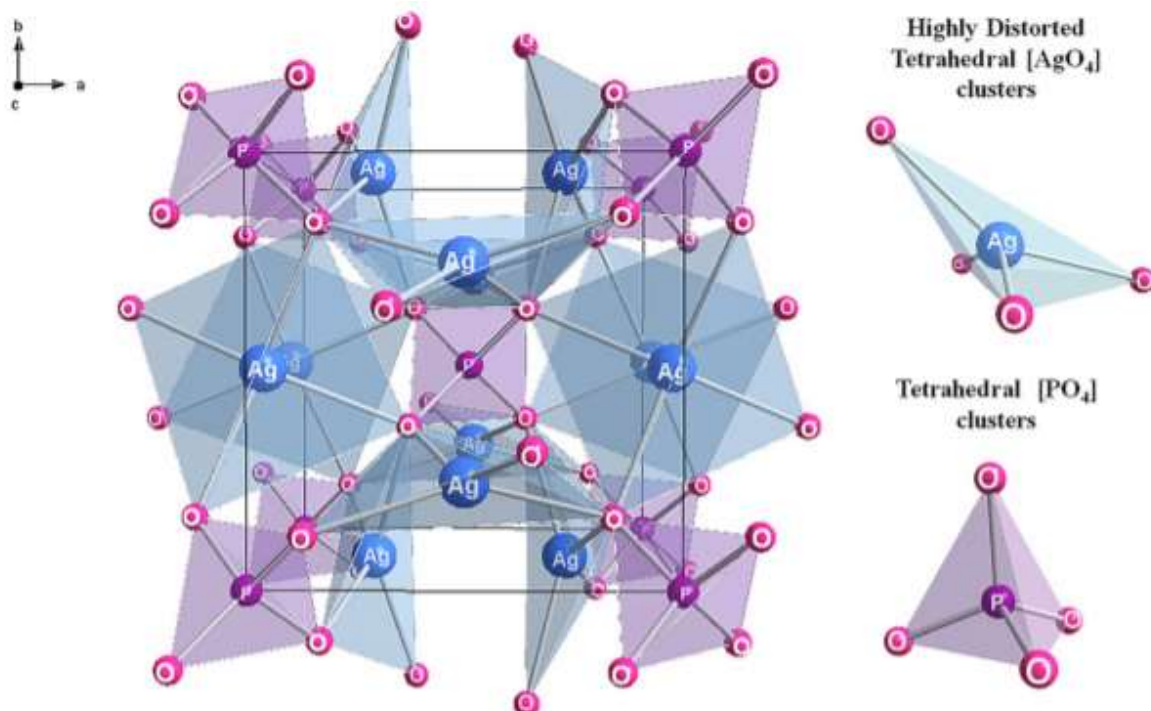


Figure I.6. Structure cristalline de Ag_3PO_4 [40]

Les positions des atomes sont les suivantes [41]:

Atome	Site Wychoff	X	Y	Z
Ag	6h	0.25	0	0.5
P	2a	0	0	0
O	8 ^e	0.16	0.16	0.16

Tableau I.1 Paramètres structuraux d'Ag₃PO₄

Structure cristalline		Cubique centrée
Groupe d'espace		P4-3n(N°.218)
Paramètre de maille	a=b=c	6.004 Å
	α, β, γ	90°
Distances		P-O 1.518 Å

1.3.1.2 Structure de bande électronique

La structure de bande est l'une des propriétés des semi-conducteurs les plus importants. Le calcul de la structure électronique d'Ag₃PO₄, effectué par la méthode *ab initio*, montre que le maximum de la bande de valence (BVM) est placé au point de symétrie M alors que le minimum de la bande de conduction (BCM) est localisé au point G dans la zone de Brillouin (Fig. I.7). Ceci suggère qu'Ag₃PO₄ est un semi-conducteur de gap indirect de 2,43 eV. Par ailleurs, la transition directe (bande interdite directe) est de l'ordre de 2,61 eV et se situe au point G.

Par rapport à la partie supérieure de la bande de valence (BV), le fond de la bande de conduction (BC) est dispersif, ce qui indique que les électrons photo-générés possèdent une plus petite masse effective et, par conséquent, la capacité de migration facile [42].

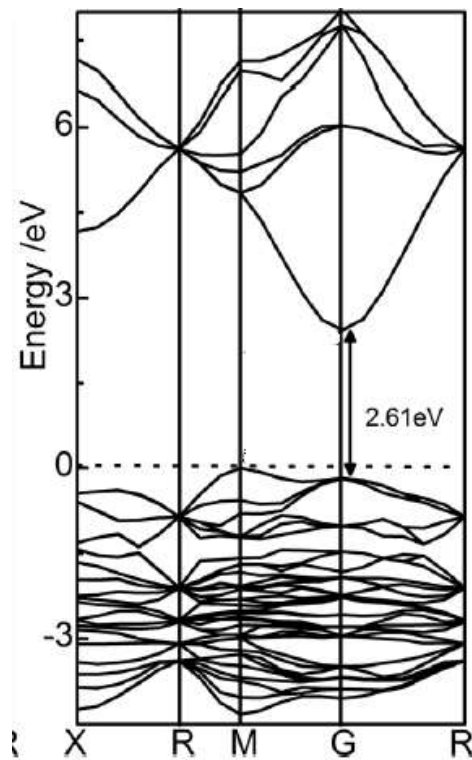


Figure I.7 Bande de structure d' Ag_3PO_4 calculée par GGA-PBE0.[42]

Afin de mieux clarifier la composition et la nature de la structure de bande électronique de Ag_3PO_4 , on fait appel à la densité d'états (DOS) totale (TDOS) et partielle (pDOS) pour les éléments Ag, P et O (calculées par le code CASTEP approche PBE0 [41]), comme montré sur la figure I.8:

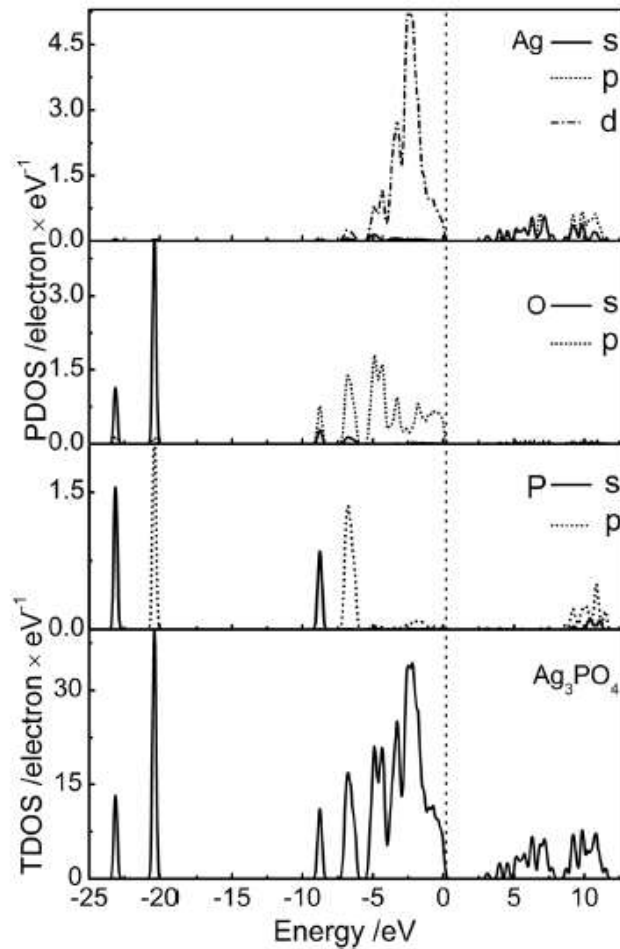


Figure I.8 DOS Total et partielle d'Ag₃PO₄ calculé par GGA-PBE0[42].

- **A la bande d'énergie environ [-23eV et -21eV]** : L'hybridation sp est survenue entre les états 3s et 3p de P, qui forme alors une liaison avec les états 2s et 2p d'O.
- **De -10eV à 0eV** : les bandes de valence sont principalement occupées par l'état 2p de l'O et l'état 4d d'Ag, et une petite quantité de 3p de P et 2s de O. La distribution des états 4d d'Ag est forte, et aucun phénomène de fractionnement n'est observé.
- **Près du niveau de Fermi**, la BVM est dérivée de O occupant les états 2p et d'Ag occupant les états 4d. La dispersion des états 2p d'O est plus large que celle des états 4d d'Ag, ce qui est bénéfique à la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.
- **Au-dessus du niveau de Fermi**, la bande de conduction minimale est dominée par les états 5s et 5p d'Ag.

1.3.2 Propriétés optiques

D'après La figure ci-dessous (fig.I.9), l'absorption optique d'Ag₃PO₄ est observée dans la région de la lumière visible (1.6 eV à 3.1 eV), ce qui est en accord avec l'expérimental. Donc Ag₃PO₄ est un photo-catalyseur qui répond à la lumière visible et sa largeur de bande optique interdite peut être déduite de la formule suivante [43]:

$$\alpha h\nu = C (h\nu - E_g)^{n/2} \quad (\text{Eq I.1})$$

Où α : le coefficient d'absorption,

$h\nu$: l'énergie du photon,

C : une constante de proportionnalité liée à la matière.

E_g : l'énergie de bande interdite du semi-conducteur.

La valeur de l'indice n détermine les caractéristiques de la transition que possède un semi-conducteur.

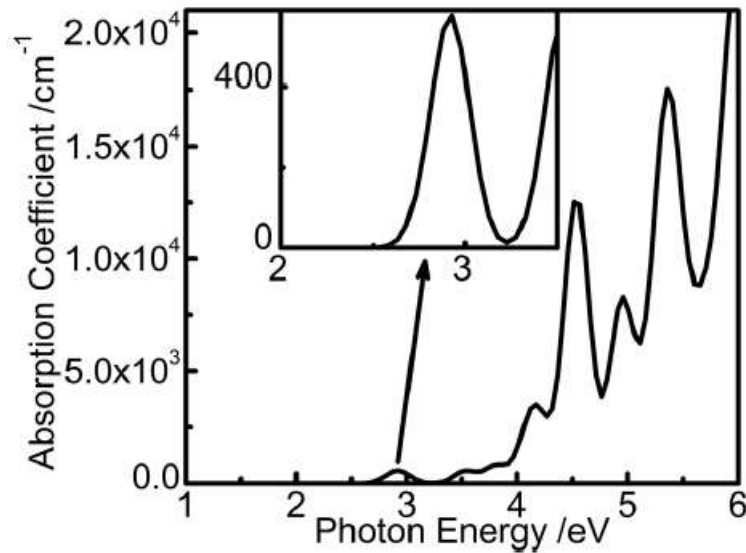


Figure I.9 Variation du coefficient α en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ pour Ag₃PO₄ [42]

L'étude du spectre d'absorption Ag₃PO₄ a révélé que l'écart de la bande optique indirecte est de 2,36 eV et une transition optique directe est de 2,43 eV. Alors Ag₃PO₄ est un semi-conducteur de bande de gap indirecte. [42]

Selon l'équation précédente :

$n=4 \rightarrow$ absorption optique indirecte et l'écart de la bande optique indirecte est de **2,51eV**

$n=1 \rightarrow$ absorption optique directe et l'écart de la bande optique directe est de **2,63eV**

Les valeurs de la bande optiques calculées en utilisant l'approche PBE0 à partir des spectres d'absorption sont proches des valeurs expérimentales.

L'écart optique calculé de bande indirecte (2.51 eV) est légèrement supérieur à la valeur 2,43 eV obtenue par des calculs de structure de bande. En raison de la participation des phonons, la probabilité d'électrons en transition indirecte entre le BVM et BCM est petite, c'est la principale raison de cette différence. En outre, les états 5s et 5p de la bande de conduction d'Ag sont hybridés ce qui fait que l'intensité d'absorption et l'énergie d'électrons dispersés diminuent.

1.3.3 Synthèse d'Ag₃PO₄

Pour un processus de photocatalyse, il y a quatre étapes principales : la génération des paires électron-trou, la séparation des paires électron-trou photogénérées, les réactions redox et la migration des paires électron-trou vers la surface. Cette dernière étape est influencée par la taille des particules, l'état de surface, la cristallinité, ...etc. Par exemple, une courte distance de transfert des porteurs de charge, est considérée un bénéfice pour les diminutions de la recombinaison. Par conséquent, le processus de synthèse de photocatalyseur sera hautement influencé par les facteurs suscités. Ces derniers temps, une variété de méthodes de synthèse a été proposée pour fabriquer un photocatalyseur à base d'Ag₃PO₄ [44-52]. Nous présentons quatre méthodes les plus fréquentées dans la littérature :

➤ Echange ionique

C'est la méthode la plus utilisée pour la fabrication d'Ag₃PO₄, elle consiste à un échange anionique ou cationique, entre les solutions des précurseurs tels que l'AgX et le YPO₄ (X et Y sont les ions ou le groupe ionique à l'exception de Ag⁺ et PO₄³⁻, respectivement), pour remplacer X⁻ ou Y³⁺ par PO₄³⁻ ou Ag⁺, formant ainsi des particules Ag₃PO₄.

Cette méthode est particulièrement adaptée à l'obtention d'une grande dispersion de la phase active (cristallisée). Son protocole expérimental est simple et son coût est faible. La synthèse

des échantillons Ag_3PO_4 est réalisée à température ambiante et sans équipement spécial. Yu et coll. [45] ont récemment synthétisé des microrods creux unidimensionnels d' Ag_3PO_4 avec des performances photocatalytiques extrêmement élevées et une auto-stabilité par la méthode d'échange d'anions.

➤ **La méthode de précipitation**

C'est une méthode est également largement utilisée pour préparer des photocatalyseurs à un seul composant ou mixtes [58-61]. Il s'agit d'un processus dans lequel une phase solide est formée à partir d'une solution lorsque la concentration du composé dépasse sa solubilité. La formation du précipité se produit principalement par addition d'un précipitant, variation de pH, changement de température ou évaporation du solvant. Yingpu Bi et al. [49] ont montré que les micro-cubes d' Ag_3PO_4 préparés par la méthode de précipitation, ont dégradé complètement le colorant bleue méthylène pendant 3min.

En comparaison avec la méthode d'échange d'ions, Keisuke et coll. [44] ont démontré que les échantillons préparés via la méthode de précipitation ont une capacité de photo-oxydation plus importante dans la dégradation de l'acide humique. De plus, la surface spécifique de l' Ag_3PO_4 synthétisé par la méthode de précipitation ($8,7 \text{ m}^2/\text{g}$) est près de 7 fois plus grande. Il a été aussi rapporté que les échantillons d' Ag_3PO_4 préparés par la méthode de précipitation présentent le taux d'élimination du DCO 95%, au cours de la dégradation de l'acide humique sous d'irradiation à la lumière visible ($\lambda = 451 \text{ nm}$).

➤ **La méthode hydrothermale**

La synthèse hydrothermale est une technique pour préparer des photocatalyseurs à partir de solutions aqueuses à haute température à des pressions de vapeur élevées. Lors de ce processus, la température peut varier de 100°C à 800°C et la pression de quelques bars à 2,5 kbar [62].

Wang et coll. [46] ont utilisé la méthode hydrothermale pour la première fois dans la préparation d'un Ag_3PO_4 hautement uniforme avec une morphologie de tétrapode en 2012. Cette méthode se base sur la réaction chimique entre les réactifs suivant des conditions particulières de température et de pression [53-55]. En raison de ces conditions spécifiques, cette méthode pourrait remplacer la réaction en phase solide, qui est difficile à mettre en œuvre. En effet, avec un bon contrôle des paramètres de synthèse y compris la température hydrothermale et

l'intensité de la pression, on peut obtenir des produits Ag_3PO_4 avec peu de défauts, une cristallinité supérieure, une morphologie régulière, une grande pureté, aussi, la taille est facilement contrôlable [46, 52, 56, 57].

➤ **La méthode colloïdale :**

La méthode colloïdale est réalisée dans un milieu réactionnel moins concentré que la méthode de précipitation. En outre, l'agrégation limitée par la réaction a joué un rôle dominant, et le phénomène de répulsion de cluster-cluster pourrait être conquis par un processus d'activation thermique. Khan et al. [47] ont synthétisé Ag_3PO_4 hautement actif par la méthode colloïdale. Selon leurs résultats, l'échantillon préparé était uniformément de type sphérique et de distribution homogène par rapport aux échantillons fabriqués par la méthode de précipitation.

1.3.4 Dopage d' Ag_3PO_4

L'insertion d'hétéroatomes dans le réseau du matériau est l'un des excellents moyens d'ajustement des performances photocatalytiques des semi-conducteurs [63-66]. Contrairement à la modification de surface, le dopage est une méthode physique ou chimique, qui introduit des ions dans le réseau interne du matériau hôte, ce qui conduit à :

- Former des défauts (agissant comme des centres de capture pour inhiber la recombinaison des paires d'électrons / trous photogénérés)
- Former de nombreux OH^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet -}$ sur la surface du semi-conducteur pour stimuler l'activité.
- Influencer l'état cinétique des porteurs de charge photo-induits (provoquant une expansion linéaire de la transition des porteurs de charge, et prolonger la durée de vie des charges photo-induites).
- Étendre le spectre d'absorption au spectre visible en réduisant la bande interdite.

D'autre part, le dopage ne joue pas toujours avantageux dans l'ingénierie des bandes d'énergie. Les dopants peuvent comporter comme des centres de recombinaison des porteurs lorsque la concentration de dopants dépasse la valeur optimale, ce qui engendre une diminution de la qualité photo-catalytique. Le dopage pourrait également détruire la symétrie locale du réseau, aussi, une formation de niveaux de défauts profonds peut voir lieu dans le cas de l'inadéquation chimique entre le dopant et l'hôte [67].

Tableau I-2. Différents ions utilisés pour le dopage d'AgPO₄.

Type du dopant	Dopants	Bénéfice	Référence
Cation	Ni ²⁺	Faciliter l'utilisation des photons ainsi que l'efficacité de séparation (plus de détails) des porteurs de charge photo-induits.	[68]
	Cu ²⁺	Création des défauts qui influencent l'ordre structurel, stabilisent la structure cubique et empêchent la réduction d'Ag ⁺ en agissant comme des centres de recombinaison pour piéger les électrons photo-générés	[69]
	Bi ³⁺	Diminution de l'énergie de la bande interdite. Suppression la formation de défauts OH en excès.	[70]
	Ba ²⁺	Augmenter considérablement la quantité de défauts d'oxygène, ce qui pourrait inhiber la recombinaison des porteurs de charge photo-induits.	[71]
	Mo ²⁺	Création une quantité appropriée de défauts, qui pourraient servir de pièges pour retarder la recombinaison des porteurs de charge, et former des états intermédiaires dans la bande interdite pour abaisser E _g .	[72]
	La	Augmenter de la porosité, des défauts de surface et de la surface spécifique.	[73]
	Lanthanides (Dy ³⁺ , Er ³⁺ , Gd ³⁺)	Formation des défauts cristallins, ce qui pourrait améliorer l'émission des longueurs d'onde visibles et inhiber la	[74-75]

		recombinaison des paires électron-trou photo-générées.	
Anion	F ⁻	Amélioration du potentiel de réduction des électrons et des trous photo-générés.	[76]
	SO ₄ ²⁻	Création des états d'impureté répartis dans la région de la bande de valence, et aucun état d'impureté n'apparaissait dans la bande interdite.	[77]
	CO ₃ ²⁻	Introduction des niveaux d'impuretés qui pourraient réduire la bande interdite d'Ag ₃ PO ₄ et améliorer son activité photocatalytique.	[78]

1.4 Performance photocatalytique d'Ag₃PO₄

En général, le choix d'un semi-conducteur pour des applications en photocatalyse est en premier lieu dicté par l'énergie de bande interdite (E_g) et par les positions des bandes de valence et de conduction qui conditionnent les réactions d'oxydoréduction. En ce qui concerne le phosphate d'argent (Ag₃PO₄), il s'agit d'un photo-catalyseur prometteur entraîné par la lumière visible ; sa morphologie et sa structure peuvent être contrôlées par diverses méthodes de synthèse pour lesquelles il devient le nouveau photo-catalyseur le plus étudié.

La structure cristalline d'Ag₃PO₄ est cubique centrée composée de plusieurs cellules unitaires tétraédriques régulières PO₄ isolées. Le potentiel VBM d'Ag₃PO₄ est de 2,67 V, il est beaucoup plus bas que le potentiel O₂/H₂O (+1,23V vs NHE), ce qui indique qu'il a une capacité d'oxydation extraordinaire (figure I.10). En raison de la position de la bande de conduction de Ag₃PO₄ (+0,45V vs NHE, pH= 0), les électrons photogénérés seraient plus susceptibles de réagir avec l'oxygène pour produire H₂O₂ ($2e^- + 2H^+ + O_2 \rightarrow H_2O_2$) au lieu de produire $\cdot O_2$ - ou $\cdot HO_2$ - espèces actives de l'oxygène. D'autre part, les trous photogénérés participent directement à la réaction d'oxydation (polluant + $h^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$ + autres produits ; $2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$) malgré que la bande de valence de Ag₃PO₄ soit suffisamment positive pour réagir avec H₂O pour produire $\cdot OH$. L'oxydation directe des trous dépasse l'oxydation traditionnelle des radicaux libres. Selon Fu et al. [79], bien que le potentiel des trous générés

par Bi_2WO_6 soit insuffisant pour former des radicaux $\cdot\text{OH}$, Bi_2WO_6 est toujours capable de décolorer le 4-chlorophénol, d'oxyder CHCl_3 et CH_3CHO [80], ou de diviser l'eau pour le dégagement d'oxygène [81]. Ag_3PO_4 a une forte capacité d'oxydation et une stabilité thermique élevée. Par exemple, Teng et al. [82] ont annoncé que Rh B pourrait être complètement dégradé par les polypodes Ag_3PO_4 après 36 h sous une faible irradiation naturelle à la lumière intérieure, alors que seulement 18% pour le TiO_2 dopé N après 120 h dans les mêmes conditions. Zhang et coll. [83] ont déclaré que Ag_3PO_4 pouvait garder une bonne structure et une stabilité thermique en dessous de $540\text{ }^\circ\text{C}$, et que les échantillons Ag_3PO_4 avec un processus de recuit (100 et $400\text{ }^\circ\text{C}$) montrent une meilleure activité photo-catalytique à Rh B que celle des échantillons Ag_3PO_4 sans frittage. La structure d' Ag_3PO_4 reste encore même après frittage à $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 90 min, et seules quelques fines nanoparticules Ag ont été détectées après 120 min.

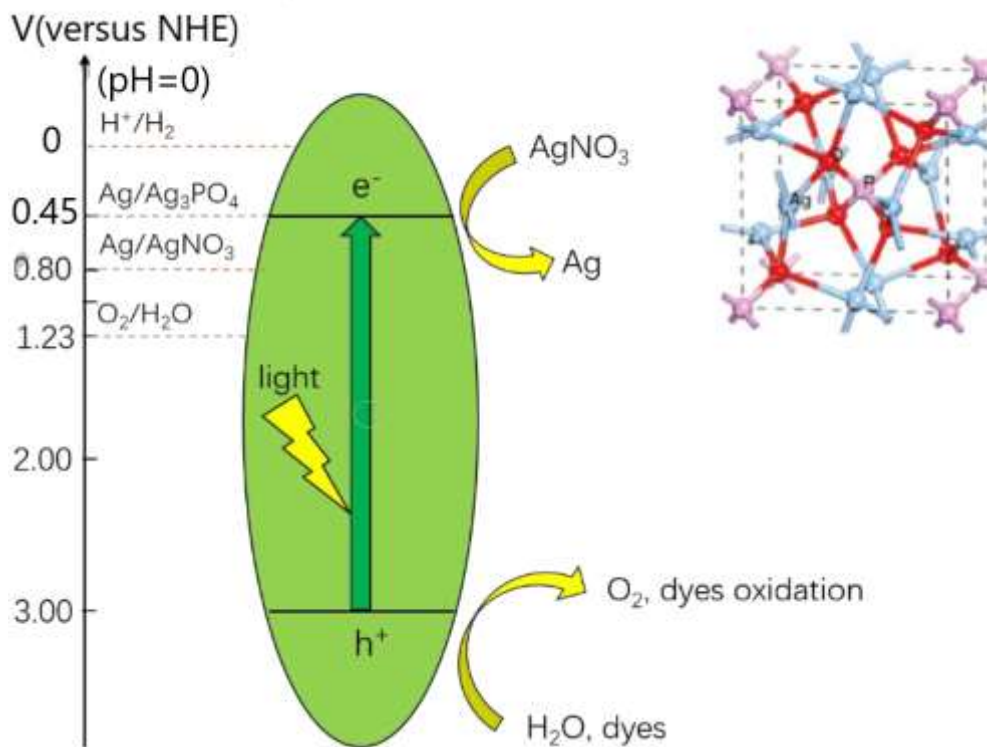


Figure 1.10 Schéma de la production d'oxygène photocatalytique dans le système de réaction [84]

De nombreux chercheurs ont démontré que l' Ag_3PO_4 présentait une capacité photocatalytique extrêmement élevée à la fois dans la production d'oxygène par division de l'eau et la photodégradation du contaminant organique. Pour comprendre pourquoi Ag_3PO_4 montre une

performance photo-catalytique exceptionnelle, nous avons brièvement résumé les articles disponibles et attribué les activités photo-catalytiques surperformées d' Ag_3PO_4 aux raisons suivantes :

- ❖ Premièrement, la constitution et la distribution du minimum de bande de conduction (CBM) d' Ag_3PO_4 sont utiles au transfert d'électrons [85]. La formation d'une unité tétraédrique rigide de PO_4 fait que le CBM est principalement constitué d'états Ag s dans Ag_3PO_4 ainsi que d'un état d entièrement occupé dans le maximum de bande de valence (VBM). Le CBM d' Ag_3PO_4 est bien dispersé sans le soi-disant «contaminant» des états d, ce qui diminue la masse effective d'électrons d' Ag_3PO_4 , et favorise son transfert . En outre, Ag_3PO_4 a une distribution très isotrope de CBM, ce qui fait que les chances de rencontrer des trous photoinduits diminuent par rapport aux semi-conducteurs à distribution anisotrope.
- ❖ Deuxièmement, l'effet inductif de PO_4^{3-} est favorable à la séparation des paires électron-trou [86]. Le chevauchement des grands nuages d'électrons des ions PO_4^{3-} le rend plus susceptible de dessiner des trous et de rejeter des électrons, ce qui réduit la recombinaison des porteurs de charge photogénérés et améliore l'activité photocatalytique.
- ❖ Troisièmement, les défauts natifs tels que les lacunes en Ag sont favorables à l'activité photocatalytique [86]. Les lacunes en Ag sont inévitablement dues à la photocorrosion de Ag_3PO_4 . Il se comporte comme un accepteur peu profond (puisque l'électron externe des atomes d'Ag est plus facile à s'échapper que celui de P) et a une concentration élevée en Ag_3PO_4 . En agissant comme des pièges de capture pour les trous photogénérés, il peut inhiber la recombinaison des porteurs de charge, favorisant ainsi la capacité photocatalytique d' Ag_3PO_4 . En bref, l'excellent photocatalytique d' Ag_3PO_4 pourrait être attribué à l'efficacité de séparation des paires de trous d'électrons photogénérés.

En outre, il pourrait y avoir d'autres raisons à la superbe capacité photocatalytique d' Ag_3PO_4 qui n'ont pas encore été identifiées, et des travaux supplémentaires doivent être menés à l'avenir.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté, dans un premier temps, les principes généraux de la photo-catalyse, qui apparaît comme une méthode prometteuse et bien adaptée à la purification de l'eau et à l'élimination d'une grande gamme de molécules organiques car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Dans un second temps, une étude bibliographique générale sur le phosphate d'argent (Ag_3PO_4) nous permis d'une part de donner, une présentation de ses propriétés structurales et optiques ainsi que les différentes méthodes de fabrication de ce matériau, afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ce matériau dans le domaine du photo-catalyse. Et d'autre part de montrer l'intérêt de doper l' Ag_3PO_4 par différents éléments. Finalement, un bref aperçu sur les performances catalytique qui caractérisent le photo-catalyseur Ag_3PO_4 .

Nous allons aborder dans le chapitre suivant les techniques d'élaborations et les méthodes de caractérisations des échantillons Ag_3PO_4 .

Chapitre II :
Méthodes d'élaboration Et
Techniques de Caractérisation

II.1 Introduction

L'obtention de matériaux ayant des particules de taille et de forme bien contrôlées, est un prérequis nécessaire aux applications photo-catalytiques. Pour cette raison, il est très important de développer des méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation de plus en plus fiables et simples dans leurs mises en œuvre.

Dans ce chapitre, après un bref historique sur les méthodes de synthèse des nanoparticules, nous décrirons en particulier la voie sol-gel utilisée comme méthode de synthèse chimique. Nous donnerons également une description qualitative sur les couches minces et les différentes techniques de dépôt. Nous présenterons ensuite le protocole de synthèse des particules et les procédés de dépôt des films minces utilisés, à savoir : le sol gel par centrifugation (spin-coating), le dépôt par bain chimique (CBD) et le dépôt par SILAR. La dernière partie abordera les différentes techniques investiguées pour la caractérisation des échantillons élaborés. En outre, le schéma théorique et le principe des méthodes de calcul utilisées au cours de cette thèse seront présentés ; il s'agit des fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

II.2 Méthodes d'élaborations

II.2.1 Méthodes de synthèse des nanoparticules

Deux approches pour l'élaboration de nanomatériaux peuvent être distinguées :

- Par l'approche ascendante (bottom-up), les nanoparticules sont construites atome par atome ou molécule par molécule. Plusieurs stratégies sont possibles pour faire de tels matériaux : la synthèse chimique, l'auto-assemblage et l'assemblage par positionnement individuel en sont les principales. La synthèse chimique est bien connue et permet la production de nanoparticules en très grandes quantités alors que l'assemblage par positionnement individuel des atomes requiert des méthodologies de microscopie très peu productives. L'auto-assemblage réfère aux techniques de production dans lesquelles les atomes ou les molécules s'organisent elles-mêmes pour former une structure ordonnée à l'échelle nanométrique. La formation de cristaux à partir d'une solution sursaturée est un exemple d'auto-assemblage où une production de masse est envisageable.

Dans l'approche descendante (top-down), une grande structure est graduellement sous-dimensionnée jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. La gravure à l'eau forte,

l'ingénierie de précision, la lithographie et le broyage sont des approches courantes. Plusieurs de ces techniques sont couramment utilisées dans l'industrie électronique où les conditions de production et de santé et sécurité du travail sont normalement bien contrôlées.

Quatre principales approches sont actuellement considérées pour la production à grande échelle de nanoparticules et sont basées sur les différents mécanismes qui sont responsables de leur formation :

- Les procédés par condensation en phase gazeuse, qui regroupent la pyrolyse à la flamme, l'évaporation à haute température et la synthèse dans un plasma, impliquent des phénomènes de nucléation et d'évaporation (approche ascendante).
- La synthèse par évaporation puis déposition de vapeurs (approche ascendante).
- Les procédés mécaniques par attrition (approche descendante).
- Le procédé sol-gel dont le principe est détaillé ci-après, est celle que nous avons utilisée pour la synthèse des particules d'Ag₃PO₄.

II.2.2 La méthode Sol-gel

II.2.2.1 Historique

La première polymérisation sol-gel a été décrite par le chimiste français J. J. Ebelmen vers la moitié du XIX^{ème} siècle (lors d'une séance à l'Académie des Sciences à Paris le 18 août 1845) qui a posé comme observations « *Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide et transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide* »[87].

Ce procédé était né mais il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la société allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939. La première conférence internationale sur les verres et céramiques vitreuses a été organisée en 1981 par les professeurs Gottardi, Scholze et Zarzycki.

Ce procédé a été employé pour produire de vastes gammes de compositions (des oxydes la plupart du temps) sous diverses formes : poudres, fibres, enduits, couches minces, monolithes, et membranes poreuses. Des matériaux hybrides organiques/inorganiques, où un gel

(habituellement de silice) est mélangé avec des polymères ou des colorants organiques, peuvent également être synthétisés pour conférer des propriétés très spécifiques au matériau.

Une propriété attrayante du procédé sol-gel réside donc dans la possibilité de produire les compositions ne pouvant pas être créées avec des méthodes conventionnelles. Un autre avantage est que l'homogénéité de la solution est maintenue dans le produit final, souvent à l'échelle moléculaire ou nanométrique, conférant au produit des propriétés spécifiques.

En termes d'applications, les produits obtenus par sol-gel sont nombreux. Les applications les plus développées sont les revêtements et les films, utilisés dans les domaines de l'électronique, l'optique, la cosmétique ou le médical. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, des composés pouvant être des capacités, des détecteurs Infra Rouge dans l'électronique ; des guides d'ondes ou des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique. Des revêtements anti-reflet sont utilisés dans l'automobile ou le bâtiment. L'utilisation de revêtements décoratifs et protecteurs ont ainsi été développés, entre autres, pour le verre et le métal. Des poudres composites ont été brevetées pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou des applications biomédicales (dentaires). Les applications en cosmétique sont focalisées sur les crèmes solaires et lotions qui incorporent des absorbants UV.

II.2.2.2 Définitions

Avant d'aborder la chimie du procédé sol gel, il convient de définir les principaux termes employés :

Un *sol* est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) au sein d'un liquide [88]. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Un *gel* est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit *colloïdal*. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé *polymérique*.

Un *précipité* est le résultat de la formation d'agglomérats séparés et denses, dans des conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un liquide [89].

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ».

Il existe deux voies de synthèse sol-gel [90] qui sont :

- ✚ **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- ✚ **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alkoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

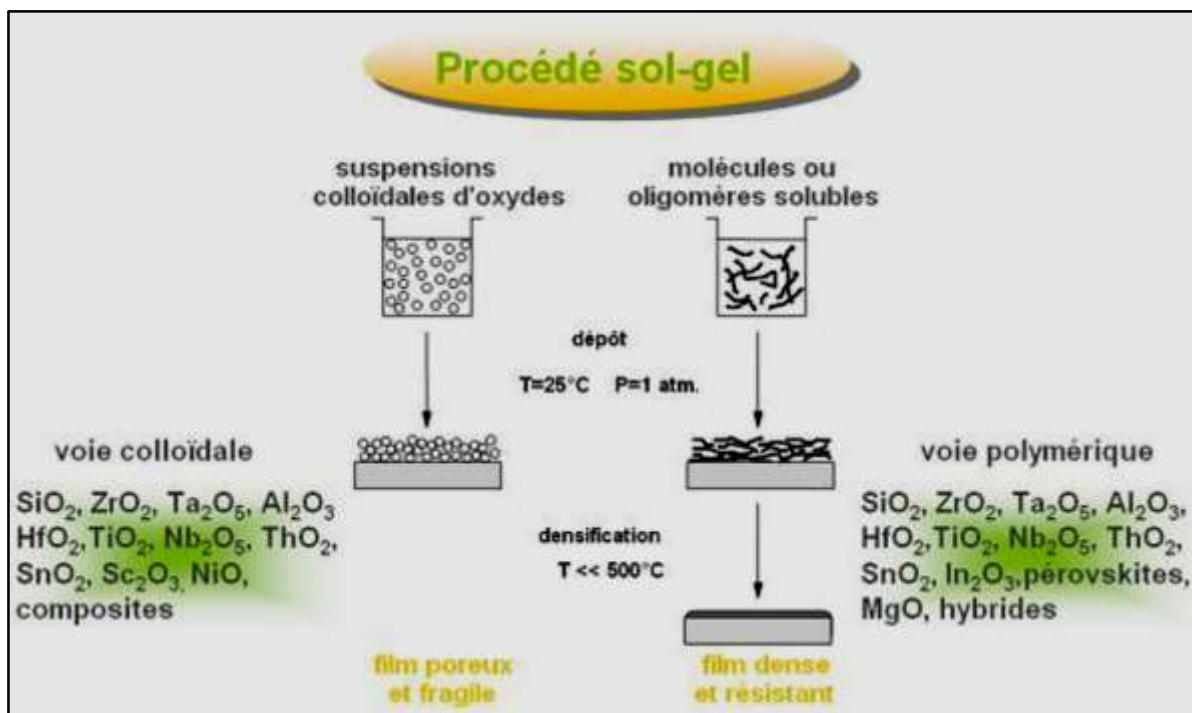


Figure II.1. Schéma présente les deux voies de procédé Sol-Gel [90]

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxyde et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M [90].

11.2.2.3 Mécanismes réactionnels

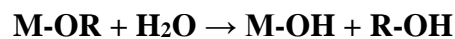
Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes:

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

L'hydrolyse

Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool.

L'hydrolyse des groupes OR s'effectue par un processus réactionnel équilibré, en condition neutre. Cette réaction peut s'écrire de la façon suivante :

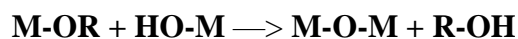


La condensation

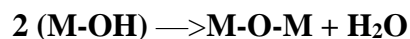
Les réactions de condensation font suite à l'hydrolyse partielle de l'alcoxyde métallique et conduisent à la formation des liaisons M-O-M du réseau final de l'oxyde.

Trois réactions de condensation peuvent avoir lieu [91-92]:

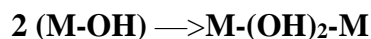
- **L'alcoxolation** : Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé (hydroxyalcoxyde), selon l'équation suivante :



- **L'oxolation** : Dans ce cas, la réaction a lieu entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés et mène à la libération d'une molécule d'eau :



- **L'olation** (avec formation de ponts hydroxo)



11.2.2.4 Transition Sol Gel

On appelle transition sol-gel le changement d'état d'un système qui passe d'une phase unique, le *sol*, à une biphasse *sol-gel*. Généralement, Dans l'un ou l'autre cas, les matériaux sont

référés à un "Aquacole" ou "aquagel" lorsque l'eau est utilisée comme solvant, et un "alcool" ou "alcoogel" lorsqu'un alcool est utilisé

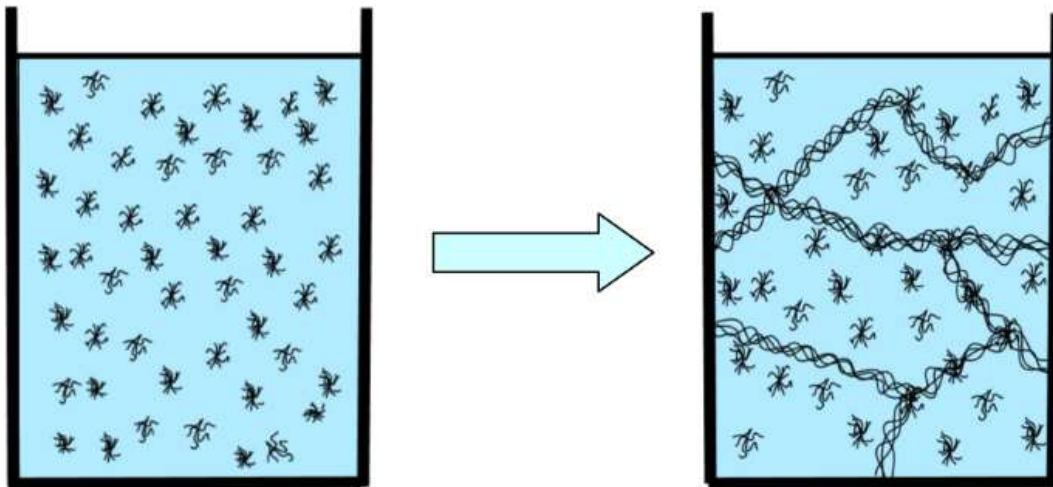


Figure II.2. Schématisation de la transition sol-gel [173]

II.2.2.5 Avantages et limites du procédé sol-gel

Avantages :

- ★ Contrôle efficace de la stœchiométrie,
- ★ Incorporation facile des dopants,
- ★ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur,
- ★ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques,
- ★ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération,
- ★ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

Limites :

- ★ Coût des précurseurs alkoxides élevé,
- ★ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

II.2.3 Techniques de dépôts des couches minces

On appelle couche mince un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions, peut varier de quelques couches d'atomes à une dizaine de micromètres. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie.

De manière générale, les couches minces sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électrodépôt par synthèse électrochimique [93], la voie sol-gel [94]. Par voie vapeur [95], on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD ».

La figure II.3 résume les différentes méthodes d'élaboration des couches minces.

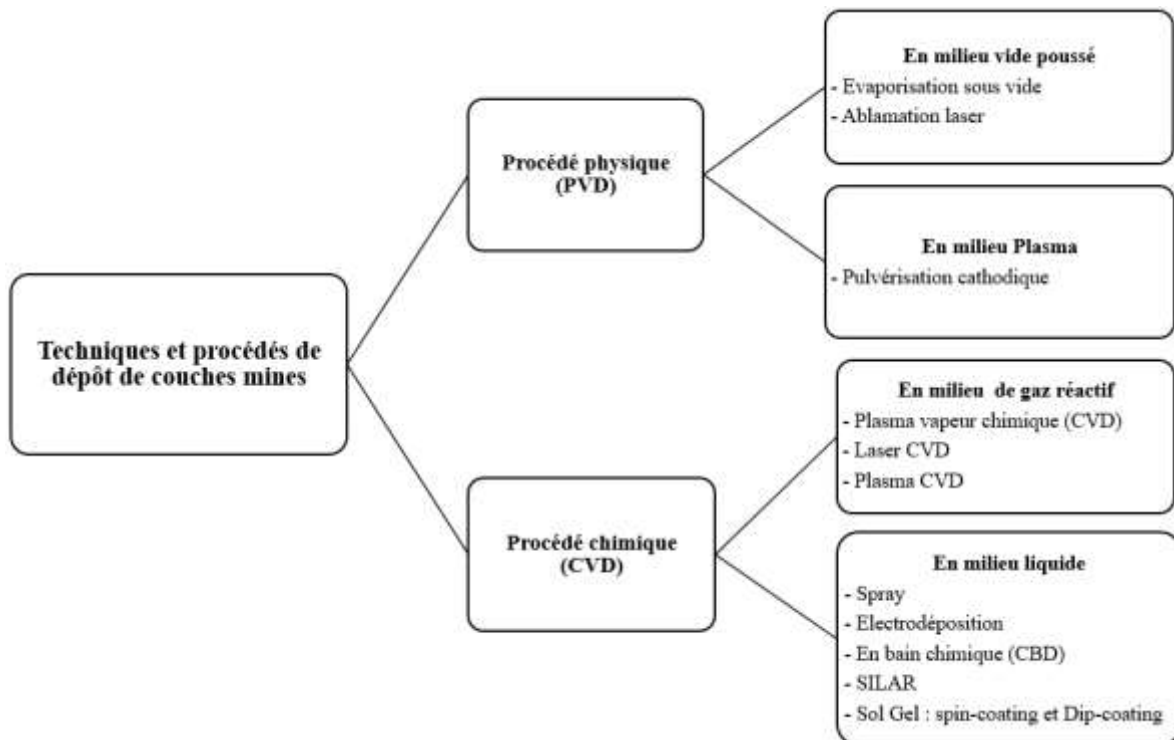


Figure II. 3 Techniques et procédés générales de dépôt de couches minces [96].

L'étude présentée dans notre travail porte essentiellement sur la préparation et l'optimisation des conditions opératoires permettant d'obtenir Ag_3PO_4 sous formes de couches minces. Les techniques adoptées sont : spin-coating, bain chimique (CBD) et SILAR.

II.3 Procédure expérimentale

II.3.1 Synthèse des particules d' Ag_3PO_4

L'élaboration de la poudre d' Ag_3PO_4 a été effectuée par la mise en solution séparée de deux précurseurs utilisés dans un solvant approprié à température ambiante. Après le mélange des deux solutions sous agitation magnétique, le processus d'échange d'ion prend lieu selon cette réaction :



On observe donc le début de la germination, puis la croissance des particules du phosphate d'argent.

La figure ci-dessous résume les étapes de la synthèse du phosphate d'argent Ag_3PO_4 :

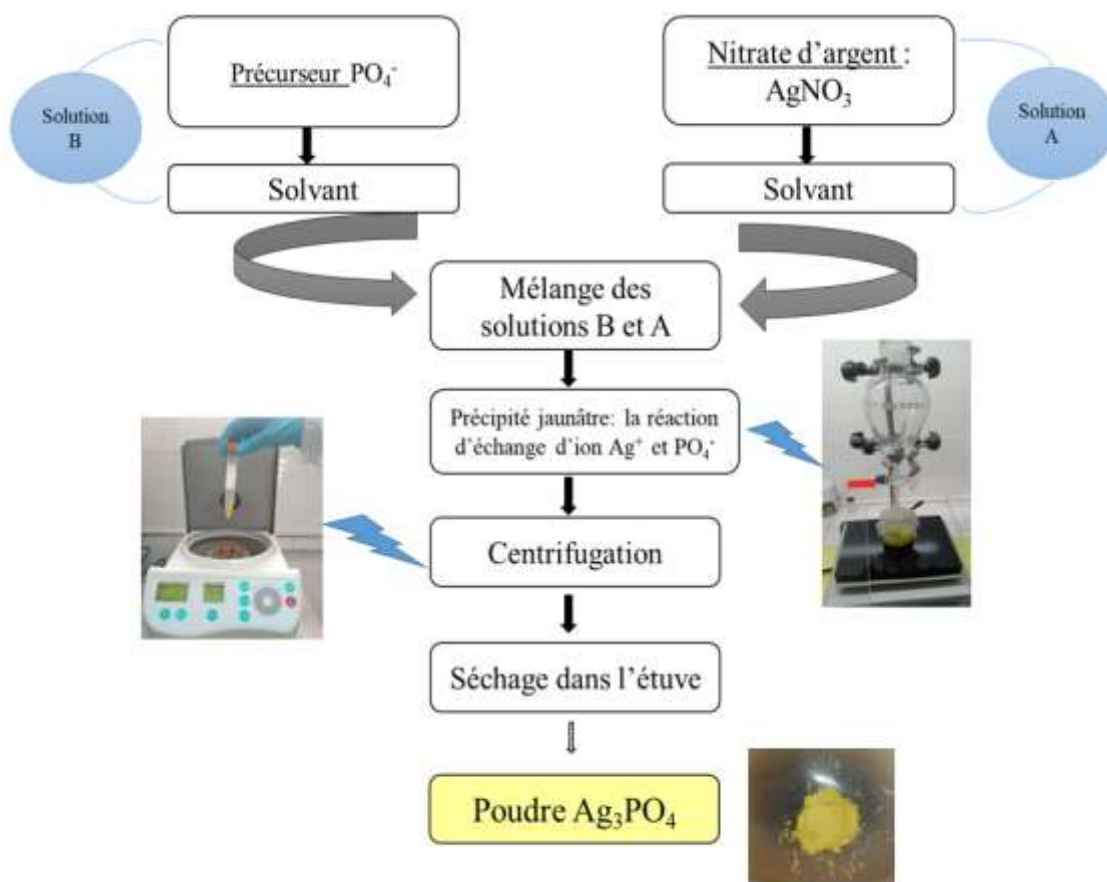


Figure II.4. Les étapes de synthèse du phosphate d'argent.

L'ensemble des réactifs utilisés lors des élaborations est présenté dans le tableau II.1.

Tableau II-1. Différents réactifs utilisés pour l'élaboration d'Ag₃PO₄

Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Utilisation
Nitrate d'argent	AgNO ₃	169.87	99	Précurseur
Phosphate de sodium dihydrate	Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O	177.99	99	Précurseur
Phosphate de monoammonium	NH ₄ H ₂ PO ₄	155.03	≥ 98	Précurseur
Phosphate de diammonium	(NH ₄) ₂ HPO ₄	132.06	≥ 98	Précurseur
MonoEthanolAmine (MEA)	H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	61.08	99.5	Complexant
Oleylamine (OLA)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ CH ₂ NH ₂	267.49	99.5	Complexant
Nitrate de cuivre (II)	Cu(NO ₃) ₂	187.56	99.9	Dopant
Zinc Nitrate hexahydratante	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	297.46	98	Dopant
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	C ₂ H ₆ OS	78.14	≥ 99.8	Co-solvant
N,N-Diméthylformamide (DMF)	C ₃ H ₇ NO	73.09	≥ 99.9	Co-solvant
Urée	CH ₄ N ₂ O	60.05	99	Réducteur

Citrate de trisodium	$C_6H_5Na_3O_7$	258.07	≥ 99	Réducteur
----------------------	-----------------	--------	-----------	-----------



Laboratoire de synthèse (LaMCScI)

II.3.2 Elaboration des couches minces d'Ag₃PO₄

II.3.2.1 Nettoyage des substrats

Le dépôt des couches minces d'Ag₃PO₄ a été effectué sur des substrats en verre. Ces derniers ont subi un nettoyage profond afin d'éliminer toute trace de graisse ou de poussière. Ces conditions sont essentielles à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante). En effet, le procédé adopté pour le nettoyage des substrats est basé sur les étapes suivantes :

- Dégraissage par le détergent dissous dans l'eau, ensuite rinçage à l'eau distillée.
- Lavage dans un bain d'acétone à l'aide d'ultrasons.
- Lavage dans un bain d'isopropanol à l'aide d'ultrasons.
- Rinçage dans un bain à l'eau distillée à l'aide d'ultrasons.

- Séchage sous une température de 100°C avant d'être stockés soigneusement dans une étuve.

II.3.2.2 Préparation des couches minces par Spin-Coating

La mise en œuvre de la méthode de la préparation se fait en trois étapes, à savoir (i) préparation d'Ag₃PO₄, (ii) ajustement du pH du mélange et (iii) dépôt des couches.

i- Préparation d'Ag₃PO₄

Pour synthétiser l'Ag₃PO₄, on prépare séparément deux solutions homogènes :

Solution A : une concentration de nitrate d'Argent (AgNO₃) est dissoute dans l'eau distillée sous agitation magnétique.

Solution B : Après la mise en solution totale du précurseur AgNO₃ à température ambiante, on prépare le phosphate de sodium dihydraté: Na₂HPO₄, 2H₂O aux mêmes conditions de préparation de la solution A.

Ensuite, on ajoute la solution B dans la solution A goutte par goutte sous agitation et à température ambiante. Cet ajout amorce la précipitation du phosphate d'argent (Ag₃PO₄) selon la réaction :



ii- Ajustement du pH du mélange

Afin d'obtenir une solution d'Ag₃PO₄ homogène et sans précipitation, nous avons choisi à ajuster le pH du mélange Ag₃PO₄ par l'Ammoniaque dilué (NH₃). Ce dernier a été ajouté goutte à goutte afin de maintenir le pH à une valeur où notre solution d'Ag₃PO₄ devient transparente (Figure II.5).

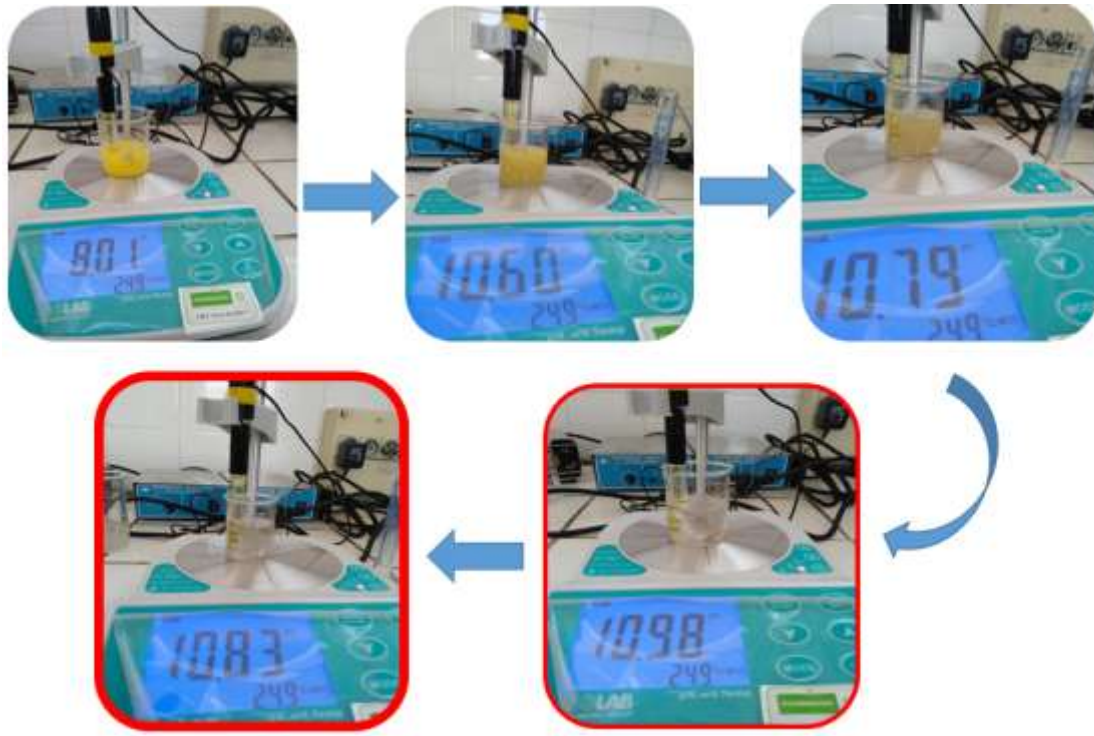


Figure II.5. Schéma représentatif du mode d'ajustement du pH de la solution Ag_3PO_4 .

iii- Dépôt des couches

Après la préparation des substrats et des solutions, vient l'étape de dépôt des couches minces. Pour synthétiser ces couches, 40 μ L de la solution Ag_3PO_4 est prélevé et étalé sur le substrat en verre par le processus de spin-coating à une vitesse de rotation de 3000 tr/min pendant 30s (figure II.6).

L'étape de dépôt est immédiatement suivie de deux autres processus thermiques : le séchage et le recuit. Ils sont nécessaires à l'obtention des films de bonne qualité.

a. Séchage des couches minces

Une fois déposées, les couches minces ont subi un séchage à 200°C pendant 15min, c'est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores [97].

b. Recuit des couches minces

Pour améliorer la cristallinité et la densification, les films synthétisés ont subi un recuit thermique, cette étape permet également d'évaporer complètement les traces des solvants résiduels.

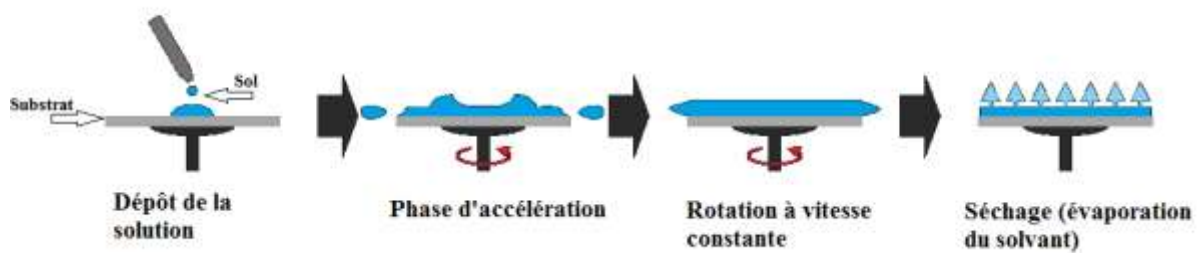


Figure II.6. Les quatre étapes du dépôt par spin coating [98]

II.3.2.3 Préparation des couches minces par CBD

Dans cette étude, la technique de dépôt dans un bain chimique (CBD : Chemical Bath Deposition) a été choisie pour préparer les couches minces Ag_3PO_4 . Le choix de la technique CBD repose sur sa capacité à recouvrir de grandes surfaces et des substrats de géométries (formes) différentes de façon reproductible et à faible coût, permettant d'envisager cette technique d'un point de vue industrielle [99]. La figure II.7 présente une image du montage de la technique CBD.



Figure II.7 Montage de la technique CBD.

Au cours de notre préparation, nous avons utilisé deux types de solutions sources :

Nitrate d'Argent (AgNO_3) comme source d'Argent et le phosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme source du phosphore ; les solutions utilisées ont une grande pureté chimique.

La figure ci-dessous (Figures II.8) représente schématiquement les étapes suivies pour la préparation de nos films par la technique CBD.

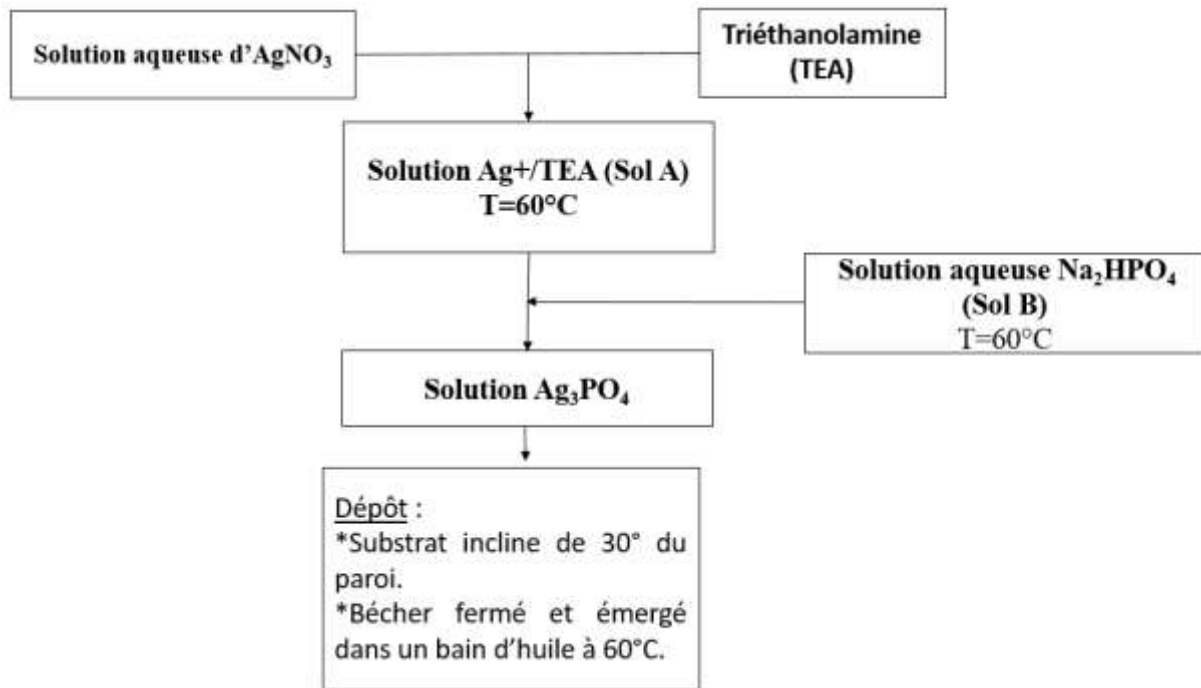


Figure II.8. Schéma représentatif du mode de fabrication de nos couches minces par la technique CBD

II.3.2.4 Préparation des couches minces par SILAR

La mise en œuvre de la méthode SILAR pour la préparation des films d' Ag_3PO_4 se déroule en deux étapes : (i) préparation des solutions de source Ag^+ et PO_4^{3-} puis (ii) dépôt et mise en forme des films d' Ag_3PO_4 .

- i- Préparation des solutions de source Ag^+ et PO_4^{3-}

On prépare séparément deux solutions homogènes :

Solution des cations Ag^+ : une concentration de nitrate d'Argent (AgNO_3) est dissoute dans l'eau distillée sous agitation magnétique. Après la mise en solution total du précurseur à température ambiante, on ajoute le complexant TEA goutte à goutte.

Solution des anions PO_4^{3-} : On prépare le phosphate de sodium dihydrate: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aux mêmes conditions de préparation de la solution A mais sans l'ajout du TEA.

ii- Dépôt des couches.

Les dépôts des couches minces par SILAR ont été faits en collaboration avec le laboratoire de Physique des Matériaux et Subatomique (LPMS) sous la direction du Professeur NOUNEH Khalid et l'assistance du doctorant JELLAL Ilyass.

Dans cette méthode, le substrat est immergé séparément dans deux solutions de précurseurs et rincé à l'eau distillée entre chaque solution pour s'affranchir des espèces mal liées (Figure II.9).



Figure II.9. Dépôt des couches minces à l'aide de la technique SILAR installée dans le laboratoire LPMS de Kenitra

Ainsi, un cycle SILAR consiste en l'adsorption des cations Ag^+ , rinçage à l'eau distillée, adsorption des anions PO_4^{3-} et le cycle est achevé par un rinçage à l'eau DI (Figure II.10). Les cations et anions adhèrent à la surface du substrat et réagissent entre eux pour former l' Ag_3PO_4 . Ce cycle est répété un certain nombre de fois afin d'obtenir l'épaisseur désirée.

La concentration des précurseurs et le temps de trempage dans chaque solution sont des paramètres clés que l'on peut faire varier afin d'obtenir la composition et l'épaisseur du matériau désiré.

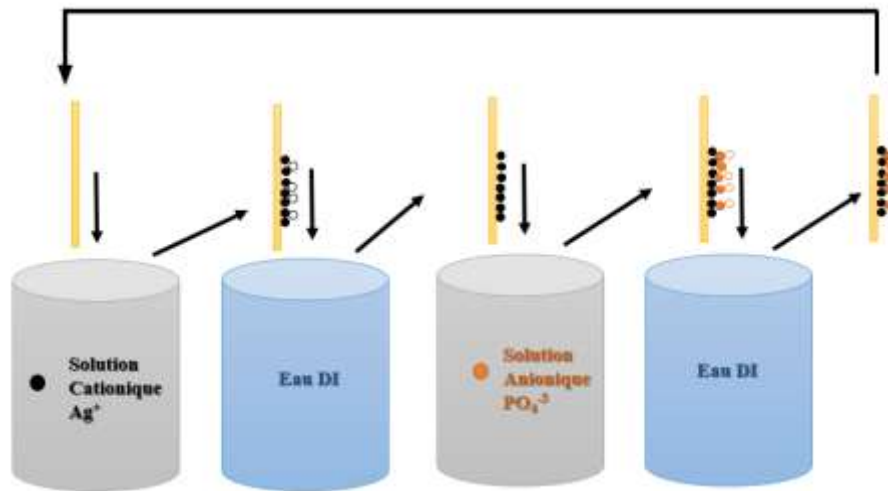


Figure II.10. Schéma représentatif du mode de fabrication de nos couches minces par la technique SILAR

II.4 Techniques de caractérisations et de modélisation utilisée

II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure cristalline d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données JCPDF (plus de 69500 composés répertoriés). Aussi, elle permet de déterminer plusieurs propriétés structurales telles que les paramètres de maille, les positions des atomes dans l'espace, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau.

a. Principe de la diffraction des rayons X

A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations sur la structure cristalline, la phase, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux.

Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir un phénomène de diffraction selon la condition de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (\text{Eq II.1})$$

Où

d_{hkl} : la distance entre deux plans atomique (hkl) consécutifs.

θ_{hkl} : l'angle de Bragg.

λ : longueur d'onde du faisceau incident

n : l'ordre de diffraction

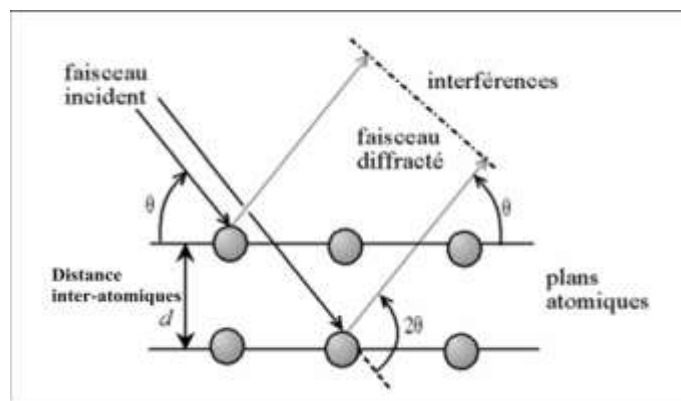


Figure II.11. Schéma du principe de la diffraction des rayons X

La variation de l'angle θ_{hkl} permet d'obtenir un diagramme constitué de raies dont les positions et les hauteurs dépendent de la structure cristallographique et de la nature du composé étudié.

b. Indexation des pics de diffraction

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'« indexation des pics ».

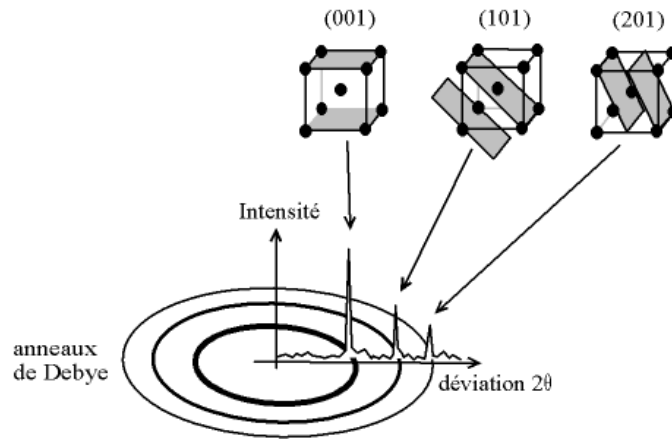


Figure II.12. Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)

c. Détermination de la taille des grains

La largeur à mi-hauteur des pics dans un spectre permet de calculer la taille des grains Φ en utilisant la formule de Scherrer [171]:

$$\Phi \text{ (nm)} = k \lambda \text{ (nm)} / \delta \text{ (rd)} \cos \theta \quad \text{(Eq II.2)}$$

Avec

- Φ : la taille des grains.
- λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$)
- K : constante Scherrer.
- δ : la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction.
- θ : l'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction.

d. Conditions expérimentales

La détermination de la structure cristalline des poudres obtenues a été effectuée par diffraction de rayons X au sein de la Division "Unités d'Appui Technique à la Recherche Scientifique" (UATRS) relevant du CNRST (Centre National pour la Recherche Scientifique et technique), à l'aide d'un diffractomètre XPert Pro (Panalytical) équipé d'un détecteur X'Celerator du domaine angulaire allant de 10° à 90° , avec un pas de mesure de 0.0670° . La source de rayonnement est un tube de rayons X équipé d'une anticathode au cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1.54060 \text{ \AA}$) et l'identification des phases en présence s'est faite à l'aide du logiciel 'OMNIC'.

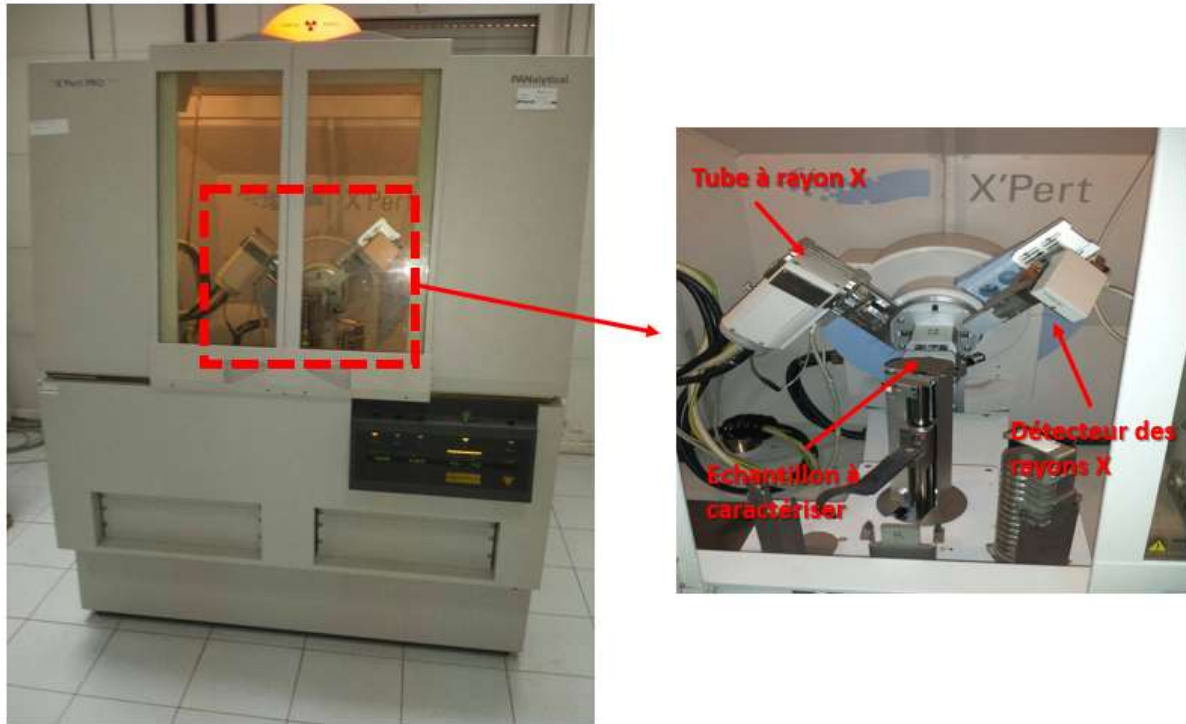


Figure II.13. Dispositif expérimental d'un diffractomètre de rayons X (UATRS)

II.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode basée sur la détection des électrons secondaires collectés suite à l'envoi d'un faisceau électronique sur l'échantillon. Elle permet d'obtenir une image à grande profondeur de champ ce qui permet de caractériser la topologie et la surface des échantillons sous observation. De plus, cette technique apporte des informations sur la forme et la taille des grains.

a. Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage :

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits (Electrons secondaires (SE), électrons rétrodiffusés) par une cathode et la détection des signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) sur la surface d'un échantillon entraîne la formation de différentes interactions comme la montre la figure ci-dessous :

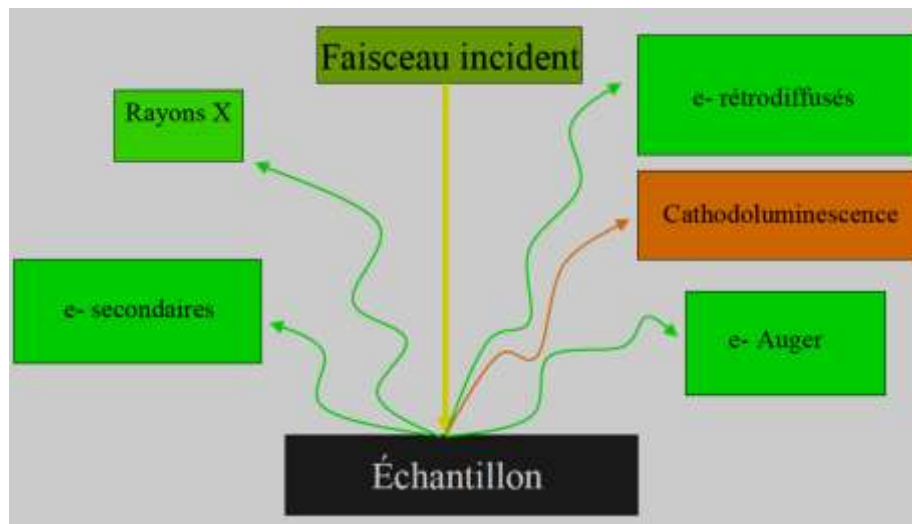


Figure II.14. Schéma d'électrons produits lors de l'interaction électrons –matière

Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

Les électrons secondaires proviennent par des chocs inélastiques d'un électron faiblement lié d'un atome de la cible par un électron incident. Ces électrons ont une faible énergie cinétique (\leq à 200 eV) et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Cette sorte d'électrons permet d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.

Les rayons X sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et des niveaux électroniques dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon.

b. Conditions d'analyse

L'analyse de mes échantillons a été réalisée au laboratoire MEB relevant de la division UATRS CNRST Rabat, équipé d'un microscope électronique à balayage de type « QUATTRO S FEI » doté d'un filament type tungstène.

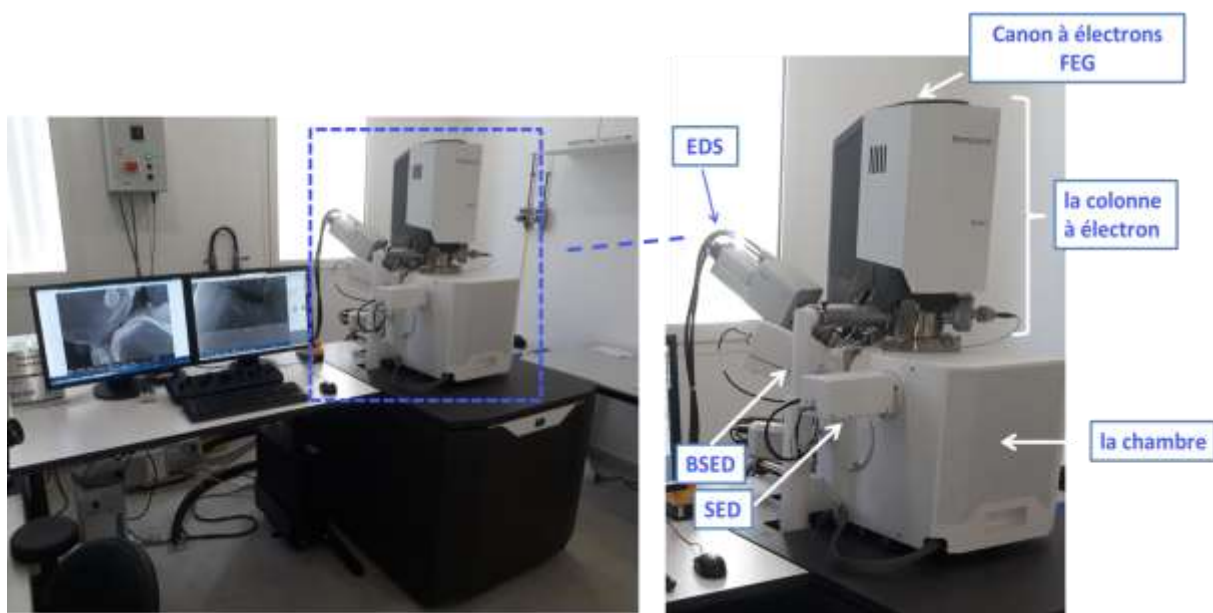


Figure II.15. Microscope Electronique à balayage (MEB) (UATRS)

L'analyse élémentaire quantitative des échantillons par spectrométrie dispersive en énergie des rayons X (EDS) est possible grâce à un détecteur SE assurant une résolution de 133 eV.

II.4.3 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une méthode basée sur l'analyse des interactions électrons – matière lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons de haute énergie (≈ 200 KV). Elle permet l'étude de la microstructure des matériaux, la mise en évidence de l'ordre local des structures et renseigne sur l'état des interfaces. C'est un moyen complémentaire de la diffraction des rayons X dans l'étude des nanoparticules ou des films minces.

La MET couplée à d'autres techniques permet de recueillir des informations à caractères divers :

Morphologiques : taille et forme de poudres très fines, existence de domaines différents (amorphes ou cristallins, ferromagnétiques ou magnétiques,).

Cristallographiques : identification des structures cristallines, réseaux de Bravais, paramètres de la maille, groupe spatial...

Chimiques : analyse élémentaire quantitative par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX).

a. Principe de fonctionnement du microscope électronique en transmission.

Le microscope électronique en transmission utilise un faisceau d'électron à haute tension, émis par un filament (en LaB_6 ou en tungstène) (figure II.16). Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

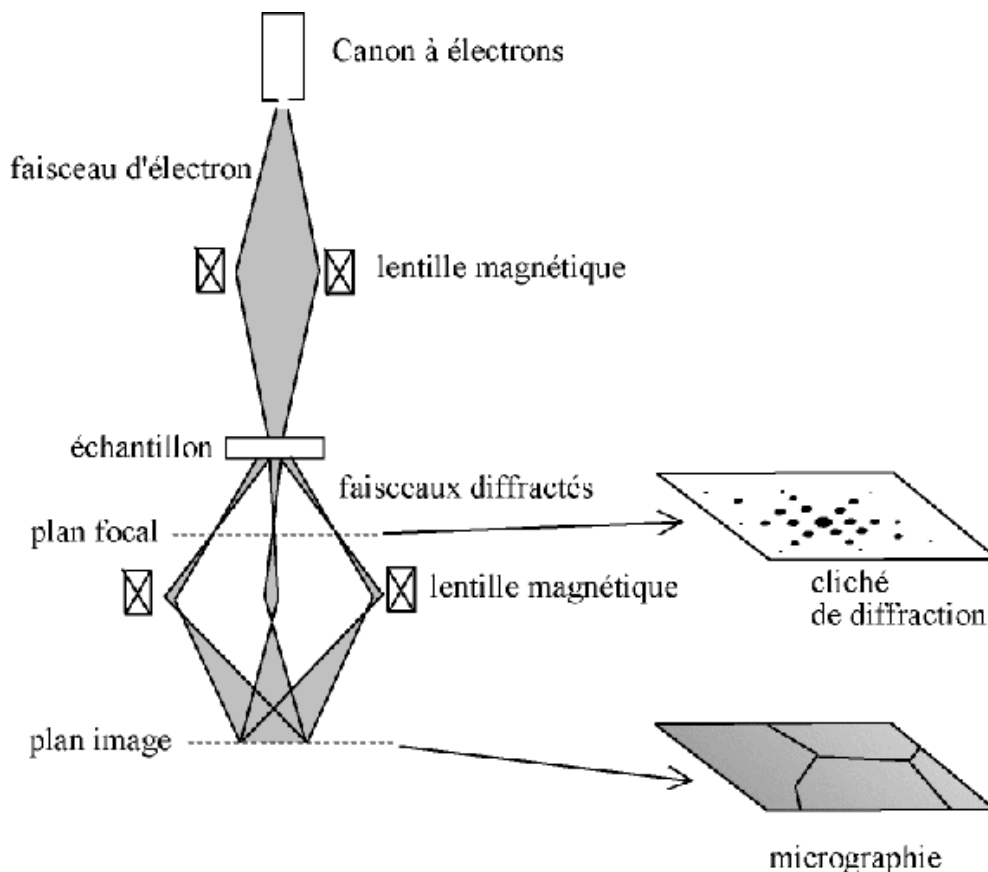


Figure II.16. Principe de fonctionnement du microscope électronique en transmission [100]

Dans notre cas, les observations des nanoparticules ont été réalisées aux UATRS, équipées d'un microscope électronique en transmission de type « Thermo-Fisher, Talos, 200KV ».

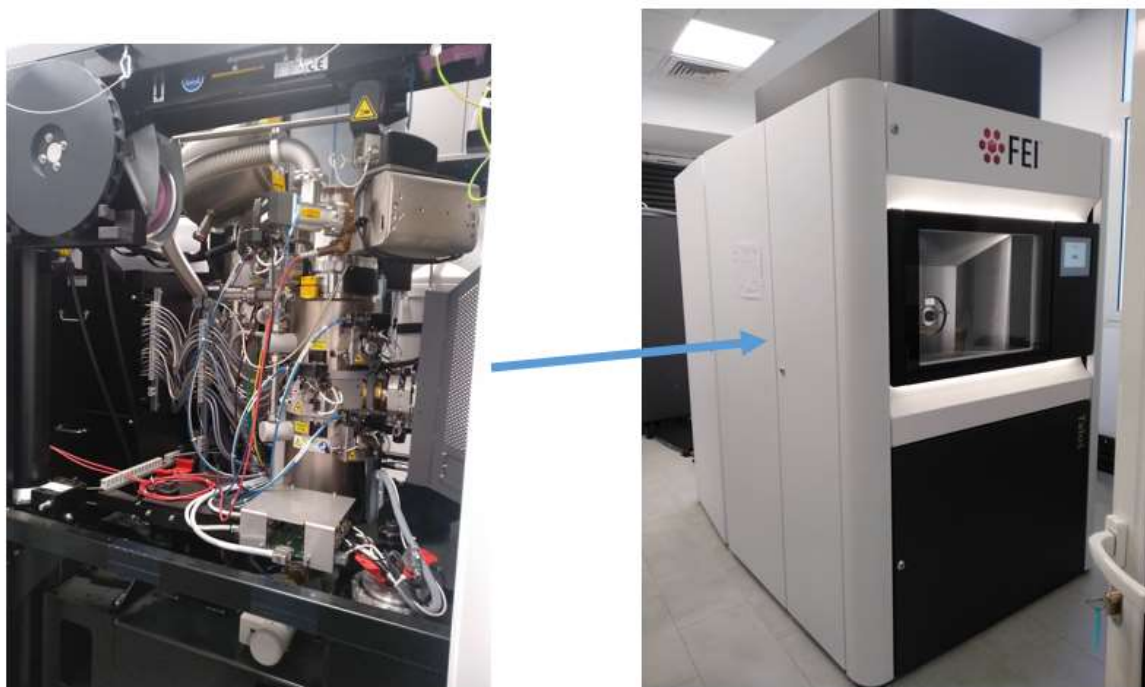


Figure II.17 Microscope Electronique en transmission (MET) (UATRS)

II.4.4 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie d'infra-rouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples. Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires.

a. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement est basé sur l'interaction matière-rayonnement. Par l'action d'un rayonnement incident, une molécule est capable de passer d'un niveau d'énergie E_1 à un niveau supérieur E_2 . On parle de spectroscopie infrarouge lorsque le rayonnement incident a une longueur d'onde de l'ordre du micromètre et que seules les énergies vibrationnelles et

rotationnelles des molécules sont modifiées. Pour que le rayonnement soit absorbé, il existe une condition nécessaire d'absorption :

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (\text{Eq II.3})$$

Avec ν la fréquence du rayonnement incident, h la constante de Planck, et ΔE la différence entre deux niveaux d'énergie caractérisés par des nombres quantiques différents.

Cela a pour effet de modifier l'énergie des liaisons au sein de la molécule et engendre les vibrations et rotations de ces liaisons.

Il existe différents modes de vibrations dus à la géométrie de la molécule qu'ils peuvent être classés en deux groupes :

- Les vibrations de valence ou d'élongation symétriques ou antisymétriques (qui correspondent à une variation de la longueur de la liaison),
- Les modes de déformation correspondant à une variation des angles formés par les liaisons.

Les molécules sont alors assimilées à des oscillateurs harmoniques et la fréquence de vibration dépend de la masse des atomes et des forces de liaison. Un mode de vibration donné est donc caractéristique d'un groupe chimique de la molécule

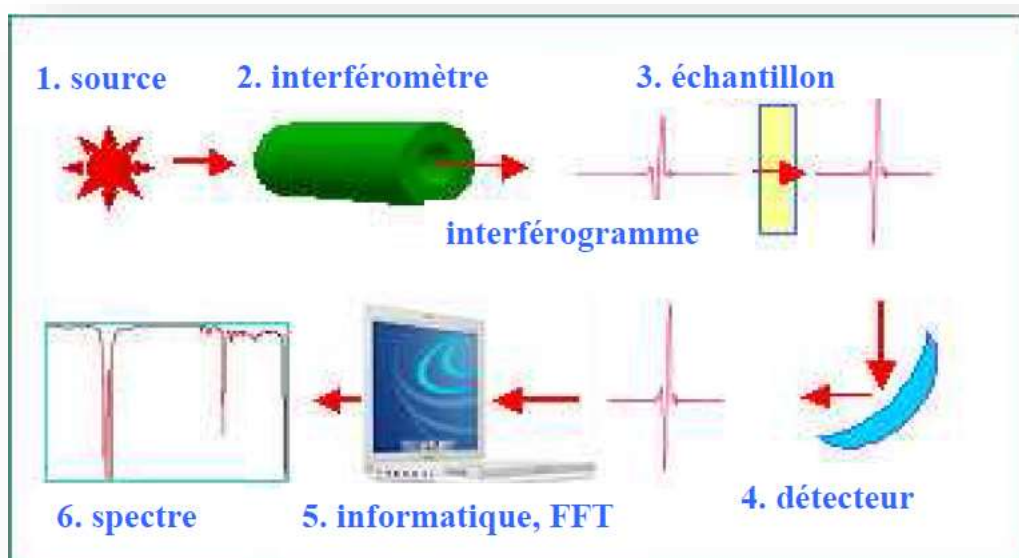


Figure II.18. Schéma général du principe de fonctionnement d'un spectromètre IRTF

b. Conditions expérimentales

Le matériel utilisé pour nos études, est un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (VERTEX 70, Bruker) couplé à un microscope (Hyperion 1000/2, Bruker) et est équipé d'une source dans le moyen et proche infrarouge et d'une séparatrice en Ge/KBr. Cet équipement est installé à la Division UATRS du CNRST.

Outre le détecteur DLATGS, il est équipé d'un détecteur refroidi MCT possédant une haute sensibilité sur la gamme spectrale ($7000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) et l'observation dans le visible et dans l'infrarouge en mode transmission et réflexion (objectif visible x4 et objectif Cassegrain x 15 pour l'infrarouge et le visible)



Figure II.19. Dispositif expérimental d'un spectromètre IRTF(UATRS)

II.4.5 Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules et des solides d'absorber des radiations lumineuses de longueurs d'ondes caractéristiques de leurs propriétés optiques et ce, dans les domaines de la lumière : UV, Visible et proche IR.

Le domaine UV-visible est divisé généralement en 3 régions :

- visible: 800 nm - 400 nm
- Proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

c. Principe de la spectroscopie UV-Visible :

Cette spectroscopie électronique est une spectroscopie d'absorption concernant des transitions de l'état fondamental vers un état excité. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur l contenant une espèce absorbante.

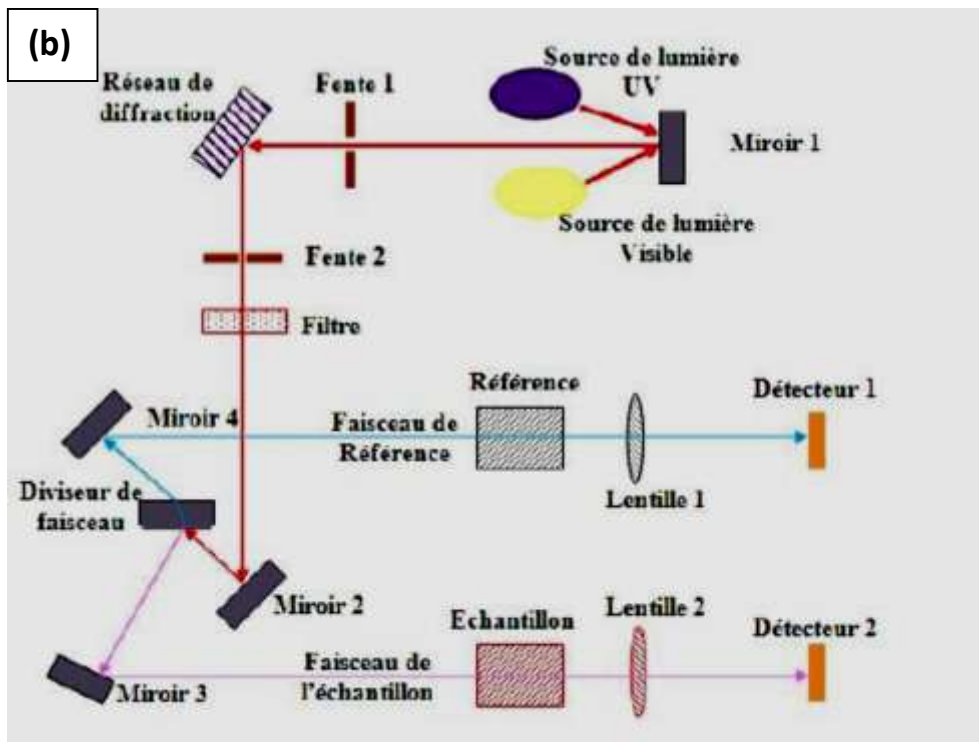
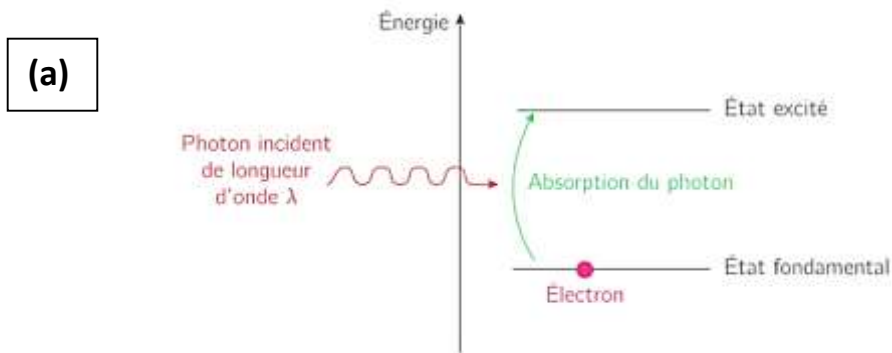


Figure II.20. (a) Transition énergétiques des électrons (b) Schéma préésentative du Principe du fonctionnement de la spectroscopie UV-visible [101]

L'intensité du rayon transmis I est donnée par la loi de Beer-Lambert [172] :

$$A = \log(I_0/I) = -\log T = \epsilon l C \quad (\text{Eq II.4})$$

- Log (I₀/I) est appelé absorbance (A)
- I/I₀ = T est la transmission
- % T est la transmittance
- ε est le coefficient d'extinction molaire en l.mol⁻¹.cm⁻¹; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée.
- C est la molarité.

d. Conditions expérimentales

L'analyse UV-visible en absorption a été effectuée au sein de la Division (UATRS) relevant du CNRST, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35 muni d'une sphère intégratrice recouverte de Sulfate de Baryum (BaSO₄).

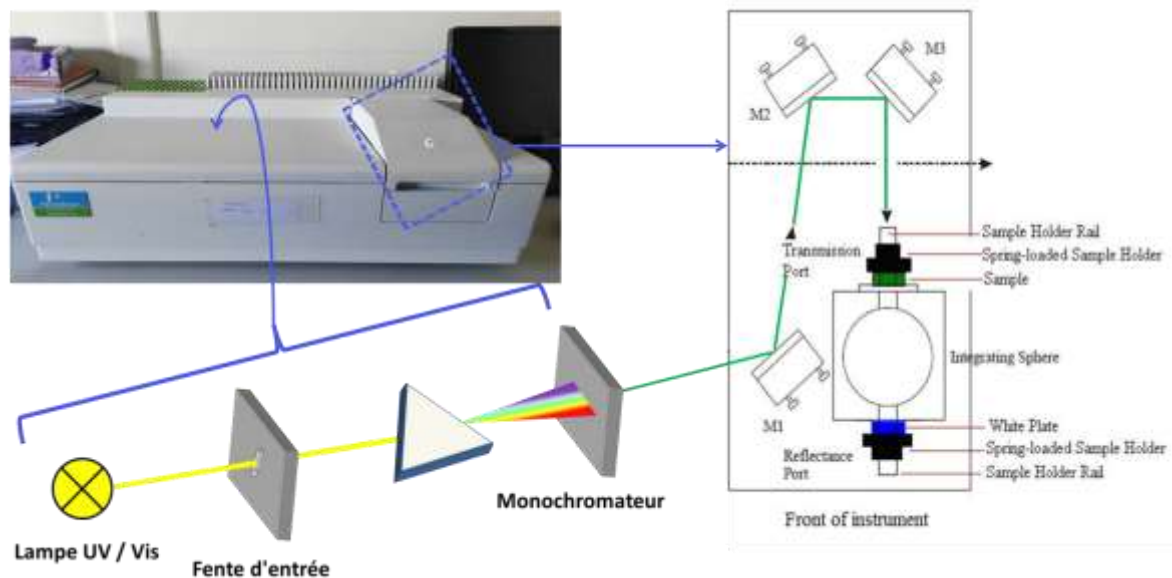


Figure II.21. Spectrophotomètre UV/VIS et principe de fonctionnement

Un faisceau traverse l'échantillon pendant que l'autre traverse une référence. L'excitation photonique a été fournie par une lampe à décharge au deutérium pour la partie UV et une lampe halogène tungstène pour la partie visible. Des cuves en quartz, matériau transparent au rayonnement UV, de 1 cm de trajet optique ont été utilisées comme support.

II.4.6 Calcul Théorique *ab-initio*

a. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920.

L'objectif principal de la théorie de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (utilisée dans la théorie de HartreeFock) par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Il s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement (parce qu'elle dépend seulement de 3 variables, par opposition à la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables). Conceptuellement, la densité électronique a un sens physique et ce n'est pas le cas pour la fonction d'onde qui est une grandeur mathématique pure.

L'idée centrale de la DFT est que seule la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme, par exemple, l'énergie. [102].

Des approximations à faire pour réduire le nombre des variables [103]:

Approximation de Born-Oppenheimer :

A l'état fondamental, où plusieurs informations sont facilement trouvées, la masse des noyaux est très grande devant celle des électrons ce qui nous permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons ainsi que l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Cette approximation est importante mais reste insuffisante pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Approximation de Hartree : (approximation des électrons indépendants)

Hartree néglige la corrélation en supposant que les électrons ne sont pas corrélés, mais il a violé le principe d'exclusion de Pauli.

Approximation de Hartree-Fock : (approximation des électrons dépendants)

Dans cette approximation on tient compte du principe d'exclusion de Pauli en ajoutant à la fonction d'onde un terme dit d'échange.

Même après toutes ces approximations les équations de Schrödinger restent toujours difficiles à résoudre mais l'approximation de Hartree-Fock constitue tout de même une étape très importante pour l'élaboration de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui, contrairement à la méthode de Hartree-Fock où l'énergie est une fonctionnelle de la fonction d'onde ψ , exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ .

b. Principe de la DFT :

La technique DFT est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, avec toutes les propriétés de l'état fondamental sont fonction de la densité électronique.

- **Théorème 1** : l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné.
- **Théorème 2** : la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental : $\partial E / \partial \rho = 0$

L'énergie totale d'un système s'écrit :

$$\mathbf{E}(\rho) = \mathbf{T}_S(\rho) + \mathbf{E}_C(\rho) + \mathbf{E}_{ii}(\rho) + \mathbf{E}_{XC}(\rho) + \mathbf{E}_H(\rho) \quad (\text{Eq II.5})$$

Avec :

$\mathbf{T}_S(\rho)$: l'énergie cinétique de particules

$\mathbf{E}_C(\rho)$: l'énergie d'interaction de coulomb entre électron et noyaux

$\mathbf{E}_{ii}(\rho)$: l'énergie d'interaction entre les noyaux

$\mathbf{E}_{XC}(\rho)$: l'énergie d'échange-corrélation

$\mathbf{E}_H(\rho)$: terme de Hartree qui exprime l'énergie d'auto-interaction de la densité $\rho(\mathbf{r})$ traitée comme une densité de charge classique :

c. Equations de Kohn-Sham :

Les équations de Kohn-Sham ont la forme :

$$[T_S + V_C(\mathbf{r}^{\rightarrow}) + V_H[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] + V_{XC}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})]]\phi_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) \quad (\text{Eq II.6})$$

La résolution nécessite la minimisation de l'énergie totale, et les nouvelles fonctions $\phi_i(\mathbf{r}^{\rightarrow})$ solutions des équations de Kohn-Sham sont :

$$[-\Delta/2 + [\rho(\mathbf{r})] + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})]]\phi_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) \quad (\text{Eq II.7})$$

Elle est équivalente à l'équation de Schrödinger, juste que pour l'équation de Schrödinger on vise un système réel avec N électrons en pleine interaction alors que pour Kohn-Sham on a un système à moins d'interaction et on raisonne sur la densité d'état. [17]

$$V_{XC}[(\mathbf{r}^{\rightarrow})] = \partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] / \partial \rho(\mathbf{r}^{\rightarrow}) \quad (\text{Eq II.8})$$

$V_{XC}[(\mathbf{r}^{\rightarrow})]$ est l'opérateur de l'énergie d'échange-corrélation

- ➔ Si la fonctionnelle $E_{xc}[(\mathbf{r}^{\rightarrow})]$ était connue de façon exacte, alors l'énergie et la densité trouvées à partir des équations de Kohn-Sham seraient exactes, cependant l'expression explicite de la fonctionnelle $E_{xc}[(\mathbf{r}^{\rightarrow})]$ n'étant pas connu, il est nécessaire dans la pratique de se contenter d'approximation pour l'évaluer :

- ❖ **Approximation LDA** : (approximation de la densité locale)

Basée sur l'hypothèse qui suppose que la densité électronique varie lentement dans l'espace, donc le terme d'échange-corrélation dépend uniquement de la valeur locale de la densité.

- ❖ **Approximation LSDA** : (approximation de la densité de spin local)

La même approximation que LDA, on utilise LSDA si on veut introduire l'effet de spin.

- ❖ **Approximation GGA** : (approximation du gradient généralisé)

Cette approximation apporte une amélioration par rapport à LDA vu que l'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle en plus de la densité des électrons de leurs gradients.

- ❖ **Approximation DFT+U** :

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, les méthodes LSDA ou GGA avec polarisation de spin sont insuffisantes, donc il faut ajouter un terme dit d'Hubbard qui représente les interactions coulombiennes intra-sites.

- ❖ **L'approximation GW** :

L'approximation GW donne des résultats plus proches de l'expérience (notamment la largeur de la bande interdite) mais elle nécessite des moyens de calcul plus puissants. Afin de remédier à ce problème, une autre approche a été récemment développée : le potentiel d'échange de Becke et Johnson (BJ), qui est une manière plus simple et moins coûteuse que la GW pour

éliminer la sous-estimation des énergies de gap produites par les approximations standards de la DFT telles que la LDA et la GGA [104].

❖ ***L'approximation mBJ*** : (l'approximation de Becke et Johnson modifié)

Tran et Plaha ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, ils ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW[105].

d. Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham :

Parmi les méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham :

Méthode Pseudo-potentiel :

Elle repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont essentiellement gouvernées par les électrons de valence tandis que les cœurs ioniques peuvent être considérés comme étant gelés dans leur configuration atomique. Cette méthode consiste à ne traiter que les électrons de valence qui se déplacent dans un potentiel externe effectif produit par ses cœurs ioniques inertes appelés pseudo-potentiel.

Méthode LAPW: (linearized augmented plane wave)

Elle constitue une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel.

Méthode de KKR-CPA : (Korringa-Kohn-Rostoker)

Elle utilise la théorie de la diffusion multiple reformulée par la technique des fonctions de Green pour résoudre l'équation de Schrödinger sans avoir recours aux fonctions d'onde ni aux valeurs propres de l'Hamiltonien du système.

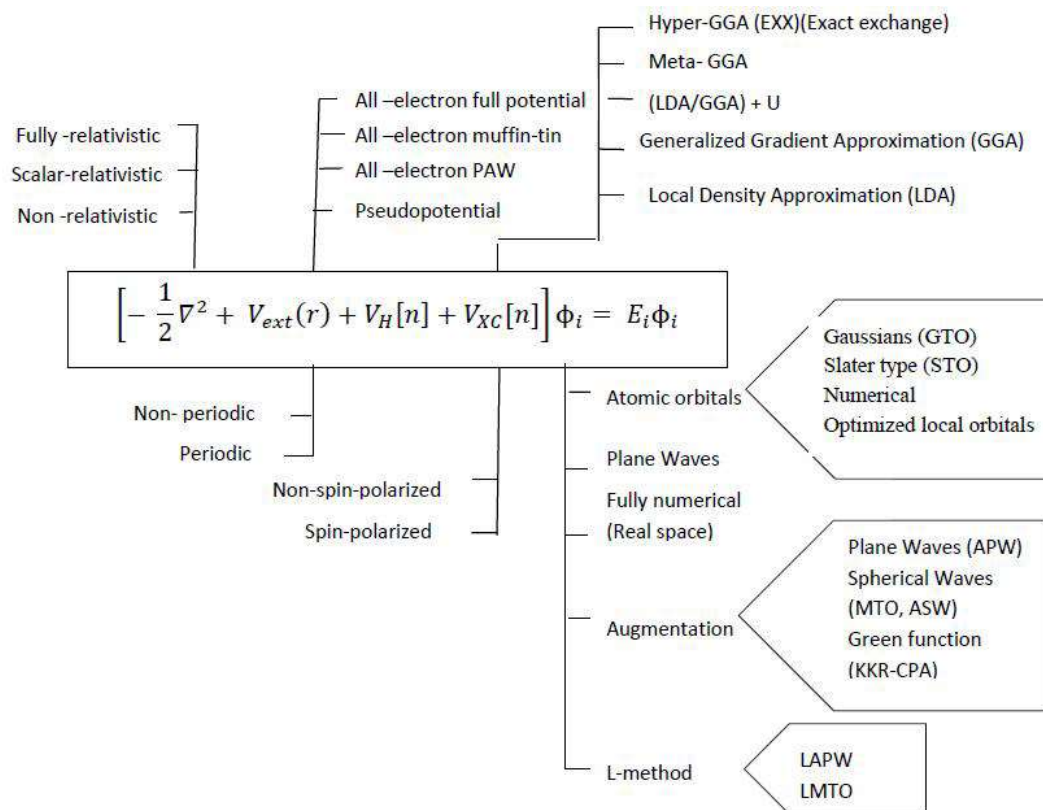


Figure II.22. Représentation schématique des diverses méthodes de calcul ab initio[106]

e. Protocole numérique

Différents codes sont utilisés pour décrire les solides avec des vitesses de calculs et des précisions différentes. Pour réaliser notre étude, nous avons utilisé le code WIEN2K basé sur la méthode FP-LAPW (Installé dans les stations du laboratoire LaMScI).

Une partie importante du travail consiste à optimiser les structures. Optimiser revient à déterminer une structure à l'équilibre et de déterminer son énergie fondamentale. Sur chaque atome de la cellule primitive s'exercent des forces. Quand ces forces sont négligeables, les atomes ont atteint leur position d'équilibre.

En se basant sur la structure optimisée, le calcul itératifs (self consistent) sera appliqué pour extraire l'énergie total, le gap.

II.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de passer en revue les principales voies de synthèse pour l'élaboration des particules et couches minces. Nous avons opté pour la méthode sol gel car elle

permet une synthèse à température ambiante ou légèrement supérieure. Nous avons également présenté les différents protocoles expérimentaux pour synthétiser l'Ag₃PO₄ sous forme de la poudre et de couches minces. Les échantillons obtenus sont caractérisés à l'aide de différentes techniques de caractérisation des matériaux, à savoir, la Diffraction des Rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale, l'orientation cristallographique et la détermination de la taille moyenne des grains. La Microscopie Electronique en Transmittance (MET) pour l'étude de la microstructure locale des matériaux à l'échelle atomique ainsi que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour la caractérisation morphologique et l'étude des états de surface. La spectroscopie Infrarouge (IR-TF) nous a servi à caractériser et à identifier les groupements fonctionnels. Concernant les analyses optiques, nous avons utilisé les techniques de spectrophotométrie (UV-VIS). Nous avons conclu par la présentation des fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui constitue le principal instrument utilisé pour la simulation de notre matériau Ag₃PO₄.

Le chapitre suivant sera essentiellement destiné à l'exposition des résultats relatifs aux propriétés structurales des poudres d'Ag₃PO₄ préparées.

Chapitre III :
Synthèse des particules d'Ag₃PO₄
préparées par voie Sol Gel: Effet des
paramètres de synthèse sur les
propriétés structurales

III.1 Introduction

Comme il a été rapporté auparavant, la qualité des particules d'un photo-catalyseur est affectée par ses propriétés physicochimiques en particulier la taille, la surface spécifique des particules et la morphologie [107]. Dans ce contexte, la taille des particules est un facteur crucial à optimiser lorsqu'on cherche à améliorer les propriétés photo-catalytiques [108]. C'est autour de cette perspective que tourne notre travail dans lequel nous projetons de développer un photo-catalyseur à base d'Ag₃PO₄ pour la dégradation des polluants organiques. Pour améliorer les performances du photo-catalyseur, nous visons à balayer un ensemble de paramètres de synthèse dans le but de contrôler la taille des particules d'Ag₃PO₄.

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet des paramètres de synthèse suivants : la concentration du précurseur d'argent d'AgNO₃, la nature du précurseur de phosphore PO₄⁻, les agents réducteurs, les Co-solvants, la nature du complexant ainsi que leur rapport molaire [Complexant/Ag] sur les propriétés structurales des particules d'Ag₃PO₄ obtenues par la méthode Sol-Gel.

III.2 Détails expérimentaux

Afin de préparer la poudre d'Ag₃PO₄ par la voie Sol Gel et étudier l'effet des différents paramètres de synthèse, nous avons adopté deux protocoles. Le premier est appliqué pour les échantillons synthétisés en variant la concentration d'AgNO₃, la nature du précurseur PO₄⁻, les agents réducteurs (Citrates de sodium et Urée), les Co-solvants (DMF et DMSO) et les ratios molaires du complexant MEA. Le deuxième protocole est utilisé pour l'élaboration des échantillons complexés par OLA. Notons que ce type de complexant est insoluble dans l'eau contrairement à MEA. Les protocoles de synthèse sont présentés comme suit :

Protocole 1 : Les poudres Ag₃PO₄ ont été synthétisées par la méthode sol-gel en utilisant un mélange de solutions AgNO₃ et Na₂HPO₄, 2H₂O. Une première solution a été préparée en dissolvant une concentration choisie d'AgNO₃ dans de l'eau distillée. Ensuite, une deuxième solution a été obtenue en dissolvant Na₂HPO₄ avec une concentration appropriée dans de l'eau distillée. Cette dernière solution a été ajoutée en gouttes dans la première sous agitation continue pendant 1h à température ambiante. Le mélange résultant a immédiatement donné

naissance à des précipités jaunes qui ont été recueillis par centrifugation et lavés à l'eau distillée et à l'éthanol pour éliminer les réactifs et les sous-produits n'ayant pas réagi. Enfin, les poudres jaunâtres ont été séchées à 60 ° C pendant une nuit dans l'obscurité.

Protocole 2 : Comme le premier protocole, deux solutions à la concentration souhaitée ont été préparées séparément puis mélangées pour obtenir des poudres Ag_3PO_4 : La première solution d' AgNO_3 avec OLA a été préparée et dissoute dans 15 ml de toluène puis agitée pendant 1 h à température ambiante. Le rapport molaire OLA / AgNO_3 a été varié de 0.5 à 3. Une deuxième solution de H_3PO_4 dans d'éthanol a été ajoutée à la première solution sous agitation vigoureuse. Après 30 min d'agitation, un précipité jaune s'est formé et re-dispersé par ultrasons dans du toluène et de l'éthanol puis centrifugé. Le précipité jaune foncé a ensuite été séché au four. Pour éliminer le complexant OLA de la matrice Ag_3PO_4 , une procédure typique a été suivie. Les poudres Ag_3PO_4 ont été progressivement dispersées dans un mélange de solvants, d'ammoniaque, d'éthanol et de toluène sous agitation à température ambiante. Après agitation pendant 1 heure, le mélange est centrifugé puis les précipités sont re-dispersés dans d'éthanol. Une solution de d'éthanol contenant l'ammoniac a été ajoutée au mélange puis laissée sous agitation pendant encore une heure. Enfin, la poudre centrifugée a été séchée à 60 ° C pendant une nuit.

Les échantillons préparés ont été étudiés par les techniques de diffraction des rayons X (DRX), de microscopie électronique à balayage (MEB).

III.3 Effet de la nature du précurseur PO_4^{3-}

La taille moyenne des particules pour une synthèse donnée peut être modifiée de diverses manières. L'objectif de cette section est de déterminer le précurseur du PO_4^{3-} optimum pour la synthèse en termes de réduction de la taille des particules. En effet, trois réactifs ont été utilisés : $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4 \text{H}_2\text{PO}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. La concentration du sol AgNO_3 a été fixée à 0.01M.

a. Analyse par diffraction des rayons X

La figure III.1 présente les diffractogrammes des particules d' Ag_3PO_4 préparées respectivement par $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4 \text{H}_2\text{PO}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, comme sources des ions PO_4^{3-} .

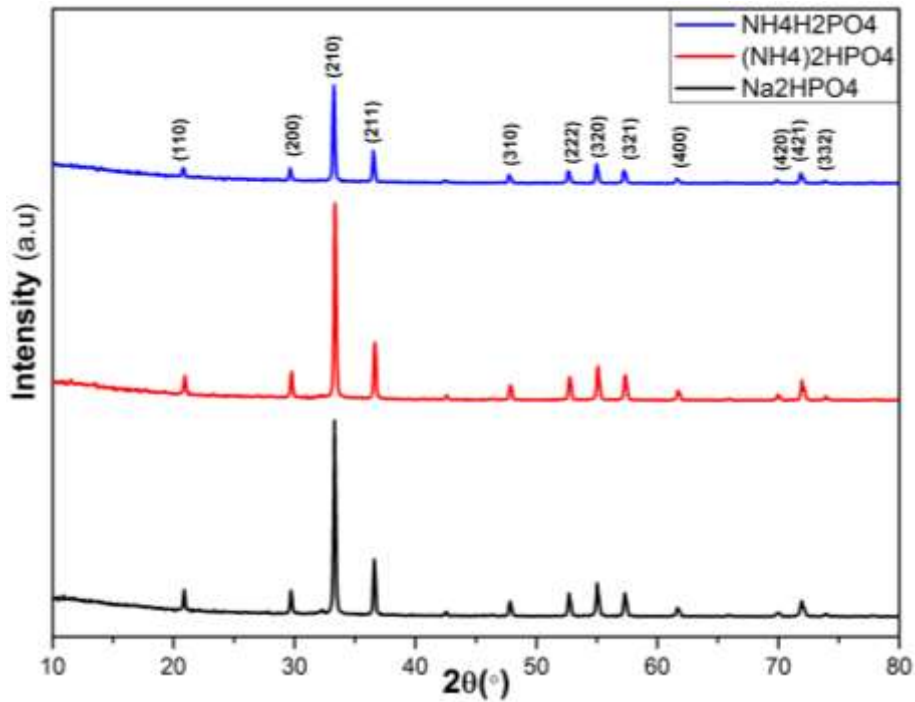


Figure III.1. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 synthétisées par voie sol-gel avec différents précurseurs de PO_4^{3-} .

Les diffractogrammes des rayons X sont similaires pour tous les composés, ce qui confirme donc que les trois poudres sont produites dans la phase pure du phosphate d'argent (Ag_3PO_4). En effet, aucune phase secondaire n'a été détectée. On peut aussi observer que les pics de diffraction sont fins : il s'agit de cristallites de grandes tailles.

b. Analyse par microscopie électronique à balayage

La figure III.2 représente les images MEB des poudres Ag_3PO_4 préparées avec différents précurseurs PO_4^{3-} . Au regard de la microscopie, les trois échantillons d' Ag_3PO_4 synthétisés présentent des morphologies bien définies. Les particules d' Ag_3PO_4 obtenues par $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, et $(NH_4)_2HPO_4$ sont sphériques, bien que ceux obtenus par $NH_4H_2PO_4$ présentent des morphologies triangulaires.

Selon les histogrammes illustrés, les tailles apparentes des particules sont assez variables. La taille la plus réduite est celle des particules d' Ag_3PO_4 préparées en utilisant le précurseur $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$. Cette réduction efficace de la taille des particules provient au fait du ralentissement de la libération de PO_4^- , ce qui favorise l'étape de nucléation par rapport à la croissance des particules [110]. C'est ce précurseur qui a été choisi pour la suite du travail.

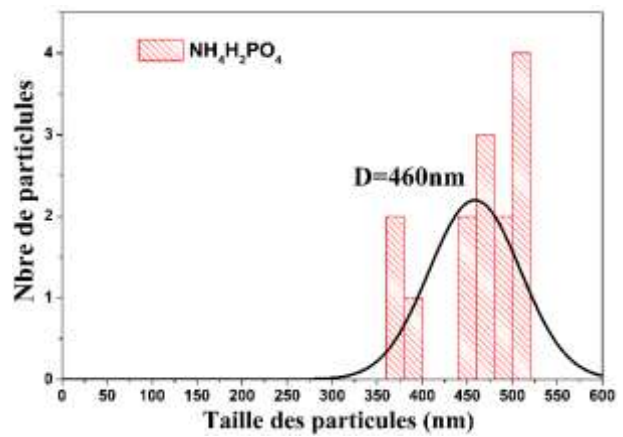
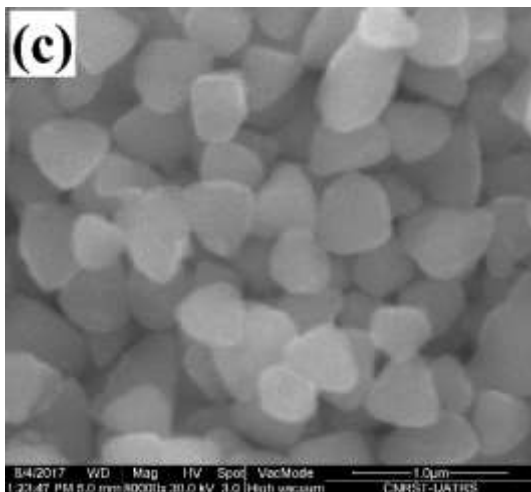
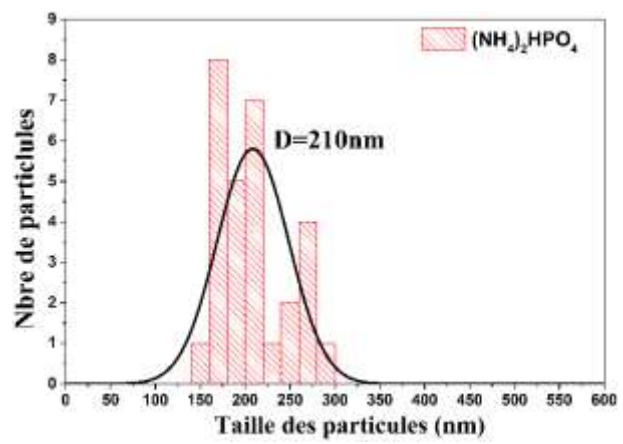
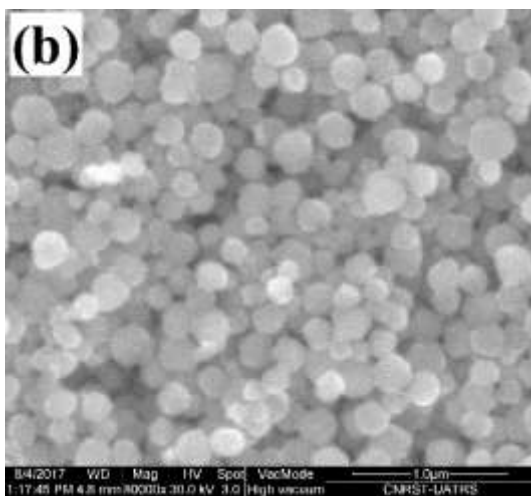
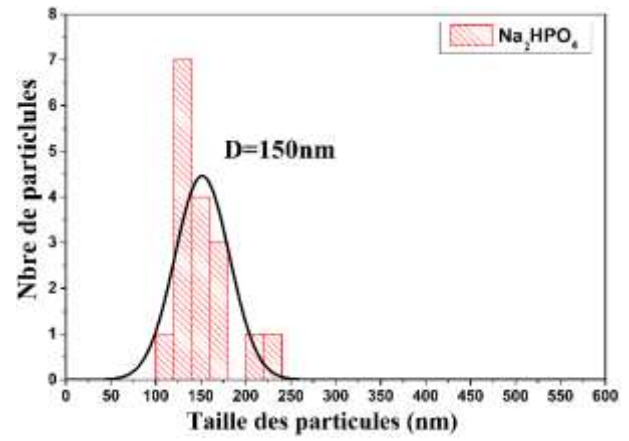
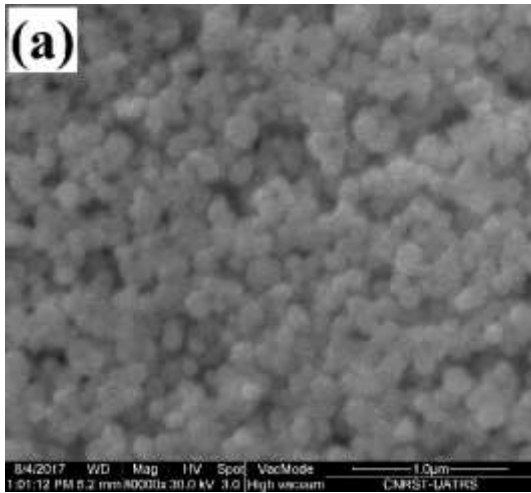


Figure III.2. Images MEB et Histogrammes de la distribution de la taille des particules Ag_3PO_4 synthétisées à différents précurseurs de PO_4^{3-} .

III.4 Effet de Citrate de Sodium et l'Urée

On peut notamment essayer l'une des approches très répandues pour contrôler la taille des particules; celle de la nature du réducteur [111].

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'effet de la nature et la quantité du réducteur. Pour cela deux études systématiques ont été faites, la première concerne le citrate de sodium et la deuxième est consacrée à l'urée. Au cours du protocole de synthèse, la concentration d'AgNO₃ a été fixée à 0.01M et les deux agents réducteurs ont été ajoutés dans la solution AgNO₃ avec des quantités bien déterminées.

III.4.1 Effet du Citrate de Sodium

Afin d'évaluer l'effet du citrate de sodium et sa concentration sur la taille des particules, nous avons préparé la poudre Ag₃PO₄ en variant la concentration du citrate de sodium : 0mM, 0.5mM, 1mM, 3mM et 5mM.

a. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes enregistrés sont reportés à la Figure III.3. Tous les pics de diffraction indexés sont en bon accord avec les pics de diffraction d'Ag₃PO₄. Ceci confirme que les particules d'Ag₃PO₄ sont bien cristallisées et que la structure est cubique (groupe d'espace P4-3n/ N° :218, JCPDF 048-1548).

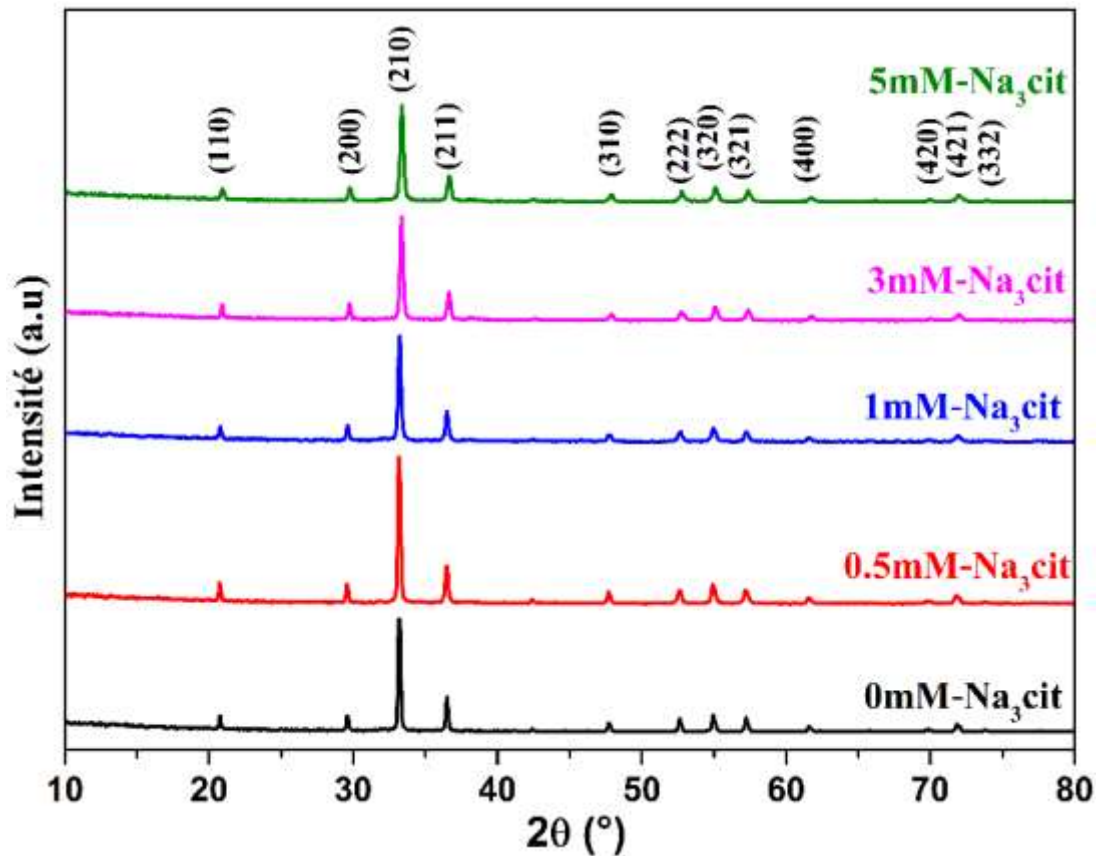


Figure III.3. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 synthétisées par voie sol-gel à différentes concentrations du citrate de sodium.

b. Analyse par microscopie électronique en transmission

La figure III.4 représente les clichés MET des particules d' Ag_3PO_4 préparées à différentes concentrations du citrate de sodium. Les images révèlent des particules trop agglomérées ce qui empêche la détermination de la taille moyenne des particules.

Par comparaison des diagrammes DRX des figures III.3, il semble que les tailles des particules obtenus par le citrate de sodium doivent également être de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

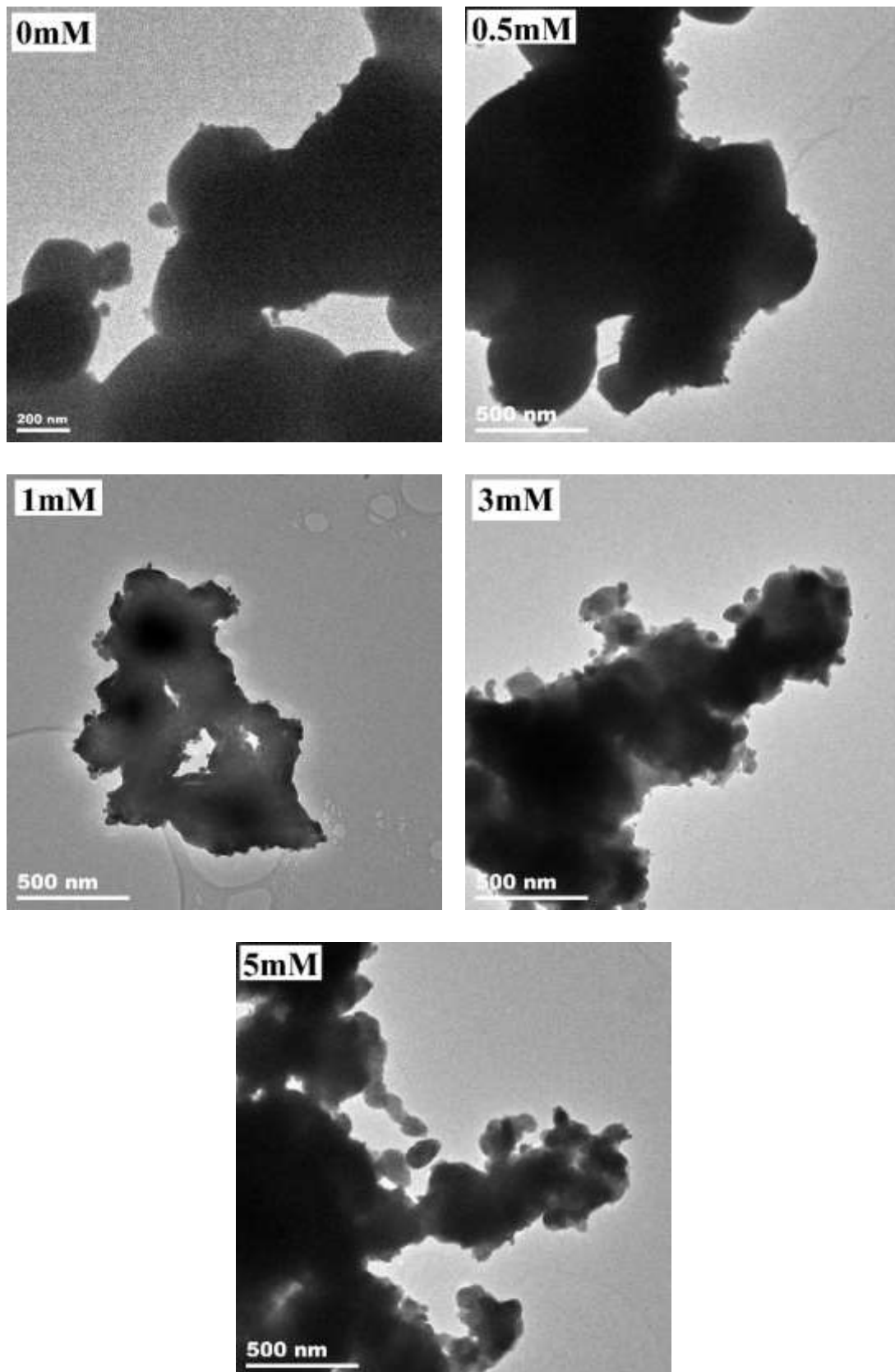


Figure III.4. Images MET des particules Ag_3PO_4 synthétisées à différentes concentrations du citrate de sodium.

III.4.2 Effet d'Urée

L'influence du réducteur urée a été étudiée en utilisant les concentrations suivantes : 1mM, 3mM et 5mM.

a. Analyse par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres Ag_3PO_4 synthétisées à différentes quantités d'urée sont présentés dans la figure III.5. Les pics correspondants à la structure cubique d' Ag_3PO_4 (fiche JCPDF 048-1548) sont identifiables pour toutes les poudres, et la structure cristalline d' Ag_3PO_4 ne semble pas être modifiée par le traitement réducteur.

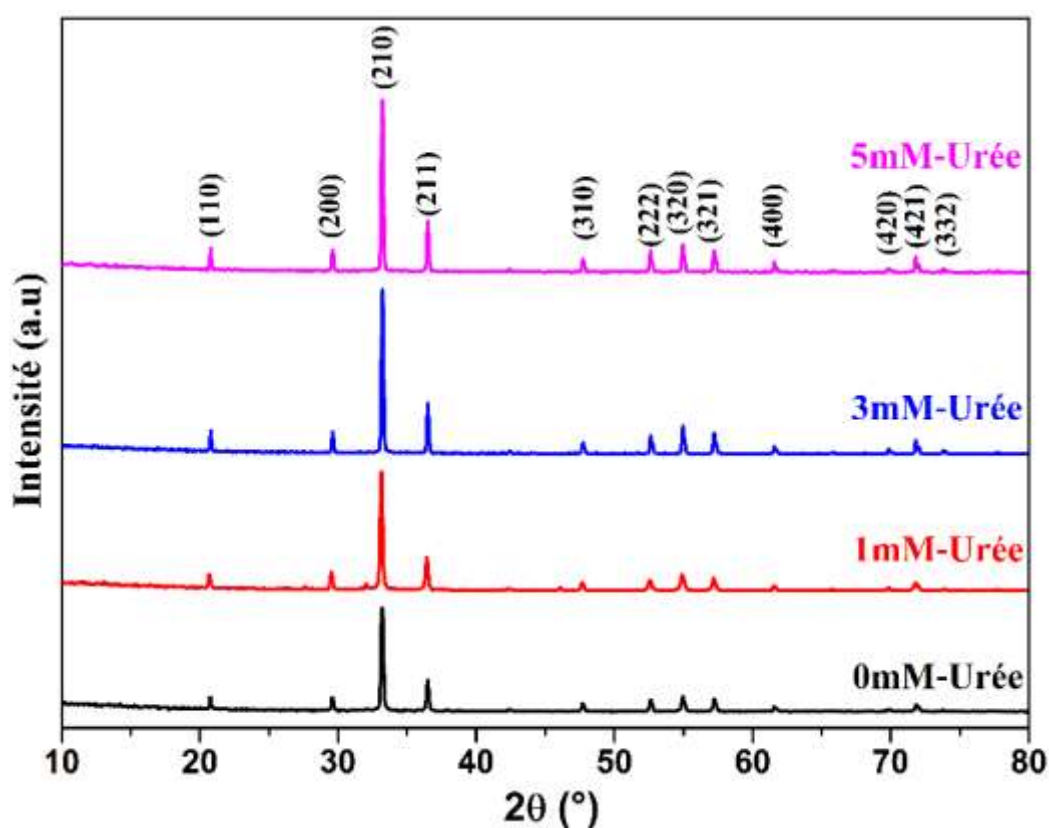


Figure III.5. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 synthétisées par voie sol-gel à différentes concentrations d'Urée.

b. Analyse par microscopie électronique en transmission

Des clichés de microscopie MET réalisés sur les poudres d' Ag_3PO_4 ainsi que la distribution en taille des particules sont présentés sur la figure III.6. L'organisation des particules en chaînettes légèrement agglomérées et la forme quasi sphérique sont aussi retrouvées dans ces poudres avec une taille moyenne allant de 450 à 600 nm.

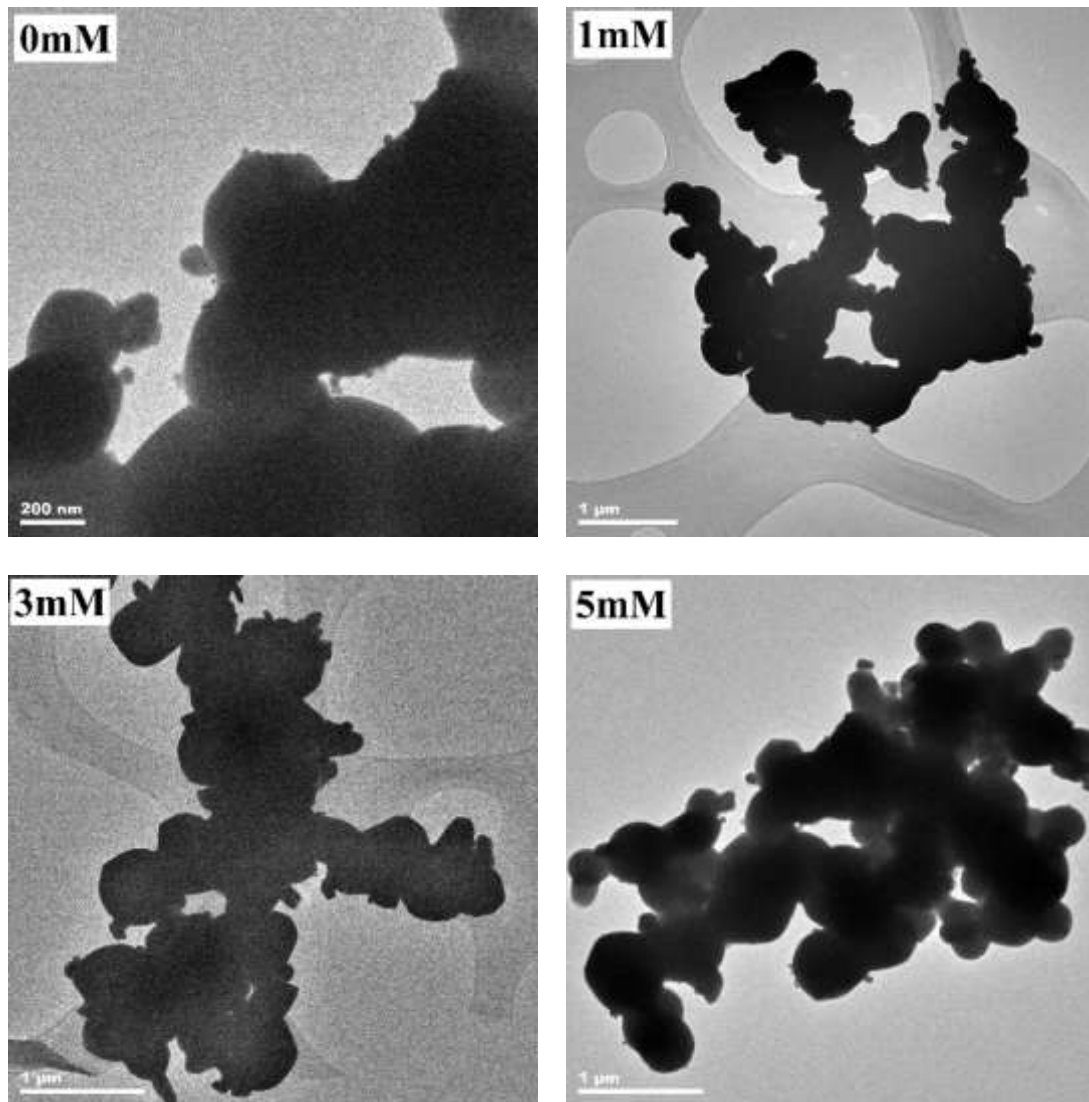


Figure III.6. Images MET des particules Ag_3PO_4 synthétisées à différentes concentrations d'Urée

Les résultats structuraux concernant cette étude, montrent que la taille des particules n'a pas été réduite par l'addition de ces réducteurs (Citrates de sodium et Urée) au cours de processus de la synthèse.

III.5 Effet des Co-solvants polaires DMF et DMSO

Les mélanges Eau/DMF et Eau/DMSO ont été utilisés afin de bénéficier de la polarité des Co-solvants dans la formation des nanoparticules.

Deux paramètres nous ont paru intéressants à étudier : le pH des solutions des cations Ag^+ et des ions PO_4^{3-} et aussi l'ordre de leurs mélanges. Le tableau récapitule les conditions de synthèse des échantillons élaborés. Au cours du protocole 1 de synthèse, la solution Ag^+ a été préparée en dissolvant 0.1M d' AgNO_3 dans un mélange de 1 :2 de l'eau et de Co-solvant.

Tableau III.1 les conditions de synthèse d' Ag_3PO_4

Co-solvant	pH		Ordre de mélange	Nom d'échantillons
	Solution Ag^+ (Sol A)	Solution PO_4^{3-} (Sol B)		
Eau/DMF	Acide (pH=5.9)	Basique (pH=9.8)	B sur A	AgP1
			A sur B	AgP2
	Neutre (pH=7)	Neutre (pH=7)	B sur A	AgP3
			A sur B	AgP4
	Basique (pH=9.8)	Acide (pH=5.9)	B sur A	AgP5
			A sur B	AgP6
Eau/DMSO	Acide (pH=5.9)	Basique (pH=9.8)	B sur A	AgP7
			A sur B	AgP8
	Neutre (pH=7)	Neutre (pH=7)	B sur A	AgP9
			A sur B	AgP10
	Basique (pH=9.8)	Acide (pH=5.9)	B sur A	AgP11
			A sur B	AgP12

a. Analyse par diffraction des rayons X

Les différents diffractogrammes d' Ag_3PO_4 préparé en utilisant DMF et DMSO comme précurseurs en variant le pH des milieux Ag^+ et PO_4^{3-} et l'ordre de mélange, sont représentés dans les Figures III.7. Concernant les résultats du DMF (figure 7a), la phase pure d' Ag_3PO_4 n'a

été obtenue que pour l'échantillon AgP1. Ce dernier a été préparé en ajoutant la solution PO_4^{3-} (milieu basique) sur la solution d' Ag^+ (milieu acide). Ces résultats montrent bien que la façon d'ajout et le pH des milieux affectent l'échange d'ion entre Ag^+ et PO_4^{3-} . Dans le cas du DMSO (figure 7b), la phase pure d' Ag_3PO_4 a été détectée pour les échantillons AgP7, AgP8 et AgP9. Notons que le pic supplémentaire observé à $32,27^\circ$ est attribué à l'oxyde d'argent Ag_2O .

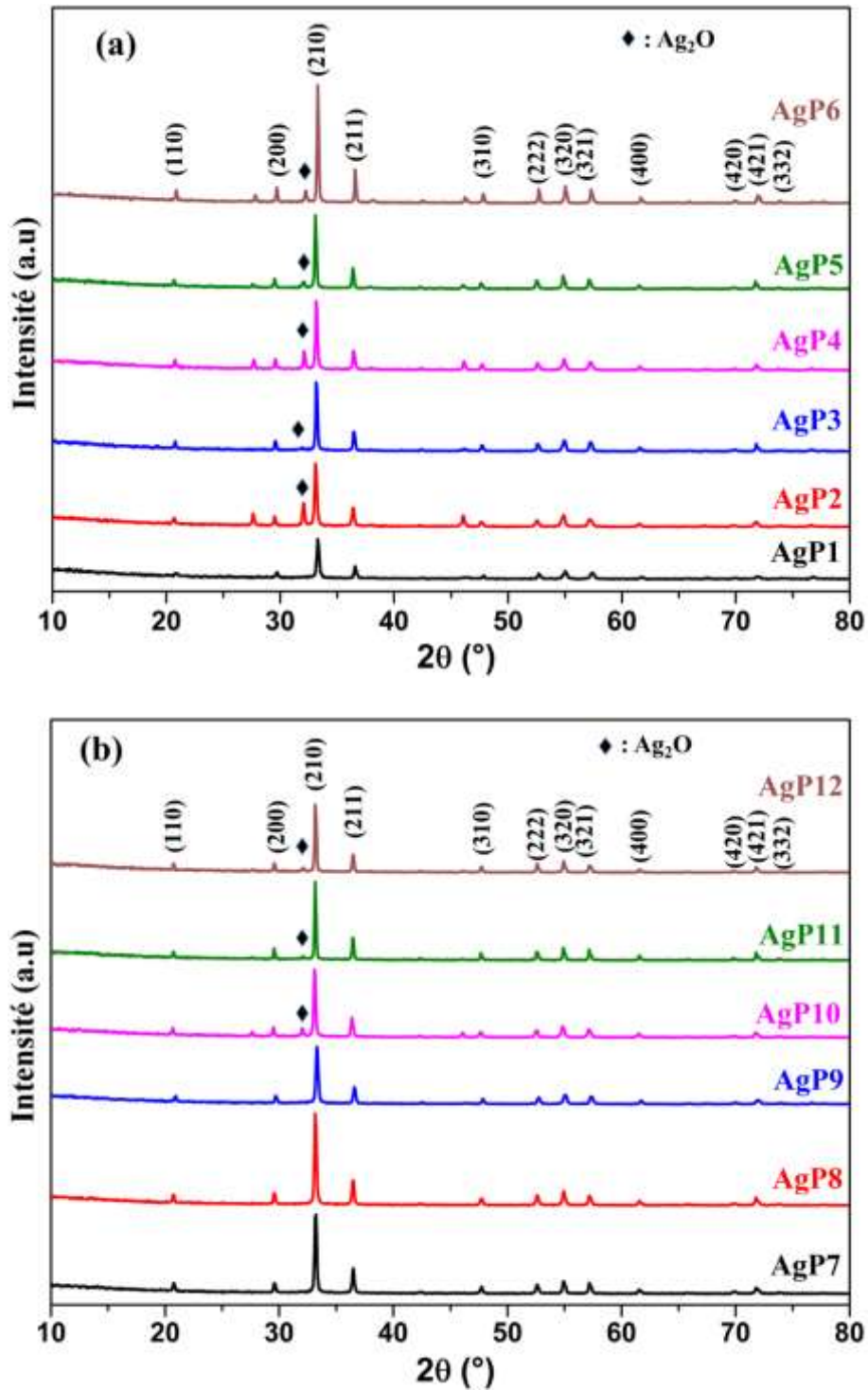
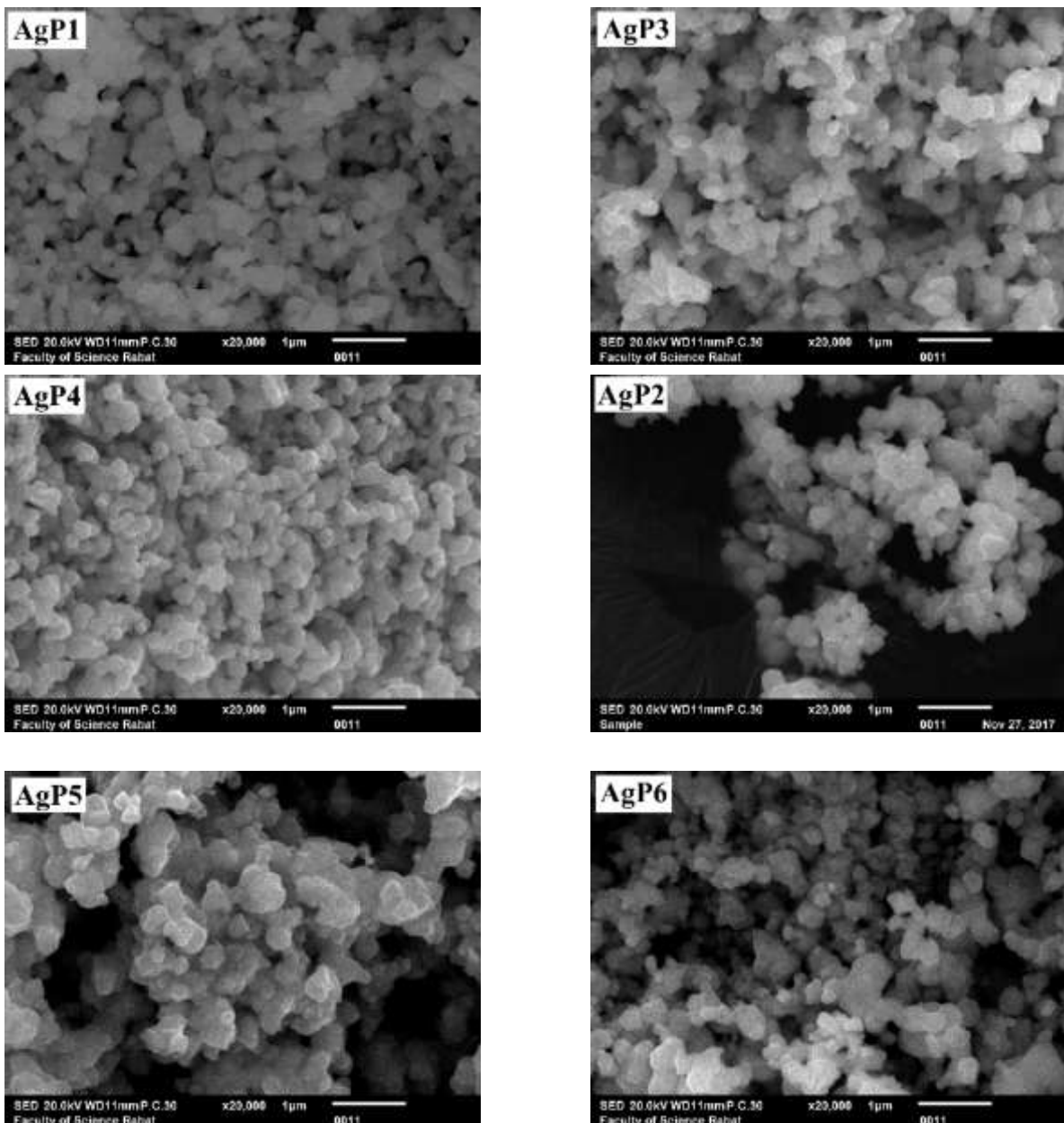


Figure III.7. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 synthétisées en utilisant (a) DMF et (b) DMSO comme Co-solvant.

b. Analyse par microscopie électronique à balayage

Pour l'ensemble des échantillons préparés par DMF et DMSO, l'imagerie par MEB a été réalisée et représenté dans la figure III.8. Les échantillons de phase pure d' Ag_3PO_4 (AgP1, AgP7, AgP8 et AgP9) se présentent sous forme de particules de forme irrégulière avec des tailles assez grandes, environ 600nm.



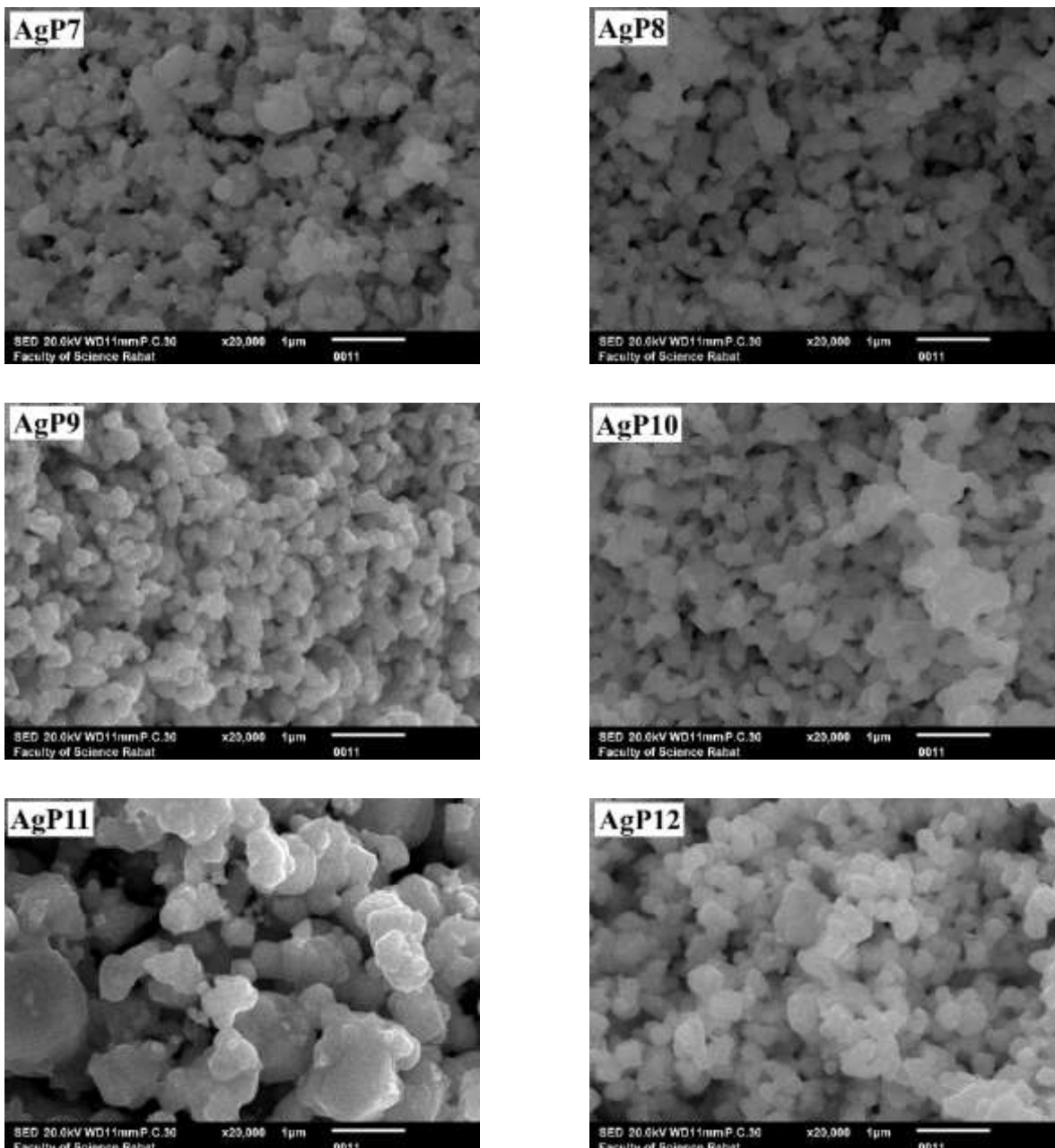


Figure III.8. Images MEB des particules Ag_3PO_4 synthétisés en utilisant DMF et DMSO comme Co-solvant.

On peut conclure d'après cette étude que, l'utilisation de DMF et DMSO comme des Co-solvants n'a pas d'influence positive (càd ; réduire davantage) sur la taille des particules, et d'autre part il a été bien clair que l'échange d'ions est mieux garanti en ajoutant la solution basique PO_4^- sur la solution acide Ag^+ . Cette façon de mélange sera adoptée dans la suite du travail.

III.6 Effet de la concentration du précurseur AgNO_3

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration du précurseur AgNO_3 , une étude systématique a été faite sur six concentrations molaires différentes, à savoir; 0.003M, 0.005M, 0.007M, 0.01M, 0.05M et 0.1M, préparées suivant le premier protocole.

a. Analyse par diffraction des rayons X

La figure III.9 illustre Les spectres de diffractions des rayons X de la poudre d' Ag_3PO_4 synthétisés par voie sol-gel à diverses concentrations d' AgNO_3 .

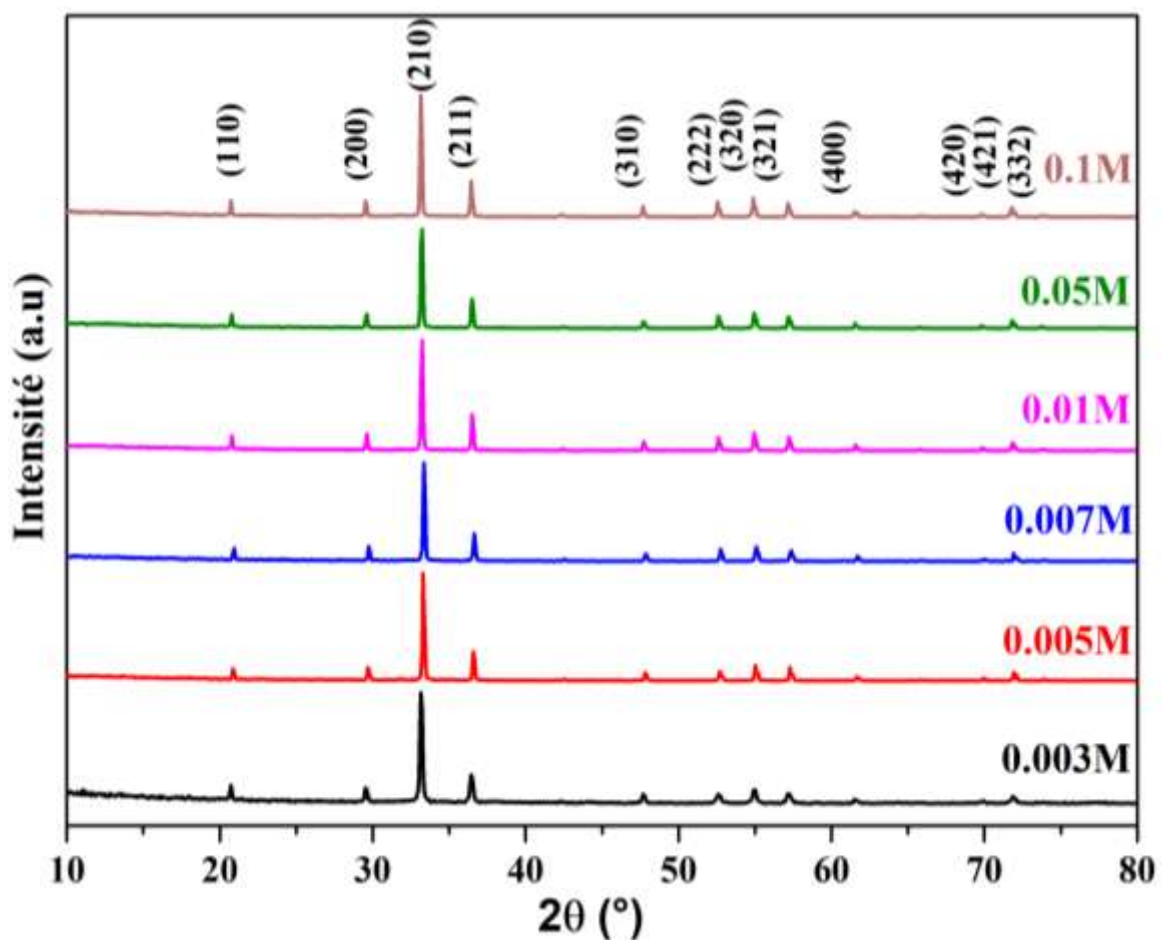


Figure III.9. Évolution des diffractogrammes DRX correspondant aux poudres Ag_3PO_4 synthétisées par voie sol-gel à différentes concentrations du précurseur AgNO_3 .

Comme nous l'avons défini auparavant, la diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive utilisée pour caractériser la structure cristalline des matériaux. Elle fournit des informations sur les structures, les phases secondaires, les orientations cristallines

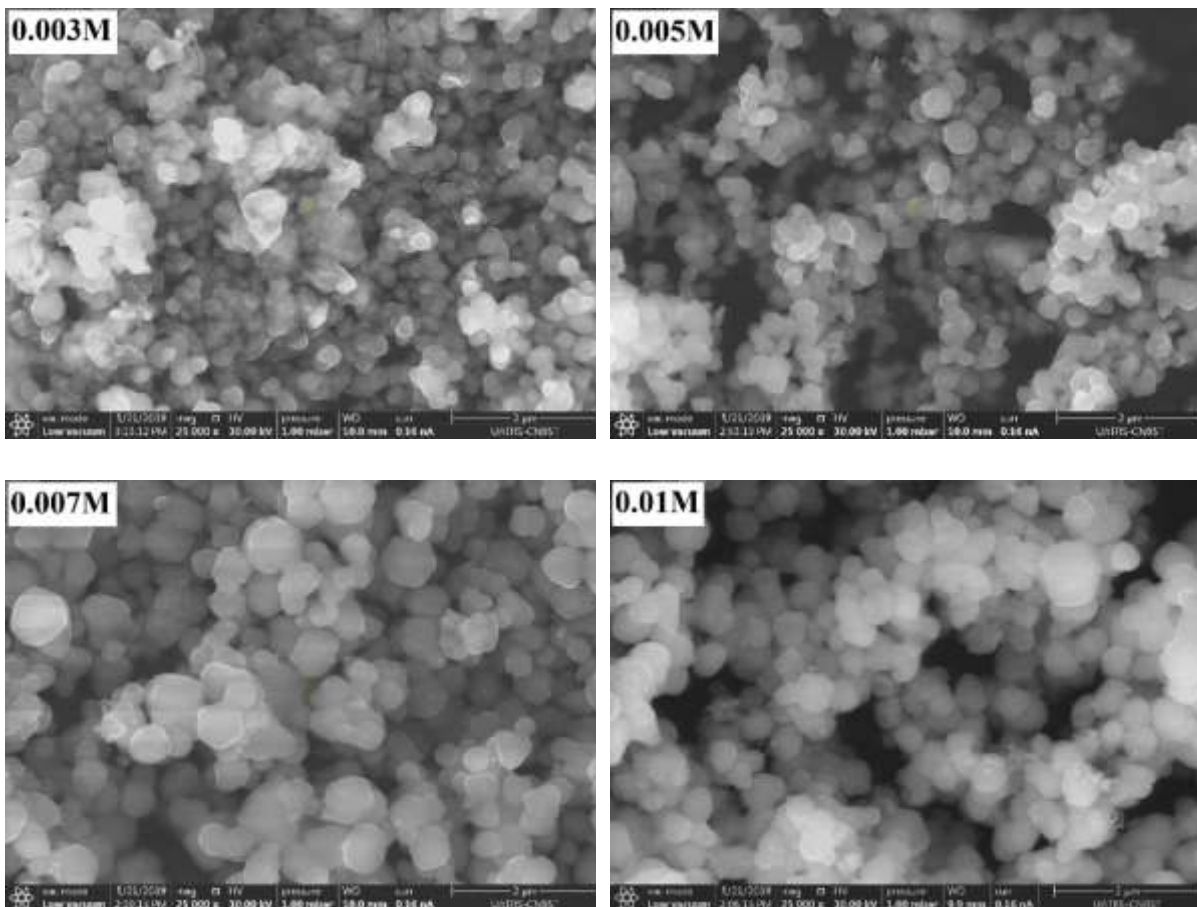
préférentielles (texture), les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des cristallites. L'examen des différents diffractogrammes montrent que les pics sont identifiés comme étant les plans inter-réticulaires (110), (200), (210), (211), (310), (222), (320), (321) et (400) correspondant à la structure cubique de Ag_3PO_4 indexée sur la base des données standard de la carte JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) n° : 01-071-1836. En outre, aucune phase secondaire n'a été observée dans la limite de détection de la méthode DRX.

Nos résultats DRX confirment donc que dans les conditions de synthèse suivies, les poudres sont produites dans la phase pure du phosphate d'argent (Ag_3PO_4).

Les résultats de DRX montrent également que les pics enregistrés sur l'ensemble des poudres obtenues sont des pics fins caractéristiques des cristallites de grandes tailles.

b. Analyse par microscopie électronique à balayage

La figure III.10 représente les images MEB des poudres Ag_3PO_4 préparés à différentes concentrations. Comme on peut le constater, tous les grains Ag_3PO_4 sont globalement de forme sphérique et de taille moyenne assez grande.



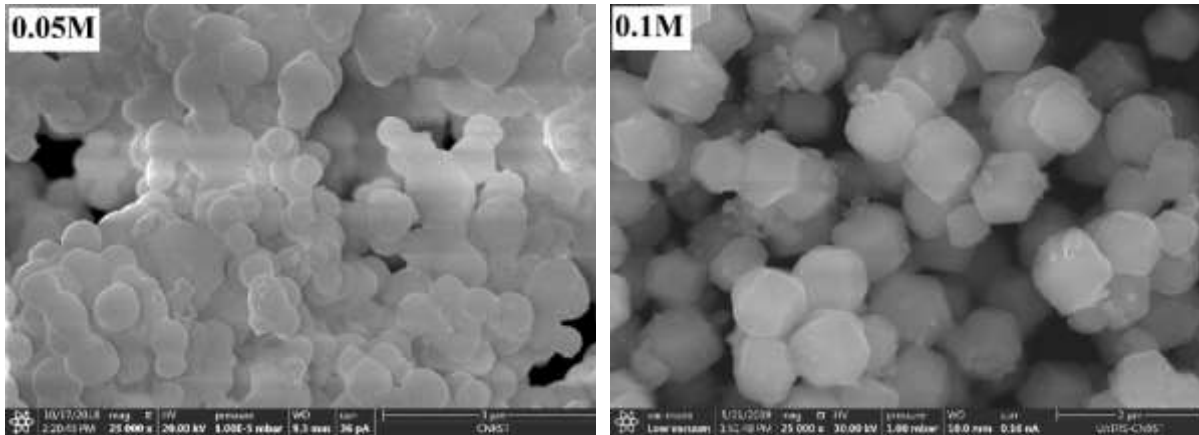


Figure III.10. Images MEB des poudres Ag_3PO_4 synthétisés à différentes concentrations d' $AgNO_3$.

Pour évaluer la taille moyenne des grains, nous avons mesuré leurs diamètres sur un nombre élevé à partir des images MEB afin de minimiser l'erreur de mesure. Ceci nous a permis de construire les histogrammes correspondants (Figure III.11). Ce qui en accord avec les résultats DRX puisque toutes ces tailles donneraient des pics fins, les résultats montrent que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration du précurseur Ag. Ce comportement, rapporté également par de nombreux auteurs [109], a été généralement attribué à l'augmentation de la quantité de matière.

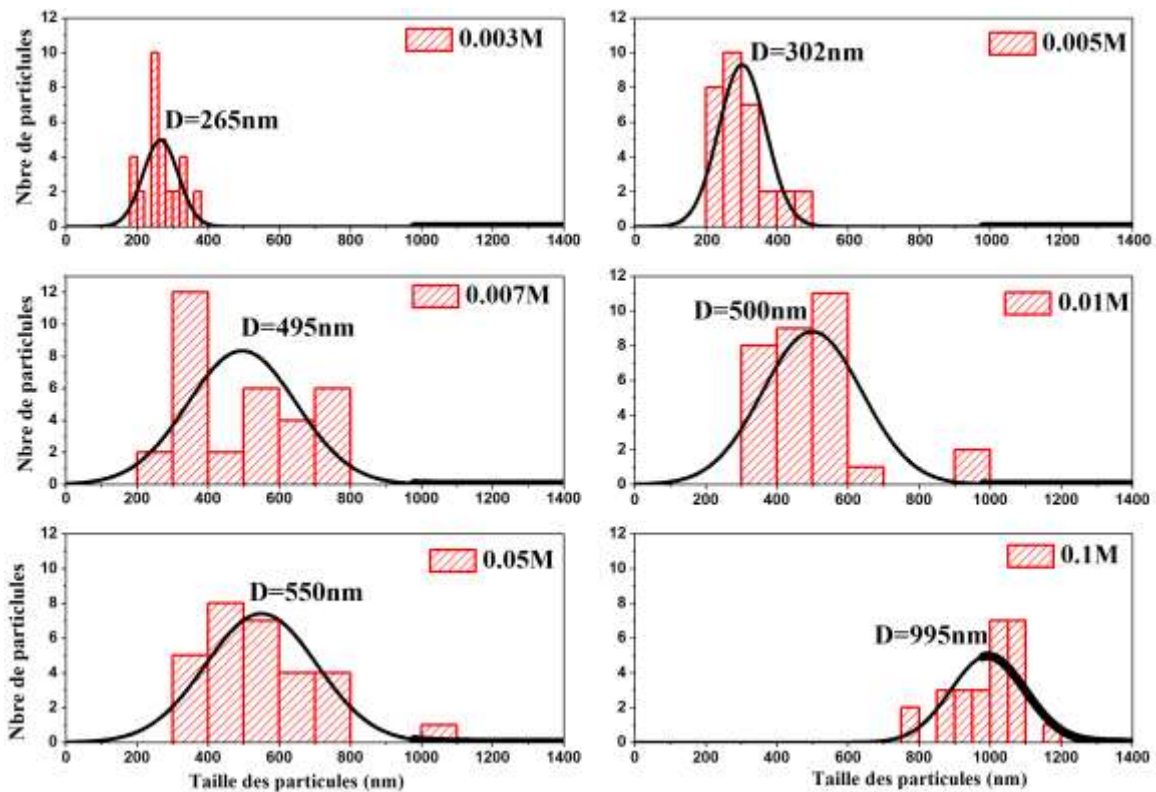


Figure III.11. Histogrammes de la distribution de la taille des particules Ag_3PO_4 synthétisés à différentes concentrations.

En conclusion, nous constatons que pour obtenir des tailles assez réduites, il faut utiliser des faibles concentrations. En effet, la concentration 0.003M d' $AgNO_3$ semble être la concentration optimale pour élaborer les particules d' Ag_3PO_4 avec une taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

III.7 Effet de la nature du complexant et leurs rapports molaires

D'après les résultats des effets traités précédemment, la taille des particules élaborées n'atteint que 265nm. Afin de préparer des particules de taille nanométrique, on se propose d'utiliser des complexants et de voir l'effet de leurs natures sur les propriétés structurales des poudres d' Ag_3PO_4 .

Deux types d'agent complexants ont été utilisés ; le Monoethanolamine (MEA) et l'Oleylamine (OLA). Une étude simultanée du rapport molaire [Complexant:Concentration $AgNO_3$] a été réalisée.

III.7.1 Effet du Monoethanolamine (MEA)

Pour chaque concentration d'Ag étudiée auparavant (0.003M, 0.005 M, 0.007 M, 0.01 M, 0.05 M et 0.1 M), cinq quantités différentes de MEA ont été testées selon les ratios molaires suivants : [MEA:Ag] : 0:10, 1:10, 3:10, 5:10 et 10:10. Le complexant MEA a été ajouté goutte à goutte sur la solution d' $AgNO_3$.

a. Analyse par diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX des poudres d' Ag_3PO_4 obtenus pour différents ratios molaires [MEA/ Ag] et de la concentration $AgNO_3$ sont illustrés sur la figure III.12. Tous les pics de diffraction sont indexés et correspondent à la structure cubique d' Ag_3PO_4 pure sans la présence d'aucune phase secondaire.

A partir de ces diffractogrammes et de l'équation de Scherrer, nous avons tracé la variation de la taille moyenne des cristallites en fonction des ratios MEA : Ag et de la concentration (voir figure III.13).

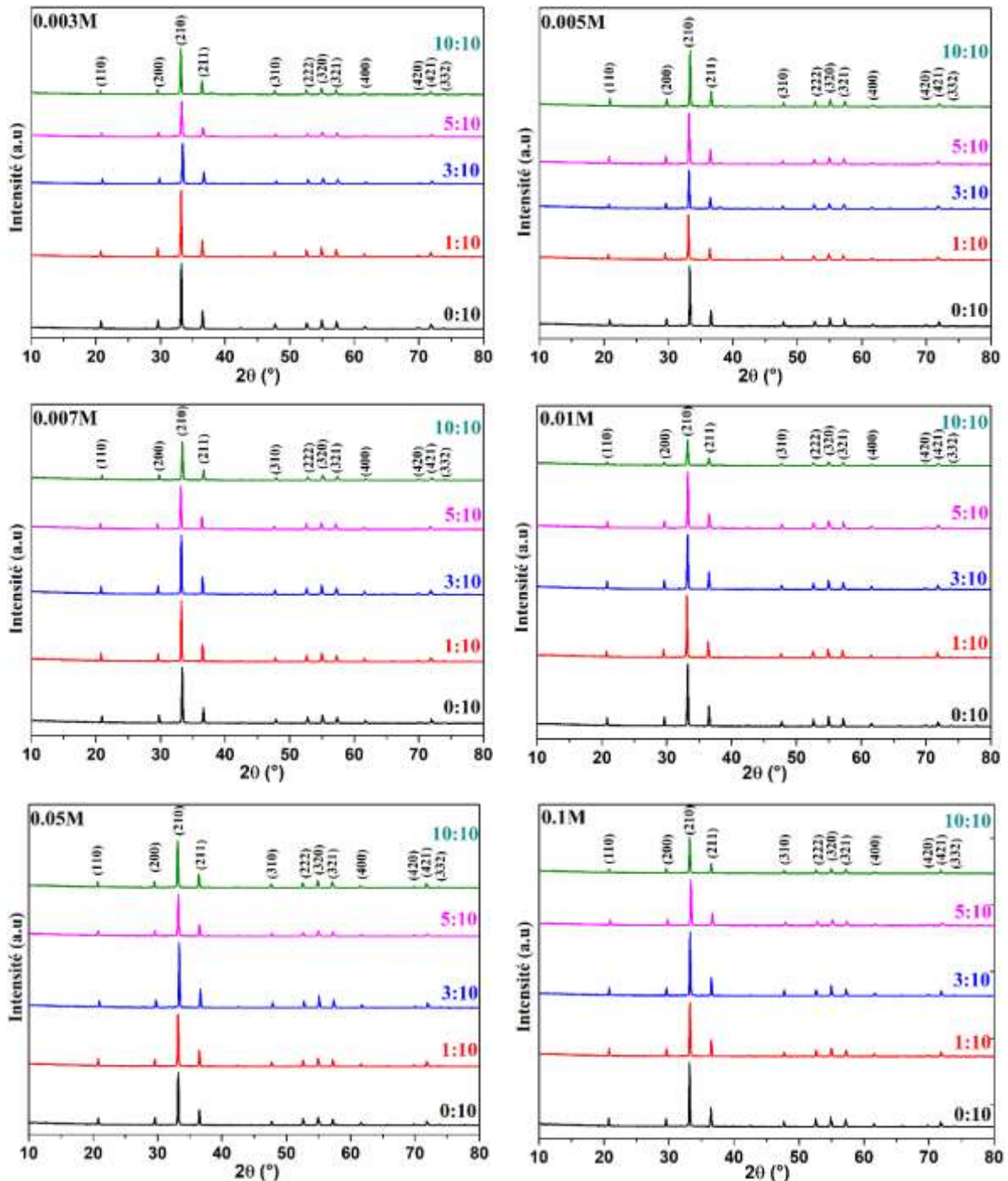


Figure III.12. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 synthétisés par voie sol-gel à différents rapports molaires du MEA : Ag et de concentrations du précurseur.

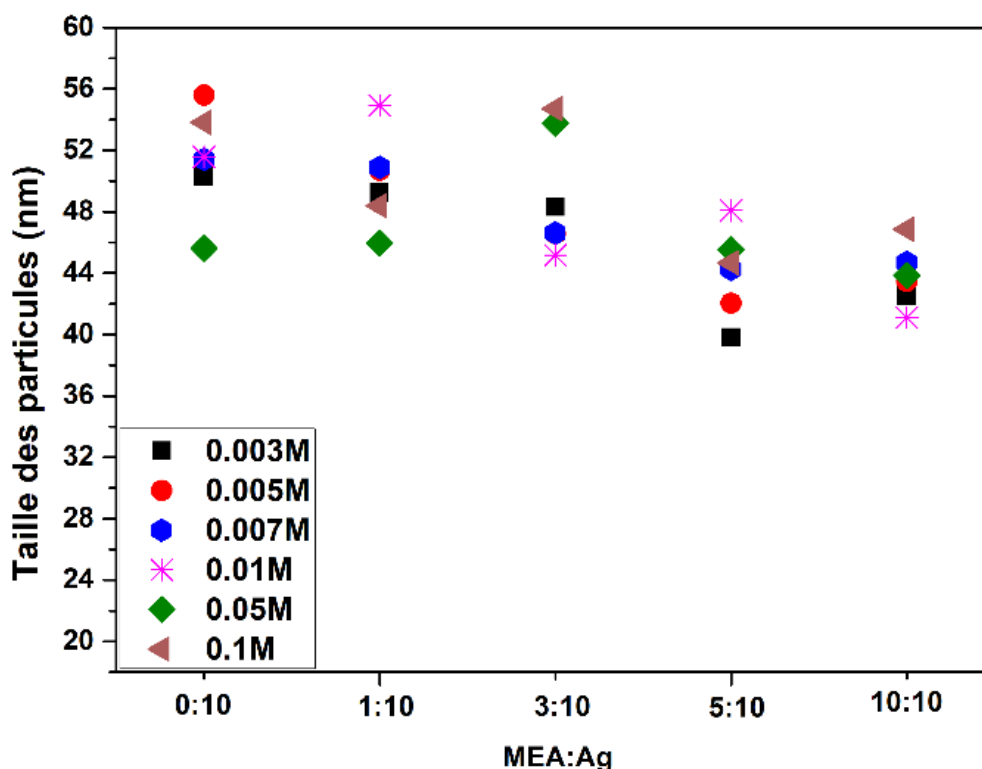


Figure III.13. Variation de la taille des particules Ag_3PO_4 obtenus par la relation de Scherrer, en fonction des différents rapports molaires du MEA : Ag.

Ces résultats indiquent que le MEA fonctionne comme un agent complexant ayant le rôle d'inhiber la croissance d' Ag^+ en raison de la présence des groupes d'amine NH associés à la surface du cation métallique [112] et par conséquent un pouvoir réducteur de la taille assez intéressant.

b. Analyse par microscopie électronique à balayage

La figure III.14 montre une série de micrographies MEB des particules d' Ag_3PO_4 préparées à différents ratios molaires du MEA : Ag et de la concentration $AgNO_3$. On peut observer que les particules présentent des morphologies très similaires, pas de changement au niveau de la morphologie des particules après la complexation. Ces dernières ont conservé leurs formes sphériques. Comme le montre les histogrammes (Figure III.15), la taille des grains est distribuée d'une manière non uniforme, tandis qu'elle est répartie sous forme des trois populations dominantes. Pour les trois concentrations (0.003M, 0.005M et 0.01M) préparées par le ratio 5 :10, la distribution de la taille est centrée autour de la population majoritaire P1 avec une valeur

moyenne de 49nm, 58nm et 69nm, respectivement. On peut également noter que pour le ratio 10 :10, la distribution de la taille est répartie en trois populations. Donc, des conditions optimales avec une réduction de la taille des particules sont obtenues lorsque la concentration d'AgNO₃ est 0.003M et le ratio MEA : Ag est 5 :10, ce qui est en bon accord avec les résultats de DRX.

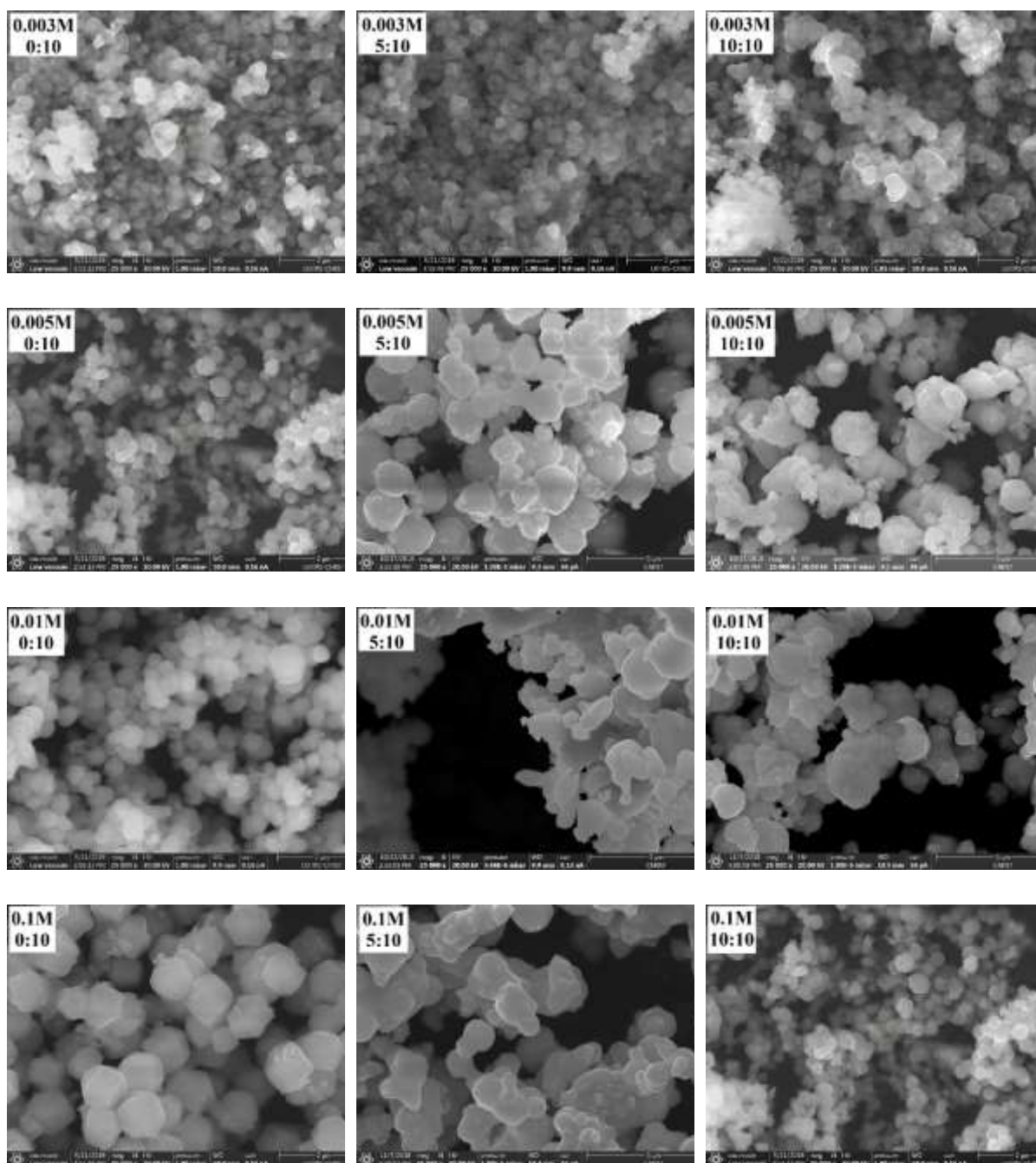


Figure III.14. Images MEB des poudres Ag₃PO₄ synthétisés à différentes ratios molaires MEA :Ag.

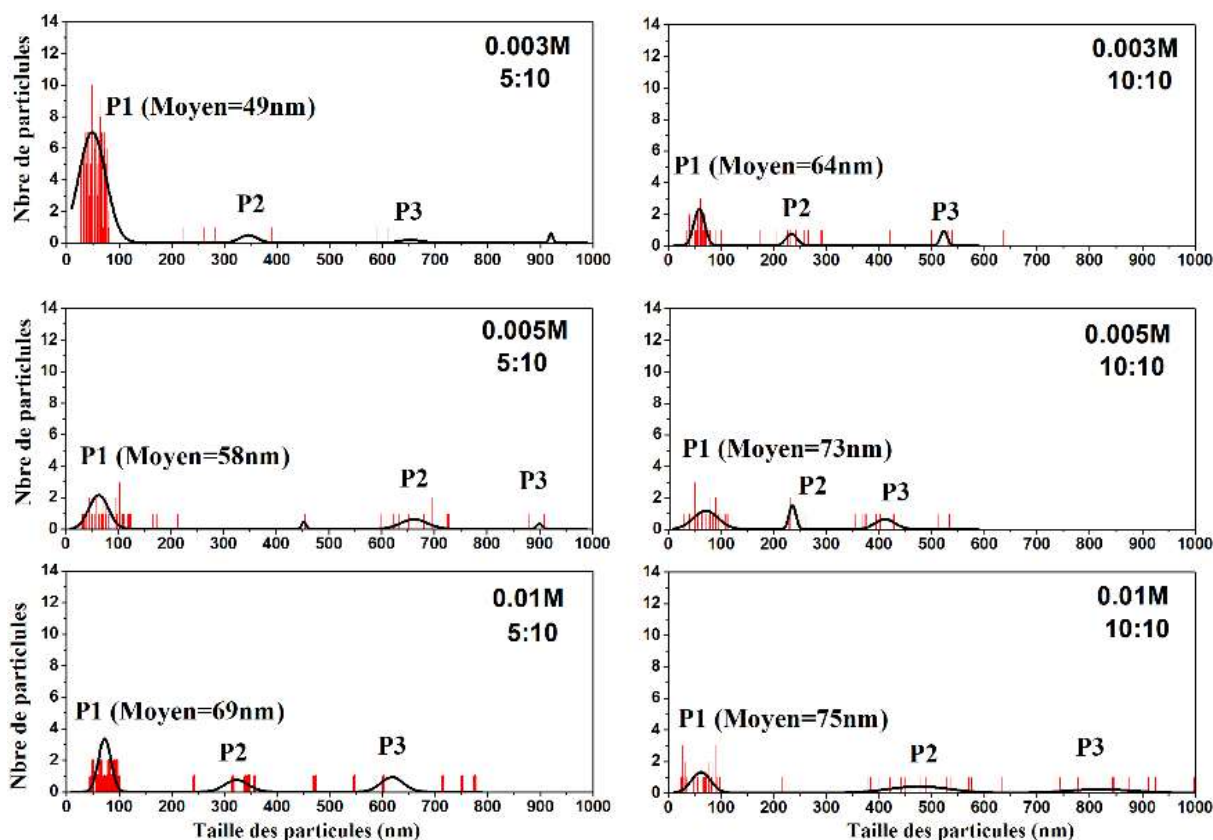


Figure III.15. Histogrammes de la distribution de la taille des particules Ag_3PO_4 synthétisés à différents ratios molaires MEA : Ag.

c. Analyse par Spectroscopie Infrarouge

Afin d'examiner la liaison moléculaire locale des particules Ag_3PO_4 et de vérifier l'existence de sous-produits liés aux résidus MEA, les spectres d'infrarouges des échantillons synthétisés à différents ratios molaires MEA : Ag et de la concentration $AgNO_3$ sont présentés sur la figure.III.16. La bande d'absorption à 940 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation de la liaison P-O, tandis que la bande à 540 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de O-P-O [113-114]. Une bande de faible intensité est observée dans quelques échantillons. Située à 1350 cm^{-1} , celle-ci correspond à l'élément de nitrate, et cela provient des traces de nitrate restant après le rinçage. On voit clairement qu'il n'y a pas de bande d'absorption liée aux molécules MEA (vibration d'étirement N-H à 3300 cm^{-1} , vibration de déformation $-CH_2$ à 670 cm^{-1} et vibration d'étirement C-N à 1100 cm^{-1}). Ce résultat, en accord avec l'analyse DRX et MEB, montre qu'il n'y a aucune phase secondaire et que la phase d' Ag_3PO_4 est bien élaborée.

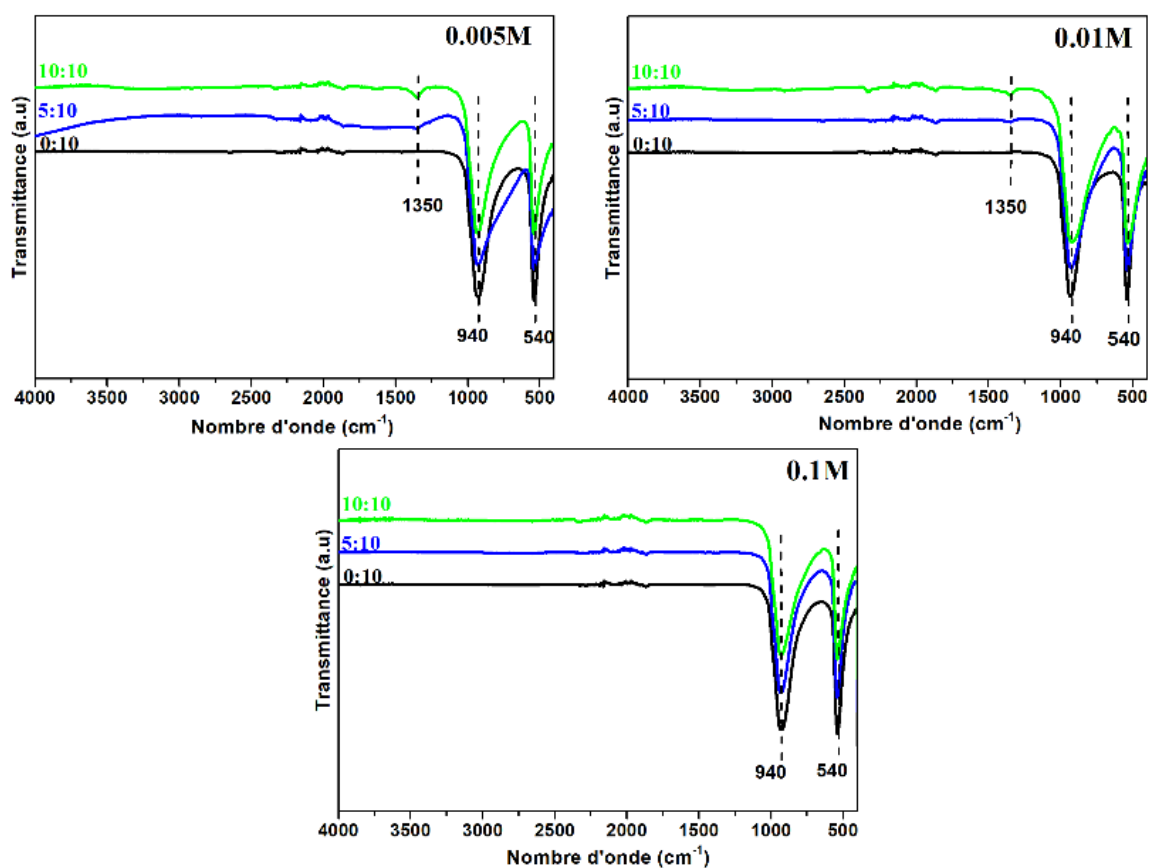


Figure III.16. Spectres infrarouges des particules Ag_3PO_4 synthétisés à différents ratios molaires MEA : Ag.

III.7.2 Effet de l'Oleylamine (OLA)

Comme dans le cas du complexant MEA, une série de concentrations d'Ag (0.005 M, 0.007 M et 0.01 M) a été utilisée suivant le deuxième protocole de synthèse. Pour chaque concentration d'Ag, cinq quantités d'OLA ont été testées selon le ratio molaire OLA : Ag (0 : 1, 0.5 : 1, 1 : 1, 2 : 1 et 3 : 1).

a. Analyse par diffraction des rayons X

La figure III.17 présente les diagrammes des rayons X des poudres d' Ag_3PO_4 obtenus pour différents ratios molaires [OLA : Ag] et concentrations d' $AgNO_3$. Tous les pics de diffraction ont été indexés conformément à l' Ag_3PO_4 cubique (JCPDS n° 01-071-1836), et aucune phase

secondaire n'a été détectée. Selon la teneur d'OLA, La taille des cristallites a été estimée à partir de l'équation de Scherrer, puis illustrée dans la figure III.18. Dans tous les cas, la taille des cristallites Ag_3PO_4 diminue lorsque le ratio d'OLA augmente du rapport 0 :1 à 2 : 1. Au-delà de ce rapport, la taille des cristallites commence à augmenter. On note également que la plus petite taille est observée pour la faible concentration (0.005M).

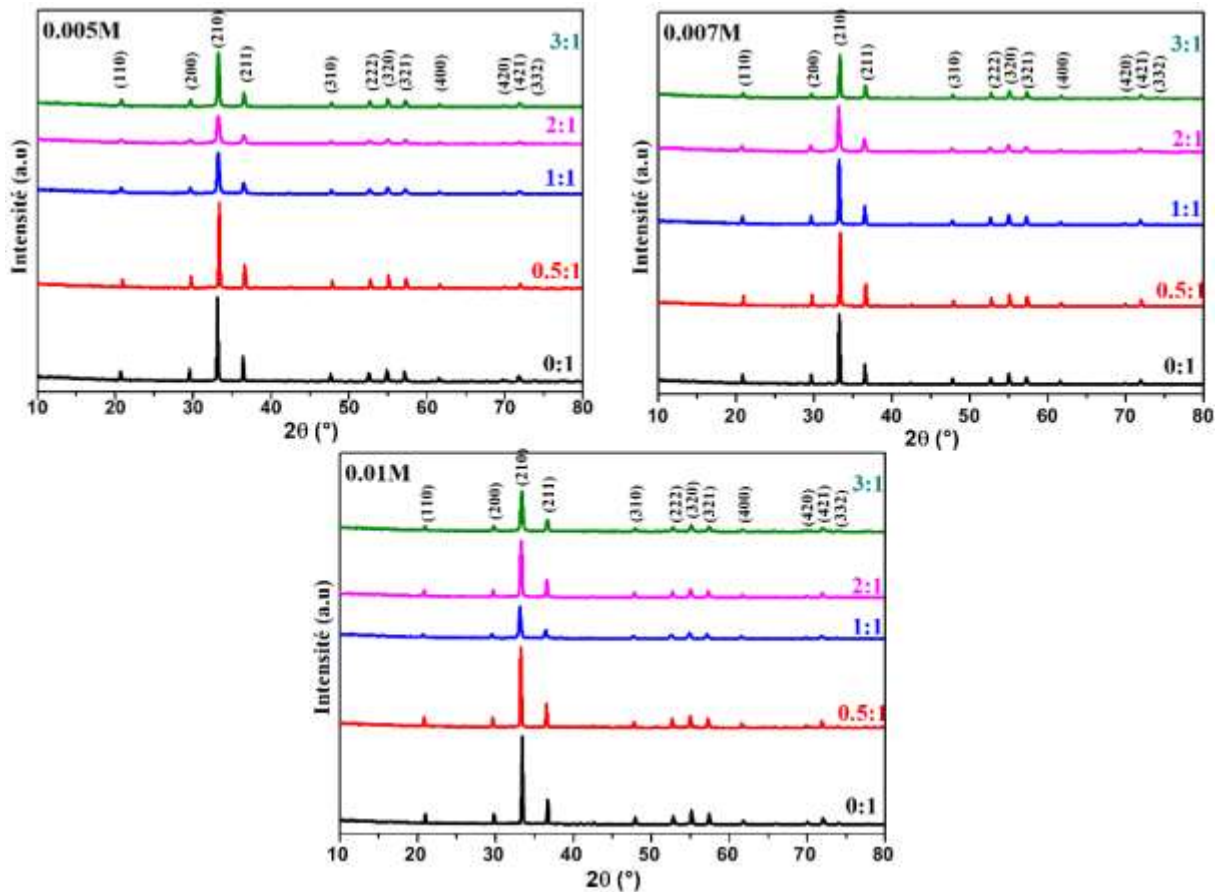


Figure III.17. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 synthétisés par voie sol-gel à différents rapports molaires du OLA : Ag et de concentrations de précurseur.

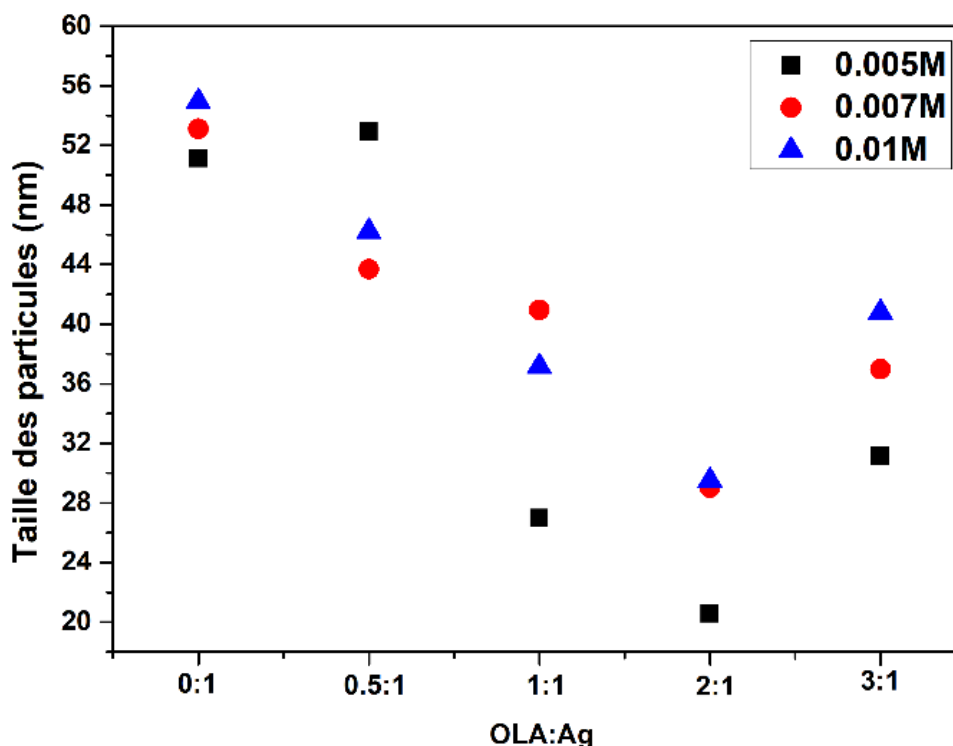


Figure III.18. Variation de la taille des particules Ag_3PO_4 obtenus en fonction différents rapports molaires du OLA : Ag.

b. Analyse par Spectroscopie d’Infrarouge à transformée de Fourier

La figure III.19 présente les spectres d’infrarouge des échantillons Ag_3PO_4 tels que synthétisés et préparés à différentes concentrations de ratios molaires Ag et OLA : Ag. Comme décrit précédemment, deux fortes bandes d'absorption ont été observées à 540 cm^{-1} attribuées à la vibration de déformation O-P-O et à 940 cm^{-1} liées à la vibration d'élongation asymétrique P-O. Les bandes observées à 2920 et 2847 cm^{-1} sont dues aux modes d'élongation symétrique et asymétrique C-H du groupe méthylène ($-CH_2$), respectivement [115-116]. L'apparition de ces deux petites bandes indique qu'une faible quantité résiduelle de groupes C-H de l'OLA est probablement présente dans les poudres synthétisées.

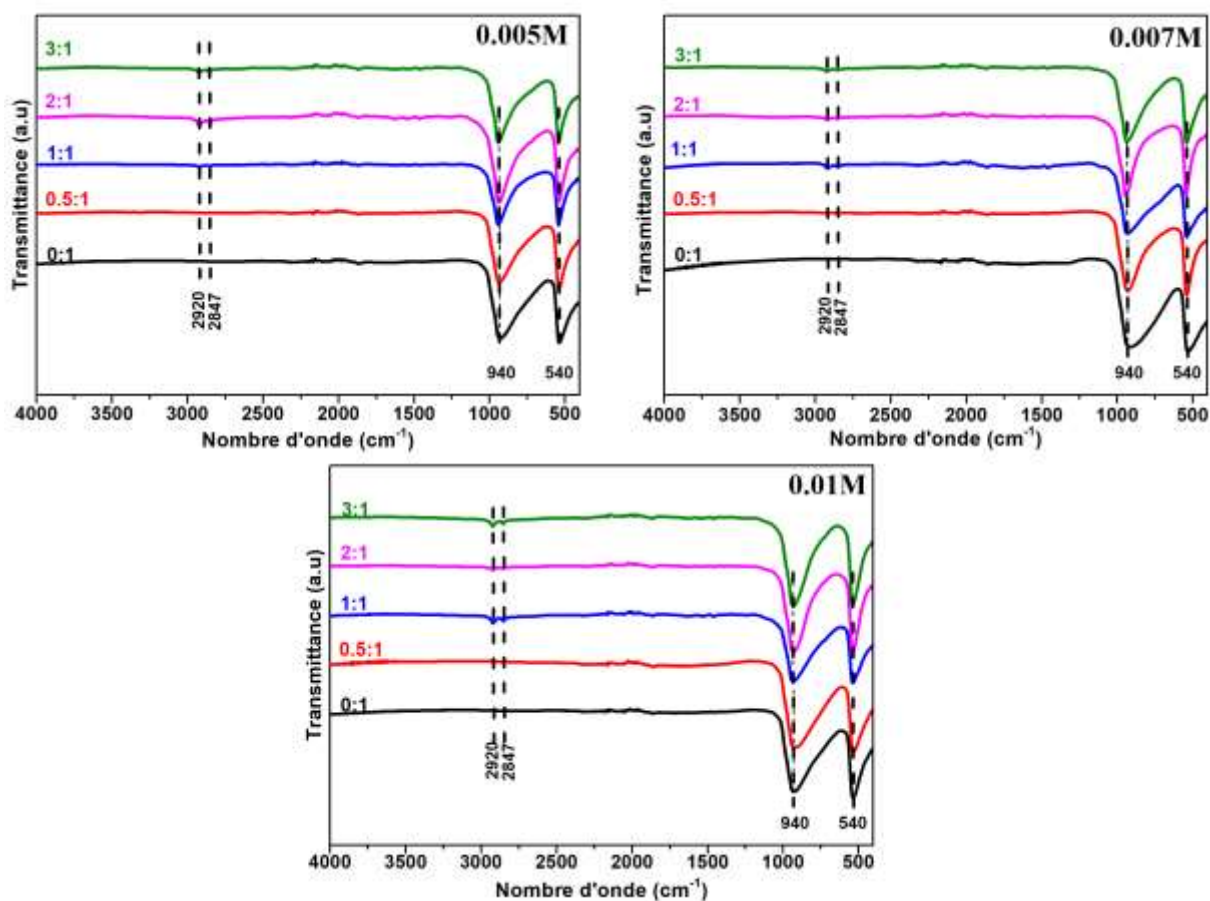


Figure III.19. Spectres infrarouges des particules Ag_3PO_4 synthétisés à différents ratios molaires OLA : Ag.

c. Analyse par microscopie électronique en transmission

La morphologie l'échantillon Ag_3PO_4 obtenu pour le ratio molaire OLA :Ag (2 :1) et de concentrations 0.005M d'Ag est illustrée dans la figure III.20. L'image MET montrent que les particules d' Ag_3PO_4 ont des formes sphériques et des diamètres quasi uniformes. La taille moyenne des particules est environ de 30nm. Ce résultat, en accord avec les résultats DRX.

D'après la figure III.21, nous observons clairement une couche de la matière organique (Oléylamine) recouvre la surface des particules d' Ag_3PO_4 , ce qui confirme les résultats FTIR.

Pour expliquer la raison pour laquelle la molécule d'oléylamine est très collante sur la surface Ag_3PO_4 que la molécule de MEA, des simulations de dynamique moléculaire ont utilisé par la suite pour calculer l'interaction énergétique entre les cations Ag^+ et MEA, Oleylamine.

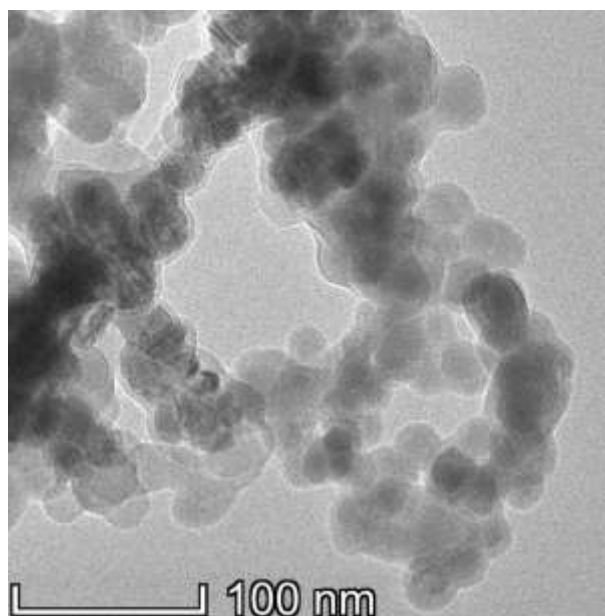


Figure III.20. Image MET de la poudre Ag_3PO_4 synthétisé au ratio molaire OLA :Ag (2 :1) et de concentrations 0.005M d'Ag à un faible grossissement

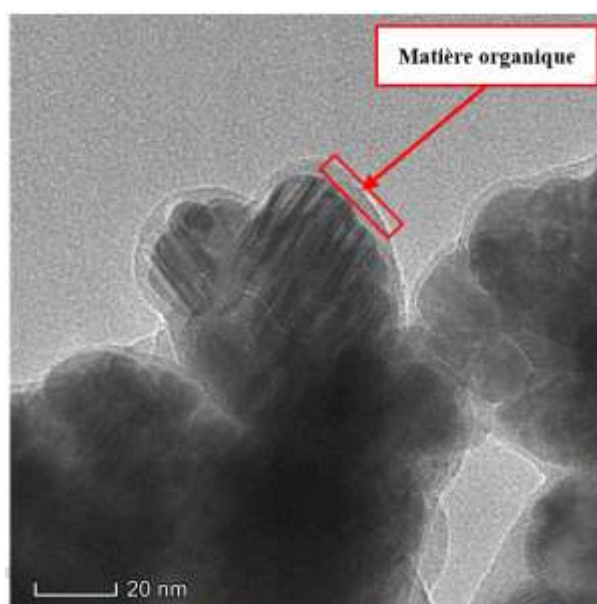
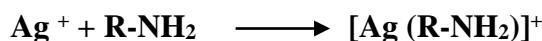


Figure III.21. Image MET de la poudre Ag_3PO_4 synthétisé au ratio molaire OLA :Ag (2 :1) et de concentrations 0.005M d'Ag à un grande grossissement

III.7.3 Comparaison entre Monoethanolamine et Oleylamine

Afin de comparer l'effet du MEA et de l'OLA, nous avons d'abord vérifié l'effet de la concentration du précurseur, sans complexant. Comme on peut clairement l'observer dans l'étude de l'effet de la concentration, la taille des cristallites des poudres Ag_3PO_4 est restée assez large. Ce fait est d'une grande importance qui justifie nos stratégies d'utilisation de MEA et OLA comme des agents complexants pour le contrôle de la taille des nanoparticules.

Les résultats obtenus montrent que la taille des particules d' Ag_3PO_4 est mieux contrôlée en utilisant ces deux agents complexants à faible concentration d'Ag. Cependant, l'utilisation de OLA fournit des nanoparticules encore plus petites. La différence observée entre les deux complexants (MEA et OLA) en termes de leur capacité à contrôler la taille des particules est liée à leurs longueurs de chaîne alkyle. Ces deux additifs ont été utilisés pour bloquer la croissance cristalline et obtenir des nanoparticules. Tout d'abord, on peut remarquer que le contrôle de la taille des particules est mieux réalisé en utilisant de faibles concentrations d'Ag et une quantité du complexant relativement élevée par rapport à Ag. Cependant, l'effet OLA semble être plus efficace puisque nos résultats montrent que des particules d'environ 29 nm de taille sont obtenues avec succès. Ce résultat peut être expliqué sur la base de l'interaction alkyl-amines avec les nanoparticules Ag_3PO_4 . Les complexes argent-amine obtenus avec différentes alkyl-amines (MEA et OLA) se forment via le processus de réaction chimique suivant :



La seule paire d'électrons sur l'azote des amines se coordonne avec les cations Ag^+ puis forme le complexe. Comme montré dans les études précédentes, les amines ayant une courte chaîne alkyle en tant que ligands (tels que MEA) ont un effet d'activation plus fort, ce qui pourrait amener plus de noyaux voisins à basse température en raison de son faible effet de complexation. Par conséquent, les amines avec une longue chaîne alkyle comme ligands (tels que OLA) devraient empêcher un assemblage de noyaux et par conséquent limiter la croissance des nanoparticules d'argent et donner une distribution granulométrique étroite. Nos arguments sont en effet confirmés par le calcul de l'interaction énergétique entre les cations Ag^+ et MEA / OLA à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. Ces simulations ont été réalisées avec Lammmps [117] en utilisant la méthode d'intégration de Verlet basée sur l'équation des mouvements de Newton avec un pas de temps de 1 fs. La température et la pression ont été contrôlées en utilisant les équations de mouvement non hamiltoniennes de style isotherme-isobare Nose-Hoover. Les constantes de couplage utilisées pour le contrôle de la température ont été choisies comme 100 fs pendant les cycles de chauffage et de relaxation et 500 fs pendant

l'échantillonnage des données à température constante. Une cellule de simulation cubique de $60 * 60 * 60 \text{ nm}^3$ en volume est utilisée en utilisant des conditions aux limites périodiques pour imiter une solution infinie. Les potentiels intermoléculaires ont été évalués jusqu'à une coupure de distance de 12 \AA . La simulation MEA était composée de 1100 molécules tandis que OLA de 200 en raison de sa grande morphologie (Fig.III.22). Le tableau III.2 présente l'interaction énergétique totale entre le cation Ag^+ et MEA / Oleylamine, séparément. On constate que l'énergie d'interaction du cation Ag^+ avec l'Oleylamine ($E_T = -36,222 \text{ Kcal / mol}$) est supérieure à celle avec le MEA ($E_T = -86,33 \text{ Kcal / mol}$). Par conséquent, la molécule d'Oleylamine est fortement attachée à la surface d' Ag^+ , qui est directement liée à la longueur de chaîne de l'alkyle OLA.

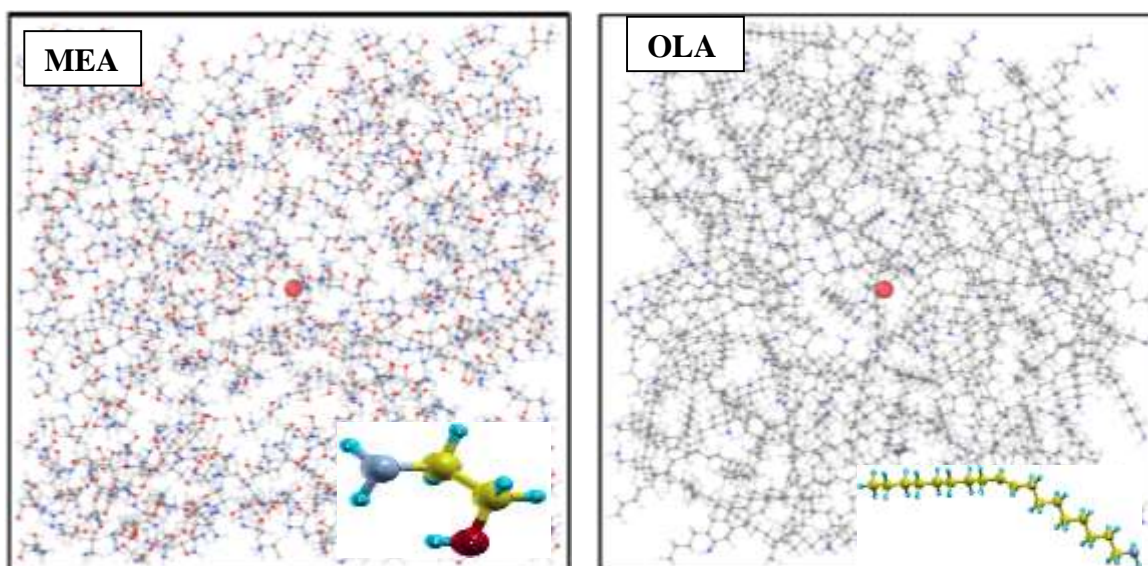


Figure III.22. Illustration de la solution aqueuse du mélange contenant MEA, OLA avec l'ion Ag^+

Tableau III .2 Énergie totale (E_T), Coulombienne (E_c) et Van Der Waals (E_{vdw}) entre MEA/OLA et l'ion Ag^+ .

	MEA	OLA
E_T (Kcal/mol)	-86.332	-36.222
E_{Vdw} (Kcal/mol)	-17.812	-18.023
E_{coul} (Kcal/mol)	-68.515	-18.199

III.8 Conclusion

En résumé, l'effet des paramètres de synthèse sur les propriétés structurales des poudres d'Ag₃PO₄ élaborées par sol gel a été étudié et discutés. Les résultats DRX a montré que des poudres élaborées pour toutes les séries sont des poudres Ag₃PO₄ avec une structure cubique (sans phase secondaire). Nous notons que les paramètres de synthèse agissent également sur la taille moyenne des nanoparticules, sur leur dispersion et sur leur homogénéité.

Dans un premier temps, des poudres d'Ag₃PO₄ ont été synthétisées avec différentes concentrations du précurseur Ag puis pour 3 types de précurseur PO₄³⁻. Les résultats de différentes techniques de caractérisation montrent que la taille des particules diminue au fur et à mesure que la concentration de précurseur Ag diminue. Ce comportement est dû au fait que la faible concentration du précurseur Ag ne favorise pas la croissance des cristallites. Ensuite, nous avons montré que l'utilisation du précurseur Na₂HPO₄·2H₂O donne de meilleurs résultats en termes de réduction de la taille des particules. En outre, l'analyse par DRX, MEB des poudres d'Ag₃PO₄ préparées par l'ajout des réducteurs (Citrates de sodium et Urée) et des Co-solvants (DMF et DMSO), montrent que ces paramètres n'ont pas d'influence significative sur la taille des particules d'Ag₃PO₄. Tandis que, l'échange d'ion est mieux favorisé en ajoutant la solution basique PO₄⁻ sur la solution acide Ag⁺.

Dans un second temps, une autre série de poudres d'Ag₃PO₄ a été également synthétisée en utilisant les deux complexants MEA et OLA afin de contrôler et réduire la taille des particules d'Ag₃PO₄. Les résultats montrent que le contrôle de la taille des particules est mieux réalisé en utilisant de faibles concentrations d'Ag et une quantité du complexant relativement élevée par rapport à Ag. Cependant, l'effet du complexant OLA semble être plus efficace puisque nos résultats montrent que les particules de petite taille (d'environ 29 nm) sont obtenues avec succès. Ce résultat a été expliqué par la longueur de chaîne alkyl-amines de MEA et OLA qui interagissent avec les nanoparticules Ag₃PO₄.

Les résultats expérimentaux de ce chapitre montrent clairement qu'une concentration 0.003M, un ratio molaire MEA : Ag de 5 :10 et un ratio molaire OLA : Ag de 2 :1 sont les conditions optimales pour élaborer des particules d'Ag₃PO₄ de tailles réduites.

Chapitre IV :
Synthèse des particules d'Ag₃PO₄
dopé au Cuivre : Étude théorique et
expérimentale

IV.1 Introduction

Comme suscité auparavant, le phosphate d'argent (Ag_3PO_4), d'énergie de gap de 2,4 eV, est un semi-conducteur prometteur pour des applications photo-catalytiques [118] dans le domaine de la lumière visible [119-120]. Cependant, il est toujours utile, voire primordial, d'explorer et d'exploiter, le cas échéant, ses propriétés sur tout le domaine du visible, et en particulier celui où la conversion de la lumière visible solaire est maximale, c'est à dire vers 1,34 eV. Ceci nécessite évidemment des propriétés physiques et des techniques d'élaboration adaptées. Le dopage est l'une des stratégies connues pour son rôle important en ce qui concerne l'amélioration et le contrôle des propriétés structurales (la taille, la morphologie) et optiques (une bande interdite plus large ou plus étroite, une absorbance optique plus élevée, etc.). En général, l'efficacité de l'élément dopant dépend de sa concentration et de la différence entre le rayon ionique du dopant et celui de l'atome à substituer, à savoir l'Argent (Ag).

Dans ce contexte, nous avons réalisé en premier lieu une série de simulation des propriétés optiques d' Ag_3PO_4 dopé par différents éléments métalliques et à différentes concentrations. Cette étude fondamentale nous a permis de déterminer le dopant donnant les meilleures performances optiques, ce qui a constitué une base pour aborder une étude expérimentale en deuxième lieu.

IV.2 Étude théorique par la méthode DFT

L'objectif principal de ce travail repose sur la prédiction théorique de l'effet de substituer un atome d'Ag dans Ag_3PO_4 par un métal (Cu, Ni, Li et V) afin de réduire son énergie de gap. Cette énergie de la bande interdite sera évaluée à l'aide des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*en anglais*; Density Functional Theory, DFT), en utilisant la méthode pseudo potentielle implémentée dans le code WIEN2K [121].

Ce travail théorique se divise en trois parties :

Dans un premier temps on s'intéresse à la simulation du composé Ag_3PO_4 , dont les caractéristiques structurales et électroniques ont été représentées au premier chapitre.

La seconde partie de ce chapitre consiste à étudier les propriétés optiques du composé Ag_3PO_4 dopé par différents métaux. Sur la base de l'apport des résultats théoriques, on arrive à sélectionner le meilleur dopant afin d'aborder nos études expérimentales.

La troisième partie est consacrée au composé Ag_3PO_4 dopé par l'élément sélectionné. Notre étude a pour but de compléter et interpréter les résultats expérimentaux.

IV.2.1 Détails des calculs par DFT

Nous avons effectué des calculs de premiers principes dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) [122-123]. En se basant sur la méthode des ondes planes augmentées linéaires à plein potentiel (FP-LAPW) mise en œuvre dans le code Wien2k, des intégrations de la zone Brillouin ont été réalisées en utilisant 100 k-points. On considère que les calculs auto-cohérents convergent lorsque l'énergie totale du système est égale à 10^{-5} Ry. Pour réduire les limites de GGA-PBE concernant l'estimation de l'énergie de bande interdite, le potentiel de correction mBJ est utilisé. Une super cellule est générée sous les dimensions spécifiques de $1*1*1$ où un atome d'Ag est substitué par un autre atome (dopant).

IV.2.2 Résultats des simulations par DFT

La structure cristalline d' Ag_3PO_4 a été étudiée pour la première fois en 1925 par Wyckoff [124].

Tableau IV.1 : Propriétés structurales d' Ag_3PO_4 telles introduites dans le code WIEN2K pour le calcul de minimisation de l'énergie du système:

Matériau	Paramètre de maille (Å)	Atome	Site Wychoff	X	Y	Z
Ag_3PO_4	6.004	Ag	6h	0.25	0	0.5
		P	2a	0	0	0
		O	8e	0.16	0.16	0.16

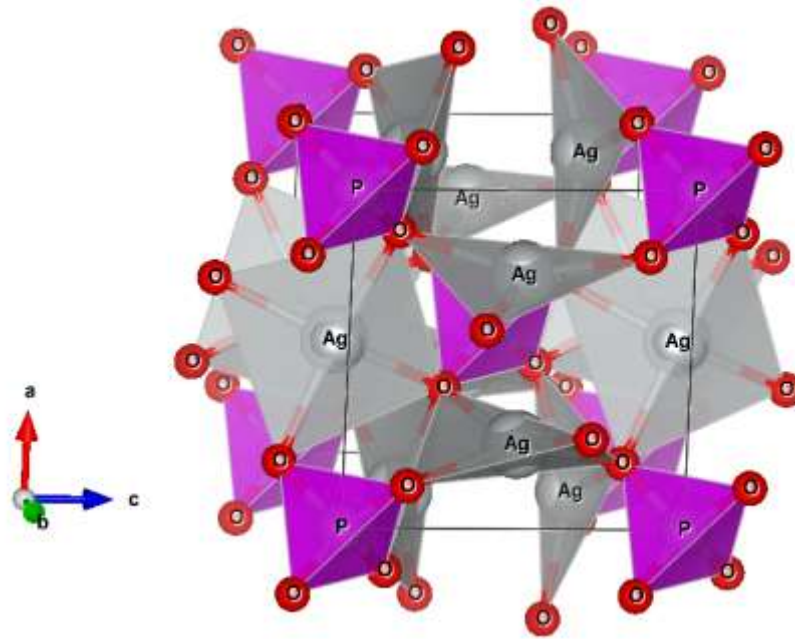


Figure IV.1. Maille élémentaire d' Ag_3PO_4 en phase Cubique

Comme le montre la figure IV.1, la structure de base est cubique et constituée de deux tétraèdres, celui de PO_4 et celui d' AgO_4 . L'atome de phosphore (P) est entouré par quatre atomes d'oxygène, formant le tétraèdre de PO_4 [125]. L'atome d'argent (Ag) est entouré par quatre atomes d'oxygène, formant le tétraèdre d' AgO_4 . Les valeurs du paramètre de maille et les positions atomiques des trois atomes de la maille élémentaire sont reportées sur le tableau IV.1.

a. Paramètres de maille

Dans le but d'optimiser le paramètre de maille qui constitue une étape première et fondamentale dans tout calcul, nous avons effectuées un calcul auto-cohérent de l'énergie totale en fonction du volume, en se basant sur l'équation d'état de Murnaghan Bish [126] définie par l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \right] \cdot \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{Eq IV.1})$$

Où E_0 , V_0 , B_0 et B'_0 sont les valeurs à l'équilibre de l'énergie totale, du volume, du module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

La figure IV.2 illustre la variation de l'énergie en fonction du volume, $E(V)$, du composé Ag_3PO_4 obtenue dans le cadre de l'approximation PBE-GGA. Le paramètre du réseau à

l'équilibre a_0 est déterminé par le minimum de la courbe de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume. La valeur optimisée du paramètre de maille : $a_0=5.9740 \text{ \AA}$.

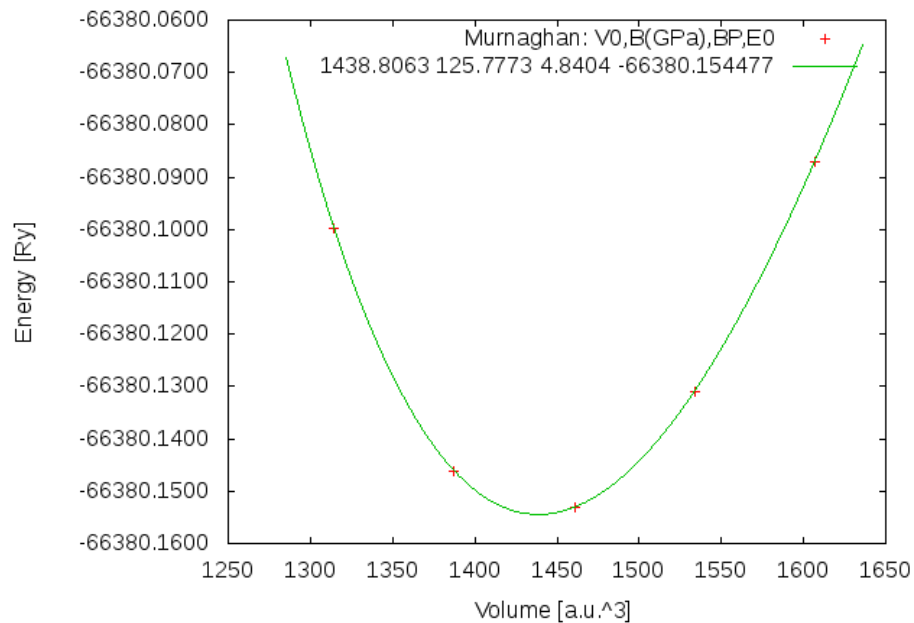


Figure IV.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ag_3PO_4 avec l'approximation PBE-GGA.

b. Structure de la bande et DOS

La structure de bande est un ensemble de courbes $E_n(k)$ représentant la dispersion des électrons dans le cristal en fonction de leurs niveaux d'énergies et leurs points de symétrie. A partir de l'équation de dispersion $E(k)$, on peut tirer des grandeurs importantes telles que l'énergie de gap (E_g), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence. Selon la valeur de l'énergie de gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, un semi-conducteur, un semi-métal, un demi-métal et un conducteur.

Les bandes de valence et de conduction sont séparées par une bande interdite, nommé aussi un bandgap, en anglais. On définit ce gap d'énergie comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence MBV et le minimum de la bande de conduction MBC.

La structure de bandes électroniques est obtenue en reliant pour chaque point k la valeur propre associée à une bande donnée. On obtient ainsi une courbe $E_{band} = f(dk)$ avec dk la distance séparant les différents points k . La zone de Brillouin liée à la structure cubique simple, avec les points k de haute symétrie, utilisées dans les calculs de structure bande exécutés dans la présente étude. Les points k pour le réseau cubique simple possèdent les coordonnées suivante

: Γ (0 0 0), M (0.5 0.5 0), R (0 0 0.5) et X (0.5 0 0). Les structures de bande d'Ag₃PO₄ sont calculées le long des directions de haute symétrie R, Γ , M et X dans la zone de Brillouin et sont représentés sur les figures (IV. 3). Différentes approximations ont été utilisées : GGA-PBE et mBJ.

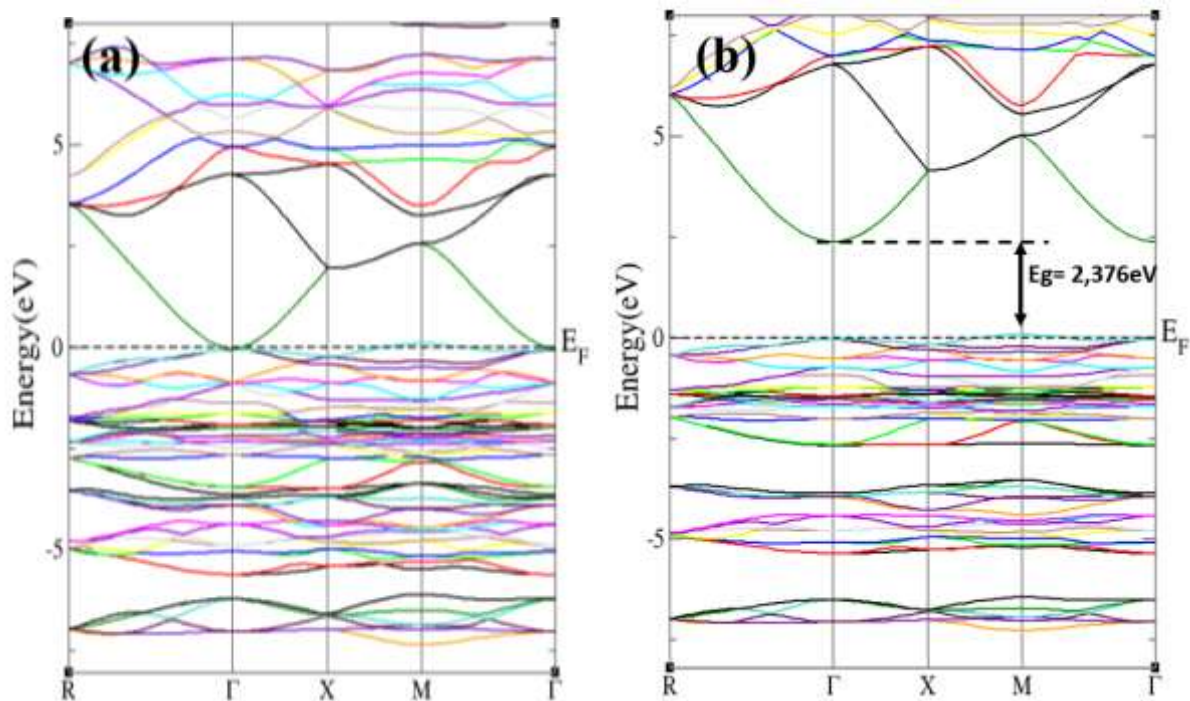


Figure IV.3. La structure de bande d'Ag₃PO₄ calculée par GGA (a) et GGA+mbj (b).

Nous constatons (Figure IV.3a) que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction sont situés à une distance nul. Donc, la sous-estimation de l'approche **GGA** nécessite d'introduire une correction au gap calculé.

Nous avons choisi l'approche mbj (Figure IV.3b) comme correction appliquée à notre système afin de corriger la valeur du gap, par conséquent, les valeurs de points critiques sont mieux ajustées par rapport à l'approximation GGA.

D'après la figure IV.2b, le minimum de la BC qui se situe sur le point de symétrie Γ est écarté du maximum de la BV, situé sur le point de symétrie M, ce qui prouve que notre composé dispose d'un gap indirect, tel que **E_g = 2.376 eV**. De plus, les états dans la bande de valence sont dispersifs car les bandes sont très proches, donc les électrons se déplacent facilement d'une bande à une autre. En revanche, dans la bande de conduction, un électron doit avoir une valeur d'énergie bien considérable pour "transiter" d'une bande à une autre et donc les états sont plus localisés.

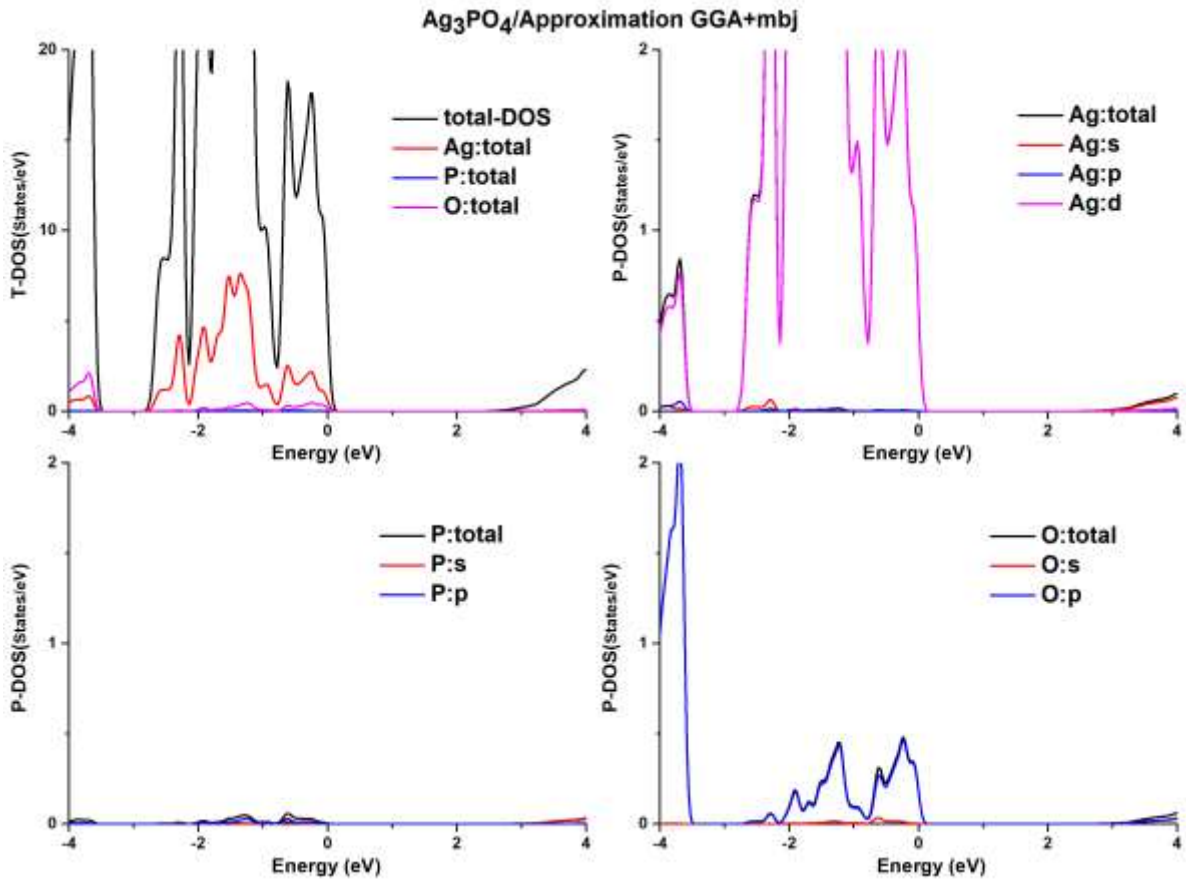


Figure IV.4. DOS partielles d'Ag, P et O et totale d'Ag₃PO₄ calculés par GGA+mbj.

Sur la figure IV.4, nous avons également illustré la densité d'états (DOS) d'Ag₃PO₄ dans l'intervalle [-8, 8] eV calculés avec GGA et TB-mbj. Les DOS partielles (Ag, P et O) et totale indiquent que les bandes de valence sont majoritairement occupées par les états Ag-4d et O-2p alors que les états des bandes de conduction sont principalement composées des états Ag-4d. Donc l'énergie du bandgap est contrôlée par la transition O-2p → Ag-4d.

IV.2.3 Simulation des propriétés optiques de Ag_{3-x}M_xPO₄ avec M= (Cu, Ni, Li et V)

Les propriétés optiques en particulier l'énergie de la bande interdite d'un tel matériau sont modifiées en introduisant des impuretés (dopage avec métaux). Ces éléments sont à l'origine de nouvelles transitions qui apparaissent sous l'effet de la formation d'un niveau énergétique dans le gap [127].

Dans ce cadre, nous avons choisi de substituer l'atome d'argent par différents métaux (Cu, Ni, Li et V) afin d'évaluer leurs influences sur l'énergie du gap d'Ag₃PO₄. Le choix de ces métaux provient du fait que le dopage par des métaux de transition améliore le piégeage des électrons et des trous afin d'inhiber la recombinaison de ces derniers [128].

Idéalement, un calcul théorique relatif à la problématique du dopage nécessite la création d'une "Super-cell" contenant un nombre très élevé d'atomes. Ceci permet d'ajuster convenablement le taux de dopage. Malheureusement, cette démarche impose des temps de calcul excessivement importants. Afin d'éviter cet obstacle, nous avons choisi de substituer un atome d'Ag (parmi les 6 existants) dans une maille "primitive" et évaluer son effet sur l'énergie du bandgap. On se basera ensuite sur cet effet pour conclure sur la modification apportée à l'énergie à du bangap et à la tendance attendue.

Le positionnement du substituant n'a pas été aléatoire. À l'aide du calcul d'énergie de la structure, nous avons choisi de faire nos calculs avec la position qui minimisent l'énergie totale du système. L'énergie du système a donc été calculé pour chaque position dont les résultats sont montrés sur le tableau IV.2. On peut conclure que les six positions sont équivalentes puisque les énergies sont très proches l'une de l'autre. Mais vu que la position ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, 0) est relativement la plus faible, c'est celle que nous allons considérer dans nos calculs.

Tableau IV.2 Energie de la structure pour différents cas de substitution

Position (x, y, z)	E (eV)
$\frac{1}{4}$, 0, $\frac{1}{2}$	-59055.58242136
$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, 0	-59055.58242172
$\frac{3}{4}$, 0, $\frac{1}{2}$	-59055.58242264
$\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, 0	-59055.58242439
0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$	-59055.58242313
0, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$	-59055.58242319

D'après les valeurs de l'énergie du gap d'Ag₃PO₄ dopé (M= Cu, Ni, Li et V), présentés dans le tableau IV.3, il apparaît que l'atome de cuivre est l'élément qui produit une énergie de gap minimale (=0.45 eV), ce qui permet d'élargir le domaine d'absorption d'Ag₃PO₄ dans la gamme

du visible. Raison pour laquelle notre intérêt sera focalisé par la suite de la présente étude sur une substitution par le Cu.

Tableau IV.3 Valeurs calculées de l'énergie du gap pour Ag_3PO_4 dopé. Pour corriger la sous-estimation de l'approche GGA, cette dernière a été corrigée par l'approche mBJ.

$Ag_{3-x}M_xPO_4$	E_g (eV)	
	GGA	mBJ
Ag_3PO_4	0	2,36
$Ag_{2,5}Li_{0,5}PO_4$	0,138	2,7
$Ag_{2,5}Ni_{0,5}PO_4$	0	0
$Ag_{2,5}Cu_{0,5}PO_4$	0	0,452
$Ag_{2,5}V_{0,5}PO_4$	0	0

IV.2.4 Simulation Ag_3PO_4 dopé Cu

Afin d'approfondir l'effet d'une substitution (ou dopage) par le Cu sur les propriétés électroniques et optiques d' Ag_3PO_4 , différents pourcentages du dopant ont été étudiés. Cette étude a nécessité la réalisation d'une super-cellule ($2 \times 2 \times 2$) construite pour pouvoir contenir 148 atomes (Fig. IV.5) où le pourcentage du dopant a été varié de 0%, 2%, 4%, 8% à 16%.

Le calcul du pourcentage du dopant Cu est fait par rapport aux nombres d'atomes d'Ag, comme suit :

Pour le pourcentage 2% : $(\text{Seul atome de Cu} / 42 \text{ atomes d'Ag}) * 100$

Pour le pourcentage 4% : $(2 \text{ atomes de Cu} / 42 \text{ atomes d'Ag}) * 100$

Pour le pourcentage 8% : $(4 \text{ atomes de Cu} / 42 \text{ atomes d'Ag}) * 100$

Nbre total d'atomes : $16 \cdot (2 \cdot 2 \cdot 2) = 148$

- Nbre Ag: $6 \cdot (2 \cdot 2 \cdot 2) = 42$

- Nbre P: $2 \cdot (2 \cdot 2 \cdot 2) = 16$

- Nbre O: $8 \cdot (2 \cdot 2 \cdot 2) = 64$

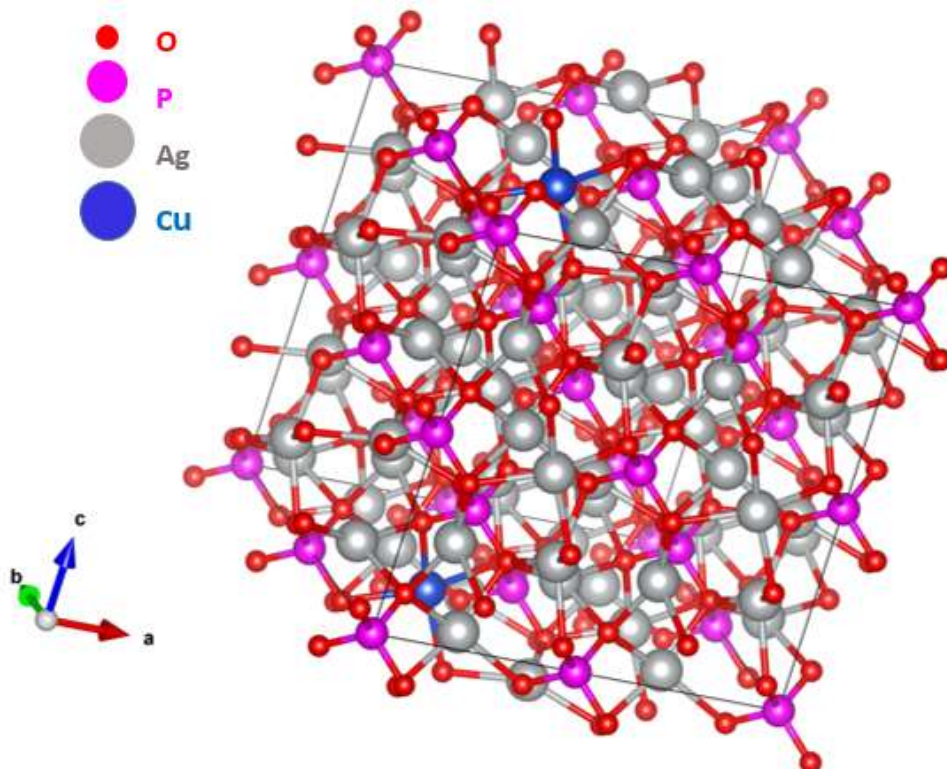
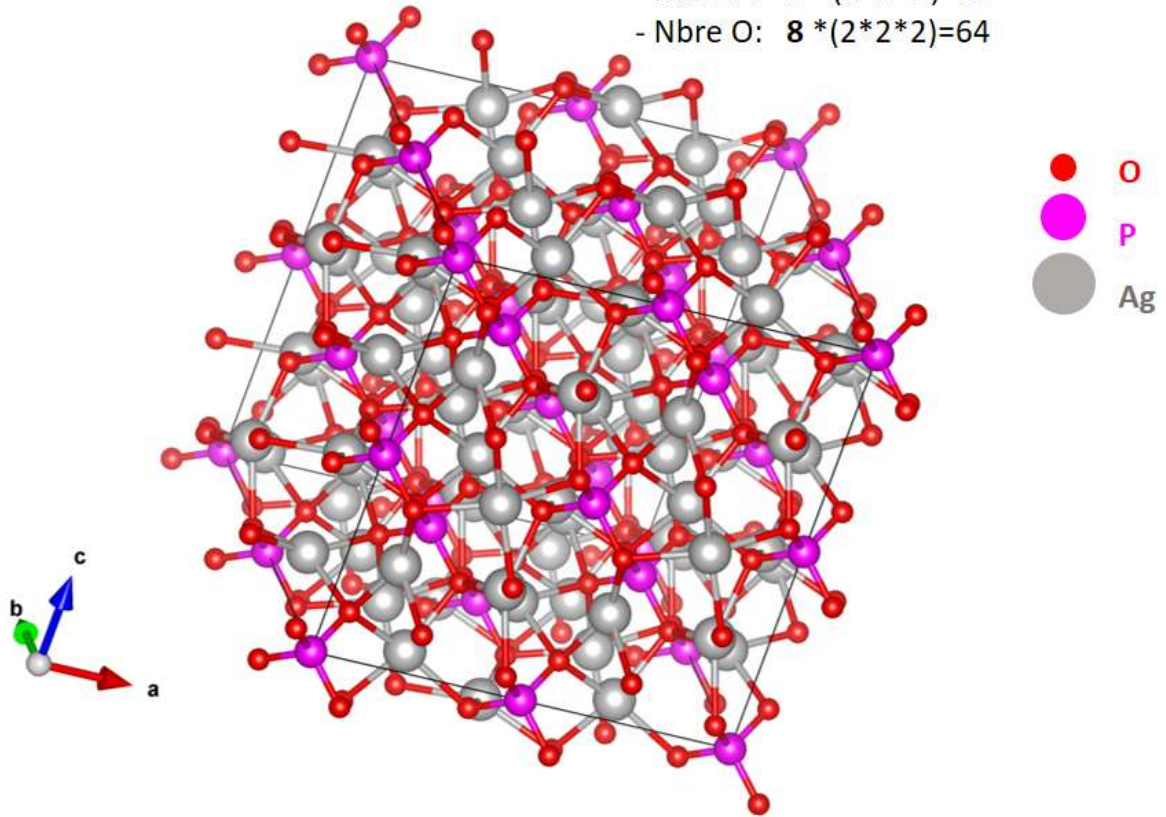


Figure IV.5. Supercellule $2 \cdot 2 \cdot 2$ de la structure d' Ag_3PO_4 .

Les résultats de nos simulations montrent que le dopage réduit considérablement la valeur du gap, mais reste globalement autour de 0.54 eV (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Valeurs calculées de l'énergie du gap pour Ag_3PO_4 dopé au Cu

Pourcentage de dopage	0%	2%	4%	8%	16%
E_{gap} (eV)	2,36	0,539	0,539	0,542	0,452

La réduction du bandgap est d'ailleurs attendue vu le caractère métallique du Cu. Afin de remonter à son origine, des calculs de la structure de bande, de la densité totale d'états (TDOS) et la densité partielle d'états (PDOS) d' Ag_3PO_4 dopé au Cu à 16% ont été effectués. Ce pourcentage a été choisi pour son faible temps de calcul. Les résultats correspondants sont respectivement présentés dans les figures IV.6a-6b et IV.7.

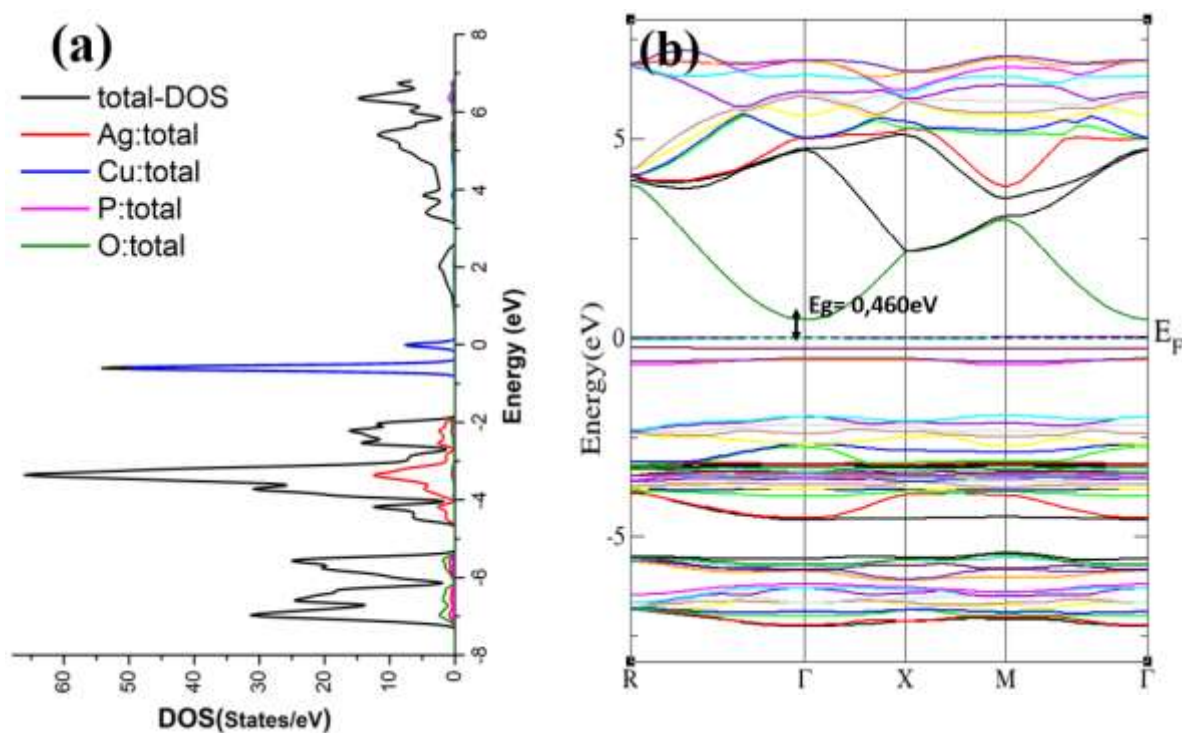


Figure IV.6. (a) DOS et (b) structure de la bande d' Ag_3PO_4 dopé au Cu à 16% calculés par GGA+mbj.

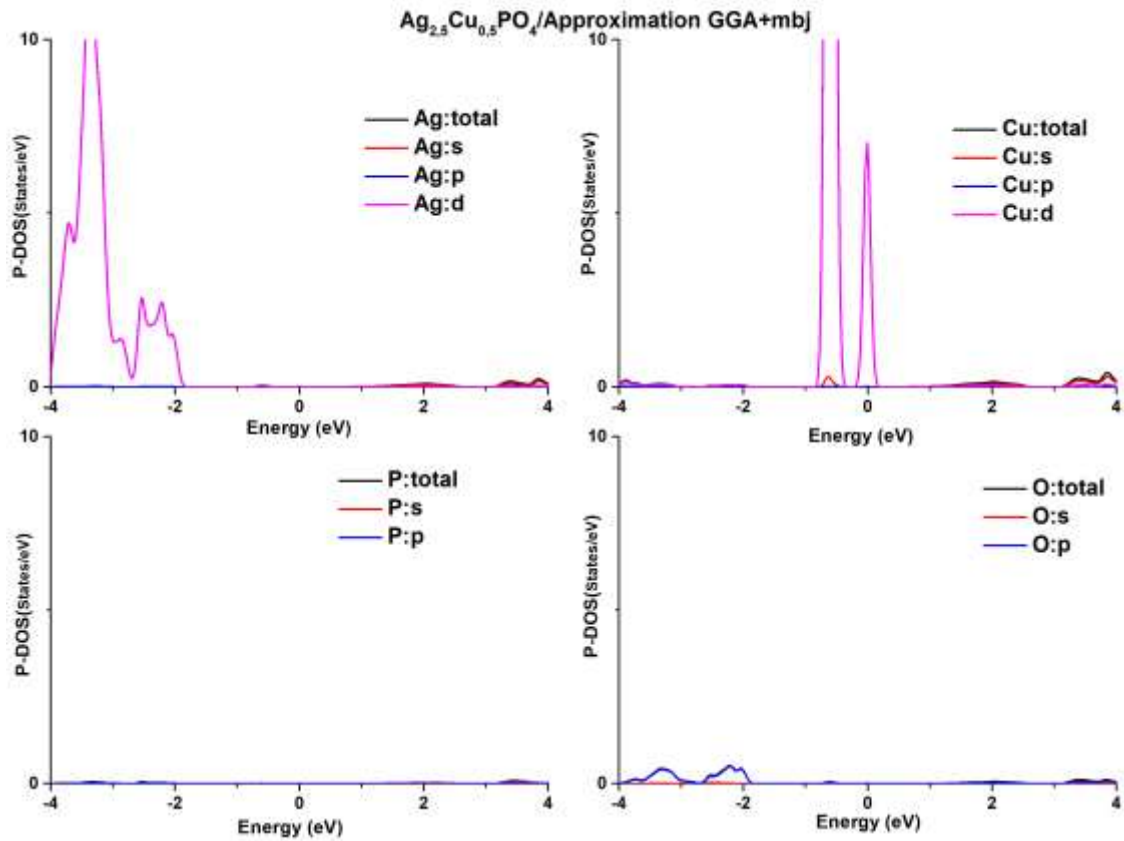


Figure IV.7. DOS partiels de Ag, Cu, P et O calculés par GGA+mbj.

Lors du processus du dopage, l'orbital Cu-4d se place proche du niveau de Fermi à environ -0.5eV, alors que la nouvelle localisation de l'orbital Ag-4d est située à -2eV, ce qui explique la diminution de l'énergie de la bande interdite. Ce comportement est expliqué par l'introduction des nouveaux états près du niveau de Fermi. En outre, nous constatons une transition directe au niveau de la bande interdite (entre le maximum de la bande de valence et le minimum de celle de conduction) située au centre de la zone de Brillouin au point Γ .

La distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications photo-catalytiques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des trous. En effet, la transition d'énergie minimale entre la bande de conduction et de valence dans les semi-conducteurs à gap direct, permet l'absorption de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications photo-catalytiques.

IV.3 Étude Expérimentale : Synthèse d'Ag₃PO₄ dopé au Cu

Dans ce travail, nous nous intéressons au dopage des particules d'Ag₃PO₄ par Cu²⁺ élaborées par la méthode sol-gel, afin de réduire l'énergie de gap et donc mieux profiter de la gamme spectrale visible. Le choix de ce dopant est basé sur les résultats obtenus dans la partie théorique de simulation.

Ce matériau est synthétisé en suivant deux stratégies : la première est consacrée à la préparation de Cu- Ag₃PO₄ non complexé, tandis que la deuxième concerne la préparation Cu-Ag₃PO₄ complexé.

IV.3.1 Détails expérimentaux

À propos de la synoptique d'élaboration Cu- Ag₃PO₄, nous avons préparé une solution à 0.003M en dissolvant du nitrate d'argent AgNO₃ dans l'eau distillée, ce milieu aqueux a été complexé par l'ajout de MEA en respectant le rapport molaire MEA/Ag 5 : 10, puis nous avons ajouté le nitrate de cuivre Cu(NO₃)₂ (le dopant) avec des concentrations massiques de 0,5 à 8 %. La suite des étapes de la synthèse a été décrite auparavant dans le premier protocole (le chapitre précédent). Enfin, tous les échantillons ont été calcinés à 170 ° C pendant 1 h sous air pour éliminer les résidus dus à l'agent complexant MEA. Le choix de ce dernier est basé sur son pouvoir de réduction de la taille et sa chaîne de l'alkyle courte, ce qui et le rend plus facile à rincer par rapport à l'OLA).

IV.3.2 Synthèse Cu-Ag₃PO₄ sans utilisation du complexant MEA

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration du dopant Cu sur les propriétés structurales et optiques des particules d'Ag₃PO₄, nous avons varié les pourcentages du dopage par Cu de 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 4% à 8%.

IV.3.2.1 Propriétés structurales

a. Analyse par diffraction des rayons X

La figure IV.8 présente la superposition des diffractogrammes de la poudre Ag₃PO₄ dopé au Cu avec différents pourcentages.

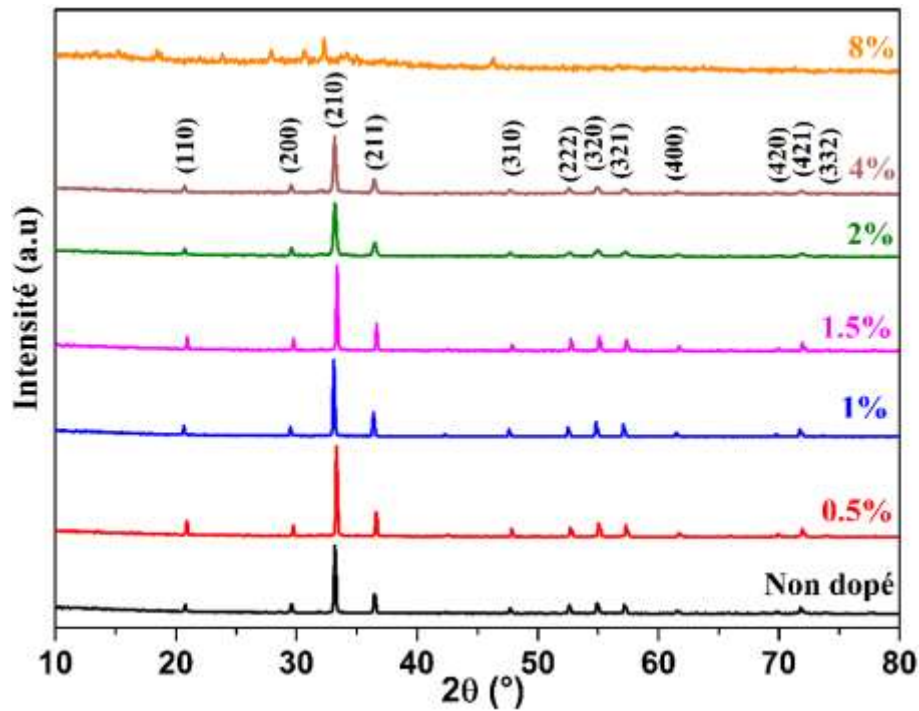


Figure IV.8. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 dopés à diverses teneurs (%) en Cu.

Tous les pics illustrés montrent que les échantillons (0%, 0.5%, 1, 1.5%, 2%, 4%) se cristallisent dans la phase cubique d' Ag_3PO_4 (JCPDS n ° 01-071-1836) sans l'apparition d'aucune phase secondaire, sauf pour le cas du dopage à 8% où la phase cubique d' Ag_3PO_4 est totalement absente. les résultats montrent qu'un pourcentage élevé de dopage sature la structure et produit clairement une inhibition de la formation de la phase souhaitée.

b. Analyse par microscopie électronique en transmission

La figure IV.9 présente les micrographies de MET des particules d' Ag_3PO_4 dopé.

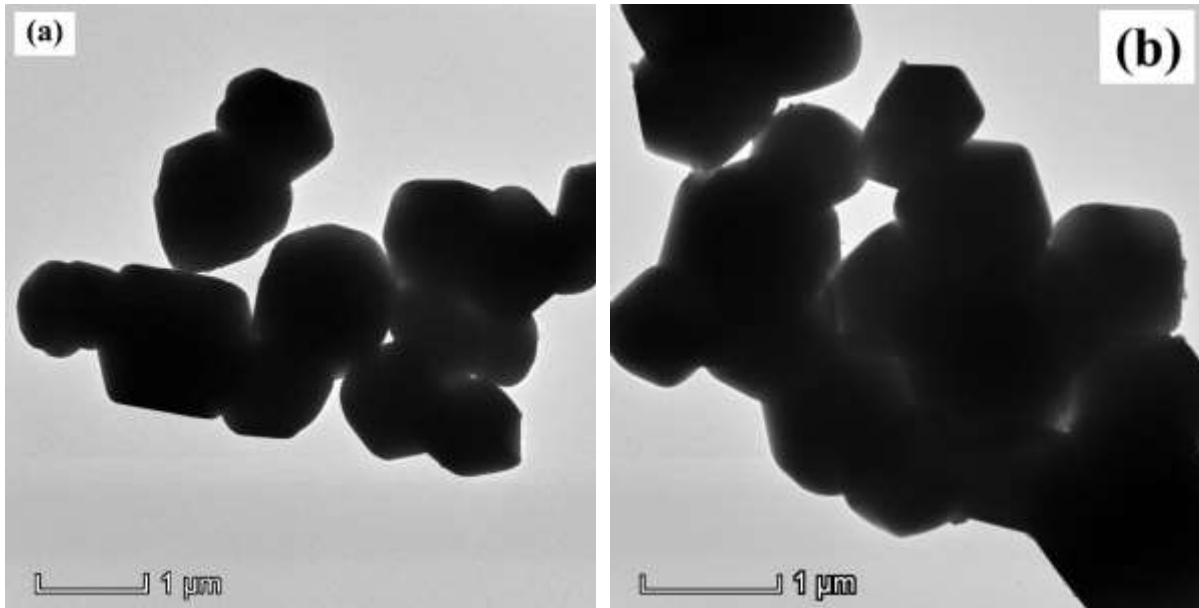


Figure IV.9. Images MET des particules Ag_3PO_4 non dopées (a) et dopées à 0.5% (b).

Comme on peut l'observer, l'échantillon dopé présente le même type de morphologie que celui d' Ag_3PO_4 pur. Les particules d' Ag_3PO_4 dopé au Cu dévoilent des tailles micrométriques.

c. Analyse par Spectroscopie d'Infrarouge à transformée de Fourier

Les poudres d' Ag_3PO_4 dopés sont analysées par FTIR, dont les spectres sont représentés dans la figure IV.10.

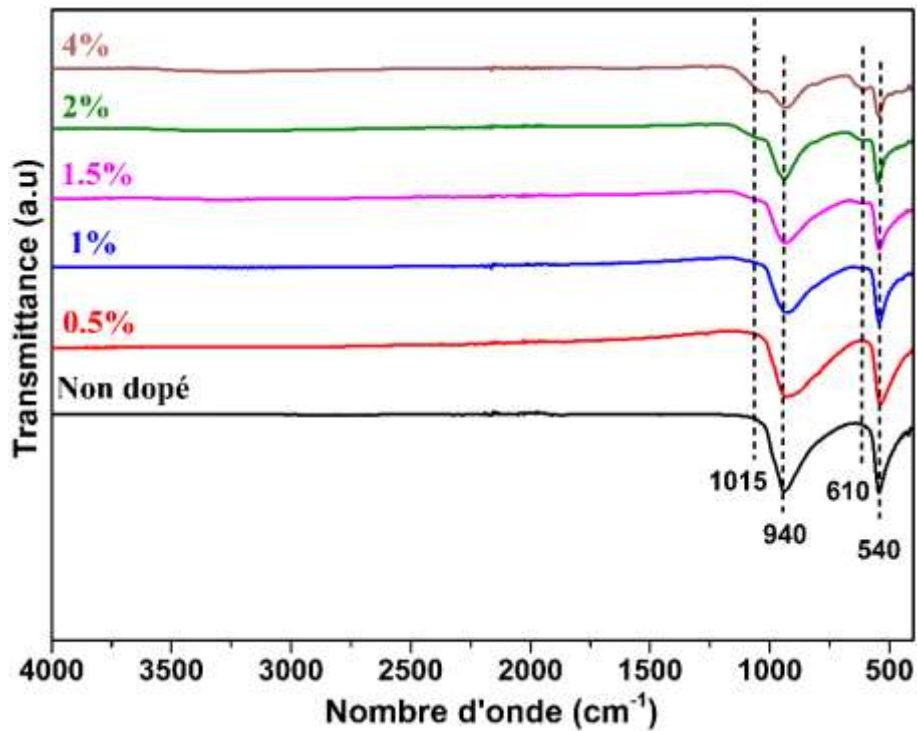


Figure IV.10. Spectres infrarouges des particules Ag_3PO_4 dopés à diverses teneurs en Cu.

L'analyse de ces spectres montre que le premier pic important au voisinage de 540 cm^{-1} est attribué au mode de vibration de déformation de la liaison O-P-O, ainsi que le pic centré à 940 cm^{-1} correspondrait à la vibration d'élongation de la liaison P-O dans l' Ag_3PO_4 [113-114,129]. Les pics 630 et 1015 cm^{-1} apparaissent uniquement dans les poudres dopées au cuivre et seraient attribués à la vibration de la liaison de Cu-O [130]. En outre, leurs intensités croissent du faible taux de dopage au plus grand taux de dopage dans les matériaux Cu- Ag_3PO_4 élaborés.

IV.3.2.2 Propriétés Optiques

a. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

La figure IV.11 présente les spectres d'absorbance des particules d' Ag_3PO_4 pur et ceux dopés à 0.5% par Cu.

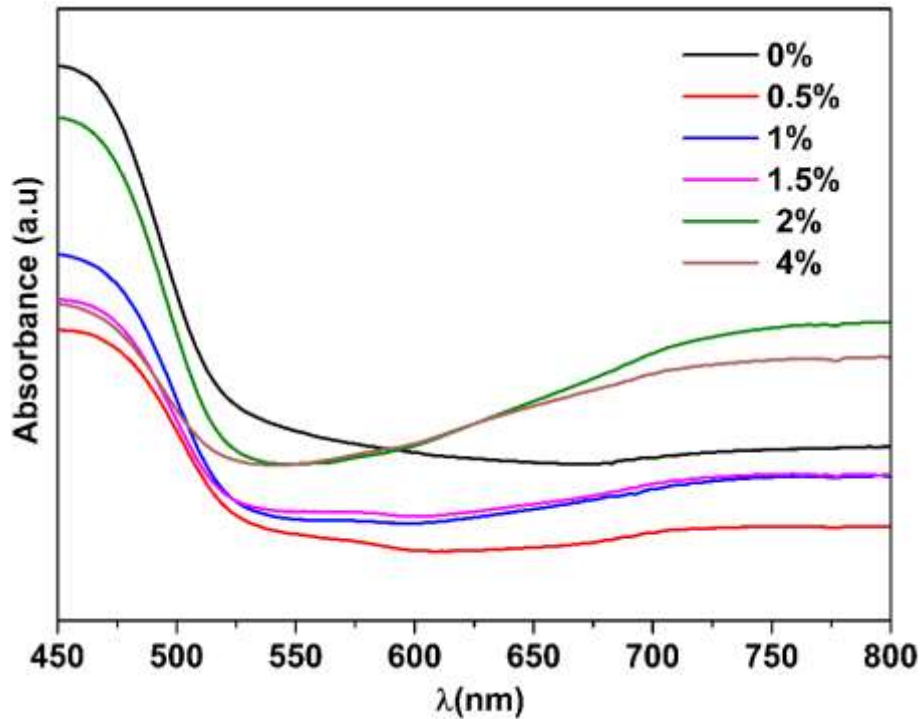


Figure IV.11. Spectres d'absorbance des poudres Ag_3PO_4 dopés à diverses teneurs en Cu.

Comme illustré sur cette figure, tous les échantillons présentent un pic d'absorption à environ 450-460 nm. On observe que le spectre d'absorbance de tous les échantillons étudiés se situe dans le domaine du visible. Afin d'estimer la valeur de l'énergie de la bande interdite à partir des spectres d'absorption, on utilise l'équation de Beer et Willardson :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$$

où α est le coefficient d'absorption en cm^{-1} , h est la constante de Planck, ν est la fréquence du rayonnement incident, A est une constante liée au matériau et le coefficient $n=2$ pour une transition indirecte.

La meilleure relation linéaire a été obtenue en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$), l'énergie de gap E_g de chaque échantillon est déterminée à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite où $\alpha = 0$. La figure IV.11 illustre la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de ($h\nu$) de la poudre Ag_3PO_4 .

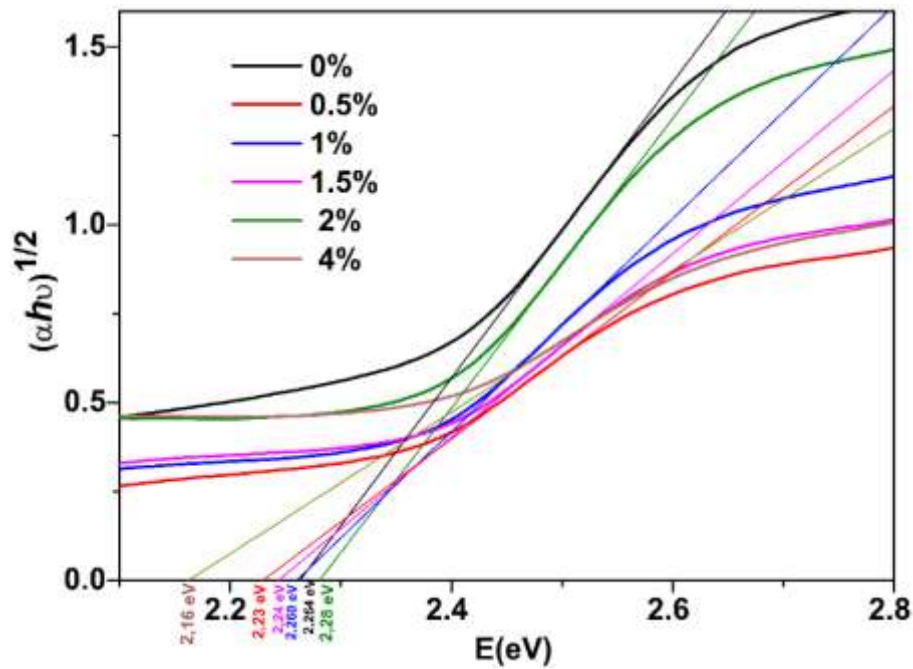


Figure IV.12: Variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les poudres d' Ag_3PO_4 non dopés et dopés avec différents pourcentages de Cu.

D'après le tableau IV.5, qui regroupe les valeurs relevées des différentes mesures, la valeur de l'énergie du gap E_g de l'ensemble est très proche (≈ 2.26 eV).

Tableau IV.5 : valeur de l'énergie du gap pour Ag_3PO_4 dopé Cu

% Cu	0	0.5	1	1.5	2	4
E_g (eV)	2.26	2.23	2.26	2.24	2.28	2.16

Comme remarque générale, la valeur moyenne de gap mesurée est bien supérieure à celle que nous nous attendions, ce qui correspond bien aux valeurs de la littérature (2.3 eV) [131]. Ce résultat laisse penser que cette première stratégie de dopage par le cuivre n'a pas un grand effet sur les propriétés optiques d' Ag_3PO_4 , et suggère que le Cu n'a pas été incorporé dans la structure d' Ag_3PO_4 . Une nouvelle approche sera essayée dans la partie qui suit.

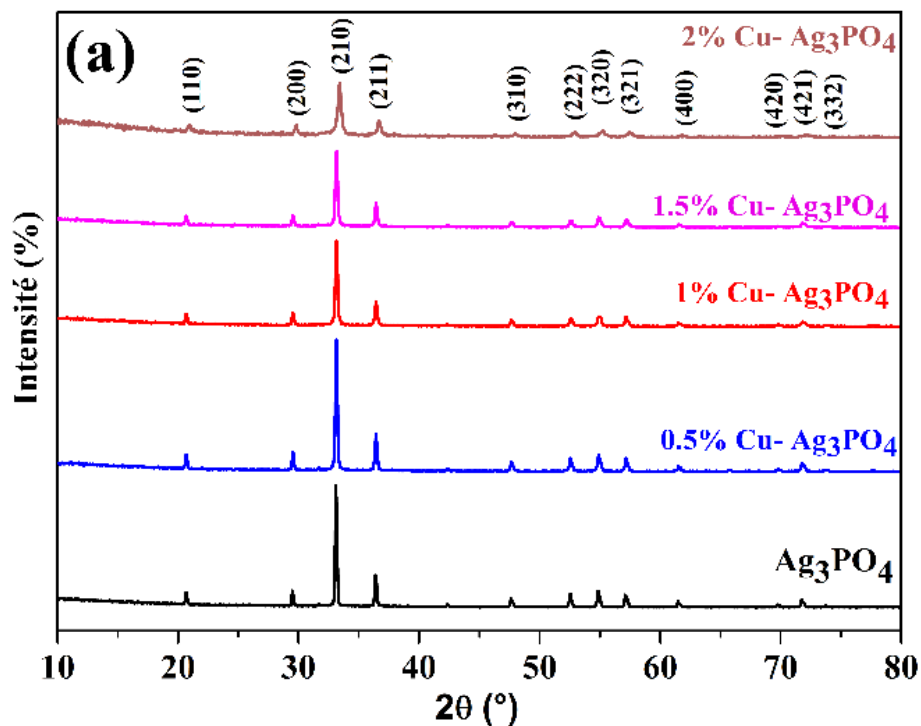
IV.3.3 Synthèse Cu- Ag_3PO_4 avec l'utilisation du complexant MEA

Les résultats de la première partie ont confirmé clairement que le dopant Cu n'affecte pas la taille et l'énergie de gap d'Ag₃PO₄. Par conséquent, nous proposons d'étudier une nouvelle série d'échantillons d'Ag₃PO₄ dopés au Cu en utilisant le complexant MEA, bénéficiant ainsi des conditions optimums obtenus dans le chapitre précédent. Les pourcentages du dopage Cu varient de 0.5% à 2%.

IV.3.3.1 Propriétés structurales

a. Analyse par diffraction des rayons X

La figure IV.13a présente les diffractogrammes aux rayons X des poudres Ag₃PO₄ dopées au cuivre telles que synthétisées.



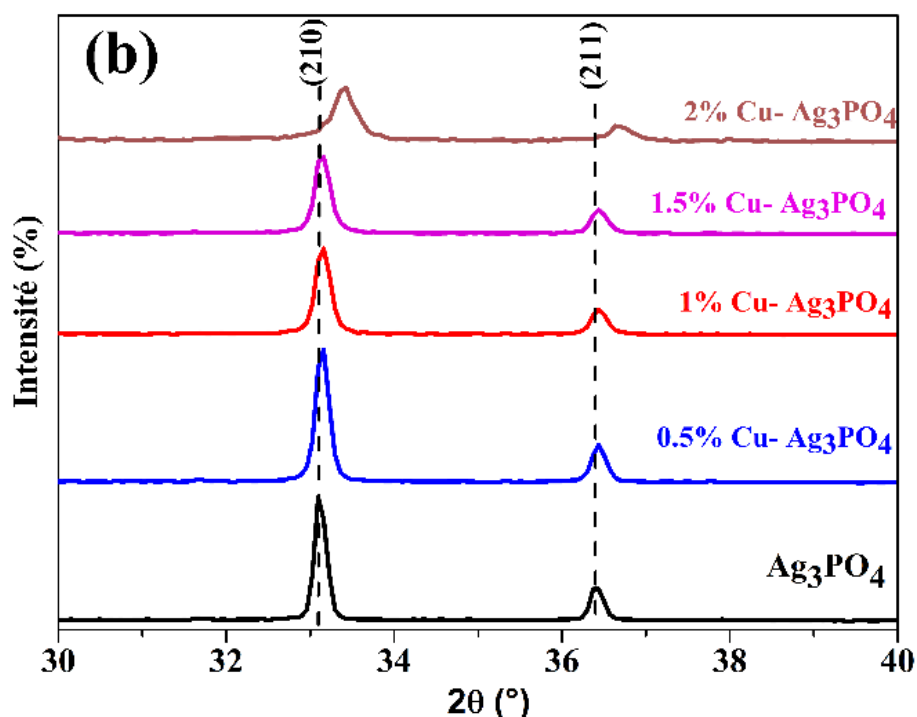


Figure IV.13. Diffractogrammes DRX des poudres Ag_3PO_4 non dopés et dopés à diverses teneurs en Cu avec le MEA comme complexant

Une phase cubique cristalline pure $\text{P}\bar{4}3\text{n}$ (JCPDS n ° 01-071-1836) est révélée avec un décalage notable des pics en fonction de la teneur en dopage Cu^{2+} , comme illustré sur la figure IV.13b. Aucun composé à base de CuO n'a été détecté. Pour élucider le décalage observé des pics, le paramètre de réseau moyen "a" et la taille des particules des poudres d' Ag_3PO_4 ont été déterminés et rapportés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 Les paramètres structuraux des poudres Ag_3PO_4 non dopés et dopés Cu.

Cu (%wt)	0	0.5	1	1.5	2
a (Å)	6.0506	6.0388	6.0376	6.0365	5.9918
Taille des cristallites (nm)	48.6	42.3	37.9	37.0	24.9

Nous constatons clairement que les deux paramètres, "a" et "taille", diminuent au fur et à mesure que nous augmentons la teneur en Cu^{2+} , principalement en raison du petit rayon ionique de Cu^{2+} (0,73 Å) par rapport à celui d' Ag^+ (1,26 Å). Cette diminution confirme que l'atome dopant Cu substitue l'atome d'Ag dans le réseau Ag_3PO_4 , et ce type de substitution conduit à

une contraction du réseau [132]. Ces résultats confirment que le rayon ionique du dopant affecte au fur mesure la taille et le paramètre de la maille, ce qui est similaire aux résultats rapportés par plusieurs études [133].

b. Analyse par microscopie électronique en transmission

La figure IV.14 (a, b, c, d et e) présente les clichés de microscopie électronique à transmission (MET) des morphologies des particules d' Ag_3PO_4 dopés à différents pourcentages de Cu.

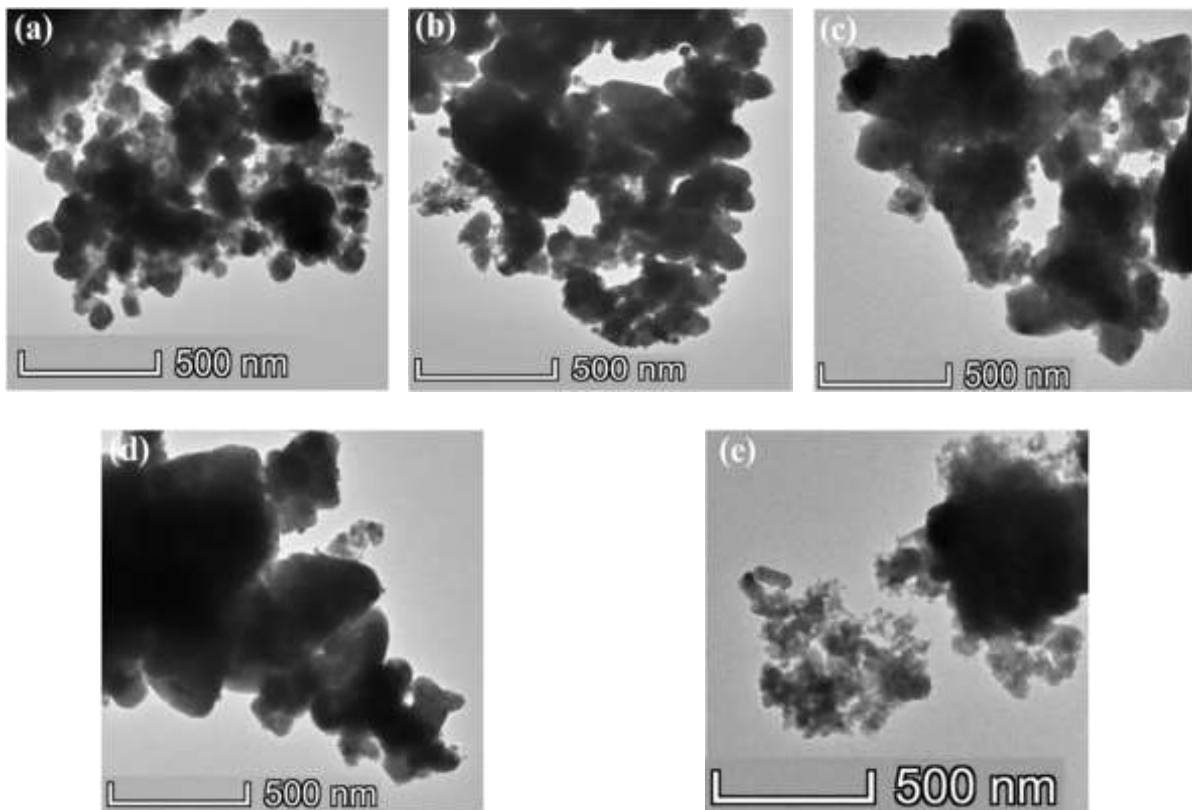


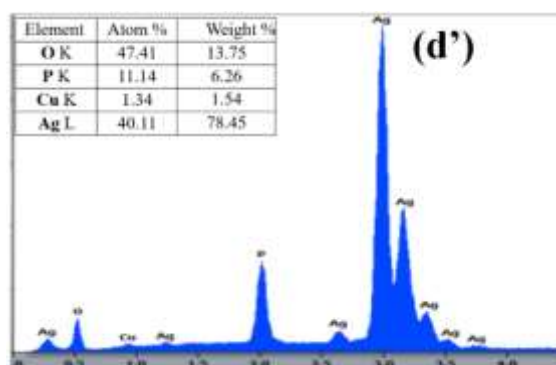
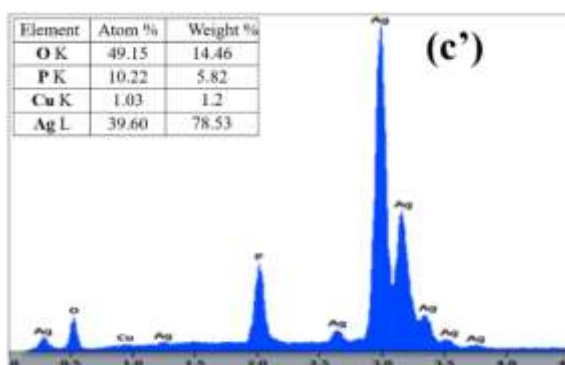
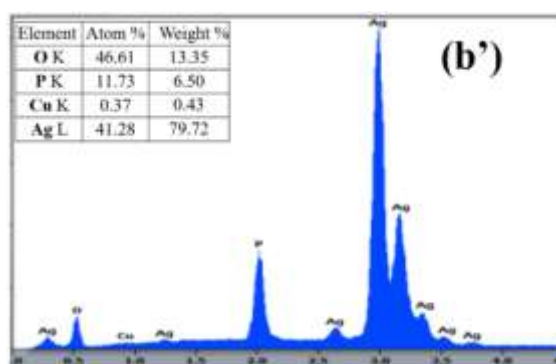
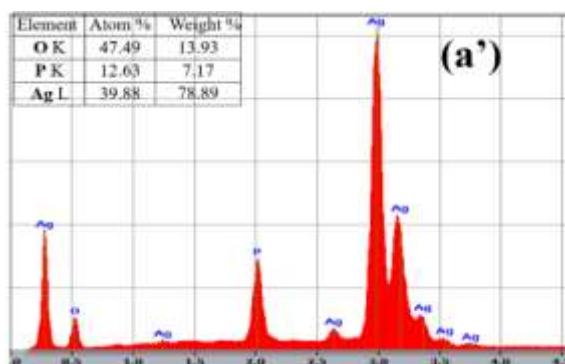
Figure IV.14 Images MET des poudres Ag_3PO_4 non dopés (a) et dopés au Cu à 0.5% (b), 1%(c), 1.5%(d) et 2%(e).

Comme on peut le voir, toutes les particules de $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ ont une taille nanométrique, celle-ci diminue avec l'augmentation de la teneur en Cu. Ce fait est dû à l'effet du complexant au cours de la cinétique de croissance des particules. Les résultats des tailles moyennes des différents échantillons sont regroupés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7. Tailles des particules des poudres Ag_3PO_4 non dopés et dopés à diverses teneurs en Cu avec le MEA comme complexant.

Cu (%wt)	0	0.5	1	1.5	2
Taille des particules (nm)	60	45	39	38	22

Pour vérifier la composition chimique du matériau, une analyse par spectroscopie EDS a été réalisée à l'aide d'un microscope à balayage (MEB). Le spectre EDS (Figure IV.15) des particules d' Ag_3PO_4 dopés au Cu révèle la présence de Cu, Ag, P et O. Nous tenons à rappeler que la précision (ou seuil de détection) dans une mesure EDS-MEB est de l'ordre de 2%, raison pour laquelle le pic du Cu est relativement faible.



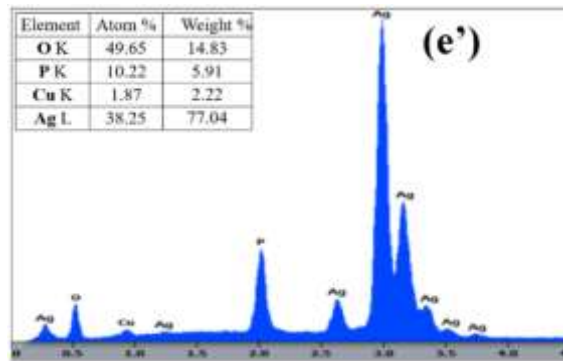


Figure IV.15 Schémas et données EDS-MEB des poudres Ag_3PO_4 non dopés (a') et dopés à l'Cu à 0.5% (b'), 1%(c'), 1.5%(d') et 2%(e').

On voit que les pourcentages atomiques de l'élément Cu (0.43%, 1.2%, 1.54% et 2.22%) sont très proches des compositions nominales (0,5%, 1%, 1,5% et 2%). Ces résultats indiquent également que l' Ag_3PO_4 dopé au Cu a été préparé avec succès, ce qui est en bon accord avec les résultats DRX.

c. Analyse par Spectroscopie d'Infrarouge à transformée de Fourier

Afin de mieux comprendre la nature des liaisons chimiques et la structure moléculaire de nos échantillons, les spectres FT-IR ont été enregistrés (Fig. IV.16) et analysés.

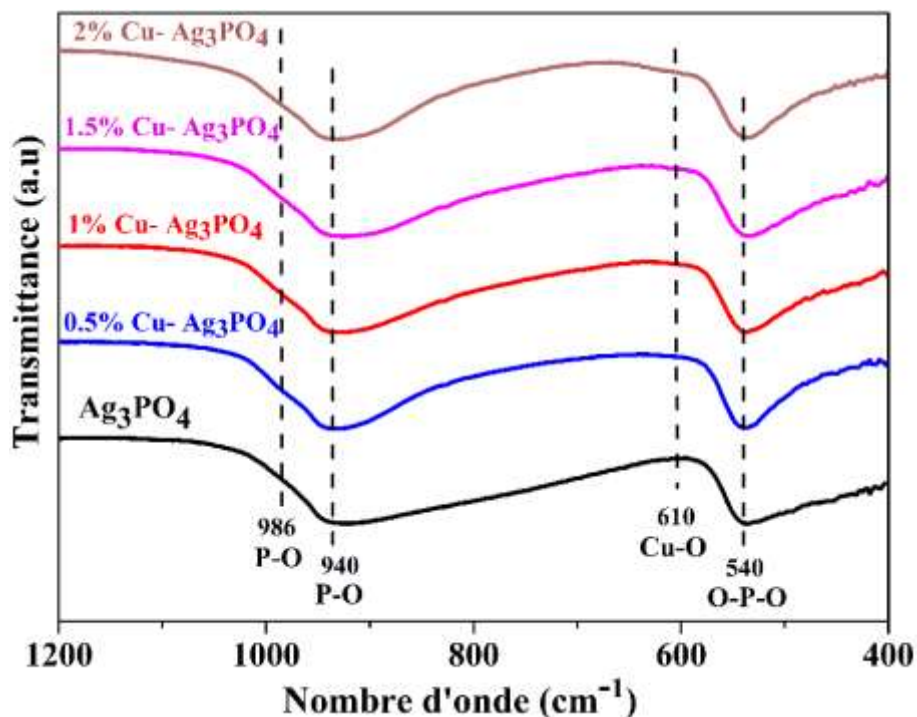


Figure IV.16. Spectres IR des poudres Ag_3PO_4 non dopées et dopées à diverses teneurs en Cu avec le MEA comme complexant.

Les pics à 986 cm⁻¹ et 940 cm⁻¹ sont dues à la vibration d'élongation de la liaison P-O, tandis que la bande à 540 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de déformation de la liaison O-P-O. La bande de vibration Cu-O est détectée à 610 cm⁻¹ avec une faible intensité prouvant que Cu est bien incorporé dans le réseau cristallin Ag₃PO₄. Aucune bande d'absorption correspondant à la molécule MEA (-CH₂ à 670 cm⁻¹ et C-N à 1100 cm⁻¹), n'a été observée.

IV.3.3.2 Propriétés Optiques

a. Spectrophotométrie UV-Visible

La figure IV.17a représente la variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les poudres d'Ag₃PO₄ dopés avec différents pourcentages de Cu, synthétisées par sol gel.

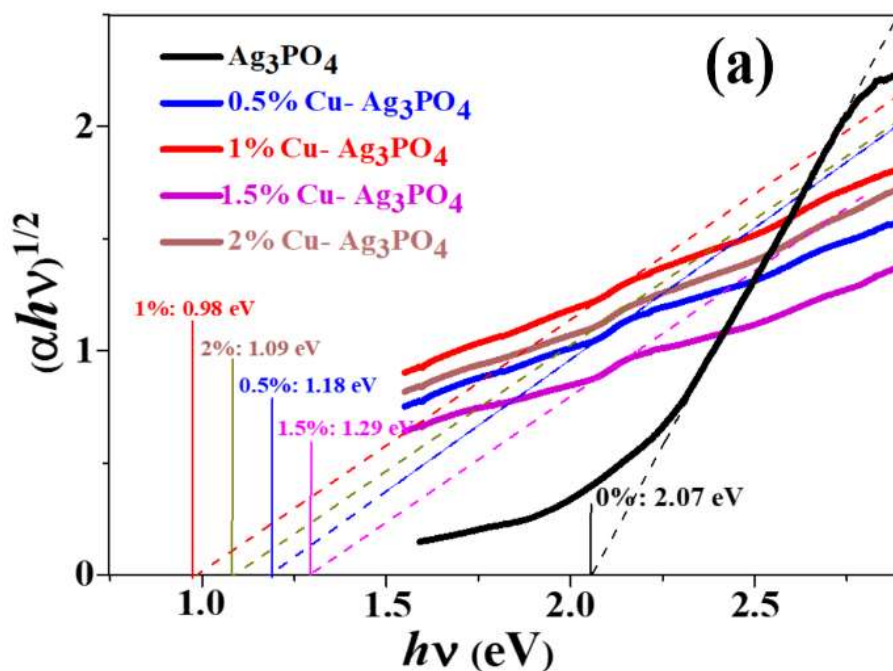


Figure IV.17 Variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les poudres d'Ag₃PO₄ non dopés et dopés avec différents pourcentages de Cu avec le MEA comme un complexant

Tous les échantillons présentent des taux d'absorption élevés dans la région du visible, ce qui indique une meilleure efficacité optique de nos nanoparticules synthétisées. Les valeurs Eg

extraites montrent que le dopage au cuivre diminue globalement la bande interdite de 2,07 eV à environ 1 eV, ce qui est une forte indication pour la zone correspondant à l'efficacité de conversion solaire maximale. Ce résultat est donc très intéressant afin que ce photocatalyseur soit efficacement exploité pour la photo-catalyse solaire en faisant simplement varier la teneur en dopage. Ce décalage vers le rouge de la réponse optique suggère que de nouveaux niveaux d'énergie sont introduits sous le minimum de la bande de conduction en raison de la substitution Cu^{2+} de Ag^+ dans le réseau Ag_3PO_4 [134]. Cette suggestion est conforme avec nos résultats des calculs DFT.

En effet, la structure de la bande d'énergie et la densité des états (DOS) de $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$, déjà calculés, sont indiqués sur la figure IV.6. Il est très intéressant de noter que le maximum de bande de valence (VBM) d' Ag_3PO_4 , principalement formé par les orbitales Ag-4d et O-2p , est maintenant remplacé par ceux des états Cu-4d . Cette insertion d'états Cu-4d a converti la bande interdite indirecte précédente ($\text{M} \rightarrow \Gamma$) en une bande directe ($\Gamma \rightarrow \Gamma$), qui elle-même est très prometteuse pour les applications d'irradiation solaire. Le nouvel interval d'énergie est maintenant réduit à environ 1 eV en raison de l'insertion des niveaux de Cu-d dans le band gap d' Ag_3PO_4 .

IV.4 Conclusion

Le présent chapitre rapporte l'effet du dopage sur les propriétés structurales et optiques des particules d' Ag_3PO_4 préparées par voie sol-gel. Notre travail a été consacré à une étude théorique permettant de déterminer le dopant convenable avant d'aborder l'étude expérimentale. Les résultats de la partie de la simulation numérique, réalisée sur l' Ag_3PO_4 dopé aux cations (Cu^{2+} , Li^+ , Ni^{2+} , V^{5+}), ont montré que le dopant Cu^{2+} semble très prometteur pour la réduction de l'énergie de gap, en raison du profit de la gamme spectrale visible.

En ce qui concerne l'étude expérimentale, nous avons préparé des particules d' Ag_3PO_4 dopés au cuivre, sans et avec l'utilisation du complexant MEA. L'analyse par DRX, MET et UV-visible indiquent que le dopage n'a pas un grand effet sur les propriétés structurales et optiques d' Ag_3PO_4 . Pour cela, nous avons étudié une nouvelle série d'échantillons d' Ag_3PO_4 en utilisant le complexant MEA.

A propos de la synthèse des particules $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ complexés par MEA, les études structurales par DRX révèlent que les différentes particules synthétisées forment une phase cubique, avec une diminution du paramètre de maille lorsque la teneur en Cu augmente. Ceci

indique implicitement que les ions Cu^{2+} sont passés avec succès en substitution dans la matrice hôte d' Ag_3PO_4 sans formation de phases secondaire. De plus, les clichés de MET ont montré des grains nanométriques de forme sphérique dont la taille diminue avec l'augmentation de la teneur en Cu. L'introduction du cuivre dans l' Ag_3PO_4 modifie alors leurs propriétés optiques. En effet, le dopage au Cu provoque une diminution de la bande interdite d'une valeur de 2.07eV à environ 1eV, ce qui indique que la zone correspondant à l'efficacité de conversion solaire maximale peut être efficacement exploitée pour la photo-catalyse solaire, en faisant simplement varier la teneur en dopage.

Nous pouvons donc conclure que le dopage d' Ag_3PO_4 par le Cu en utilisant le MEA comme agent complexant nous offre un photo-catalyseur très prometteur pour des applications photocatalytiques sous irradiation autour de 1eV, ce qui donc élargit l'application du photocatalyseur sur la gamme du visible afin de mieux d'exploiter.

Chapitre V :
Test Photo-catalytique

V.1 Introduction

Au cours des deux chapitres précédents, nous avons mis le point sur la synthèse et la caractérisation d'Ag₃PO₄ dopé et non dopé, sous forme poudres. Nous souhaitons alors étendre cette étude à travers l'analyse de leurs propriétés photo-catalytiques et l'étude de leur stabilité au fur et mesure de plusieurs cycles de traitement. Les tests photo-catalytiques réalisés, consistent en un suivi de la concentration d'un polluant en solution aqueuse sous irradiation Visible.

Ce chapitre a pour objectif d'évaluer et de comparer la capacité des photocatalyseurs à dégrader par photo-catalyse, le Rhodamine B, utilisé en textile, sous irradiation visible en présence des différents semi-conducteurs synthésés. Il comporte deux parties : La partie A présente les résultats de l'activité photo-catalytique des nanoparticules d'Ag₃PO₄ en système statique, ainsi qu'une approche pour la compréhension des mécanismes de dégradation. La partie B quant à elle, porte sur l'étude de la stabilité des photo-catalyseurs Ag₃PO₄ et M-Ag₃PO₄ (M : Cu et Zn).

V.2 Evaluation de l'activité photo-catalytique des nanoparticules d'Ag₃PO₄

V.2.1 Dispositif et protocole expérimental

V.2.1.1 Les dispositifs expérimentaux :

a. Polluant

La Rhodamine B appartient à la classe des colorants xanthènes, c'est un colorant cationique fortement rouge qui est très soluble dans l'eau, méthanol, éthanol, largement appliqué en tant que colorant pour tissus et pigment dans des préparations pharmaceutiques et cosmétiques [135]. Il a été couramment utilisé dans les lasers colorants et comme marqueur fluorescent dans la coloration biologique [136].

La Rhodamine B est nocive en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une irritation de la peau, des yeux et voies respiratoires, en raison d'effets multiples sur la santé humaine, certains pays ont légiféré et interdit son application [137-138].

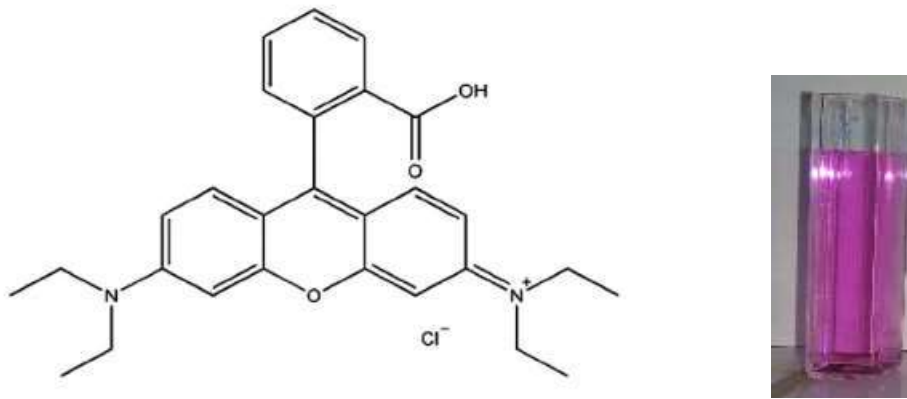


Figure V.1 : Structure de la molécule Rh B.

b. Réacteur

Le réacteur photocatalytique utilisé est de forme cylindrique en pyrex avec deux ouvertures à son extrémité. Sa base a une surface de 12cm² et son volume est de 250ml. Il est à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement pour permettre à la fois de s'affranchir des radiations infra-rouges et refroidir la lampe.

A l'aide d'un barreau magnétique, la solution reste sous agitation continue afin d'assurer l'homogénéité.

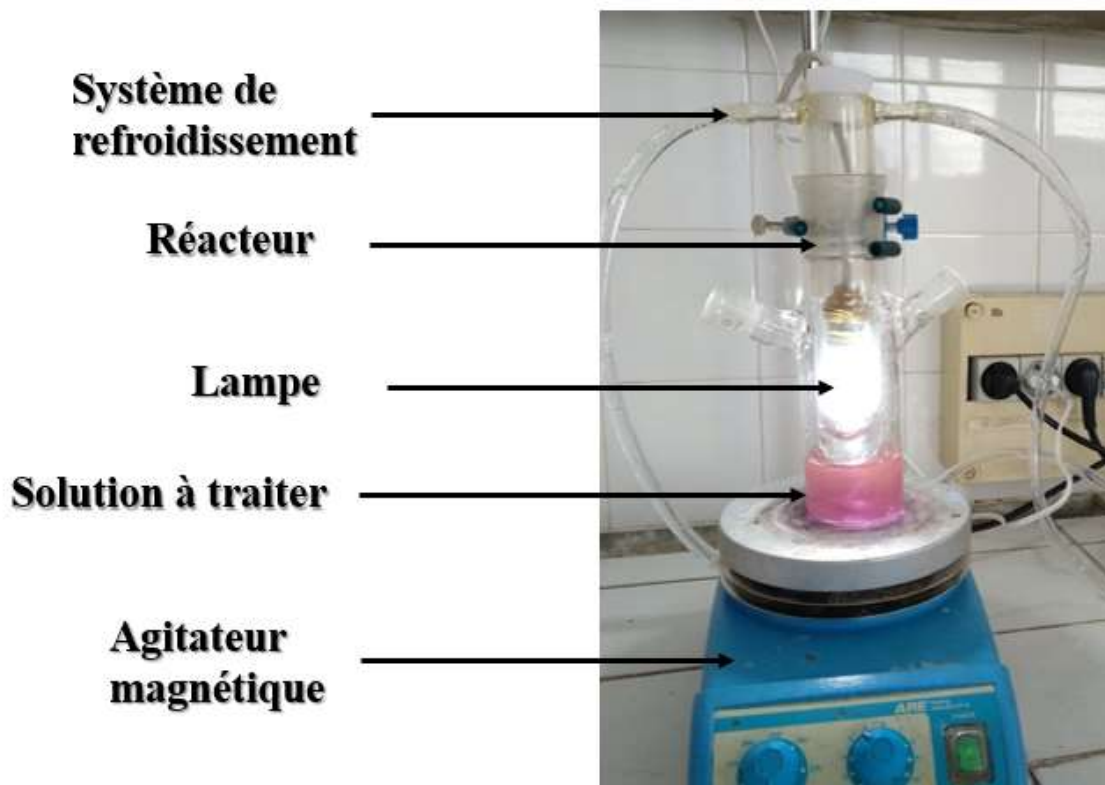


Figure V.2 : Montage utilisé pour la dégradation du Rh B.

c. Lampe

Les radiations Visibles sont produites techniquement avec une lampe LED, blanche froide, de modèle : E14-4W-6000K, qui provient de Brilliant (4W-40mA). Les longueurs principales d'émission sont situées à 450 et 603 nm.

Avant d'émerger la lampe dans le liquide réactionnel, celle-ci est enveloppée par un tube en quartz.

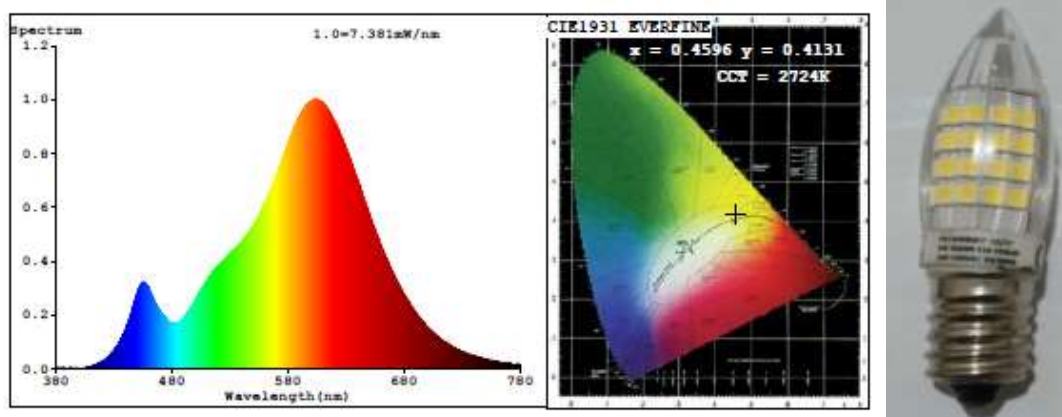


Figure V.3 : Spectre lumineux de la lampe LED utilisée.

V.2.1.2 Protocole expérimental

Le photo-catalyseur à tester (masse = 20 mg) est introduit dans le photo-réacteur en premier lieu, puis suivi par l'ajout d'un volume de 50 mL d'une solution aqueuse (le polluant). L'étape d'adsorption des molécules du polluant en solution à la surface du catalyseur est réalisée après un temps d'agitation à l'obscurité pendant 30 minutes ; le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du colorant Rh B sur les particules d'Ag₃PO₄.

Après atteinte de l'équilibre d'adsorption, un prélèvement est effectué, celui-ci représente la concentration du polluant à l'équilibre, C₀. A partir de ce moment (t=0), la réaction de photo-catalyse est déclenchée en allumant la lampe. Ensuite, la variation de la concentration en solution du polluant à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers.

Les échantillons sont centrifugés pour séparer le mélange (catalyseur/solution) de chaque prise d'essai avant de faire les analyses UV-visible. La décoloration de la solution est suivie par

mesure spectro-photométrique à une longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption du colorant, à savoir 654 nm.

V.2.2 Spectre UV-Visible de la rhodamine B (Rh B)

Avant d'effectuer les études de dégradation du colorant « Rhodamine B », la première approche consiste en la détermination des propriétés spectro-photométriques UV-Visible de ce colorant, et donc la détermination de λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration.

Le spectre UV/Visible du RB (Figure V.4) à pH naturel (pH=6.5) et en milieu dilué ($[\text{Rh B}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$), montre une bande intense à 554 nm, avec un coefficient d'absorption ϵ à cette longueur d'onde égale $10.09 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$.

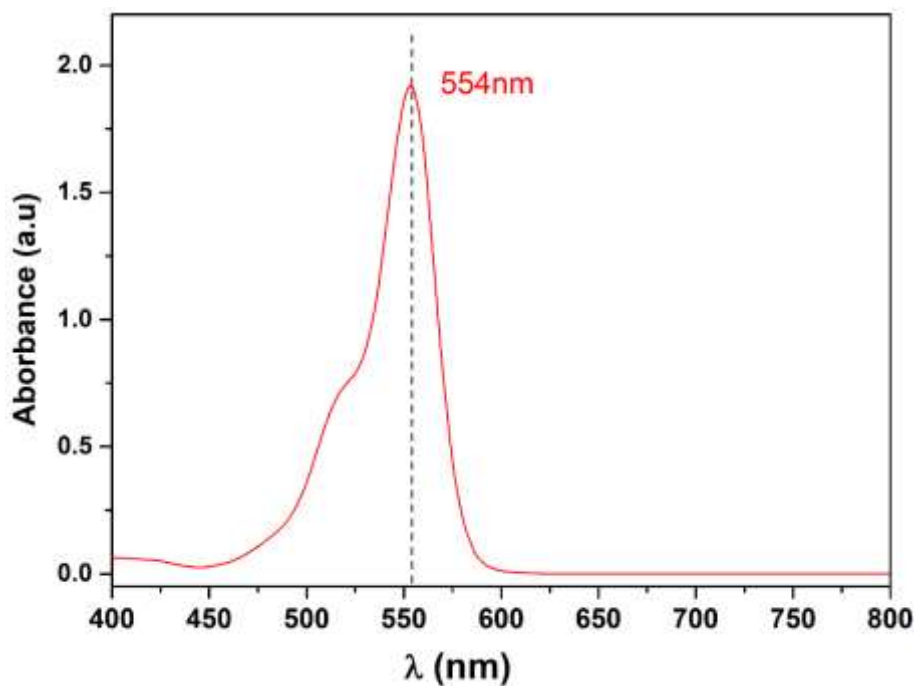


Figure V.4 : Détermination de λ_{\max} de la Rhodamine B.

- Courbe d'étalonnage :

Afin de vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance de la rhodamine B en fonction des concentrations correspondantes (La figure V.5). D'après la valeur de R^2 , une forte corrélation linéaire est respectée. Par conséquent, la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans le domaine de concentration la Rh B (0 - 10mg/l).

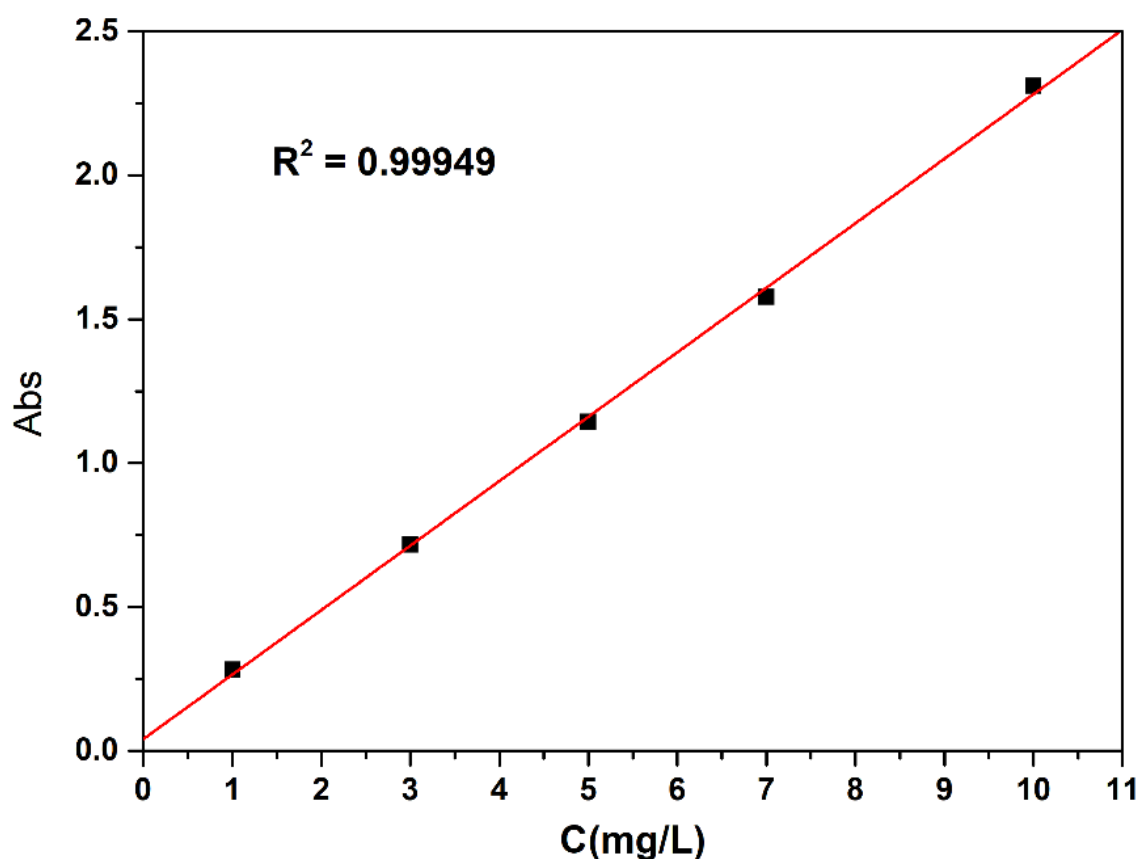


Figure V.5: courbe d'étalonnage de Rh B.

V.2.3 Tests photo-catalytiques des particules d'Ag₃PO₄ préparés par MEA et OLA

Dans le but de décrire les cinétiques de dégradation de ces colorants, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature [139]. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photo-dégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre 1 avec une vitesse qui a pour équation :

$$V = - \frac{dC}{dt} = K_{app} C \quad (\text{Eq V.1})$$

Où

V : Vitesse de dégradation photo-catalytique

kapp : Constante apparente de dégradation

C : Concentration du colorant en solution

t : Temps d'irradiation

L'intégration de cette équation (avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$) aboutit à l'équation suivante:

$$\ln(C/C_0) = -K_{app} t \quad (\text{Eq V.2})$$

- **Cinétique de dégradation de Rhodamine B**

Des solutions du Rhodamine B de concentration 5 ppm et de volume 100ml, ont été dégradées sous l'irradiation de la lumière visible, en présence des poudres Ag_3PO_4 (synthétisées par les complexants MEA et OLA) avec une concentration de catalyseur de 1 g/L. Le tableau V.1 rappelle les principales caractéristiques des catalyseurs utilisés.

Tableau V. 1 : Principales caractéristiques des catalyseurs Ag_3PO_4

Echantillons	Complexant	[Ag^+]	ratio X: Ag^+	Taille des nanoparticules par DRX (nm)
AgP	-----	0.01M	-----	52
AgP-MEA	MEA	0.01M	10:10	41
AgP-OLA	OLA	0.005M	2:1	20

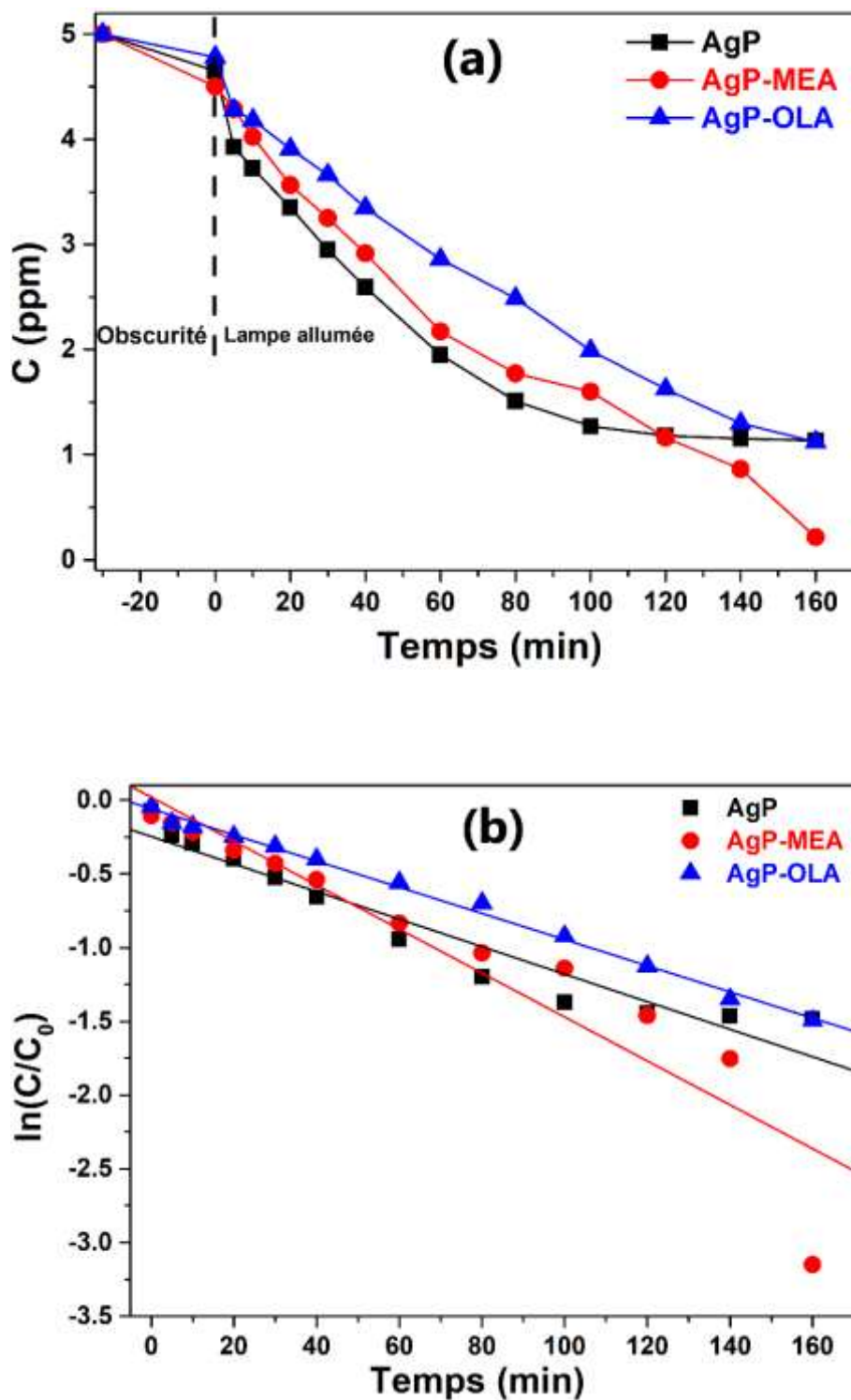


Figure V.6: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des catalyseurs AgP, AgP-MEA et AgP-OLA sous irradiation de la lumière visible

Tableau V.2: Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du RB par les catalyseurs AgP, AgP-MEA et AgP-OLA.

Catalyseurs	Le rendement (%) à 160 min	Kapp (min ⁻¹)
AgP	77.3	0.93 × 10 ⁻²
AgP-MEA	96	1.5 × 10 ⁻²
AgP-OLA	77.6	0.88 × 10 ⁻²

La figure V.6a présente l'évolution de la concentration du Rhodamine B en fonction du temps. Celle-ci diminue lentement en fonction du temps d'irradiation pour les trois poudres. Cependant, la décroissance de la concentration présente une allure exponentielle avec des variations linéaires de $\ln C/C_0$ en fonction du temps (Figure V-6b), ce qui indique que la photodégradation suit une cinétique du pseudo premier ordre ($C=C_0.e^{-kt}$).

D'après la figure V.6b et les données du tableau V.2, la constante de vitesse apparente (kapp) déterminée et le rendement sont plus importants dans le cas du AgP-MEA que dans celui des catalyseurs AgP et AgP-OLA. Ce résultat montre bien que même si la taille des particules AgP-OLA est petite par rapport aux tailles des particules AgP-MEA, l'efficacité photo-catalytique est faible, cela est dû à la présence de la matière organique autour des particules préparées par OLA (voir figure III.21), ce qui fort probablement empêche la photo-dégradation en comparaison avec le catalyseur AgP-MEA.

Ce comportement a été bien expliqué en détails dans le troisième chapitre /section (III.7.3), qui montre que la molécule d'Oleylamine est fortement attachée à la surface d'Ag⁺ à cause de la longueur de chaîne de l'alkyle OLA.

Afin d'étudier l'effet du rinçage des résidus organiques d'OLA, nous avons programmé un deuxième rinçage et un recuit (600°C pendant 1h), suivant la procédure typique citée en deuxième protocole de la synthèse, détaillée en troisième chapitre.

Les figures V.7a et V.7b et le tableau V.3 montrent qu'aucune amélioration importante de dégradation du colorant n'est observée. Ce fait pourrait être attribué à la difficulté de rincer l'OLA.

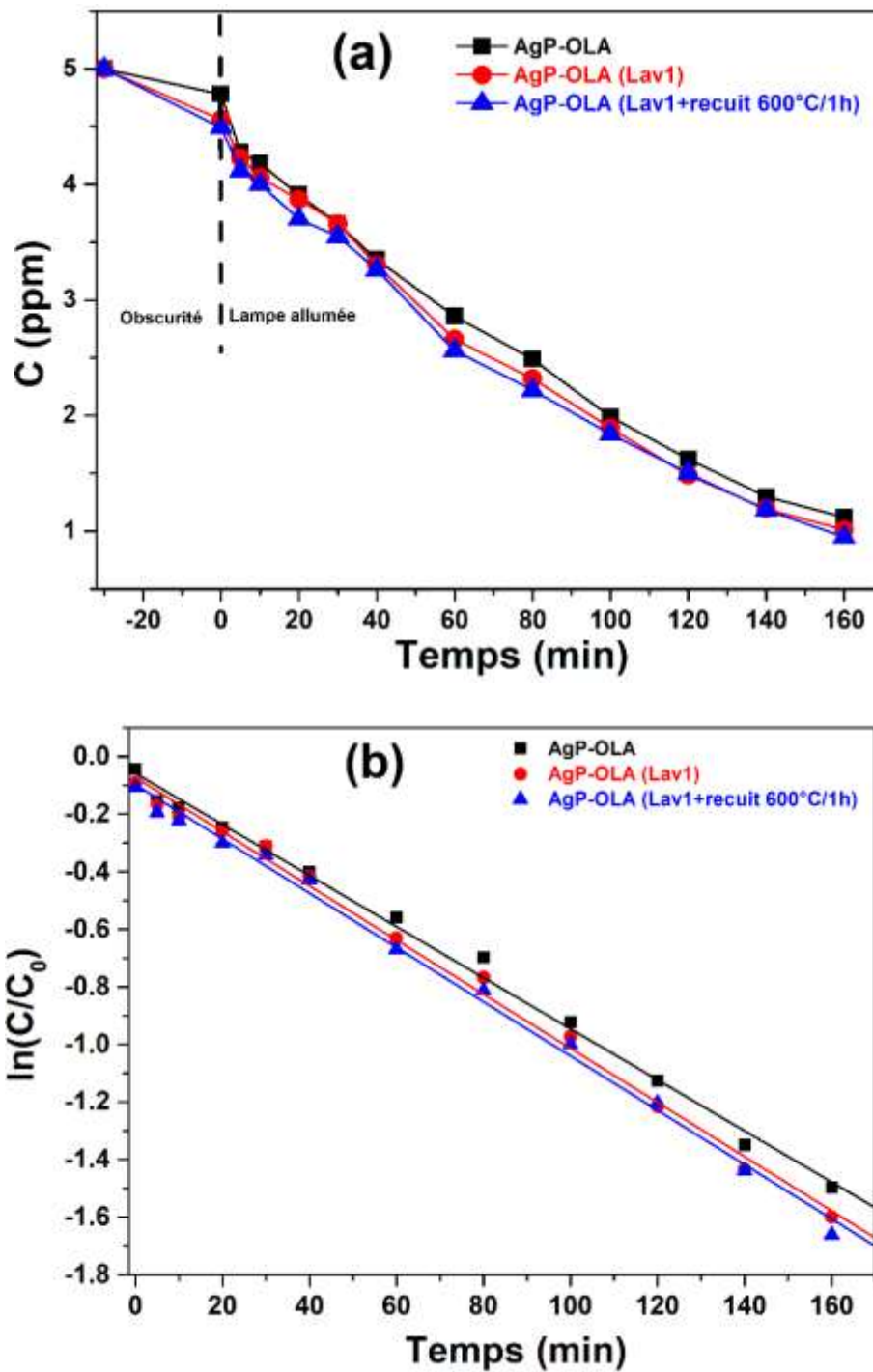


Figure V.7: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des catalyseurs AgP-OLA, AgP-OLA lavés et AgP-OLA lavé et calciné, sous irradiation de la lumière visible.

Tableau V.3: Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du RB par les catalyseurs AgP-OLA, AgP-OLA (Lav1) et AgP-OLA (Lav1+ recuit 600°C/1h).

Catalyseurs	Le rendement (%) à 160 min	Kapp (min ⁻¹)
AgP-OLA	77.6	0.887 × 10 ⁻²
AgP-OLA (Lav1)	79.8	0.941 × 10 ⁻²
AgP-OLA (Lav1+ recuit 600°C/1h)	81.1	0.943 × 10 ⁻²

Pour conclure, la contrainte d'enlever la matière organique d'OLA nous a poussée de travailler avec le complexant MEA pour la série du dopage par le cuivre.

V.2.4 Tests photo-catalytiques des particules d'Ag₃PO₄ dopé Cu non complexé

V.2.4.1 Cinétique de dégradation du Rh B par les particules d'Ag₃PO₄ dopé Cu non complexé

La cinétique de dégradation de Rhodamine B est effectuée pour une concentration du colorant de 5 ppm et une masse du catalyseur de 0.4 g/L. Les figures (V-8a, V-8b) représentent la variation de la capacité de dégradation du Rh B en fonction du temps de contact. Les résultats montrent que le composé le plus actif en lumière visible est celui Ag₃PO₄ non dopé avec un rendement de 63%. Dans le cas du dopage par Cu, le rendement et la vitesse de dégradation sont plus petits (Figure V.4). Il se peut que les ions Cu²⁺ agissent comme un centre de recombinaison pour les électrons et les trous photo-générés [140], ce qui entraîne la diminution de l'activité photo-catalytique.

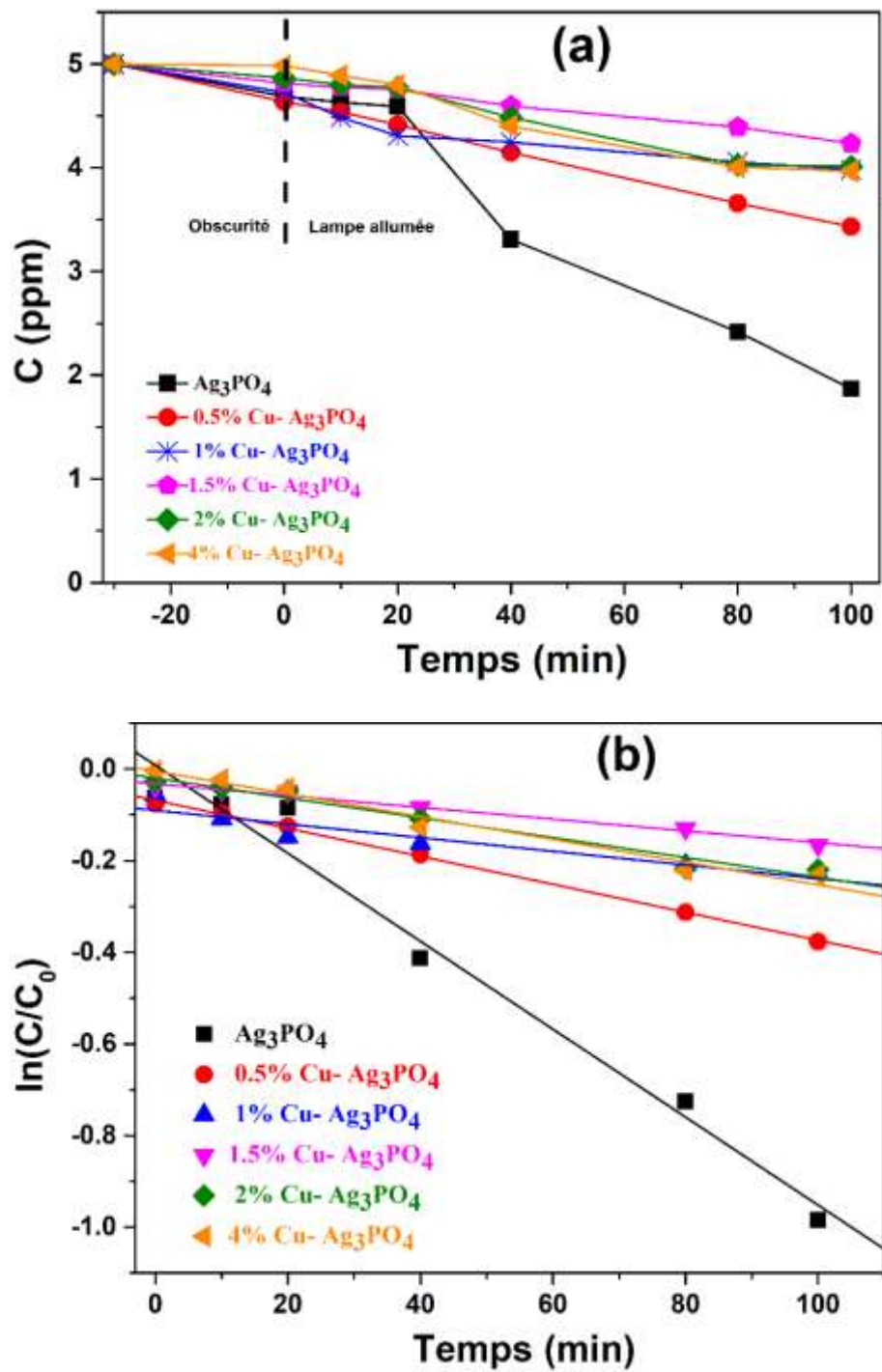


Figure V.8: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu., sous irradiation de la lumière visible.

Tableau V.4 : Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du RB par les catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu.

Catalyseurs	Le rendement (%) à 100 min	Kapp (min^{-1})
Ag_3PO_4	63	0.96×10^{-2}
0.5% Cu- Ag_3PO_4	32	0.31×10^{-2}
1% Cu- Ag_3PO_4	20	0.15×10^{-2}
1.5% Cu- Ag_3PO_4	15	0.13×10^{-2}
2% Cu- Ag_3PO_4	19	0.22×10^{-2}
4% Cu- Ag_3PO_4	21	0.25×10^{-2}

V.2.4.2 Effet du mélange des photo-catalyseurs :

Afin d'étudier l'effet de la synergie entre les semi-conducteurs, nous avons irradié une solution du colorant en présence d'un mélange de trois photo-catalyseurs : Ag_3PO_4 , 0.5% Cu- Ag_3PO_4 et ZnO pour une concentration 0.4 g/L. Les poudres de ZnO (que nous avons synthétisé au laboratoire) sont connues pour leurs efficacités de l'UV. L'idée étant de bien exploiter toute la gamme UV-vis.

Le tableau V.5 rassemble les pourcentages massiques du mélange de photo-catalyseurs et leurs rendements à 100min.

Les résultats obtenus dans les figures VI.9a-b montrent que la présence de trois photo-catalyseurs (Ag_3PO_4 , 0.5% Cu- Ag_3PO_4 et ZnO) au même temps dans le milieu réactionnel accélère la dégradation du Rh B. Le meilleur rendement est obtenu lorsqu'on mélange les trois photo-catalyseurs avec des masses égales. Ce résultat montre l'effet de synergie entre les trois photo-catalyseurs.

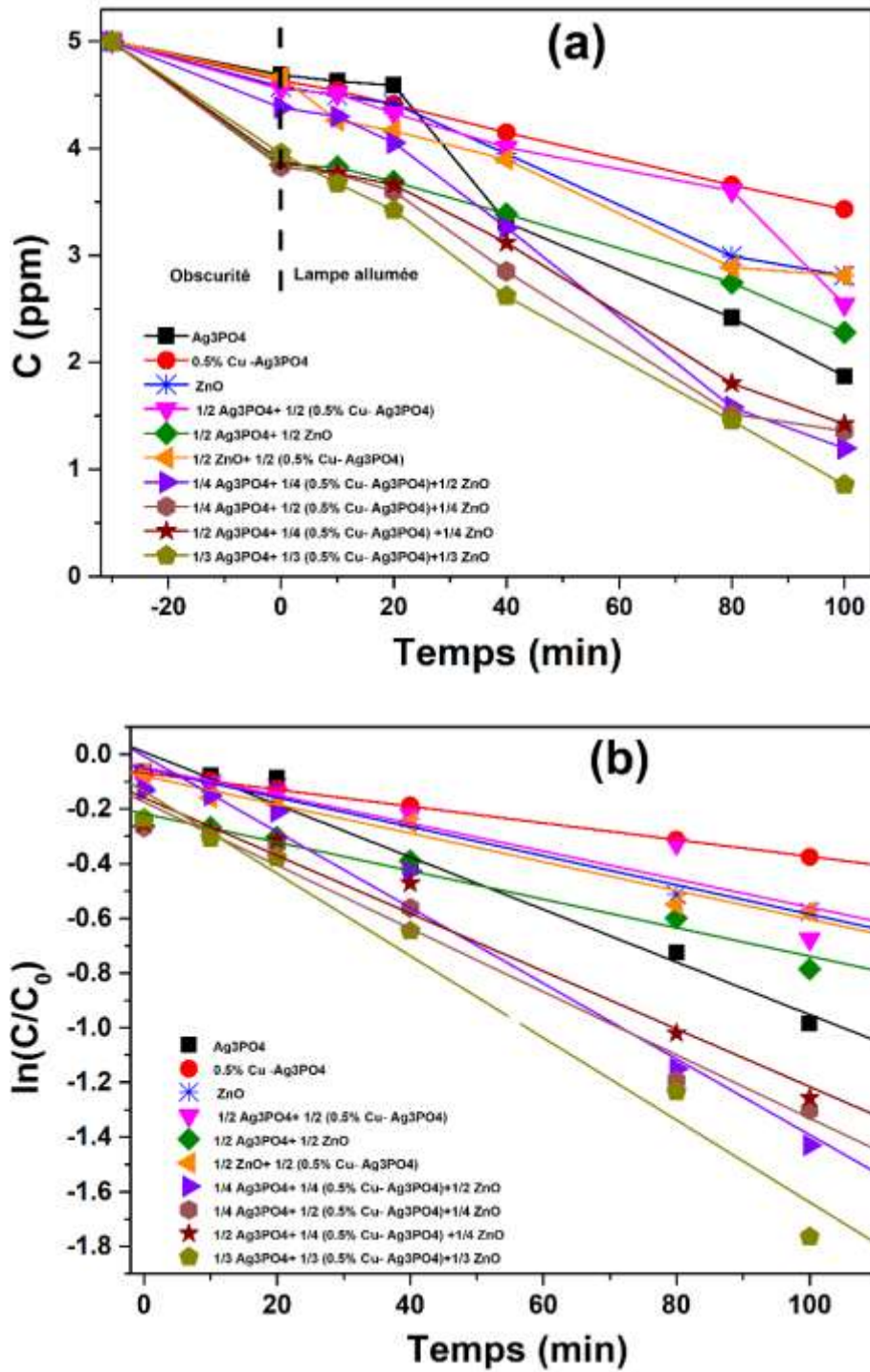


Figure V.9: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence de mélange de trois catalyseurs Ag_3PO_4 , $0.5\% Cu-Ag_3PO_4$ et ZnO .

Tableau V.5 : Les pourcentages massiques du mélange de photo-catalyseurs et Leurs rendements et les constantes de vitesse de dégradation du Rh B.

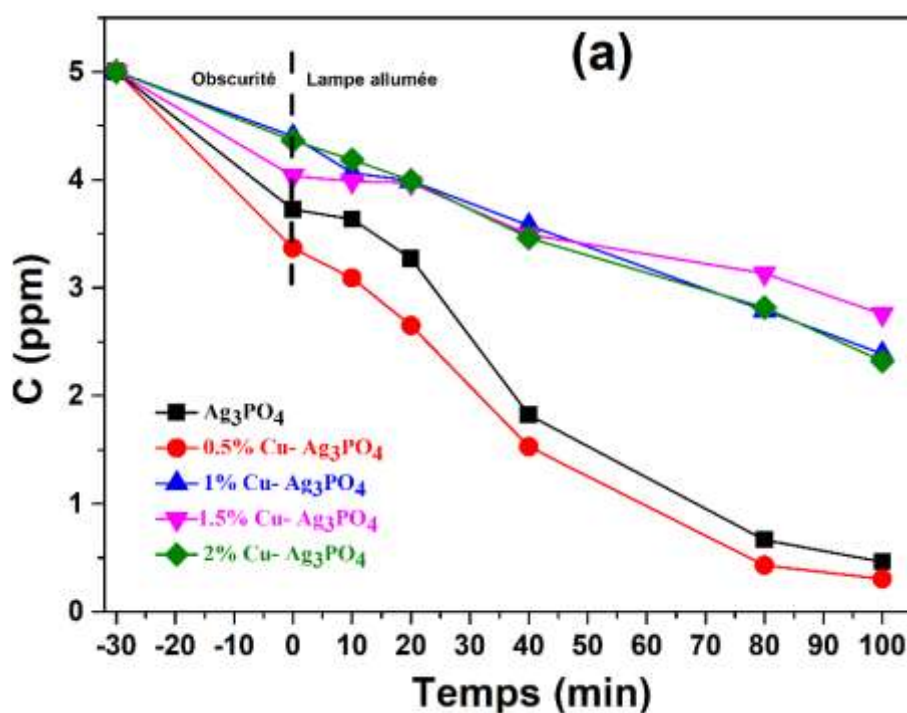
	Pourcentage massique			Rendement à 100min (%)	Kapp (min ⁻¹)
	Ag ₃ PO ₄	0.5% Cu-Ag ₃ PO ₄	ZnO		
Test 1	100%	-----	-----	63	0.96 × 10 ⁻²
Test 2	-----	100%	-----	32	0.31 × 10 ⁻²
Test 3	-----	-----	100%	44	0.53 × 10 ⁻²
Test 4	50%	50%	-----	50	0.51 × 10 ⁻²
Test 5	50%	-----	50%	54	0.52 × 10 ⁻²
Test 6	-----	50%	50%	44	0.52 × 10 ⁻²
Test 7	25%	25%	50%	76	1.39 × 10 ⁻²
Test 8	25%	50%	25%	73	1.16 × 10 ⁻²
Test 9	50%	25%	25%	71	1.06 × 10 ⁻²
Test 10	33.3%	33.3%	33.3%	83	1.51 × 10 ⁻²

V.2.5 Tests photo-catalytiques des particules d'Ag₃PO₄ dopé Cu complexé

V.2.5.1 Cinétique de dégradation du Rh B par les particules d'Ag₃PO₄ dopées Cu complexées

Le Rh B, avec une bande d'absorption majeure à 554 nm, est choisi comme polluant modèle afin d'évaluer des performances photo-catalytiques des nanoparticules Ag₃PO₄ dopées Cu. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Fig.V.10a. Sous irradiation visible, la quantité de colorant décoloré et sa vitesse varient en fonction de la quantité de dopage Cu. L'échantillon 0.5% Cu-Ag₃PO₄ présente une photo-dégradation très efficace par rapport aux autres photo-catalyseurs Cu-Ag₃PO₄. En effet, la demi-quantité initiale de Rh B a été dégradée après 22 min ($T_{1/2} = 22$ min) alors qu'elle a pris plus de temps dans le cas de Ag₃PO₄ non dopé ($T_{1/2} = 37$ min), et encore plus pour les autres photo-catalyseurs (Tableau V.6). Pour éclairer le processus photo-catalytique, la fonction de dépendance temporelle $\ln C/C_0$, qui correspond à la cinétique de premier ordre, est une ligne droite passant par l'origine (Fig.V.10b). Les constantes de vitesse obtenues pour les photo-catalyseurs sont montrées sur le tableau V.7, démontrant que Kapp

varie en fonction de la teneur en Cu. L'augmentation de la vitesse de dégradation du colorant s'explique par une production croissante de radicaux hydroxyle et superoxyde qui réagissent et dégradent le colorant Rh B. La constante de vitesse k_{app} pour 0.5% Cu- Ag_3PO_4 est obtenue à 0.026 min^{-1} contre 0.014 min^{-1} pour Ag_3PO_4 . Cela implique que l'activité photo-catalytique de 0.5% Cu- Ag_3PO_4 est environ 2 fois supérieure à celle de l' Ag_3PO_4 non dopé. Par conséquent, l'activité photo-catalytique la plus élevée est observée pour 0.5% Cu- Ag_3PO_4 où le pourcentage de dégradation de Rh B après 100 min en tant que temps d'irradiation atteint environ 94% comme le montre le tableau V.7. À ce stade, il est d'une importance capitale de mentionner que nos résultats montrent des performances supérieures bien que la puissance de la lampe utilisée (LED blanche 4W) soit beaucoup plus faible que celle fréquemment rencontrée dans les études précédemment rapportées (lampe à incandescence 300 W Xe). Cela suppose que si l'on augmente la puissance de la lampe, on pourrait s'attendre à une amélioration très importante de l'efficacité du photocatalyseur.



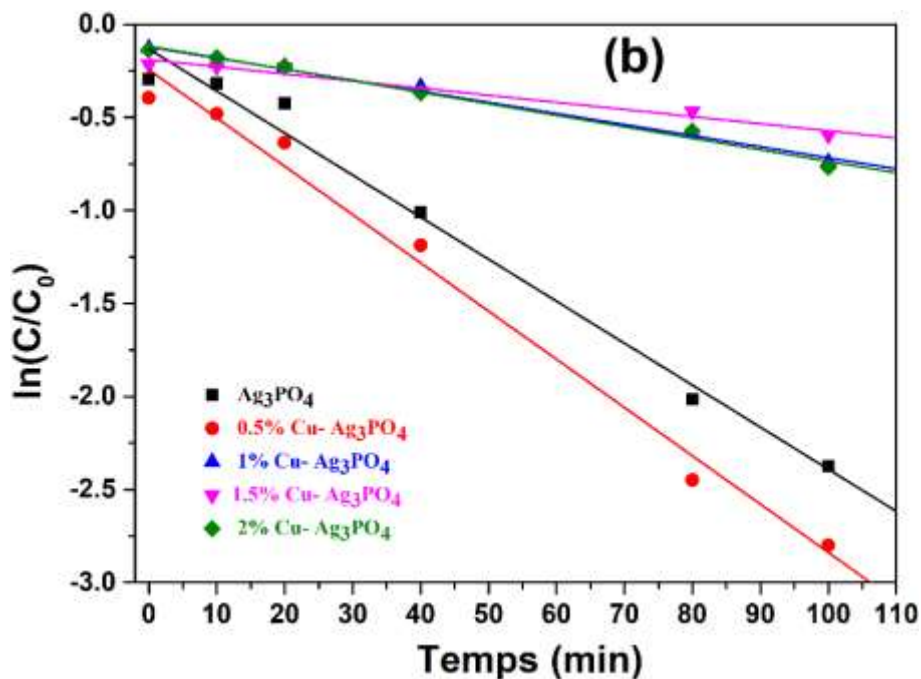


Figure V.10: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu complexé., sous irradiation de la lumière visible.

Tableau V.6 : Temps de demi-photo-dégradation ($T_{1/2}$) de la dégradation de Rh B par les catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu complexé.

Teneur en Cu (%)	0	0.5	1	1.5	2
$T_{1/2}$ (min)	37	22	93	>100	91

Tableau V.7 : Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du RB par les catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu complexé

Catalyseurs	Le rendement (%) à 100 min	Kapp (min^{-1})
Ag_3PO_4	91	1.5×10^{-2}
0.5% Cu- Ag_3PO_4	94	2.6×10^{-2}
1% Cu- Ag_3PO_4	52	0.6×10^{-2}
1.5% Cu- Ag_3PO_4	45	0.4×10^{-2}
2% Cu- Ag_3PO_4	53	0.6×10^{-2}

V.2.5.2 Mécanisme photo-catalytique de dégradation du Rh B par les particules d'Ag₃PO₄ dopées Cu complexé

Sur la base des résultats expérimentaux (Chapitre4/section IV.3.3) et du calcul DFT (Chapitre4/section IV.2.4), l'effet de l'introduction du Cu sur le mécanisme photo-catalytique d'Ag₃PO₄ est proposé (Fig.V.11). Le dopage des nanoparticules Ag₃PO₄ avec Cu conduit à la création de niveaux d'énergie intermédiaires, qui retardent la recombinaison des porteurs de charge photo-générés, améliorant ainsi la séparation des porteurs de charge photo-générés. Lorsque le système est irradié sous lumière visible, Cu- Ag₃PO₄ est excité pour produire des électrons (e⁻) et des trous (h⁺). Ces (e⁻) réagissent avec l'oxygène adsorbé (O₂) à la surface du catalyseur pour produire des radicaux superoxyde ($\bullet\text{O}^{2-}$), tandis que les groupes hydroxyles de surface (OH⁻ ou H₂O) réagissent avec les trous (h⁺) pour former des radicaux hydroxyles hautement réactifs ($\bullet\text{OH}$). Ces radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et superoxyde ($\bullet\text{O}^{2-}$) générés ont donc un rôle important dans la dégradation du colorant Rh B. Ainsi, le niveau d'énergie de l'ion Cu agit comme un capteur d'électrons et empêche la recombinaison des paires électron-trou, ce qui augmente par conséquent la quantité du radical $\bullet\text{OH}$ qui contribue à la dégradation du Rh B [141]. Par conséquent, il existe un niveau optimal de dopage Cu dans Ag₃PO₄, qui se traduit par une dégradation photo-catalytique la plus efficace du colorant Rh B entraînée par la lumière visible. Il est intéressant de noter que le catalyseur Ag₃PO₄ dopé au Cu à 0.5% a montré une efficacité photo-catalytique plus élevée, similaire à celle rapportée pour le ZnO dopé au Cu, où le 0.5% en poids a démontré la plus haute activité photo-catalytique sur l'orange de méthyle [142]. En fait, nos calculs DFT montrent que les états électroniques au VBM et au CBM de l'Ag₃PO₄ non dopé sont moins dispersifs (courbure plus petite) que ceux de l'Ag₃PO₄ dopé au Cu, ce qui suggère que leurs VBM h⁺ et CBM e⁻ correspondantes sont plus lourds et moins actifs (la charge et la mobilité effectives sont directement proportionnelles à la courbure des ondes de bande) [38]. Cette découverte explique les performances photo-catalytiques améliorées de Ag₃PO₄ dopé au Cu. Des quantités de dopage plus élevées peuvent être considérées comme une couverture excessive des sites actifs qui, d'une part, empêche l'absorption de la lumière [143], et d'autre part, favorise la recombinaison des porteurs de charge photo-générés, entraînant une diminution de l'efficacité photo-catalytique [144]. La complexation MEA a démontré son efficacité en jouant le rôle de retardateur de recombinaison électrons-trous, ce qui explique les meilleurs résultats comparés à ceux obtenus sans complexation (section IV.2.4).

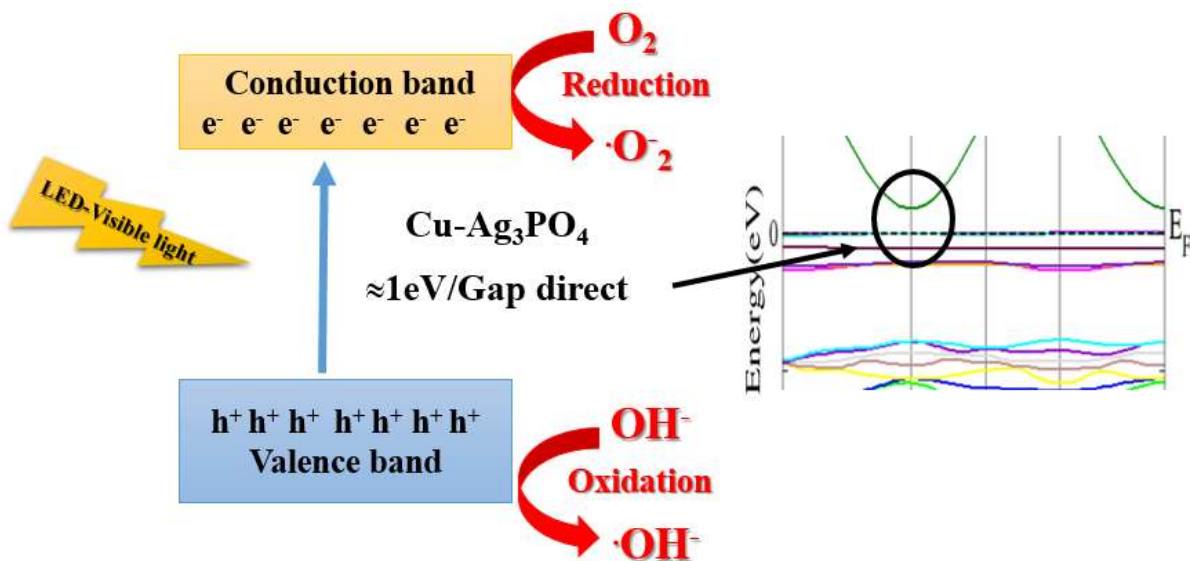


Figure V.11: Mécanisme photocatalytique du composé $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$

V.2.5.3 Effet du mélange des photo-catalyseurs :

La dégradation du colorant Rh B (Concentration 5ppm, volume 100ml) a été étudiée en présence de l'ensemble des poudres mélangées (Concentration 0.4g/l) sur une durée de 100 min. Le Tableau V.8 rassemble les pourcentages massiques du mélange de photo-catalyseurs complexés et leurs rendements à 100min.

Les allures illustrées dans les figures V.12a-b montrent que la présence de mélange trois photo-catalyseurs (Ag_3PO_4 , 0.5% $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ et ZnO) ralentit la dégradation du Rh B en comparaison avec les cas Ag_3PO_4 et 0.5% $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$. A noter que le photocatalyseur $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ présente la meilleur, encore une fois, performance.

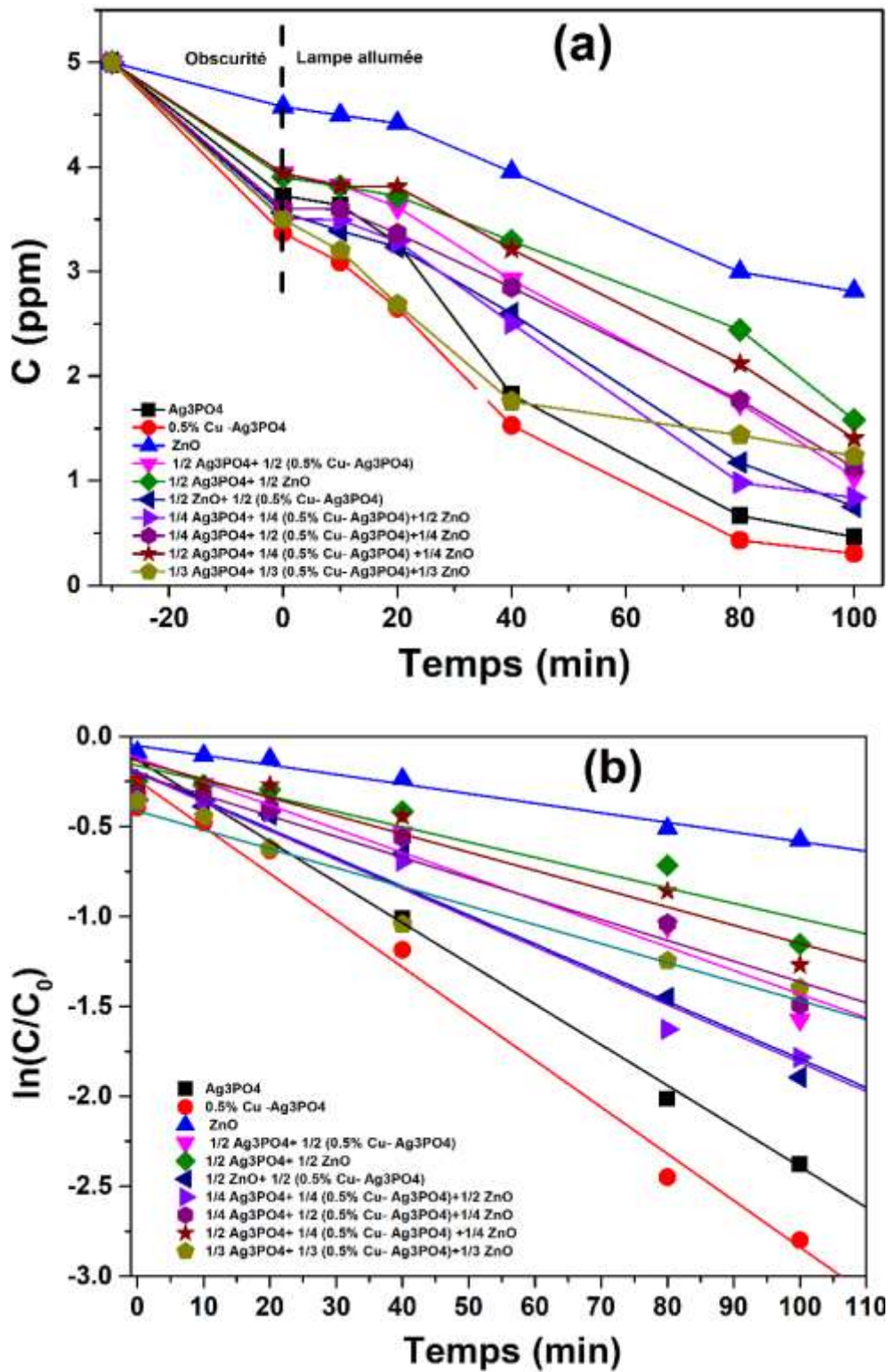


Figure V.12: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence de mélange de trois catalyseurs Ag_3PO_4 complexés, 0.5% $Cu-Ag_3PO_4$ complexé et ZnO .

Tableau V.8: Les pourcentages massiques du mélange de photo-catalyseurs complexés et Leurs rendements et les constantes de vitesse de dégradation du Rh B.

	Pourcentage massique			Rendement à 100min (%)	Kapp (min ⁻¹)
	Ag ₃ PO ₄	0.5% Cu-Ag ₃ PO ₄	ZnO		
Test 1	100%	-----	-----	91	1.36 × 10 ⁻²
Test 2	-----	100%	-----	94	2.61 × 10 ⁻²
Test 3	-----	-----	100%	44	0.53 × 10 ⁻²
Test 4	50%	50%	-----	80	1.31 × 10 ⁻²
Test 5	50%	-----	50%	68	0.85 × 10 ⁻²
Test 6	-----	50%	50%	85	1.59 × 10 ⁻²
Test 7	25%	25%	50%	83	1.61 × 10 ⁻²
Test 8	25%	50%	25%	77	1.15 × 10 ⁻²
Test 9	50%	25%	25%	72	1.01 × 10 ⁻²
Test 10	33.3%	33.3%	33.3%	75	1.05 × 10 ⁻²

V.2.5.4 Cinétique de dégradation du Rh B par les particules d'Ag₃PO₄ dopées Cu complexées irradiées par un concentrateur solaire :

a. Dispositifs du concentrateur solaire

Le concentrateur est de type parabolique concentrant les rayons du soleil vers la zone appelée foyer, grâce à sa surface réfléchissante. Afin de rendre la parabole très réfléchissante, nous avons opté pour une solution plus simple, utiliser un papier miroir autocollant. Le suivi de la direction de soleil se fait de façon manuelle.



Figure V.13: Parabole solaire utilisée.

b. Résultats des tests réalisés

✚ Test 1 : Dégradation du RB par les catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu complexé.

Tout comme le cas de la lampe LED, chaque composé est testé suivant le même protocole, mais cette fois ci, l'irradiation sera faite par les rayons solaires réfléchis et concentrés à l'aide d'une parabole. Sur la Figure V.14, on remarque que l'activité des composés synthétisés est du même ordre que celle obtenue en utilisant une lampe LED. Néanmoins, La différence se présente au niveau de la durée de la réaction. Dans le cas d' Ag_3PO_4 , le rendement de la dégradation du Rh B atteint 91% après 100min de la réaction par la lampe LED-4W, tandis qu'en utilisant la parabole solaire, la même valeur du rendement est atteinte dans 5min. Les mêmes tendances ont été observées pour les trois catalyseurs : 0.5%Cu- Ag_3PO_4 , 1%Cu- Ag_3PO_4 et 1.5%Cu- Ag_3PO_4 . Ces résultats sont expliqués par la forte intensité des rayons solaires en comparaison avec la lampe LED-4W.

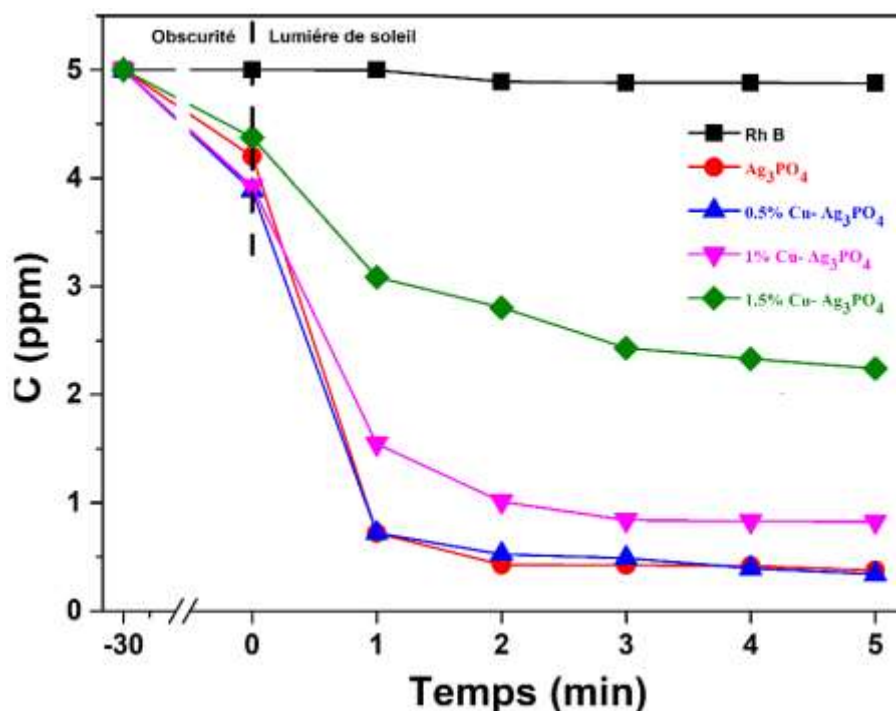


Figure V.14 Evolution de la concentration de Rh B en fonction du temps d'irradiation en présence des catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu complexé, sous irradiation de la lumière de soleil.

Tableau V.9 : Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du Rh B par les catalyseurs Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopé Cu complexé.

Catalyseurs	Le rendement (%) à 5 min
Ag_3PO_4	92
0.5% Cu- Ag_3PO_4	93
1% Cu- Ag_3PO_4	88
1.5% Cu- Ag_3PO_4	55

✚ Test 2 : Effet de concentration du colorant Rh B

Nous avons choisi d'étudier l'influence de la concentration initiale en Rh B en utilisant le catalyseur Ag_3PO_4 de concentration 0.4g/l, qui présente une activité photo-catalytique importante. L'étude a été réalisée pour quatre concentrations initiales du Rh B : 5ppm, 10ppm, 15ppm et 20ppm. La Figure V-15 présente l'évolution des différentes concentrations du Rh B en fonction du temps d'irradiation en présence d' Ag_3PO_4 , l'équilibre d'adsorption-désorption est atteint après 30 min. A partir de chacune de ces courbes, est déterminée une vitesse de dégradation initiale présentée dans le tableau V-10. La constante de vitesse apparente (k_{app})

est plus importante dans le cas du 5ppm que celle les autres concentrations. Ce résultat met également en évidence que dans le domaine de concentration étudié, la vitesse de dégradation est dépendante de la concentration du polluant du fait de la saturation de tous les sites d'adsorption d'Ag₃PO₄, par conséquent le taux de recouvrement a diminué.

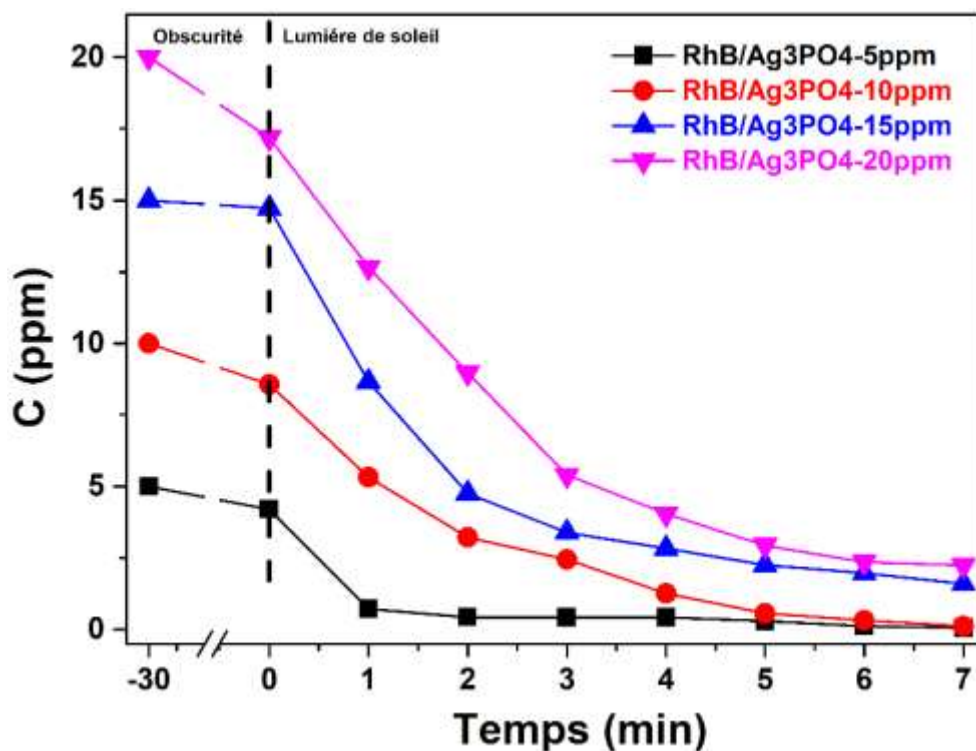


Figure V.15: Evolution des concentrations de Rh B en fonction du temps d'irradiation en présence des catalyseurs Ag₃PO₄ complexés, sous irradiation de la lumière de soleil.

Figure V.10 : Les rendements de dégradation du RB à différentes concentrations par le catalyseur Ag₃PO₄ complexé.

Catalyseurs	Concentration Rh B (ppm)	Le rendement (%) à 7 min	Kapp (min ⁻¹)
Ag ₃ PO ₄	5	99	0.59
	10	98	0.48
	15	90	0.31
	20	88	0.31

V.3 Etude de la Stabilité des photo-catalyseurs Ag_3PO_4 et $\text{M-Ag}_3\text{PO}_4$ (M : Cu et Zn)

Dans les précédents chapitres, nous nous sommes préoccupés à établir des conditions expérimentales bien contrôlés permettant d'améliorer l'activité photo-catalytique d' Ag_3PO_4 . Dans ce cadre, l'un de nos objectifs est d'élaborer un matériau stable à base d' Ag_3PO_4 . C'est autour de cette perspective que se concentre notre travail dans cette partie. Nous projetons d'élaborer le matériau Ag_3PO_4 dopé par une teneur nominale de 0.5% de Cu^{2+} et Zn^{2+} par la méthode Sol Gel.

L' Ag_3PO_4 connu par sa faible stabilité qui souvent s'exprime par la formation d'argent métallique sous forme de nanoparticules [174]. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons pensé à doper notre Ag_3PO_4 avec un deuxième élément ayant un bon habilité à s'oxydé. En effet, l'une des raisons de doper avec le Zn est due à s'oxyder assez rapidement. Cette caractéristique sera très utile pour ralentir, voire d'arrêter, la réduction de l'Ag au cour d'un processus de photocatalyse.

Dans le but d'étudier la stabilité dans le temps de ces matériaux, nous avons effectué plusieurs cycles répétitifs de photo-dégradation du colorant Rh B. A chaque fois nous avons calculé la valeur de la constante cinétique apparente de premier ordre afin de la prendre comme indicateur de performance.

V.3.1 Synthèse des photo-catalyseurs Ag_3PO_4 et $\text{M-Ag}_3\text{PO}_4$ (M : Cu et Zn)

Cette partie consiste à synthétiser les poudres Ag_3PO_4 , 0.5%Cu- Ag_3PO_4 et 0.5%Zn- Ag_3PO_4 par la méthode Sol Gel en suivant la même stratégie définie dans la sous-section IV.3.1 (chapitre 4). Le choix de 0.5% comme un pourcentage du dopage est basé sur les résultats des tests photo-catalytiques dans le cas des poudres Ag_3PO_4 dopée Cu complexé par MEA. Le tableau V.11 résume les conditions expérimentales d'élaboration de ces poudres.

Tableau V.11 Conditions expérimentales d'élaboration

	Concentration [Ag⁺]	Ratio molaire (Ag⁺/MEA)	Echantillon
Ag₃PO₄	0.1M	(10 /0)	0.1AgP
		(10 /5)	0.1AgP-MEA
	0.003M	(10 /0)	0.003AgP
		(10 /5)	0.003AgP-MEA
Cu-Ag₃PO₄	0.1M	(10 /0)	0.1Cu-AgP
		(10 /5)	0.1Cu-AgP-MEA
	0.003M	(10 /0)	0.003Cu-AgP
		(10 /5)	0.003Cu-AgP-MEA
Zn-Ag₃PO₄	0.1M	(10 /0)	0.1Zn-AgP
		(10 /5)	0.1Zn-AgP-MEA
	0.003M	(10 /0)	0.003Zn-AgP
		(10 /5)	0.003Zn-AgP-MEA

V.3.2 Evaluation de l'activité photo-catalytiques des matériaux Ag₃PO₄ et M-Ag₃PO₄ (M : Cu et Zn)

V.3.2.1 Cinétique de dégradation du colorant Rh B par des photo-catalyseurs Ag₃PO₄ et M-Ag₃PO₄ (M : Cu et Zn) sous irradiation visible

Les propriétés photocatalytiques des deux séries des poudres Ag₃PO₄, 0.5% Cu-Ag₃PO₄ et 0.5% Zn-Ag₃PO₄ ont été testées par la dégradation photo-catalytique du Rhodamine B (C₀ = 10ppm, V = 50ml) sous irradiation de la lumière visible (Lampe LED/4W), avec une concentration de catalyseur de 1g/L. Les suspensions des catalyseurs sont agitées pendant 30 minutes à l'obscurité pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption.

La figure V-16 présente l'évolution de la concentration de Rh B en fonction du temps d'irradiation pour trois catalyseurs Ag₃PO₄, 0.5% Cu-Ag₃PO₄ et 0.5% Zn-Ag₃PO₄ préparés à la concentration 0.003M, avec et sans le complexant MEA. L'activité photo-catalytique des

catalyseurs 0.003AgP et 0.003Zn-AgP présente une très rapide photo-dégradation par rapport à tous les catalyseurs avec rendement égal 95.19% et 83.57%, respectivement. D'après la figure V.17 et les données du tableau V.12, la constante de vitesse apparente (k_{app}) déterminée est plus importante dans le cas du 0.003AgP et 0.003Zn-AgP. Concernant les catalyseurs préparés avec l'agent complexant MEA, l'efficacité photo-catalytique est faible, cela est dû probablement à la présence de la matière organique autour des particules, ce qui empêche la photo-dégradation en comparaison avec les catalyseurs préparés sans l'ajout de MEA.

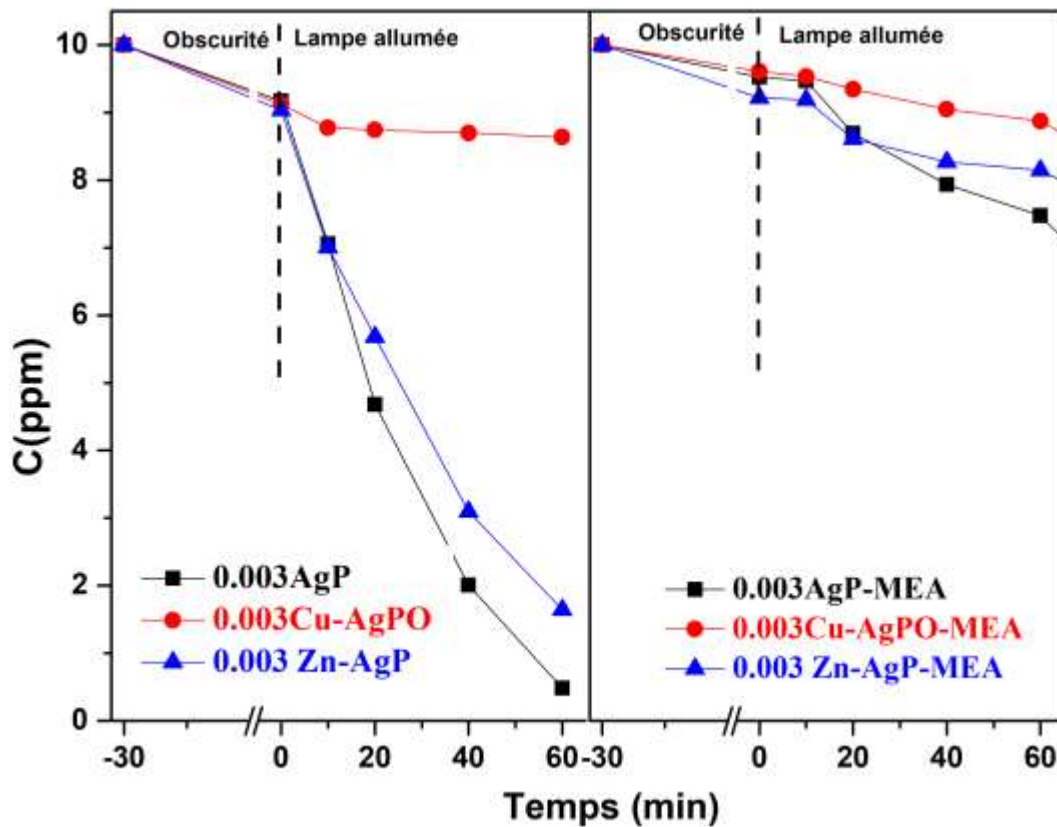


Figure V.16: Evolution de la concentration de Rh B en fonction du temps d'irradiation pour trois catalyseurs Ag_3PO_4 , 0.5% $Cu-Ag_3PO_4$ et 0.5% $Zn-Ag_3PO_4$ préparés à 0.003M avec et sans complexant MEA

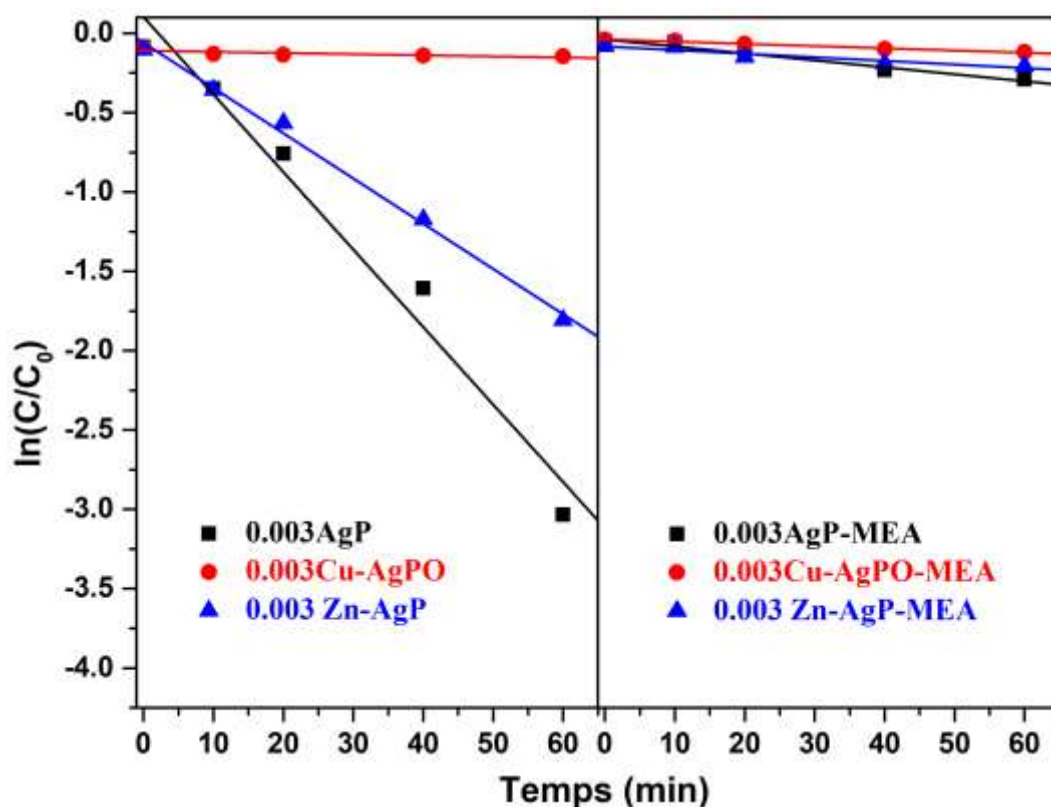


Figure V.17: Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence de mélange de trois catalyseurs Ag_3PO_4 , 0.5% $Cu-Ag_3PO_4$ et 0.5% $Zn-Ag_3PO_4$ préparés à 0.003M avec et sans complexant MEA

Les résultats des tests photo-catalytiques réalisés à l'aide des catalyseurs Ag_3PO_4 , 0.5% $Cu-Ag_3PO_4$ et 0.5% $Zn-Ag_3PO_4$ préparés à une forte concentration (0.1M), avec et sans l'utilisation du complexant MEA, sont illustrés sur la Fig.V.18. Les échantillons 0.1AgP et 0.1Zn-AgP présentent une photo-dégradation très efficace par rapport aux autres photo-catalyseurs.

Afin d'éclairer le processus photo-catalytique, les évolutions de la fonction du temps d'irradiation pour la fonction de dépendance temporelle $\ln C/C_0$ sont représentées sur la Figure V.19. Les constantes de vitesse obtenues pour les catalyseurs sont montrées sur le tableau V.12. L'augmentation de la vitesse de dégradation du colorant s'explique par une production croissante de radicaux hydroxyle et superoxyde qui réagissent et dégradent le colorant Rh B. La constante de vitesse k_{app} pour 0.1AgP et 0.1Zn-AgP sont obtenue à 0.064 et 0.06 min^{-1} , respectivement. Ces valeurs des constantes sont les meilleures pour toute la série des catalyseurs.

Au regard de ces résultats, les meilleures performances photo-catalytiques obtenues selon ces conditions : concentration forte (0.1M), dopage par Zn et l'absence du complexant MEA.

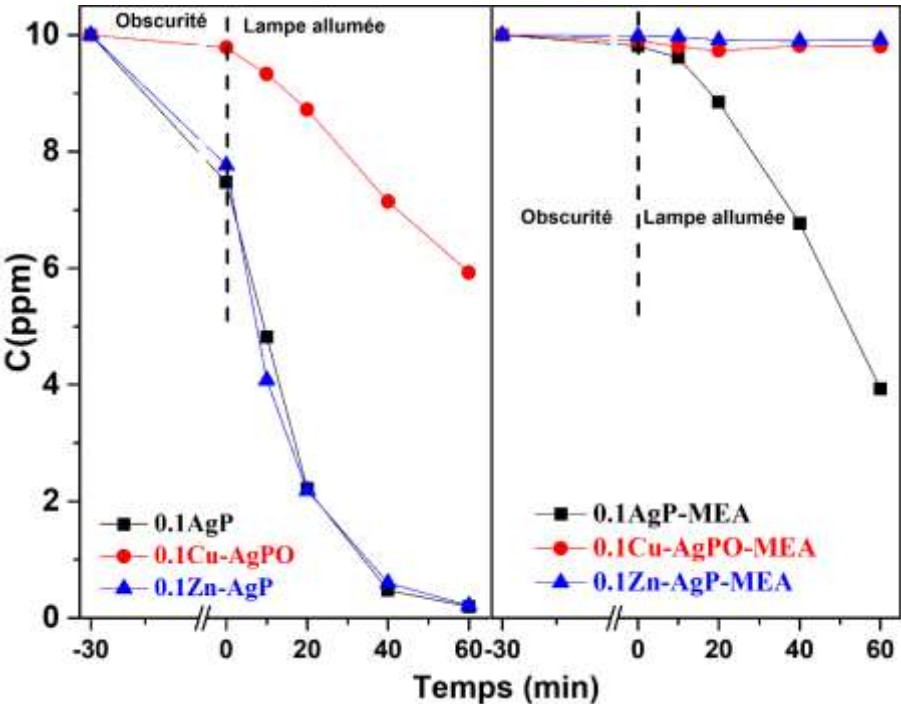


Figure V.18: Evolution de la concentration de Rh B en fonction du temps d'irradiation pour trois catalyseurs Ag_3PO_4 , $0.5\% Cu-Ag_3PO_4$ et $0.5\% Zn-Ag_3PO_4$ préparés à 0.1M avec et sans complexant MEA

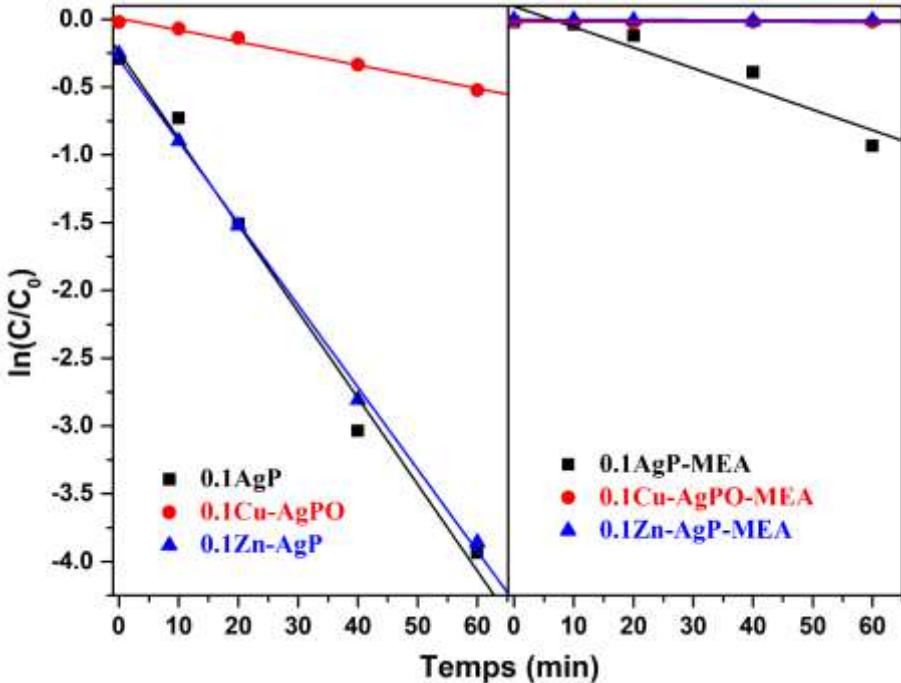


Figure V.19: Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence de mélange de trois catalyseurs Ag_3PO_4 , 0.5% $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ et 0.5% $\text{Zn-Ag}_3\text{PO}_4$ préparés à 0.1M avec et sans complexant MEA

Tableau V.12 : Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du Rh B par les catalyseurs Ag_3PO_4 , 0.5% $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ et 0.5% $\text{Zn-Ag}_3\text{PO}_4$.

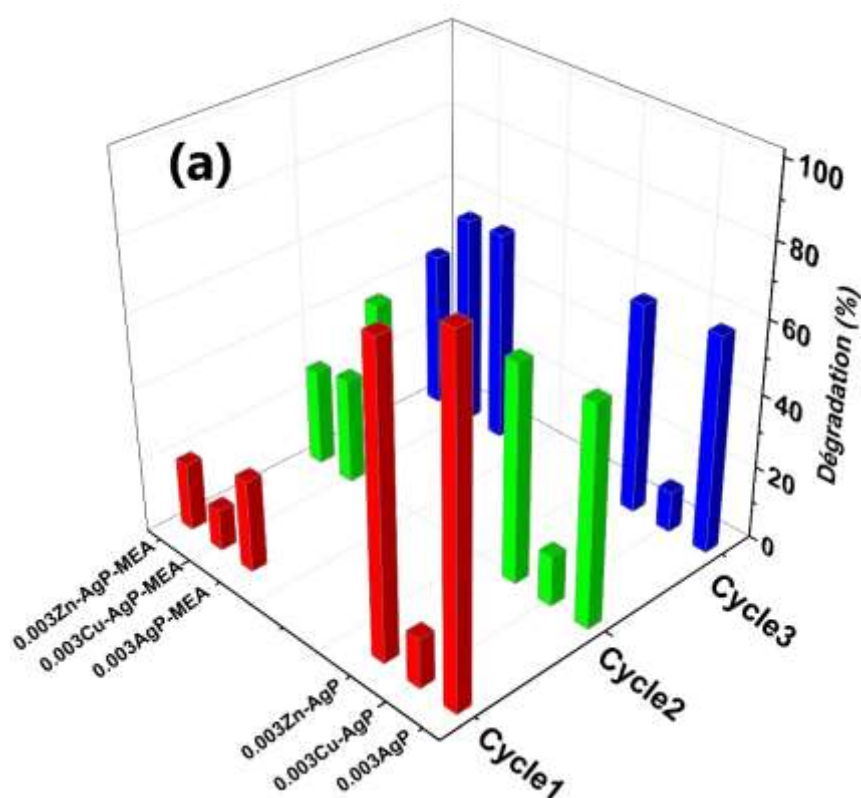
Catalyseurs	Le rendement (%) à 60 min	Kapp (min^{-1})
0.003AgP	95.19	4.9×10^{-2}
0.003Cu-AgP	13.64	0.1×10^{-2}
0.003Zn-AgP	83.57	2.8×10^{-2}
0.003AgP-MEA	25.28	0.4×10^{-2}
0.003Cu-AgP-MEA	11.25	0.1×10^{-2}
0.003Zn-AgP-MEA	18.35	0.2×10^{-2}
0.1AgP	98.04	6.4×10^{-2}
0.1Cu-AgP	40.72	0.9×10^{-2}
0.1Zn-AgP	97.89	6×10^{-2}
0.1AgP-MEA	60.67	1.5×10^{-2}
0.1Cu-AgP-MEA	---	-----
0.1Zn-AgP-MEA	0.75	0.1×10^{-2}

V.3.2.2 Étude de la stabilité de l'activité photocatalytique du catalyseurs Ag_3PO_4 et M- Ag_3PO_4 (M : Cu et Zn)

L'étude de la stabilité de l'activité photo-catalytique va consister en une reproduction du suivi de l'élimination du Rhodamine B en contact de photo-catalyseur. Ce même photocatalyseur va être réutilisé après 3 rinçages à l'eau distillée et un séchage pendant 24 heures et ce dans les mêmes conditions à savoir la même quantité du photo-catalyseur (1g/L), la même concentration en Rhodamine B (10 ppm) et pendant un temps égal à 60 minutes.

La figure V.20 et le tableau V.13 illustre les taux de dégradation du colorant Rhodamine B (10 ppm) après sa mise en contact avec les photo-catalyseurs. Les cycles 2 et 3 sont des reproductions du cycle 1 après avoir procédé à un rinçage et un séchage du même photocatalyseur pendant le même temps de contact et dans les mêmes conditions. Les résultats

montrent que les taux de dégradation du Rhodamine B d'un cycle à un autre diminuent fortement pour les photo-catalyseurs 0.003AgP, 0.003Cu-AgP et 0.003Zn-AgP. Au contraire, le rendement des photo-catalyseurs préparés par l'agent complexant MEA, a été augmenté dans le 2^{ème} et 3^{ème} cycle. L'augmentation d'activité observée au cours de ces cycles peut être liée au fait que la matière organique (MEA) autour des particules s'élimine au fur et à mesure des cycles, et donc les sites photo-catalytiques sont plus accessibles aux contaminants en solution. Les photocatalyseurs 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP présentent une meilleure stabilité pendant les trois cycles, en comparaison avec 0.1AgP. Ce résultat indique que le dopage par Zn et Cu, stabilise la structure d'Ag₃PO₄ dans le cas de fortes concentrations d'AgNO₃ et sans utilisation du complexant MEA. En plus, les conditions de sa réutilisation se limitent uniquement à un rinçage à l'eau distillée suivi d'un séchage ce qui confère à ces photo-catalyseurs synthétisés un coût faible pour une réutilisation ultérieure.



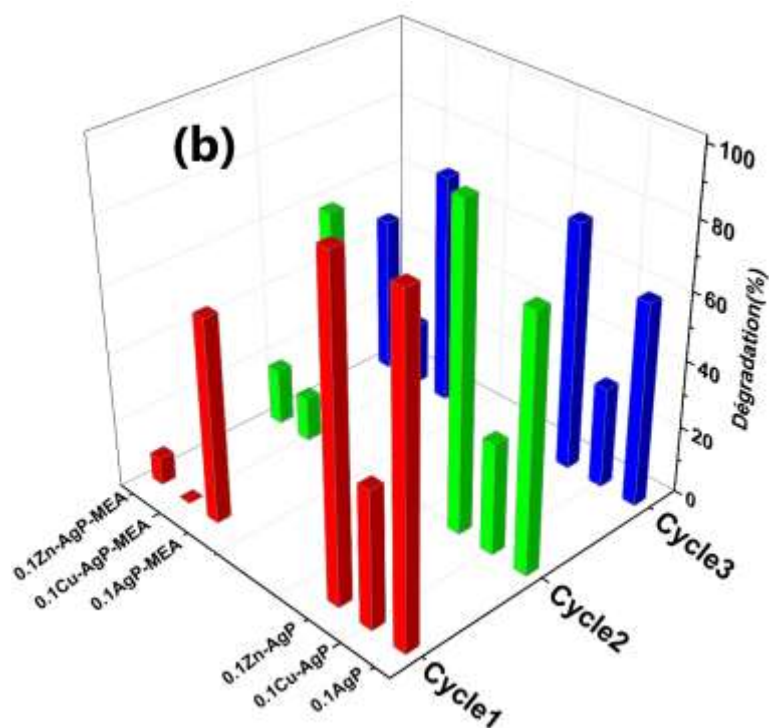


Figure V.20: Taux d'élimination du Rhodamine B avec réutilisation des même photocatalyseurs préparés avec et sans complexant MEA : (a) 0.003M et (b)0.1M

Tableau V.13 : Les rendements de dégradation du Rh B par les catalyseurs Ag_3PO_4 , 0.5% $Cu-Ag_3PO_4$ et 0.5% $Zn-Ag_3PO_4$ pendant trois cycles.

Catalyseurs	Le rendement (%) à 60 min		
	Cycle1	Cycle2	Cycle3
0.003AgP	95.19	60.16	59.40
0.003Cu-AgP	13.64	13.80	11.25
0.003Zn-AgP	83.57	59.91	57.74
0.003AgP-MEA	25.28	55.04	58.19
0.003Cu-AgP-MEA	11.25	29.19	57.64
0.003Zn-AgP-MEA	18.35	26.41	43.02
0.1AgP	98.04	75.65	60.39
0.1Cu-AgP	40.72	33.19	30.18
0.1Zn-AgP	97.89	95.20	73.50
0.1AgP-MEA	60.67	73.76	69.17
0.1Cu-AgP-MEA	---	13.13	18.67

0.1Zn-AgP-MEA	0.75	16.83	46.92
----------------------	------	-------	-------

V.3.2.3 Caractérisation des photo-catalyseurs

Une étude complémentaire est entreprise à travers des caractérisations sur les photo-catalyseurs 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP, avant et après les 3 cycles de dégradation du Rh B.

L'objectif est de comprendre le processus de dégradation du colorant Rh B par ces photo-catalyseurs. Pour cela, une série d'analyses a été menée pour définir les propriétés morphologiques, compositionnelles et structurales à partir de la DRX, du MEB, de l'EDS et du MET.

a. Caractérisation structurale : DRX

Les analyses structurales des catalyseurs ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X sur les poudres 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP, avant et après les 3 cycles de dégradation du Rh B. La Figure V.21 présente les diffractogrammes des rayons X de ces matériaux.

Pour tous ces catalyseurs, les pics principaux de diffraction sont en accord avec les diffractogrammes des rayons X standard du matériau Ag_3PO_4 (JCPDS N° :01-071-1836). De plus, aucune raie de diffraction caractéristique de phases secondaires n'a été détectée dans les catalyseurs 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP. Cela indique que l'incorporation d'ions de Cu^{2+} et de Zn^{2+} dans le réseau d' Ag_3PO_4 , a été réalisée avec succès. Ces résultats confirment que les catalyseurs synthétisés sont cristallins et purs.

Pour les poudres 0.1AgP recyclé et 0.1Zn-AgP recyclé, les positions et les intensités relatives aux pics de diffraction sont en accord avec les diffractogrammes des rayons X des poudres 0.1AgP et 0.1Zn-AgP, à l'exception du pic à $38,1^\circ$ qui correspond à l'Ag métallique [145]. L'apparition de ce dernier après 3 cycles de dégradation du Rh B, est dû fortement à la réduction des ions Ag^+ de la matrice d' Ag_3PO_4 [146-147]. Les particules d'Ag métalliques sont responsables à la diminution d'activité photo-catalytique du matériau [148]. Ce point sera discuté en détail dans la prochaine partie (Mécanisme).

Afin de voir la quantité générée d'Ag métallique, nous avons calculé le rapport d'intensité relative ($I_{Ag}/I_{(210)}$) pour les poudres 0.1AgP recyclé et 0.1Zn-AgP recyclé. Les résultats sont donnés dans le tableau V.14. Le rapport intensité du pic de diffraction de 0.1AgP recyclé est légèrement plus forte que celle de 0.1Zn-AgP recyclé, indiquant que moins d'Ag métallique a été généré dans 0.1Zn-AgP pendant le processus de dégradation photocatalytique [149]. Ce résultat explique bien la stabilité du photo-catalyseur 0.1Zn-AgP observé dans la précédente partie.

Tableau V.14 : le rapport d'intensité relatives ($I_{Ag}/I_{(210)}$) pour les poudres 0.1AgP recyclé et 0.1Zn-AgP recyclé

Photo-catalyseurs	$I_{Ag}/I_{(210)}$
0.1AgP recyclé	0.031
0.1Zn-AgP recyclé	0.021

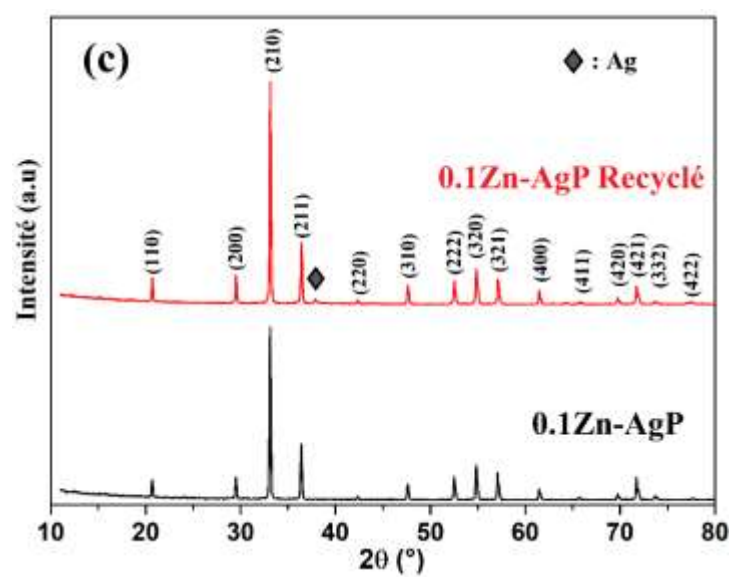
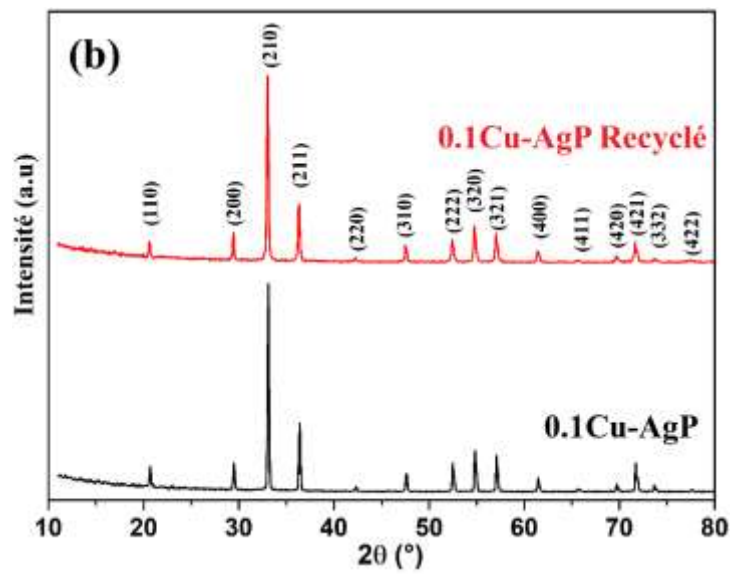
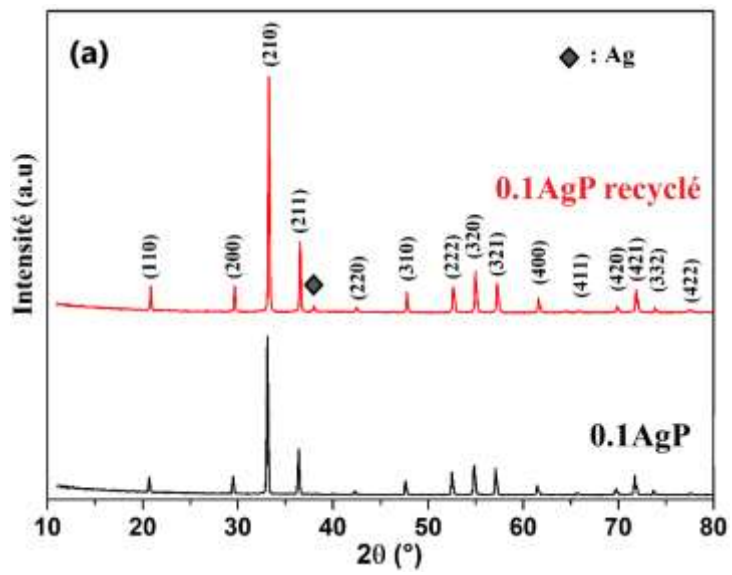


Figure V.21. *Évolution des diffractogrammes DRX correspondant aux poudres 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP, avant et après les 3 cycles de dégradation du Rh B*

c. Caractérisations morphologiques : MEB et MET

Pour appuyer les résultats obtenus précédemment et en vue d'une meilleure compréhension de l'évolution de la morphologie et de la taille des cristallites au cours de la dégradation du Rhodamine B, des observations au Microscope Électronique à Balayage (MEB) ont également été réalisées sur tous les catalyseurs 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP.

D'après les résultats de la Figure V.22, les particules des catalyseurs 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP, présentent une forme de cristallites principalement quasi-sphérique avec une distribution de taille relativement grande et homogène. Nous avons constaté que le dopage par Cu et Zn entraîne une légère diminution de la taille des grains. Après trois cycles de dégradation du Rh B, la forme des catalyseurs 0.1AgP recyclé, 0.1Cu-AgP recyclé et 0.1Zn-AgP recyclé devient irrégulière, avec une taille variant de 50 à 700 nm. Certaines de ces nanoparticules observées peuvent être attribuées aux particules d'Ag métallique générées au cours de la dégradation. Ces résultats sont en accord avec ceux de DRX.

Afin d'affiner cette étude sur la forme et la taille des cristallites, des analyses supplémentaires par MET ont été réalisées. L'observation des particules 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP purs et recyclés, est présentée sur la Figure V.23. Une forme quasi-sphérique avec une taille moyenne comprise entre 500 et 900 nm pour les particules 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP. D'autre part, une forme de cristallite quasi-sphérique, et irrégulière a été observée pour les catalyseurs recyclés. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par MEB.

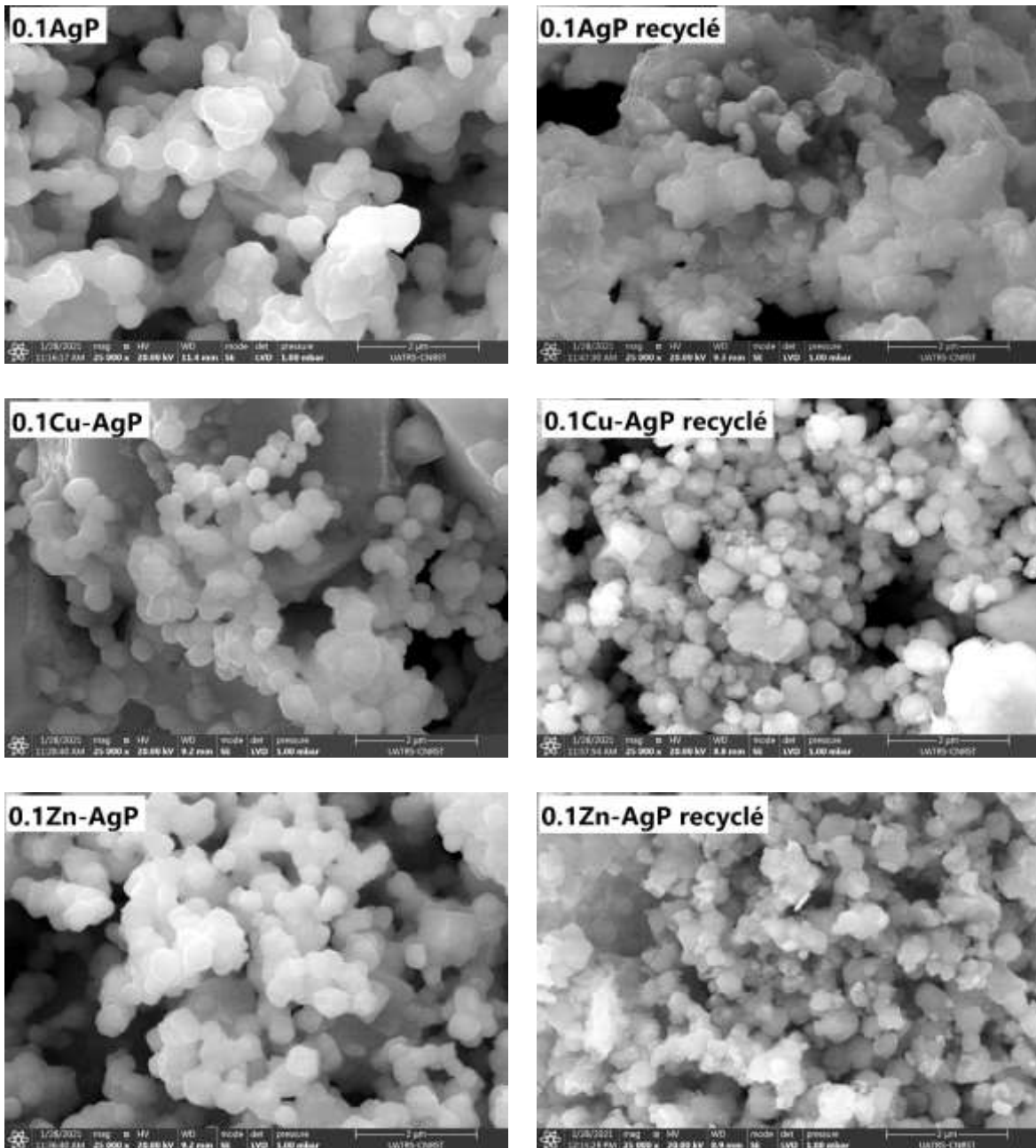


Figure V.22 : Images MEB des particules 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP, avant et après les 3 cycles de dégradation du Rh B

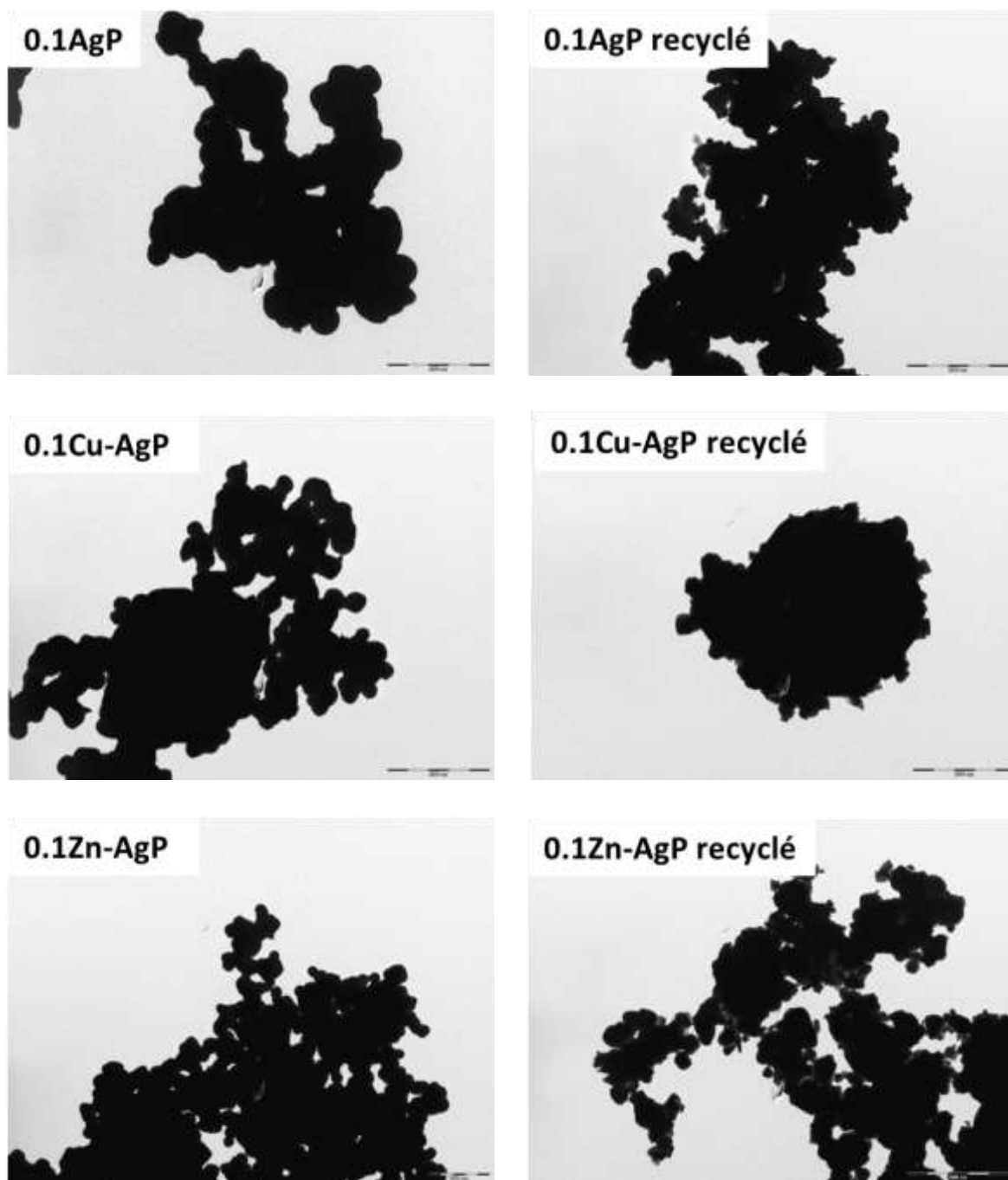


Figure V.23 : Images MET des particules 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP, avant et après les 3 cycles de dégradation du Rh B

c. Caractérisations chimiques : EDS

L'analyse élémentaire de la composition chimique des éléments constituant les catalyseurs 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP, avant et après les 3 cycles de dégradation du Rh B, a été effectuée à partir des mesures EDS.

Tous les spectres d'analyse EDS identifient clairement les raies d'émission d'argent, de l'oxygène et du phosphore. Cependant, des raies d'émission supplémentaire attribuée au zinc et au cuivre a été observée dans le cas des catalyseurs dopés.

Les compositions chimiques élémentaires des catalyseurs ont été reportées dans les tableaux (insérés dans les spectres EDS). Les compositions chimiques obtenues pour tous les catalyseurs montrent que la stœchiométrie est respectée à l'exception de l'élément d'argent. Ce dernier présente un excès pour les catalyseurs recyclés, ce qui confirme la présence des particules d'Ag métalliques indexé dans les diffractogrammes DRX.

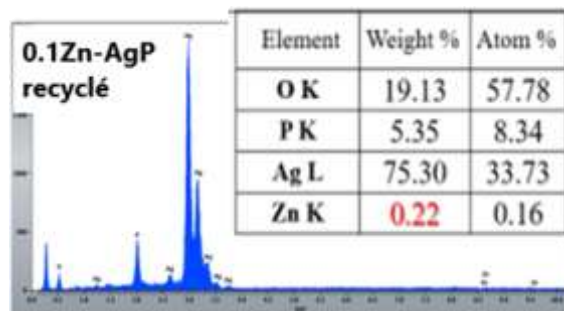
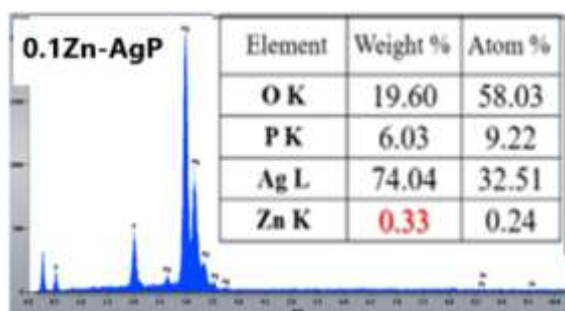
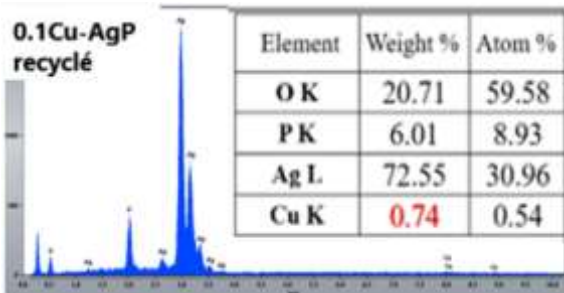
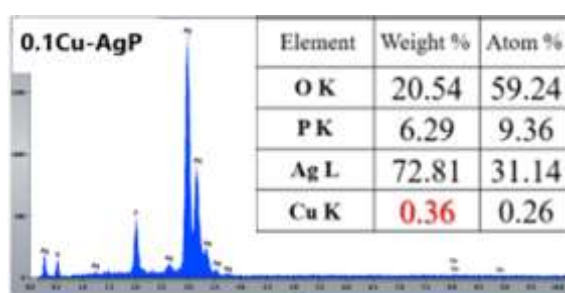
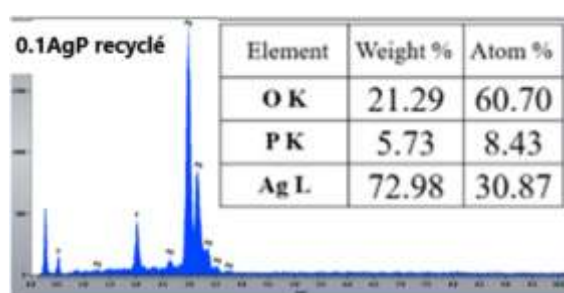
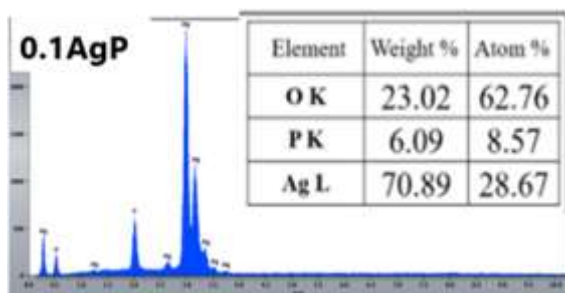


Figure V.24 : Spectres d'analyse EDS des particules 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP, avant et après les 3 cycles de dégradation du Rh B

V.3.2.4 Mécanisme photo-catalytique

Afin d'appréhender les performances photo-catalytique du catalyseur Zn-Ag₃PO₄ (nommé 0.1Zn-AgP), un mécanisme de la photo-catalyse a été proposé.

Durant l'irradiation, les catalyseurs génèrent des bandes interdites créées par les particules d'Ag₃PO₄ où les électrons (e⁻) et les trous (h⁺) sont réagis avec le colorant Rh B en présence de O₂ et H₂O et par conséquent produisant des radicaux hydroxyles (OH[•]) par oxydation et O₂^{•-} par réduction à la surface d'Ag₃PO₄ [150-151] Ces deux éléments peuvent détruire et minéraliser la molécule du Rh B en CO₂, H₂O et en d'autres produits de dégradations [152].

Comme il est bien connu que l'Ag₃PO₄ est photosensible [153], c'est pour cela certains d'ions Ag⁺ interstitiels peuvent être convertis en Ag⁰ métallique, formant principalement des nano-cristaux du métal à la surface du photo-catalyseur. Cette conversion est dû au fait que les paires électron-trou générées à partir d'Ag₃PO₄ sont séparées et les électrons au bord de la bande de conduction réduisent Ag₃PO₄ en Ag⁰ (Ag⁺ + e⁻ → Ag⁰). Pa conséquent, ces particules d'Ag⁰ peut bloquer la surface du photo-catalyseur, et donc, la photo-activité diminuée [154].

D'après la littérature [155-156], lorsque le phosphate d'argent (Ag₃PO₄) a été modifié par d'autres éléments, les électrons photo-générés formés dans la bande de conduction (BC) des photo-catalyseurs peuvent être capturés rapidement, puis la photo-corrosion des semi-conducteurs sera éliminée. Dans notre cas, le Zn agit comme un accepteur des électrons photogénérés à partir des nanoparticules d'Ag₃PO₄ ce qui facilité le transfert des électrons en solution, de sorte que la recombinaison des paires électron-trou et la réduction d'Ag⁺ en Ag⁰ soient efficacement restreintes [157]. Pour ces raisons, le catalyseur 0.1Zn-Ag₃PO₄ a présenté une excellente performance et une meilleur stabilité photo-catalytique par rapport au catalyseur 0.1AgP.

V.3.3 Evaluation de l'activité photo-catalytiques du mélange de trois matériaux (Ag₃PO₄ et M-Ag₃PO₄ (M : Cu et Zn))

V.3.3.1 Détail expérimental

Dans le cadre d'étudier la synergie entre les photo-catalyseurs, nous avons irradié une solution du Rhodamine B (10ppm/ V=50ml) en présence d'un mélange de trois photo-catalyseurs : 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP pour une concentration 1g/L. Le Tableau V.15 rassemble les pourcentages massiques du mélange de trois photo-catalyseurs.

Tableau V.15 : Les pourcentages massiques du mélange de photo-catalyseurs.

	Pourcentage massique		
	0.1AgP	0.1Cu-AgP	0.1Zn-AgP
Mélange1	50%	25%	25%
Mélange2	25%	50%	25%
Mélange3	25%	25%	50%

V.3.3.2 Cinétique de dégradation du colorant Rh B par le mélange des photo-catalyseurs sous irradiation visible

D'après la Figure V.25a et les données du Tableau V.16, les résultats de la dégradation photo-catalytique du colorant Rh B avec la lampe LED (4W) et en utilisant les trois mélanges du photo-catalyseurs : 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP, montrent qu'il y a un changement léger dans le taux de dégradation final entre les trois mélanges. De plus, ces dégradations suivent généralement une cinétique d'ordre 1. Les transformées linéaires $\ln(C/C_0)$ des différents mélanges sont représentées sur la Figure V.25b, les constantes cinétiques correspondantes (K_{app} ordre 1) sont mesurées (Tableau V.16). Nous constatons que la dégradation est légèrement plus rapide du colorant Rh B dans le cas du troisième mélange, qui contient 50% du photo-catalyseur 0.1Zn-AgP. Ce résultat s'explique par la meilleure performance photo-catalytique de 0.1Zn-AgP.

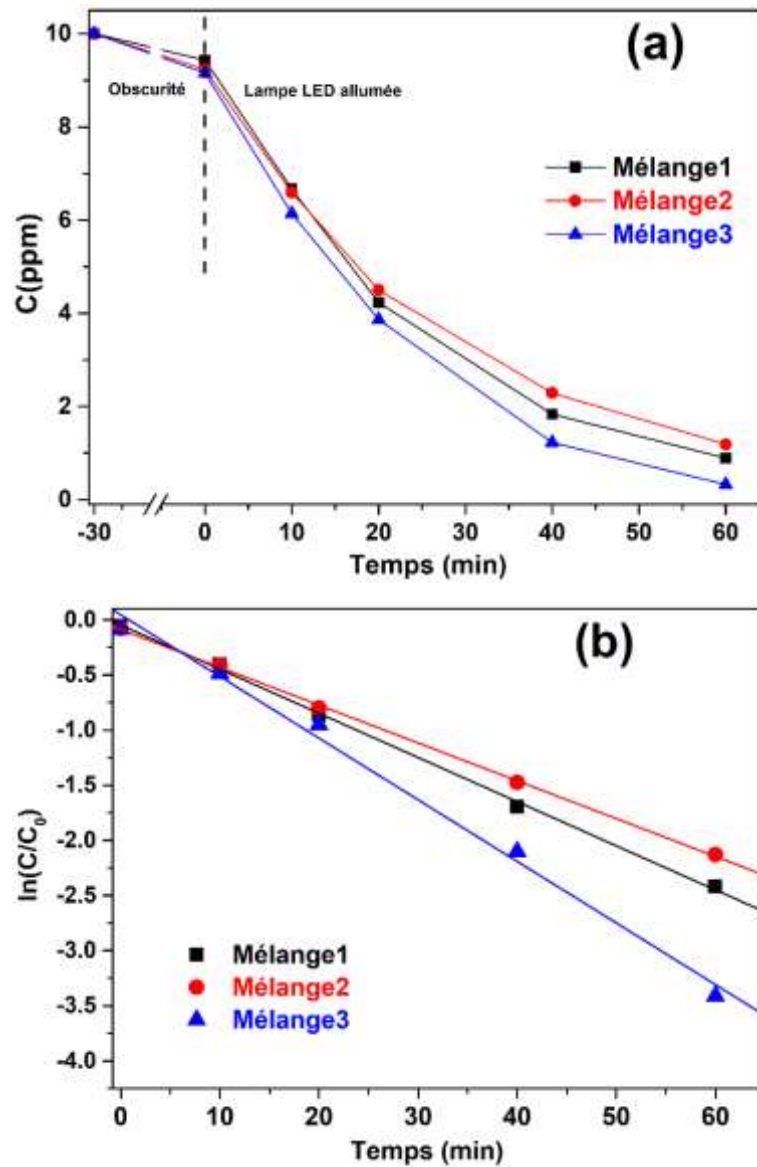


Figure V.25: (a) Evolution de la concentration de Rh B et (b) Représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation en présence d'un mélange de trois photo-catalyseurs : 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP

Tableau V.16: Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du Rh B par les mélanges de trois photo-catalyseurs : 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP.

Catalyseurs	Le rendement (%) à 60 min	Kapp (min ⁻¹)
Mélange1	91.1	4.1×10^{-2}
Mélange2	88.1	3.4×10^{-2}
Mélange3	96.7	5.6×10^{-2}

V.3.3.3 Étude de la stabilité de l'activité photocatalytique des mélanges de trois matériaux (Ag_3PO_4 et $\text{M-Ag}_3\text{PO}_4$ (M : Cu et Zn))

La stabilité et la réutilisabilité des mélanges des photo-catalyseurs ont été évaluées en dégradant la solution du Rhodamine B pendant deux autres cycles en utilisant les mêmes mélanges (Mélange1, Mélange2 et Mélange3). D'après la Figure V.26 et le Tableau V.17, le taux de dégradation diminue de presque 30% pour les trois mélanges. Comme on peut déduire de cette partie, que le photo-catalyseur $\text{Zn-Ag}_3\text{PO}_4$ (0.1Zn-AgP) est mieux stable que le mélange3, qui contient 50% du photo-catalyseur 0.1Zn-AgP.

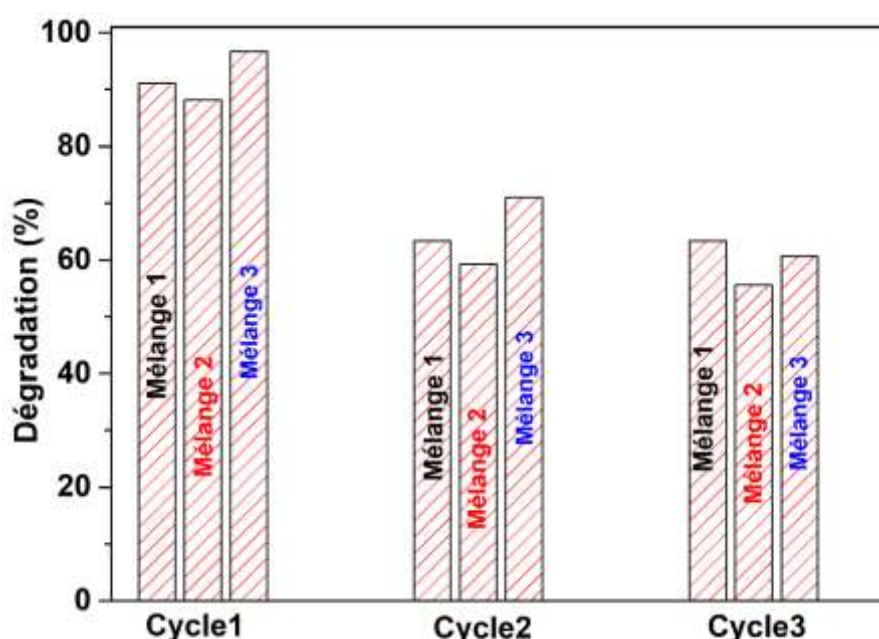


Figure V.26: Taux de dégradation du Rhodamine B avec réutilisation d'un mélange de trois photocatalyseurs : 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP

Tableau V.17 : Les rendements de dégradation du Rh B par les mélanges de trois photocatalyseurs : 0.1AgP, 0.1Cu-AgP et 0.1Zn-AgP pendant trois cycles.

Catalyseurs	Le rendement (%) à 60 min		
	Cycle1	Cycle2	Cycle3
Mélange1	91.1	63.3	63.3
Mélange2	88.1	59.3	55.6
Mélange3	96.7	71.1	60.7

V.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photocatalytique de la rhodamine B en utilisant l' Ag_3PO_4 pur et dopé Cu en tant que photocatalyseurs.

D'après l'étude de la partie A, qui traite la dégradation du colorant Rh B par les poudres Ag_3PO_4 et Ag_3PO_4 dopés Cu en différents pourcentages, nous pouvons conclure :

- Le rendement photo-catalytique d'AgP-OLA est moins important que celui d'AgP-MEA, cela est dû à la présence de la matière organique autour des particules préparées par OLA.
- Dans le cas des poudres Ag_3PO_4 dopée Cu non complexé, la cinétique de dégradation du Rh B montre que le composé le plus actif en lumière visible est celui Ag_3PO_4 non dopé avec un rendement de 63%. Tandis qu'un meilleur rendement (83%) est obtenu lorsqu'on mélange les trois photo-catalyseurs (Ag_3PO_4 , 0.5% Cu- Ag_3PO_4 et ZnO). Ce résultat montre l'effet de synergie entre les trois photo-catalyseurs.
- Dans le cas des poudres Ag_3PO_4 dopée Cu complexé par MEA, l'activité photocatalytique la plus élevée est observée pour 0.5% Cu- Ag_3PO_4 où le pourcentage de dégradation de Rh B après 100 min atteint environ 94%. Le mélange de trois photo-catalyseurs (Ag_3PO_4 , 0.5% Cu- Ag_3PO_4 et ZnO) ralentie la dégradation du Rh B en comparaison avec le cas d' Ag_3PO_4 et de 0.5% Cu- Ag_3PO_4 .
- Sous l'irradiation du concentrateur solaire, le rendement du catalyseur 0.5% Cu- Ag_3PO_4 atteint 93% après 5min de la réaction. Ce résultat est expliqué par la forte intensité (puissance) des rayons solaires en comparaison avec la lampe LED-4W utilisé préalablement.

La partie B de ce chapitre a été consacrée à l'élaboration des matériaux Ag_3PO_4 , Cu- Ag_3PO_4 et Zn- Ag_3PO_4 par voie sol-gel pour deux concentrations en argent (0.003M et 0.1M), avec l'utilisation de l'agent complexant MEA. Ils ont ensuite été utilisés comme catalyseurs dans le processus de dégradation photo-catalytique du colorant Rh B. La stabilité photo-catalytique de tous les catalyseurs synthétisés a été déterminée sous irradiation visible (Lampe LED/4W). Les résultats des tests de stabilité montrent que le catalyseur Zn- Ag_3PO_4 présente une meilleure stabilité et activité photo-catalytique pendant les trois cycles, en comparaison avec Ag_3PO_4 ,

Cu-Ag₃PO₄. Par conséquent, le dopage par Zn permet d'améliorer la stabilité de la structure d'Ag₃PO₄ dans le cas de forte concentration d'AgNO₃ et sans utilisation du complexant MEA.

Afin de comprendre le processus de dégradation du colorant Rh B par ces catalyseurs, une série d'analyses a été menée pour définir les propriétés morphologiques, compositionnelles et structurales à partir de la DRX, du MEB, de l'EDS et du MET. Les résultats de l'ensemble de ces techniques montrent que le catalyseur Zn-Ag₃PO₄ génère moins de particules Ag métallique pendant le processus de dégradation photo-catalytique. Ces particules d'Ag⁰ peuvent bloquer la surface du photo-catalyseur, et donc, la photo-activité diminue. L'excellente performance photo-catalytique du Zn-Ag₃PO₄ peut être expliquée par le fait que Zn, agit comme un accepteur des électrons photo-générés à partir des nanoparticules d'Ag₃PO₄ et il facilite le transfert des électrons en solution, de sorte que la recombinaison des paires électron-trou et la réduction d'Ag⁺ en Ag⁰ soit efficacement restreinte.

La dernière partie de ce chapitre s'est focalisée sur l'étude de stabilité des mélanges de trois photo-catalyseurs (Ag₃PO₄, Cu-Ag₃PO₄ et Zn-Ag₃PO₄) par la dégradation du Rh B sous irradiation visible. Les résultats montrent, que les mélanges sont moins stables que le catalyseur Zn-Ag₃PO₄.

Chapitre VI :
Dépôt des couches minces d'Ag₃PO₄
et de Cu-Ag₃PO₄

VI.1 Introduction

Dans tous les travaux figurant dans la littérature, les investigations qui concernent la photocatalytique d'Ag₃PO₄ ont été effectuées avec un catalyseur en suspension (sous forme de poudre) [158-161]. Malgré les résultats prometteurs, ce processus photo-catalytique nécessite une étape ultérieure de séparation et de filtration, ce qui pourrait constituer un frein au développement industriel. C'est pour cette raison, l'utilisation de photocatalyseurs supportés (ou immobilisés) dans différentes configurations de réacteur s'est révélée être une bonne stratégie pour contourner les difficultés [162-164], ce qui facilitera la récupération facile des catalyseurs [165].

Récemment, la synthèse de couches photo-catalytiques supportées à base d'Ag₃PO₄ constitue une solution intéressante pour éviter cette étape supplémentaire.

Les travaux s'intéressant au dépôt de couches minces Ag₃PO₄ sont très peu rapportés dans la littérature. A ce jour, à l'exception du travail de [166] qui a utilisé la méthode CBD, le dépôt de ce composé n'a jamais constitué l'objet d'une étude antérieure. Ceci nous a poussé à étudier la possibilité d'élaborer l'Ag₃PO₄ sous forme des films minces, en utilisant plusieurs techniques : Spin-coating, CBD et SILAR. Ceci constitue l'objectif de cette partie. Cet axe est très promoteur en termes du développement des applications en photo-catalyse, en particulier pour le traitement des eaux usées dans des stations en régime continu.

VI.2 Dépôt des couches minces d'Ag₃PO₄ par Spin-coating

VI.2.1 Détails expérimentaux

Comme il a été décrit auparavant au deuxième chapitre, les couches minces d'Ag₃PO₄ sont préparées en utilisant la technique spin-coating. Durant nos manipulations, la solution d'AgNO₃ a été préparée à des concentrations de 0.1M et 0.3M. Afin de contrôler la viscosité de ces solutions, nous avons ajouté des additifs de types amines (MEA, DEA et TEA). Plusieurs travaux ont utilisé ce type d'additifs pour fabriquer des couches minces par la méthode spin-coating, car non toxiques et peu coûteux [167-168]. Le tableau VI.1 présente les conditions expérimentales des échantillons élaborés :

Tableau VI.1 Conditions expérimentales des échantillons élaborés

	Concentration du Sol AgNO ₃ (en mol/l)	Amines complexants	Ratio (AgNO ₃ :Amine)
Echan1	0,1	MEA	1 : 1
Echan2			1 : 2
Echan3			1 : 3
Echan4		DEA	1 : 1
Echan5			1 : 2
Echan6			1 : 3
Echan7		TEA	1 : 1
Echan8			1 : 2
Echan9			1 : 3
Echan10	0,3	MEA	1 : 1
Echan11			1 : 3
Echan12		TEA	1 : 1
Echan13			1 : 3

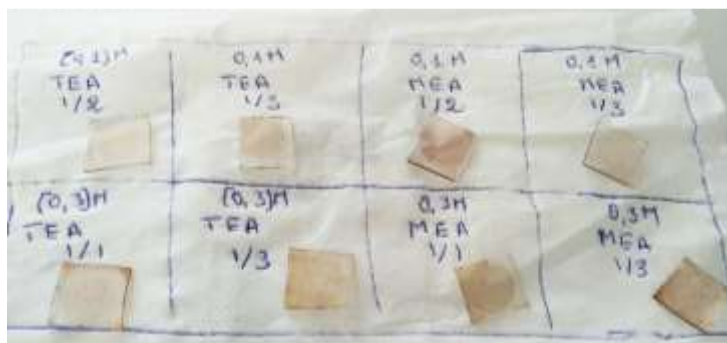


Figure VI.1. Les couches minces d'Ag₃PO₄ obtenues par Spin-coating à différentes conditions expérimentales.

VI.2.2 Propriétés structurales

La figure VI.2 présente les diffractogrammes des rayons X des couches avant et après recuit à 500°C sous air. Les résultats montrent que les films élaborés à différentes conditions sont amorphes avant et après traitement thermique. Par conséquent, la méthode Spin-coating n'est pas convenable pour déposer les couches minces d'Ag₃PO₄.

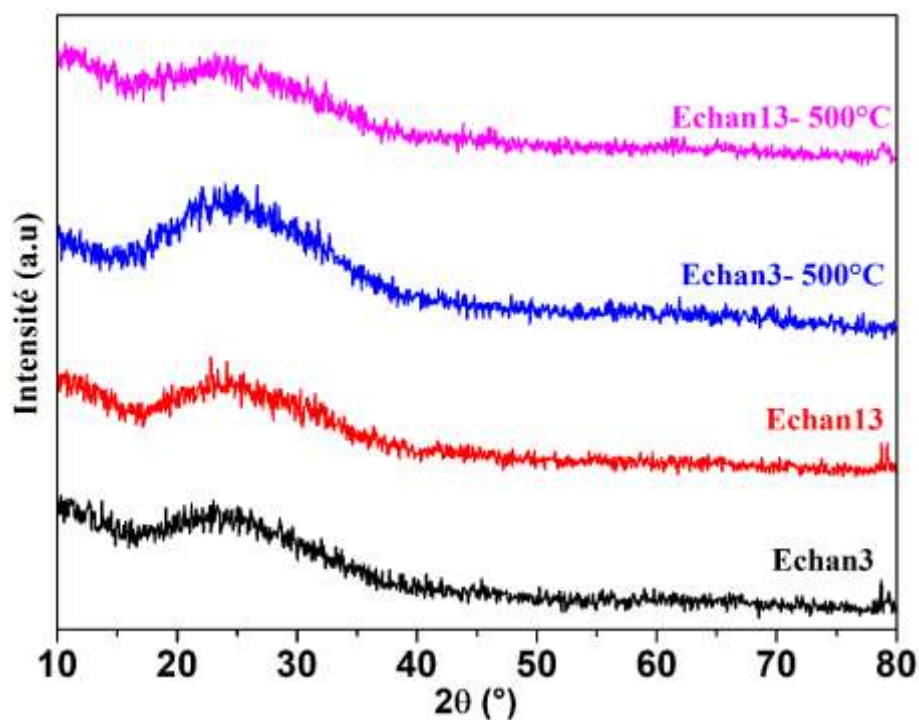


Figure VI.2. Evolution des diffractogrammes DRX des couches minces d'Ag₃PO₄ déposées par Spin-coating avant et après recuit à 500°C.

VI.3 Dépôt des couches minces d'Ag₃PO₄ par CBD

VI.3.1 Détails expérimentaux

Les films minces d'Ag₃PO₄ envisagés dans cette étude ont été élaborés par CBD, suivant le protocole cité précédemment. Afin de concevoir des couches minces d'Ag₃PO₄, trois paramètres ont été variés : Le moment d'immersion de substrat, le temps de dépôt et le nombre de runs. Notre stratégie de travail est organisée en deux étapes :

- Étape 1 : Immersion du substrat **avant (IS-AV) et après (IS-AP)** l'ajout de la solution B sur la solution Ag^+ complexée.
- Étape 2 : Dans cette étape, nous avons élaboré trois échantillons en étudiant le temps de dépôt et le nombre de runs déposés.

L'échantillon 1 a été réalisé en un run avec une durée de 1h30.

L'échantillon 2 a été réalisé en un run avec une durée de 1h.

L'échantillon 3 a été réalisé en trois runs avec une durée totale de 3h (1run/1run).

Après le dépôt, toutes les couches ont subi un recuit à 500°C pendant 1 h sous air ambiant.

VI.3.2 Propriétés structurales

➤ Partie 1 : le moment d'immersion du substrat

Dans ce paragraphe nous présentons les films préparés dans la première étape. L'évolution structurale de tels films est illustrée par les diagrammes DRX de la figure VI.3. Les résultats obtenus ont montré que pour avoir un dépôt, que ce soit avant ou après un recuit à 500°C pendant 1h, le substrat doit être immergé avant l'ajout de la solution B.

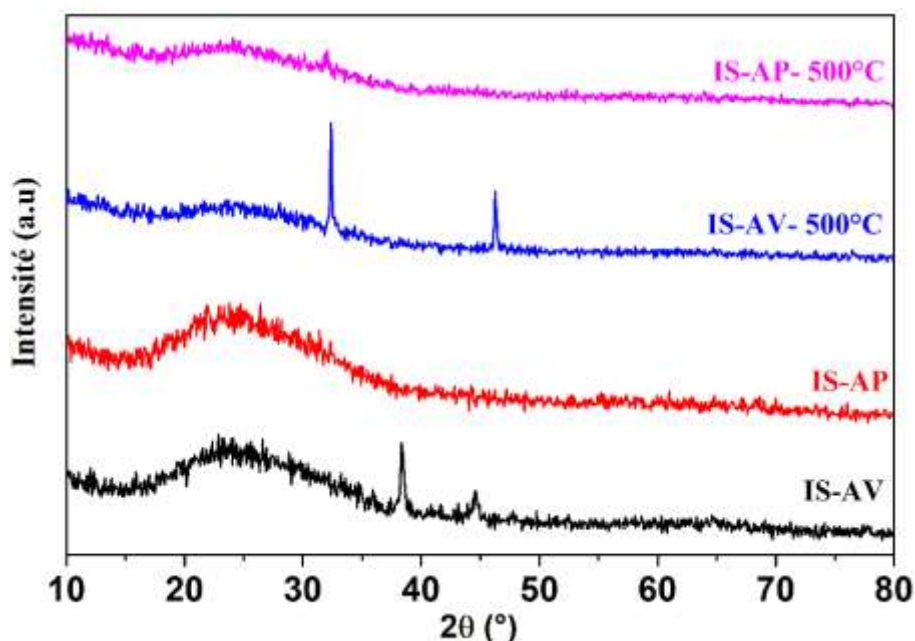


Figure VI.3. Evolution des diffractogrammes DRX des couches minces d' Ag_3PO_4 déposées par CBD en première étape, avant et après recuit à 500°C .

Après avoir déterminé le moment d'immersion du substrat, la deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'effet de deux paramètres : le temps de dépôt et le nombre de runs.

➤ **Partie 2 : l'effet du temps de dépôt et du nombre de run**

La figure VI.4 présente des diffractogrammes des rayons X des films d' Ag_3PO_4 déposés par CBD à diverses conditions bien définies. Il est bien clair que la couche préparée à 1run/1h est amorphe avant et après le recuit, tandis que les couches 1run/1.5h et 3runs/3h se sont cristallisées surtout après le recuit. En plus, les pics les plus intenses de ces dernières se situent à $2\theta = 32.35^\circ$ et sont décalés par rapport au pic caractéristique de la phase d' Ag_3PO_4 ($2\theta = 33.21^\circ$) qui correspond au plan (210)).

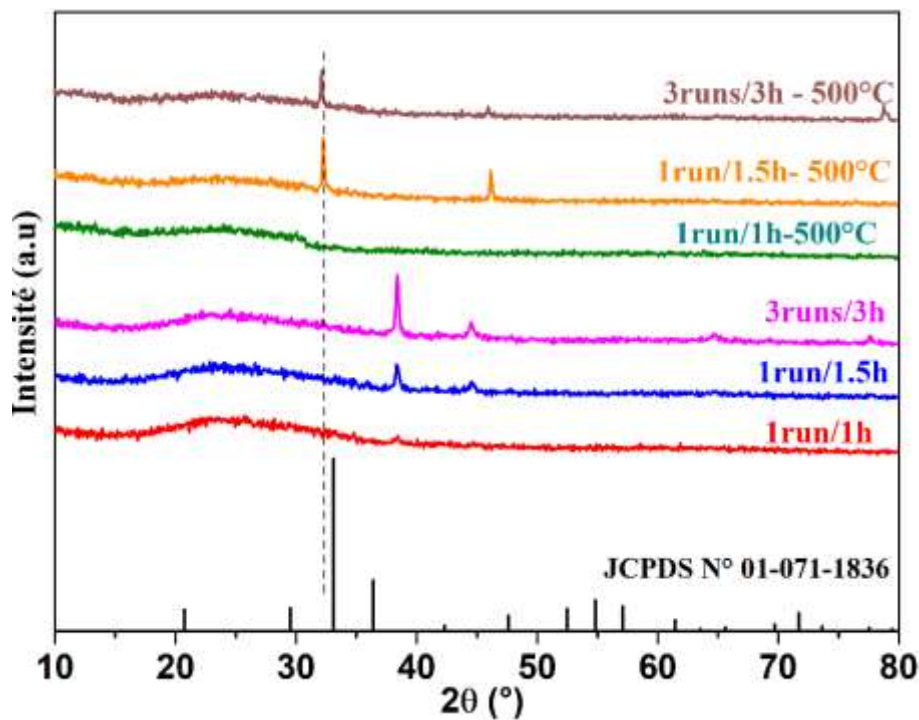


Figure VI.4. Evolution des diffractogrammes DRX des couches minces d' Ag_3PO_4 déposées par CBD en deuxième étape, avant et après recuit à 500°C .

Les résultats obtenus nous ont poussés à débiter une autre technique de dépôt adéquate pour déposer l' Ag_3PO_4 sous forme des couches minces.

VI.4 Dépôt des couches minces d'Ag₃PO₄ par SILAR

VI.4.1 Détails expérimentaux

Pour le dépôt d'Ag₃PO₄ par la technique SILAR, nous nous sommes appuyés sur le principe expérimental décrit au deuxième chapitre (Section II.3.2.4). Différents procédés ont été essayés afin de concevoir des couches minces de bonne qualité (voir le Tableau VI.2).

Tableau VI.2. Description des différents procédés utilisés pour le dépôt d'Ag₃PO₄ par voie SILAR.

Procédé	Solution cationique Ag ⁺	Solution anionique PO ₄ ³⁻		Nombre de cycles
P1	0.1M AgNO ₃ dissous dans 50ml d'eau distillée (DI) + TEA	0.1/3 M Na ₂ HPO ₄ dissout dans 50ml d'eau distillée (DI)	Solution Ag ⁺ / eau DI /solution PO ₄ ³⁻ / eau DI	60
P2			Solution Ag ⁺ /solution PO ₄ ³⁻	30
P3	0.1M AgNO ₃ dissout dans 50ml d' <u>Ethanol</u>		Solution Ag ⁺ /solution PO ₄ ³⁻	30

VI.4.2 Effet du solvant sur les propriétés structurales

a. Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces d'Ag₃PO₄ déposées par SILAR suivant les deux procédés P2 et P3 (voir la figure VI.5), montrent que la couche 30- Ag₃PO₄ (Suivant P2) est bien cristallisés et que tous les pics correspondent à la structure cubique d'Ag₃PO₄. Tandis que, le film 30-Ag₃PO₄-ethanol (Suivant P3) n'est pas cristallisé dans la phase d'Ag₃PO₄. Ce résultat montre que la mise en solution d'AgNO₃ dans l'éthanol a un effet indésirable, ceci va simplifier la procédure de préparation des couches d'Ag₃PO₄, et donc une élaboration des couches minces dans un milieu aqueux en suivant le protocoles P2.

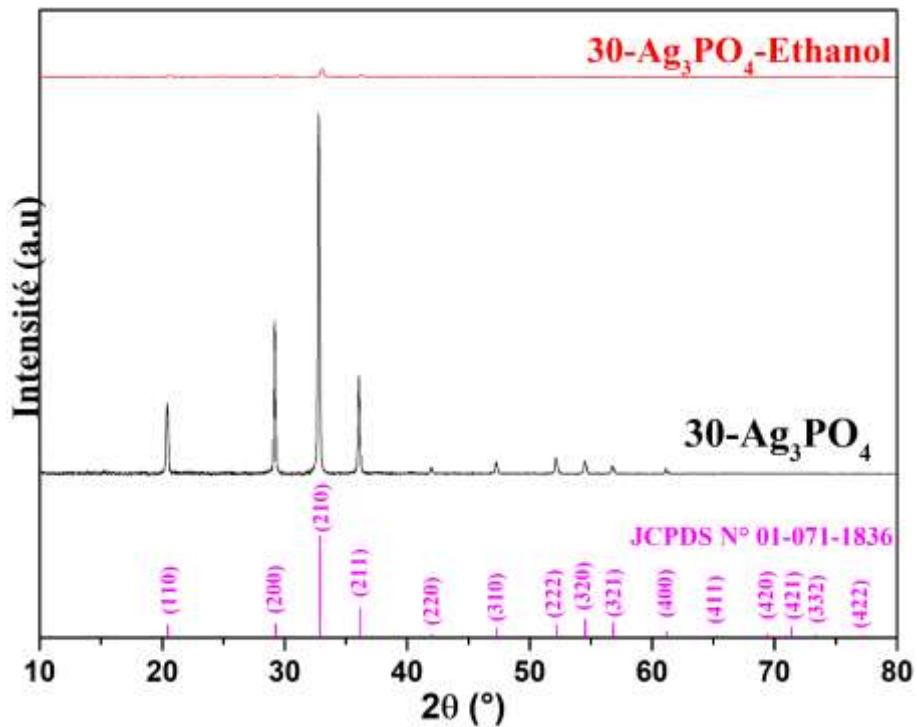


Figure VI.5. Evolution des diffractogrammes DRX des couches minces d'Ag₃PO₄

VI.4.3 Effet du nombre de cycle sur les propriétés structurales

a. Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres de diffractions des rayons X d'Ag₃PO₄ massif, des films 30-Ag₃PO₄ et 60-Ag₃PO₄ sont présentés sur la figure VI.6. Comme pour l'échantillon en poudre, tous films déposés présentent une phase cubique cristalline P $\bar{4}3n$ (JCPDS n ° 01-071-1836) avec une cristallisation améliorée pour le film 30-Ag₃PO₄. Dans le cas de ce dernier, l'intensité du pic (200) est plus élevée, ce qui est une signature de la formation de cristallites de forme cubique [169] où la majorité des facettes {100} sont développées parallèlement au support en verre. Aucun pic supplémentaire n'a été observé. Notons que le recuit à 300 ° C et 400 ° C a révélé l'apparition de pics supplémentaires correspondant à l'argent métallique Ag⁰ (38,1 °) et à l'oxyde d'argent Ag₂O (27,94 ° et 32,27 °). En fait, la transformation de Ag⁺ en Ag⁰ peut être attribuée au processus de réduction impliquant des électrons thermiquement excités sur Ag₃PO₄ [170]. Un effet similaire a été également observé dans le cas d'60-Ag₃PO₄. Pour toutes ces raisons, l'étape de recuit a été retirée par la suite et seuls les échantillons de 30 cycles ont été conservés comme protocole de trempage optimal.

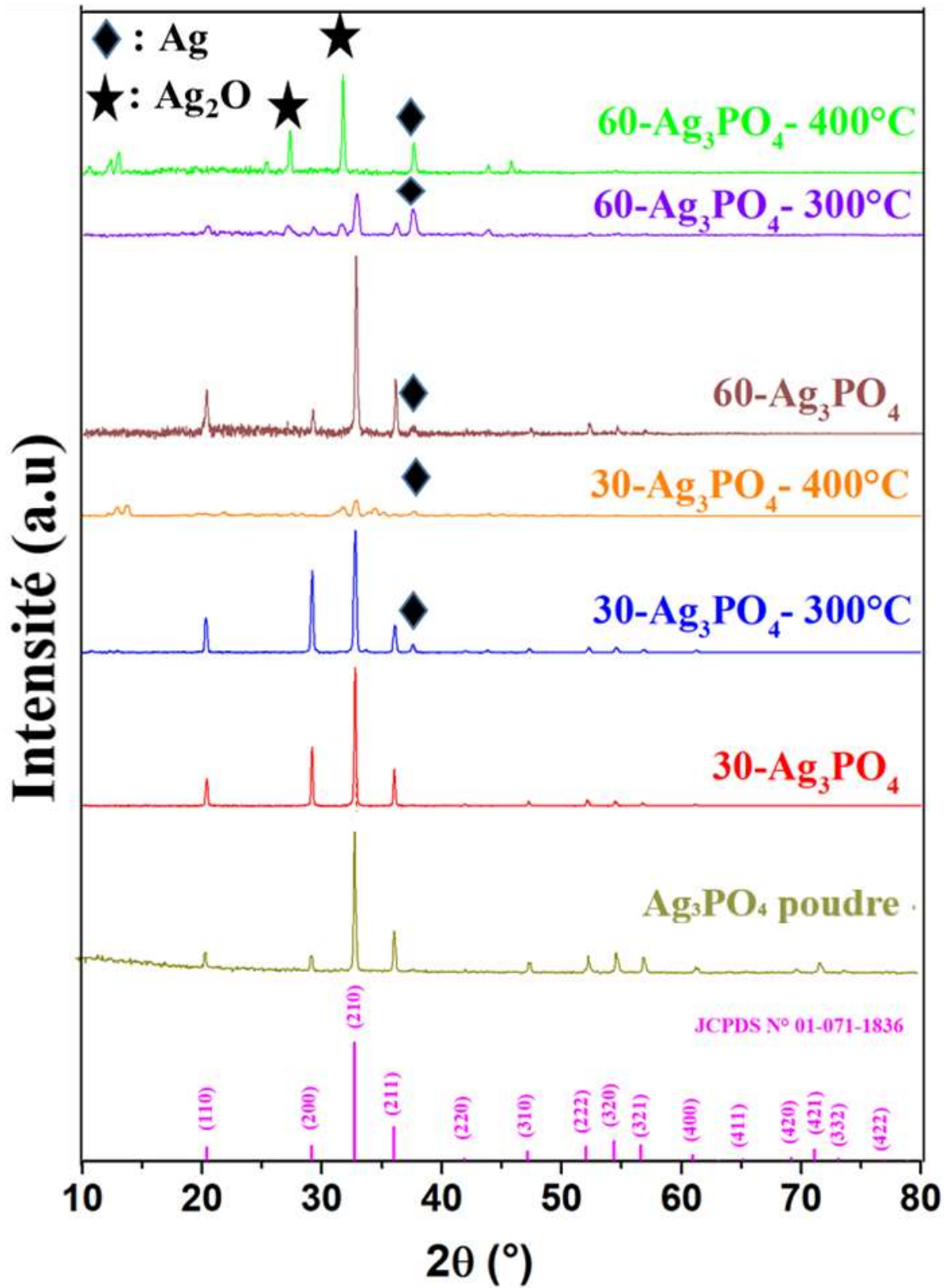


Figure VI.6. Evolution des diffractogrammes DRX des couches minces d'Ag₃PO₄ déposées par SILAR, avant et après recuit.

b. Analyse par microscopie électronique à balayage

Sur la Figure VI.7, des images MEB des films d' $30\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ sont présentées. La colonne de gauche correspond aux films avant recuit et celle de droite aux mêmes films après recuit à 300°C sous l'air pendant une heure. Avant recuit les couches d' Ag_3PO_4 ont une microstructure rugueuse avec une forme cubique dans l'ordre des micromètres, la rugosité de la surface est une caractéristique hautement recommandée pour les réactions photocatalytiques. Après recuit les couches semblent légèrement lisses avec des grains légèrement plus grands. Aussi, il est observé que l'épaisseur de la couche avant et après recuit est environ de $1\mu\text{m}$.

D'après la figure VI.8, le spectre EDX, montre la présence de l'argent (Ag), du phosphore (P) et de l'oxygène (O) comme seuls éléments identifiés. Ce résultat indique que la couche Ag_3PO_4 a été déposée avec succès, ce qui est cohérent avec les résultats de DRX.

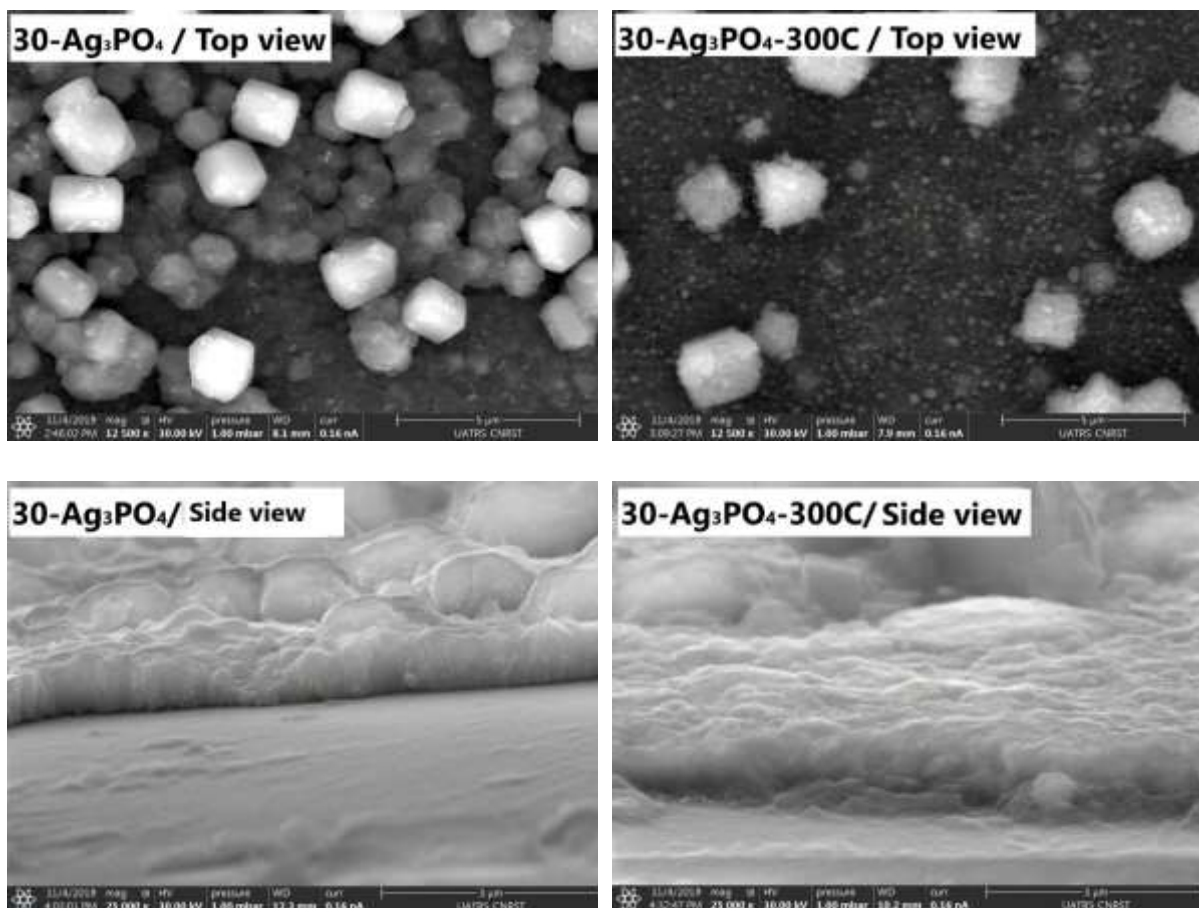


Figure VI.7. Images MEB des couches minces d' Ag_3PO_4 déposées par SILAR en utilisant le procédé 2, avant et après recuit.

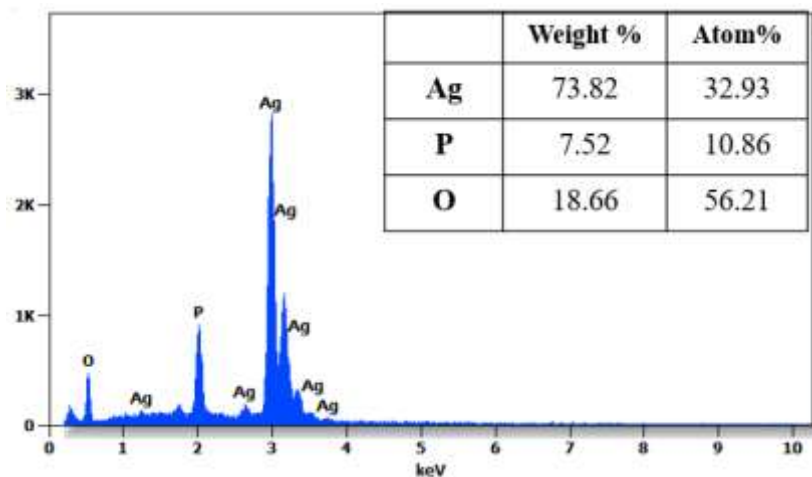


Figure VI.8. Spectre EDX des couches minces d'30-Ag₃PO₄ déposées par SILAR.

VI.4.4 Propriétés optiques

Le spectre d'absorbance de la couche Ag₃PO₄ déposée (Procédé 2) par la technique de SILAR est présenté sur la figure VI.9a. Le pic d'absorbance maximal est centré à environ 470nm.

La valeur du gap optique déterminée par la méthode de Tauc est située à 2.20 eV, ce qui est en excellent accord avec ceux des échantillons en poudre [171]. Cette absorption dans la région visible est très bénéfique pour l'application photocatalyse.

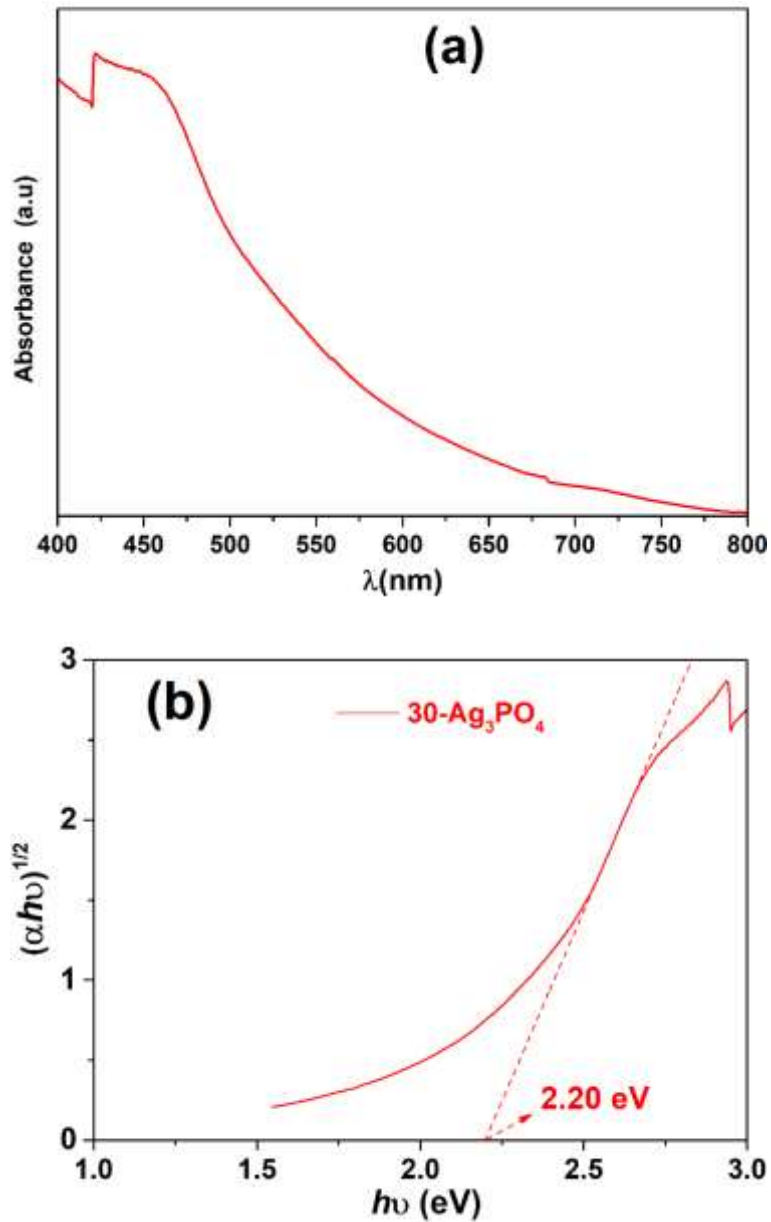


Figure VI.9. (a) Spectre d'absorbance et (b) Variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour la couche Ag_3PO_4

VI.5 Dépôt des couches minces Cu- Ag_3PO_4 par SILAR

Après l'étude préliminaire portée sur la mise en œuvre du dépôt de la couche d' Ag_3PO_4 , nous avons élaboré l' Ag_3PO_4 dopé au Cu suivant le protocole de trempage optimum (30 cycles) de la partie précédente. Ce dopage a pour but d'améliorer les propriétés photocatalytiques du matériau.

VI.5.1 Détails expérimentaux

A partir des différents précurseurs contenant les sources Ag^+ , Cu^{2+} et PO_4^{3-} , des solutions prêtes à être utilisées par la technique SILAR ont été préparées, et dont les paramètres de dépôt ont été présentés dans le tableau ci-dessous.

A noter que la couche $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ n'a subi aucun traitement thermique.

Tableau VI.3. Paramètres de dépôt de la couche de $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ par la technique de SILAR.

Procédé	Solution cationique (Ag^+ et Cu^{2+})	Solution anionique PO_4^{3-}		Nombre de cycles
P2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et AgNO_3 dissous dans l'eau distillée (DI) + TEA	Na_2HPO_4 dissout dans l'eau distillée (DI)	Solution (Ag^+ et Cu^{2+}) /Solution PO_4^{3-}	30



Figure VI.10. La couche mince $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ déposée par la technique de SILAR (LPMS, Kenitra)

VI.5.2 Propriétés structurales

a. Analyse par diffraction des rayons X

Afin d'évaluer la cristallisation de manière plus globale de la couche de $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$, une caractérisation par DRX est nécessaire (Figure VI.11).

L'analyse structurale de la couche de $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ déposée par SILAR montre la présence d'une couche bien cristallisée en phase cubique, caractérisée par les pics de diffraction à 20.83 , 29.62 , 33.22 et $36.49^\circ 2\theta$ correspondant aux plans (110), (200), (210) et (211) parallèles à la surface selon la fiche (JCPDS 01-071-1836) avec un décalage des pics par rapport au film non dopé ($30\text{-Ag}_3\text{PO}_4$), ce qui implique une substitution d'Ag par Cu. Pour élucider ce décalage du pic observé, les paramètres moyens du réseau "a", ainsi que la taille des cristallites des deux films ont été déterminés et rapportés dans le tableau VI.4. On constate que la taille des cristallites qui correspond au film dopé au Cu diminue principalement en raison du petit rayon ionique de Cu^{2+} ($0,73 \text{ \AA}$) par rapport à celui de Ag^+ ($1,26 \text{ \AA}$), et elle est légèrement inférieure dans le cas de $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$. De plus, aucun pic supplémentaire n'a été détecté, prouvant que le protocole à 30 cycles est également bien adapté à la production de couches minces $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$.

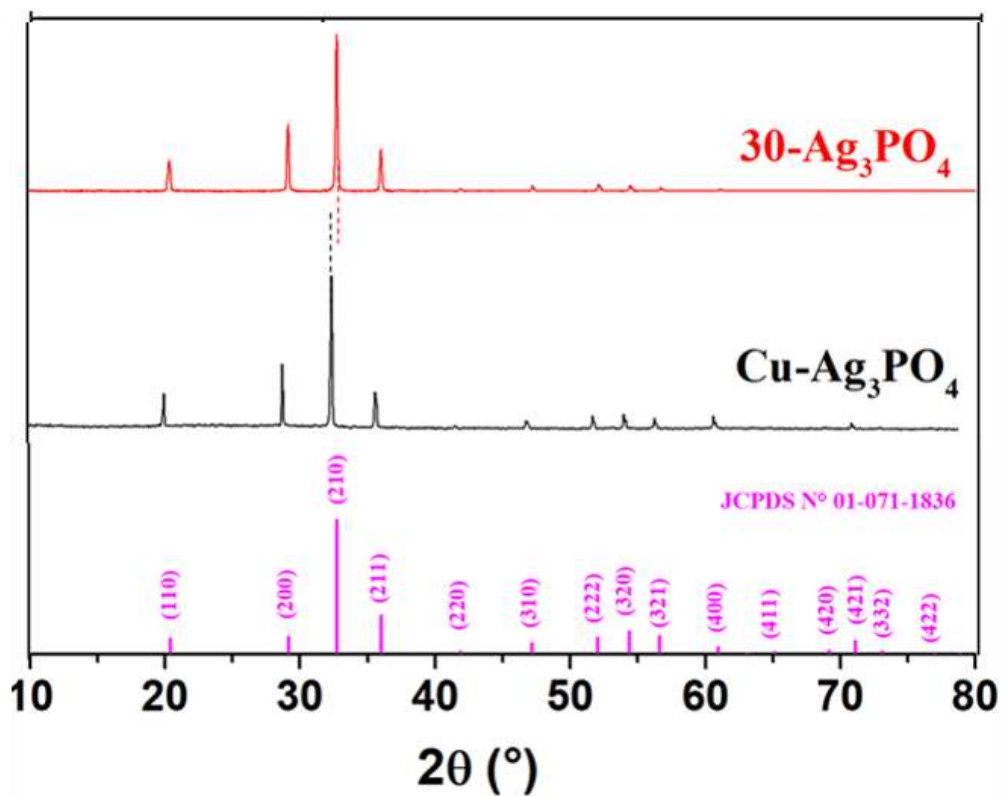


Figure VI.11. Evolution des diffractogrammes DRX de la couche mince $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ déposée par SILAR

Tableau IV.4. Les paramètres structuraux des films Ag_3PO_4 non dopés et dopés Cu.

	Ag_3PO_4	$\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$
a (Å)	6.0425	6.0045
Taille des cristallites (nm)	45.4	44.8

b. Analyse par microscopie électronique à balayage

L'analyse morphologique de la couche $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ ainsi que la mesure de son épaisseur, ont été réalisées à partir des observations faites en microscopie électronique à balayage. Les micrographies sont présentées sur les figures VI-12. Ces micrographies de la surface présentent une couche de $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ rugueuse et moins dense avec une granulométrie qui ne semble pas à la couche $30\text{-Ag}_3\text{PO}_4$. Pour les deux films, l'épaisseur moyenne est d'environ $1 \mu\text{m}$. La morphologie des deux films est répartie de manière homogène sous forme de particules de forme cubique, en accord avec les résultats XRD ci-dessus. Cependant, une analyse morphologique détaillée de la couche mince de $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ révèle la présence d'un mélange de grosses particules cubiques et de petites particules irrégulières. Ce changement est dû au Cu adsorbé à la surface des noyaux cristallins d' Ag_3PO_4 , en tant que tensioactif, influençant ainsi la formation de morphologies de particules [77].

La composition chimique de la couche d' Ag_3PO_4 dopée Cu a été mesurée par EDX (figure VI-13). Les analyses confirment la présence d'Ag, P, O et Cu comme seules espèces élémentaires dans la couche. Aucun autre élément ou impureté n'a été trouvé dans la couche préparée. Le pourcentage de l'élément Cu est estimé à 0,38, ce qui est proche de la valeur théorique (0,5% en poids). Ces résultats indiquent que l' Ag_3PO_4 dopé au Cuivre a été préparé avec succès.

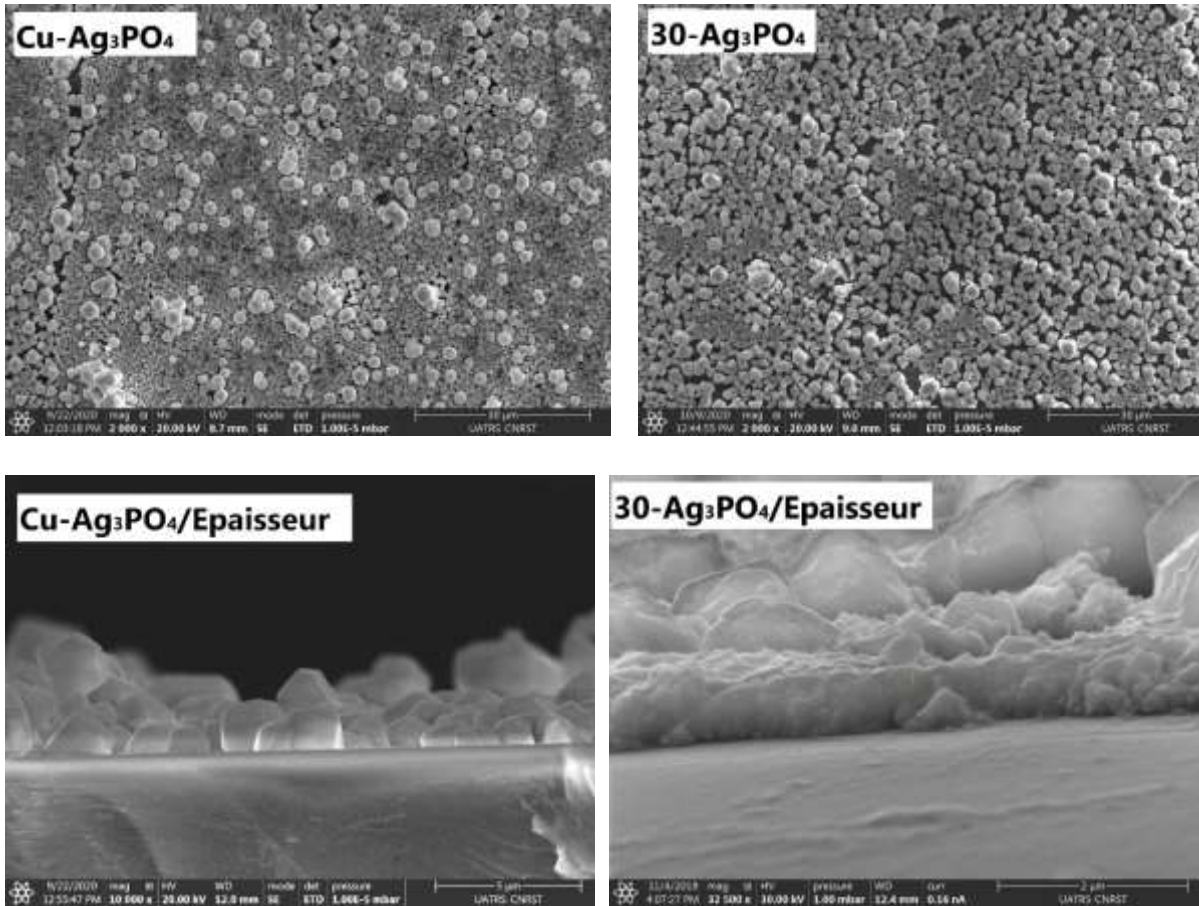


Figure VI.12. Images MEB de la couche mince $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ déposée par SILAR

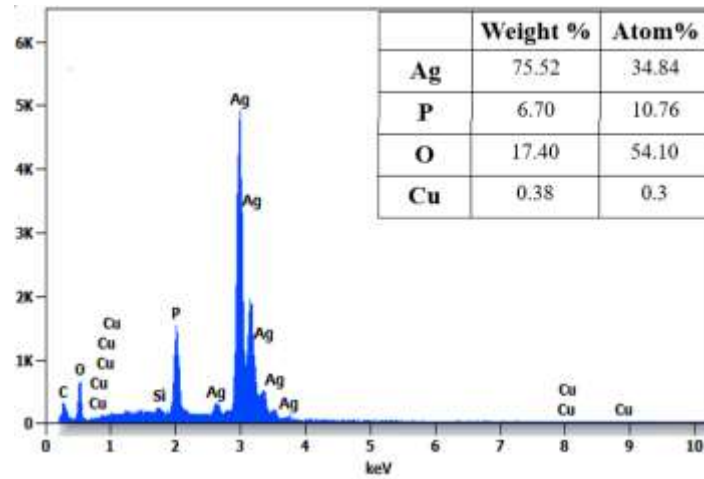


Figure VI.13. Spectre EDX de la couche mince $\text{Cu-Ag}_3\text{PO}_4$ déposée par SILAR

VI.5.3 Propriétés optiques

Les mesures de spectrophotométrie UV-Vis ont été enregistrées à des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 750 nm (Figure VI.14a). La couche Cu-Ag₃PO₄ montre un maximum d'adsorption, centré sur 450 nm. Aussi, cette couche absorbe davantage sur une gamme de longueur d'onde plus large par rapport la couche Ag₃PO₄ (Figure VI.9a).

Ce résultat est prometteur puisque l'amélioration de l'absorption dans la région UV-visible peut augmenter le nombre d'électrons et de trous photo-générés à participer à la réaction photocatalytique, ce qui peut améliorer l'efficacité photocatalytique d'Ag₃PO₄ [174].

D'autre part, la méthode graphique issue des équations de Tauc a été employée dans le but de déterminer le gap optique de ces échantillons (figure VI-14b). En comparaison avec les résultats de l'énergie du gap de la couche Ag₃PO₄ (2.20eV), la couche Cu-Ag₃PO₄ présente un gap énergétique inférieur (1.65eV). Cela pourra être expliqué par le fait que le cuivre introduit de nouveaux niveaux d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction ce qui a pour conséquence de diminuer la bande interdite [134].

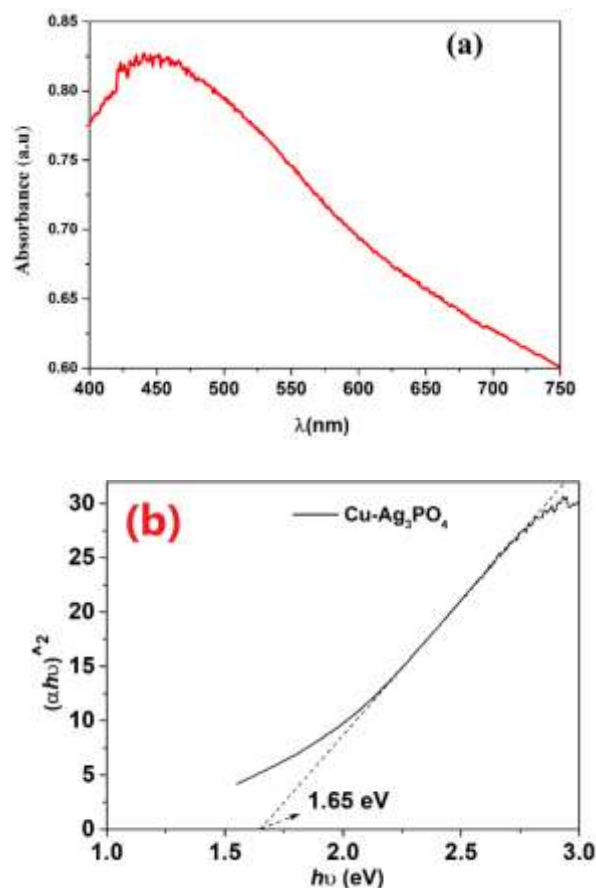


Figure VI.14. (a) Spectre d'absorbance et (b) Variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour la couche Cu- Ag₃PO₄

VI.6 Evaluation de l'activité photo-catalytique des couches minces d'Ag₃PO₄ et Cu-Ag₃PO₄ déposés par SILAR

VI.6.1 Dispositif et protocole expérimental

Dans cette partie, nous décrirons la conception d'un montage permettant d'évaluer l'activité photocatalytique des films d'Ag₃PO₄ et Cu-Ag₃PO₄. Le schéma du montage expérimental utilisé sous irradiation solaire est donné ci-dessous (figure (VI.15)). Ce montage a été fabriqué manuellement, il est composé de trois parties liées entre elles par des tuyaux en plastique de diamètre 6mm, qui permet la circulation de la solution. La partie 1 est constituée d'une ampoule à décanter qui contient la solution à dégrader. La partie 2 est une boîte contenant le catalyseur sous forme des films minces, cette boîte a une forme parallélépipédique, de dimensions de 13x5x2 cm. La partie 3 est un flacon en verre permettant la récupération de la solution traitée.

Les tests photo-catalytiques ont été réalisés en fixant les paramètres expérimentaux suivant :

- Colorant : Rhodamine B
- Concentration et volume du colorant : 5ppm/ 100 ml
- Surface d'un seul substrat : 6,5cm*2,5cm
- Nombre de substrats : 4 substrats
- Durée de l'expérience : 4 heures sous l'irradiation solaire

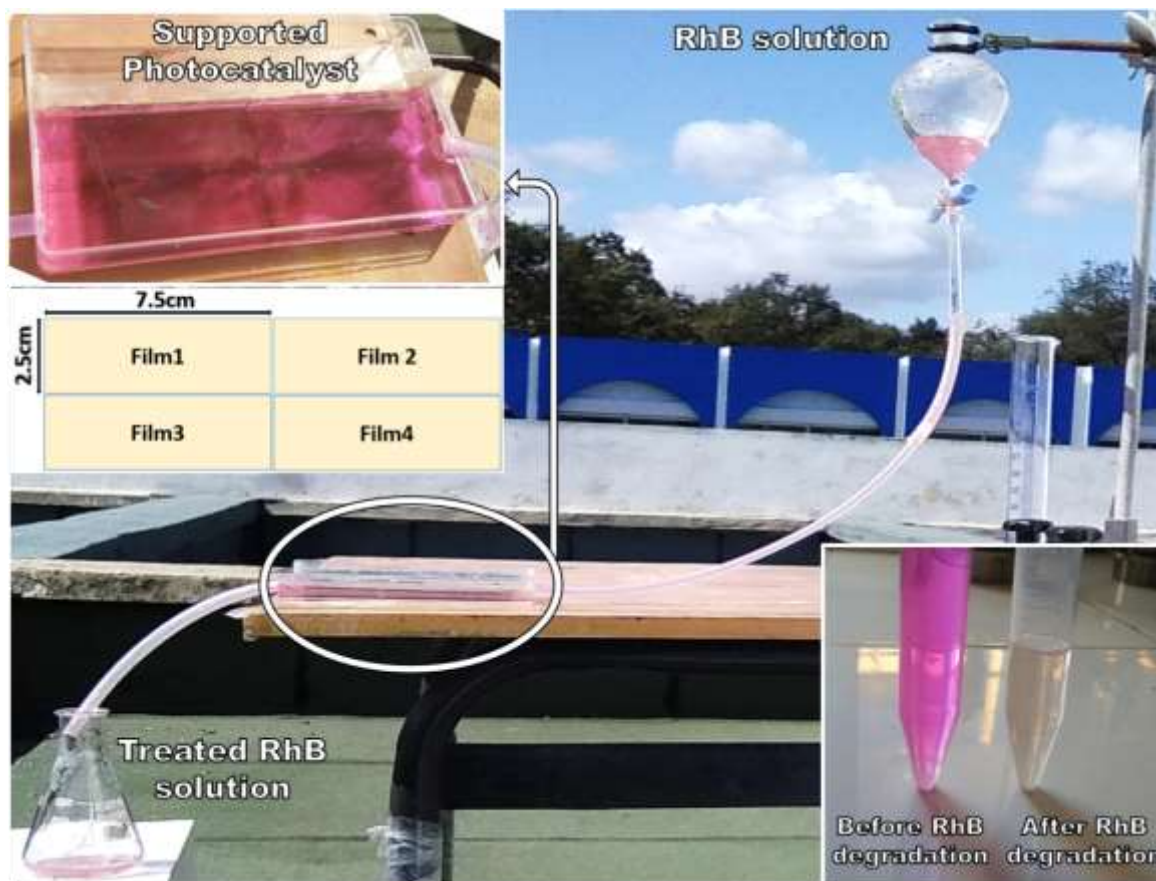


Figure VI.15: Montage utilisé pour la dégradation du Rh B par les couches minces Ag_3PO_4 et $Cu-Ag_3PO_4$ sous irradiation solaire

VI.6.2 Tests photo-catalytiques des couches minces d' Ag_3PO_4 et $Cu-Ag_3PO_4$

La dégradation photocatalytique de Rh B, comme contaminant organique modèle, sur les films Ag_3PO_4 et $Cu-Ag_3PO_4$ a été évaluée en conditions réelles (temps : Noun (12 h), Température : 22 ° C, Vent : 12 Km / h et Humidité : 79 %). Dans un premier temps, l'expérience de photolyse de Rh B sans photocatalyseur sous irradiation solaire a été réalisée. Les résultats indiquent que Rh B est stable et difficile à photodégrader en l'absence de photocatalyseur (comme le montre la figure VI.17). La figure VI.17 illustre la variation de la concentration relative (C/C_0) d'une solution de Rh B. L'efficacité de dégradation des photocatalyseurs sous 4h d'irradiation était de 54% et 89% pour $Cu-Ag_3PO_4$ et $30-Ag_3PO_4$, respectivement. Sur la base des résultats ci-dessus, le mécanisme photocatalytique des films pour la dégradation de Rh B est discuté et illustré comme le montre la figure VI.18. Les molécules de Rh B sont d'abord

adsorbées sur la surface des films puis décomposées par des espèces actives photogénérées. En effet, lorsque le photocatalyseur est irradié sous irradiation solaire, les électrons photogénérés (e^-) sont excités de la bande de valence à la bande de conduction en créant des trous (h^+) au niveau de la bande de valence. Les électrons excités (e^-) réagissent avec l'oxygène adsorbé (O_2) à la surface du catalyseur pour produire des radicaux superoxyde ($\bullet O_2^-$), tandis que les groupes hydroxyle de surface (OH^- ou H_2O) réagissent avec les trous (h^+) pour former des radicaux hydroxyle hautement réactifs ($\bullet OH$). Ces radicaux hydroxyles générés ($\bullet OH$) et radicaux superoxyde ($\bullet O_2^-$) ont donc un rôle important dans la dégradation du colorant RhB.

Enfin, on peut remarquer que l'activité photocatalytique des films $Cu-Ag_3PO_4$ est relativement faible par rapport à celle des films Ag_3PO_4 qui présentent une activité photocatalytique remarquablement améliorée. En fait, ce résultat s'explique simplement par le fait que la bande interdite du $Cu-Ag_3PO_4$ (1,65 eV), correspondant à une longueur d'onde de 751 nm, n'est pas au maximum du spectre solaire, ce qui n'est pas le cas du $30-Ag_3PO_4$ photocatalyseur qui absorbe à une longueur d'onde qui est juste dans le maximum du spectre solaire (563 nm), comme le montre la figure VI.16. Dans ce contexte, nous pensons qu'un montage mixte, combinant les deux photocatalyseurs, améliorerait l'activité photocatalytique globale puisque les longueurs d'onde absorbées couvriraient une gamme plus large dans le spectre solaire.

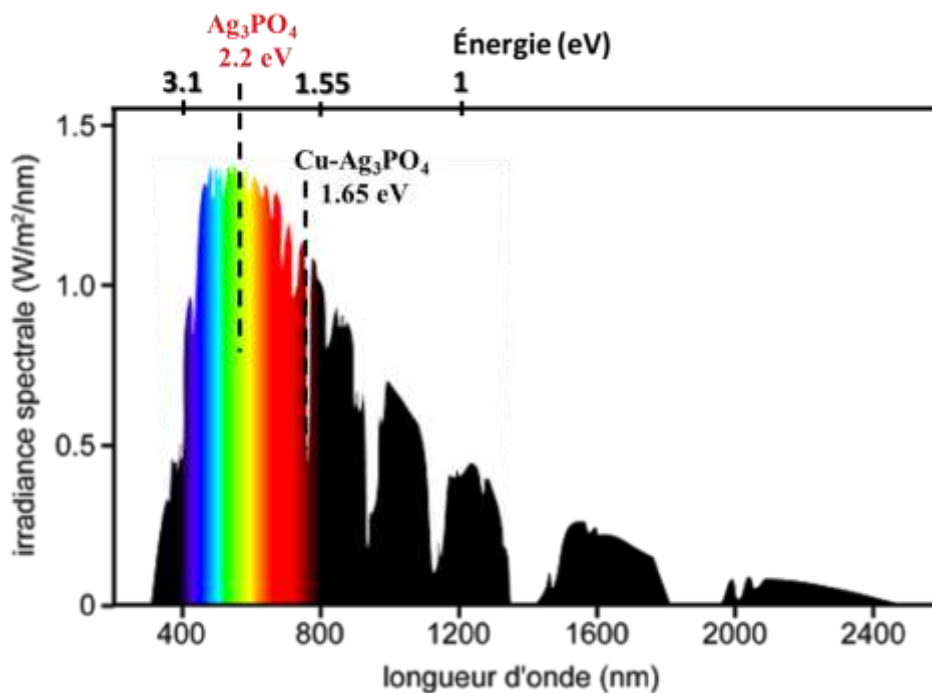


Figure VI.16: Spectre solaire

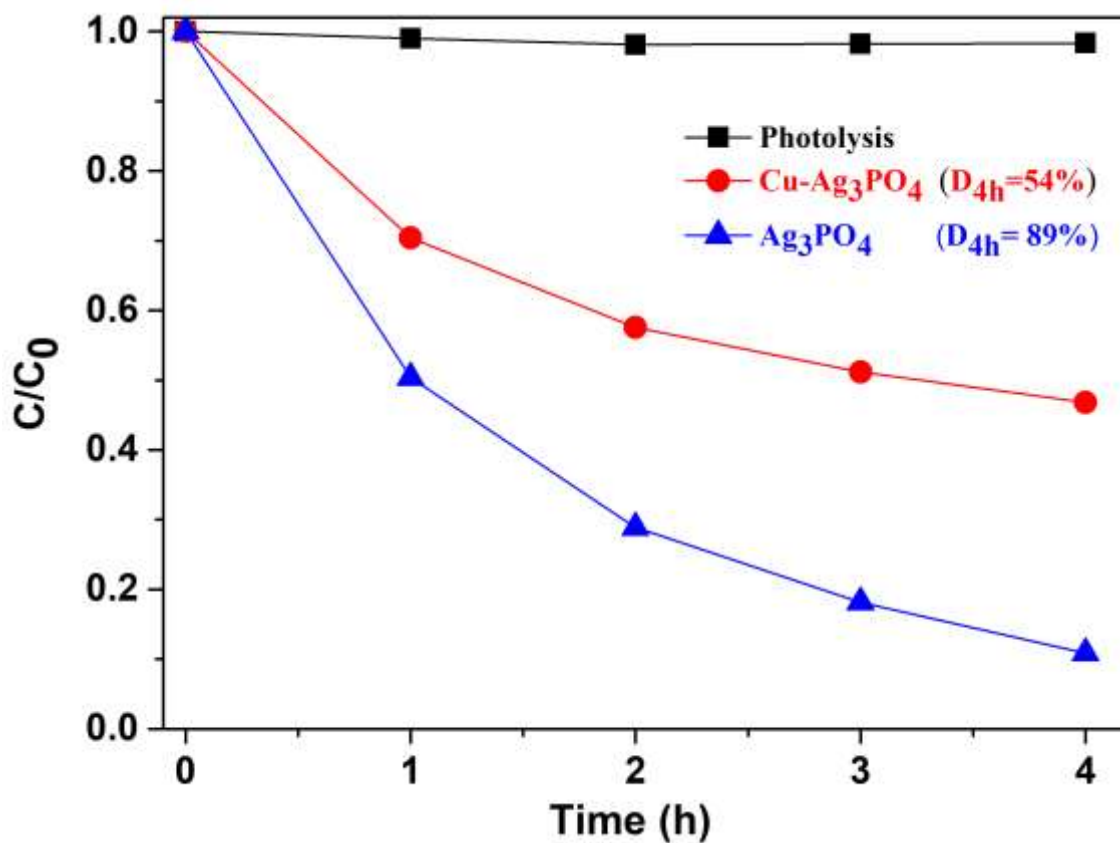


Figure VI.17: Evolution des concentrations de Rh B en fonction du temps d'irradiation en présence des films Cu-Ag₃PO₄, sous irradiation de la lumière de soleil.

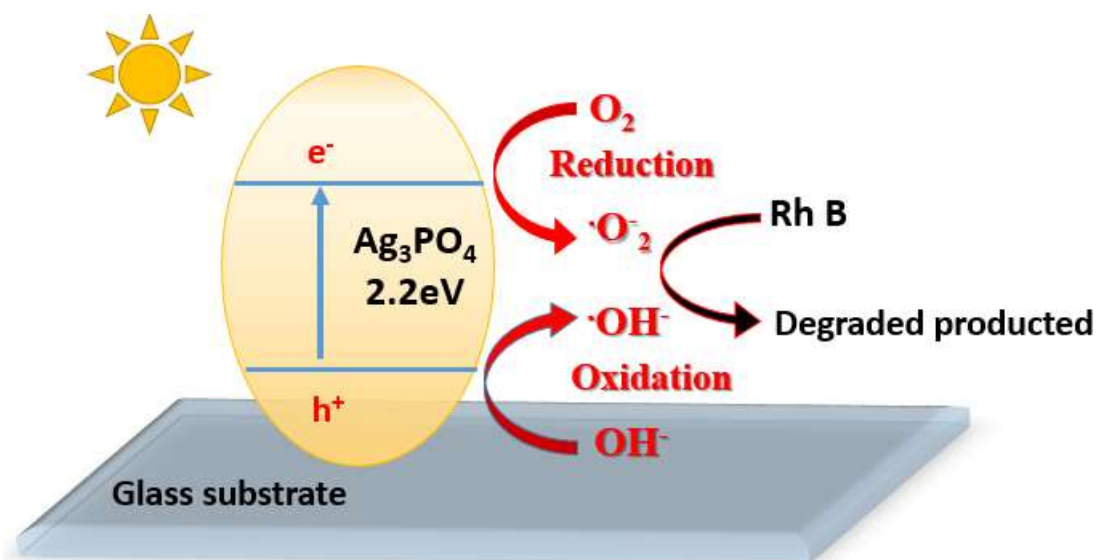


Figure VI.18: Mécanisme photocatalytique des couches minces Ag₃PO₄

VI.7 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons essayé de préparer des couches minces d'Ag₃PO₄ en utilisant la technique spin-coating. Après avoir testé plusieurs paramètres de synthèse (Concentration du précurseur, l'agent complexant), les résultats de DRX montrent que les films élaborés sont amorphes avant et après recuit. Par conséquent, la méthode Spin-coating est peut-être inconvenable pour déposer les couches minces d'Ag₃PO₄.

Dans la deuxième partie, nous avons envisagé d'élaborer les films minces d'Ag₃PO₄ par la méthode CBD. Afin de concevoir des couches minces d'Ag₃PO₄, trois paramètres ont été variés : le moment d'immersion de substrat, le temps de dépôt et le nombre de runs. La caractérisation cristallographique a montré l'absence de la phase cubique d'Ag₃PO₄, tandis que, les pics les plus intenses des couches préparées se situent à $2\theta = 32.35^\circ$ et sont décalés par rapport au pic caractéristique de la phase d'Ag₃PO₄ ($2\theta = 33.21^\circ$) qui correspond au plan (210)).

Dans la dernière partie, nous nous sommes appuyés sur la technique SILAR en utilisant différents procédés pour déposer Ag₃PO₄ et Cu-Ag₃PO₄ sous forme des couches minces.

Les films ont été caractérisés par les techniques DRX, MEB, MET, EDX et UV-Vis, et dont l'activité photo-catalytique a été testée sur la dégradation du Rh-B sous irradiation solaire. L'analyse DRX a montré qu'une cristallisation optimale a été trouvée pour un trempage de 30 cycles. On a trouvé que les films Ag₃PO₄ et Cu-Ag₃PO₄ sont cristallisés dans la phase cubique P4̄3n où un recuit à 300 ° C et 400 ° C a révélé l'apparition de composés supplémentaires à base d'argent. Un léger décalage de pic a été remarqué dans le cas de Cu-Ag₃PO₄ en raison de l'insertion du petit rayon ionique de Cu²⁺ (0,73Å) par rapport à celui de Ag⁺ (1,26 Å). En utilisant la technique MEB, la morphologie de surface des couches minces telles que déposées s'est avérée être rugueuse et principalement composée de particules de forme cubique. Du point de vue optique, les deux photo-catalyseurs se sont avérés absorber dans le domaine visible une raison pour laquelle ils présentaient une dégradation photo-catalytique totale de Rh B dans des conditions solaires réelles après 4 h de réaction. Bien que les films Ag₃PO₄ aient eu de meilleures performances par rapport à celles des films Cu- Ag₃PO₄, en raison de la gamme de longueurs d'onde absorbées, nous pensons qu'une architecture appropriée serait une combinaison des deux photo-catalyseurs pour améliorer l'activité photo-catalytique globale pour couvrir une large gamme dans le spectre solaire. Nous pouvons donc conclure que la technique du dépôt SILAR apparait la meilleure méthode de dépôt des couches minces d'Ag₃PO₄

Conclusion générale

Au cours de notre travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation d'Ag₃PO₄, aussi bien sous forme de couches minces non dopées et dopées, que sous forme de poudres. Les échantillons ont été élaborés par la méthode chimique sol-gel dans l'optique de contrôler les conditions d'élaboration affectant les propriétés de ce matériau notamment sa taille et son activité photo-catalytique.

Dans ce sens, afin d'optimiser les propriétés physiques d'Ag₃PO₄, les effets de plusieurs paramètres de synthèse ont été largement étudiés. Il s'agit plus particulièrement de la concentration du précurseur AgNO₃, la nature du précurseur PO₄⁻, les agents réducteurs, co-solvants, la nature du complexant ainsi que leur rapport molaire [Complexant/Ag] et le dopage (Cu²⁺ et Zn²⁺).

Diverses techniques de caractérisation ont été déployées pour quantifier les propriétés structurales et microstructurales, ainsi que les propriétés optiques des échantillons obtenus.

L'étude des paramètres de synthèse montrent clairement qu'une concentration 0.003M d'AgNO₃, le précurseur Na₂HPO₄, un ratio molaire MEA : Ag de 5 :10 et un ratio molaire OLA : Ag de 2 :1 sont les conditions optimales pour élaborer des particules d'Ag₃PO₄ de tailles réduites.

Une étude théorique a été réalisée permettant de déterminer le dopant convenable avant d'aborder l'étude expérimentale. Les résultats de la partie de la simulation numérique, réalisée sur l'Ag₃PO₄ dopé aux cations (Cu²⁺, Li⁺, Ni²⁺, V⁵⁺), ont montré que le dopant Cu²⁺ semble très prometteur pour la réduction de l'énergie de gap, en raison du profit de la gamme spectrale visible. L'introduction du cuivre dans l'Ag₃PO₄ modifie alors leurs propriétés optiques. En effet, le dopage au Cu provoque une diminution de la bande interdite d'une valeur de 2.07eV à environ 1eV, ce qui indique que la zone correspondant à l'efficacité de conversion solaire maximale peut être efficacement exploitée pour la photo-catalyse solaire, en faisant simplement varier la teneur en dopage.

Concernant les applications photo-catalytiques, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photocatalytique de la rhodamine B en utilisant l'Ag₃PO₄ pur et dopé Cu (sous forme de poudres et de couches minces) comme des catalyseurs.

D'après l'étude, qui traite la dégradation du colorant Rh B par les poudres Ag₃PO₄ et Ag₃PO₄ dopées Cu en différentes pourcentages, nous pouvons conclure les résultats suivants :

- Le rendement photo-catalytique d'AgP-OLA est moins important que celui d'AgP-MEA, cela est dû à la présence de la matière organique autour des particules préparées par OLA.
- Dans le cas des poudres Ag_3PO_4 dopée Cu non complexé, la cinétique de dégradation du Rh B montre que le composé le plus actif en lumière visible est celui Ag_3PO_4 non dopé avec un rendement de 63%. Tandis qu'un meilleur rendement (83%) est obtenu lorsqu'on mélange les trois photo-catalyseurs (Ag_3PO_4 , 0.5% Cu- Ag_3PO_4 et ZnO). Ce résultat montre l'effet de synergie entre les trois photo-catalyseurs.
- Dans le cas des poudres Ag_3PO_4 dopée Cu complexé par MEA, l'activité photocatalytique la plus élevée est observée pour 0.5% Cu- Ag_3PO_4 où le pourcentage de dégradation de Rh B après 100 min atteint environ 94%. Le mélange de trois photo-catalyseurs (Ag_3PO_4 , 0.5% Cu- Ag_3PO_4 et ZnO) ralentit la dégradation du Rh B en comparaison avec le cas d' Ag_3PO_4 et de 0.5% Cu- Ag_3PO_4 .
- Sous l'irradiation du concentrateur solaire, le rendement du catalyseur 0.5%Cu- Ag_3PO_4 atteint 93% après 5min de la réaction. Ce résultat est expliqué par la forte intensité des rayons solaires en comparaison avec la lampe LED-4W.

La stabilité photo-catalytiques des matériaux Ag_3PO_4 , Cu- Ag_3PO_4 et Zn- Ag_3PO_4 synthétisés par voie sol-gel pour deux concentrations en argent (0.003M et 0.1M), avec l'utilisation l'agent complexant MEA a été déterminée sous irradiation visible (Lampe LED/4W).

Les résultats des tests de stabilité montrent que le catalyseur Zn- Ag_3PO_4 , en comparaison avec Ag_3PO_4 et Cu- Ag_3PO_4 , présente une meilleure stabilité et activité photo-catalytique pendant les trois cycles. Par conséquent, le dopage par Zn permet de stabiliser la structure d' Ag_3PO_4 dans le cas de forte concentration d' AgNO_3 et sans utilisation du complexant MEA. Donc, l'excellente performance photo-catalytique du Zn- Ag_3PO_4 peut être expliqué par le fait que Zn, agit comme un accepteur des électrons photo-générés à partir des nanoparticules d' Ag_3PO_4 et il a facilité le transfert les électrons en solution, de sorte que la recombinaison des paires électron-trou et la réduction d' Ag^+ en Ag^0 soient efficacement restreintes.

Tandis que l'étude de stabilité des mélanges de trois photo-catalyseurs (Ag_3PO_4 , Cu- Ag_3PO_4 et Zn- Ag_3PO_4) par la dégradation du Rh B sous irradiation visible, montre que les mélanges sont moins stables que le catalyseur Zn- Ag_3PO_4 .

Par ailleurs, l'étude consacrée au dépôt l'Ag₃PO₄ sous forme des films minces, en utilisant plusieurs techniques : Spin-coating, CBD et SILAR, a révélé que la technique de dépôt SILAR est la meilleure méthode de dépôt des couches minces d'Ag₃PO₄. Les films ont été caractérisés par DRX, MEB, MET, EDX et UV-Vis, et dont l'activité photo-catalytique a été testée sur la dégradation du Rh-B sous irradiation solaire. Les analyses DRX, MEB et MET ont montré qu'une cristallisation optimale a été trouvée pour un trempage de 30 cycles où un recuit à 300 ° C et 400 ° C a révélé l'apparition de composés supplémentaires à base d'argent.

Du point de vue optique, Ag₃PO₄, et Cu-Ag₃PO₄ se sont avérés absorber dans le domaine visible ; une raison pour laquelle ils présentaient une dégradation photo-catalytique totale de Rh B dans des conditions solaires réelles après 4 h de réaction. Bien que les films Ag₃PO₄ aient eu de meilleures performances par rapport à celles des films Cu- Ag₃PO₄, en raison de la gamme de longueurs d'onde absorbées.

Comme perspective à ce travail, nous pensons que d'autres caractérisations et manipulations sont nécessaires, en particulier :

- Utilisation des techniques de caractérisation supplémentaires telles que la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) et la diffraction électronique par MET pour mieux étudier la formation de l'argent métalliques et ses états d'oxydation.
- Elaboration Zn-Ag₃PO₄ sous forme de couches minces à l'aide de la technique de SILAR.
- Combinaison de Ag₃PO₄ avec Cu-Ag₃PO₄ pour améliorer l'activité photo-catalytique globale et couvrir une large gamme dans le spectre solaire.
- Dégradation photo-catalytique d'effluents réels au lieu de molécules modèles.

Références bibliographique

1. Stephenson, T., Judd, S., Jefferson, B., and Brindle, K. (2000). *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*, IWA, London.
2. Lettinga, G., van Velsen, A. F. M., Hobma, S. W., de Zeeuw, W., & Klapwijk, A. (1980). *Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. Biotechnology and Bioengineering*, 22(4), 699–734. doi:10.1002/bit.260220402
3. Patterson, J W. (1985). *Industrial wastewater treatment technology*. United States.
4. Henze, M. (2002). *Wastewater treatment: biological and chemical processes*. Springer. Sci. Bus. Med.
5. Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J., & Chu, H. (2010). *A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal*. . *Int. J. Mol. Sci* , 11(6), 2336–2361. doi:10.3390/ijms11062336
6. Wang, M., Ioccozia, J., Sun, L., Lin, C., & Lin, Z. (2014). *Inorganic-modified semiconductor TiO₂ nanotube arrays for photocatalysis*. *Energy Environ. Sci.*, 7(7), 2182–2202. doi:10.1039/c4ee00147h
7. Huang, J.-Y., Zhang, K.-Q., & Lai, Y.-K. (2013). *Fabrication, Modification, and Emerging Applications of TiO₂Nanotube Arrays by Electrochemical Synthesis: A Review*. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 1–19. doi:10.1155/2013/761971
8. Benoit-Marquié, F., Puech-Costes, E., Braun, A., Oliveros, E., & Maurette, M.-T. (1997). *Photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in water: efficiency optimization and mechanistic investigations*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 65–71. doi:10.1016/s1010-6030(96)04501-7
9. Benhebal, H., Chaib, M., Leonard, A., Lambert, S. D., & Crine, M. (2012). *Photodegradation of phenol and benzoic acid by sol–gel-synthesized alkali metal-doped ZnO*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15(3), 264–269. doi:10.1016/j.mssp.2011.12.001
10. Plantard, G., Janin, T., Goetz, V., & Brosillon, S. (2012). *Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: Efficiency of industrial photocatalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116, 38–44. doi:10.1016/j.apcatb.2011.11.034

11. Benhabiles, O., Chekir, N., Tassalit, D., Mahidine, S., & Merzouk, N.K. (2015). *Degradation solaire d'un polluant pharmaceutique sur un support photocatalytique*. International Journal of Scientific Research & Engineering Technology, 3: 107–113.
12. Wang, J., Yang, J., Li, X., Feng, B., Wei, B., Wang, D., & Song, H. (2015). *Effect of surfactant on the morphology of ZnO nanopowders and their application for photodegradation of rhodamine B*. Powder Technology, 286, 269–275. doi:10.1016/j.powtec.2015.08.030
13. Bruner L., Kozak J., (1911), *Zur Kenntnis der Photokatalyse. I. Die Lichtreaktion in Gemischen: Uransalz + Oxalsäure*. Zeitschrift Für Elektrochemie Und Angew. Phys. Chemie, 17, 354–360. doi :10.1002/bbpc.19110170905.
14. Landau M., (1913), *The phenomenon of photocatalyst*, Comptes Rendus Hebd. des Séances l'Acad. des Sci., 156, 1894–1896.
15. Kato S., Mashio F., (1956) Autooxidation by TiO₂ as a photocatalyst, Abtr B. Annu Meet Chem. Soc. Japan, 223.
16. Doerffler W., Hauffe K., (1964). *Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces*. Journal of Catalysis, 3(2), 171–178. doi:10.1016/0021-9517(64)90124-1
17. Fujishima A., Honda K., (1972). *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, Nature, 238(5358), 37–38. doi:10.1038/238037a0
18. Aurelie Rosset. (2017) *Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire*. Université de Perpignan. Français. NNT 2017PERP0014. tel-01566139
19. Braslavsky, S. E., & Houk, K. N. (1988). *Glossary of terms used in photochemistry (Recommendations 1988)*. Pure and Applied Chemistry, 60(7), 1055–1106. doi:10.1351/pac198860071055
20. Verhoven, J.W. (1996). *Glossary of terms used in photochemistry*. Pure Appl.Chem. 68(1996), 2223-2286.
21. Serpone, N., & Salinaro, A. (1999). *Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol*. Pure and Applied Chemistry, 71(2), 303–320. doi:10.1351/pac199971020303

22. Musseau, G., (1999), *La photocatalyse: une méthode de dépollution des eaux*, I.U.T de Nantes Institut des Matériaux Jean Rouxel.
23. Gratzel, M., (1989) *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*, CRC Press, Boca Raton, FL.
24. Nursam, N. M., Wang, X., & Caruso, R. A. (2015). *High-Throughput Synthesis and Screening of Titania-Based Photocatalysts*. ACS Combinatorial Science, 17(10), 548–569. doi:10.1021/acscombsci.5b00049
25. Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., & Dionysiou, D. D. (2012). *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 125, 331–349. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.036
26. Koppenol, W. H., Stanbury, D. M., & Bounds, P. L. (2010). *Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water*. Free Radical Biology and Medicine, 49(3), 317–322. doi:10.1016/j.freeradbiomed.2010.04.011
27. Gołabiewska, A., Kobylański, M. P., & Zaleska-Medynska, A. (2018). *Fundamentals of metal oxide-based photocatalysis*. Metal Oxide-Based Photocatalysis, 3–50. doi:10.1016/b978-0-12-811634-0.00002-0
28. Nosaka, Y., & Fox, M. A. (1988). *Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width*. The Journal of Physical Chemistry, 92(7), 1893–1897. doi:10.1021/j100318a039
29. HADDOU M., (2010) *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*, thèse à l'Université Toulouse III - Paul Sabatier.
30. Saquib, M., & Muneer, M. (2003). *Titanium dioxide mediated photocatalyzed degradation of a textile dye derivative, acid orange 8, in aqueous suspensions*. Desalination, 155(3), 255–263. doi:10.1016/s0011-9164(03)00303-5
31. Carmine, L., Ancona, A., Di Cesare, K., Dumontel, B., Garino, N., Canavese, G., & Cauda, V. (2018). *Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO*. Applied Catalysis B: Environmental. doi:10.1016/j.apcatb.2018.10.078
32. Nagarjuna, R., Challagulla, S., Sahu, P., Roy, S., & Ganesan, R. (2017). *Polymerizable sol-gel synthesis of nano-crystalline WO₃ and its photocatalytic Cr(VI) reduction under*

- visible light. *Advanced Powder Technology*, 28(12), 3265–3273. doi:10.1016/j.appt.2017.09.030
33. Hitam, C. N. C., & Jalil, A. A. (2020). *A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants*. *Journal of Environmental Management*, 258, 110050. doi:10.1016/j.jenvman.2019.110050
34. Bahnemann, D.W., Cunningham, J., Fox, M.A., Pelizzetti, E., & Serpone, N., (1994). *In Aquatic and Surface Photochemistry*, Helz, 261–316.
35. Gratzel M., (2001). *Photoelectrochemical Cells*. *Nature*, 414 (2001), 338-344.
36. Pedanekar, R. S., Shaikh, S. K., & Rajpure, K. Y. (2020). *Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review*. *Current Applied Physics*. doi:10.1016/j.cap.2020.04.006
37. Chang, C.-J., Wei, Y.-H., & Kuo, W.-S. (2018). *Free-standing CuS–ZnS decorated carbon nanotube films as immobilized photocatalysts for hydrogen production*. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.229
38. Chang, C.-J., & Chao, P.-Y. (2018). *Efficient photocatalytic hydrogen production by doped ZnS grown on Ni foam as porous immobilized photocatalysts*. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.07.012
39. Chen, X., Dai, Y., & Wang, X. (2015). *Methods and mechanism for improvement of photocatalytic activity and stability of Ag₃PO₄: A review*. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 910–932. doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.174
40. Huang, G.-F., Ma, Z.-L., Huang, W.-Q., Tian, Y., Jiao, C., Yang, Z.-M., & Pan, A. (2013). *Ag₃PO₄ Semiconductor Photocatalyst: Possibilities and Challenges*. *Journal of Nanomaterials*, 1–8. doi:10.1155/2013/371356
41. Ng, H. N., Calvo, C., & Faggiani, R. (1978). *A new investigation of the structure of silver orthophosphate*. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 34(3), 898–899. doi:10.1107/s0567740878014570
42. Liu, J. J., Fu, X. L., Chen, S. F., & Zhu, Y. F. (2011). *Electronic structure and optical properties of Ag₃PO₄ photocatalyst calculated by hybrid density functional method*. *Applied Physics Letters*, 99(19), 191903. doi:10.1063/1.3660319
43. Soussi, L., Garmim, T., Karzazi, O., Rmili, A., El Bachiri, A., Louardi, A., & Erguig, H. (2020). *Effect of (Co, Fe, Ni) doping on structural, optical and electrical properties of sprayed SnO₂ thin film*. *Surfaces and Interfaces*, 100467. doi:10.1016/j.surfin.2020.100467

44. Hatakeyama, K., Okuda, M., Kuki, T., & Esaka, T. (2012). *Removal of dissolved humic acid from water by photocatalytic oxidation using a silver orthophosphate semiconductor*. *Materials Research Bulletin*, 47(12), 4478–4482. doi:10.1016/j.materresbull.2012.09.057
45. Yu, H., Jiao, Z., Jin, B., Feng, C., Lu, G., & Bi, Y. (2016). *Facile synthesis of porous Ag₃PO₄ photocatalysts with high self-stability and activity*. *RSC Advances*, 6(61), 56166–56169. doi:10.1039/c6ra07398k
46. Wang, J., Teng, F., Chen, M., Xu, J., Song, Y., & Zhou, X. (2013). *Facile synthesis of novel Ag₃PO₄ tetrapods and the {110} facets-dominated photocatalytic activity*. *Cryst. Eng. Comm*, 15(1), 39–42. doi:10.1039/c2ce26060c
47. Khan, A., Qamar, M., & Muneer, M. (2012). *Synthesis of highly active visible-light-driven colloidal silver orthophosphate*. *Chemical Physics Letters*, 519-520, 54–58. doi:10.1016/j.cplett.2011.11.015
48. Wang, J.-D., Wang, F.-R., Liu, J.-K., Yang, X.-H., & Zhong, X.-H. (2016). *Controlled synthesis and characterizations of thermo-stabilized Ag₃PO₄ crystals*. *Research on Chemical Intermediates*, 42(12), 8285–8304. doi:10.1007/s11164-016-2596-6
49. Bi, Y., Hu, H., Ouyang, S., Lu, G., Cao, J., & Ye, J. (2012). *Photocatalytic and photoelectric properties of cubic Ag₃PO₄ sub-microcrystals with sharp corners and edges*. *Chemical Communications*, 48(31), 3748. doi:10.1039/c2cc30363a
50. Chen, P., Zhang, L., Wu, Q., & Yao, W. (2016). *Novel synthesis of Ag₃PO₄/CNFs/silica-fiber hybrid composite as an efficient photocatalyst*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 506–511. doi:10.1016/j.jtice.2016.03.029
51. Wan, J., Sun, L., Fan, J., Liu, E., Hu, X., Tang, C., & Yin, Y. (2015). *Facile synthesis of porous Ag₃PO₄ nanotubes for enhanced photocatalytic activity under visible light*. *Applied Surface Science*, 355, 615–622. doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.152
52. Guan, X., Shi, J., & Guo, L. (2013). *Ag₃PO₄ photocatalyst: Hydrothermal preparation and enhanced O₂ evolution under visible-light irradiation*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(27), 11870–11877. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.07.017
53. Ou, H., & Lo, S. (2007). *Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application*. *Separation and Purification Technology*, 58(1), 179–191. doi:10.1016/j.seppur.2007.07.017

54. Lu, A.-H., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222–1244. doi:10.1002/anie.200602866
55. Shi, W., Song, S., & Zhang, H. (2013). *Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures*. *Chemical Society Reviews*, 42(13), 5714. doi:10.1039/c3cs60012b
56. Chen, Z., Wang, W., Zhang, Z., & Fang, X. (2013). *High-Efficiency Visible-Light-Driven Ag₃PO₄/AgI Photocatalysts: Z-Scheme Photocatalytic Mechanism for Their Enhanced Photocatalytic Activity*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(38), 19346–19352. doi:10.1021/jp406508y
57. Xie, Y., Huang, Z., Zhang, Z., Zhang, X., Wen, R., Liu, Y., & Wu, X. (2016). *Controlled synthesis and photocatalytic properties of rhombic dodecahedral Ag₃PO₄ with high surface energy*. *Applied Surface Science*, 389, 56–66. doi:10.1016/j.apsusc.2016.07.088
58. Schwarz, J. A., Contescu, C., & Contescu, A. (1995). *Methods for Preparation of Catalytic Materials*. *Chemical Reviews*, 95(3), 477–510. doi:10.1021/cr00035a002
59. Richardson, J.T. (1989). *Principles of Catalysts Development*, Plenum Press, New York, (Chapter 6).
60. Schüth, F. & Unger, K., (1999). *Precipitation and coprecipitation*, in: Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp J., (Eds.), *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. 60-84.
61. Schüth, F., Hesse, M., & Unger, K., (2008) *Precipitation and coprecipitation*, in: second ed., G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 100-119.
62. Byrappa, K. (2009). *Novel hydrothermal solution routes of advanced high melting nanomaterials processing*. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117(1363), 236–244. doi:10.2109/jcersj2.117.236
63. Rauf, M. A., Meetani, M. A., & Hisaindee, S. (2011). *An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals*. *Desalination*, 276(1-3), 13–27. doi:10.1016/j.desal.2011.03.071
64. Park, H., Park, Y., Kim, W., & Choi, W. (2013). *Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15, 1–20. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001

65. Leung, D. Y. C., Fu, X., Wang, C., Ni, M., Leung, M. K. H., Wang, X., & Fu, X. (2010). *Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts*. *ChemSusChem*, 3(6), 681–694. doi:10.1002/cssc.201000014
66. Hanifehpour, Y., Soltani, B., Amani-Ghadim, A. R., Hedayati, B., Khomami, B., & Joo, S. W. (2016). *Synthesis and characterization of samarium-doped ZnS nanoparticles: A novel visible light responsive photocatalyst*. *Materials Research Bulletin*, 76, 411–421. doi:10.1016/j.materresbull.2015.12.035
67. Huda, M. N., Yan, Y., & Al-Jassim, M. M. (2012). *The delocalized nature of holes in (Ga, N) cluster-doped ZnO*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(41), 415503. doi:10.1088/0953-8984/24/41/415503
68. Song, L., Chen, Z., Li, T., & Zhang, S. (2017). A novel Ni²⁺-doped Ag₃PO₄ photocatalyst with high photocatalytic activity and enhancement mechanism. *Materials Chemistry and Physics*, 186, 271–279. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.10.053
69. Pereira, W. da S., Sczancoski, J. C., Calderon, Y. N. C., Mastelaro, V. R., Botelho, G., Machado, T. R., & Longo, E. (2018). *Influence of Cu substitution on the structural ordering, photocatalytic activity and photoluminescence emission of Ag_{3-2x}Cu_xPO₄ powders*. *Applied Surface Science*, 440, 61–72. doi:10.1016/j.apsusc.2017.12.202
70. Zhang, S., Zhang, S., & Song, L. (2014). *Super-high activity of Bi³⁺ doped Ag₃PO₄ and enhanced photocatalytic mechanism*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152–153, 129–139. doi:10.1016/j.apcatb.2014.01.020
71. Yu, H., Kang, H., Jiao, Z., Lü, G., & Bi, Y. (2015). *Tunable photocatalytic selectivity and stability of Ba-doped Ag₃PO₄ hollow nanosheets*. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(9), 1587–1595. doi:10.1016/s1872-2067(15)60938-x
72. Trench, A. B., Machado, T. R., Gouveia, A. F., Assis, M., da Trindade, L. G., Santos, C., & Longo, E. (2018). *Connecting structural, optical, and electronic properties and photocatalytic activity of Ag₃PO₄:Mo complemented by DFT calculations*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238, 198–211. doi:10.1016/j.apcatb.2018.07.019
73. Xie, Y. P., & Wang, G. S. (2014). *Visible light responsive porous Lanthanum-doped Ag₃PO₄ photocatalyst with high photocatalytic water oxidation activity*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 1–5. doi:10.1016/j.jcis.2014.05.020
74. Ghazalian, E., Ghasemi, N., & Amani-Ghadim, A. R. (2017). *Enhanced visible light photocatalytic performance of Ag₃PO₄ through doping by different trivalent*

- Lanthanide cations*. *Materials Research Bulletin*, 88, 23–32. doi:10.1016/j.materresbull.2016.11.036
75. Ghazalian, E., Ghasemi, N., & Amani-Ghadim, A. R. (2017). *Effect of gadollunium doping on visible light photocatalytic performance of Ag₃PO₄: Evaluation of activity in degradation of an anthraquinone dye and mechanism study*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426, 257–270. doi:10.1016/j.molcata.2016.11.026
76. Li, S., Shi, S., Huang, G., Xiong, Y., & Liu, S. (2018). *Synergetic tuning charge dynamics and potentials of Ag₃PO₄ photocatalysts with boosting activity and stability by facile in-situ fluorination*. *Applied Surface Science*, 455, 1137–1149. doi:10.1016/j.apsusc.2018.06.027
77. Cao, W., Gui, Z., Chen, L., Zhu, X., & Qi, Z. (2017). *Facile synthesis of sulfate-doped Ag₃PO₄ with enhanced visible light photocatalytic activity*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 681–689. doi:10.1016/j.apcatb.2016.07.030
78. Luo, J., Luo, Y., Li, Q., Yao, J., Duan, G., & Liu, X. (2017). *Synthesis of doughnut-like carbonate-doped Ag₃PO₄ with enhanced visible light photocatalytic activity*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 535, 89–95. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.09.032
79. Fu, H., Yao, W., Zhang, L., & Zhu, Y. (2008). *The enhanced photoactivity of nanosized Bi₂WO₆ catalyst for the degradation of 4-chlorophenol*. *Materials Research Bulletin*, 43(10), 2617–2625. doi:10.1016/j.materresbull.2007.10.044
80. Tang, J., Zou, Z., & Ye, J. (2004). *Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants by Bi₂WO₆ Under Visible Light Irradiation*. *Catalysis Letters*, 92(1/2), 53–56. doi:10.1023/b:catl.0000011086.20412.aa
81. Kudo, A., & Hijii, S. (1999). *H₂ or O₂ Evolution from Aqueous Solutions on Layered Oxide Photocatalysts Consisting of Bi³⁺ with 6s² Configuration and d⁰ Transition Metal Ions*. *Chemistry Letters*, 28(10), 1103–1104. doi:10.1246/cl.1999.1103
82. Teng, F., Liu, Z., Zhang, A., & Li, M. (2015). *Photocatalytic Performances of Ag₃PO₄ Polypods for Degradation of Dye Pollutant under Natural Indoor Weak Light Irradiation*. *Environmental Science & Technology*, 49(16), 9489–9494. doi:10.1021/acs.est.5b00735
83. Zhang, S., Gu, X., Zhao, Y., & Qiang, Y. (2015). *Effect of annealing temperature and time on structure, morphology and visible-light photocatalytic activities Ag₃PO₄*

- microparticles*. *Materials Science and Engineering: B*, 201, 57–65. doi:10.1016/j.mseb.2015.08.005
84. Chen, X., Dai, Y., & Wang, X. (2015). *Methods and mechanism for improvement of photocatalytic activity and stability of Ag₃PO₄: A review*. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 910–932. doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.174
85. Umezawa, N., Shuxin, O., & Ye, J. (2011). *Theoretical study of high photocatalytic performance of Ag₃PO₄*. *Physical Review B*, 83(3). doi:10.1103/physrevb.83.035202
86. Ma, X., Lu, B., Li, D., Shi, R., Pan, C., & Zhu, Y. (2011). *Origin of Photocatalytic Activation of Silver Orthophosphate from First-Principles*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(11), 4680–4687. doi:10.1021/jp111167u
87. F. Collignon, (2008), *Cahier technologique Sol-Gel*, 4, 9, 10,6-7.
88. Audrey POTDEVIN-CAUMOND, (2007) *Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres*, UNIVERSITE BLAISE PASCAL - CLERMONT FERRAND II.
89. COSTE, S., (2003) *Evolutions structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de tellure élaborés par voie sol gel*, UNIVERSITE DE LIMOGES.
90. Dossier Technique : Procédé Sol-Gel. 2, 3,5,15
91. Brinker, C.J. (1990). *Sol-gel science : The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, Inc. (ed). San Diego.
92. FENECH, Justine. (2010). *Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie Sol-Gel : Application aux barrières thermiques multicouches*, L'université Toulouse.
93. Laukaitis, G., & Dudonis, J. (2008). *Microstructure of gadolinium doped ceria oxide thin films formed by electron beam deposition*. *Journal of Alloys and Compounds*, 459(1-2), 320–327. doi:10.1016/j.jallcom.2007.04.223
94. Sharma, P. (1998). *Synthesis, characterization and electrochromic properties of NiOxHy thin film prepared by a sol-gel method*. *Solid State Ionics*, 113-115(1-2), 457–463. doi:10.1016/s0167-2738(98)00310-5
95. Mennad, A. (2015). *Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications*, *Revue des Energies Renouvelables* Vol 18 N°4 - 713 - 719
96. Elshabini-Riad A.R., & Barlow, F.D. (1998). *Thin Film Technology Handbook*. III series McGraw-Hill, 640.

97. Arfaoui, A., & Chaker Med, A, (2010) *Traitements Thermiques et thermochimiques*, chapitre 6, 51–65.
98. BENRABAH, B. (2010). *Etude des Propriétés Physico-chimiques des Couches de SnO₂ Préparées par la Technique « dip-coating »*. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran USTO.
99. Hone, F. G. & Hawassa, T.A. (2019). Short Review of Factors Affecting Chemical Bath Deposition Method for Metal Chalcogenide Thin Films, *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec.* 8, No. 2, 43-53.
100. <http://mssmat.centralesupelec.fr/en/Moyens-microscopie-principes-met>.
101. LAMBDA 800 UV / VIS and 900 UV / VIS / NIR Spectrophotometer Systems customer satisfaction, Pdf.
102. TRARI, D. (2010). *Propriétés Electroniques du YVO₃, CaVO₃ et Leur Composé Y_{1-x}CaxVO₃*, Université de Tlemcen.
103. BOUCENNA, S. (2010). *Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de la famille des chalcogénures de calcium CaX (X= S, Se et Te)*, Université Ferhat Abbas–SETIF.
104. ZAARI, H. (2015). *Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux : Cas de ZnTe, CdFe₂O₄ et MgB₂*. UNIVERSITE MOHAMMED V.
105. Tran, F., Blaha, P., & Schwarz, K. (2007). *Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(19), 196208. doi:10.1088/0953-8984/19/19/196208
106. Kittel, C. (1983). *Physique de l'état solide*, Dunod Paris.
107. Yang, Z.-M., Liu, Y.-Y., Xu, L., Huang, G.-F., & Huang, W.-Q. (2014). *Facile shape-controllable synthesis of Ag₃PO₄ photocatalysts*. *Materials Letters*, 133, 139–142. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.004
108. Li, X.-Z., Wu, K.-L., Dong, C., Xia, S.-H., Ye, Y., & Wei, X.-W. (2014). *Size-controlled synthesis of Ag₃PO₄ nanorods and their high-performance photocatalysis for dye degradation under visible-light irradiation*. *Materials Letters*, 130, 97–100. doi:10.1016/j.matlet.2014.05.069
109. Dutta, M., Mridha, S., & Basak, D. (2008). *Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol–gel technique*. *Applied Surface Science*, 254(9), 2743–2747. doi:10.1016/j.apsusc.2007.10.009

110. Song, X., Li, R., Xiang, M., Hong, S., Yao, K., & Huang, Y. (2017). *Morphology and photodegradation performance of Ag₃PO₄ prepared by (NH₄)₃PO₄, (NH₄)₂HPO₄ and NH₄H₂PO₄*. *Ceramics International*, 43(5), 4692–4701. doi:10.1016/j.ceramint.2016.12.124
111. Liang, Q., Ma, W., Shi, Y., Li, Z., & Yang, X. (2012). *Hierarchical Ag₃PO₄ porous microcubes with enhanced photocatalytic properties synthesized with the assistance of trisodium citrate*. *CrystEngComm*, 14(8), 2966. doi:10.1039/c2ce06425a
112. Reyes-Sandoval, E., & Fuentes-Aceituno, J. C. (2017). *Maximization of the silver recovery with the “monoethanolamine-copper-ammonium sulfate” novel system. A step towards the development of a less toxic leaching technology*. *Hydrometallurgy*, 173, 22–31. doi:10.1016/j.hydromet.2017.07.007
113. Li, X., Zheng, R., Luo, Q., Wang, D., An, J., Yin, R., & Han, X. (2015). *Cyclized polyacrylonitrile modified Ag₃PO₄ photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation*. *Applied Surface Science*, 356, 941–950. doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.186
114. Wang, P., Li, Y., Liu, Z., Chen, J., Wu, Y., Guo, M., & Na, P. (2017). *In-situ deposition of Ag₃PO₄ on TiO₂ nanosheets dominated by (001) facets for enhanced photocatalytic activities and recyclability*. *Ceramics International*, 43(15), 11588–11595. doi:10.1016/j.ceramint.2017.05.178
115. Hou, X., Zhang, X., Yang, W., Liu, Y., & Zhai, X. (2012). *Synthesis of SERS active Ag₂S nanocrystals using oleylamine as solvent, reducing agent and stabilizer*. *Materials Research Bulletin*, 47(9), 2579–2583. doi:10.1016/j.materresbull.2012.04.144
116. Zhai, X., Zhang, X., Chen, S., Yang, W., & Gong, Z. (2012). *Oleylamine as solvent and stabilizer to synthesize shape-controlled ZnS nanocrystals with good optical properties*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 409, 126–129. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.05.047
117. Sansotta, S., & Zahn, D. (2017). *Solvation structure and dynamics of Ag⁺ in aqueous ammonia solutions: A molecular simulation study*. *The Journal of Chemical Physics*, 147(11), 114506. doi:10.1063/1.5003654
118. Liu, L., Ding, L., Liu, Y., An, W., Lin, S., Liang, Y., & Cui, W. (2017). *A stable Ag₃PO₄@PANI core@shell hybrid: Enrichment photocatalytic degradation with π-π conjugation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 92–104. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.005

119. Dhanabal, R., Chithambararaj, A., Velmathi, S., & Bose, A. C. (2015). *Visible light driven degradation of methylene blue dye using Ag₃PO₄*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 1872–1881. doi:10.1016/j.jece.2015.06.001
120. Bađurová, K., Monfort, O., Satrapinskyy, L., Dworniczek, E., Gościński, G., & Plesch, G. (2017). *Photocatalytic activity of Ag₃PO₄ and some of its composites under non-filtered and UV-filtered solar-like radiation*. *Ceramics International*, 43(4), 3706–3712. doi:10.1016/j.ceramint.2016.11.217
121. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). *wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*. (<http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>)
122. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. doi:10.1103/physrevlett.77.3865
123. Zhang, Y., & Yang, W. (1998). *Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple.”* *Physical Review Letters*, 80(4), 890–890. doi:10.1103/physrevlett.80.890
124. Yi, Z., Ye, J., Kikugawa, N., Kako, T., Ouyang, S., Stuart-Williams, H., & Withers, R. L. (2010). *An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation*. *Nature Materials*, 9(7), 559–564. doi:10.1038/nmat2780
125. Li, X., Xu, P., Chen, M., Zeng, G., Wang, D., Chen, F., & Tan, X. (2019). *Application of silver phosphate-based photocatalysts: Barriers and solutions*. *Chemical Engineering Journal*. doi:10.1016/j.cej.2019.02.083
126. Murnaghan, F. D. (1944). *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244–247. doi:10.1073/pnas.30.9.244
127. Anpo, M., & Prashant, V.K. (2010). *Environmentally Benign Photocatalysts*. Springer New York. New York. NY
128. Fujihira, M., Satoh, Y., & Osa, T. (1982). *Heterogeneous Photocatalytic Reactions on Semiconductor Materials. III. Effect of pH and Cu²⁺ Ions on the Photo-Fenton Type Reaction*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 55(3), 666–671. doi:10.1246/bcsj.55.666

129. Hu, P., Liu, L., An, W., Liang, Y., & Cui, W. (2017). *Use of a core-shell composite Ag₃PO₄@TCNQ to improve photocatalytic activity and stability*. *Applied Surface Science*, 425, 329–339. doi:10.1016/j.apsusc.2017.07.003
130. Singhal, S., Kaur, J., Namgyal, T., & Sharma, R. (2012). *Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties*. *Physica B: Condensed Matter*, 407(8), 1223–1226. doi:10.1016/j.physb.2012.01.103
131. Zhang, S., Zhang, S., & Song, L. (2015). *Co(II)-grafted Ag₃PO₄ photocatalysts with unexpected photocatalytic ability: Enhanced photogenerated charge separation efficiency, photocatalytic mechanism and activity*. *Journal of Hazardous Materials*, 293, 72–80. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.03.047
132. Boureau, V., Hartmann, J. M., & Claverie, A. (2018). *Lattice contraction due to boron doping in silicon*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 87, 65–68. doi:10.1016/j.mssp.2018.07.011
133. Yuksel, M., Pennings, J. R., Bayansal, F., & Yeow, J. T. W. (2020). Effect of B-doping on the morphological, structural and optical properties of SILAR deposited CuO films. *Physica B: Condensed Matter*, 599, 412578. doi:10.1016/j.physb.2020.412578
134. EL Masaoudi, H., Benabdallah, I., Jaber, B., & Benaissa, M. (2021). Enhanced visible light photocatalytic activity of Cu²⁺-doped Ag₃PO₄ nanoparticles. *Chemical Physics* 2021:111133. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111133>.
135. Shi, J., & Chen, L. (2014). *Determination of rhodamine B in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles*. *Anal. Methods*, 6(21), 8627–8632. doi:10.1039/c4ay01740d
136. Helttunen, K., Prus, P., Luostarinen, M., & Nissinen, M. (2009). *Interaction of aminomethylated resorcinarenes with rhodamine B*. *New Journal of Chemistry*, 33(5), 1148. doi:10.1039/b820409h
137. Gan, H., Zhang, G., Zhang, Y., & Guo, Y. (2012). *Adsorption of Rhodamine B from aqueous solution onto sepiolite modified by cetyltrimethylammonium bromide*. *Desalination and Water Treatment*, 45(1-3), 112–119. doi:10.1080/19443994.2012.692017
138. Alesso, M., Bondioli, G., Talío, M. C., Luconi, M. O., & Fernández, L. P. (2012). *Micelles mediated separation fluorimetric methodology for Rhodamine B determination in condiments, snacks and candies*. *Food Chemistry*, 134(1), 513–517. doi:10.1016/j.foodchem.2012.02.110

139. Uddin, M. T., Nicolas, Y., Olivier, C., Toupance, T., Müller, M. M., Kleebe, H.-J., & Jaegermann, W. (2013). *Preparation of RuO₂/TiO₂ Mesoporous Heterostructures and Rationalization of Their Enhanced Photocatalytic Properties by Band Alignment Investigations*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(42), 22098–22110. doi:10.1021/jp407539c
140. Qin, W., Qi, J., & Wu, X. (2014). *Photocatalytic property of Cu²⁺-doped Bi₂O₃ films under visible light prepared by the sol–gel method*. *Vacuum*, 107, 204–207. doi:10.1016/j.vacuum.2014.02.003
141. Chauhan, R., Kumar, A., & Pal Chaudhary, R. (2014). *Photocatalytic degradation of methylene blue with Cu doped ZnS nanoparticles*. *Journal of Luminescence*, 145, 6–12. doi:10.1016/j.jlumin.2013.07.005
142. .M. Fu, Y. Li, P. Lu, J. Liu, & F. Dong, (2011) *Sol – gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles*. *Appl. Surf. Sci.* 258, 587–1591. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.003>.
143. Morikawa, T., Irokawa, Y., & Ohwaki, T. (2006). *Enhanced photocatalytic activity of TiO₂–xNx loaded with copper ions under visible light irradiation*. *Applied Catalysis A: General*, 314(1), 123–127. doi:10.1016/j.apcata.2006.08.011
144. Kim, C.-S., Shin, J.-W., Cho, Y.-H., Jang, H.-D., Byun, H.-S., & Kim, T.-O. (2013). *Synthesis and characterization of Cu/N-doped mesoporous TiO₂ visible light photocatalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 455, 211–218. doi:10.1016/j.apcata.2013.01.041
145. Li, X., Wan, T., Qiu, J., Wei, H., Qin, F., Wang, Y., & Tan, X. (2017). *In-situ photocalorimetry-fluorescence spectroscopy studies of RhB photocatalysis over Z-scheme g-C₃N₄@Ag@Ag₃PO₄ nanocomposites: A pseudo-zero-order rather than a first-order process*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 591–602. doi:10.1016/j.apcatb.2017.05.086
146. Martin, D. J., Liu, G., Moniz, S. J. A., Bi, Y., Beale, A. M., Ye, J., & Tang, J. (2015). *Efficient visible driven photocatalyst, silver phosphate: performance, understanding and perspective*. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7808–7828. doi:10.1039/c5cs00380f
147. Wang, H., Bai, Y., Yang, J., Lang, X., Li, J., & Guo, L. (2012). *A Facile Way to Rejuvenate Ag₃PO₄ as a Recyclable Highly Efficient Photocatalyst*. *Chemistry - A European Journal*, 18(18), 5524–5529. doi:10.1002/chem.201103189

148. Florian Donat. (2017) *Microréacteurs photocatalytiques utilisant des oxydes métalliques semi-conducteurs sensibilisés par des Quantum Dots CuInS₂/ZnS*. Génie des procédés. Université de Lorraine. Français. ffNNT : 2017LORR0085ff. fftel-01759654f
149. Wang, L., Liu, J., Wang, Y., Zhang, X., Duan, D., Fan, C., & Wang, Y. (2018). *Insight into the enhanced photocatalytic performance of Ag₃PO₄ modified metastable hexagonal WO₃*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 541, 145–153. doi:10.1016/j.colsurfa.2018.01.021
150. Al Kausor, M., Sen Gupta, S., & Chakraborty, D. (2019). *Ag₃PO₄-based Nanocomposites and their Applications in Photodegradation of Toxic Organic Dye Contaminated Wastewater: Review on Material Design to Performance enhancement*. Journal of Saudi Chemical Society. doi:10.1016/j.jscs.2019.09.001
151. Krungchanuchat, S., Ekthammathat, N., Phuruangrat, A., Thongtem, S., & Thongtem, T. (2017). *High UV-visible photocatalytic activity of Ag₃PO₄ dodecahedral particles synthesized by a simple hydrothermal method*. Materials Letters, 201, 58–61. doi:10.1016/j.matlet.2017.04.131
152. Phuruangrat, A., Dumrongrojthanath, P., Thongtem, S., & Thongtem, T. (2017). *Synthesis and characterization of visible light-driven W-doped Bi₂MoO₆ photocatalyst and its photocatalytic activities*. Materials Letters, 194, 114–117. doi:10.1016/j.matlet.2017.02.026
153. Liu, Y., Fang, L., Lu, H., Liu, L., Wang, H., & Hu, C. (2012). *Highly efficient and stable Ag/Ag₃PO₄ plasmonic photocatalyst in visible light*. Catalysis Communications, 17, 200–204. doi:10.1016/j.catcom.2011.11.001
154. Agbe, H., Raza, N., Dodoo-Arhin, D., Chauhan, A., & Kumar, R. V. (2018). *H₂O₂ rejuvenation-mediated synthesis of stable mixed-morphology Ag₃PO₄ photocatalysts*. Heliyon, 4(4), e00599. doi:10.1016/j.heliyon.2018.e00599
155. Liu, L., Liu, J., & Sun, D. D. (2012). *Graphene oxide enwrapped Ag₃PO₄ composite: towards a highly efficient and stable visible-light-induced photocatalyst for water purification*. Catalysis Science & Technology, 2(12), 2525. doi:10.1039/c2cy20483e
156. Liu, Y., Fang, L., Lu, H., Li, Y., Hu, C., & Yu, H. (2012). *One-pot pyridine-assisted synthesis of visible-light-driven photocatalyst Ag/Ag₃PO₄*. Applied Catalysis B: Environmental, 115-116, 245–252. doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.038

157. Xu, H., Wang, C., Song, Y., Zhu, J., Xu, Y., Yan, J., Li, H. (2014). *CNT/Ag₃PO₄ composites with highly enhanced visible light photocatalytic activity and stability*. Chemical Engineering Journal, 241, 35–42. doi:10.1016/j.cej.2013.11.065
158. Bi, Y., Hu, H., Jiao, Z., Yu, H., Lu, G., & Ye, J. (2012). *Two-dimensional dendritic Ag₃PO₄ nanostructures and their photocatalytic properties*. Physical Chemistry Chemical Physics, 14(42), 14486. doi:10.1039/c2cp42822a
159. Liang, Q., Ma, W., Shi, Y., Li, Z., & Yang, X. (2012). *Hierarchical Ag₃PO₄ porous microcubes with enhanced photocatalytic properties synthesized with the assistance of trisodium citrate*. CrystEngComm, 14(8), 2966. doi:10.1039/c2ce06425a
160. Jiao, Z., Zhang, Y., Yu, H., Lu, G., Ye, J., & Bi, Y. (2013). *Concave trisoctahedral Ag₃PO₄ microcrystals with high-index facets and enhanced photocatalytic properties*. Chem. Commun., 49(6), 636–638. doi:10.1039/c2cc37324f
161. Liu, J.-K., Luo, C.-X., Wang, J.-D., Yang, X.-H., & Zhong, X.-H. (2012). *Controlled synthesis of silver phosphate crystals with high photocatalytic activity and bacteriostatic activity*. CrystEngComm, 14(24), 8714. doi:10.1039/c2ce25604e
162. Manassero, A., Satuf, M. L., & Alfano, O. M. (2016). *Photocatalytic degradation of an emerging pollutant by TiO₂-coated glass rings: a kinetic study*. Environmental Science and Pollution Research, 24(7), 6031–6039. doi:10.1007/s11356-016-6855-2
163. Chang, C.-J., Wei, Y.-H., & Kuo, W.-S. (2018). *Free-standing CuS–ZnS decorated carbon nanotube films as immobilized photocatalysts for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.229
164. Chang, C.-J., & Chao, P.-Y. (2018). *Efficient photocatalytic hydrogen production by doped ZnS grown on Ni foam as porous immobilized photocatalysts*. International Journal of Hydrogen Energy. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.07.012
165. Srikanth, B., Goutham, R., Badri Narayan, R., Ramprasath, A., Gopinath, K. P., & Sankaranarayanan, A. R. (2017). *Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment*. Journal of Environmental Management, 200, 60–78. doi:10.1016/j.jenvman.2017.05.063
166. Gunjekar, J. L., Jo, Y. K., Kim, I. Y., Lee, J. M., Patil, S. B., Pyun, J.-C., & Hwang, S.-J. (2016). *A chemical bath deposition route to facet-controlled Ag₃PO₄ thin films with improved visible light photocatalytic activity*. Journal of Solid State Chemistry, 240, 115–121. doi:10.1016/j.jssc.2016.05.028

167. Moriya, K., Igarashi, K., Watanabe, H., Hasegawa, H., Sasaki, T., & Yasuda, A. (2018). *Growth of YBa₂Cu₃O₇ superconductor thin films using ethanolamine-based solutions via simple spin coating*. Results in Physics. doi:10.1016/j.rinp.2018.09.020
168. Swami, S. K., Kumar, A., & Dutta, V. (2013). *Deposition of Kesterite Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Thin Films by Spin Coating Technique for Solar Cell Application*. Energy Procedia, 33, 198–202. doi:10.1016/j.egypro.2013.05.058
169. Bi, Y., Ouyang, S., Umezawa, N., Cao, J., & Ye, J. (2011). *Facet Effect of Single-Crystalline Ag₃PO₄ Sub-microcrystals on Photocatalytic Properties*. Journal of the American Chemical Society, 133(17), 6490–6492. doi:10.1021/ja2002132
170. Yan, T., Guan, W., Xiao, Y., Tian, J., Qiao, Z., Zhai, H., You, J. (2017). *Effect of thermal annealing on the microstructures and photocatalytic performance of silver orthophosphate: The synergistic mechanism of Ag vacancies and metallic Ag*. Applied Surface Science, 391, 592–600. doi:10.1016/j.apsusc.2016.03.095
171. Cullity, B. D., & Weymouth, J. W. (1957). Elements of X-Ray Diffraction. American Journal of Physics, 25(6), 394–395. doi:10.1119/1.1934486
172. Amutha, C., Dhanalakshmi, A., Lawrence, B., Kulathuraan, K., Ramadas, V., & Natarajan, B. (2014). *Influence of Concentration on Structural and Optical Characteristics of Nanocrystalline ZnO Thin Films Synthesized by Sol-Gel Dip Coating Method*, Prog. Nanotechnol. Nanomater. 3, 13–18.
173. Innocenzi, P. (2020). *Understanding sol–gel transition through a picture. A short tutorial*. Journal of Sol-Gel Science and Technology. doi:10.1007/s10971-020-05243-w
174. Botelho, G., Sczancoski, J. C., Andres, J., Gracia, L., & Longo, E. (2015). Experimental and Theoretical Study on the Structure, Optical Properties, and Growth of Metallic Silver Nanostructures in Ag₃PO₄. The Journal of Physical Chemistry C, 119(11), 6293–6306. doi:10.1021/jp512111v

Annexe

RESEARCH PAPER

Size Control of Ag_3PO_4 Nanoparticles Using Monoethanolamine and Oleylamine Chelating Agents

Hind El Masaoudi ¹, Ismail Benabdallah ¹, Boujemaa Jaber ², Abdelaziz Laghizil ³, Mohammed Benatissa ^{1*}

¹ Laboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences (LaMCSci), Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, BP.1014, 10000 Rabat, Morocco

² Materials Science Facility, UATRS Division, National Center for Scientific Research (CNRST), 10000 Rabat, Morocco

³ Laboratory of Applied Chemistry of Materials, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, BP.1014, 10000 Rabat, Morocco

ARTICLE INFO

Article History:

Received 08 October 2019

Accepted 11 February 2020

Published 01 April 2020

Keywords:

Ag_3PO_4

Monoethanolamine

Nanoparticles

Oleylamine

Size-control

ABSTRACT

In the present investigation, a systematic study on the dependence of chelating agents on the size control of silver phosphate Ag_3PO_4 powders is presented. The effect of two different capping-ligands (monoethanolamine (MEA) and oleylamine (OLA) as amino-additives) is studied using sol-gel route. Structural and morphological characterization techniques were used to quantify the particles size and molecular bonding. Results show that oleylamine as a chelating agent is more efficient in controlling the size of the as-synthesized nanoparticles, especially in low concentration of Ag^+ precursor related to its long alkyl-chain preventing nuclei assemblage. This argument is confirmed by energy interaction calculation between Ag^+ cations and oleylamine molecules using Molecular Dynamics Simulations. Finally, this investigation clearly demonstrates that the ratio between amino-additives (MEA and OLA) and Ag^+ is the key-parameter that controls the crystalline growth of Ag_3PO_4 particles thus leading to nanometric size.

How to cite this article

El Masaoudi H, Benabdallah I, Jaber B, Laghizil A, Benatissa M. Size Control of Ag_3PO_4 Nanoparticles Using Monoethanolamine and Oleylamine Chelating Agents. J Nanostruct, 2020; 10(2):362-374. DOI: 10.22052/JNS.2020.02.015

INTRODUCTION

Nowadays, population growth and human development as well as industrial activities have led to increasing pressure on water supplies. In front of this growing shortage of water, the treatment of wastewater for reuse represents an encouraging alternative. Therefore, some studies are focused on advanced oxidation processes (AOPs) for the degradation of organic pollutants resistant to the conventional methods [1]. Among them, the photocatalytic process is a viable technology for the wastewater treatments, because it is efficient, simple and inexpensive

[2]. Currently, many semiconductor-based photocatalysts have been investigated to meet the requirements of the pollution remediation. However, the photocatalytic activity of these semiconductors such as ZnO [3-4] and TiO_2 [5-6] is limited to the use of UV light of wavelengths under 400 nm, which corresponds to only 4% of the solar spectrum, and 46% of the visible sunlight between 400 and 800 nm is then not exploited. Therefore, the search for photocatalysts directly acting under visible-light irradiation is needed. Recently, Yi et al. [7-8] have reported that silver orthophosphate, Ag_3PO_4 , has shown an excellent photo-oxidative

* Corresponding Author Email: benatissa@fsc.ac.ma



Enhanced visible light photocatalytic activity of Cu²⁺-doped Ag₃PO₄ nanoparticles

Hind El Masaoudi ^a, Ismail Benabdallah ^a, Boujemâa Jaber ^b, Mohammed Benaissa ^{a,*}

^a LaMCSA, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, BP. 1014, 10000 Rabat, Morocco

^b Materials Science Facility, UATRS Division, CNRST, 10000 Rabat, Morocco

ARTICLE INFO

Keywords:

Cu-Ag₃PO₄
Nanoparticles
Photocatalysis
Visible light
Rhodamine-B

ABSTRACT

In the present investigation, the optical bandgap of Ag₃PO₄ nanoparticles is reduced using Cu-doping for an enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine-B under visible light. Different Cu (wt%) contents are prepared via a modified sol-gel method. On one hand, structural characterization shows that the as-synthesized Cu-Ag₃PO₄ nanoparticles crystallize in the known cubic phase in which Ag atoms are substituted with those of Cu. On the other hand, optical properties characterization, supported with density functional theory calculations, indicates that the bandgap energy is narrowed to around 1 eV. The valence band maximum of Ag₃PO₄, mainly formed by Ag-4d and O-2p orbitals, is now replaced with those of Cu-4d states. In addition, Cu-4d states insertion has converted the previous indirect bandgap (M → Γ) to a direct one (Γ → Γ), which is very promising for solar irradiation applications. These findings had a significant impact on the photocatalytic degradation of Cu-doped Ag₃PO₄ nanoparticles on the Rhodamine-B dye, that showed its best at Cu (0.5 wt%) by increasing the production of hydroxyl and superoxide radicals.

1. Introduction

Wastewaters from industries, such as pesticides, pharmaceuticals and dyes, contain organic pollutants and pathogenic microorganisms which have attracted extensive attention due to their potential toxic effects [1–3]. To solve this huge environmental issue, research activities are focused on advanced oxidation processes (AOPs), such as photocatalysis, for the degradation of those organic pollutants to meet the requirements of water purification and pollutants elimination. In the photocatalysis process, semiconductors are playing a major role due to their photocatalytic degrading effect of organic pollutants using light irradiation. In the visible range in particular, Ag₃PO₄ has proven to be very promising [4] due to its indirect bandgap, of about 2.4 eV, that can be activated by visible solar-light irradiation (that accounts for 43% of solar irradiation) [5,6]. In order to explore such a wide visible solar spectrum, and extend the Ag₃PO₄ photocatalyst absorption range, it is necessary to narrow its bandgap energy value. Among the currently efficient strategies for achieving such a goal, doping with a metallic element (copper, Cu, in particular) has been used to reduce the bandgap in many photocatalysts such as; TiO₂ [7], MnO₂ [8], NiO [9] and ZnO [10]. In fact, the Cu efficiency is mainly due to its filled electronic

configuration that helps relocate photo-generated electrons and enhance the separation of photo-generated electron-hole pairs, thus greatly enhancing the photocatalytic activity [11]. In the specific case of Ag₃PO₄, Cu has also been used to degrade the organic colorant Rhodamine-B (RhB) [12]. Nevertheless, the observed photocatalytic activity needs to be enhanced for a better efficiency, a point that we performed using nano-sized Cu doped Ag₃PO₄ particles through a new synthesis protocol. Indeed, Ag₃PO₄ nanoparticles [13] provide high specific surface areas, which is expected to enhance the photocatalytic activity.

In the present investigation, Cu-doped Ag₃PO₄ nanoparticles are prepared by a modified sol-gel method using monoethanolamine (MEA) as complexing agent, which aims to complex the Ag⁺ ion inhibiting therefore the growth of Ag-based nucleons. To test the photocatalytic efficiency of the as-synthesized Cu-doped Ag₃PO₄ under visible light, degradation of RhB colorant has been monitored under a low-power white LED lamp. It has been found that Cu doping could inhibit the recombination of photo-generated charge carriers and increase surface hydroxyl groups, which contribute to the observed enhanced photocatalytic degradation activity.

* Corresponding author.

E-mail addresses: m.benaissa@umr.ac.ma, benaissa@fir.ac.ma (M. Benaissa).

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111133>

Received 14 September 2020; Received in revised form 11 November 2020; Accepted 25 January 2021

Available online 3 February 2021

0301-0104/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation du phosphate d'argent sous forme de poudre et de couches minces. Il s'agit d'étudier l'impact des différents paramètres de synthèse tels que: la concentration d'AgNO₃, nature du précurseur PO₄³⁻, agents réducteurs, co-solvants, la nature du complexant ainsi que leur rapport molaire [Complexant/Ag] et le dopage (Cu²⁺ et Zn²⁺) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques.

L'étude des paramètres de synthèse montrent clairement qu'une concentration 0.003M d'AgNO₃, le précurseur Na₂HPO₄, un ratio molaire MEA:Ag de 5 :10 et un ratio molaire OLA : Ag de 2 :1 sont les conditions optimales pour élaborer des particules d'Ag₃PO₄ de tailles réduites. D'autre part, une étude théorique réalisée a permis de déterminer le dopant convenable avant d'aborder l'étude expérimentale. Les résultats DFT réalisée sur l'Ag₃PO₄ dopé aux cations (Cu²⁺, Li⁺, Ni²⁺, V⁵⁺), ont montré que le dopant Cu²⁺ semble très prometteur pour la réduction de l'énergie de gap.

L'étude de la dégradation photo-catalytique de la rhodamine B en utilisant l'Ag₃PO₄ pur et dopé Cu comme des catalyseurs, a révélé une meilleure l'activité photo-catalytique de la poudre 0.5% Cu-Ag₃PO₄. En plus, la stabilité photo-catalytiques d'Ag₃PO₄, Cu-Ag₃PO₄ et Zn-Ag₃PO₄ synthétisés ont été déterminées. Les résultats des tests de stabilité montrent que le catalyseur Zn-Ag₃PO₄ présentent une meilleure stabilité et activité photo-catalytique en comparaison avec Ag₃PO₄, Cu-Ag₃PO₄. Concernant la préparation de couches photo-catalytiques à base d'Ag₃PO₄, nous avons conclu que la technique du dépôt SILAR apparait la meilleure méthode de dépôt des couches minces d'Ag₃PO₄.

Mots-clés : Ag₃PO₄, sol-gel, SILAR, poudre, couches minces, dopage, photo-catalyse, DFT.

Abstract

This thesis focuses on the sol-gel synthesis and characterization of silver phosphate in powder and thin-film form. This involves studying the impact of the various synthesis parameters such as the concentration of AgNO₃, nature of the PO₄³⁻ precursor, reducing agents, co-solvents, the nature of the complexing agent as well as their molar ratio [Complexing agent /Ag], and doping (Cu²⁺ and Zn²⁺) on structural, morphological, optical and photocatalytic properties, through various characterization techniques.

The study of the synthesis parameters clearly shows that a 0.003M concentration of AgNO₃, the precursor Na₂HPO₄, the MEA: Ag molar ratio of 5: 10 and the OLA: Ag molar ratio of 2: 1 are the optimal conditions for developing particles of Ag₃PO₄ of reduced sizes. On the other hand, a theoretical study carried out made it possible to determine the suitable dopant before entering into the experimental study. The results of the numerical simulation carried out on Ag₃PO₄ doped with cations (Cu²⁺, Li⁺, Ni²⁺, V⁵⁺) showed that the dopant Cu²⁺ seems very promising for the reduction of the gap energy, due to the benefit from the visible spectral range.

The study of the photocatalytic degradation of rhodamine B using pure and Cu-doped Ag₃PO₄ (in the form of powders and thin films) as catalysts, revealed a better photocatalytic activity of the powder 0.5 % Cu-Ag₃PO₄. In addition, the photocatalytic stability of the synthesized Ag₃PO₄, Cu- Ag₃PO₄ and Zn- Ag₃PO₄ was determined. The results of the stability tests show that the Zn-Ag₃PO₄ catalyst exhibits better stability and photocatalytic activity during the three cycles, in comparison with Ag₃PO₄, Cu- Ag₃PO₄. Regarding the preparation of supported photo-catalytic layers based on Ag₃PO₄, we investigated the possibility of developing Ag₃PO₄ in the form of thin films, using several techniques: Spin-coating, CBD and SILAR. We concluded that the SILAR deposition technique appears to be the best method of deposition of Ag₃PO₄ thin layers.

Keywords: Ag₃PO₄, sol-gel, SILAR, Powder, thin films, dopage, photo-catalysis, DFT.