



## Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique du système $ZnMO_4$ ( $M = Mo^{6+}, W^{6+}$ ) (Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $ZnMO_4$ system ( $M = Mo^{6+}, W^{6+}$ ))

H. Ait ahsaine<sup>1\*</sup>, A. Taoufyq<sup>1,2</sup>, M. Ezahri<sup>1</sup>, A. Benlhachemi<sup>1</sup>, B. Bakiz<sup>1</sup>, S. Villain<sup>2</sup>, M. Arab<sup>2</sup>, F. Guinneton<sup>2</sup>, J- R.Gavarri<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Matériaux et Environnement LME, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, BP 8106, Cité Dakhla, Agadir, Maroc

<sup>2</sup>Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, IM2NP, UMR CNRS 6242, Université du Sud Toulon-Var, BP 20132, 83957, La Garde Cedex, France

Received 10 September, Revised 10 October 2014, Accepted 19 October 2014

\*Corresponding Author. E-mail: [a.hassan@uiz.ac.ma](mailto:a.hassan@uiz.ac.ma) ; Tel: (+212676363621)

### Résumé

Le tungstate et le molybdate de zinc ont été synthétisés par la méthode co-précipitation conventionnelle. Ces matériaux ainsi élaborés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle ATG/ATD et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'application de ces échantillons pour la dégradation de la Rhodamine B a montré une efficacité photocatalytique moyenne : 43% pour le  $ZnWO_4$  et 30% pour le  $ZnMoO_4$ .

### Abstract

Both zinc tungstate and zinc molybdate were synthesized by the conventional co-precipitation method. The as-prepared materials were then characterized by X-Ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential thermal analyses TGA/DTA and the scanning electron microscopy (SEM). The visible photocatalytic activities of the samples were evaluated by photodegradation of rhodamine B ; the zinc tungstate reached an average efficiency of 43% and 30% for zinc molybdate. Additionally many parameters were discussed.

*Mots clés:* Co-précipitation, Analyse microstructurale, ATD/ATG, Photo-dégradation, Rhodamine B

### Introduction

Les tungstates et les molybdates de Zinc  $ZnMO_4$  ( $M = W, Mo$ ) ont une majeure importance technologique grâce aux propriétés qu'ils possèdent (photoluminescents, magnétiques, catalytiques, stabilité chimique, applications micro-ondes ...) [1-4].

Le molybdate de zinc  $ZnMoO_4$  (ZMO) possède deux structures : la phase  $\alpha$  cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace  $P\bar{1}$  et la phase  $\beta$  qui a une structure monoclinique type wolframite de groupe d'espace P2/c [5-7]. Le tungstate de zinc  $ZnWO_4$  (ZWO) présente aussi une structure de type wolframite. Sa maille cristalline est monoclinique de groupe d'espace P2/c [8]. Dans cette structure chaque atome de W/Mo et de zinc est entouré par six atomes d'oxygène (O) dans un arrangement octaédrique pour former  $(W/Mo)O_6$  et  $ZnO_6$  [9]. Dans les études ultérieures,  $ZnWO_4$  a été synthétisé par différentes techniques à savoir la méthode de Czochralski, l'hydrothermale, la synthèse solide-solide et la méthode de polymérisation complexe [10-12]. Le molybdate de zinc quant à lui, il a été élaboré par la méthode hydrothermale [13-14-15], la méthode solide-solide [16-17], la co-précipitation [18] et la technique des citrates complexes [19].

Les recherches actuelles s'intéressent à développer les propriétés de ces matériaux et les méthodes de leur élaboration. Parmi ces matériaux, on s'intéresse à l'étude des tungstates de zinc  $ZnWO_4$  et molybdate de zinc  $ZnMoO_4$ .

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Synthèse

Le tungstate et le molybdate de zinc ont été synthétisés via la co-précipitation conventionnelle à partir des nitrates de zinc hexahydratés  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Fluka, 99,9%), le tungstate de sodium  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  et le molybdate de sodium  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  (Sigma-Aldrich, 99,5%). Ce procédé consiste à dissoudre une quantité de nitrates de zinc dans l'eau distillée (250 ml) puis on ajoute par des petites quantités le tungstate ou molybdate de sodium hydraté en maintenant l'agitation. Un précipité blanc se forme. Ce précipité est lavé avec de l'eau distillée et l'éthanol puis séché pendant une nuit à l'étuve et enfin calciné à 500°C et 600°C.

### 2.2. Techniques de caractérisation

**Diffraction des rayons X :** L'appareil utilisé est un diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN muni d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 45 kV et générant des radiations de longueur d'onde  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 0,15406$  nm. L'échantillon est sous forme de poudre sur un support plan. Le faisceau incident irradie la surface plane de l'échantillon selon l'angle  $\theta$ . Le détecteur est muni d'un filtre Nickel permettant d'éliminer les radiations  $K_{\beta}$  du Cuivre. Des fentes d'antidiffusion permettent d'éliminer les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode continu dans un domaine angulaire en  $2\theta$  variant de 5° à 80° avec un pas de 0,0130°.

**Microscopie électronique à balayage :** Le microscope électronique à balayage (MEB) est capable de produire des images de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. En effet, à partir d'un bombardement d'électrons sur l'échantillon, on peut obtenir des images numériques de la morphologie des matériaux. L'appareil utilisé est un SUPRA 40 VP COLONNE GEMINI ZEISS, couplé à un analyseur de type Oxford instruments X-MAX 20mm<sup>2</sup> et d'un détecteur EDXS (Energy X-Rays Spectroscopy) qui permet de déterminer la composition élémentaire quantitative local d'un échantillon avec une résolution maximale de 200 nm sous tension allant de 10 à 25 kV.

**ATD/ATG :** La méthode ATD consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps et/ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée. L'ATD est généralement couplée à une analyse thermogravimétrique ATG qui permet de mesurer la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température de traitement thermique. L'appareil utilisé est le DTG-60 type SHIMADZU.

## 3. Résultats et discussions

### 3.1. La diffraction des rayons X

L'identification des phases présentes s'effectue en comparant les diagrammes expérimentaux obtenus aux données de références du fichier JCPDS [20] (Joint Committee For Powder Diffraction Standards). Les diagrammes expérimentaux sont affinés avec le logiciel X'PERT HighScore qui permet de déterminer les positions angulaires et les largeurs à mi-hauteur.

La caractérisation selon la diffraction des Rayons X nous a donné les types des phases préparés. A partir du dépouillement des diagrammes DRX, nous avons élaboré la phase triclinique  $\alpha$ - $ZnMoO_4$  et la phase monoclinique  $ZnWO_4$ . La comparaison avec les fichiers JCPDS montre que les raies de diffraction de ces différents échantillons sont respectivement celles caractéristiques des phases  $ZnMoO_4$ ,  $ZnWO_4$  conformément à la base JCPDS 35-0765 et 88-0251.

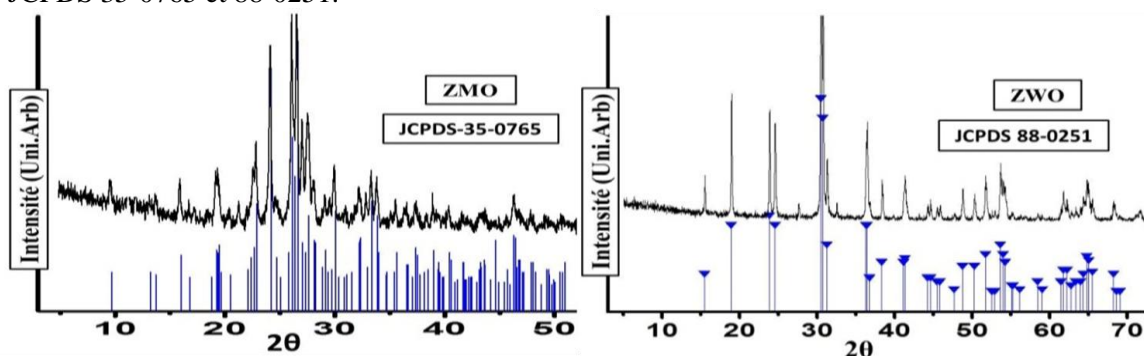


Figure 1 : Spectre DRX de Molybdate de Zinc élaboré. Figure 2 : Spectre DRX de Tungstate de Zinc.

### 3.2. L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle ATG/ATD

Les échantillons ont été analysés sous air dans un creuset en alumine selon la procédure suivante :

- ✓ Montée en température de 25°C jusqu'à 600°C pour le ZnWO<sub>4</sub> et à 1000°C pour le ZnMoO<sub>4</sub> avec une vitesse de 10°C/min.
- ✓ Une mesure à "blanc" est effectuée dans les mêmes conditions et les résultats sont corrigés.

Le thermogramme (figure 3) montre que la décomposition du précurseur de ZnWO<sub>4</sub> se fait en une seule étape, avec une perte de masse de 15% de la masse initiale dans le domaine de 25°C à 390°C, qui peut être attribuée à la déshydratation totale (eau de surface et eau de structure). Un phénomène endothermique est associé à cette perte selon la réaction:



Le taux d'hydratation calculé est x=3. Le pic exothermique observé à 355°C correspond à la cristallisation de ZnWO<sub>4</sub>.

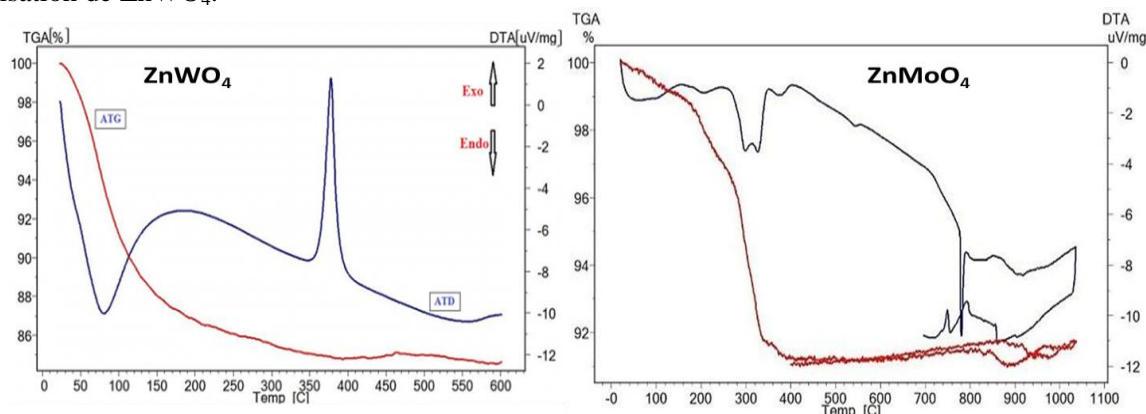


Figure 3: Thermogrammes ATG/ATD des précurseurs de ZnWO<sub>4</sub> et de ZnMoO<sub>4</sub>.

La décomposition du précurseur du molybdate de zinc s'effectue en plusieurs étapes (pics endothermiques). La perte de masse totale est de 9% ; cette dernière est attribuée à la déshydratation et à la décomposition de NaNO<sub>3</sub> formé lors de la synthèse. Le pic endothermique à 790°C correspond à la fusion du matériau ZnMoO<sub>4</sub>.

### 3.3. Microscopie électronique à balayage

Nous avons obtenu la phase pure de ces composés en les calcinant à 500°C. La poudre du ZnMoO<sub>4</sub> (Figure 4a) est constituée d'un amas de petits grains de taille uniforme et de même morphologie, par contre la poudre du ZnWO<sub>4</sub> (Figure 4b) est constituée de gros grains de forme sphérique. L'analyse élémentaire EDS a donné des compositions conformant à la composition nominale. Le tableau 1 présente les compositions des éléments chimiques par analyse EDS.

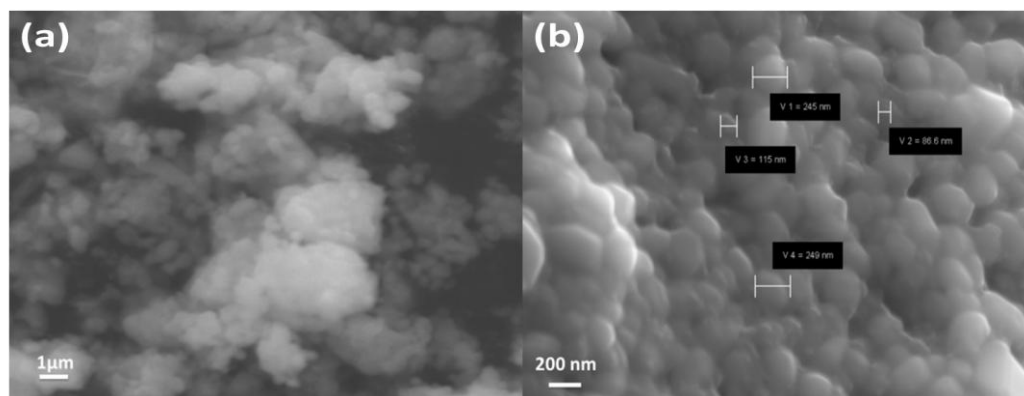


Figure 4: Morphologie des échantillons élaborés : a) ZnMoO<sub>4</sub> à 500°C et b) ZnWO<sub>4</sub> à 500°C

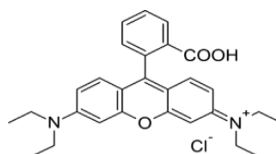
Les observations par MEB ont été faites en mode électron secondaire (SE) avec une détermination de la composition élémentaire chimique des différents échantillons élaborés (tableau 1).

**Tableau 1:** Composition du molybdate de Zinc  $ZnMoO_4$  (500°C) et du tungstate de Zinc  $ZnWO_4$  (500°C)

$ZnMoO_4$			$ZnWO_4$		
Élément	% m	% ato	Élément	% m	% ato
Zn	42,64	52,17	Zn	28,87	53,30
Mo	57,36	47,83	W	71,13	46,70
Total:	100,00	100,00	Total:	100,00	100,00

#### 4. Phodégradation de la Rhodamine B

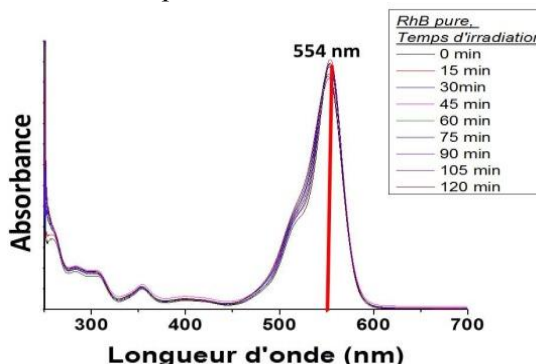
Dans une fiole, on met 1000 ml d'une solution contenant la RhB (Figure 5) (10<sup>-5</sup> mol/L) et 500 mg du photocatalyseur. Afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption désorption du polluant sur la surface du photocatalyseur, la solution a été laissée dans l'obscurité pendant 1 h. Par la suite, nous allumons la source de la lumière.



**Figure 5:** La molécule de la Rhodamine B

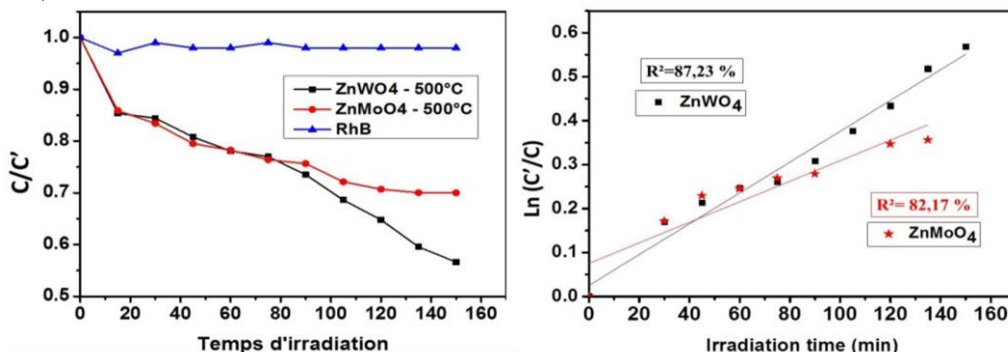
Au cours de la manipulation, on fait des prélèvements de 6 ml suivi d'une filtration. La photodégradation de la Rhodamine B, en présence ou en absence du photocatalyseur synthétisé, a été déterminée en suivant l'évolution, en fonction du temps, de la bande d'absorption caractéristique de la RhB, dont le maximum est localisé à  $\lambda = 554$  nm.

En absence du catalyseur (ZWO ou ZMO), la Rhodamine B reste invariante sous irradiation (Figure 6) ce qui montre que l'irradiation n'a aucun effet sur le polluant.



**Figure 6:** Evolution de la Rhodamine B sous irradiation en absence du catalyseur

Les variations d'intensités, de longueur d'onde et de forme du pic de la rhodamine B signifient que la molécule subit des modifications moléculaires progressives en présence du photocatalyseur sous irradiation visible (Figure 7).



**Figure 7,** Evolution de la concentration de la rhodamine B sous irradiation en présence des photocatalyseurs L'efficacité photocatalytique a été calculée par la relation suivante :

$$E(\%) = 100 \times \frac{C' - C}{C'}$$

Avec C' et C sont la concentration initiale, et la concentration prélevée après irradiation.

Le ZnWO<sub>4</sub> présente une efficacité de 43%, le molybdate de zinc quant à lui présente 30%. Cette efficacité insuffisante est due à la source de rayonnement qui émet de faibles irradiations dans le domaine visible (~80W). Vu que les photocatalyseurs ont de larges énergies de gap 3~4eV, la lampe employée dans le système de photodégradation n'est pas suffisante pour exciter les électrons de la bande de conduction vers la bande de valence.

La figure 7 montre que le processus de la photodégradation suit le modèle linéaire du premier ordre, et que la constante k de dégradation est meilleure lorsqu'on utilise le tungstate de zinc.

## Conclusion

Nous avons synthétisé les photocatalyseurs ZnWO<sub>4</sub> et ZnMoO<sub>4</sub> par une méthode simple et efficace, c'est la co-précipitation conventionnelle. Par le biais de la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse locale EDS, nous avons confirmé l'obtention de la bonne phase. Ces échantillons présentent une faible dégradation de la Rhodamine B en solution aqueuse sous irradiation visible cela peut être expliqué par la faible puissance de la lampe utilisée. Cette dernière n'émet pas des rayonnements suffisamment élevés pour créer les paires électrons-trous.

## Remerciements

Ce travail a été financé dans le cadre du projet de collaboration CNRS-CNRST.

## Références

1. Spassky D., Vasilev A., Kamenskikh I., Kolobanov V., Mikhailin V., Savon A., Ivleva L., Voronina I., Berezovskaya L., *Phys. Status Solidi A*, 206 (2009) 1579
2. Mikhailik V.B., Kraus H., Wahl D., Ehrenberg H., Mykhaylyk M.S., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 562 (2006) 513
3. Guo J., Zhou D., Wang H., Yao H., *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 5863
4. Chen C.C., Jiang Y.R., Chang K.H., *Adv. Mater. Res.*, 557 (2012) 761
5. Reichelt W., Weber T., Söhnel T., Däbritz S., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626 (2000) 2020
6. Söhnel T., Reichelt W., Oppermann H., Mattauch H.J., Simon A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 622 (1996) 1274
7. Pavani K., Ramanan A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005 (2005) 3080
8. Schofield P.F., Knight K.S., Cressey G., *J. Mater. Sci.*, 31 (1996) 2873
9. Trots D. M., Senyshyn A., Vasylechko A., Niewa R., Vad T., Mikhailik V. B., Kraus H., *J. Phys. Condens. Matter*, 21, (2009).
10. Brice J.C., Whiffin P.A.C., *J. Appl. Phys.* 18 (1967) 581.
11. Fu H., Pan C., Zhang L., Zhu Y., *Materials Research Bulletin*, 42 (2007) 696-706
12. Phani A.R., Passacantando M., Lozzi L., Santucci S., *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4879.
13. Jia R.P., Zhang Y.Q., *J. Nanopart. Res.*, 12 (2010) 2717
14. Tian G., Chen Y., Zhou W., Pan K., Dong Y., Tian C., Fu. H., *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 887
15. Hashim M., Hu C., Chen Y., Zhang C., Xi Y., Xu J., *Phys. Status Solidi A*, 208 (2011) 1937
16. Sotani N., Suzuki T., Nakamura K., Eda K., Hasegawa S., *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 703
17. Kruglyashov A.L., Skou E.M., *J. Solid State Ionics*, 28 (1988) 233
18. Sen A., Pramanik P., *J. Mater. Lett.*, 50 (2001) 287
19. Ryu J.H., Koo S.M., Yoon J.W., Lim C.S., Shim K.B., *J. Mater. Lett.*, 60 (2006) 1702
20. Powder Diffraction File PDF data base sets. *JCPDS, International Center for Diffraction Data*. Swathmore, P.A., U.S.A. (1994).

(2014) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>