



Influence du solvant sur l'activité photo-catalytique des nanoparticules de ZnO (Influence of solvent on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles)

R. Taourati^{1*}, M. Khaddor¹, J. Brigui²

¹Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux, Substances Naturelles et Environnement, Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdelmalek Essaâdi, Tanger, Maroc.

²Laboratoire des Matériaux et Valorisation des Ressources, Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdelmalek Essaâdi, Tanger, Maroc.

*Corresponding Author. E-mail: taourati.rabab@hotmail.fr

Abstract

This work aims to study the effectiveness of the photocatalytic process for treating contaminated waste water with organic pollutants and minerals. In our case, this technique is applied to a pigment called Alizarin which is likely to be found in waste water from the textile industry. Photodegradation is by using ZnO nanoparticles synthesized by the polyol method in the presence of two different solvents: ethylene glycol and 2-ethoxyethanol. This process allows us to control the size and morphology of nanoparticles. The efficiency of the photocatalyst was evaluated by studying the various parameters influencing the performance degradation: adsorption at dark and under UV, photolysis and the kinetics of degradation. ZnO Characterization was performed by XRD, FTIR, TEM and EDX. The ZnO prepared via polyol method using 2-ethoxyethanol as the solvent showed highest photocatalytic activity.

Keywords: Degradation, Photocatalysis, Synthesis, ZnO, Nanoparticle

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier l'efficacité du procédé photo-catalytique pour traiter des eaux usées contaminées par des polluants organiques et minéraux. Pour notre étude, cette technique est appliquée sur le colorant alizarine qui se trouve dans les rejets aqueux de l'industrie textile. La photo-dégradation se fait par l'utilisation des nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode polyol en présence de deux solvants différents: l'éthylène glycol et 2-éthoxyéthanol. Cette méthode de synthèse nous permet de contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules. L'efficacité de ce photo-catalyseur a été évaluée par l'étude des différents paramètres influençant sur le rendement de la dégradation: l'adsorption à l'obscurité et sous UV, la photolyse et la cinétique de dégradation. La caractérisation de ZnO a été effectuée par DRX, IRTF, MET et EDX. ZnO préparé par la méthode polyol en utilisant 2-éthoxyéthanol en tant que solvant a montré une grande activité photo-catalytique.

Mots clés: Dégradation, Photo-catalyse, Synthèse, ZnO, Nanoparticule.

1. Introduction

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur qui a été étudié et utilisé fréquemment pendant ces dernières années [1-5], en raison de ses propriétés attractives : sa structure cristallographique de type hexagonale compacte stable, sa large bande gap (3.2 eV), sa grande énergie de liaison d'excitation (60MeV), ainsi sa surface BET (50 m².g⁻¹) [6-8]. Grâce à son énergie de bande, l'oxyde de zinc est devenu une alternative approprié au TiO₂ [9]. ZnO est un matériau qui ne produit pas des sous-produits toxiques [10]. ZnO a connu beaucoup d'attention dans le domaine de la recherche scientifique grâce à sa faible toxicité, de sa haute stabilité chimique et thermique. ZnO est un

photo-catalyseur très utilisé pour la photo-dégradation des polluants organiques [11-12], soit sous l'irradiation UV [13], ou sous la lumière solaire [14]. Avec ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc offre des nombreuses possibilités d'applications. Il occupe une place importante dans l'industrie, ZnO pouvant être utilisé comme détecteur de pression, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans la fabrication des varistances. Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir des capteurs chimiques très sensibles dans les détecteurs de gaz [15-19].

Dans ce travail, nous avons préparé les nanoparticules de ZnO par le procédé polyol en utilisant deux solvants différents éthylène glycol (EG) et 2-ethoxyethanol (EE) [20]. Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie IR, microscopie électronique à transmission (MET) et spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX). L'activité photo-catalytiques a été évaluée pour la minéralisation d'un colorant anthraquinonique, appelé alizarine [21]. Ce colorant a été choisi à cause de sa grande utilisation dans l'industrie textile, sa toxicité et sa forte stabilité chimique.

2. Matériels et méthodes

2.1. Synthèse des photo-catalyseurs

Des échantillons de l'oxyde de zinc ont été préparés par le procédé polyol en présence de deux solvants différents : éthylène glycol et 2-ethoxyethanol. Les nanoparticules de ZnO ont été synthétisés à partir d'un précurseur de sel d'acétate de zinc di-hydraté dissous dans 30 ml d'éthylène glycol, en barbotant le gaz O₂ à faible débit, ce dernier est utilisé comme oxydant. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux à une température de 160°C pendant 4 heures. Après le refroidissement à température ambiante, la poudre d'oxyde de zinc est récupérée par centrifugation en lavant plusieurs fois avec l'eau distillée et séchée dans l'étuve pendant 24h à une température de 100°C. Le matériau obtenu est broyé puis calciné à 700°C sous pression atmosphérique pendant 4h. La même procédure a été refaite en utilisant le deuxième solvant 2-ethoxyethanol.

2.2. Caractérisation

Pour caractériser les échantillons, la diffraction des rayons X a été effectuée (DRX) avec un spectromètre Bruker de diffraction en utilisant la radiation Cu_{K α} à une longueur d'onde $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ dans un domaine angulaire en 2 θ allant de 15° à 80°. L'identification de la phase présente dans les deux échantillons synthétisés a été effectuée à l'aide du logiciel EVA (ICSD using POWD-12++, 2012). Des mesures ont été réalisées avec la microscopie électronique à transmission (MET) et spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX), afin de donner la morphologie et l'analyse élémentaire des échantillons. Une analyse se fait par spectroscopie IRTF sur une pastille de KBr en utilisant un spectromètre infrarouge JASCO FT/IR-450 dans l'intervalle de longueur d'onde 400-1800 cm⁻¹. Les mesures de photo-dégradation d'alizarine sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre d'adsorption UV-visible de type JASCO V-630 à double faisceaux avec des cuves en quartz, à une longueur d'onde de 520 nm.

2.3. Réacteurs photo-catalytiques

Les réactions photo-catalytiques sont réalisées dans un b cher en pyrex de 250ml, placé dans un bain thermostat à 25°C. L'irradiation est réalisée par une lampe de type UV (HPK 125), en position verticale placée à l'intérieur d'un tube de refroidissement en acier inoxydable, qui émet un rayonnement à une longueur d'onde de 254 nm. L'agitation se fait par un agitateur magnétique.

2.3. Photo-dégradation d'alizarine

Les solutions aqueuses sont préparées à une concentration de 0,4 mM, après on ajoute 0,1 g de ZnO. Le pH de la solution est ajusté à une valeur de 7, en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou bien de l'ammoniaque. Avant l'irradiation du milieu réactionnel par le rayonnement UV, la solution est mise sous agitation magnétique à l'obscurité pendant 30 minutes, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption de différentes espèces. Durant la photo-catalyse, on fait des prélèvements à des intervalles de temps croissants, environ 5ml

qu'ils devraient être centrifugés et filtrés pour éliminer les particules du catalyseur. Le filtrat obtenu est analysé par un spectrophotomètre d'absorption UV-visible.

3. Résultats et discussions

3.1. Propriétés Structurales

3.1.1. Diffraction des Rayons X

Le diagramme des Rayons X de deux échantillons de ZnO synthétisés par les deux solvants (EG et EE), (voir Figure1) montre que les deux composés sont cristallisés dans la phase hexagonale wurtzite (groupe d'espace P63mc) avec des paramètres de maille $a = b = 3,249 \text{ \AA}$ et $C = 5.206 \text{ \AA}$ (JCPDS 36-1451). L'élargissement des pics dans le diagramme de diffraction des rayons X indique clairement la présence des très petits nanocristaux dans les échantillons. Onze pics ont été apparus à $2\Theta = 31.77^\circ, 34.43^\circ, 36.26^\circ, 47.55^\circ, 56.61^\circ, 62.88^\circ, 66.39^\circ, 67.97^\circ, 69.11^\circ, 72.59^\circ$ et 76.98° , qui correspondent respectivement aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (202), ils sont en accord avec la phase de ZnO zincite. La taille de ZnO est déterminée par l'équation de Scherrer [22],

$D = 0.9 \lambda / (\beta \cos\Theta)$ où λ , β et Θ sont respectivement la longueur d'onde, la largeur à mi-hauteur de la raie et l'angle de diffraction de Bragg.

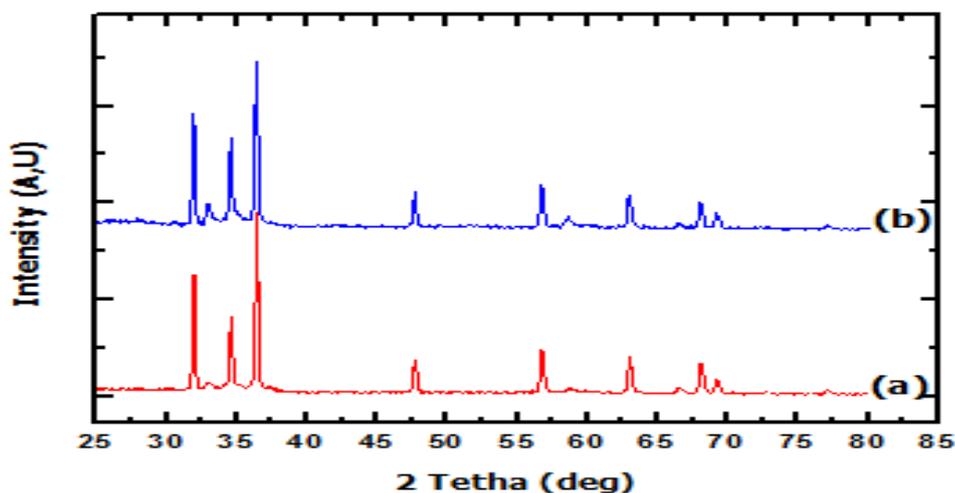


Figure 1: Spectre DRX de ZnO (EG) (a), ZnO (EE) (b)

Nous avons trouvé des valeurs comprises entre 15 et 40 nm pour ZnO synthétisés avec le solvant 2-éthoxyéthanol, et des valeurs allant de 30 à 55 nm pour ZnO synthétisés avec le solvant éthylène glycol. D'après les résultats obtenus, nous constatons que l'effet du solvant est important sur la taille des nanoparticules.

3.1.2. Spectroscopie Infrarouge

La figure 2 donne des spectres infrarouges de deux échantillons de l'oxyde de Zinc, La large bande à 670 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation de liaison Zn-O [23]. Deux bandes maximales ont été observées à 464 et 417 cm^{-1} ce qui caractérise la forme sphérique des nanoparticules de ZnO.

3.1.3. Spectroscopie EDX

La figure 3 présente des pics EDX des nanocristaux de ZnO. Pour les deux échantillons, Nous avons obtenu presque la même concentration atomique des éléments Zn et O qui est égale un peu près 58 % et 46%, ce qui montre la structure de ZnO. Le spectre a montré l'existence des pics correspondants aux Cu et C, Ces deux éléments proviennent de la grille de porte échantillon. Aucune impureté n'a été détectée, ce qui explique la pureté des échantillons synthétisés.

3.1.4. Microscopie électronique à transmission

La figure 4 montre les analyses par microscopie électronique à transmission de deux échantillons de ZnO. Nous constatons que les deux échantillons montrent des morphologies différentes de ZnO. Les nanoparticules de ZnO obtenu sont cristallisées et de forme sphérique, La taille moyenne des particules pour ZnO (EG) est de 60 nm alors que pour ZnO (EE) est de 30 nm ce qui est en accord avec les résultats de DRX.

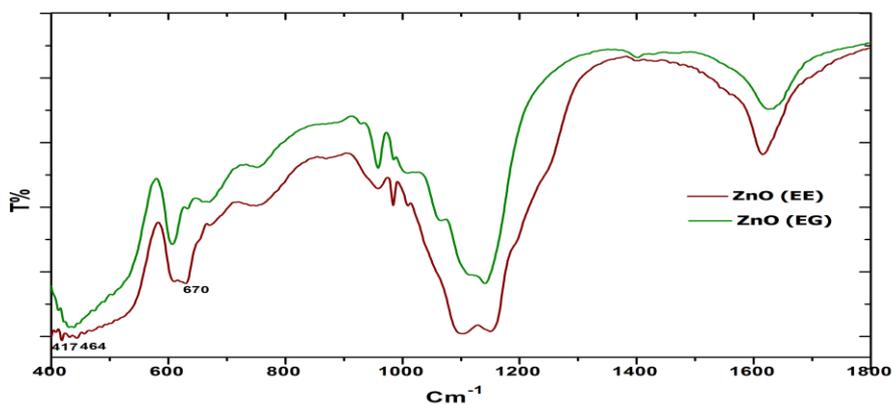


Figure 2: Spectre IR de ZnO

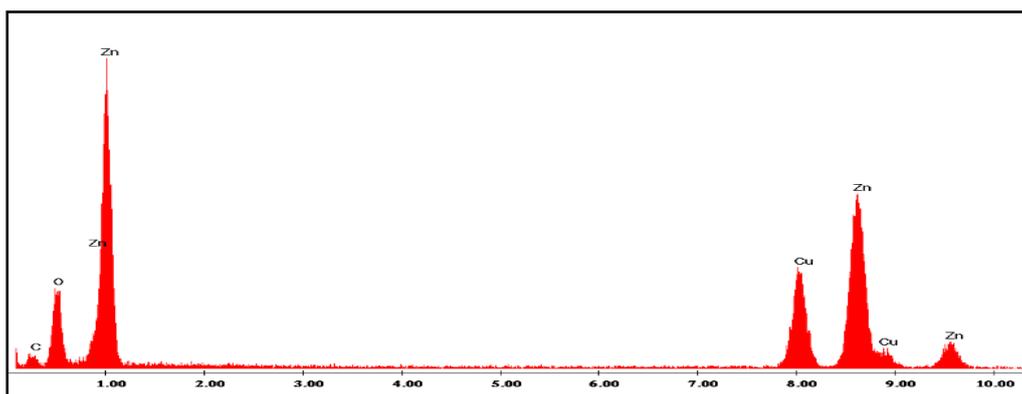


Figure 3: Spectre EDX de ZnO

3.2. Traitement photo-catalytique

Sur la figure 5, nous avons présenté la cinétique de dégradation, représentée par le taux de décoloration en fonction du temps. Nous constatons que la décoloration du colorant augmente linéairement en fonction du temps d'irradiation.

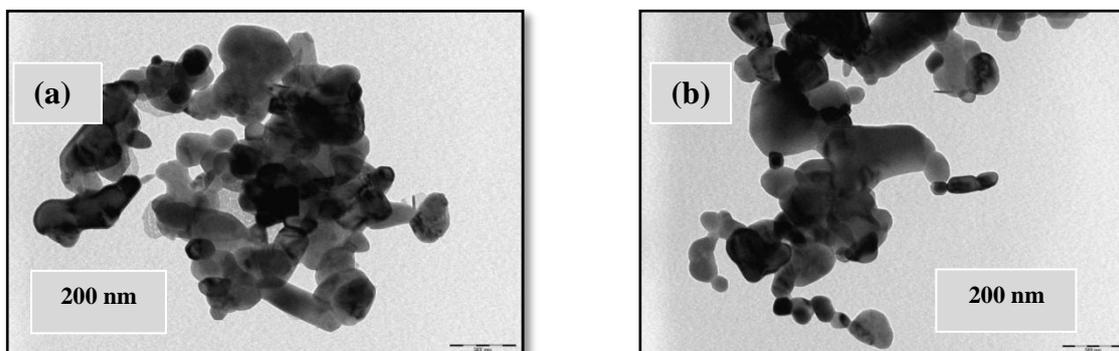


Figure 4 : Images MET de ZnO (EG) (a), ZnO (EE) (b)

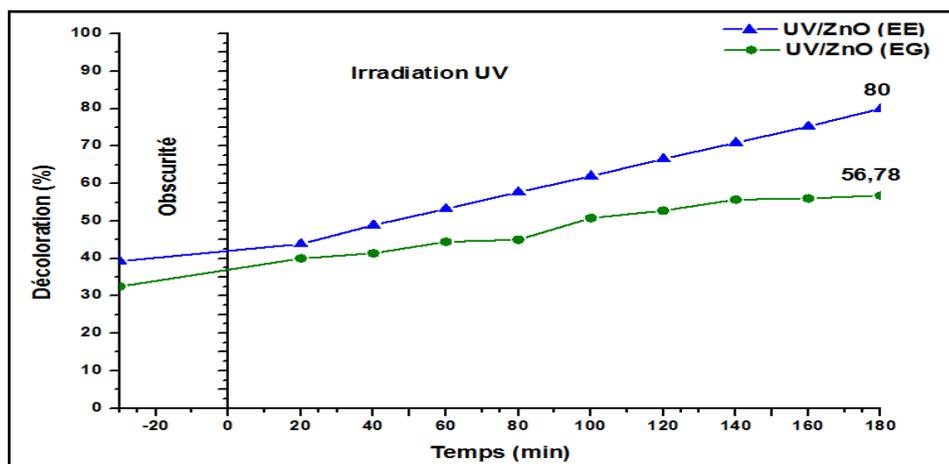


Figure 5 : Evolution de Taux de décoloration du colorant traité par UV/ZnO

L'abattement de la coloration atteint 50 % après 40 min d'irradiation pour ZnO (EE) et environ 41.37 % pour ZnO (EG). A la fin de 180 min d'irradiation, la photo-réaction en présence de ZnO (EE) décolore la solution presque 80%, alors qu'en présence de ZnO (EG) la décoloration ne dépasse pas 57 %. Cette différence peut être due à la taille des nanoparticules du ZnO (EE) qui est très petite par rapport à celle de ZnO (EG), et par conséquent l'augmentation de la surface spécifique, ce qui permet l'amélioration de la photo-dégradation du polluant organique [24].

3.3. Cinétique de décoloration

Dans la figure 6 nous avons déterminé la cinétique de décoloration à partir des valeurs des absorbances trouvées à 520 nm.

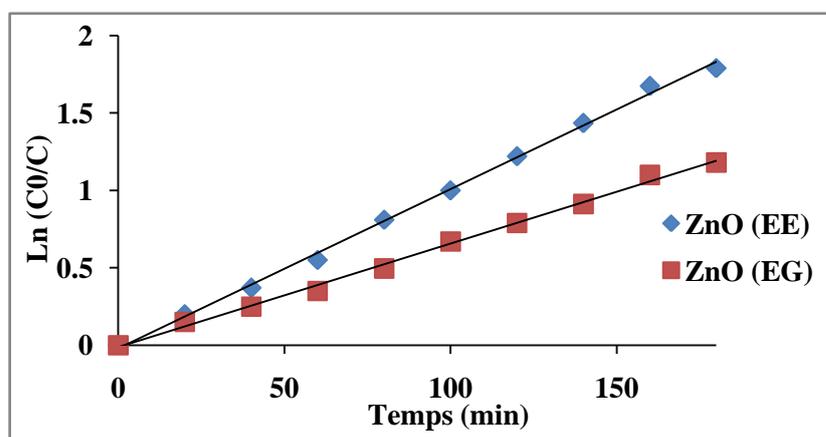


Figure 6 : Ln (C0/C) en fonction du temps d'irradiation

La détermination de la constante de vitesse K permet de donner un ordre de grandeur de vitesse en se basant sur l'équation suivante : $\ln(C_0/C) = Kt$, avec C_0 et C respectivement la concentration initiale et la concentration au temps t d'irradiation de l'Alizarine. Les courbes obtenues sont linéaires avec des coefficients de corrélation respectivement de 0,9978 pour ZnO (EE) et 0,9963 pour ZnO (EG). Ces droites montrent que la réaction de photo-dégradation mise en jeu dans ce travail suit une cinétique du pseudo premier ordre. Les constantes cinétiques de décoloration de la solution valent : $k = 0,0103 \text{ min}^{-1}$ pour ZnO (EE) et $k = 0,0067 \text{ min}^{-1}$ pour ZnO (EG). Enfin l'abattement de la coloration est plus rapide en présence de ZnO (EE).

Conclusion

La synthèse de ZnO en présence de deux solvants différents, éthylène glycol et 2-éthoxyéthanol, sans modifications des autres paramètres (T°C, Concentration, temps de barbotage, pH) montre que la morphologie de ZnO change d'un solvant à un autre. L'effet du solvant influence sur la taille du catalyseur ZnO d'où l'activité photo-catalytique change. La photo-dégradation est très importante pour ZnO (EE) qui peut atteindre 80% alors que pour ZnO (EG) la décoloration n'excède pas 57%.

Références

1. Shafaei A., Nikazar M., Arami M. *Desalination*. 252 (2010) 8-16
2. Ke L., Dolmanan S., Shen L., Pallathadk P., Zhang Z., Ying Lai D., Liu H., *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 94 (2010) 323-326.
3. Chen C. *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*. 264 (2007) 82-92.
4. Sobana, N., Swaminathan, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 91 (2007) 727-734.
5. Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Hamzavi R. *Journal of Hazardous Materials B*. 133 (2006) 226-232.
6. Akhavan, O. *Carbon*. 49 (2011) 11-18.
7. Bailleux, C. Thèse doctorat France. (2003).
8. Ozerov I., Bulgakov, A. V., Nelson, D., Castell, R., Sentis, M., Marine, W. *Nano. J. Phys. IV France*. 108 (2003) 37.
9. Sakthivela S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., *Sol. Energ. Mat. Sol. C*. 77 (2003) 65.
10. Hidaka H., Nohara, K., Oishi, K., Zhao, J., Serpone, N., Pelizzetti, E. *Chemosphere*. 29 (1994) 2619.
11. Hayat K., Gondal, M-A., Khaled, M-M., Ahmed, Sh., Shemsi, A-M. *Appl. Catal. A-Gen*. 393 (2011) 122.
12. Henley S-J., Ashfold, M-N-R., Cherns, D. *Surf. Coat. Technol.* 177 (2004) 271.
13. Yan H., Hou, J. *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1954.
14. Pardeshi S-K., Patil, A-B. *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 403.
15. Reynolds D-C., Look, D-C., Jogai, B., Morkoc, H., *Solid State Commun.* 101 (1997) 643.
16. Look D-C., *Mater. Sci. Eng. B*. 80 (2001) 383.
17. Muller J., Fresenius, S-W. J., *Anal. Chem.* 394 (1994) 380.
18. Hullavarad S-S., Hullavarad N-V., Karulkar P.C., Luykx A., Valdivia P. *Nanoscale Res. Lett.* 2 (2007) 161.
19. Jalal R., Goharshadi, E-K., Abareshia, M., Moosavi, M., Yousefi, A., Nancarrow, P., *Mater. Chem. Phys.* 121 (2010) 198.
20. Feldmann C., Jungk, H-O., *Angew. Chem. Int Ed.* 40 (2001) 359.
21. Sanyova J. thèse de doctorat, faculté du Bruxelles. (2000).
22. Klug H-P., Alexander, L-E. *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York. 1962.
23. Velmurgan R., Swaminathan, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95 (2011) 942-950.
24. Ben Ali L., Dakkach M., Khaddor M., Atlamsani A., Soussi El Begrani M., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2113-2121.

(2016) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>