

N° d'ordre : 20 /2010-H /CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene  
U.S.T.H.B.  
FACULTE DE CHIMIE



## Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme du **MAGISTER**

EN : CHIMIE

Spécialité : **Chimie Physique et Théorique**

Par : M<sup>me</sup> **AGAG née KEZZIM Amina**

Sujet

Etude d'un Nouveau Semi-conducteur  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Utilisé  
pour la Photoréduction des Métaux en Solution

Soutenu publiquement le 18/04/2010 devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> H. KERDJOUJ	Professeur à l'USTHB.	Président
M <sup>r</sup> M. TRARI	Professeur à l'USTHB	Directeur de Mémoire
M <sup>r</sup> M. AMARA	Maître de Conférences A à l'USTHB	Examinateur
M <sup>r</sup> A. BOUDINA	Maître de Conférences A à l'USTHB	Examinateur

# *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de **Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables (L.S.V.E.R)** de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B).*

*Je remercie Monsieur **A. BOUGUELIA**, Professeur à l'U.S.T.H.B, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.*

*Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur **M. TRARI**, Professeur à l' U.S.T.H.B. pour les conseils et l'aide qu'il ma apporté au cours de ce travail, qu'il soit assuré ici de mon entière gratitude pour tout ce qu'il a fait pour moi.*

*Je tiens à remercier Monsieur **H. KERDJOUJ**, Professeur à l'U.S.T.H.B. pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de présider ce jury.*

*Je remercie très sincèrement Monsieur **M. AMARA**, Maitre à L'U.S.T.H.B, et Monsieur **A. BOUDINA**, Maitre de conférences a l'U.S.T.H.B. d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse.*

*Nos vifs remerciements vont vers Monsieur **N. NASRALLAH**, Maître de conférences à l'USTHB, pour sa disponibilité à notre égard et pour sa générosité. Nous tenons aussi à le remercier d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie profondément Monsieur **Y. BESSEKHOUAD**, Maitre de conférences à l' E.N.V pour l'aide qui ma apporté, son assistance, son soutien et ses conseils tout au long de ce travail.*

*Je voudrais également remercier toute l'équipe de laboratoire, M<sup>me</sup> S.SAADI , M<sup>me</sup> Y. GABES, M<sup>er</sup> AIDER, et M<sup>r</sup> S. OMEIRI, M<sup>er</sup> G. REKHILA, M<sup>me</sup> F. MEZOURI, M<sup>elle</sup> R. BRAHIMI, M<sup>elle</sup> W. KETIR, M<sup>elle</sup> F.HAMDINI, M<sup>me</sup> N. KORICHE, M<sup>me</sup> N. HALAILI, M<sup>elle</sup> S. BOUMAZA, M<sup>er</sup> F.MEDJANE, M<sup>er</sup> M.KEBIR, M<sup>elle</sup> Z.CHERRAGUI, M<sup>me</sup> F.BOUAOUINA, M<sup>elle</sup> T.BEN IDIR, M<sup>me</sup> S.RAHOU, M<sup>me</sup> M.BOUGUEROUA, et tous ceux que j'oublie. Merci à tous pour les différents coups de main qu'ils m'ont apporté pour mener a bien ce travail.*

*Ma profonde reconnaissance est entièrement acquise aux membres de ma famille, ma mère mon père mes frères ma sœur ASSIA ainsi qu'a mon mari AREZKI, qui ont su à travers leurs sacrifices et leur soutien continu de m'apporter le courage nécessaire pour l'élaboration et l'achèvement de ce travail.*

**A. KEZZIM**

# SOMMAIRE

	<b>Page</b>
<b>Nomenclature générale</b>	
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I: PARTIE THEORIQUE</b>	
<b>I) Théorie des métaux</b>	
<b>I.1 Généralités sur les métaux</b>	<b>4</b>
<b>I.2 Toxicité des métaux lourds</b>	<b>4</b>
<b>I.3. Usages des métaux</b>	<b>4</b>
<b>I.4 L'origine de la pollution des eaux</b>	<b>5</b>
<b>I.5 Techniques des traitements des eaux polluées</b>	<b>6</b>
<b>I.6 Le nickel</b>	<b>8</b>
<b>I.6.1 Introduction</b>	<b>8</b>
<b>I.6.2 Propriétés physico-chimiques du Nickel</b>	<b>9</b>
<b>I.6.3 L'utilisation du Nickel</b>	<b>9</b>
<b>I.6.4 Comportement du Nickel dans l'environnement</b>	<b>9</b>
<b>I.6.5. Toxicité du Nickel</b>	<b>10</b>
<b>II) Théorie des semi-conducteurs</b>	
<b>II.1.Introduction</b>	<b>11</b>
<b>II.2.Bandes d'énergies</b>	<b>11</b>
<b>II.3. Mécanisme de conduction</b>	<b>12</b>
<b>II.4.Génération de paires électron-trou</b>	<b>12</b>
<b>II.5. Semi-conducteur intrinsèque</b>	<b>13</b>
<b>II.6. Semi-conducteur extrinsèque</b>	<b>13</b>
<b>II.7. Méthode optique de mesure du gap</b>	<b>14</b>

### **III) PHOTOELECTROCHIMIE**

<b>III) La Catalyse</b>	<b>15</b>
<b>III.1.1 Catalyse homogène</b>	<b>15</b>
<b>III.1.2. Catalyse hétérogène</b>	<b>15</b>
<b>III.2. Photocatalyse</b>	<b>16</b>
<b>III.3. Notion de photo électrochimie</b>	<b>18</b>
<b>III.4. Interface semi-conducteur / électrolyte</b>	<b>19</b>
<b>III.5. Processus de transfert d'électrons entre deux semi-conducteurs</b>	<b>23</b>
<b>III.6. Photoproduction de l'hydrogène sous lumière visible</b>	<b>25</b>

### **Chapitre II: PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>II.1. Préparation de l'échantillon</b>	<b>27</b>
<b>II.1.1. Produits de départ</b>	<b>27</b>
<b>II.1.2. Méthodes de synthèse de semi conducteur</b>	<b>27</b>
<b>II.2.1. Préparation des pastilles</b>	<b>29</b>
<b>II.2.2. Préparation de l'électrode de travail</b>	<b>29</b>
<b>II.3 Techniques de caractérisations</b>	<b>30</b>
<b>II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)</b>	<b>30</b>
<b>II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)</b>	<b>30</b>
<b>II.3.3 Analyse infrarouge (FTIR)</b>	<b>30</b>
<b>II.3.4 Détermination du domaine de la photoactivité</b>	<b>31</b>
<b>II.4 Mesures électriques</b>	<b>31</b>
<b>II.4.1 Conductivité électrique</b>	<b>31</b>
<b>II.4.2 Pouvoir thermoélectrique</b>	<b>31</b>
<b>II.4.3 La largeur de la bande interdite (<math>E_g</math>)</b>	<b>32</b>
<b>II.5 Caractérisation photo électrochimique</b>	<b>32</b>
<b>II.6 Etude de la photoactivité</b>	<b>33</b>

II.6.1 Photoproduction de l'hydrogène	33
II.6.2 Photo réduction des ions métalliques	35
<b>CHAPITRE III: RESULTAS ET DISCUSSIONS</b>	
III.1 Caractérisation structurale	36
III.1.1 Description de la structure spinelle	36
III.1.2 Diffraction des rayons X	37
III.1.3 Microscopie électronique a balayage (MEB)	37
III.1.4 Analyse Infra Rouge IR	38
III.2 Propriétés physiques de spinelle $\text{CuFe}_2\text{O}_4$	39
III.2.1 Conductivité électrique	39
III.2.2 Pouvoir thermoélectrique	40
III.3 Propriétés optiques	42
III.4 Etude photoélectrochimique des spinelles $\text{CuFe}_2\text{O}_4$	43
III.4.1 Courbe de polarisation (Intensité - Potentiel)	43
III.5 Etude de la photoactivité de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$	43
III.5.1 Influence de la méthode de synthèse	44
III.5.2 Effet de l'hétérojonction ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ )	45
III.5.3 Processus photocatalytique	47
III.5.4 Effet du pH	48
III.6 Etude de la photo-réduction du nickel	49
III.7 Diagramme énergétique de la jonction $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$	50
III.8 Détermination des quantités $\text{Ni}^{2+}$ adsorbées	50
III.9 Etude de la photo réduction de l'ion métallique $\text{Ni}^{2+}$	51
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	
	54
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	

## ANNEXE

## I. INTRODUCTION

Un des problèmes majeurs auquel l'humanité doit faire face dans le futur est la détérioration de la qualité des ressources en eaux. Les filières de traitements pour la production d'eau potable sont de plus en plus confrontées à des contaminations par les micropolluants organiques et / ou leurs métabolites naturels. La croissance de la population mondiale et ses activités industrielles, les efforts des pays en voie de développement pour combler leur retard économique font que la demande d'énergie poursuit sa croissance. Cette énergie provient essentiellement des trois grandes sources primaires : le fossile, le nucléaire et le renouvelable. La première satisfait aujourd'hui 90 % des besoins mondiaux [1], cependant elle est en grande partie responsable de la pollution atmosphérique par émission de CO<sub>2</sub> à effet de serre et de gaz toxiques (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CH<sub>4</sub>). En remplacement des hydrocarbures, l'hydrogène en dépit de certains inconvénients représente un vecteur énergétique de choix à cause de ses nombreuses qualités entre autres son pouvoir calorifique 120 MJ/kg soit 2,2 fois plus grand que celui du gaz naturel, sa combustion qui ne produit aucun polluant (seulement l'eau), sa capacité de stockage à long terme et surtout ses différents modes de production.

L'hydrogène est essentiellement obtenu à partir du vaporeformage du gaz naturel ou encore par électrolyse de l'eau. La première méthode a l'inconvénient de produire en parallèle du CO<sub>2</sub>, et la deuxième nécessite un apport d'énergie électrique ce qui la rend trop coûteuse. La conversion directe de l'énergie solaire, qui arrive sur terre sous forme de photons, en hydrogène peut se réaliser selon les deux procédés suivants :

- La bio photolyse, qui produit de l'hydrogène à partir de la photosynthèse sur des micro algues ou des bactéries,
- La photo électrolyse, qui produit de l'hydrogène pur par illumination d'un semi-conducteur approprié.

La photo catalyse hétérogène est une science pluri disciplinaire. Elle fait appel à des connaissances complexes dans le domaine de la physique des semi-conducteurs et des interfaces, de chimie analytique et de l'électrochimie. Ces dernières dépendent du type d'application souhaitée. La photo catalyse représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant minéraliser la matière organique et réduire les ions tel que nitrates et les nitrites et les métaux lourds [2]. En effet, le principe repose sur l'absorption, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur considéré. Cette absorption d'énergie engendre l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et génère ainsi

un déficit électronique ou “ trou ” dans la bande de valence, conférant au solide des propriétés oxydo-réductrices vis-à-vis des polluants adsorbés. Ces propriétés sont à l’origine d’une attaque directe des polluants par les électrons photo excités (réduction) ou par les trous (oxydation). Il s’agit d’un procédé à large spectre d’applications, conduisant par conséquent à une disparition de la toxicité dans la plupart des cas à une minéralisation du polluant organique soit directement par les trous ou indirectement par les radicaux  $O^{2\cdot-}$  [3].

Vu le nombre élevé de travaux durant ces dernières années, la photo catalyse s’impose progressivement comme une technologie alternative partielle pour la dépollution de l’eau. Elle s’inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme gisement d’énergie propre, gratuite et renouvelable [4].

Les traitements classiques appliqués sont généralement basés sur l’utilisation des résines échangeuses d’ions, des matériaux adsorbants (alumine activée, charbon actif,...) et de l’osmose inverse [5]. Ces procédés sont devant l’ampleur de cette pollution, d’un coût prohibitif [6]. En effet, les traitements physicochimiques requièrent des matériaux coûteux et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et mêmes toxiques. De plus, elles sont parfois inefficaces aux faibles concentrations et certains produits résistent à ce type de traitement. L’interprétation des résultats d’une photo activité ne peut être faite que si on relie les propriétés physico-chimiques du semi-conducteur aux phénomènes mis en jeux. Cette compréhension permet alors de développer et de prédire les paramètres à modifier pour améliorer les propriétés des matériaux et par conséquent la performance photo catalytiques. Les recherches sur la photo catalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70, depuis l’étude du comportement photo électrochimique des d'oxydes métalliques à large bande interdite [7,8]. Elles se sont intéressés à la dissociation de l’eau sur l'oxyde de titane  $TiO_2$  (forme rutile) avec des radiations ultraviolettes (UV) qui ne représentent que 5% du spectre solaire. Cependant,  $TiO_2$  présente un faible taux de conversion de l'énergie solaire à cause de sa bande interdite large (3.2 eV, couleur blanche) et ceci va limiter sérieusement son domaine d’utilisation.

Pour résoudre ce problème, différentes stratégies ont été adoptées telles que :

- Le changement des propriétés électriques par la variation de la taille des cristallites de l'oxyde de titane  $TiO_2$  [9,10] « connu sous le nom de « quantum effect ».
- Le dopage de l'oxyde de titane  $TiO_2$  par des métaux de transition ou par formation d’hétérojonctions: oxydes de métaux nobles/  $TiO_2$ , dans le but de minimiser le processus de recombinaison de charges par une séparation efficace des paires ( $e^-$ ,  $t^+$ ).

[11,12] aussi notre stratégie consiste à élaborer des oxydes semiconducteur à faible cout non toxique et pouvant absorbes dans tout le spectre solaire. En effet, ces matériaux sont couteux et pas facile de les récupérer après usage.

Le présent travail sera divisé en trois parties :

- La synthèse et l'étude de différentes propriétés physico-chimiques (optique et de transport) d'un semi-conducteur de type spinelle «  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  » et photo électrochimique (type de semi conductivité, potentiel de la bande plate ( $V_{bp}$ ) caractéristique du matériau, concentration de porteurs de charge etc...). Ce semi-conducteur présente une bonne stabilité chimique en milieu alcalin, une largeur de la bande interdite idéal (gap) leur permettant d'absorber le maximum du spectre solaire. Leur méthode de synthèse est simple et ne nécessite que des produits peu couteux et non toxique
  
- L'application à la production d'hydrogène (cadre énergétique) par hétérojonction ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ). Une mise au point sur l'état de la recherche sur les hétérojonctions en photo catalyse a été entreprise. La production de l'hydrogène sous irradiation visible en utilisant des jonctions formées avec  $\text{TiO}_2$  sous forme de suspensions ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ) dans des solutions aqueuses.
  
- Dans une deuxième application, la photocatalyse a été appliquée dans un cadre environnemental, elle a été utilisée pour l'élimination du l'ion métallique toxique  $\text{Ni}^{+2}$  au delà d'une concentration critique. Le nickel est très employé dans l'industrie, il est déversé dans le milieu aquatique sans aucun restriction ni contrôle. Les méthodes généralement utilisées pour la récupération de nickel sont souvent prohibitives, et non efficace a faible concentration.  
La photocatalyse apparait comme une méthode élégante pour réduire le métal a sont état élémentaire.

## **I Théorie des métaux**

### **I.1 Généralités sur les métaux**

Les métaux sont des éléments naturels inorganiques dont la densité est supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup> excepté pour Al (2,7 g/cm<sup>3</sup>). Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement à l'état de traces et au-dessus d'un certain seuil, ils deviennent hautement toxiques [13]. Certains métaux sont nécessaires pour le métabolisme cellulaire des organismes vivants comme Cu, Cr, Ni, Zn, Fe,...; à très faible concentration ce sont les oligo-éléments, cependant à plus fortes concentrations, ils deviennent toxiques. D'autres en revanche sont considérés toxiques et n'interviennent pas dans le métabolisme cellulaire, même à très faible concentration comme le mercure; le plomb et le cadmium [14].

### **I.2 Toxicité des métaux lourds**

La toxicité des métaux dépend de leurs formes chimiques, de leur concentration, du contexte environnemental et de la possibilité de s'accumuler dans l'organisme des animaux puis des hommes à chaque étape de la chaîne alimentaire. On distingue en particulier le mercure, le plomb et le cadmium, pour lesquels d'une part on n'a pas pu mettre en évidence de rôle positif pour l'activité biologique, et qui d'autre part peuvent être à l'origine de maladies graves; par exemple l'absorption de plomb provoque le saturnisme<sup>1</sup>, particulièrement grave chez l'enfant. Les métaux peuvent avoir des effets négatifs sur les organismes vivants et sont présent dans la chaîne alimentaire [15].

### **I.3 Usage des métaux**

L'utilisation des métaux est très variée et largement rencontrée dans l'industrie lourde ; l'usage des métaux permet de produire un éventail des produits allant des piles, batteries, construction jusqu'à l'aéronautique et la construction électrique et industrielle. Le tableau ci-dessous donne les différents débouchés de quelques métaux :

---

<sup>1</sup> Saturnisme : Intoxication chronique par les sels de plomb. Maladie professionnelle

**Tableau :** Utilisation actuelle courante des métaux dans l'industrie (entre parenthèses: abondance moyenne de chaque élément dans la croûte terrestre) [16]

Métal	Utilisation	Métal	Utilisation
Cd (0.1 ppm)	piles 70 % pigments 13 % autres usages industriels 17 %	Co (25 ppm)	superalliages 72.6 % aimants 9 % carbures cémentés 3.4 % céramiques 9.6 % chimie (pigments, catalyseurs, agents siccatifs...) 5.4 %
Hg (20 ppm)	cellules d'électrolyse 50 % construction électrique 25 % autres 25 %	Cu (50 ppm)	construction électrique 55 % bâtiment 20 % équipement industriel 10 % transport 5 % autres 10 %
Pb (10 ppm)	batteries 70 % laminés et munitions 10 % chimie 10 % autres 10 %	Al (8.1 %)	transport 25 % bâtiment 20 % emballage 20 % construction électrique 10 % autres 25 %
Cr (100 ppm)	aciers inoxydables 65 % chimie et réfractaires 20 % utilisations métallurgiques diverses 15 %	Ni (75 ppm)	acier inoxydable 65 % alliages de nickel 15 % aciers et fontes alliées 7.5 % revêtements de surface 7.5 % autres 5 %
Mo (1.5 ppm)	ferro-molybdène et alliages 70 % chimie (catalyseurs) 30 %	Fe (5.0 %)	sidérurgie 99 % autres 1 %

ppm : partie par million, soit  $10^{-6}$ . 1 ppm = 0.000 1 %.

ppb : partie par milliard (« billion »), soit  $10^{-9}$ . 1 ppb = 0.000 000 1 %.

#### I.4 L'origine de la pollution des eaux

En effet, l'accroissement de la pollution mondiale a provoqué une augmentation de l'utilisation des eaux pour évacuer les déchets humains qui sont à l'origine de la pollution organique et biologique. De même, l'intensification de l'agriculture avec des produits chimiques (engrais, pesticides) est l'une des origines de l'introduction de polluants chimiques (métaux lourds, micropolluants). On distingue globalement deux groupes de polluants des eaux.

**Les polluants chimiques :** Dans cette famille, on peut distinguer d'une part, les polluants organiques qui sont généralement biodégradables (matière organique, les graisses), sauf les composés organiques synthétiques (comme exemple : les diphényles polychlorés), d'autre part les polluants inorganiques qui sont généralement plus toxiques. Les métaux lourds (Cd, Zn, Pb, Cr, Cu) provenant des activités industrielles, ainsi que des produits agricoles appartenant à cette catégorie.

Actuellement, on parle des micropolluants qui se définissent comme étant des composés présents dans les eaux usées, dans les boues ou dans les eaux naturelles à des concentrations extrêmement faibles de l'ordre de microgramme ( $\mu\text{g}$ ) ou de nano gramme (ng) par litres [17].

**Les polluants biologiques :** Ce sont essentiellement les bactéries pathogènes, certains virus et protozoaires qui peuvent infecter l'homme et lui causer des maladies comme la salmonellose, la shigellose, la poliomyélite. Généralement ces agents proviennent des excréments des porteurs sains ou des malades. [18]

### **1.5 Techniques de traitements des eaux polluées par les métaux :**

➤ **Précipitation chimique :** Cette technique est généralement utilisée pour éliminer les métaux. Elle consiste à précipiter les hydroxydes métalliques très peu solubles par ajout d'un réactif. L'objectif essentiel de ce procédé est la valorisation des métaux plutôt que l'épuration de l'effluent. [18]

➤ **Adsorption :** Il s'agit d'un transfert de masse des métaux de la phase liquide vers la surface solide à laquelle l'adsorbat a tendance à se lier avec une faible énergie de liaison. L'adsorption est la propriété de certains solides poreux, tels que l'alumine active et le charbon actif, de fixer sur leur surface des molécules extraites de la phase dans laquelle sont immergés [19]. L'adsorbant le plus fréquemment utilisé pour traiter l'eau est le charbon actif, il présente une grande capacité de fixation des métaux, par exemple, on peut piéger jusqu'à 0,5 mol de mercure pour 1 kg de charbon actif [20].

➤ **Electrolyse:** C'est un procédé électrochimique bien connu, entre autre en purification des métaux ; il permet de réduire les cations métalliques à l'état élémentaire. Réaction de réduction à la cathode:  $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$  où on observe la formation du dépôt métallique [21]. En générale, ce procédé est utilisé pour le traitement des eaux à fortes

teneurs en métaux de l'ordre de quelques g/L, cependant le coût du réacteur (électrolyseur) reste élevé [17].

➤ **Cémentation:** Cette technique exploite les réactions chimiques d'oxydoréduction qui se font lorsqu'une solution contenant des ions métalliques dissous entre en contact avec un métal plus actif. Les ions en solution passent à l'état métallique et se déposent tandis que le métal le plus actif (non toxique) passe en solution sous forme ionique [22].

➤ **Extraction par solvant:** C'est une technique très employée en hydrométallurgie. Le métal en solution dans la phase aqueuse est extrait par agitation avec une phase organique non miscible. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est recyclée ou rejetée dans le milieu récepteur après traitement [23]

➤ **Extraction par membrane :** Ce procédé nécessite l'emploi de membrane artificielle obtenue soit par synthèse à partir de composés connus, soit par modification de substances naturelles [17]. Le classement de membrane est basé sur :

- Leur nature : la composition chimique d'où découlent les caractéristiques chimiques et physiques.
- Leur origine : les sources de matières premières qui ont servi à les confectionner.
- Leur fabrication : c'est pendant la phase de préparation de la membrane que sont créées les propriétés de la membrane.
- Leur mode de perméabilité : diffusion, tamisage, migration.
- Leur utilisation : filtration, séparation d'ions et de molécules.

Ces critères ne sont pas totalement indépendants et pour définir une membrane opérationnelle, plusieurs d'entre elles sont souvent nécessaires.

➤ **Résines échangeuses d'ions:** Le procédé utilisant les résines échangeuses d'ions est également utilisé pour l'élimination des métaux en solution aqueuse.

*a. Résines échangeuses de cations*

*b. Résines échangeuses d'anions.*

➤ **Coagulation –Floculation** La coagulation-floculation est une technique de séparation

solide-liquide qui permet l'élimination des matières colloïdales (dimension entre  $10^{-6}$  à  $10^{-3}$  mn) et des matières en suspension (dimension entre  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  mn). Les matières en

suspension, souvent de trop petites dimensions, sédimentent difficilement, ce qui rend leur élimination impossible. L'ajout d'un agent coagulant permet alors un accroissement de leur taille et une décantation plus rapide dans les équipements prévus à cet effet. Les matières colloïdales, présentes des charges de surface qui empêchent leur agglomérations naturelle. Les matières colloïdales repoussent les unes des autres d'où la nécessité d'ajouter aussi des agents coagulants pour réduire le potentiel de surface de ces particules. La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. Le procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion de produits chimiques tels des polyélectrolites ou des sels de métaux durant une période de mélange rapide.

➤ **La floculation** a pour objectif de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre les molécules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on peut facilement éliminer par les procédés de décantation et filtration. L'adjuvant de floculation utilisé lors de la période de floculation est un polymère anionique. Les contacts sont provoqués par la différence de vitesse entre les particules, à cause du déplacement d'une partie de fluide (floculation orthocinétique). [24]

## **I.6 le Nickel :**

### **I.6.1 Introduction :**

En 1751, Cronstedt a découvert le nickel qu'a été obtenu à l'état pur par Bergman.

Le nom dérive du mot germanique "nickel", ce qui signifie diable ou esprit de la montagne (comparer également avec le nom anglais "Old Nick" et l'allemand "kupfernickel"). Les mineurs qui ont découvert le minerai de nickel ont pensé qu'ils avaient affaire à du minerai de cuivre (la nickéline et l'oxyde de cuivre(I) se ressemblent très fort). Toutefois, ils n'ont pu extraire du cuivre du minerai et ils lui ont attribué par mépris le terme "nickéline". Ils l'ont considéré comme un minéral de cuivre ensorcelé par l'esprit de la montagne.

Des alliages de nickel sont connus en Chine depuis plus de 2000 ans. Les grecs utilisaient un alliage de nickel pour la fabrication de pièces de monnaie.

**I.6.2 Propriétés physico-chimique du Ni:** le tableau 2 donne les propriétés physico-chimique du Ni.

	Ni
Température de la fusion (K)	1728
Température de la vaporisation (K)	3186
$\Delta H_{\text{fusion}}$ (kJ/mol)	17,47
$\Delta H_{\text{vaporisation}}$ (kJ/mol)	370,4
Volume molaire (m <sup>3</sup> /mol)	6 ,59.10 <sup>-6</sup>
Pression de vapeur (à 1358 K) (Pa)	237
Électronégativité (Pauling)	1,91
Chaleur massique (J/kg K)	440
Conductivité électrique ( $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ )	14,6.10 <sup>6</sup>
Conductivité thermique (W/m K)	90 ,7
1 <sup>e</sup> potentiel d'ionisation (kJ/mol)	737,5
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	8908
Rayon atomique (pm)	135
Rayon de covalence (pm)	121
Rayon de Van Der Waals (pm)	163

### I.6.3 L'utilisation du Ni :

Le nickel est surtout utilisé pour la fabrication d'alliages durs, malléables et résistants à la corrosion (81%), d'enduits (nickelage, plaqués, 11%), de pièces de monnaie, de catalyseurs, d'appareils et instruments pour laboratoires de chimie, de thermopiles, d'accumulateurs Ni-Cd et de matériaux magnétiques.

### I.6.4 Comportement de Ni dans l'environnement :

**Milieu aquatique:** Dans les systèmes aquatiques, le nickel existe généralement sous forme divalent Ni<sup>2+</sup>. La forme sous laquelle on le trouve dans l'eau dépend entre autres du pH. Les composés du nickel rencontrés dans le milieu aquatique sont généralement recensés et

indiqués comme nickel global, ceci bien que la gamme des composés parvenant dans le milieu aquatique par suite de rejets anthropogènes englobe aussi bien des sels solubles que des oxydes insolubles ou encore des poussières de nickel métallique. En l'état des connaissances actuelles, il n'existe pas de composés de nickel qui soient présents exclusivement dans le milieu aquatique.

**Atmosphère :** Le nickel est surtout présent dans l'atmosphère sous forme d'aérosols. La forme métallique est stable. La détermination des composés de Ni spécifiques au milieu atmosphérique est extrêmement difficile, car leur concentration y est faible, et par ailleurs, les diverses méthodes d'analyse ont pour effet de modifier les substances. D'après les chiffres d'émission (voir plus haut), les principaux composés de Ni rencontrés dans l'atmosphère sont les sulfates de Ni, les oxydes complexes de Ni, le monoxyde de Ni et, dans de moindres proportions, des poussières de nickel métallique.

**Sols:** Dans les sols, le nickel peut se présenter sous des formes diverses, par exemple sous la forme de minéral cristallin inorganique (ou précipité), de chélates complexes ou l'ion libre. Le comportement des composés de Ni dans les sols dépend des propriétés des différents composés, mais aussi du type de sol. La désorption et la teneur en Ni dans la solution du sol tend à croître à mesure que le pH diminue.

### **I.6.5 Toxicité de Ni**

**Sur la santé :** L'homme peut être exposé au nickel par diverse en respirant, en buvant de l'eau ou en consommant des aliments. Le contact de la peau avec des sols ou de l'eau contaminée peut être une forme d'exposition au nickel. L'absorption de quantités trop importantes de nickel peut augmenter les :

- risques de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate.

**Sur l'environnement :** Il n'y a pas beaucoup d'informations disponibles sur les effets du nickel sur les organismes autres qu'humains. On sait que de hautes concentrations en nickel dans des sols sablonneux peuvent empoisonner les plantes et, de hautes concentrations en nickel dans les eaux de surface peuvent diminuer le taux de croissance des algues. Les micro-organismes peuvent aussi souffrir d'une diminution de croissance due à la présence de nickel mais, en général, après un certain temps, il développe une résistance au nickel. Pour les animaux, le nickel est un aliment essentiel en petite quantité, mais peut être dangereux lorsqu'on dépasse les quantités maximales tolérées.

## II théorie des semi-conducteurs

### II.1 Introduction

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui conduisent l'électricité à température ambiante, mais moins aisément qu'un métal. La résistivité d'un semi conducteur est intermédiaire entre celle des métaux ( $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et celle des isolants ( $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ ) [24]. La caractéristique prédominante dans le semi-conducteur est que la résistivité diminue quand la température croit contrairement aux métaux. Pour des valeurs supérieures à  $10^4$ , le composé devient isolant, le schéma ci-dessous illustre les bandes énergétiques d'un matériau SC: a titre comparatif, la figure 1 donne la résistivité des différents matériaux.

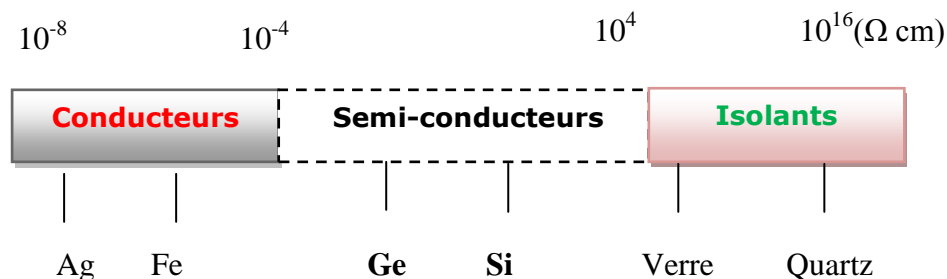


Figure 1: résistivité des différents types de matériaux

### II.2 Bandes d'énergies

Un cristal est constitué d'un ensemble d'atomes répartis dans l'espace de façon régulière. Les électrons de valence qui sont mis en commun peuvent être représentés par un diagramme de bandes énergétiques analogue aux niveaux d'énergie dans les atomes. Trois bandes sont caractéristiques :

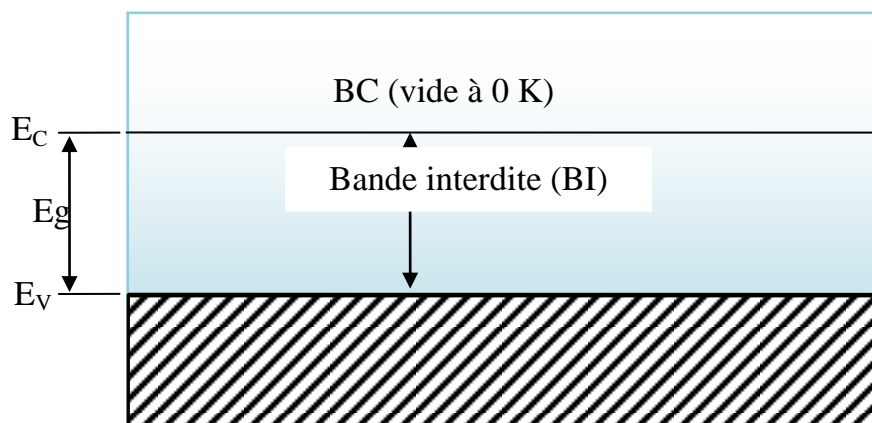


Figure 2 : Schéma représentatif des bandes d'énergie d'un Semiconducteur.

Dans la bande de conduction (BC) vide, l'électron peut circuler librement dans le cristal ; il assure un courant lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel.

- La bande interdite ( $E_g$ ) est la zone qui sépare les bandes BV et BC, la largeur de cette zone ( $E_g$ ) est appelée communément gap. Elle caractérise les différents types de matériaux.

Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants, en revanche, aux hautes températures ou en présence de lumière ou d'impuretés, la conductivité s'accroît fortement, pouvant même devenir comparable à celle des métaux.

### II.3 Mécanisme de conduction

Par agitation thermique, l'électron qui assure la liaison covalente va acquérir une énergie supplémentaire positive qui provoque sa rupture. En quittant l'atome auquel il était lié, l'électron devient porteur de charge par son déplacement dans le cristal et laisse derrière lui une lacune dans la bande de valence appelée trou. Le trou a une charge positive de masse nulle. La notion de trou est fictive dans la bande de valence.

En réalité, ce n'est qu'un déplacement d'électrons en sens inverse. Le cristal devient alors un semi-conducteur en raison de la circulation d'un courant électrique sous une différence de potentiel.

### II.4 Génération et recombinaison de paires électron-trou

L'énergie minimale requise pour rompre une liaison de covalence et faire grimper un électron de la bande de valence à la bande de conduction correspond au gap  $E_g$ . Cette énergie génère une paire électron – trou.

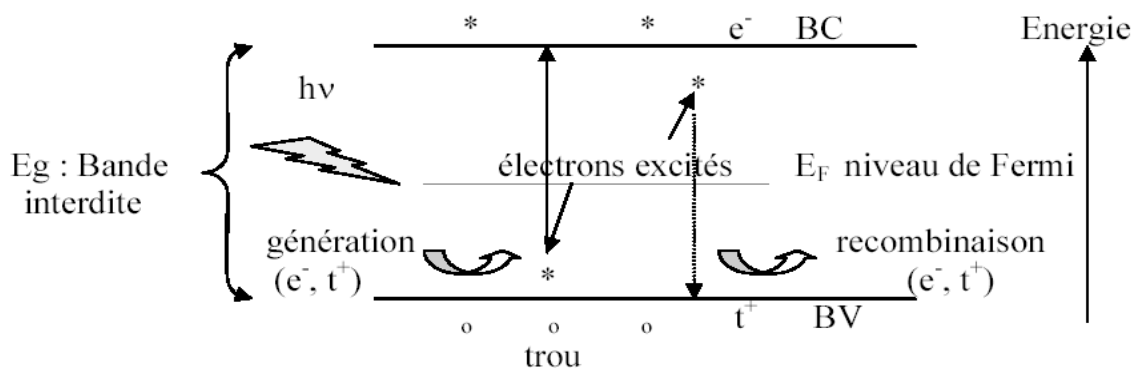


Figure 3 : Photo excitation d'un semi-conducteur intrinsèque

L'électron libre dans le cristal peut à son tour être capturé par un défaut ou une lacune (états de surface) dans la bande interdite en passant de la bande de conduction vers la bande de valence, c'est le phénomène de recombinaison. Le semi-conducteur restitue l'énergie sous forme de chaleur ou émet une lumière (photon) d'énergie égale à :

$$E_g = h\nu_0 = h.c/\lambda_0 = 1240/\lambda_0 \text{ (nm)} \quad (1)$$

$\lambda_0$  est la longueur d'onde seuil qui permet l'excitation.

Un photon qui possède une énergie supérieure à  $E_g$  génère une paire électron-trou ( $e^-$ ,  $t^+$ ). Le niveau de Fermi :  $E_f = E_g/2$  si le semi-conducteur est pur. La valeur de  $E_f$  correspond à l'énergie limite qui sépare les niveaux occupés des niveaux vides.

## II.5 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur de haute pureté, qui en réalité n'existe que très rarement possède une conductivité intrinsèque, à distinguer de la conductivité due aux impuretés, des échantillons dopés. Quand la température augmente, les électrons thermiquement excités migrent vers la bande de conduction en obéissant à une statistique de Fermi-Dirac et les sites vacants ou trous générés dans la bande de valence contribueront à la conductivité électrique [25].

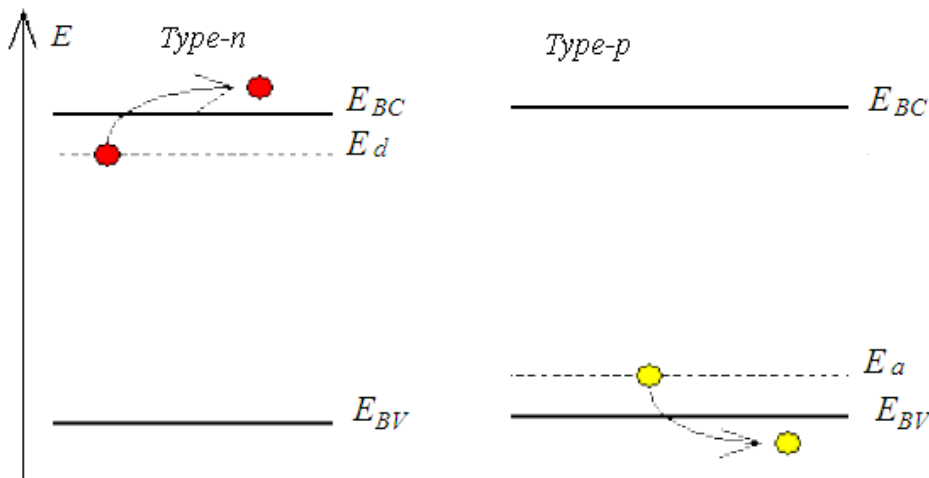
Dans un semi-conducteur intrinsèque, les concentrations d'électrons et de trous sont égales et le niveau de Fermi se positionne au milieu de la bande interdite. Dans ce cas ou les concentrations des électrons et des trous sont données par :

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  et la constante de Boltzmann  $N_e = N_t = N_0 \exp(-E_g/2kT)$

## II.6 Semi-conducteur extrinsèque

Certains types d'impuretés et de défauts affectent considérablement les propriétés électriques des semi-conducteurs. Pour améliorer la conductivité, on incorpore des impuretés de valence différente (dopage). Si le nombre d'électrons de valence de l'impureté est supérieur à celui du semi-conducteur, on parle alors de semi conductivité de type ( $n$ ). Dans un semi-conducteur de type ( $n$ ) le niveau de fermi  $E_f$  est proche de la bande de conduction qui est assurée par des électrons et la différence  $E_c - E_f$  représente l'énergie d'activation  $E_a$ . Notons qu'à température ambiante  $KT$  avoisine 25 meV et pour des températures inférieures tous les niveaux sont ionisés. En revanche si le nombre d'électrons

de valence de l'impureté est inférieur à celui du semi-conducteur, on parlera dans ce cas de semi-conductivité de type (*p*) et le niveau de Fermi  $E_f$  est proche de la bande de valence ; la conduction est assurée dans ce cas par des trous (figure 4).



**Figure 4 : Schéma d'un semi-conducteur dopé**

## II.7 Méthode optique de mesure du gap

La largeur de la bande interdite  $E_g$  peut être évaluée à partir de la réflectance diffuse ( $R\%$ ) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ). Le point d'inflexion correspond à  $\lambda_0$  et en utilisant l'expression  $\lambda_0 = 1240/E_g$ , on en déduit la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ).

Le tracé de  $(\alpha h\nu)^n$  en fonction du photon incident ( $h\nu$ ) permet aussi la détermination de la largeur de  $E_g$ ;  $\alpha$  étant le coefficient d'absorption optique.

Les mesures de réflectance diffuse peuvent déterminer aussi la nature de la transition optique (directe si  $n = 2$  et indirecte si  $n = 1/2$ ). Dans le cas d'une transition directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou, cette transition correspond à la largeur minimale de la bande interdite. La transition indirecte fait intervenir en plus du photon un phonon.

### **III Photoelectrochimie**

#### **III.1 La Catalyse**

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à une réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel mis en jeu, on parle de catalyse homogène ou hétérogène.

##### **III .1.1 Catalyse homogène**

La catalyse est dite homogène lorsque la phase (gazeuse ou liquide) du catalyseur est identique à celle des réactifs généralement dissous dans la même phase (système monophasé). Le mécanisme consiste à la formation d'intermédiaires résultant de l'interaction entre le ou les réactifs et le catalyseur.

##### **III.1.2 Catalyse hétérogène**

La catalyse hétérogène (celle utilisée dans notre cas) lorsque la phase du catalyseur est différente à celle des réactifs. Le catalyseur est généralement un solide poreux réactionnel avec une surface spécifique aussi grande que possible et ou peut être adsorbés les ions.

Dans les réactions hétérogènes les réactifs réagissent à la surface active du catalyseur selon plusieurs étapes en série :

1. Diffusion à travers la couche limite entourant les grains de solide.
2. Diffusion à l'intérieur du solide poreux (transfert interne).
3. Adsorption des réactifs.
4. Réaction chimique proprement dite en phase adsorbée.
5. Désorption des produits en franchissant les mêmes étapes en sens inverse.

Les étapes 1 et 5 correspondant à des processus physique de transfert de matière vers le grain de catalyseur et à l'intérieur de ce grain, les étapes 2,3 et 4 correspondant à des phénomènes chimiques [26].

### III.2 Photocatalyse

La photocatalyse est une science relativement récente. C'est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons ayant une énergie appropriée.

Pour les composés organiques, elle permet l'oxydation jusqu'à minéralisation complète de composés adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse du polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction [27].

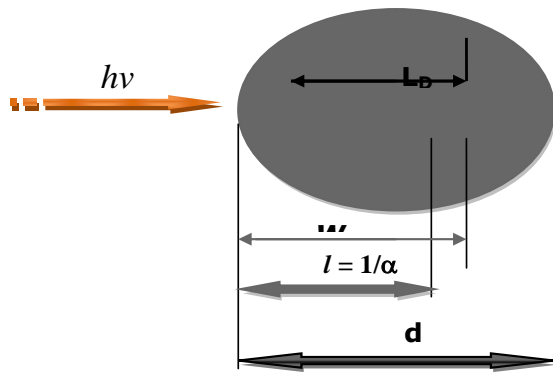
La photocatalyse permet de réaliser des réactions chimiques en présence de lumière et qui ne peuvent se produire dans le noir. Son principe repose sur la génération de  $(e^- - t^+)$  dans un matériau semi-conducteur par absorption de photons d'énergie au moins égale à celle du gap  $E_g$  (processus 1). Les porteurs de charge vont ensuite réagir avec des espèces chimiques en surface du matériau, l'électron donnant lieu à une réduction (3) et le trou à une oxydation (4). Les positions des bords de BV et BC du SC sont d'une grande importance pour la possibilité de réaliser les réactions attendues.

Le processus 2 correspond à des mécanismes de recombinaison des paires  $(e^- - t^+)$  photo générée. Quand on illumine l'électrode semi-conductrice par une lumière de fréquence appropriée ( $h\nu > E_g$ ), des paires  $(e^- - t^+)$  sont générées sur une longueur caractéristique "L" dite longueur de pénétration de la lumière et qui est fonction de  $\lambda$  :

$$L = 1 / \alpha_{(\lambda)} \quad (2)$$

$\alpha_{(\lambda)}$  représente le coefficient d'absorption optique qui dépend de la longueur d'onde. Les paires  $(e^- - t^+)$  générés sont alors séparés par le champ électrique de jonction dans une région appelée région de charge spatial (RSC), au-delà de cette région les paires se recombinent après avoir parcouru une longueur ( $L_D$ ) dite longueur de diffusion.

Cette dernière est définie comme étant la longueur que les porteurs de charges doivent parcourir avant de se recombiner.



$d$  : Taille de la particule.

$W$  : domaine d'existence du champ électrique.

(Région de charge d'espace)

$L$  : longueur de pénétration de la lumière.

$L_D$  : longueur de la diffusion de porteurs minoritaires.

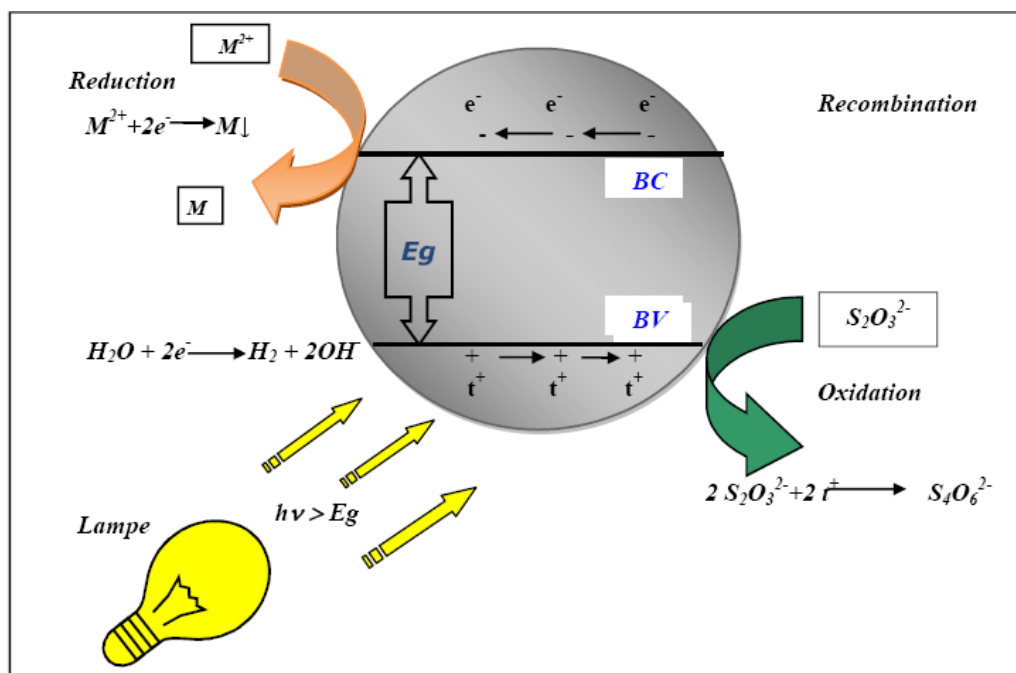
**Figure 5 : Longueur caractéristiques dans le cristal semi-conducteur**

Après la séparation des paires ( $e^- - t^+$ ), les électrons migrent vers l'interface du SC /électrolyte pour réduire ion métallique  $M^{2+}$  et /ou l'eau.

$SC + h\nu$	$\longrightarrow$	$t^+ + e^-$	(1)
$e^- + t^+$	$\longrightarrow$	chaleur (recombinaison)	(2)
$t^+$	$\longrightarrow$	Interface de semi-conducteur	
$e^-$	$\longrightarrow$	Intérieur semi-conducteur / électrolyte	
<hr/>			
$2e^-_{\text{surface}} + 2 H_2O$	$\longrightarrow$	$H_2 + 2 OH^-$	(3)
$2e^- + M^{2+}$	$\longrightarrow$	$M$	
$t^+_{\text{interface}} + Red$	$\longrightarrow$	$Ox$	(4)

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

La Figure 6 ci-dessous, donne le mécanisme de dégradation photocatalytique



**Figure 6 : Schéma de mécanisme de réduction photocatalytique**

Notons que le mot photocatalyse est réservé aux réactions thermodynamiquement possible ( $\Delta G < 0$ ) mais ont des vitesses faible. La lumière peut dans ce cas accélère le processus. Dans le cas contraire ou la réaction ne peut se faire dans le noir ( $\Delta G > 0$ ), la lumière permettra a la réaction de se réaliser ; on parlera de photosynthèse.

### III.3 Notion de photo électrochimie

La photocatalyse est une nouvelle discipline qui date des années 1980, a pris le succès delà composition de l'eau sur  $\text{TiO}_2$  par une lumière UV. Après la crise énergétique qui a secoué le monde, beaucoup de travaux ont été consacrés à la conversion des énergies renouvelables, et a leur tête l'énergie solaire. L'Algérie dispose d'un potentiel solaire énorme ; dans certaines régions l'ensoleillement dépasse  $1400\text{w}/\text{m}^2$  avec une durée journalière moyenne de 18h.

L'étude des phénomènes photoélectrochimiques est souvent menée pour essayer d'expliquer les réactions qui peuvent se dérouler à l'interface semi-conducteur/ électrolyte.

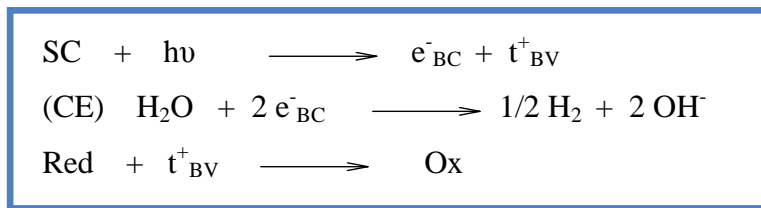
L'étude photo électrochimie nous permet de : i) tracer les courbes intensité-potentiel (I-V), ii) d'identifier le type du matériau SC et de positionner leur bandes BV et BC à partir du potentiel de la bande plate  $V_{bp}$ . Ce dernier correspond à la séparation des courbes (I-V)

sous lumière et dans le noir.  $V_{bp}$  est caractéristique du matériau et correspond à la manifestation du photocourant  $I_{ph}$  est proportionnel au flux lumineux de la lumière utilisée et peut s'exprimer par la relation (3) [28] :

$$I_{ph} = Cst (V_{bp} - V) \quad (3)$$

Après mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec un couple redox, un équilibre électrochimique est atteint, le niveau  $E_F$  dans le SC et celui du couple redox s'égalisent.

Un champ électrique de jonction  $\Delta U$  résultant d'un transfert de charges entre le SC et l'électrolyte redox apparaît sous forme d'un pliage de bandes. Sous illumination, les réactions photoélectrochimiques entre les paires photogénérées qui sont séparées par  $\Delta U$  dans une région appelée région de charge spatiale (RCS) dans le SC et les espèces réductrices à l'interface sont illustrées comme suit :



CE : contre électrode.

### III.4 Interface semi-conducteur / électrolyte

La séparation de charges s'effectue dans la zone du pliage où règne le champ électrique sur une longueur  $W$  donnée par [29].

$$W = [(2\varepsilon_0\varepsilon B)^{1/2}/N_A e] \quad (4)$$

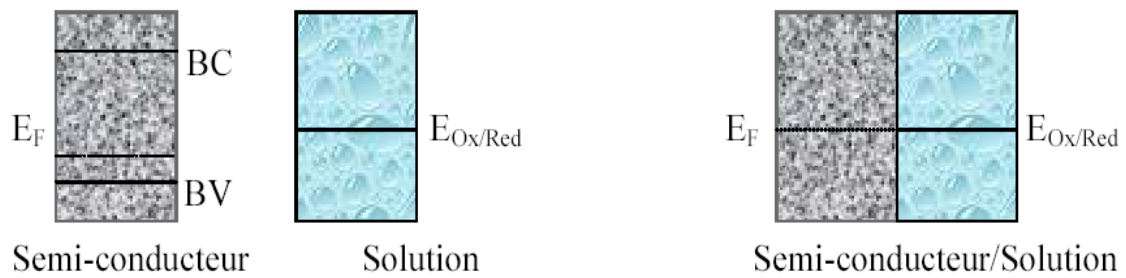
$\varepsilon$  : Constante diélectrique du matériau.

$\varepsilon_0$  : Constante diélectrique du vide ( $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C V m}^{-2}$ )

$N_A$  : Concentration effective du dopant.

$B$  : Le degré du pliage des bandes, ( $= |V_{bp} - E_{red}|$ ).

Lorsque le semi-conducteur est mis en contact avec un électrolyte, le niveau de Fermi  $E_F$  et le potentiel  $E_{(Ox/Red)}$  de l'électrolyte s'égalisent.



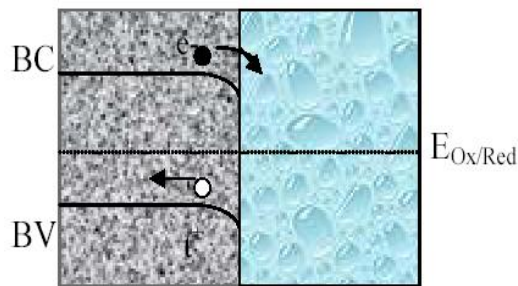
**Figure 7 : Formation de jonction entre un SC de type  $p$  et une solution contenant un couple redox dans le noir.**

Dans la zone RCS, un champ électrique est alors généré. Il favorise le déplacement des trous dans le sens du champ et celui des électrons dans le sens opposé avec une vitesse d'ensemble [30].

$$v_p = \mu_p \cdot E \quad v_n = \mu_n \cdot E \quad (5)$$

$\mu_i$  : la mobilité des porteurs de charge.

Après mise en contact du SC avec un couple redox, le champ électrique de jonction entraîne un pliage des bandes énergétiques du semi-conducteur vers le bas pour un semi-conducteur de type  $p$ .



**Figure 8: formation de jonction entre un SC de type  $p$  et une solution Contenant un couple redox sous illumination.**

Un même diagramme énergétique de jonction semi conducteur électrolyte est établi d'après Gerisher [31] par l'équation suivante :

$$E_F = - (4,75 + E_{ox/red}) \quad (6)$$

$E_F$  : l'énergie du niveau de Fermi du semi-conducteur par rapport au vide.

$E_{ox/red}$  : représente le potentiel du couple redox par rapport à l'Electrode en calomel saturée.

Cette relation permet de relier l'état physique ( $E_F$ ) à la solution (couple redox)

Pour que l'excitation des électrons soit possible, les photons doivent avoir une énergie  $h\nu$  supérieure à celle de  $E_g$ . L'irradiation d'un SC de type  $n$  (pris comme exemple) entraîne l'apparition d'un photocourant anodique avec un pliage de bandes dirigé vers le haut, les électrons ainsi excités dans la bande BC suivent le circuit extérieur où ils réagissent avec de l'eau pour donner de l'hydrogène au niveau de la contre électrode [32]. Les trous se déplacent en sens opposé vers l'interface (semi-conducteur/électrolyte) pour oxyder les espèces réductrices dans le but d'éviter le phénomène de corrosion et d'augmenter aussi la durée de vie du matériau. Le schéma ci-dessous illustre le processus du transfert de charges pour un matériau SC de type  $n$  :

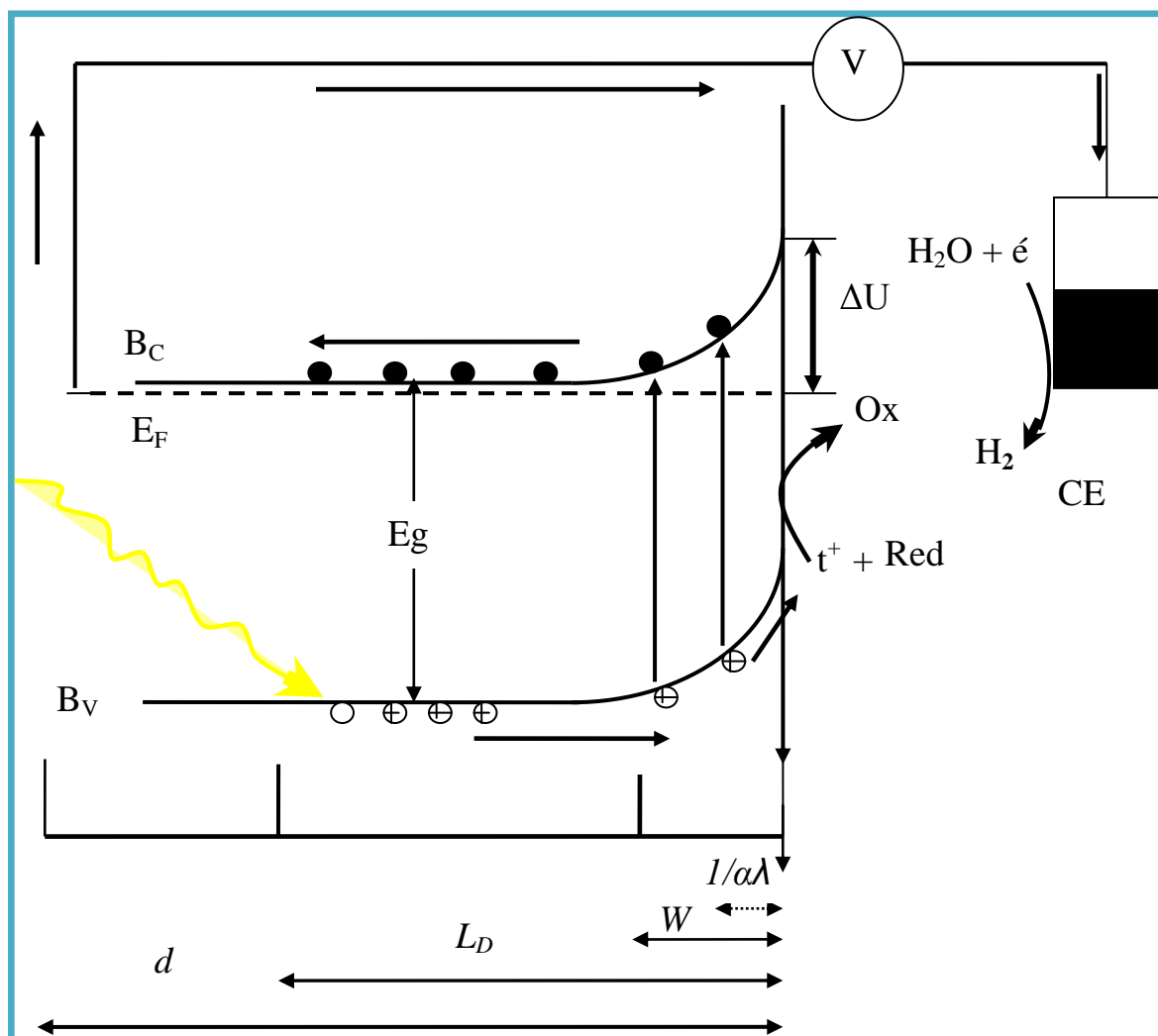
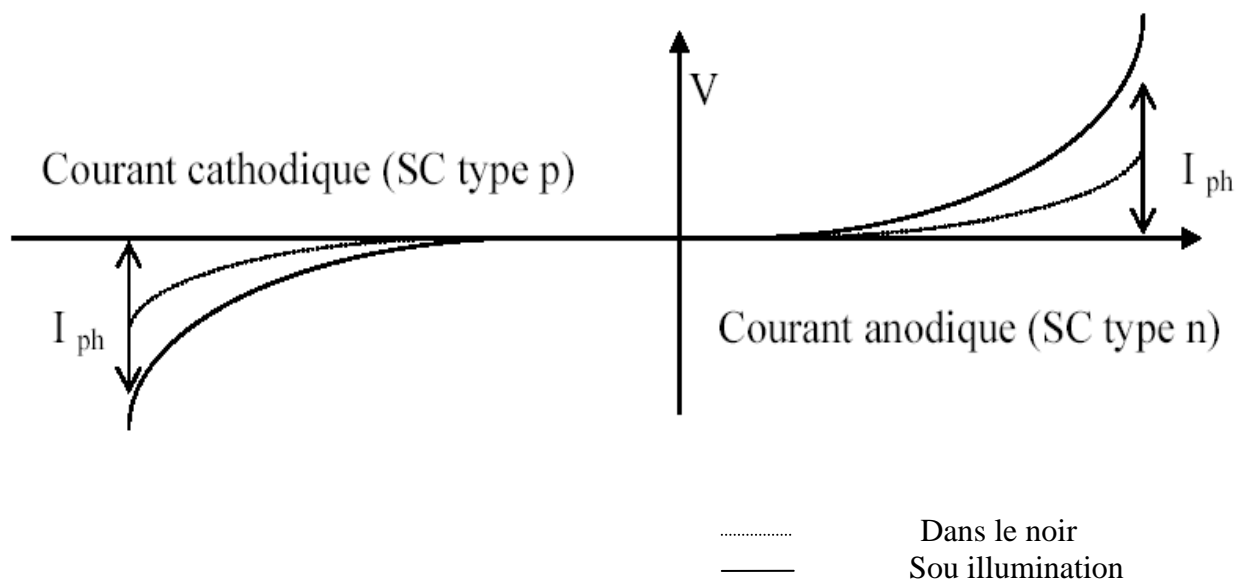


Figure 9 : Schéma représentatif d'un transfert de charge pour une électrode SC type  $n$ .

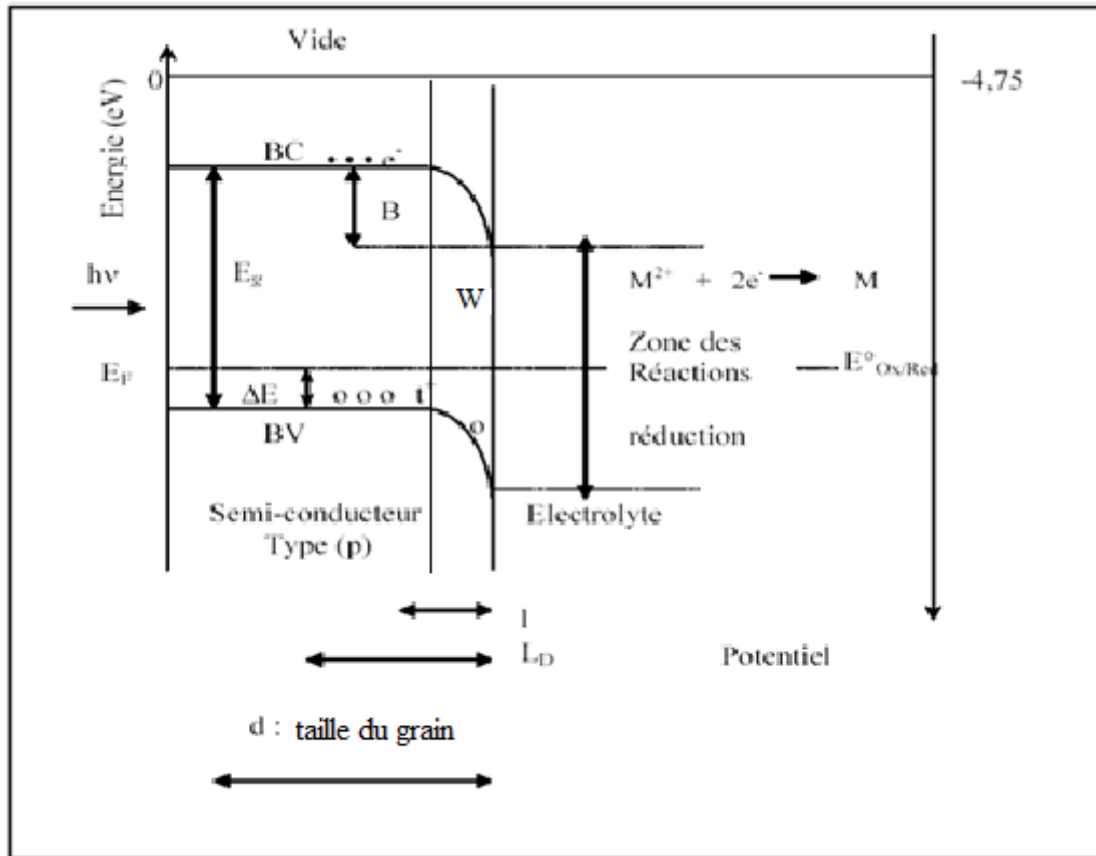
Les photons monochromatiques pénètrent sur une longueur de pénétration égale à  $(1/\alpha\lambda)$  fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\alpha$  étant le coefficient d'absorption optique. Les électrons générés dans la longueur de diffusion  $L_D$  auront une grande probabilité de diffuser vers la largeur  $W$  où ils pourront être séparés par le champ électrique de jonction. Les électrons en deçà seront perdus par effet radiatif (émission de rayonnements) ou par effet thermique (dégagement de la chaleur).

Prévoir dans la mesure du possible la nature des réactions, spontanées ou non, susceptibles d'être observées à la surface de l'électrode relève du raisonnement thermodynamique basé sur les données accessibles dans la littérature : les potentiels des couples redox, les diagrammes potentiel - pH des éléments chimiques et les constantes d'équilibre.

Ces prévisions thermodynamiques étant faites, les études expérimentales en l'occurrence les tracés des courbes intensités (I) potentiel (V) permettent de mettre en évidence l'éventuelle applicabilité pratique de la conversion de l'énergie. En pratique, lorsqu'une électrode semiconductrice est irradiée par une lumière appropriée ( $h\nu = E_g$ ) un photo courant ( $I_{ph}$ ) est produit en court circuit. Ce photo courant représente la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. [31]



**Figure 10 Courbes intensités potentielles (I-V) d'une solution contenant un SC type n et un couple redox**



**Figure 11 : Diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur (type p)électrolyte.**

B : band bending ou pliage de bande

$\Delta E$  : Energie d'activation

$l$  : longueur de pénétration de la lumière  $l = 1/\alpha$ , fonction de la longueur d'onde  $\lambda$

$\alpha$  : Coefficient d'absorption.

W : domaine d'existence du champ électrique (pliage des bandes).

$L_D$  : distance parcourue par les porteurs de charge avant leur recombinaison, longueur de diffusion.

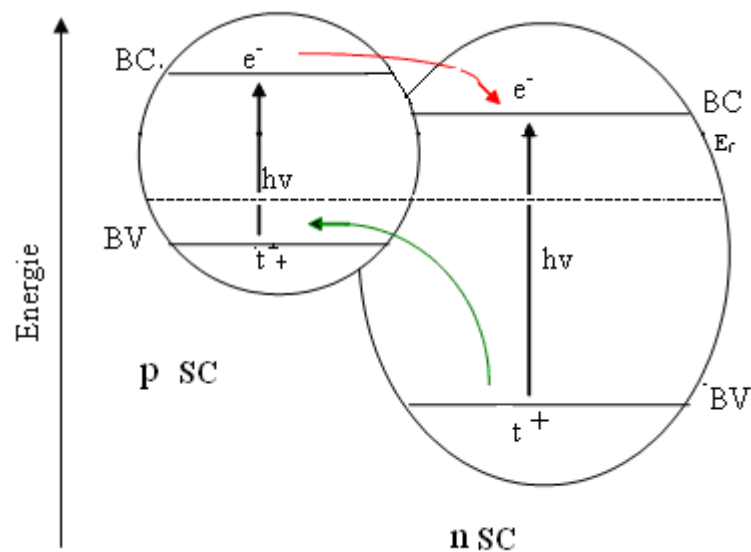
### III.5 Processus de transfert d'électrons entre deux semi-conducteurs.

Le processus que nous décrivons se produit dans le cas où les bandes d'énergie des deux semi-conducteurs sont idéalement positionnées les unes par rapport aux autres et que les processus de recombinaison sont négligeables. Dans la réalité, différentes configurations de positionnement de bandes d'énergie peuvent être envisagées et les pertes de charges par recombinaison peuvent être relativement importantes.

L'utilisation de deux semi-conducteurs en jonction avec des bandes de conduction et de valence à des niveaux d'énergie différents est considérée actuellement comme une bonne configuration d'électrode pour permettre d'une part d'améliorer la séparation des charges, et d'autre part d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges pour accroître l'efficacité du transfert de charges interraciales vers le substrat adsorbé. Pour un transfert d'électrons efficace entre deux semi-conducteurs, la bande de conduction du semi-conducteur à large bande interdite doit être plus anodique que la bande correspondante au semi-conducteur à bande interdite réduite.

Sous irradiation, les deux semi-conducteurs sont excités Figure 12. Les électrons générés dans la bande de conduction du p-SC sont injectés dans la bande de conduction du n-SC. Inversement, les trous générés dans la bande de valence du p-SC sont transférés vers l'oxydant présent en solution, en l'occurrence un acide organique. L'ensemble du mécanisme de transfert de charges se comporte comme une photodiode électrochimique.

[32]



**Figure 12 : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre deux semi-conducteurs en jonction sous lumière visible.**

### III.6 Photoproduction de l'hydrogène sous lumière visible :

Une photoactivité efficace nécessite l'utilisation d'un matériau SC à bande interdite réduite pour pouvoir absorber une grande partie du spectre solaire. De plus le choix du réducteur doit être judicieux pour avoir un potentiel de jonction important à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Ce qui a pour conséquence d'augmenter efficacement la séparation de charges ( $e^-$ ,  $t^+$ ) photogénérées par la lumière.

L'application d'une hétérojonction formée d'un matériau SC à bande interdite étroite et un autre à bande interdite large tel que  $TiO_2$  sous lumière visible est un processus très attractif notamment dans le domaine du traitement de l'eau [33]. Comme  $TiO_2$  est inactif sous lumière visible, toute modification photocatalytique ne peut être attribuée qu'à la jonction formée. Différents facteurs peuvent l'améliorer ou l'inhiber tels que le pouvoir d'injection d'électrons entre les particules, le potentiel de jonction formé dans la région RCS.

Après mise en contact les deux SCs et l'électrolyte redox, les niveaux de Fermi s'égalisent. Un champ électrique de jonction résultant d'un transfert de charges entre les deux SC assimilé à un condensateur plan formant ainsi une double couche dans laquelle il se crée un champ électrique dirigé de  $n$  vers  $p$  Figure 13. Ce dernier empêche la diffusion et maintient la séparation des deux types de charges donnant naissance à une différence de potentiel entre les deux zones appelé potentiel de jonction. A l'interface, le fonctionnement de l'hétérojonction est le même qu'une jonction semi-conducteur/électrolyte. Dans ce cas, le principe de fonctionnement de l'hétérojonction  $p-n$  est basé sur le phénomène d'injection d'électrons entre particules (I. E. P.) [34]

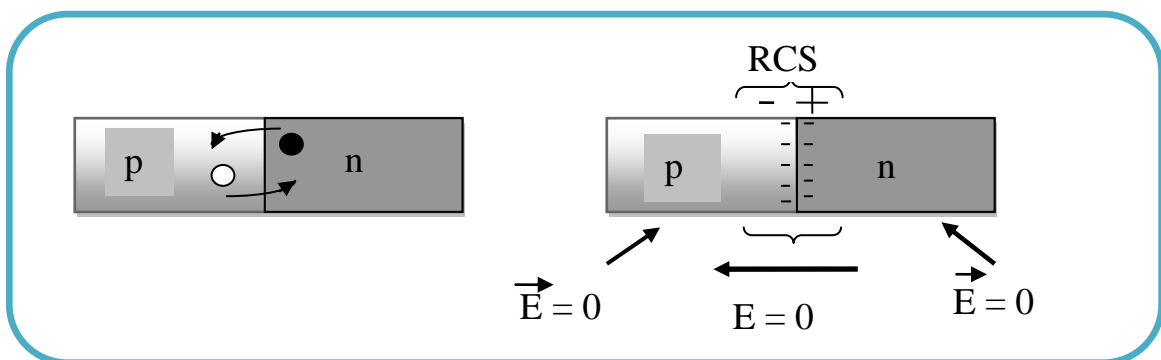
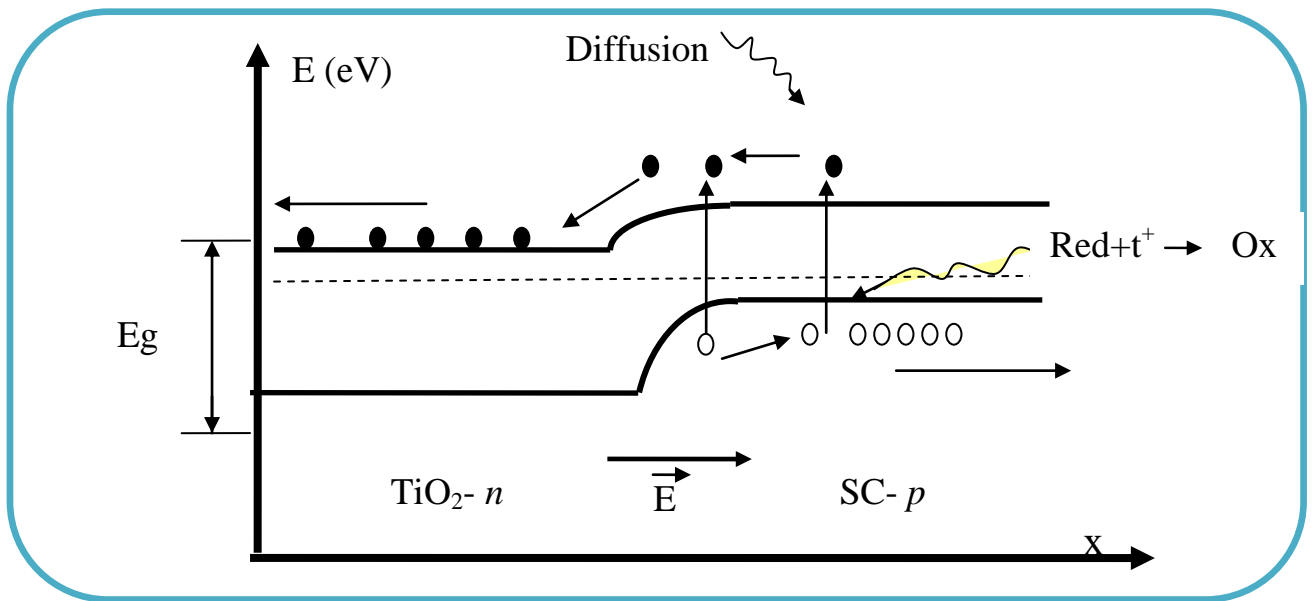


Figure 13: Diffusion de charges après mise en contact des SC et formation de la région RCS de la jonction à l'équilibre.



**Figure 14 : Transfert de charges après excitation de l'hétérojonction p-n par la lumière.**

L'application d'une hétérojonction (*p-n*) en contact avec un couple redox dans la production de l'hydrogène nécessite un positionnement adéquat des bandes d'énergie des deux SCs. La bande BC de p-SC doit être plus cathodique que celle de TiO<sub>2</sub> pour que l'injection d'électrons soit possible. De plus les couples redox (H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>) et (Ox/Red) doivent être disposés selon la figure 14. Les électrons excités de la bande BV-SC vers la bande BC-SC (type *p*) s'injectent dans la bande BC-TiO<sub>2</sub> (type *n*) où ils vont réagir avec de l'eau pour donner de l'hydrogène. En parallèle, les trous laissés dans la bande BV-SC se déplacent vers l'interface pour oxyder les espèces réductrices. Les électrons dans TiO<sub>2</sub>-BC peuvent également réduire toute espèce réductrice. Cette propriété a été démontrée lors de la réduction du bichromate.

## II-1-Préparation de l'échantillon:

**II-1-1-Produits de départ** : Les réactifs utilisés dans le présent travail sont des produits commerciaux dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau 3 suivant :

Tableau 3:

Produits	Marque	Pureté (%)
CuO	Radel et Haem	98
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	Merck	98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Merck	99
Agar	Flucka	_____
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fucka	99
NiSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	Merck	98
KOH	Merck	98.5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	_____	98
N <sub>2</sub>	Air liquide	99.99
Ethanol	Merck	98
Brome	Merck	98
NH <sub>4</sub> OH	Labosi	37
HNO <sub>3</sub>	Merck	98
Méthanol	Fucka	98
Amidon	Flucka	98

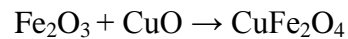
## II-1-2 Méthodes de synthèses de semi conducteur

### Le spinelle $CuFe_2O_4$

Trois types de synthèse ont été utilisés pour la préparation de  $CuFe_2O_4$ :

- réaction à l'état solide (voie sèche).
- réaction à partir des nitrates (voie humide).
- sol gel.

a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  est préparé à partir des oxydes  $\text{CuO}$  et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (préalablement) par réaction à l'état solide selon le schéma réactionnel suivant :



Les produits de départ soigneusement broyés dans des proportions stœchiométriques, subissent un traitement thermique à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  avec des recuits entrecoupés de broyages. Cette opération est répétée jusqu'à obtention d'une phase pure confirmée par la diffraction X.

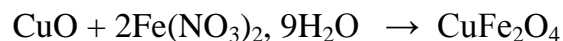
b) Dans le but d'augmenter la surface spécifique,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a été synthétisé par voie humide à partir de  $\text{CuO}$  et  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$  selon le schéma réactionnel suivant :



Un mélange stœchiométrique de  $\text{CuO}$  et de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$  est dissout dans de l'acide nitrique concentré (9N), la solution obtenue est déshydratée dans un bain de sable et les nitrates sont complètement éliminés à  $500^\circ\text{C}$ . La poudre ainsi obtenue est homogénéisée par broyage avant de subir un traitement thermique à  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Deux recuits sont nécessaires pour l'obtention de la phase pure confirmée par diffraction X.

Rappelons que  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  est fortement hygroscopique, on lui a préféré  $\text{CuO}$  qui se dissout facilement dans  $\text{HNO}_3$

c) Dans le but d'améliorer la pureté et la distribution de la taille des grains,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a été également élaboré par la méthode sol gel à partir des précurseurs  $\text{CuO}$  et  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2, 9\text{H}_2\text{O}$  selon la réaction :



Après déshydratation à  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuO}$  est dissout dans l'acide nitrique concentré. L'acidité de la solution doit être contrôlée par un pH-mètre (Schott 825).  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$  et l'Agar sont ensuite ajoutés à la solution. Le mélange est chauffé à  $70\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3 h sous agitation continue jusqu'à obtention d'un gel, ce dernier est séché à  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Le produit a été calciné à  $850\text{ }^\circ\text{C}$  avec trois recuits entrecoupés de broyages.

## L'anatase $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  est préparé par la méthode sol gel. Le composé Tétraisopropylorthotitanat (TIPT) de formule chimique  $(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$  a est dissout dans un mélange MeOH/EtOH sous agitation en proportion molaire 1:1:10 puis chauffé sous reflux à  $75^\circ\text{C}$  pendant 6 h. une fois cette température atteinte, de l'eau a été ajoutée goutte à goutte à la solution avec formation immédiate d'un précipité blanc. Le précipité est lavé successivement avec de l'eau, de l'éthanol et enfin séché dans l'étuve à  $100^\circ\text{C}$ . La calcination a été effectuée à  $450^\circ\text{C}$  pendant 2 h. Les phases ont été confirmées par diffraction [35]

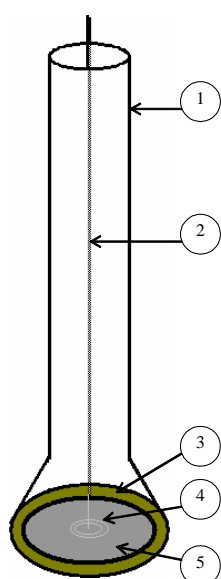
Cette température ne doit pas être dépassée pour empêcher la transition vers la phase rutile.

### II.2.1 Préparation des pastilles

La détermination des propriétés physiques et la caractérisation photo électrochimique nécessitent l'emploi de pastilles compactes.  $\sim 500$  mg de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sont comprimé sous une pression uni axiale de 2.3 kbar sous forme de pastille de 13 mm de diamètre et de  $\sim 1$  mm d'épaisseur puis chauffé dans à  $900^\circ\text{C}$  (4 h). En revanche, la pastille  $\text{TiO}_2$  a été frittée à  $400^\circ\text{C}$  pour éviter la transition irréversible vers la phase rutile (inactive photocatalytiquement).

### II.2.2 Préparation d'électrodes de travail

L'étude de la courbe de polarisation de (courant-potentiel) (I-V) nécessite l'emploi d'électrodes, celles-ci sont réalisées au moyen de la pastille frittée. Le contact électrique sur la pastille est réalisé à l'aide de la laque conductrice d'argent par un fil de cuivre soudé avec l'étain. L'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre de sorte que, seule une face ( $\sim 0.86\text{ cm}^2$ ) soit en contact avec l'électrolyte.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  tel qu'il a été préparé existe seulement sous la forme de type  $p$  comme nous le démontrerons par les mesures du pouvoir thermoélectrique ainsi que le tracé des courbes (I-V).



- 1 : Tube isolant en verre
- 2 : Fil conducteur en cuivre
- 3 : Résine époxy
- 4 : Contact ohmique (laque Ag + étain)
- 5 : pastille

Figure16 : Electrode de travail

## II.3 Techniques de caractérisations

### II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE utilisant un rayonnement  $K_{\alpha}$  d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{cu}} = 0.15406 \text{ nm}$ ) dans le but de :

- Vérifier la pureté du produit synthétisé et identifier la phase formée en accord avec les fiches ASTM (calculs de paramètres de maille, de compacité)
- Estimer la taille  $d$  des cristallites avec la formule empirique de Scherrer :

$$d = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos(\vartheta)} \quad (7)$$

$\lambda_K$  : 1.54178 Å (Anticathode en cuivre).

$\beta$  : La largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (exprimée en rad).

$\vartheta$  : Angle de diffraction.

### II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de l'oxyde spinelle a été observée par microscopie (MEB). Cette technique nous permet de visualiser un solide à l'échelle du  $\mu\text{m}$  ou plus et de mesurer les dimensions des cristallites. Son avantage est de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'analyse a été réalisée par un microscope électronique à balayage environnementale numérique type JEOJ JSM-636OLV.

### II.3.3 Analyse infra rouge

Le spectre infrarouge a été enregistré sur un spectromètre FTIR-4800S de marque SHIMADZU. Dans le domaine  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ . La technique nécessite une pastille de 1,3 g de KBr (qualité spectroscopique, préalablement séché) auquel on ajoute une petite quantité de l'oxyde traité.

### II.3.4 Détermination du domaine de la photo activité

La réflectance optique a été enregistrée à l'aide d'un spectrophotomètre 500 dans la gamme (200-1100nm) dans le but de :

- Déterminer le domaine de photo activité
- Déterminer la nature de la transition
- Déterminer la valeur de la bande plate  $E_g$

## II.4 Mesures électriques

### II.4.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique et les propriétés diélectriques ont été déterminés dans le domaine 300–550 K sous argon à l'aide d'un appareil de type LCRMETER Agilent HP4263B. La pastille a une surface  $S$  et une épaisseur  $d$ , les contacts sont fait à l'aide de la laque d'argent.

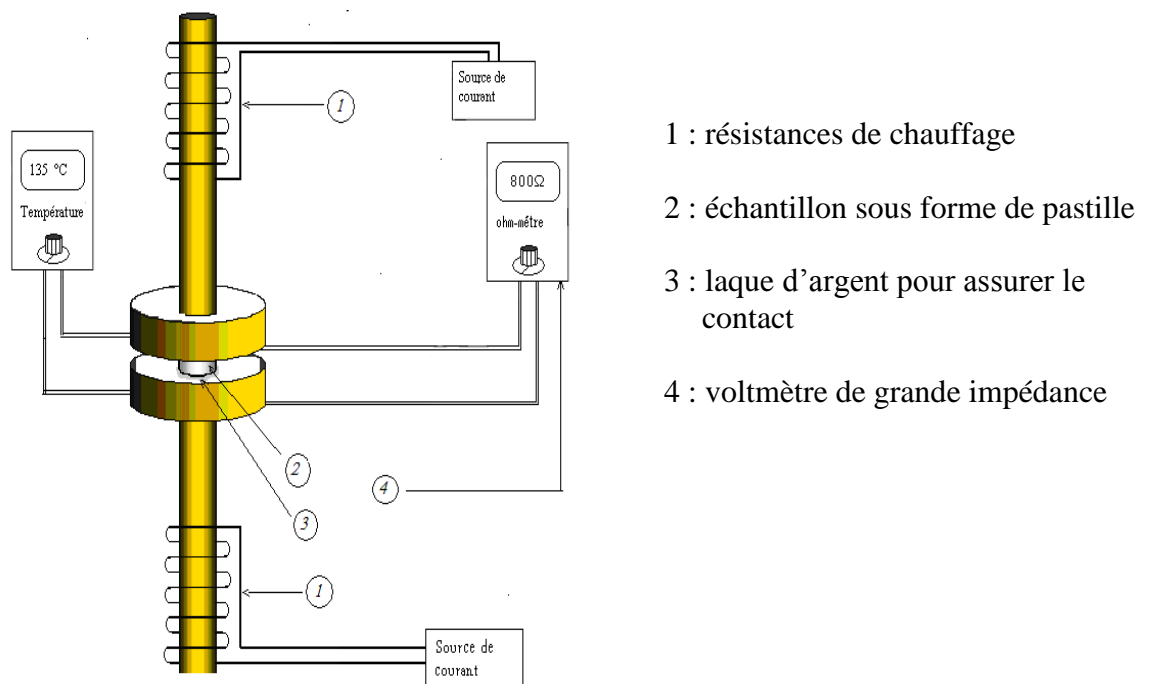
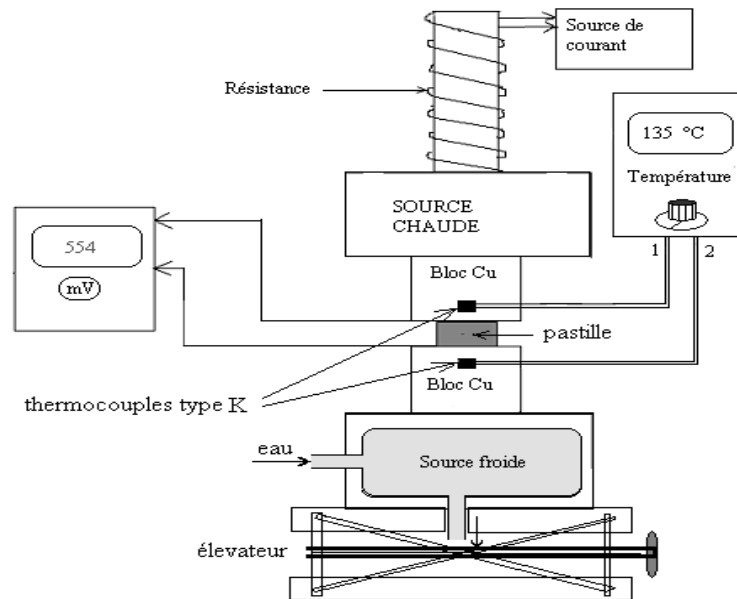


Figure 17 : dispositif de mesure des résistances électriques.

### II.4.2 Pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique a été déterminé à l'aide d'un montage mis au point au laboratoire. Le dispositif de la figure 18, permet de mesurer le pouvoir thermoélectrique

$S$  définit comme suit :  $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ .



**Figure 18 : Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique**

L'échantillon sous forme de pastille est serré entre les deux blocs de cuivre portés à des températures différentes.

La différence de potentiel  $\Delta V$  générée aux bornes de la pastille (effet Seebeck) est mesurée en fonction du gradient de la température  $\Delta T$  à l'aide d'un voltmètre (Tacussel Aris 2000 avec une impédance d'entrée de  $10^{12} \Omega$ ). Ce dispositif permet aussi de déterminer le mode de conduction type ( $p$ ) ou ( $n$ ) ainsi que le mécanisme de conduction.

#### II.4.3 La largeur de la bande interdite ( $E_g$ ):

Le gap optique ( $E_g$ ) de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a été obtenu par dispersion de la poudre sur l'huile sur un appareillage de type UV2401P-C SCHIMADZU qui va de 200 à 1100 nm.

Le modèle de Gartner a été appliqué dans notre cas.

#### II.5 Caractérisation photo électrochimique

Les propriétés photo électrochimiques sont nécessaires pour déterminer :

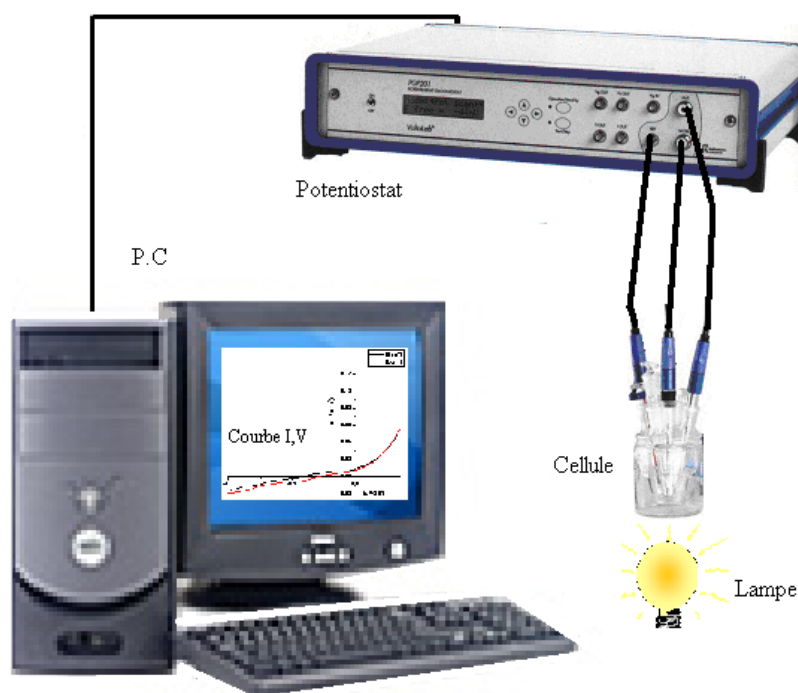
1. le type de conduction ( $p$  ou  $n$ )
2. le domaine de stabilité électrochimique
3. Le potentiel de la bande plate, caractéristique du matériau et qui devrait permettre de tracer le diagramme de bandes de la jonction oxyde/solution et qui sera à la base des prévisions des réactions photocatalytiques.

Pour cela, nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes

1. Une électrode de travail (ET)
2. Une électrode au calomel saturé ECS,  $E^{\circ} = +0,246 \text{ V/ENH}$
3. Une contre électrode (CE) de platine

Les trois électrodes sont immergées dans une solution éclairée soit par une lampe en tungstène 200 W ou une lampe de 650 W (Dyr) selon le matériau utilisé. Les courbes I-V ont été tracées grâce au montage de la figure 19 suivante.

Les courbes I-V ont été tracées à l'aide d'un potentiostat Voltalab (PGZ301) piloté par ordinateur. Les courbes semi logarithmique de Tafel déduites des caractéristiques I-V permettent d'aboutir aux paramètres électrocinétiques. Parallèlement, un test de longue durée dans une solution neutre de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH  $\sim 7$ ) a été effectué pour calculer une vitesse de corrosion.



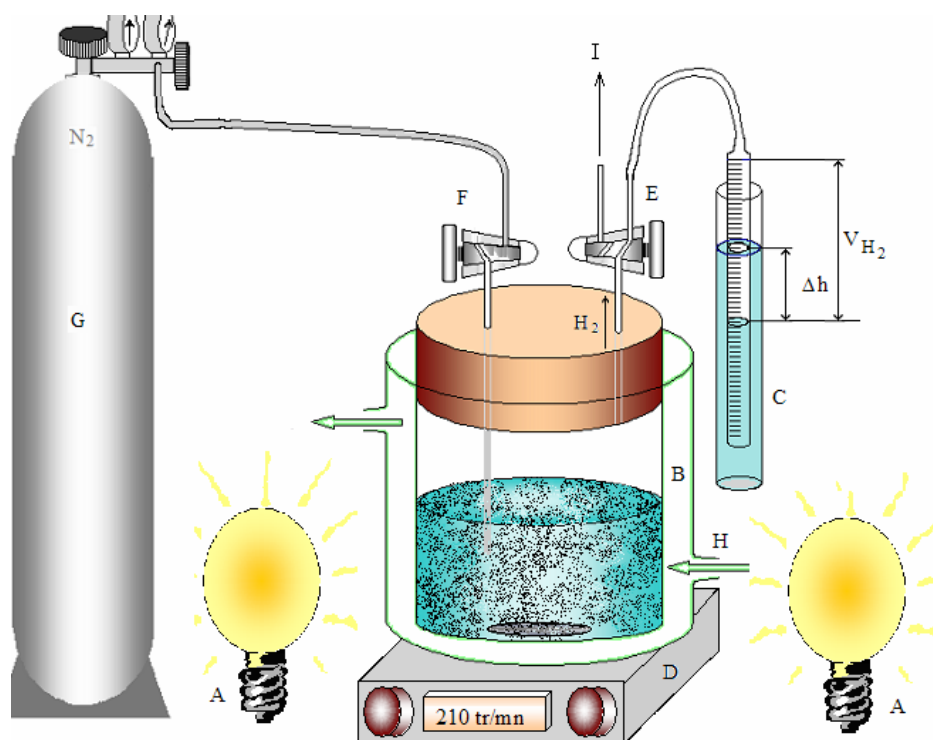
**Figure 19 : Dispositif de mesures électrochimiques**

## II.6 Etude de la photoactivité

### II.6.1 Photoproduction de l'hydrogène

La production de l'hydrogène est suivie au moyen d'un montage représenté par la figure (20). L'éclairage du réacteur Pyrex à double paroi (H) est assuré au moyen de trois lampes en tungstène (A) disposé symétriquement au tour du réacteur dont la longueur d'onde la plus intense se situe à 600 nm. La température du milieu réactionnel est maintenue constante à 50 °C grâce à bain thermostat (Polystat). Le réacteur d'une capacité de 600 cm<sup>3</sup>

contient une masse variable ( $m$ ) du catalyseur dans une solution de 200 mL  $\{\text{KOH} (0,2 \text{ M}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 (0,025\text{M})\}$ . Ce dernier est utilisé comme capteur de trous.



**Figure 20 : dispositif de mesure du volume d'hydrogène  
Produit par catalyse**

(A) lampes en tungstène-(B) réacteur à double parois en verre-(C) burettes concentriques - (D) agitateur magnétique -(E) robinet à trois voies -(F) robinet à deux voies-(G) bouteille d'azote -(H) circulation d'eau à 50°C.

Le premier paramètre étudié concerne l'influence de la méthode de synthèse de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sur la production d'hydrogène. L'effet du pH a été également entrepris sur la photo activité. Le pH a été fixé par addition  $\text{KOH}$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Sachant que le but de notre travail est basé sur la jonction de deux matériaux SC en présence des espèces réductrices en solution pour la photoproduction d'hydrogène. Pour cet objectif, plusieurs expériences ont été effectuées en faisant varier la masse du catalyseur  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Après avoir trouvé la masse optimale, des hétérojonctions avec  $\text{TiO}_2$  ont été étudiées dans des solutions qui contiennent

le thiosulfate ( $S_2O_3^{2-}$ ) comme capteur de trous. Pour cela, le rapport massique de l'hétéro système ( $CuFe_2O_4/TiO_2$ ) a été pris comme paramètre à varier.

Le système  $CuFe_2O_4/TiO_2$  a été testé dans des solutions de ( $S_2O_3^{2-}$ ) avec une masse globale constante (250 mg).

Il est à noter que des tests à blanc ont été effectués sous les mêmes conditions expérimentales en l'absence du catalyseur pour corriger les volumes d'hydrogène obtenus.

### II.6.2 Photo réduction du métal $Ni^{2+}$

Les essais photo catalytiques ont été réalisés dans un réacteur à double paroi en Pyrex dont la température est maintenue constante à 20 °C grâce à un bain thermostaté (Julabo) Dans le réacteur, une solution de 80 ml contenant l'ion métallique ( $Ni^{2+}$ ) à une concentration de 30 mg/L à pH ~7. La quantité de la masse pour l'hétérojonction ( $CuFe_2O_4 /TiO_2$ ) est de (20 mg/20mg) en poudre est introduite dans ce réacteur maintenue dans le noir une nuit pour l'adsorption. Il est ensuite illuminé au moyen d'une lampe de tungstène (200 W) sous agitation magnétique constante afin d'assurer la dispersion de ce dernier.

Des prélèvements d'échantillons de la solution prévenue à testé sont centrifugés puis dosés à des intervalles de temps réguliers.

$Ni^{2+}$  a été dosé par absorptiomètre, en présence de diméthyle glyoxine (DMG) et d'un oxydant ( $Br_2$  dans notre cas) [36]. En milieu ammoniacal il donne un complexe de couleur brunâtre correspondant à un degré d'oxydation élevé. La méthode permet de doser des solutions de l'ordre de ppm (coefficient destruction colonne 16000 à 464).

### III.1 Caractérisation structurale

#### III.1.1 Description de la structure spinelle:

La maille spinelle est complexe, elle est formée par la juxtaposition de huit cubes et contient 32 atomes d'oxygène, 16 atomes Fe et 8 atomes Cu (octaédriques  $\text{Cu}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}$ ) d'où la formule générale  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (figure 21).

Les anions ( $\text{O}^{2-}$ ) forment un assemblage cubique compact délimitant des sites tétraédriques

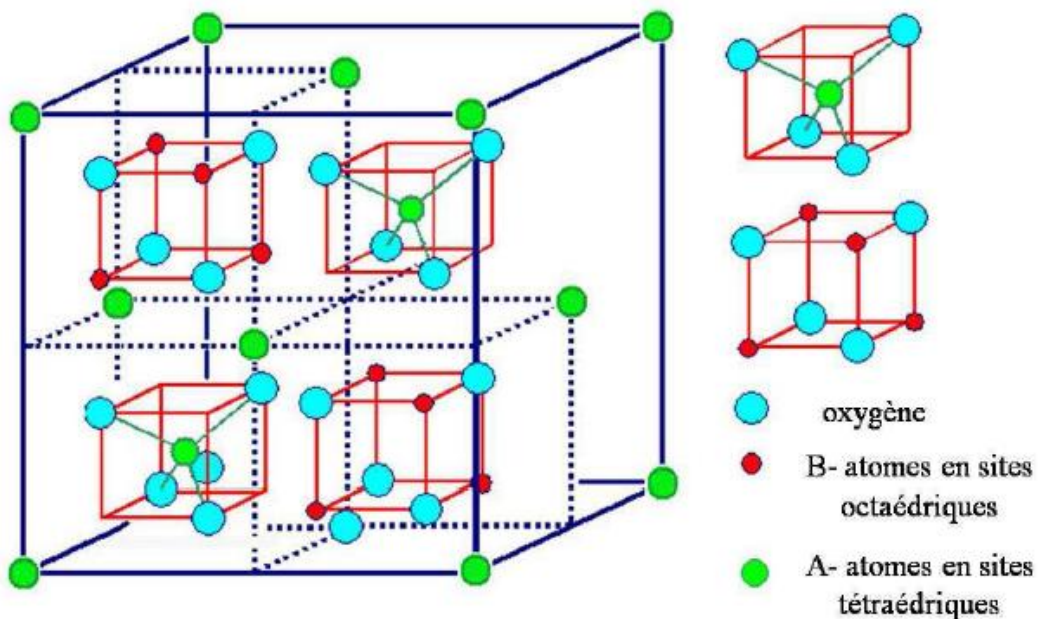


Figure 21 : Structure spinelle

Selon la distribution des atomes  $A = \text{Cu}$  et  $B = \text{Fe}$  dans ces sites nous différencions deux types de spinelles :

- Spinelle normale: dans cette structure le cuivre occupe les sites tétraédriques alors que les atomes  $M = \text{Fe}$  se trouvent en sites octaédriques  $\text{Cu}^I[\text{Fe}]^{\text{O}}_2\text{O}_4$ .
- Spinelle inverse : la moitié des atomes  $M$  occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des sites est occupée par le cuivre ( $\text{Fe}^I[\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]^{\text{O}}_2\text{O}_4$ ).

La nature normale ou inverse du spinelle est caractérisée par le paramètre d'occupation  $\lambda$  qui représente la fraction des atomes  $M$  occupant les sites tétraédriques.  $\lambda$  peut aussi prendre des valeurs comprises entre 0 et  $\frac{1}{2}$  selon le traitement thermique que subit le composé [37].

Dans le spinelle normal le  $\lambda = 0$  alors que  $\lambda = \frac{1}{2}$  dans le spinelle inverse.

### III.1.2 Diffraction X

Le spectre de diffraction X sur poudre de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  est représenté sur la figure 22. Tous les pics correspondent à la phase pure, et le spectre est exempt d'oxydes de départ ou de phases secondaires comme la delafossite  $\text{CuFeO}_2$ .

L'oxyde cristallise dans la structure quadratique avec un groupe spatiale ( $I4_1/amd$ ).

Les paramètres de maille ( $a= 0.581$  et  $c=0.864$  nm) et la distorsion ( $a/c$ ) est de 0.67. Une taille de cristallite de 43 nm a été déterminée à partir de la relation empirique de Scherrer. La surface spécifique ( $S_{sp}= 27 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a été déduite à partir de la formule :

$$S_{sp} = \frac{6}{d_{exp} \cdot L}$$

$d_{exp}$ : La masse volumique expérimentale du matériau SC ( $5.10 \text{ g cm}^{-3}$ )

Il est utile de noter que la phase spinelle ne se forme que pour des températures supérieures à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , en deçà la phase coexiste avec les produits de départ  $\text{CuO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuFeO}_2$ .

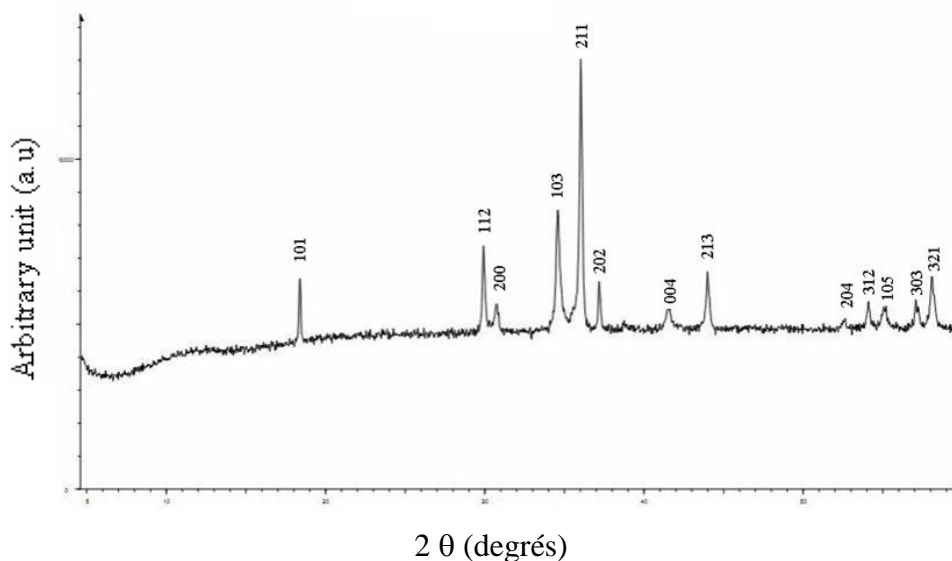
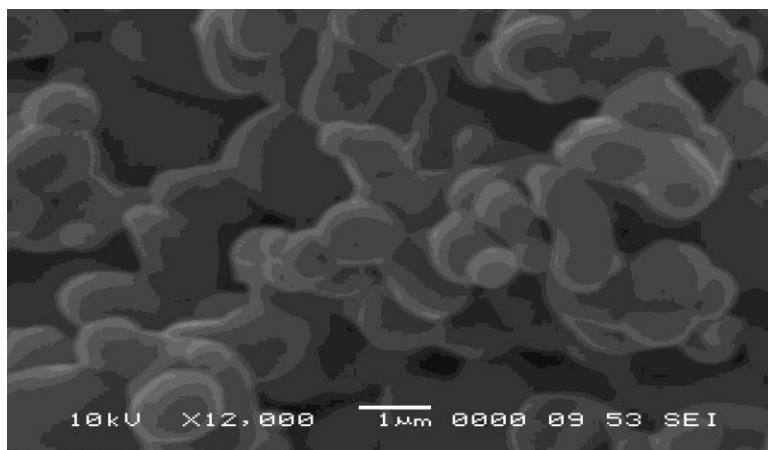


Figure 22: Spectre de diffraction-X de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

### III.1.3 Microscopie électronique a balayage

La figure 23 donne la morphologie de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  préparé par sol gel, elle met clairement en évidence l'aspect poreux de la poudre où les cristallites sont plus aux moins homogènes avec des formes elliptiques

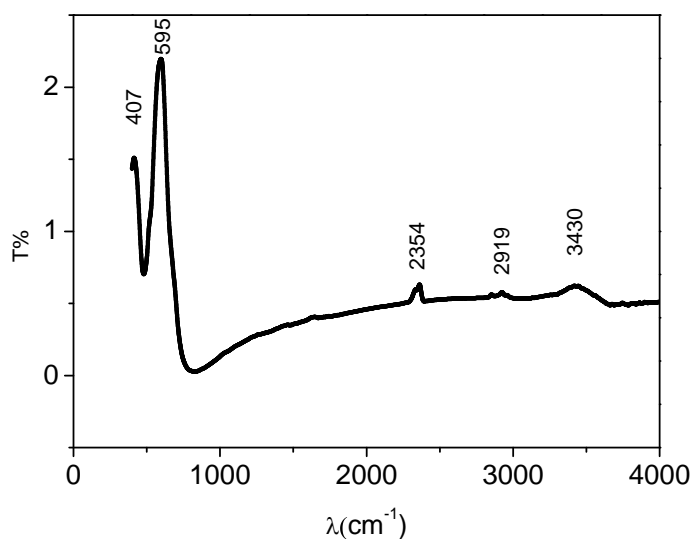


**Figure23 : Microscopie électronique a balayage de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  obtenu par voie sol gel.**

### III.1.4Analyse Infra Rouge IR

Cette mesure nécessite l'utilisation d'une pastille de KBr de haute pureté (spectroscopique) auquel on additionne une petite quantité de la poudre à étudier. Le spectre IR de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  est enregistré dans le domaine  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  (figure 24). Ce dernier cristallise dans une structure spinelle inverse  $\text{Fe}[\text{Cu Fe}]\text{O}_4$ , les bandes  $595$  et  $407\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations de Fe-O dans les sites octa et tétraédriques.

La majorité des bandes ( $3430, 2354, 3430\text{ cm}^{-1}$ .....) sont dues à l'eau et  $\text{CO}_2$  absorbées sur KBr.



**Figure24 : Spectre infra rouge**

### III.2 Propriétés physiques de spinelle $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Les propriétés de transport (conductivité et pouvoir thermoélectrique) ont été déterminées à l'aide d'un montage mis au point au laboratoire.

#### III.2.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique ( $\sigma$ ) a été mesurée à l'aide d'un montage décrit précédemment. La loi d'Arrhenius (équation 9) est respectée dans le domaine de température étudié :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_\sigma/kT) \quad (9)$$

La linéarisation de l'équation (9) donne :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 + (10^3/T)(-\Delta E_\sigma / R 10^3) \quad (10)$$

Avec R : constant des gaz parfaits ( $8,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et  $\sigma_0$  une constante.

Le tracé de  $\ln \sigma = f(1000/T)$  donne une droite, l'énergie d'activation  $\Delta E_\sigma$  déduite de la pente (0.21 eV). La figure 25 est en bon accord avec celle déterminée précédemment [38].

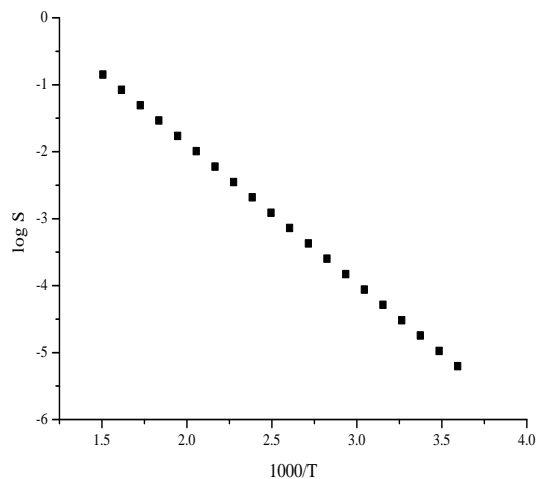
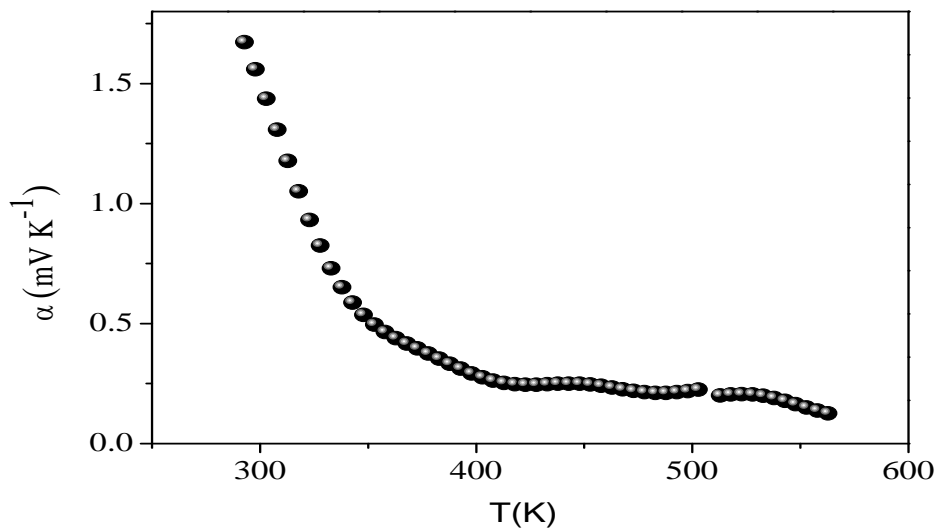


Figure 25: La conductivité électrique en fonction de  $1000/T$  de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

L'augmentation de  $\sigma$  avec la température dans tout le domaine étudié révèle un comportement semiconducteur. à température ambiante,  $\sigma$  avoisine  $6 \times 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$

### III.2.2 Pouvoir thermoélectrique

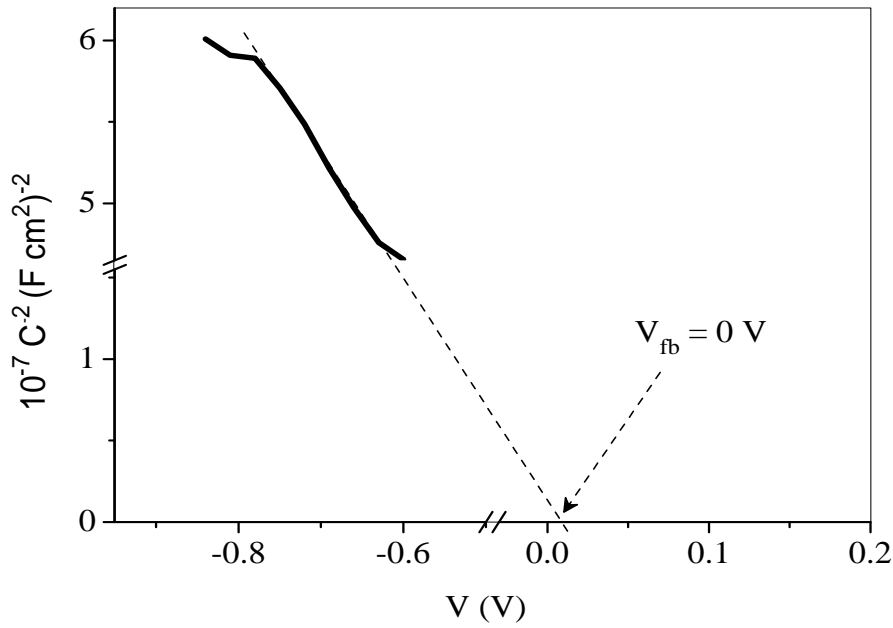
La figure 26 représente la variation du pouvoir thermoélectrique ( $S$ )  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  avec la température.  $S (= \Delta V/\Delta T)$  est positif dans tout le domaine de température étudié, ce qui indique une semi conductivité de type ( $p$ ) où les trous sont des porteurs majoritaires. La diminution de  $S$  avec la température ( $T$ ) indique une mobilité ( $\mu$ ) non activée thermiquement et où l'augmentation de la conductivité électrique ( $\sigma = eN_A\mu$ ) est attribuée à une croissance du nombre des porteurs de charges (trous)  $N_A$ . Au delà de 400 K,  $S$  tend vers une valeur constante indiquant que la majorité des accepteurs sont ionisés en accord avec la statistique de Fermi Dirac.



**Figure 26 : variation thermique du pouvoir thermoélectrique  $S$  de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$**

Cependant la valeur relativement élevée de  $S$  laisse présager une faible concentration de trous (voir Mott-Schottk) (figure 27). Rappelons que pour un métal classique, le pouvoir thermoélectrique est de l'ordre de  $5-10 \mu\text{V K}^{-1}$ . La conduction électronique des spinelles se fait selon un mécanisme de saut par petits polarons (small polaron hopping) entre des sites cristallographiques équivalents

$$S = K/e (\text{Ln} (N_0/ N_A)) \quad (11)$$



**Figure 27 :  $1/C^2$  en fonction du potentiel à fréquence fixe (20 kHz) dans KOH 0,5 M**

Où  $N_0$  est le nombre de sites disponibles, calculé à partir de la densité ( $5.10 \text{ g cm}^{-3}$ ) et  $N$  le nombre effectifs de porteurs. Une valeur de  $2.502 \times 10^{22}$  a été déduite.

$$N_0 = N \rho_{\text{exp}} / M \quad (12)$$

Le spinelle est une structure compacte et l'origine de la conductivité de type  $p$  ne peut provenir que de l'insertion  $\text{Fe}_{\text{Fe}}$ .

La mobilité des trous ( $\sim 5.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) est calculée à partir de la relation :

$$\mu = \sigma / (e N_A) \quad (13)$$

L'énergie d'activation peut être également calculée à partir du pouvoir thermoélectrique  $S$  grâce à la relation suivante :

$$\Delta E_s (\text{eV}) = S T \quad (14)$$

La différence par un ordre de grandeur entre  $\Delta E_s$  et  $\Delta E_\sigma$  confirme la conduction par petits polarons.

### III.3 Propriétés optiques :

La courbe  $(\alpha h\nu)^n$  en fonction de  $(h\nu)$  a été tracée en accord avec le modèle de Gartner figure 27. Les données expérimentales sont bien fittées pour une valeur de  $n$  égale à 2, indiquant une transition optique directe. La valeur obtenue (1.43 eV) est proche de celle de silicium idéale pour la conversion solaire. la couleur noir de l'échantillon. Rappelons qu'une telle valeur permet l'absorption dans tout le domaine spectral de soleil (400-750).  $\alpha$  étant le coefficient d'absorption déterminé à partir de la relation suivante [39]

$$\alpha = (1/t) \text{Log} (I_0/I) \quad (15)$$

$t$  : représente l'épaisseur de la pastille de spinelle  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Log} (I_0/I)$  représente l'absorbance

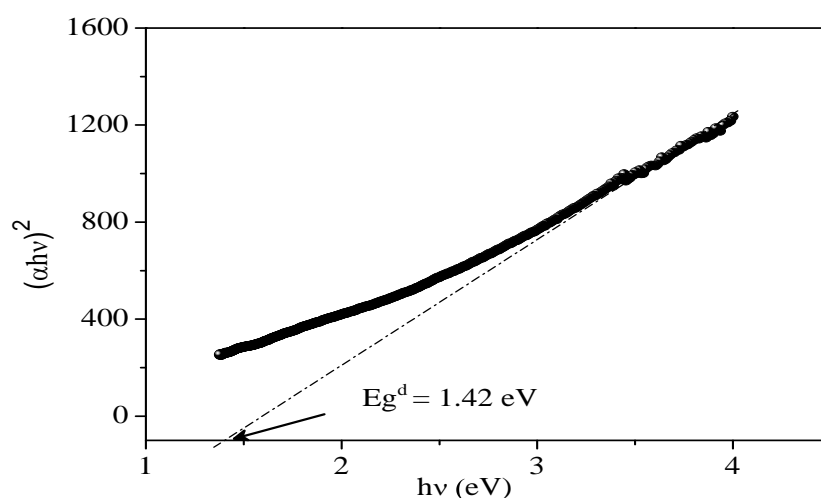


Figure 28 : transition optique direct de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

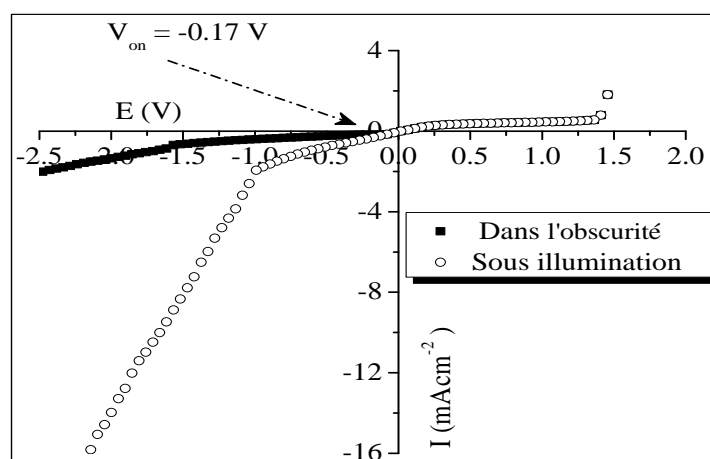
Tableau 4 : Valeurs des paramètres physiques de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

$S_{293}$ ( $\mu\text{V K}^{-1}$ )	$\sigma 10^{-4}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	$N_A 10^{+25}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_0 10^{+27}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$E_g^d$ (eV)	$\Delta E_\sigma$ (eV)	$\Delta E_s$ (eV)	$\mu \times 10^6$ ( $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
1600	6	5.25	2.502	1.42	0.21	0.49	5.5

### III.4 : Etude photoélectrochimique des spinelles $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

#### III.4.1 Courbe (I-V) de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Le tracé des courbes intensité-potentiel (I-V) dans le noir et sous lumière donne le potentiel de la bande plate  $V_{bp}$  où la séparation des deux courbes commence à se manifester et est caractéristique du matériau. Pour  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , le photocourant se manifeste dans la région cathodique confirmant le type (*p*) de notre échantillon. Au-delà de  $\sim -1$  V,  $I_{ph}$  augmente brusquement indiquant un dégagement d'hydrogène. Comme, l'attesté les bulles sur l'électrode.



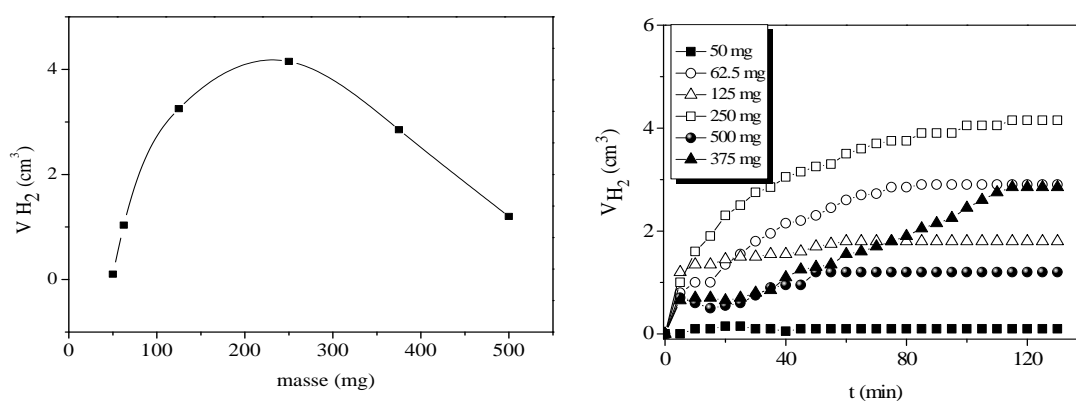
**Figure 29: Courbe (I-V) de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  dans KOH (0.2M) dans le noir et sous illumination. Vitesse de balayage 10 mV/sec.**

#### III.5 Etude de la photoactivité

Les caractérisations précédentes nous ont permis de tracer le diagramme énergétique de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  dans l'échelle électrochimique et de prévoir d'un point de vue thermodynamique les réactions photoélectrochimiques, dans notre cas la production d'hydrogène énergétique) et l'électrodéposition de métaux (environnemental, nickel). Pour cela, des paramètres physiques tels que la masse du photocatalyseur, le pH de la solution et l'utilisation d'hétérojonction ont été optimisés avant qu'un système durable et efficace ne soit opérationnel.

La figure 30 montre une masse optimale de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  de 250 mg qui correspond à un volume d'hydrogène à saturation de 4.1 mL. Au-delà, une diminution de  $\text{H}_2$  est observée.

L'augmentation du volume d'hydrogène est due à la croissance de la surface réceptrice du matériau SC. Comme le flux lumineux reste constant (la puissance de la lampe positionné à une distance fixe est constante), le nombre de paires ( $e^-$ ,  $t^+$ ) photogénérées croît parallèlement avec la quantité de  $CuFe_2O_4$  c.à.d. avec le nombre de sites actifs. Au delà de 250 mg le volume d'hydrogène diminue et ceci peut s'expliquer par le fait que l'excès de  $CuFe_2O_4$  joue le rôle d'un filtre optique empêchant ainsi la pénétration des photons de la solution. L'excès de la poudre peut être considéré comme des centres de recombinaison de charges lors de leur excitation. La diffusion de la lumière ainsi que la turbidité de la solution sont également responsable de la diminution du volume d'hydrogène dégagé.



**Figure 30 : Evolution d'hydrogène sur le système  $CuFe_2O_4/S_2O_3^{2-}$  0.025 M (KOH 0.2 M).**

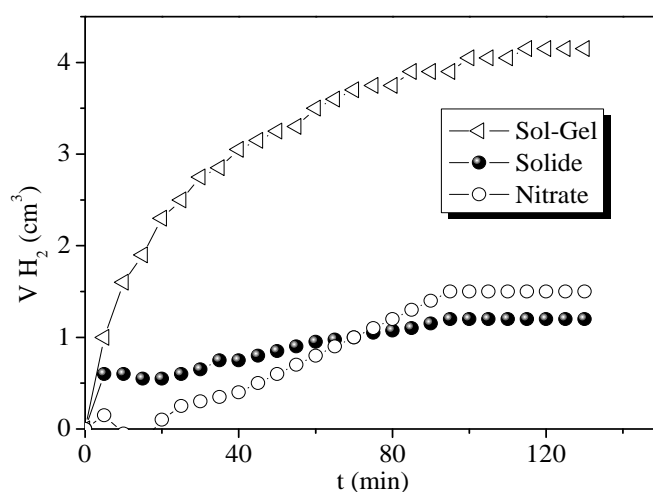
### III.5.1 : Influence de la méthode de synthèse

La figure 31 représente l'évolution du volume d'hydrogène en fonction du temps pour  $CuFe_2O_4$  préparé par diverses méthodes. La courbe montre que le volume d'hydrogène dégagé en présence de l'oxyde préparé à partir de sol gel est plus important que celui obtenu sur les oxydes préparés par des nitrates ou par voie solide. Ceci s'explique par le fait que la taille des cristallites de l'oxyde préparé à partir sol gel diminue ce qui implique une surface active plus importante, donc un volume d'hydrogène produit plus grand. Le fait que la quantité d'hydrogène est plus importante implique que la taille de la cristallite reste plus grande que la longueur de diffusion  $L_D$  des porteurs minoritaires (électrons). Il était avantageux de continuer la photocatalyse sur l'oxyde par méthode sol gel. La vitesse

moyenne de dégagement de l'hydrogène avoisine  $0.17 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . Le rendement quantique ( $\eta$ ) est calculée à partir de la formule :

$$\eta = \frac{\text{nombre de molécules d'hydrogène}}{\text{nombre de photonseffectifs}} * 100 = 1.3\% \quad (16)$$

Le nombre de photons effectifs pour lesquels l'électron est excité de la bande de valence vers la bande de conduction.



**Figure 31 : Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  préparé selon les trois voies dans une solution  $\text{S}^{2-} 0,025\text{M} / \text{KOH } 0.2\text{M}$**

### III.5.2 Effet de l'hétérojonction ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ )

Généralement, la performance photo électrochimique est limitée sur les oxydes simples. Ceci est dû au fait que le potentiel de la bande plate  $V_{bp}$  et le gap  $E_g$  varient en sens inverse selon la loi (17) et un compromis existe pour les oxydes. En d'autres mots, un oxyde absorbe vers les plus grandes longueurs d'onde.

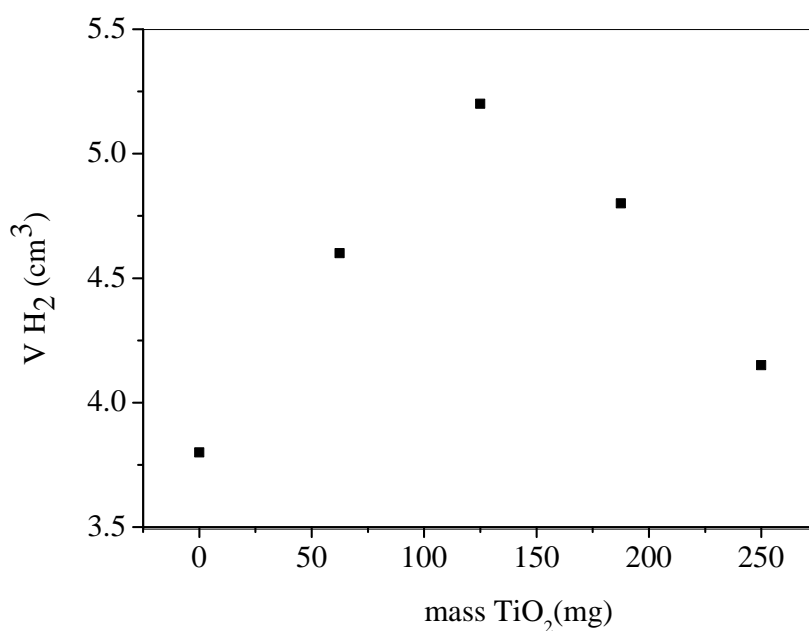
$$V_{fb} = 2.94 - E_g \quad (17)$$

Pour améliorer la photoactivité, plusieurs hétérojonctions ont été testées avec ZnO, SnO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>. Seul ce dernier a donné des résultats satisfaisants avec le spinelle (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>). La photocatalyse a été testée dans une solution de (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 0.025 M). Le thiosulfate a déjà prouvé son efficacité pour la capture de trous. Une photoactivité élevée est observée pour une masse de 125 mg de TiO<sub>2</sub> dont le volume d'hydrogène est de 6.8 mL (figure 32), plus grande que celle obtenue sur CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> seul. La croissance du volume de H<sub>2</sub> en présence de TiO<sub>2</sub> permet d'estimer l'effet important de la jonction formée par le contact des deux matériaux SC.

La photocatalyse sur l'hétérosystème est basée sur le principe d'injection d'électrons entre les bandes BC des deux SCs. Le potentiel de BC-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> doit être plus cathodique que BC-TiO<sub>2</sub> lui-même plus négatif que celui de l'eau. Les électrons réagissent via la bande BC-TiO<sub>2</sub>. Au delà d'une valeur optimale de TiO<sub>2</sub> (125 mg), la diminution du volume d'hydrogène observée est attribuée au transfert difficile d'électrons à travers les particules de TiO<sub>2</sub> en raison de sa grande résistivité électrique et de la turbidité de la solution qui fait diminuer la longueur de pénétration de la lumière.

La différence importante de potentiel entre la bande BC-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et le potentiel du couple H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> laisse présager une faible activité. Pour cela, nous avons introduit un état intermédiaire pour l'échange d'électrons où le Transfer se fait par médiation CB-TiO<sub>2</sub>.

L'efficacité remarquable obtenue sur l'hétérojonction CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> est attribuée à celle de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> ( $E_{BC/CuFe_2O_4} - E_{BC/TiO_2} = 0.6 \text{ V}$ ). Cette différence est définie comme étant la force électromotrice d'électrons injectés dans la bande BC-TiO<sub>2</sub>. Plus l'écart est important entre les deux bandes BC des SC, plus la séparation des paires (e<sup>-</sup>, t<sup>+</sup>) est efficace et par conséquent la recombinaison est moindre et la durée de vie des porteurs de charges sera augmentée. Cependant l'écart ne doit être très grand et un compromis doit être trouvé ; Gerisher a donné une valeur optimale de 0.4 V [40]. Les porteurs de charges diffusent en sens opposés vers les pôles de réduction et d'oxydation où ils subissent des réactions photoélectrochimiques.

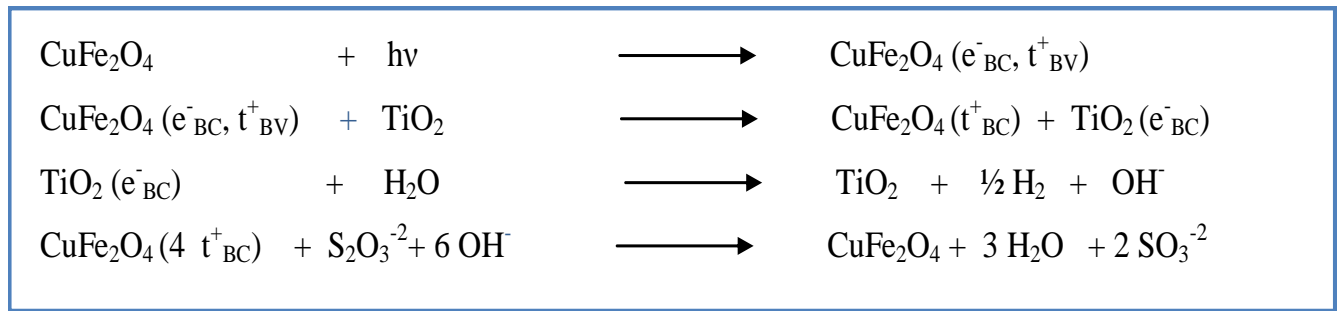


**Figure 32 : Evolution d'hydrogène en fonction de la masse de TiO<sub>2</sub> dans une solution de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 0.025M (KOH 1M).**

### III.5.3 Processus photocatalytique :

Il faut remarquer que TiO<sub>2</sub> de couleur blanche et il est inactif par la lumière visible ; il ne peut être excité qu'à des longueurs d'onde plus courtes que 380 nm l'utilisation de l'hétérosystème est un moyen de déplacer la réponse spectrale vers les grandes longueurs d'onde (région du visible). L'activation de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par la lumière visible permet de générer des paires (e<sup>-</sup>, t<sup>+</sup>) qui sont séparées par le champ électrique de jonction dans la région de la charge spatial (RCS) où le pliage de bandes équivalent à un champ électrique de jonction existe. Les porteurs de charges migrent en sens opposés vers les interfaces semi-conducteur/électrolyte. Les électrons réduisent l'eau en hydrogène et les trous oxydent les ions S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> en polysulfures SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (n=1,4) [41]. La particule semi-conductrice activée joue le rôle d'une microcellule photoélectrochimique. Lorsque TiO<sub>2</sub> est ajouté à CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'irradiation visible de l'hétéro système excite seulement ce dernier. Le processus électrochimique reste identique à celui de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> seul, les électrons produits dans ce cas s'injectent dans la bande BC-TiO<sub>2</sub> pour réduire à sa surface l'eau en H<sub>2</sub> :

- L'interface CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/électrolyte



Dans l'hétérojonction, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> joue le rôle d'une pompe d'électrons.

### III.5.4 Effet du pH

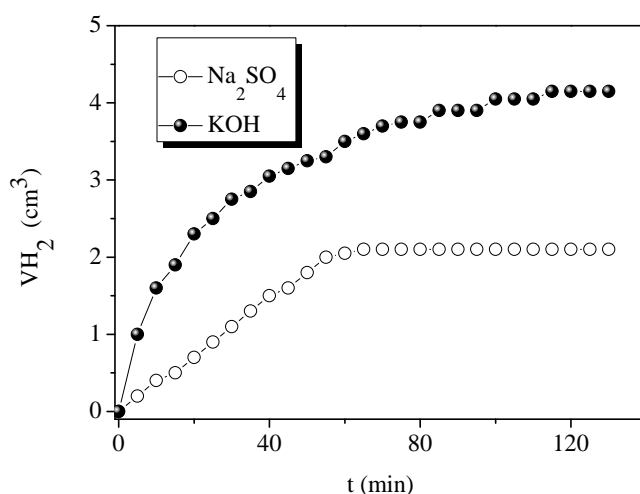
L'idée originale était d'exploiter la non sensibilité des bandes électroniques de la spinelle par rapport à celles du couple H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> qui varient comme -0.06 V pH<sup>-1</sup>. En effet les bandes électroniques (BC et BV) sont à caractère cationique (dérivant de l'orbitale 3d) et sont par conséquent indépendants de pH. Nous avons exploité cette propriété pour positionner adéquatement BC-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par rapport à celle du couple H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.

L'effet du pH sur la photoactivité a été étudié dans la solution de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> à cause de son plus large domaine de stabilité chimique. En effet le thiosulfate est stable jusqu'à un pH 4.5 au en deçà duquel il se décompose en soufre selon la réaction suivante.



De plus l'espèce est incolore et l'absorption de la lumière dans le visible est négligeable. La croissance du volume d'hydrogène avec le pH est illustrée sur la (figure 33). Comme les bandes BV et BC de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ne dépendent pas du pH, la variation de la photoactivité est essentiellement attribuée au déplacement du couple H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> dans la direction cathodique ce dernier varie comme -0.059 V pH<sup>-1</sup>. Le volume d'hydrogène augmente avec le pH ceci dû à l'écart [E<sub>BC/TiO<sub>2</sub></sub> - E<sub>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub>] qui augmente le pliage des bandes et donc améliore la séparation des charges et la vitesse d'injection d'électrons. La bande BC- CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se localise à - 1.21 V avec une force électromotrice (f.e.m.) de -0.78 V, cette valeur relativement importante entraîne une séparation efficace de porteurs de charge.

Cette prédiction est supportée par le fait que le volume d'hydrogène est plus important en milieu basique où le pliage accuse une augmentation de  $\sim 0.4$  V



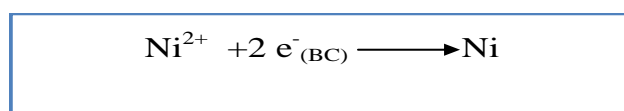
**Figure 33 : Volume de H<sub>2</sub> obtenu en fonction du pH sur le catalyseur CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans la solution de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (0.025 M).**

### III.6 Etude de la photo-réduction du nickel (Ni<sup>2+</sup>) :

La photocatalyse peut être utilisée pour d'autres objectifs autres qu'énergétique. Nous pensons évidemment à la protection environnementale.

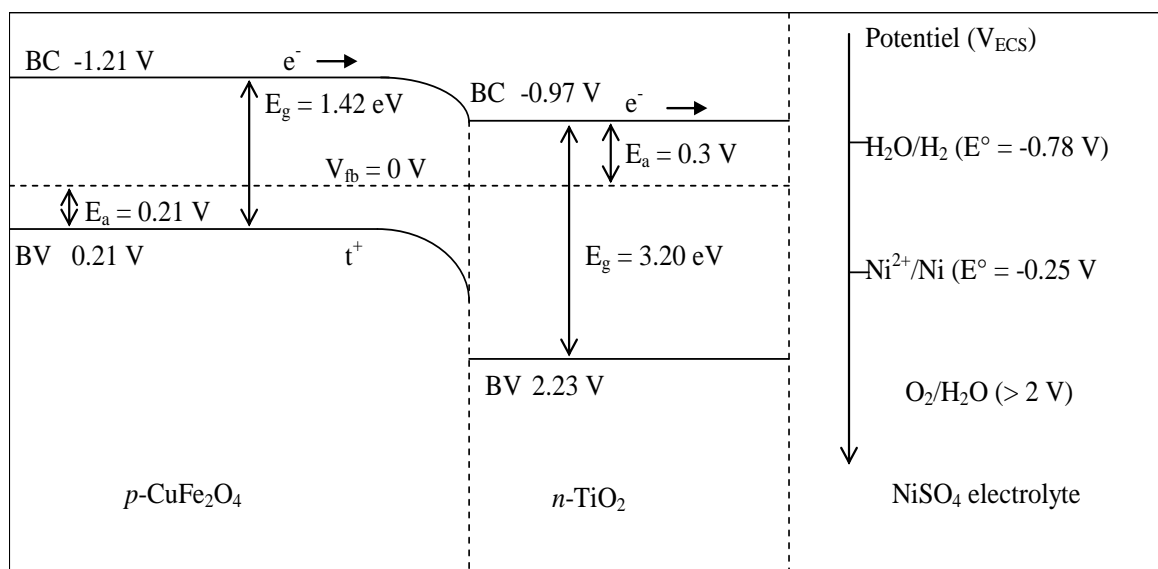
Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la photo électrodéposition des métaux lourds qu'au-delà d'un certain seuil, deviennent hautement toxiques et doivent être par conséquent éliminés. Les méthodes actuelles sont parfois coûteuses et souvent inefficaces aux faibles concentrations.

Parallèlement à la photo-réduction de l'eau, nous avons envisagé la possibilité de réduire l'ion toxique métallique Ni<sup>2+</sup>. En effet les photos électrons -excités sont susceptibles de réduire généralement les ions ayant un potentiel redox moins négatif que BC-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> selon la réaction :



### III.7 Diagramme énergétique de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Sol}(\text{Ni}^{2+})$ :

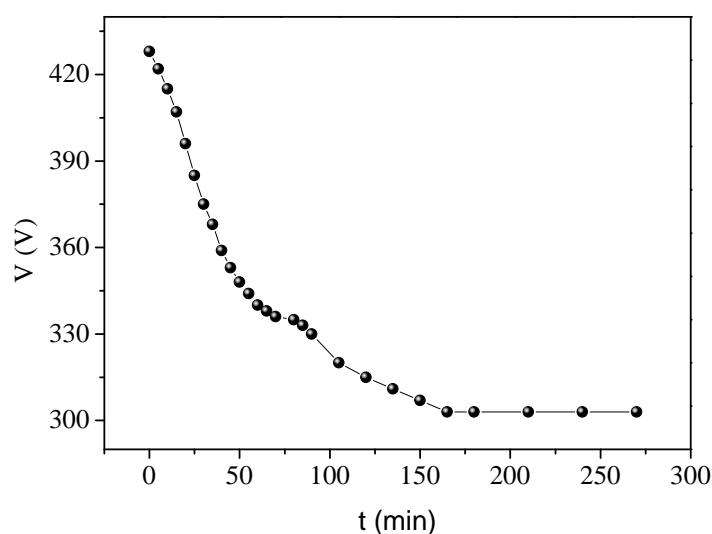
La détermination préalable de l'énergie d'activation ( $E_a$ ), la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) et le potentiel de la bande plate ( $V_{fb}$ ) permettent d'établir le diagramme énergétique de la jonction  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Sol}(\text{Ni}^{2+})$  (figure34). Ce diagramme permet de prédire que les ions localisés dans la bande interdite de  $\text{TiO}_2$  sont facilement réductibles. Seront réduits par les électrons photo-générés.



**Figure34 : Diagramme énergétique du système  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$**

### III.8 Détermination des quantités $\text{Ni}^{2+}$ adsorbées

Comme tout ion, une quantité de l'ion ( $\text{Ni}^{2+}$ ) en solution est adsorbée sur la surface du catalyseur  $\text{TiO}_2$  sur laquelle la photo réduction se produit. Pour déterminer cette quantité adsorbée, nous avons procédé à la mesure du potentiel par rapport à une électrode de référence au calomel saturé ( $ECS$ ) et une électrode de nickel plongée dans une solution du  $\text{Ni}^{2+}$  (électrode première espèce) dans laquelle on dispose  $\text{TiO}_2$  à des intervalles de temps réguliers. Le temps d'équilibre ( $\sim 3$  h) a été déterminé à partir de courbe de la chronopotentiométrie (figure 35).

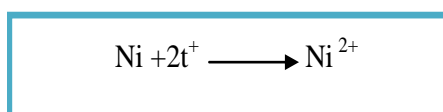


**figure 35 : Courbe chronopotentiométrique du Ni<sup>2+</sup> en fonction de temps**

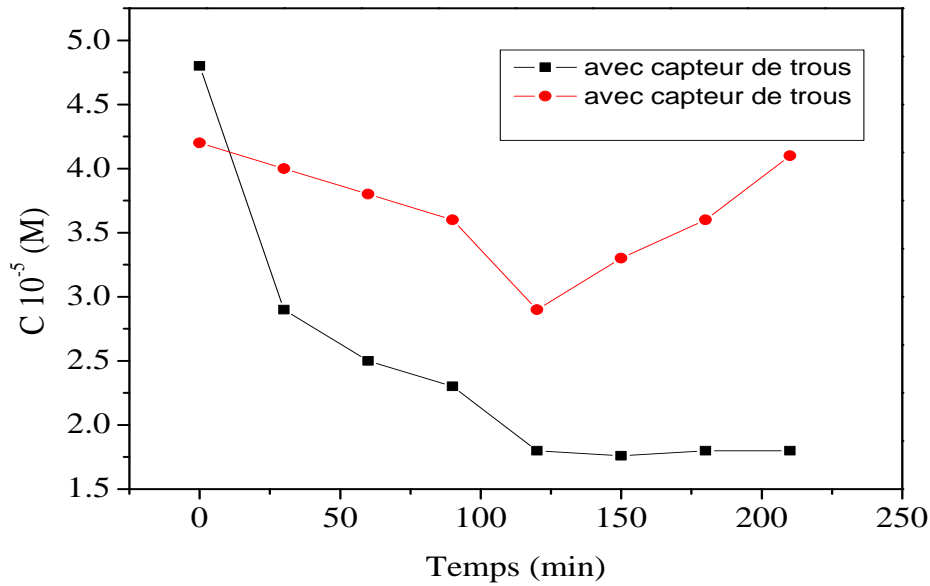
### III.9 Etude de la photo réduction de métal Ni<sup>2+</sup>

Nous avons remarqué qu'après 2 h, la concentration de Ni<sup>2+</sup> ré-augmente à nouveau sous illumination, cette augmentation peut être dû à la corrosion et les trous. Pour remédier à cela nous avons ajouté un capteur de trous (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) qui réagit avec les trous (t<sup>+</sup>) de la bande de valence et par conséquent augmente la durée de vie de paires (e<sup>-</sup>/t<sup>+</sup>) comme le montre clairement la (figure 36). L'introduction de capteur de trous (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) permet non seulement d'empêcher la photo corrosion de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mais d'abaisser le pourcentage de réduction.

Les trous peuvent également attaquer le nickel métal déposé selon la réaction suivante



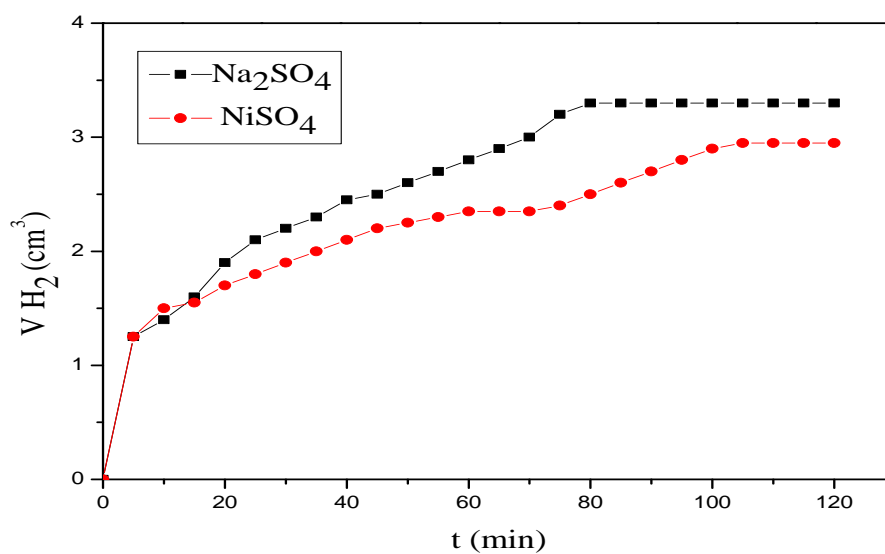
L'ion Ni<sup>2+</sup> à été réduit à 64.5% selon une courbe de réduction d'ordre 1. Le tracé du log de la concentration en fonction du temps est une droite linière de pente négative en conformité avec une cinétique d'ordre 1. le temps de demi réaction avoisine (~41 min) et la constante de vitesse (k = 0.0168).



**Figure 36 : Concentrations d'ion  $\text{Ni}^{2+}$  en fonction du temps en présence et absence de  $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  en suspension**

Les électrons de la bande de conduction sont utilisés pour la photo électro déposition du nickel et/ou photo réduction de l'eau en hydrogène. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait la photo catalyse en présence et en absence de  $\text{Ni}^{2+}$ . comme prévue, le volume d'hydrogène est plus grand en absence de  $\text{Ni}^{2+}$  (figure37). De plus on peut calculer le pourcentage des électrons utilisés pour la déposition du nickel (12%) contre (88%) pour l'hydrogène. Rappelons que les deux aspects déposition du nickel (Environnement) et production de l'hydrogène (Energétique) sont d'importance capitale.

En effet, l'hydrogène est un vecteur énergétique propre renouvelable, avec un pouvoir calorifique élevé  $58 \text{ kcal mol}^{-1}$ .



**Figure 37 : Volume de  $H_2$  dégagé en fonction du temps en présence et en absence de  $Ni^{2+}$  et la jonction ( $CuFe_2O_4 / TiO_2$ ) en suspension.**

#### IV) CONCLUSIONS GENERALE

Afin d'aboutir aux meilleures performances photocatalytiques de matériaux à base d'oxydes ont été synthétisés. Nous nous sommes intéressés au spinelle  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  à cause de son faible coût, sa stabilité chimique et sa couleur noire qui permet d'adsorber jusqu'à proche infrarouge. Cependant, utilise seul le rendement photo catalytique reste faible. A cause de la différence énergétique importante entre la bande de conduction et le niveau de l'eau. Ceci est dû à l'effet important du couplage formé par les deux SC pour la photo catalyse. Une hétérojonction à base de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  a été appliquée à la production de l'hydrogène et à la réduction du nickel comme polluant modèle sous lumière visible.

Notre travail présente un double intérêt : **i)** l'amélioration de l'activité photo catalytique de matériaux semi-conducteurs à bande interdite réduite, **ii)** l'extension la photo réponse spectrale de l'oxyde  $\text{TiO}_2$  vers la région du visible.

Ces deux effets reposent sur l'injection d'électrons entre particules. Ce phénomène a été démontré par l'activité photocatalytique sous lumière visible observée sur l'hétérosystème formée ainsi que les positionnements adéquats des bandes d'énergie qui ont été estimées grâce aux caractérisations physico-chimiques (étude photoélectrochimique), propriétés du transport et optiques. L'hydrogène est un vecteur énergétique propre avec un fort pouvoir calorifique. Il est obtenu à partir de sources gratuites à savoir l'eau et le soleil, ce dernier est un potentiel énergétique inestimable pour un pays comme l'Algérie.

L'hétérojonction  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  a également montré une bonne activité photocatalytique pour la réduction de nickel à pH naturel neutre. Nous nous sommes intéressés à la récupération du nickel présent dans l'eau et qui est hautement toxique au delà d'un seuil unique.

Un taux de réduction de 65% a été obtenu grâce a la présence de l'espèce  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  comme capteur de trou, ce dernier permet une séparation effective des paires électrons /trous et par conséquent améliore le rendement quantique.

## V) REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L.B. Khalil, M.W. Rophael., Mourad. W. E. Applied Catalysis B: Environmental, 36(2002) 130
- [2] H. Gerisher, Energy conversion with semiconductors electrodes, topics in applied physics, solid state physics aspects. In: Seraphin B. O. Editor, 1978.
- [3] M. A. Messikh, T. Sehili, J. Soc. Alg. Chimie, 2 (1999) 165-171.
- [4] J. R. Vaillant. utilisation et promesses de l'énergie solaire. Edition Eyrolles. Paris 1978
- [5] K.B. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Anandan, P. Maruthamuthu, Int. J. Hydrogen Energy, 26 (2001). 669-674
- [6] J. Ye, Z. Zou, M. Oshikiri, A. Matsushita, M. Shimoda, M. Imai, T. Shishido, Chemical Physics Letters 356 221–226 (2002).
- [7] A. Fujishima, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpa., 44 (1971) 1148.
- [8] A. Fujishima, K. Honda, J. Natur (London), 238 (1972)37.
- [9] M. Ampon, T. Shima, S. Kohama, Y. Kubokawa, J. Phys. Chem., 91 (1987) 4305.
- [10] Y. Xu. Z.Z. Zhu, W. Chen, G. Ma, Chem, Appl. Chem., 8 (1991) 28.
- [11] K. Wilke, H. D. Breuer, J. Potochem. Potobiol. A : Chem., 121 (1999) 49.
- [12] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, J. Potochem. Photobiol., A 89(1995) 177.
- [13] Y. Bessekhoud, D. Robet, J. V. Weber, J. Catal. Today, 101 (2005) 315.
- [14] N. Koriche, A. Bouguelia, A. Aider, M. Trari, Int. J. Hydrogen Energy, 30 (2005) 693
- [15] B. Dgemp, F. Sim. [www.mineralinfo.org](http://www.mineralinfo.org), 2006. Site rassemblant un certain nombre d'informations relatives à l'extraction minière en France.
- [16] W. Giger. Substances-traces dans l'environnement : De l'analyse environnementale aux études pratiques de chimiodynamique. EAWAG news 40 f, pp (1996) 3-7
- [17] P. Duverneuil, B. Fenouillet et C. Chaffot. 1994 Récupération des Métaux dans les Déchets et Boues Issues des Traitements des Effluents. Edition Lavoisier
- [18] DEGREMONT. Mémento Technique de l'eau. Huitième Edition, Lavoisier, 1977
- [19] A.J. Bard et L.R. Faulkner. Electrochimie, Principe, Méthode et Application. Edition Masson. Paris, 1983.
- [20] E. S. Manaha. Environmental Chemistry. Edition CRC Press, U.S.A. 2005
- [21] L. Levesque. Les Micropolluants Minéraux dans les Eaux Superficielles Continentales Rapport N° AFEE, 1997
- [22] R. Reeve. Introduction to Environmental Analysis. Edition John Wiley and

Sons Ltd, England.2002

- [23] W.K. Traegner, MT. Suidan. Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon dsorption on Water Research . 23 (1983). 267-173
- [24] C. Kittel, Physique de l'état Solide, Dunod Université, 5<sup>ème</sup> Edition (1988).
- [25] S.E.Chitour. Chimie de surface, introduction à la catalyse Deuxième Edition, OPU,1981
- [26] O.Zamouine , N.Bouabibsa « Nouvelle approche de la catalyse hétérogène type photofenton application à la dégradation de l'acide cinnamique » ,PFE ,UB,ICI ,2002
- [27] R.Huchon , activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports « medias »application à la conception d'un photoréacteur pilote. Université Claude Bernard-Lyon1,2006 3
- [28] D. E. Scaif, Solar Energy, 25 (1980) 41.
- [29] H. Gerisher, Topics in Applied Physic, Solid State Physic Aspects, Edition B.O Serapin (1978)
- [30] P. Dordor, E. Marquestaut, C. Salducci and P. Hagenmuller, Rev. Phys. Appl. 20,795,19
- [31] H. Gerisher, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 58, 263 .1975
- [32] D.Robert. photosensitisation of TiO<sub>2</sub> and M<sub>x</sub>S<sub>y</sub> nanoparticles for heterogeneous photocatalysis Application Catalysis Today 122 .20-26.2007
- [33] D. Chatterjee, A. Mahata, J. Photochem. and Photobiol., India., 153 (2002)199
- [34] N. Sapone, E. Borgrello, M. Gratzel, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1984) 32.
- [35] Y. Bessekhoad,D.Robert and J.Weber.Int,J.Photo energy,05 (2003) 153-15
- [36] G. Charlot, chimie analytique. Maisson et C<sup>ie</sup>. Editeurs. Paris. 1974.
- [37] A.F Wells, Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press, Oxford (1975).
- [38] S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, , Renewable Energy 31 (2006) 2245–2256.
- [39] M.S. Lee, S.S. Park, G.D. Lee, Ch.S Ju, S.S. Hong, J. Catal. Today 101 (2005) 283
- [40] H. Gerisher, Pure and appl. Physics. 52 2649. 1980
- [41] Y. Bessekhoad, M. Mohemmedi, M. Trari, Sol. Energy. And Mater. Solar Cells, 73 (2002) 339.

## VI) ANNEXE

### CHAPITRE I

**Figure 1** : résistivité des différents types de matériaux

**Figure 2** : Schéma représentatif des bandes d'énergie d'un SC.

**Figure 3** : Excitation d'un semi-conducteur par la lumière  $h\nu$

**Figure 4** : Schéma d'un semi-conducteur dopé

**Figure 5** : Longueurs caractéristiques dans le cristal semi-conducteur

**Figure 6** : Schéma de mécanisme de réduction photocatalytique

**Figure 7** : Formation de jonction entre un SC de type  $p$  et une solution contenant un couple redox dans le noir.

**Figure 8** : formation de jonction entre un SC de type  $p$  et une solution contenant un couple redox sous illumination.

**Figure 9** : Schéma représentatif d'un transfert de charge pour une électrode SC de type  $n$ .

**Figure 10** : Courbe intensité potentielle ( $I - V$ ) d'une solution contenant un SC (type  $n$  ou type  $p$ ) et un couple redox

**Figure 11** : Diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur (type  $p$ ) électrolyte.

**Figure 12** : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre deux semi-conducteurs en jonction sous lumière visible.

**Figure 13**: Diffusion de charges après mise en contact des SC et formation de la région RCS de la jonction à l'équilibre.

**Figure 14** : Transfert de charges après excitation de l'hétérojonction  $p-n$  par la lumière par la lumière pour la production de l'hydrogène

**Figure 15** : Transfert de charges lors de l'excitation de l'hétérojonction  $p-n$

### CHAPITRE II

**Figure 16** : Electrode de travail

**Figure 17** : dispositif de mesure des résistances électriques

**Figure 18** : Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique

**Figure 19** : Dispositif de mesures électrochimiques

**Figure 20** : dispositif de mesure du volume d'hydrogène Produit par catalyse

### CHAPITRE III

**Figure 21 :** Structure spinelle

**Figure 22:** Spectre de diffraction-X de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

**Figure23 :** Microscopie électronique a balayage de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  obtenu par voie sol gel.

**Figure 24 :** spectre infra rouge

**Figure 25:** La conductivité électrique en fonction de  $1000/T$

**Figure 26 :** variation thermique du pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

**Figure 27 :**  $1/C_2$  en fonction du potentiel à fréquence fixe (10 kHz) dans KOH 0,5 M

**Figure 28 :** transition optique direct de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

**Figure 29:** Courbe (I-V) de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  dans KOH (0.2M) dans le noir et sous illumination. Vitesse de balayage 10 mV/sec.

**Figure 30 :** Evolution d'hydrogène sur le système  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  0.025 M (KOH 0.2M).

**Figure 31 :** Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  préparé selon les trois voies dans une solution  $\text{S}^{2-}$  0,025M / KOH 0.2M

**Figure 32 :** Evolution d'hydrogène en fonction de la masse de  $\text{TiO}_2$  dans la solution de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  0.025M (KOH 1M).

**Figure 33 :** Volume de  $\text{H}_2$  obtenu à saturation en fonction du pH sur le catalyseur  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  dans la solution de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (0.025M).

**Figure34:** Diagramme énergétique du système  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

**Figure 35 :** Concentrations d'ion  $\text{Ni}^{2+}$  en fonction du temps en présence et absence de ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) en suspension

**Figure 36 :** Volume de  $\text{H}_2$  dégagé en fonction du temps en Présence et en absence de  $\text{Ni}^{2+}$  et la jonction ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ) en suspension.



## **LISTE D'ABREVIATIONS :**

SC : Semi-conducteur.

PEC : Photoélectrochimique.

UV : Ultraviolet.

(e<sup>-</sup>, t<sup>+</sup>) : Paire électron, trous.

HOMO : La plus haute orbitale moléculaire occupée.

LUMO : La plus basse orbitale moléculaire inoccupée.

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

BC-TiO<sub>2</sub> : Bande de conduction de l'oxyde de Titane TiO<sub>2</sub>.

Vis : Visible.

BI : Bande interdite.

E<sub>g</sub> : Energie de la bande interdite.

V<sub>bp</sub> : Potentiel de la bande plate

R : Résistivité.

T : Température absolue.

ΔE<sub>i</sub> : Energie d'activation intrinsèque.

ΔE<sub>n</sub> : Energie d'activation pour un matériau SC de type n.

ΔE<sub>p</sub> : Energie d'activation pour un matériau SC de type p.

E<sub>F</sub> : Niveau de Fermi.

E<sub>ox/red</sub> : Potentiel du couple redox.

I<sub>Ph</sub> : Photocourant.

$\Delta U$  : Potentiel de jonction.

RCS : Région de charge spatiale.

Red : Réducteur.

O<sub>x</sub> : Oxydant.

$h\nu$  : Photon de lumière.

$e_{BC}$  : Electron dans la bande BC.

$t_{BV}^*$  : Trous dans la bande BV.

B : Degré du pliage (~ champ électrique).

d : Taille du cristallite.

$L_D$  : Longueur de diffusion.

$\lambda$  : Longueur d'onde.

$\alpha$  : Coefficient d'absorption.

IEP : Phénomène d'injection d'électrons entre particules.

ECS : Electrode de référence au calomel saturé.

ET : Electrode de travail.

ENH : Electrode normale à hydrogène.

CE : Contre électrode.

FF : Facteur de forme.

Abs : Absorbance.

$S_{sp}$  : Surface spécifique.

$\sigma$  : Conductivité.

S : Pouvoir thermoélectrique.

$N$  : Nombre d'Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$  molecules.mol<sup>-1</sup>).

$k$  : Constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23}$  JK<sup>-1</sup>).

$\mu$  : Mobilité électrique.

I-V : Courbe Intensité-Potentiel.

$U_{Ph}$  : Photovoltage

## V) REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L.B. Khalil, M.W. Rophael., Mourad. W. E. Applied Catalysis B: Environmental, 36(2002) 130
- [2] H. Gerisher, Energy conversion with semiconductors electrodes, topics in applied physics, solid state physics aspects. In: Seraphin B. O. Editor, 1978.
- [3] M. A. Messikh, T. Sehili, J. Soc. Alg. Chimie, 2 (1999) 165-171.
- [4] J. R. Vaillant. utilisation et promesses de l'énergie solaire. Edition Eyrolles. Paris 1978
- [5] K.B. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Anandan, P. Maruthamuthu, Int. J. Hydrogen Energy, 26 (2001). 669-674
- [6] J. Ye, Z. Zou, M. Oshikiri, A. Matsushita, M. Shimoda, M. Imai, T. Shishido, Chemical Physics Letters 356 221–226 (2002).
- [7] A. Fujishima, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpa., 44 (1971) 1148.
- [8] A. Fujishima, K. Honda, J. Natur (London), 238 (1972)37.
- [9] M. Ampon, T. Shima, S. Kohama, Y. Kubokawa, J. Phys. Chem., 91 (1987) 4305.
- [10] Y. Xu. Z.Z. Zhu, W. Chen, G. Ma, Chem, Appl. Chem., 8 (1991) 28.
- [11] K. Wilke, H. D. Breuer, J. Potochem. Potobiol. A : Chem., 121 (1999) 49.
- [12] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, J. Potochem. Photobiol., A 89(1995) 177.
- [13] Y. Bessekhoud, D. Robet, J. V. Weber, J. Catal. Today, 101 (2005) 315.
- [14] N. Koriche, A. Bouguelia, A. Aider, M. Trari, Int. J. Hydrogen Energy, 30 (2005) 693
- [15] B. Dgemp, F. Sim. www.mineralinfo.org, 2006. Site rassemblant un certain nombre d'informations relatives à l'extraction minière en France.
- [16] W. Giger. Substances-traces dans l'environnement : De l'analyse environnementale aux études pratiques de chimiodynamique. EAWAG news 40 f, pp (1996) 3-7
- [17] P. Duverneuil, B. Fenouillet et C. Chaffot. 1994 Récupération des Métaux dans les Déchets et Boues Issues des Traitements des Effluents. Edition Lavoisier
- [18] DEGREMONT. Mémento Technique de l'eau. Huitième Edition, Lavoisier, 1977
- [19] A.J. Bard et L.R. Faulkner. Electrochimie, Principe, Méthode et Application. Edition Masson. Paris, 1983.
- [20] E. S. Manaha. Environmental Chemistry. Edition CRC Press, U.S.A. 2005
- [21] L. Levesque. Les Micropolluants Minéraux dans les Eaux Superficielles Continentales Rapport N° AFEE, 1997
- [22] R. Reeve. Introduction to Environmental Analysis. Edition John Wiley and

Sons Ltd, England.2002

- [23] W.K. Traegner, MT. Suidan. Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon dsorption on Water Research . 23 (1983). 267-173
- [24] C. Kittel, Physique de l'état Solide, Dunod Université, 5<sup>ème</sup> Edition (1988).
- [25] S.E.Chitour. Chimie de surface, introduction à la catalyse Deuxième Edition, OPU,1981
- [26] O.Zamouine , N.Bouabibsa « Nouvelle approche de la catalyse hétérogène type photofenton application à la dégradation de l'acide cinnamique » ,PFE ,UB,ICI ,2002
- [27] R.Huchon , activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports « medias »application à la conception d'un photoréacteur pilote. Université Claude Bernard-Lyon1,2006 3
- [28] D. E. Scaif, Solar Energy, 25 (1980) 41.
- [29] H. Gerisher, Topics in Applied Physic, Solid State Physic Aspects, Edition B.O Serapin (1978)
- [30] P. Dordor, E. Marquestaut, C. Salducci and P. Hagenmuller, Rev. Phys. Appl. 20,795,19
- [31] H. Gerisher, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 58, 263 .1975
- [32] D.Robert. photosensitisation of TiO<sub>2</sub> and M<sub>x</sub>S<sub>y</sub> nanoparticles for heterogeneous photocatalysis Application Catalysis Today 122 .20-26.2007
- [33] D. Chatterjee, A. Mahata, J. Photochem. and Photobiol., India., 153 (2002)199
- [34] N. Sapone, E. Borgrello, M. Gratzel, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1984) 32.
- [35] Y. Bessekhoud,D.Robert and J.Weber.Int,J.Photo energy,05 (2003) 153-15
- [36] G. Charlot, chimie analytique. Maisson et C<sup>ie</sup>. Editeurs. Paris. 1974.
- [37] A.F Wells, Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press, Oxford (1975).
- [38] S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, , Renewable Energy 31 (2006) 2245–2256.
- [39] M.S. Lee, S.S. Park, G.D. Lee, Ch.S Ju, S.S. Hong, J. Catal. Today 101 (2005) 283
- [40] H. Gerisher, Pure and appl. Physics. 52 2649. 1980
- [41] Y. Bessekhoud, M. Mohemmedi, M. Trari, Sol. Energy. And Mater. Solar Cells, 73 (2002) 339.

## VI) ANNEXE

### CHAPITRE I

**Figure 1** : résistivité des différents types de matériaux

**Figure 2** : Schéma représentatif des bandes d'énergie d'un SC.

**Figure 3** : Excitation d'un semi-conducteur par la lumière  $h\nu$

**Figure 4** : Schéma d'un semi-conducteur dopé

**Figure 5** : Longueurs caractéristiques dans le cristal semi-conducteur

**Figure 6** : Schéma de mécanisme de réduction photocatalytique

**Figure 7** : Formation de jonction entre un SC de type  $p$  et une solution contenant un couple redox dans le noir.

**Figure 8** : formation de jonction entre un SC de type  $p$  et une solution contenant un couple redox sous illumination.

**Figure 9** : Schéma représentatif d'un transfert de charge pour une électrode SC de type  $n$ .

**Figure 10** : Courbe intensité potentielle ( $I - V$ ) d'une solution contenant un SC (type  $n$  ou type  $p$ ) et un couple redox

**Figure 11** : Diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur (type  $p$ ) électrolyte.

**Figure 12** : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre deux semi-conducteurs en jonction sous lumière visible.

**Figure 13**: Diffusion de charges après mise en contact des SC et formation de la région RCS de la jonction à l'équilibre.

**Figure 14** : Transfert de charges après excitation de l'hétérojonction  $p-n$  par la lumière par la lumière pour la production de l'hydrogène

**Figure 15** : Transfert de charges lors de l'excitation de l'hétérojonction  $p-n$

### CHAPITRE II

**Figure 16** : Electrode de travail

**Figure 17** : dispositif de mesure des résistances électriques

**Figure 18** : Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique

**Figure 19** : Dispositif de mesures électrochimiques

**Figure 20** : dispositif de mesure du volume d'hydrogène Produit par catalyse

### CHAPITRE III

**Figure 21 :** Structure spinelle

**Figure 22:** Spectre de diffraction-X de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

**Figure23 :** Microscopie électronique a balayage de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  obtenu par voie sol gel.

**Figure 24 :** spectre infra rouge

**Figure 25:** La conductivité électrique en fonction de  $1000/T$

**Figure 26 :** variation thermique du pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

**Figure 27 :**  $1/C_2$  en fonction du potentiel à fréquence fixe (10 kHz) dans KOH 0,5 M

**Figure 28 :** transition optique direct de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

**Figure 29:** Courbe (I-V) de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  dans KOH (0.2M) dans le noir et sous illumination. Vitesse de balayage 10 mV/sec.

**Figure 30 :** Evolution d'hydrogène sur le système  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  0.025 M (KOH 0.2M).

**Figure 31 :** Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  préparé selon les trois voies dans une solution  $\text{S}^{2-}$  0,025M / KOH 0.2M

**Figure 32 :** Evolution d'hydrogène en fonction de la masse de  $\text{TiO}_2$  dans la solution de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  0.025M (KOH 1M).

**Figure 33 :** Volume de  $\text{H}_2$  obtenu à saturation en fonction du pH sur le catalyseur  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  dans la solution de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (0.025M).

**Figure34:** Diagramme énergétique du système  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

**Figure 35 :** Concentrations d'ion  $\text{Ni}^{2+}$  en fonction du temps en présence et absence de ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) en suspension

**Figure 36 :** Volume de  $\text{H}_2$  dégagé en fonction du temps en Présence et en absence de  $\text{Ni}^{2+}$  et la jonction ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ) en suspension.

