

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE 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



THESE

Présentée pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Science

Spécialité : **Chimie Physique et théorique**

Par : **M. LAHMAR Hicham**

Sujet

**Elaboration de nouveaux matériaux semi-conducteurs en
vue de leurs applications pour la protection environnementale**

Soutenue publiquement le 23 Janvier 2017, devant le jury composé de :

M / C. CHELGHOUM	Professeur, USTHB	Président
M / M. TRARI	Professeur, USTHB	Directeur de thèse
M / O. AROUS	Maître de conférence-A, USTHB	Examineur
M / M.BENAMIRA	Maître de conférence-A, U. JIJEL	Examineur
M / S. BASSAID	Maître de conférence-A, U. TIARET	Examineur
M / A. FERHAT	Maître de conférence-A, ENS. KOUBA	Examineur

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail :

*A la mémoire de mon père **Omar***

*A ma mère **Fatima** pour ses encouragements, sans elle, je ne serai pas parvenu à ce stade de compétence, Allah Yahfadha.*

*A ma femme, **Souaad***

*A mon adorable enfant, **Wassim***

*A mon frère, **Zinou***

A tous ceux qui m'ont soutenu.

A ma grande famille....

Et surtout mes grands-parents paternels et maternels.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelable Faculté de Chimie USTHB. Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant, qui m'a donné la foi et la force pour accomplir ce travail.

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Directeur du LSVER, **M.TRARI** Professeur à l'USTHB, pour m'avoir accepté au Laboratoire, pendant plusieurs années de doctorat. Je voudrais le remercier aussi d'être mon directeur de thèse, pour ses conseils et de m'avoir donné l'opportunité de préparer mon Doctorat au sein de son équipe et de m'avoir fait part de ses compétences scientifiques. Je vous remercie pour votre suivi continu et pour le soutien permanent que vous m'avez apporté tant par vos qualités humaines que scientifiques. Merci également pour vos précieux conseils très utiles dans tous les domaines ainsi que pour la qualité que vous avez toujours exigée aussi bien lors du déroulement des travaux depuis mon encadrement à la rédaction de cette thèse.*

Mes remerciements vont également à Monsieur C. CHELGHOUM, Professeur à l'USTHB, qui a accepté avec une grande sympathie de présider ce jury de soutenance.

Tous mes remerciements s'adressent aussi aux membres du jury : Monsieur O. AROUS MCA à l'USTHB, Monsieur M.BENAMIRA MCA à l'université de JIJEL, Monsieur S. BASSAID MCA à l'université de TIARET, et Monsieur A. FERHAT MCA à l'école national supérieur KOUBA qui ont accepté d'évaluer ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je dis merci à ma femme Souaad, Docteur à l'université ABDERAHMANE MIRA à Bejaïa, pour la bonne ambiance et l'aide qu'elle a su entretenir en tout moment et surtout au cours de la réalisation de ce travail.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à cette thèse, tout particulièrement ma famille pour leur soutien et leurs encouragements, ainsi que tous mes collègues doctorants du laboratoire et je cite entre autres: Gharib, Said, Maamar, Yassine, Bachir, Razika, Nassima, Belcacem, Nadia et Kamel.

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableaux</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Valeur moyenne des chromates dans les différents sites	08
I.2	Propriétés physiques du chrome	10

III.1	Température de frittage des oxydes utilisés	52
III.2	Rapport de masse d'hétéro-système utilisés dans la photo-réduction [HCrO ₄ ⁻](30 mg L ⁻¹), V _{T HCrO₄⁻} (50 mL)	62

IV.1	Paramètres physiques de CuCr ₂ O ₄	71
IV.2	Paramètres obtenues par simulation des diagrammes d'impédance liés au sens physique du système La ₂ CuO ₄ / HCrO ₄ ⁻	79

V.1	Rendement de réduction du chromate pour différents flux lumineux incidents (temps d'irradiation= 120 min)	91
V.2	Récapitulatifs des paramètres optimums de la photo-réduction	92
V.3	Les constantes de la vitesse de la photo réduction sur le système CuCr ₂ O ₄ /ZnO en accord avec le modèle de Langmuir- Hinselwood	95
V.4	Les constantes de la vitesse de la photo réduction sur le système La ₂ CuO ₄ /SnO ₂ en accord avec le modèle de Langmuir-Hinselwood	105

LISTE DES FIGURES

<i>Figures</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Diagramme E/pH du chrome solution (10^{-2} M)	13
I.2	Diagramme de prédominance des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome (+VI) en fonction du pH	14
I.3	Schéma générale de spectrophotomètre UV-visible doubles fiscaux	16

II.1	Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.	26
II.2	Evolution de la probabilité $F_n(E)$ en fonction de $(E-E_F)$ et de la température	27
II.3	Défauts ponctuels	30
II.4	Description de la double couche	34
II.5	Diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur (type p) électrolyt	38
II.6	Diagramme de bande illustrant une transition optique : (a) directe, (b) indirecte	40
II.7	Perturbation d'un système électrochimique non linéaire à partir d'un point de la courbe de polarisation correspondant au potentiel stationnaire $M(E_{stat}, J_{stat})$	41
II.8	Schéma électrique d'un élément CPE	45

III.1	Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC	53
III.2	Dispositif de mesure de la variation thermique de la résistance électrique	55
III.3	Mode de transport d'électrons à travers le bulk et en surface du matériau	56
III.4	Dispositif de mesures électrochimiques	57
III.5	Schéma du dispositif pour l'impédance électrochimique	59
III.6	Dispositif de mesure du potentiel de la solution en fonction temps	60
III.7	Réacteur de photo réduction des ions Chromates sous lumière visible	61

III. 8	Réacteur de photo réduction des ions Chromates sous lumière solaire	64

IV. 1	DRX de CuCr_2O_4 synthétisé par voie nitrate calciné à 1000 °C. insert spectre DRX de ZnO	68
IV. 2	DRX de La_2CuO_4 synthétisé par voie nitrate calciné à 1000 °C	69
IV. 3	Spectre infrarouge de La_2CuO_4 élaboré à 950°C	70
IV. 4	Variation de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$	71
IV. 5	Voltamogramme cyclique du système $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{HCrO}_4^-$ (30 mg L^{-1}) en solution aérée, pH ~ 3,5), vitesse de balayage : 5 mV s^{-1}	72
IV. 6	Voltamogramme cyclique du système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{HCrO}_4^-$ (30 mg L^{-1}) en solution aérée, pH ~ 4), vitesse de balayage : 5 mV s^{-1}	73
IV. 7	Courbe de polarisation globale du système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{HCrO}_4^-$ (30 mg L^{-1} , pH ~ 4) non illuminé	74
IV. 8	Variation de C^{-2} en fonction du potentiel pour CuCr_2O_4 à fréquence fixe (10 kHz) en milieu acide (HCrO_4^- 30 mg L^{-1} , pH ~ 3,5), vitesse de balayage 5 mVs $^{-1}$	76
IV. 9	Variation de C^{-2} en fonction du potentiel pour La_2CuO_4 à fréquence fixe (10 kHz) en milieu acide (HCrO_4^- 30 mg L^{-1} , pH ~ 4), vitesse de balayage 5 mVs $^{-1}$	76
IV. 10	Evolution de la densité de courant en fonction du temps avec un système de chopping (lumière/noir) pour La_2CuO_4	77
IV. 11	Diagramme de l'impédance électrochimique du système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{HCrO}_4^-$ (30 mg L^{-1} , pH~ 4), insert : circuit électrique équivalent	78
IV. 12	La variation de la réflectance diffuse et la dérivée correspondante en fonction de λ pour CuCr_2O_4	80
IV. 13	Transition optique directe de CuCr_2O_4 (n= 2)	81
IV. 14	La variation de la réflectance diffuse et la dérivée correspondante pour La_2CuO_4	81
IV. 15	Transition optique directe de La_2CuO_4 (n= 2)	82

V. 1	Diagramme énergétique de la jonction $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution (pH ~ 3.5)	86
V. 2	Spectre UV-Vis de la réduction de HCrO_4^- sous lumière solaire en absence d'hétéro-système pendant 3h	87
V. 3	Cinétique d'adsorption de HCrO_4^- (30 mg/ L) en présence de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ / solution en milieu acide (pH ~ 3.5)	89
V. 4	Effet de la masse de jonction $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution en milieu acide (pH ~3.5) sur la le % de réduction du chromate	90
V. 5	L'influence de la température sur la photo-réduction du HCrO_4^- (30 mg/ L) en présence de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution en milieu acide (pH ~3.5)	91
V. 6	Flux photonique en fonction de Rendement de réduction du chromate pour un temps d'irradiation (t= 120 min)	92
V. 7	Cinétique de la photo-réduction du HCrO_4^- (30 mg /L) en présence de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution en milieu acide (pH ~ 3.5)	93
V. 8	Détermination de l'ordre et de la constante de vitesse de la photo-réduction de chromates ($\lambda_{\text{irr}}= 350\text{nm}$), (pH ~ 3,5; 25 °C, concentration massique en $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO} = 1 \text{ mg m/ L}/1 \text{ mg m/ L}$)	94
V. 9	La variation de $1/K_{\text{app}}$ en fonction de la concentration initiale de HCrO_4^- en accord avec le modèle Langmuir-Hinshelwood. (pH ~ 3,5; T= 25 °C et la concentration massique en $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO} = 1 \text{ mg m/ L}/1 \text{ mg/m/L}$)	95
V. 10	Spectre UV-Vis de la réduction de HCrO_4^- sous lumière solaire	96
V. 11	Diagramme énergétique de la jonction $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ /solution (pH ~4)	98
V. 12	Courbe chrono-potentiométrique d'adsorption et de photo réduction de HCrO_4^- sur $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$	99
V. 13	Évolution de l'adsorption du chromate sur le système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ en milieu acide (pH ~ 4)	100
V. 14	Influence de pH et $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ en présence de $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ sur la réduction de chromate C=30 mg/ L	101
V. 15	Effet de la masse de jonction $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ /solution en milieu acide (pH ~4) sur la le % de réduction du chromate	102
V. 16	Réduction de HCrO_4^- sur le système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ /solution en milieu acide (pH ~4)	103

V. 17	Images montrent les solutions du Cr(VI) après : (a) la photoréduction sous irradiation solaire, (b) : l'adsorption à l'obscurité. Conditions: [Cr (VI)]: 30 mg / L, La ₂ CuO ₄ /SnO ₂ : 25mg / L /25mg / L, pH ~ 4	104
V. 18	Détermination de l'ordre et de la constante de vitesse de la photo-réduction dechromates ($\lambda_{irr}= 350nm$), (pH~4; T=25 °C, La ₂ CuO ₄ /SnO ₂ = 1 mg mL ⁻¹ / 1 mg m/ L)	105
V. 19	La variation de 1/K _{app} en fonction de la concentration initiale de HCrO ₄ en accord avec le modèle Langmuir-Hinshelwood. (pH ~ 4; T= 25 °C et la concentration massique en La ₂ CuO ₄ /SnO ₂ = 1 mg m/ L/1 mg m/ L)	106
*****ANNEXE*****		
	Fiche ASTM du spinelle CuCr ₂ O ₄ .	115
	Fiche ASTM du spinelle ZnO.	116
	Fiche ASTM du spinelle La ₂ CuO ₄ .	117
1	Spectre d'émission de la lampe Osram 200 W.	120
2	Spectre solaire à différentes altitudes.	123
3		
4		
5		

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
Abs	Absorbance	
n_i	Porteur de charge donneur	m^{-3}
p_i	Porteur de charge accepteur	m^{-3}
$E_{ox/red}$	Potentiel d'oxydoréduction	mV
BC	Bande de conduction	
BV	Bande de valence	
BI	Bande interdite	
E_{BV}	Potentiel de la bande de valence	V
E_{BC}	Potentiel de la bande de conduction	V
α	Coefficient d'absorption optique	
σ	Conductivité	$(\Omega m)^{-1}$
ρ	Résistivité	Ωm
k	Constante de Boltzmann $1,38 \times 10^{-23}$	JK^{-1}
E_F	Niveau de Fermis	V
n	Concentration en électrons	m^{-3}
p	Concentration en trous	m^{-3}
CE	Contre électrode	
I-V	Courbe Intensité-Potentiel	
DRX	Diffraction des rayons X	
ENH	Electrode normale à hydrogène.	
ECS	Electrode de référence au calomel saturé.	
CE	Contre électrode en platine	
ET	Electrode de travail	
RCS	Région de l'espace chargé	
ΔE_n	Energie d'activation pour un matériau SC de type n	eV
ΔE_p	Energie d'activation pour un matériau SC de type p	eV
E_g	Energie de la bande interdite (Energie du gap)	eV
C_{cs}	Capacitance de la couche de charge spatiale	$F^{-2} cm^4$
C_{dc}	Capacitance de la double couche	$F^{-2} cm^4$

C_H	Capacitance de Helmholtz	$F^{-2}cm^4$
C_{GH}	Capacitance de Gulli et chapman	$F^{-2}cm^4$
L_H	L'épaisseur de la double couche de Helmholtz	
E_{bp}	potentiel de la bande plate	V
V_{on}	Vonset potential	V
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	
ϵ_0	Permittivité du vide $8,85 \times 10^{-12}$	Fm^{-1}
ϵ	Permittivité du semi-conducteur sans unité	
$h\nu$	Energie d'un photon de lumière	eV
e^-_{BC}	Electron de la bande de conduction	
t^+_{BV}	Trous dans la bande de valence	
W	Région de charge spatiale	nm
L_D	Longueur de diffusion	nm
N_D	Porteurs de charges donneurs	cm^{-3}
NA	Porteurs de charges accepteurs	cm^{-3}
N	Nombre d'Avogadro $6,023 \times 10^{23}$	mol^{-1}
B	Degré du pliage (~ champ électrique)	V/m
e	Charge électrique élémentaire de l'électron	Coulomb
(e^-/t^+)	Paire électron/trous	
E	Champs électriques de jonction	V/m
I_{Ph}	Photo-courant	A/cm^{-2}
C_{st}	Une constante	
$I_{Sc/el}$	Photo-courant généré dans le semi-conducteur	A/cm^{-2}
$I_{éch}$	Le courant d'échange	
$I(x)$	L'intensité lumineuse incidente à la surface du Semi-conducteur, à une profondeur (x)	A/cm^{-2}
α	Coefficient d'absorption optique.	
L_D	Longueur de diffusion	nm
J_{total}	photo-courant semi-conducteur à large gap	A/cm^{-2}
J_{ph} :	Photo courant	(A/cm^{-2})
pH_{pzc} :	pH du point de charge zéro	
η	Le rendement quantique sans unité	
τ	Duré de vie des porteurs de charges	s

E(t)	Potentiel	V
ΔE (t)	Intensité temporaire	V
ΔE (ω)	Potentiel complexe	V
ΔI (ω)	Courant complexe	Am
Z	Module de l'impédance Z	$\Omega \text{ cm}^2$
Z _{CPE}	Impédance d'une CPE	$\Omega \text{ cm}^2$
Y	Admittance	$(\Omega^{-1} \text{ S}^n)$
n	Paramètre sans dimension $0 < n < 1$	
α	Angle de rotation, $\alpha = (1-n) \pi/2$	
Z _L	Impédance de l'inductance	(°)
Z _{réel} (ω)	Impédance de la résistance	
Z _c (ω)	Impédance du condensateur	
Z _{RT} (ω)	Impédance de la résistance de transfère de charge	
R _{tc}	Résistance de transfert de charge	$\Omega \text{ cm}^2$
R _{el}	Résistance de l'électrolyte	$\Omega \text{ cm}^2$
R _b	Résistance du bulk	$\Omega \text{ cm}^2$
C _b	Capacitance du bulk	$\text{F}^2 \text{ cm}^4$
R _{gb}	Résistance du joint de grain	$\Omega \text{ cm}^2$
OCP	Open circuit potential (circuit ouvert)	
θ	Angle de déplétion	(°)
φ	Phase	(°)
%R	La réflectance diffuse	
CPE	Constant phase element	
J _{φ} (ω)	Flux des espèces électro active	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
η	Rendement quantique	
μ	Mobilité électrique	$\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
N _o	Porteurs de charges effectives	site/cm ³
Φ	Flux de photons	lux
E _a	L'énergie d'activation	eV
E _{cor}	Potentiel de corrosion	V
J _{cor}	Courant de corrosion	mA/cm ²
S _{sp}	Surface spécifique	m ² /g
β	Largeur du pic à mi-hauteur	(°)

D	Taille de la cristallite	nm
m^*	La masse effective de l'électron $9,1 \times 10^{-31}$	kg
m_0	La masse de l'électron au repos	kg
μ_B	Le magnéton de Bohr $9,28 \times 10^{-21}$	uem CGS
h	La constante de Planck $6,62606957 \times 10^{-34}$	J·S
K_{app}	Constante apparente	min ⁻¹
K_r	Constante réaction	mg L ⁻¹ min ⁻¹
K_s	Constante d'adsorption	L mg ⁻¹
E_{hv}	Energie d'un photon	eV
R	Coefficient de corrélation sans unité	
$t_{1/2}$	Temps de demi-réaction	min
K_e	Constante d'équilibre	
SC	Semi-conducteur	
λ	Longueur d'onde	nm
τ	Temps de vie des porteurs	ms
O _o	Site d'oxygène	min
V _o	Lacune d'oxygène selon la notation Kröger-Vink	
PEC	Photo-électrochimique.	
UV	Ultraviolet.	nm
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards	
χ	Électronégativité	
$E_{ox/red}$	Potentiel du couple redox	V
PTFE	Polytétrafluoroéthylène	
SC	Semi-conducteur	

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	02
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-1 CHROME ET ENVIRONNEMENT	06
I-1-1 Sources d'émission du chrome	06
a) Sources naturelles	06
b) Sources anthropiques	07
I-2 TOXICITE DU CHROME	08
I-2-1 Historique	08
I-2-2 Doses létales	08
I.3 PROPRIETES CHIMIQUES DU CHROME	09
I-3-1 Etats d'oxydation	09
I-3-2 Spéciation du chrome en solution	11
a) Chrome hexavalent, Cr (VI)	11
b) Chrome trivalent, Cr (III)	11
I-3.3 Précipitation du chrome	12
I-3-4 Phénomène d'oxydo-réduction	12
I-3-5 Oxydation du chrome (III)	14
I-4 PROCEDES D'ELIMINATION DU CHROME	15

I-4-1 Elimination du chrome (III)	15
I-4-2 Elimination du chrome (VI)	15
I-5 DOSAGE DU CHROME	15
I-5-2 Spectrophotométrie Ultraviolet/Visible	16
a) Définition	16
b) Appareillage	16
c) Principe	17
I-6 CONCLUSION	17
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	19

CHAPITRE II: THEORIE GENERALE DES SEMI-CONDUCTEURS

II-1 CONDUCTIVITE DANS LES MATERIAUX	25
II-1-1 Semi-conducteurs	25
II-1-2 Conducteurs	25
II-1-3 Isolants	26
II-3 NIVEAU DE FERMI	26
II-4 MECANISME DE CONDUCTION	28
II-4-1 Semi-conducteur intrinsèque	28
II-4-2 Semi-conducteur extrinsèque	29
a) Type n	29
b) Type p	29

II-4 LES DEFAUTS CRISTALLINS	30
II-4-1 Défauts ponctuels	30
II-4-2 Les joints de grains et les dislocations	31
II-4-3 Les états de surfaces	31
II-5 LE POTENTIEL DE LA BANDE PLATE	31
II-6 NOTION SUR LE GAP	32
II-7-1 Gap direct	33
II-7-2 Gap indirect	33
II.7 PHENOMENE DE CONTACT DANS LES SEMI-CONDUCTEURS	33
II-7-1 Modèle énergétique conventionnel de l'interface semi conducteur/électrolyte dans le noir	33
II-7-2 Description de la double couche électrique	34
II-7-2-1 Côté électrolyte	34
a) Région de Helmholtz ou couche de Helmholtz	35
b) Région de Gouy-Chapman	35
II.7.2.2 Côté du semi-conducteur	36
II-8 COMPORTEMENT PHOTO ELECTROCHIMIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS SOUS LUMIERE	36
II-9 ETUDE OPTIQUE D'UN SEMI-CONDUCTEUR	39
II-10 LA COURBE DE POLARISATION	40
II-11 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE)	40

II-11-1 Principe	40
II-11-2 Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/ électrolyte	42
II-11-3 Diffusion dans une couche de dimension finie	43
II-11-4 Utilisation des schémas électriques équivalents	45
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	47
CHAPITRE III: TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
III-1 SYNTHÈSE DES OXYDES	50
III-1-1 Produits chimiques	50
III-1-2 Préparation des semi-conducteurs et des jonctions	50
a) <i>Synthèse de $CuCr_2O_4/ZnO$</i>	50
b) <i>Synthèse de La_2CuO_4/SnO_2</i>	51
III-2 PREPARATION DES PASTILLES	51
III-3 PREPARATION DES ELECTRODES DE TRAVAIL	52
III-4 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS UTILISEES	53
III-4-1 Analyses radio cristallographiques	53
III-4-2 Analyse par spectroscopie infra rouge	53
III-5 MESURES PHYSIQUES	53
III-5-1 Détermination de la bande interdite (E_g)	53
III-5-2 Mesures électriques des oxydes	54
a) <i>Mesure de la conductivité</i>	54
b) <i>Mesures diélectriques</i>	56

III-6 CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	56
III-6-1 Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques	56
III-6-2 Mesure de la capacitance (Mott-Schottky)	58
III-6-3 Mesure de l'impédance à fréquence variables	58
III-7 ETUDE PHOTO CATALYTIQUE	59
III-7-1 Etude chrono-potentiométrique	59
III-7-2 Etude chrono-ampérométriques	60
III-7-3 Photo réduction des chromates	60
III- 8 OPTIMISATION DES PARAMETRES POUR L'AMELIORATION DE LA PHOTO REDUCTION	61
a) <i>Description des essais d'adsorption</i>	61
b) <i>Etudes de l'influence de la masse de $CuCr_2O_4/ZnO$ sur le rendement de la photo- réduction</i>	62
c) <i>Etudes de l'influence de la température</i>	63
III-9 ETUDE DE LA PHOTO REDUCTION DES CHROMATES SOUS LUMIERE SOLAIRE	63
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	66
CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS	
IV-1 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	68
IV-2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	69
IV -2 MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	70

IV-3 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE $\text{CuCr}_2\text{O}_4, \text{La}_2\text{CuO}_4$	
EN MILIEUX CHROMATE (HCrO_4^- , pH ~ 3,5 et 4)	72
I V-3-1 Voltamogramme du système $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{HCrO}_4^-$	72
IV-3-2 Voltamogramme du système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{HCrO}_4^-$	73
IV-3-3 Détermination des paramètres électro-cinétiques issus de la méthode semi logatithmique ($\log J - V$)	74
IV-3-4 Mesures de capacités	74
IV-3-5 Etude Chrono-ampérométrie	76
IV-3-6 Evaluation théorique du potentiel de la bande plate	77
IV-3-7 Diagramme d'impédance électrochimique	78
IV-4 PROPRIETES PHYSIQUES	79
IV-4-1 Détermination des propriétés optiques	79
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	84
CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCUSSIONS	
Première partie : Photo réduction des ions HCrO_4^- sur l'hétéro-système $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	
V-1 DIAGRAMME ENERGETIQUE DE $\text{CuCr}_2\text{O}_4 / \text{ZnO} / \text{HCrO}_4^-$	86
V-2 LES REACTIONS REDOX ENVISAGEABLES	87
V-3 PHOTO REDUCTION DES IONS HCrO_4^-	88
a) <i>Etude d'adsorption</i>	88
b) <i>Influence de la masse de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sur le rendement de la photo-réduction</i>	90
c) <i>Influence de la température</i>	91
d) <i>Influence du flux lumineux</i>	91
e) <i>Réduction photo-catalytique</i>	92

V-4 ETUDE CINETIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DES CHROMATES	94
V-5 ETUDE DE LA PHOTO REDUCTION SOUS LUMIERE SOLAIRE	96
V-6 RENDEMENT QUANTIQUE	97
 Deuxième partie: Photo réduction des ions HCrO_4^- sur l'hétéro-système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$	
V-1 DIAGRAMME ENERGETIQUE DE LA JONCTION $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2/$ SOLUTION DE HCrO_4^-	98
V-2 ETUDE CHRONO-POTENTIOMETRIQUE	99
V-3 OPTIMISATION DU TEMPS D'EQUILIBRE	100
V- 4 OPTIMISATION DU PH	101
V-5 OPTIMISATION DE RAPPORT MASSIQUE	102
V - 6 ETUDE DE LA CINETIQUE DE LA PHOTO-REDUCTION	103
V- 7 DÉTERMINATION DE L'ORDRE ET DE LA CONSTANTE DE VITESSE	104
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	108
CONCLUSION GENERALE	110
PERSPECTIVES	113
ANNEXE	115
1- L'INDEXATION DES DIAGRAMMES DE POUDRE	115
1-1 Les Principes des méthodes utilisées	115
2- PREDICTION DU POTENTIEL DE LA BANDE PLAT A PARTIR DE L'ELECTRONEGATIVITE (X)	117

2-1 Calcul de la position des bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur par la méthode de Mulliken	118
3- SOURCES DE LUMIERE	120
3-1 La lampe visible	120
4- CALCUL DU RENDEMENT QUANTIQUE	121
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	126

Introduction Générale

L'eau est la vie comme elle est mentionnée dans le coran « N'ont-ils pas vu que les cieux et la terre formaient une masse compacte Ensuite Nous les avons séparés et fait de l'eau toute chose vivante » AL-ANBIYA SOURATE 21 verset 30 . Elle recouvre environ 75 % de la terre et 1 % de cette eau est disponible pour l'homme. Elle est la composante essentielle de tous les êtres vivants.

Malheureusement une grande partie des réserves d'eau douce du monde est polluée ; cette pollution concerne indifféremment les pays développés et les pays en voie de développement.

La consommation d'eau douce augmente chaque année car la population mondiale a plus que triplé depuis le début du siècle. Dans les années à venir la population continuera à augmenter (environ 40 à 50 %). Selon les spécialistes, l'inégal accès à l'eau sera la cause principale des conflits futurs. En effet, les besoins journaliers en eau sont d'au moins 20 litres par personne. Mais près d'un milliard de personnes sur Terre n'ont accès qu'à moins de 5 litres par jour. L'insuffisance des ressources en eau potable est particulièrement due à la partie polluée grâce à l'intervention humaine.

Les eaux issues des activités humaines domestiques, artisanales ou industrielles peuvent contenir de nombreux polluants, La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Dans ce contexte, la désinfection solaire pourrait être une alternative intéressante pour la potabilisation de l'eau.

Notre objectif principal est la mise au point d'une technique de dépollution par photo électrochimie qui permet de réduire les ions chromates présents dans l'eau par photo catalyse en utilisant une jonction appropriée P/N comportant les oxydes: $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$.

La recherche sur la photo-catalyse est un domaine très étudié ces dernières années, à cause du souci grandissant de la protection de notre environnement, plus particulièrement pour la gestion de l'eau et de l'air.

Le processus photo-catalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite. Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation « trou » (t^+) et un site de réduction « électron » (e^-).

Les paires électron/trou (e^-/t^+) sont à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux hydroxyles, permettant d'initier une dégradation photo-catalytique par les trous ou une réduction par les électrons photo-excités.

L'efficacité de cette méthode est limitée par la recombinaison des paires (e^-/t^+) car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9 %. Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photo-catalytique tel que le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux, l'utilisation de semi-conducteurs en hétérojonction avec des oxydes qui possèdent une bande de valence plus cathodique (dérives des sous/couches p) afin d'étendre le spectre d'absorption vers le visible ou encore l'addition dans le milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons « trou » pour protéger le matériau.

De nombreuses recherches destinées à développer de nouvelles méthodes de synthèse des matériaux de grande surface spécifique, ont permis d'améliorer considérablement la photo-activité. La réalisation technique du procédé de dépollution de l'eau par photo-catalyse est décrite ultérieurement.

Cette thèse comprend Cinq chapitres. Après une introduction générale, une étude bibliographique sur la pollution du chrome dans les eaux, sa source de pollution, sa toxicité et les méthodes de traitement font l'objet du premier chapitre.

Le second chapitre a été consacré à un rappel sur la théorie générale des Semi-conducteurs. Dans un premier temps, on a exposé la conductivité dans les matériaux puis on a décrit les mécanismes de conduction dans les semi-conducteurs voir leurs comportements sous lumière. L'étude des phénomènes de contact dans les semi-conducteurs l'interface semi-conducteur/électrolyte ainsi que l'étude de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le troisième chapitre concerne la méthode de synthèse des matériaux utilisés dans la dépollution de l'eau par le processus photo-catalytique (réduction du chrome). Les différents

paramètres influençant sur la photo-activité ont été optimisés. Nous avons conçu un montage expérimental et développé un mode opératoire permettant la dépollution photo-catalytique. Plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées.

Enfin, nous abordons notre étude par les résultats et discussion sur les caractéristiques physiques et électrochimiques des matériaux synthétisés ainsi que les résultats et discussion sur l'application de ces matériaux synthétisés dans la photo-réduction du chrome qui sont données de manière détaillée dans ces deux derniers chapitres.

Nous finirons cette étude par une conclusion générale qui regroupe les résultats finaux ainsi que des perspectives des prochains travaux.

Chapitre I
Synthèse Bibliographique

I-1 CHROME ET ENVIRONNEMENT

Le chrome élémentaire est un métal gris qui résiste très bien aux agents corrodants ordinaires. Bien qu'on ait identifié plus de 40 minéraux, et que le chrome soit relativement abondant dans la croûte terrestre, il ne se rencontre généralement qu'à l'état de traces (< 1 mg/g) dans le sol et les roches de surface [1]. Pratiquement, la majorité du chrome se trouve à l'état trivalent et le minéral le plus abondant est la chromite, FeCr_2O_4 .

Le chrome n'a pas les mêmes effets sur les organismes vivants ; il pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous les états de valence II, III et VI c.à.d. des cations Cr^{2+} , Cr^{3+} et Cr^{6+} , d'anhydrides de l'acide chromique [2]. Le chrome est également présent sous forme de métal natif et aussi sous forme d'alliages et minerais (ferrochrome; Chromel; Minerai de chromite). Le chrome peut être entraîné dans l'atmosphère par mise en suspension de poussières dans les eaux de surface par ruissellement, altération et érosion des matières du sol.

La forme hexavalente est connue comme étant une espèce mobile dans les milieux terrestres et aquatiques. En revanche, le chrome (III) n'est généralement pas transporté sur de grandes distances en raison de sa faible solubilité et sa tendance à être absorbé dans la gamme de pH rencontré dans les sols et les eaux naturelles. Les concentrations dans les rivières et les lacs sont souvent comprises entre 0,5 et 100 nmol/L tandis que dans le milieu marin, les concentrations en chrome (VI) varient entre 0,1-16 nmol/L [3]. Les principaux apports en chrome et ses dérivés sont les retombées atmosphériques et l'épandage de boues de stations d'épuration.

I-1-1 Sources d'émission du chrome

Le chrome présent dans l'environnement a pour origine les sources naturelles, et les activités industrielles ; la source principale étant anthropogénique.

a) Sources naturelles

Les principales sources d'émission naturelles du chrome sont [4]:

Altération et érosions des roches : Environ 5×10^4 tonnes de chrome/année sont libérés suite à l'altération et l'érosion des roches.

Emission volcanique : Les émissions volcaniques sont responsables de $\sim 4 \times 10^3$ tonnes de chrome/année.

b) Sources anthropiques

Le chrome est extrait des minerais, principalement la chromite c.à.d. l'oxyde mixte FeCr_2O_4 . Les utilisations industrielles du chrome sont variées dont certaines d'entre elles conduisent à des pollutions environnementales.

Les émissions agricoles de chrome sont dues aux engrais minéraux représentant environ 40 % des rejets. Ces rejets sont principalement dus aux engrais phosphatés qui contiennent entre autres des impuretés de cadmium et de chrome présents à l'origine dans les matières premières [5].

Les industries qui utilisent le chrome sont multiples. Le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes [6]. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques [7, 8], dans l'industrie des peintures et colorants [9, 10], dans l'industrie du bois et du pétrole [11], l'agroalimentaire et en magnétique [8, 12]. Une autre source importante de la pollution industrielle des eaux naturelles par le chrome est l'industrie du cuir où les sels de chrome trivalent sont très utilisés comme agent de tannage pour les peaux. Des stockages inadaptés ou des infrastructures défectueuses sont à l'origine de graves pollutions industrielles. On estime, les rejets anthropiques, dans les différents compartiments de biosphère à [6] :

- 30000 tonnes par an de chrome émis dans l'atmosphère,
- 140000 tonnes par an de chrome rejeté dans les eaux de surface,
- 9×10^5 tonnes par an de chrome rejeté dans les sols.

Ce rejet important du chrome d'origine anthropique dans les eaux de surface est problématique pour l'environnement. Par ailleurs, au cours de ces dernières années, dans de nombreux pays, les quantités de chromes rejetés dans le milieu naturel sont devenues fortement

réglementées [13]. Les valeurs largement supérieures à 30 mg/L, confirmant l'existence d'une pollution d'après la norme OMS.

L'Algérie est cependant très en retard dans ce domaine, notamment pour le traitement des rejets de tanneries. Cette industrie est limitée à 9 tanneries dont trois appartiennent au secteur privé. Des chercheurs ont évalué les rejets des eaux pollués de la rivière de Moutas (Wilaya de Jijel) collectés sur une période de 6 mois. Ils ont prélevé des échantillons d'eau, de sédiments et de végétation (*Agropyrum repens*), collectés dans 4 stations localisées [14] en amont du point de contrôle et en aval des tanneries. Le tableau (I.1) présente les valeurs moyennes des chromates.

Tableau I.1: Valeur moyenne des chromates dans les différents sites.

Station d'échantillonnage	[Cr(VI)] (mg/l) Rivière de Moutas (Jijel)	[Cr(VI)] (mg/l) Sédiments	[Cr(VI)] (mg/l) Plantes <i>Agropyrum</i>
S1	0,0017	46,70	0,008
S2	0,010	46,00	0,17
S3	1,463	261,00	4,82
S4	1,170	114,30	0,37

I-2 TOXICITE DU CHROME

I-2-1 Historique

Les risques associés à la production de chromates sont apparus à la suite des multiples cancers du poumon [15]. Des travaux épidémiologiques effectués au début des années 1970, ont montré l'augmentation du risque d'exposition au cancer des poumons chez les employés des usines de production de chromates sous toutes ses formes [16].

I-2-2 Doses létales

La forme hexavalent du chrome est la plus problématique ; le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent est considéré comme l'un des

polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain [17, 18].

Les tests de toxicités effectués sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr (VI)/kg de poids sont dangereuses pour l'être humain. La CL50 (concentration de toxicité provoquant la mortalité de 50 % de la population testée en expérience, à la fin d'un temps donné) chez les souris est de 32 mg/Kg et est de 11 mg/Kg chez le lapin [19]. Il peut causer des : a) Lésions cutanées b) Lésions pulmonaires

Une étude sur les effets cancérigène du chrome conduit à un principe probable d'action au niveau des cellules. Contrairement au Cr(III), Cr(VI) traverse plus rapidement la peau et les membranes cellulaires à l'intérieur desquelles il est rapidement réduit en Cr(III). La substance agissant au niveau des sites actifs est probablement Cr(III). Une interaction directe Cr(III) et matériel génétique ou processus génétiques serait alors à la base de l'effet cancérigène [20-21].

Chez l'homme, quelques microgrammes de chrome sont considérés comme utiles au métabolisme du glucose mais au delà, il s'accumule principalement dans les poumons

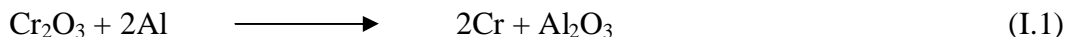
I-3 PROPRIETES CHIMIQUES DU CHROME

I-3-1 Etats d'oxydation

L'isotope du chrome le plus abondant est le ^{52}Cr . Comme les autres métaux de transition, il existe de nombreux composés du chrome suivant le nombre de valences dont les plus importants sont la valence II (chromeux), la valence III (chromiques) et la valence VI (chromates) ; l'état II est basique alors que les états III et VI sont amphotères [22]. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont majoritairement présents dans l'environnement. Cr (II) est très réducteur ; il est par conséquent instable et s'oxyde en Cr (III) à cause de son potentiel rédox $\{E^\circ(\text{Cr}^{3+/+2}) = -0,41 \text{ V}\}$.

Le chrome est produit par *aluminothermie*, basée sur la réduction de l'oxyde de chrome avec de l'aluminium qui sont mélangés sous formes de poudre pour subir une combustion. Le procédé de réduction continue ensuite de lui-même dans une réaction exothermique, sans aucun apport d'énergie. Selon la pureté de la poudre initiale, il est possible d'obtenir une teneur

en chrome allant jusqu'à 99,8 %. Les impuretés principales sont constituées d'aluminium, de fer, de silicium et de soufre [23]. La réaction exothermique impliquée dans la réduction de l'oxyde de chrome est:



A cause de ses propriétés acide et oxydante, et de son comportement à donner des sels colorés et insolubles, Cr(VI) est appliqué dans une multitude de domaines. La majorité des autres chromates sont produits industriellement à partir de dichromates, l'état métallique est l'un des métaux réfractaires les plus résistants. Il résiste à des acides et à des bases très diverses et possède un ensemble de propriétés très spéciales, le tableau (I.2) présente les propriétés physiques de cet élément.

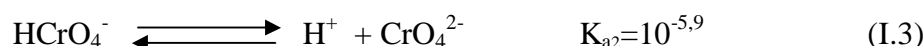
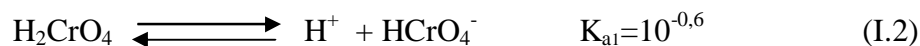
Tableau I.2: Propriétés physiques du chrome.

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g mol ⁻¹
Point de fusion	1907 °C / 2180 K
Point d'ébullition	2679 °C / 2952 K
Volume atomique	1.2 × 10 ⁻²⁹ [m ³]
Densité à 20 °C (293 K)	7.19 [g/cm ³]
Structure cristalline	cubique centrée
Constante du réseau cristallin	2.8847 × 10 ⁻¹⁰ [m]
Dureté à 20 °C (293 K)	180 - 250 [HV10]
Module d'élasticité à 20 °C (293 K)	294 [GPa]
Coefficient de dilatation thermique linéaire à 20 °C (293 K)	6.2 × 10 ⁻⁶ [m/(m·K)]
Conductivité thermique à 20 °C (293 K)	93.7 [W/(m·K)]
Chaleur spécifique à 20 °C (293 K)	0.45 [J/(g·K)]
Conductivité électrique à 20 °C (293 K)	7.9 × 10 ⁶ [1/Ω·m]
Résistance électrique spécifique à 20 °C (293 K)	0.127 [(Ω·mm ²)/m]
Fonction de travail	4.5 [eV]

I-3-2 Spéciation du chrome en solution

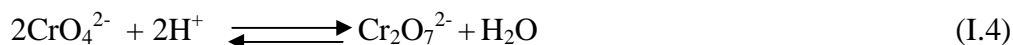
a) Chrome hexavalent, Cr (VI)

Le chrome hexavalent est un oxydant relativement fort sous des formes d'oxyanions très solubles dans l'eau et qui obéissent aux équations suivantes selon le pH [24]:



Les réactions (I.2) et (I.3) montrent qu'aux faibles pH ~ 0 , H_2CrO_4 est l'espèce dominante alors que dans la gamme de pH [0,6 - 6], c'est HCrO_4^- qui prédomine. CrO_4^{2-} existe seulement au-delà de pH 6. Pour un pH proche de 0, seuls HCrO_4^- et CrO_4^{2-} sont présents dans les systèmes naturels.

Au-dessus d'une concentration de 10 mM (520 mg L⁻¹), on observe la dimérisation du chromate CrO_4^{2-} en dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ surtout à de faibles valeurs de pH.



$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2 = 10^{14,6} \quad (\text{I.5})$$

Dans les conditions généralement rencontrées dans les eaux polluées au chrome, l'ion chromate est prédominant. Ainsi pour une concentration en ions CrO_4^{2-} de l'ordre de 5 mg L⁻¹ à pH 7, la réaction (I.4) donne un rapport $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]$ de l'ordre de 0,04. C'est pour cette raison que la chimie de l'environnement se limite souvent à l'étude de l'ion CrO_4^{2-} plutôt que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

b) Chrome trivalent, Cr (III)

Le chrome trivalent est la forme la plus stable avec des propriétés chimiques complexes. Il a peu d'affinité pour l'oxygène mais possède une tendance à former des complexes avec des ligands organiques comme OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et NO_3^- . Seul OH^- se complexe de façon

significative avec le Cr(III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement.

Dans les conditions environnementales courantes, Cr(III) se trouve en solution aqueuse sous forme de Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Les formes ioniques donnent une coloration verte aux solutions. La solubilité de la forme solide $\text{Cr}(\text{OH})_3$ la plus fréquemment rencontrée aux pH neutres est connue pour être très faible [25].

La spéciation du chrome (VI) et (III) dépend de plusieurs paramètres comme le pH, leur concentration et la disponibilité du ligand. Dans les milieux naturels, le chrome hexavalent est principalement sous la forme de CrO_4^{2-} et la majeure partie du chrome trivalent est incluse dans des hydroxydes ou dans des complexes avec des ligands organiques. Le comportement du chrome (VI) et (III) et l'inter-conversion entre les deux formes peut être mieux comprise si l'on considère les propriétés environnementales du chrome.

I-3-3 Précipitation du chrome

L'équilibre entre les formes solide et dissoute du chrome est une interaction physico-chimique qui est utilisé dans les procédés de traitement [26] et la solubilité du chrome régit sa migration : précipitation / dissolution en fonction du pH, de la complexation par la matière organique, et la présence d'autres ions.

Les matières organiques peuvent se complexer avec le chrome dissous, rendant sa précipitation et son adsorption difficile [27].

I-3-4 Phénomène d'oxydo-réduction

La chimie du chrome est étroitement liée aux conditions physico-chimiques du milieu (potentiel et pH) comme l'illustre le diagramme de Pourbaix obtenu à 25°C et pour une concentration de 10^{-2}M (Figure (I-1)). Les variations de ces conditions conduiront à des changements d'états d'oxydation des espèces du chrome ainsi que leurs aspects physiques.

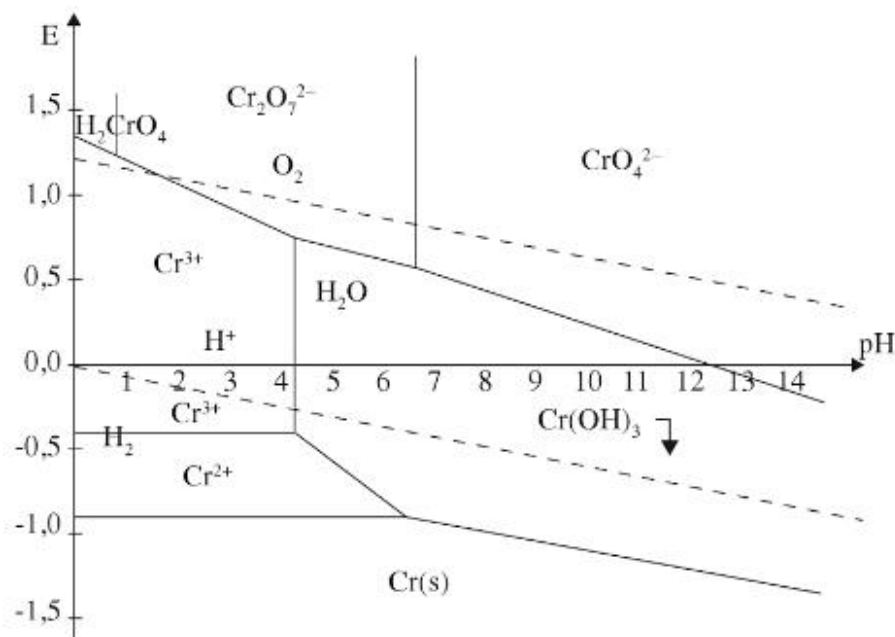
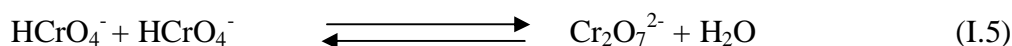


Figure I-1 : diagramme E/pH du chrome solution (10⁻² M) [28].

La solubilité de Cr(VI) est élevée ($K_s \text{H}_2\text{CrO}_4 = 1,82 \times 10^{-1}$ à 25 °C) mais en présence d'ions Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ..., il y a formation de produits peu solubles tels que PbCrO_4 , CaCrO_4 ou BaCrO_4 [29]. La formation de ces produits permet le maintien de concentrations faibles en chromates dissous en milieu aqueux. Cr(VI) apparaît sous quatre formes suivant le potentiel d'oxydo-réduction qui sont : H_2CrO_4 (acide chromique), HCrO_4^- , CrO_4^{2-} (chromate), et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dichromate).

Les trois premières formes, de couleur jaune en solution, existent pour des concentrations inférieures à 1 mmol/l et dans des domaines de pH respectivement inférieurs à 0,74 et 6,5 et supérieurs à 6,5 [30]. La dernière forme, de couleur rouge-orangé en solution, apparaît par dimérisation en milieu acide et pour des concentrations en Cr(VI) supérieures à 10 mmol/l, selon la réaction :



Le diagramme de prédominance c.à.d. la répartition des différentes espèces chromiques relatif à la concentration en fonction du pH, est donné par la figure (I-2).

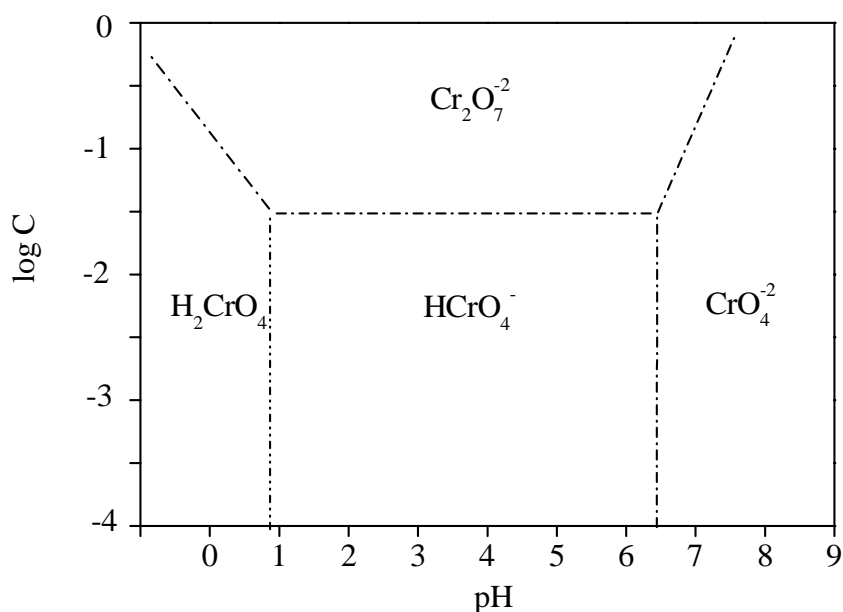


Figure I-2 : Diagramme de prédominance des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome (+VI) en fonction du pH[31].
(C ; concentration en atome-gramme de chrome en mol l⁻¹)

I-3-5 Oxydation du chrome (III)

Il est généralement admis dans la littérature que l'oxydation du Cr(III) est causée par les oxydes de manganèse ou l'oxygène dissous. Schroeder et Lee [32] ont observé que l'oxygène dissous permet une oxydation très lente (en 2 semaines) de 2 à 3 % d'une solution tamponnée (pH = 5,5 et 9,9) du Cr(III) à une concentration de $2,4 \times 10^{-6}$ M. Il semble donc que l'oxygène dissous joue un rôle mineur dans les mécanismes d'oxydation du Cr(III). Cependant, les études de Eary et Rai [33] ont montré que, aussi bien à pH acide (pH ~ 4) que basique (pH ~ 12), il n'y a pas d'oxydation du Cr(III) en solution ($1,9 \times 10^{-5}$ M) par l'oxygène dissous (8 mg/L) au bout de 24 jours. La réaction hétérogène d'oxydation du chrome aurait lieu selon un mécanisme en 2 étapes :

- Adsorption du Cr(III) sur les sites actifs de surface de l'oxyde de Mn(IV),
- Oxydation de Cr(III) en Cr(VI) par le Mn(IV) de surface

I-4 PROCÉDES D'ÉLIMINATION DU CHROME

I-4-1 Élimination du chrome (III)

Le chrome (III) est environ 300 fois moins toxique que le chrome hexavalent. En milieu aquatique, on peut l'éliminer facilement au cours du traitement de l'eau brute. L'adoucissement du chrome (III) à chaux par coagulation utilisant le sulfate ferrique permet d'éliminer au moins 90% d'une concentration initiale de 0,15 mg/L. dans le domaine de pH [6,5-9,3], l'efficacité de la coagulation par le sulfate ferrique devient indépendante du pH fixé.

En revanche, pour des pH élevés, la coagulation à l'alun présente une efficacité maximale à pH 10,5 [34].

I-4-2 Élimination du chrome (VI)

Plusieurs procédés d'éliminations du chrome (VI) ont été reportés dans la littérature:

- a) *Procédés membranaires* [35].
- b) *Extraction par solvant* [36].
- c) *Procédés d'échange d'ions sur résine* [37].
- d) *Electrocoagulation* [38].
- e) *Précipitation chimique* [39].
- f) *Précipitation électrochimique* [40].
- g) *Bio- réduction par les bactéries et les champignons* [41].
- h) *Bio-sorption et Bio-remédiation* [42].
- l) *Adsorption* [43].
- m) *Procédés photo-catalytiques* [44,47].

I-5 DOSAGE DU CHROME

D'autre part, Il existe plusieurs méthodes pour le dosage du chrome (VI). Les plus précis comme la spectrométrie d'absorption moléculaire sont applicables directement aux eaux destinées à la consommation humaine, aux eaux de surface et aux eaux résiduaires industrielles dont la concentration en chrome (VI) est inférieure à 0,5 mg/L. Pour les eaux de plus fortes

concentrations, les échantillons doivent être dilués. La limite de détection de la méthode se situe aux environs de 0,005 mg/l. dans notre cas, nous avons utilisé la spectrophotométrie ultraviolet/visible pour l'analyse du chrome.

I-5-2 Spectrophotométrie Ultraviolet/Visible

a) Définition

La spectrophotométrie UV-visible est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre, c'est une méthode de dosage directe qui ne nécessite pas la détermination de standard.

b) Appareillage

La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre illustré par la figure (I-4).

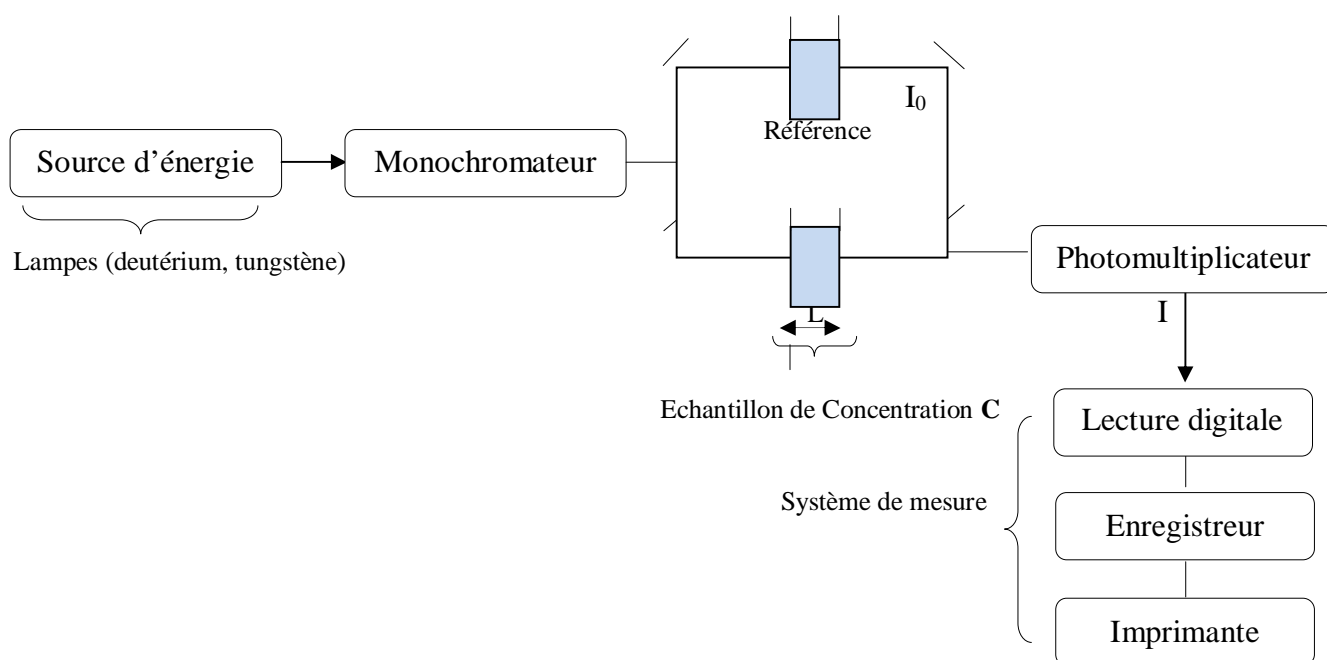


Figure I-4 : Schéma générale de spectrophotomètre UV-visible doubles faisceaux.

c) Principe

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorbance d'une solution pour une longueur d'onde donnée. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de **Beer-Lambert** [48, 49] qui montre une relation proportionnelle entre l'absorbance et la concentration. Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage ($Abs=f(C)$), l'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation (I.6).

$$A = \epsilon.l.c \quad (I.6)$$

Avec :

A : Absorbance ou densité optique, nombre sans dimension ;

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$) ;

l : longueur de la cuve, dans notre cas $l = 1 \text{ cm}$;

c : concentration de l'espèce à doser.

I-6 CONCLUSION

Les énormes quantités du chrome rejetées dans l'environnement par les diverses industries, causent de graves problèmes sur la santé humaine et le milieu récepteur. Le chrome hexavalent est beaucoup plus mobile et plus toxique que le chrome trivalent.

Pour remédier à ce problème de toxicité, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'élimination du chrome par différentes techniques comme la précipitation, l'oxydo-réduction et l'adsorption sur des matériaux d'origines naturels. Toutefois, les matières solides sont très solubles et ne peuvent pas par conséquent éliminer le chrome.

La plupart de ces techniques sont parfois difficiles à mettre en œuvre, d'où notre choix repose sur le procédé photo-catalytique pour l'élimination du Cr(VI). En effet, l'énergie solaire utilisée est gratuite, abondante et décentralisée et l'Algérie dispose d'un potentiel solaire considérable.

Références bibliographiques

- [1]. Desjardins, R. (1997). *Le traitement des eaux*. Presses inter Polytechnique.
- [2]. Deslous-Paoli, J. M. (1981). Toxicite des Elements Metalliques Dissous pour les Larves d'Organismes Marins: Donnees Bibliographiques. *Revue des Travaux de l'Institut des Pêches Maritimes*, 45(1), 73-83.
- [3]. Sigg, L., Stumm, W., & Behra, P. (2000). Chimie des milieux aquatiques. *Chimie des milieux naturels*.
- [4]. Fishbein, L. (1981). Sources, transport and alterations of metal compounds: an overview. I. Arsenic, beryllium, cadmium, chromium, and nickel. *Environmental health perspectives*, 40, 43.
- [5]. Brigden, K., Stringer, R., & Santillo, D. (2002). Heavy metal and radionuclide contamination of fertilizer products and phosphogypsum waste produced by The Lebanese Chemical Company, Lebanon, 2002. *Greenpeace Reserach Laboratories, Department of Biological Sciences, University of Exeter, United Kindom*, 16p.
- [6]. Nriagu, J. O. (1988). Production and uses of chromium. *Chromium in the natural and human environments*. Wiley,81-104.
- [7]. Weissermel, K., & Arpe, H. J. (2000). *Chimie organique industrielle*. De Boeck Supérieur.
- [8]. Simonneaux, G., & Jaouen, G. (1979). Alkylation selective de substituants aromatiques actives par un greffon chrome carbonyle. *Tetrahedron*, 35(19), 2249-2254.
- [9]. Bagane, M., & Guiza, S. (2000, December). Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. In *Annales de Chimie Science des Matériaux* (25,(8), pp. 615-625).
- [10]. Bacou, M. S., Eterradosi, O., Silvestre, F., Benhassaine, A., & Gaset, A. (1997). Valorisation D'Effluents Chromés de Tanneries Par Transformation Thermique en Présence de Quantités Variables de Silice. *Environmental technology*, 18(4), 387-397.
- [11]. Janin, A. (2009). *Développement d'un procédé chimique de décontamination de bois usagé traité à l'arseniate de cuivre chromaté* (Doctoral dissertation, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).
- [12]. Woytasik, M. (2005). *Etude des procédés de fabrication de microdispositifs électromagnétiques sur supports souples pour l'imagerie médicale (IRM) et le*

- contrôle non destructif des matériaux* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [13]. Brett, C. M., Filipe, O. M., & Susanna Neves, C. (2003). Determination of chromium (VI) by batch injection analysis and adsorptive stripping voltammetry. *Analytical letters*, 36(5), 955-969.
- [14]. Leghouchi, E., Laib, E., & Guerbet, M. (2009). Evaluation of chromium contamination in water, sediment and vegetation caused by the tannery of Jijel (Algeria): a case study. *Environmental monitoring and assessment*, 153(1-4), 111-117.
- [15]. Espina, C., Straif, K., Friis, S., Kogevinas, M., Saracci, R., Vainio, H., & Schüz, J. (2016). Quatrième Code européen contre le cancer: environnement, profession et cancer. *Psycho-Oncologie*, 10(3), 150-164.
- [16]. Sorahan, T., Burges, D. C., Hamilton, L., & Harrington, J. M. (1998). Lung cancer mortality in nickel/chromium platers, 1946-95. *Occupational and environmental medicine*, 55(4), 236-242.
- [17]. Zayed, A. M., & Terry, N. (2003). Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and soil*, 249(1), 139-156.
- [18]. Shrivastava, R., Upreti, R. K., Seth, P. K., & Chaturvedi, U. C. (2002). Effects of chromium on the immune system. *Immunology & Medical Microbiology*, 34(1), 17.
- [19]. Anderson, R. A., Bryden, N. A., & Polansky, M. M. (1997). Lack of toxicity of chromium chloride and chromium picolinate in rats. *Journal of the American College of Nutrition*, 16(3), 273-279.
- [20]. Hayes, R. B. (1982). Carcinogenic effects of chromium. *Biological and environmental aspects of chromium*, 5, 221-239.
- [21]. Newbold, R. F., Amos, J., & Connell, J. R. (1979). The cytotoxic, mutagenic and clastogenic effects of chromium-containing compounds on mammalian cells in culture. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 67(1), 55-63.
- [22]. Birck, J. L., & Allègre, C. J. (1984). Chromium isotopic anomalies in Allende refractory inclusions. *Geophysical Research Letters*, 11(10), 943-946.
- [23]. DEFRANCE, A. (1998). Métallurgie du chrome. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, 3(M2245), M2245-1.

- [24]. Salazar, E., Ortiz, M. I., Urtiaga, A. M., & Irabien, J. A. (1992). Equilibrium and kinetics of chromium (VI) extraction with Aliquat 336. *Industrial & engineering chemistry research*, 31(6), 1516-1522.
- [25]. Rai, D., Sass, B. M., & Moore, D. A. (1987). Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorganic Chemistry*, 26(3), 345-349.
- [26]. Richard, F. C., & Bourg, A. C. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research*, 25(7), 807-816.
- [27]. Palmer, C. D., & Wittbrodt, P. R. (1991). Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. *Environmental health perspectives*, 92, 25.
- [28]. Pourbaix, M. (1987). Thermochemical diagrams: some applications to the study of high temperature corrosion. *Materials Science and Engineering*, 87, 303-317.
- [29]. Rai, D., Eary, L. E., & Zachara, J. M. (1989). Environmental chemistry of chromium. *Science of the total environment*, 86(1), 15-23.
- [30]. Lide D.R. (1995–1996). Handbook of Chemistry and Physics (76th edn.) CRC Press pp. p8-43–p8-55.
- [31]. Burgot, J. L. (2011). Diagramme de pourbaix du chrome, *Chimie analytique et équilibres ioniques*. Lavoisier page 391-392.
- [32]. Schroeder, D. C., & Lee, G. F. (1975). Potential transformations of chromium in natural waters. *Water, Air, and Soil Pollution*, 4(3-4), 355-365.
- [33]. Eary, L. E., & Rai, D. (1987). Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science & Technology*, 21(12), 1187-1193.
- [34]. U.S. Environmental Protection Agency. Manual of treatment techniques for meeting interim primary drinking water regulations. Document EPA-600/8-77-005, Municipal Environment Research Laboratory.
- [35]. Crini, G., & Badot, P. M. (2008). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté.
- [36]. Xie, K., Huang, K., Yang, L., Yu, P., & Liu, H. (2011). Three-liquid-phase extraction: A new approach for simultaneous enrichment and separation of Cr (III) and Cr (VI). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(22), 12767-12773.

- [37]. Edebali, S., & Pehlivan, E. (2010). Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex ion-exchange resins for the removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 161(1), 161-166.
- [38]. Ölmez, T. (2009). The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2), 1371-1378.
- [39]. Bourgois, J., Debray, B., & Laforest, V. (2000). Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets. *Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement*, G, 2070.
- [40]. Eary, L. E., & Davis, A. (2007). *Geochemistry of an acidic chromium sulfate plume*. *Applied geochemistry*, 22(2), 357-369.
- [41]. Bolan, N. S., Choppala, G., Kunhikrishnan, A., Park, J., & Naidu, R. (2013). *Microbial transformation of trace elements in soils in relation to bioavailability and remediation* (pp. 1-56).
- [42]. Peralta-Videa, J. R., Lopez, M. L., Narayan, M., Saupe, G., & Gardea-Torresdey, J. (2009). The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: implications for the food chain. *The international journal of biochemistry & cell biology*, 41(8), 1665-1677.
- [43]. Purakayastha, T. J., & Chhonkar, P. K. (2010). Phytoremediation of heavy metal contaminated soils. In *Soil Heavy Metals* (pp. 389-429).
- [44]. Kebir, M., Chabani, M., Nasrallah, N., Bensmaili, A., & Trari, M. (2011). Coupling adsorption with photocatalysis process for the Cr (VI) removal. *Desalination*, 270(1), 166-173.
- [45]. Maeda, K., Teramura, K., Lu, D., Takata, T., Saito, N., Inoue, Y., & Domen, K. (2006). Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature*, 440(7082), 295-295.
- [46]. Lahmar, H., Kebir, M., Nasrallah, N., & Trari, M. (2012). Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system CuCr₂O₄/ZnO. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353, 74-79
- [47]. Habibi, M. H., & Rezvani, Z. (2015). Photocatalytic degradation of an azo textile dye (CI Reactive Red 195 (3BF)) in aqueous solution over copper cobaltite nanocomposite coated on glass by Doctor Blade method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 147, 173-177.

- [48]. J.H. Lambert / *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, Sumptibus Vidae Eberhardi Klett, 1760.
- [49]. A. Beer / « Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten », dans *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 86, 1852, p. 78-88.

Chapitre II
Théorie générale des
Semi-conducteurs

II-1 CONDUCTIVITE DANS LES MATERIAUX

II-1-1 Semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau solide dont la conductivité électrique varie exponentiellement avec la température (T), elle est comprise entre celles des isolants et celles des conducteurs. La loi de variation est généralement donnée par:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{\frac{-\Delta H_c}{RT}\right\} \quad (\text{II.1})$$

σ_0 : Facteur pré exponentiel (S m-1).

$-\Delta H_c$: Enthalpie de conduction (kj/mol).

R : le constant des gaz parfait (J K⁻¹ /mol).

T : la température (K).

Les semi-conducteurs sont des conducteurs d'électrons dont la résistivité électrique (ρ) est de l'ordre de 10^{-3} à $10^9 \Omega \text{ cm}$ à température ambiante [1]. Ils se situent donc entre les bons conducteurs ($10^{-6} \Omega \text{ cm}$) et les isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega \text{ cm}$) [2]. En revanche, dans les métaux, ρ diminue avec l'augmentation de la température et tend vers une valeur finie quand T tend vers 0 K. Ils sont caractérisés par une bande de valence (BV) saturée et une bande de conduction (BC) vacante séparées par une bande interdite (E_g) qui varie dans un large domaine [0,1-3,5 eV].

II-1-2 Conducteurs

Les conducteurs conduisent aussi bien le courant électrique que la chaleur. Les meilleurs conducteurs sont le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, qui ont par exemples des résistivités de l'ordre de $10^{-8} \Omega \text{ m}$ [3]. Ils sont caractérisés par des atomes ayant des électrons de valence faiblement liés à l'atome. Ces électrons de valence peu retenus peuvent facilement se détacher du réseau cristallin et devenir des électrons libres. Par conséquent, leur bande interdite ($E_g=0$) où les bandes de valence et de conduction chevauchent.

II-1-3 Isolants

Un isolant est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales. Les électrons de valence sont fortement rattachés aux atomes avec des liaisons de covalence très fortes comme le carbone diamant et la bande interdite ($E_g > 4 \text{ eV}$) augmente avec la force de la liaison et peut atteindre $10^{12} \Omega \text{ m}$ [4], le schéma ci-dessous illustre les bandes énergétiques des différents types de matériaux :

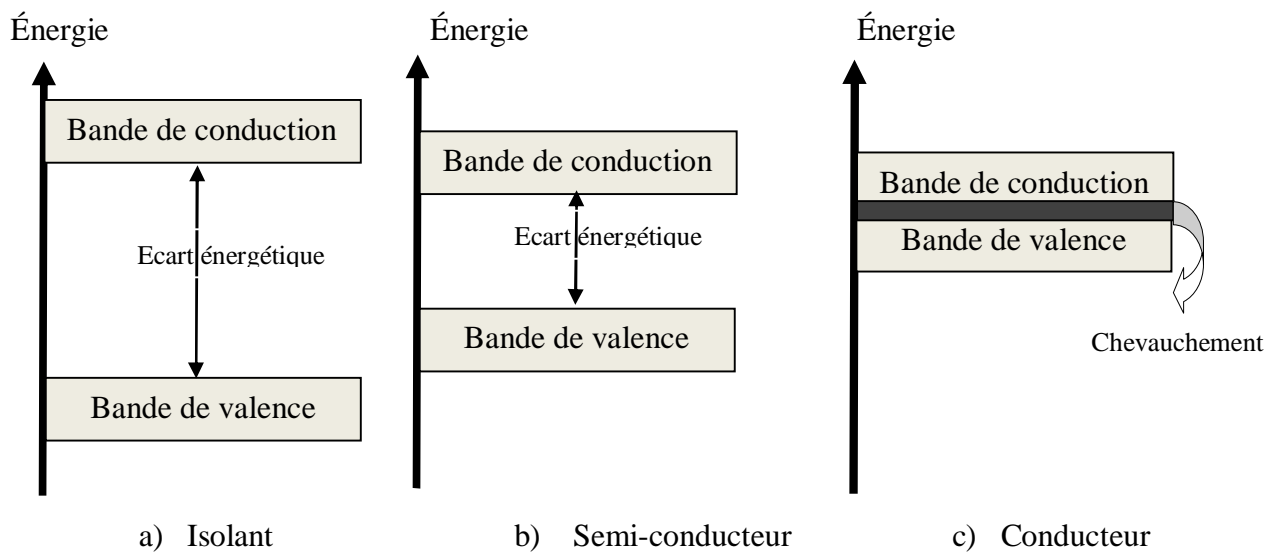


Figure II-1 Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.

II-3 NIVEAU DE FERMI

Le niveau de Fermi (E_F) dans un semi-conducteur dépend du type de dopant et de sa concentration. Pour un semi-conducteur intrinsèque, le niveau E_F est localisé au milieu de la bande interdite. La conductivité électrique est faible à cause de la faible concentration électronique ($\sim 10^{14} \text{ m}^{-3}$) [5]. En revanche, pour un semi-conducteur de type n : $E_F > E_{Fi}$ (qui traduit le fait que les électrons sont plus nombreux que les porteurs intrinsèques : $n_0 \gg n_i$ et E_F est proche du niveau de BC) ; il est proche de la bande de conduction de telle sorte que les électrons peuvent être facilement excités et contribuent ainsi à la conduction. Pour un semi-conducteur de type p : $E_F < E_{Fi}$, et alors E_F est proche du niveau de BV .

La fonction $f_n(E)$ est la probabilité d'occupation (à l'équilibre) d'un niveau énergétique (E) par un électron ; elle est donnée par la relation [6] :

$$f_n(E) = \frac{\text{nombre de cases occupées par les électrons (entre } E \text{ et } E+dE)}{\text{nombre de cases disponibles (entre } E \text{ et } E+dE)} = \frac{n(E)dE}{nc(E)dE} \quad (\text{II-2})$$

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{KT}\right)} \quad (\text{II-3})$$

Le niveau de Fermi (E_F) par définition correspond à une probabilité d'occupation égale à 1/2 quelle que soit la température T . La figure (II-2) donne l'évolution de $f_n(E)$ en fonction de la différence ($E-E_F$) à différentes températures ; sa valeur varie plus ou moins rapidement de 1 à 0 en passant toujours par le point 0,5 pour $E-E_F = 0$.

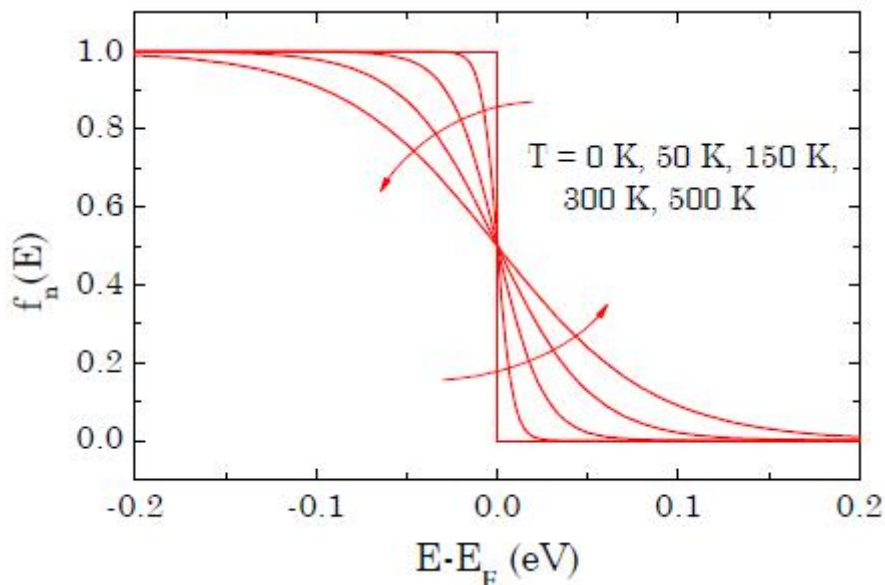


Figure II-2 : Evolution de la probabilité $F_n(E)$ en fonction de $(E-E_F)$ et de la température.

La probabilité $f_p(E)$ qu'un niveau E soit occupé par un trou est complémentaire de celle des électrons $f_n(E)$:

$$f_p(E) = 1 - f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{KT}\right)} \quad (\text{II-4})$$

Pour une différence $(E - E_F)$ supérieure à quelques meV, le terme en exponentiel est fortement supérieur à 1 et l'équation (II-3) se simplifie:

$$f_n(E) \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{KT}\right)} = \exp\left(-\frac{E-E_F}{KT}\right) \quad (\text{II-5})$$

Dans le cas où $(E - E_F)$ est inférieur à quelques kT, c.à.d. $(E_F - E)$ supérieur à quelques meV, l'approximation des trous devient:

$$f_p(E) \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{E_F-E}{KT}\right)} = \exp\left(-\frac{E_F-E}{KT}\right) \quad (\text{II-6})$$

Le niveau intrinsèque, E_{Fi} se situe près du milieu de la band interdite :

$$E_i = (E_c + E_v)/2 \quad (\text{II-7})$$

II-4 MECANISME DE CONDUCTION

Dans un semi conducteur, ils existent deux types de conduction : la conduction par électrons et la conduction par trous. Si dans un cristal certaines liaisons entre atomes sont rompues, les électrons sont libres de se déplacer. L'emplacement de la liaison cassée est appelé trou. Sous l'effet du champ électrique les électrons se déplacent dans le sens inverse du champ et les trous se déplacent dans le sens du champ [7]. Cet effet peut se produire sous illumination.

II-4-1 Semi-conducteur intrinsèque

Dans un semi-conducteur intrinsèque et pour une température différente de 0 K, des électrons peuvent devenir "libres" et passer de BV vers BC, où leurs concentrations est noté N_D , D est relatif à donneur. Ces électrons laissent des trous dans la bande de valence (avec une concentration noté p) avec une liberté de déplacement, et dans ce cas, il y a une égalité entre les concentrations n et p, pour ce cas particulier, on définit une concentration intrinsèque n_i (égale aux concentrations n et p) donnée par l'équation suivante :

$$n_i = p_i = A T^{3/2} \exp\left\{\frac{E_g}{2kT}\right\} \quad (\text{II-8})$$

Où

$$A = 2 \left(\frac{KT}{2 \times \pi \times \frac{\hbar}{2}} \right)^{\frac{3}{2}} \times (m_e \times m_t)^{\frac{3}{4}} \quad (\text{II-9})$$

Avec, A: est une constante spécifique du matériau.

k : constante de Boltzmann ($= 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}^{-1}$)

T : température absolue (K) et $\hbar = h/2\pi$

m_e, m_t : masses effectives de l'électron et du trou respectivement.

Ce type de matériau ne peut pas exister réellement, due soit aux défauts cristallins soit aux impuretés chimiques et la conductivité est très faible à cause de la faible concentration électronique ($\sim 10^{+19} \text{ m}^{-3}$).

II-4-2 Semi-conducteur extrinsèque :

Un semi conducteur est dit extrinsèque comporte un taux d'impuretés relativement élevé par rapport à celui d'un semi-conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de l'élément semi conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi-conducteurs ; type n et type p [8] :

a) Type n : Dans ce cas les électrons deviennent les porteurs majoritaires responsables de la conduction électrique, ceci est obtenu par dopage avec des éléments de valence supérieure (ex. dopage de Si par P).

b) Type p : les trous sont responsables de la conduction et sont majoritaires. Les concentrations en électrons et en trous peuvent s'exprimer par les relations suivantes [9]:

$$n = N_c \exp\left[-\left(-\frac{\Delta E_n}{kT}\right)\right] \quad (\text{II-10})$$

$$p = N_v \exp\left[-\left(-\frac{\Delta E_p}{kT}\right)\right] \quad (\text{II-11})$$

N_c et N_v sont respectivement les densités des états d'énergie dans les bandes BC et BV. ΔE_n et ΔE_p sont les énergies d'activation.

II-4 LES DEFAUTS CRISTALLINS

II-4-1 Défauts ponctuels

On appelle *défauts ponctuels*, les défauts se présentant en des points isolés du cristal. Ils sont de plusieurs types, dont les plus importants sont représentés schématiquement à la figure II.3.

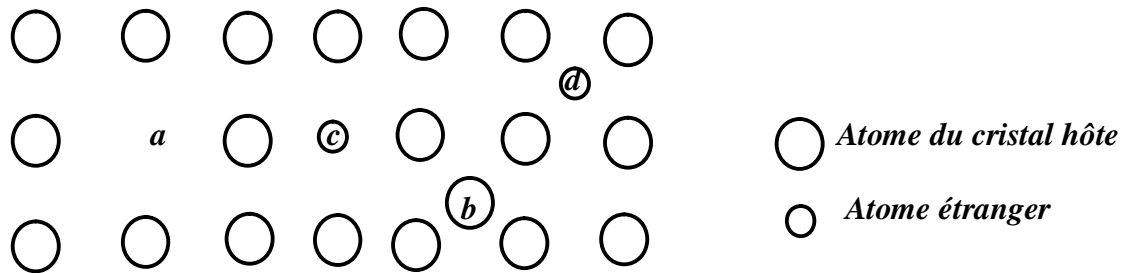


Figure II-3 Défauts ponctuels : a, lacune; b, auto-interstitiel; c, atome étranger en substitution; d, atome étranger interstitiel.

Une *lacune* consiste en l'absence d'atome dans un site cristallologique donné et peut être généré par agitation thermique. Leur concentration varie comme suit,

$$n = N \exp\left(\frac{-W_l}{k_B T}\right) \quad (\text{II. 9})$$

Où : N est la concentration des sites et W_l l'énergie de formation d'une lacune.

Un atome du cristal peut occuper une position interstitiel mais sa concentration est très faible comparé à celle des lacunes [10]. Une lacune peut être cationique ou anionique. Dans le premier cas, elle cède au réseau cristallin une charge positive qui peut être délocalisée. Elle

peut accepter des électrons, (matériau type n). En revanche, une lacune anionique laisse dans le réseau une charge négative, qui agit comme un donneur d'électrons (type p).

II-4-2 Les joints de grains et les dislocations

Différents phénomènes peuvent avoir lieu dans les joints de grains et influencent les propriétés physiques des matériaux. La taille des grains a tendance à augmenter avec le temps, dans les matériaux purs et peut dégrader les propriétés mécaniques. La rapidité de la croissance dépend fortement de la température [11]. Quand aux défauts comme les impuretés modifient toutes les propriétés physiques du solide, notamment électriques.

Les dislocations sont des défauts dans l'arrangement des atomes et leur comportement détermine les propriétés mécaniques des métaux. Ces défauts peuvent introduire des états énergétiques dans la bande interdite comme donneurs ou accepteurs [12]. En revanche, les joints de grains se produisent à l'interface de deux grains différents et peuvent agir comme des pièges ou des centres de recombinaisons.

II-4-3 Les états de surfaces

Les états de surfaces (sub-band gap) sont des niveaux d'énergie dans la bande interdite et peuvent être donneurs ou accepteurs d'électrons [13], en fonction de la valeur de son énergie.

II-5 LE POTENTIEL DE LA BANDE PLATE

Il y aura un équilibre entre le niveau de Fermi (état physique) dans le matériau semi-conducteur (SC) et le couple redox $E_{\text{ox/red}}$ (état électrochimique), lorsqu'un SC est immergé dans un électrolyte redox de potentiel $E_{\text{ox/red}}$, ces deux états sont liés par la relation [14] :

$$E_F \text{ (eV)} = - (E_{\text{ox/red}} + 4,75) \quad (\text{II-13})$$

La relation (II-13) constitue la base de la photo-électrochimie. La valeur - 4,75 eV représente l'énergie de l'électrode au calomel saturée (ECS) par rapport au vide absolu. Le potentiel de la bande plate (flat band potential V_{fb}) est déterminé à partir de la variation de la capacité différentielle de la couche de charge spatiale (C_{cs}) en fonction du potentiel appliqué

(V). La relation (II-14) (de Mott-Schottky) exprime la capacité appliquée dans le domaine de potentiel qui correspond à une situation de déplétion des porteurs majoritaires.

$$\frac{1}{C_{cs}^2} = \frac{1}{C_{dc}^2} + \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N (V - V_{bp} - \frac{KT}{V})} \quad (\text{II-14})$$

Avec: C_{dc} étant la capacité de la double couche, ϵ la permittivité du matériau, ϵ_0 la permittivité du vide, N la concentration effective des porteurs de charge, e la charge de l'électron, V_{bp} le potentiel de la bande plate. La différence $(V - V_{fb} = B)$ représente la courbure des bandes à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

Le tracé de $\frac{1}{C^2}$ en fonction du potentiel conduit à une droite de pente positive pour un semi-conducteur de type- n et négative pour un semi-conducteur de type- p . La pente et l'intersection avec l'axe des abscisses donnent respectivement le potentiel V_{fb} et la concentration des porteurs de charge.

II-6 NOTION SUR LE GAP

Bien que les électrons d'un atome isolé aient des niveaux d'énergie permis bien définis, le comportement de ces électrons dans un réseau cristallin périodique est différent. Si la distance entre les atomes est suffisamment petite, la présence des atomes voisins génère une sorte d'interférence entre les niveaux permis de chaque atome.

Pour des très basses températures, la bande de conduction se trouve vide d'électrons et la bande de valence est complètement occupée, par ce que l'énergie thermique n'est pas suffisamment importante pour ioniser les atomes du réseau cristallin. A des températures normales un bon nombre des atomes ionisés ont déjà cédé leurs électrons à la bande de conduction, dans laquelle ils participent à la conduction électrique avec une charge négative.

La bande de valence, présente un nombre de niveaux inoccupés (trous) égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction (dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque); ces niveaux inoccupés peuvent être occupés par un électron de valence d'un atome voisin et ainsi

se déplacer dans le réseau cristallin, et participer à la conduction électrique comme s'ils étaient des particules chargées positivement [15].

II-6-1 Gap direct:

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k [16].

II-6-2 Gap indirect :

Un semi conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k . La distinction entre les semi conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi conducteurs à gap direct que dans les semi conducteurs à gap indirect [17].

II-7 PHENOMENE DE CONTACT DANS LES SEMI-CONDUCTEURS

II-7-1 Modèle énergétique conventionnel de l'interface semi conducteur/électrolyte dans le noir

Lorsque la phase du SC est mise en contact avec une solution contenant un couple redox, Il se produit des échanges électroniques de telle sorte que le système atteint un état d'équilibre thermodynamique. Ce qui conduit à l'apparition d'une région nommée « Région de Charge Spatiale : RCS ». Les potentiels électrochimiques de l'électron dans les deux phases peuvent être définis par les niveaux de Fermi [18]. Par suite de l'échange électronique et de l'égalisation des niveaux de Fermi entre les phases en contact, Une couche similaire, constituée d'ions de charge opposée apparait du côté de l'électrolyte où règne un champ électrique sur une longueur W donnée par :

$$W = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 B}{eN_D} \right)^{1/2} \quad (\text{II-15})$$

Le champ électrique de jonction ($E \sim 10^{10}$ V/m) est défini par le rapport du potentiel de jonction B (~ 1 V) sur la longueur W ($\sim 0,1$ nm) :

$$E = \frac{B}{W} \tag{II-16}$$

II-7-2 Description de la double couche électrique

II-7-2-1 Côté électrolyte

La charge électrique se répartit entre deux régions du côté de l'électrolyte. La région de Helmholtz et la région de Gouy-Chapman (Figure II-4) [19].

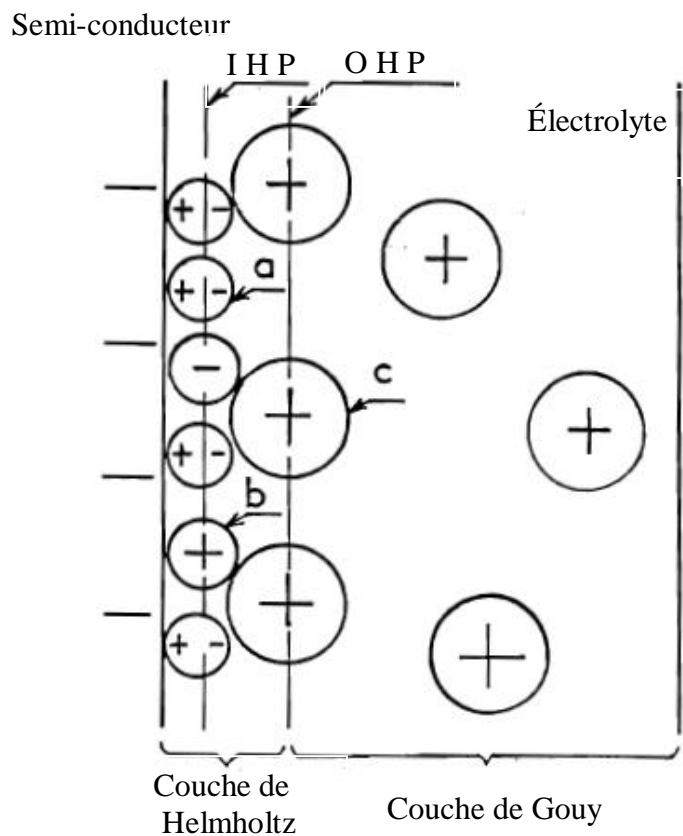


Figure II-4: Description de la double couche.
I.H.P. : couche interne d'Helmholtz. *O.H.P.* : couche externe d'Helmholtz
 a) Dipôles de solvant. b) Ions spécifiquement adsorbés ; c) Ions solvatés

a) Région de Helmholtz ou couche de Helmholtz

Elle est immédiatement adjacente au semi-conducteur. Elle contient essentiellement des molécules de solvant plus ou moins orientées. La couche de Helmholtz est formée de deux plans :

- le plan interne de la couche de Helmholtz situé au voisinage de la surface du semi-conducteur. En l'absence de phénomènes d'adsorption spécifique constituée d'une couche dipolaire de molécules de solvant.
- le plan externe de la couche de Helmholtz correspond à la distance de moindre approche des ions et est situé du côté de l'électrolyte. Il est constitué par l'accumulation d'ions dans la solution.

La couche de Helmholtz peut être considérée comme un condensateur plan dont l'épaisseur L_H est comprise entre 5 à 10 Å. Si ϵ est la constante diélectrique de la couche de Helmholtz et ϵ_0 la permittivité du vide [20]. La capacité intégrale peut être calculée par :

$$C_H = \frac{\epsilon\epsilon_0}{L_H} \quad (\text{Environ } 5 \text{ à } 10\mu\text{F}/\text{cm}^2) \quad (\text{II-17})$$

b) Région de Gouy-Chapman

Il existe une couche due à l'adsorption de cations ou d'anions pour un semi-conducteur de type n ou p respectivement. Lorsque la charge accumulée dans le plan externe de Helmholtz n'est pas suffisante pour compenser la contre-charge accumulée dans le semi-conducteur. C'est le cas d'un électrolyte dilué, il apparaît dans la solution une couche diffuse analogue à une charge d'espace appelée couche de Gouy-Chapman. Elle est constituée d'un excès d'ions d'un signe donné. Dans la pratique. On admet que lorsque la concentration est de l'ordre de 0,1 mole / L, la couche de Gouy-Chapman devient suffisamment compacte pour se confondre avec le plan externe de la couche de Helmholtz [21].

Le model de Stern représente la différence de potentiel entre le semi-conducteur et la solution et comprend deux termes : $\Phi_{SC} - \Phi_{GC}$. Il préconise l'existence d'une couche compacte à l'interface adjacente à une couche diffuse.

La capacité différentielle globale C_s résulte de la mise en série de deux capacités : l'une correspond à la couche compacte du semi-conducteur (C_{SC}) et l'autre à la couche diffuse (C_{GC}):

$$\frac{1}{C_{sc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (\text{II-18})$$

II.7.2.2 Côté du semi-conducteur

A l'équilibre. Les niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte sont égaux ce qui fait apparaître dans le solide une contre-charge. Cette contre-charge résulte de l'ionisation des dopants qui sont soit des donneurs dans le cas d'un semi-conducteur de type n soit des accepteurs dans le cas d'un semi-conducteur de type p. Cette contre-charge définit dans le semi-conducteur une zone appauvrie de porteurs majoritaires appelée région de charge spatiale.

L'une des conséquences de l'appauvrissement en charges à la surface est la création d'un champ électrique dirigé vers la surface dans le cas d'un semi-conducteur de type n ou dirigé vers le volume dans le cas d'un semi-conducteur de type p.

II-8 COMPORTEMENT PHOTO ELECTROCHIMIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS SOUS LUMIERE

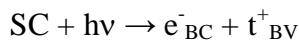
L'étude photo électrochimique nous permet:

1. D'étudier les courbes intensités potentielles (I-V)
2. Reconnaître le type de matériau semi-conducteur (p ou n) et de positionner leur bandes BV et BC à partir du potentiel de la bande plate E_{bp} . Ce dernier correspond à la séparation des courbes (I -V) sous la lumière et dans le noir. E_{bp} est caractéristique du matériau et correspond au début de manifestation du photo courant I_{ph} proportionnel au flux lumineux et peut être exprimé par [22] :

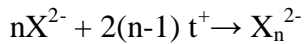
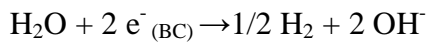
$$I_{ph} = C_{st}(V_{bp} - V) \quad (\text{II-19})$$

Après la mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec un couple redox, un équilibre électrochimique s'établit, le niveau de Fermi E_F au sein du SC et son équivalent dans la solution (potentiel électrochimique) s'égalisent. Un champ électrique de jonction ΔU résulte d'un transfert de charges entre le SC et le couple redox sous forme d'un pliage des bandes. Sous illumination, les réactions photo-électrochimiques entre les paires photo-générées sont séparées par le champ ΔU dans la région RCS du SC conduisant aux réactions redox suivantes:

Électrode (E) :



Contre électrode (CE) :



La séparation de charges s'effectue dans la zone du pliage où règne le champ électrique sur une longueur W :

$$W = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0\beta}{n \times e} \right)^{1/2} \quad (\text{II-20})$$

Les électrons sont excités par des photons d'énergie adéquate ($h\nu > E_g$). L'irradiation d'un SC de type n (resp. type p) entraîne l'apparition d'un photo-courant anodique (resp. cathodique) avec un pliage de bandes dirigé vers le haut (resp. vers le bas). Au niveau de la contre électrode, les électrons excités dans la bande BC suivent le circuit extérieur pour réduire l'eau en hydrogène. Les trous se déplacent en sens opposé vers l'interface (semi-conducteur/électrolyte) pour oxyder les espèces réductrices (capteur de trous), ceci pour éviter le phénomène de photo-corrosion et d'augmenter aussi la durée de vie du matériau. Le capteur de trous permet de favoriser la séparation des charges [23]. Le schéma ci-dessous illustre le processus du transfert de charges pour un matériau SC de type p :

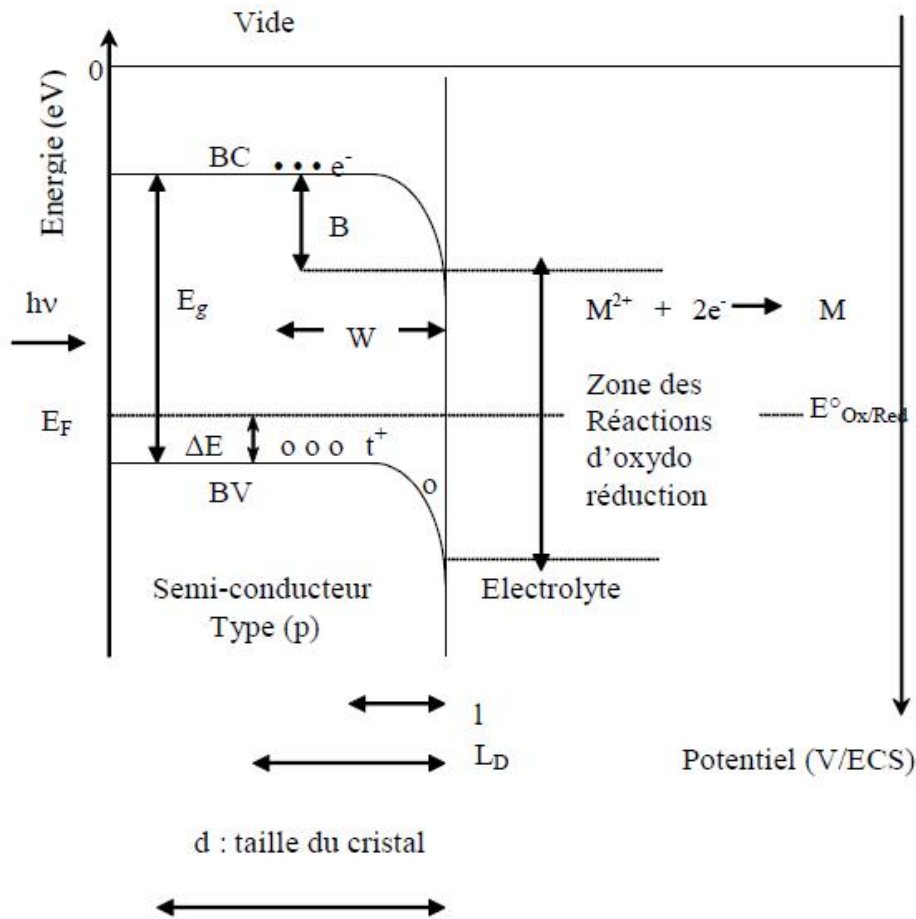


Figure II-5 Diagramme énergétique d'une jonction semi-conductrice (type p) électrolyte.

B : band bending ou pliage de bandes

ΔE : Energie d'activation

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

α : Coefficient d'absorption.

W : domaine d'existence du champ électrique

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

Les photons monochromatiques traversent une longueur égale à $1/\alpha$ en fonction de la longueur d'onde λ , α étant le coefficient d'absorption optique et dépend de λ .

Les électrons générés dans la longueur de diffusion L_D ont une grande probabilité de diffuser vers RCS où ils pourront être séparés par le champ électrique de jonction. Les paires (e^-/t^+) se recombinent au delà de la longueur de diffusion (L_D); la recombinaison

s'accompagne d'un effet radiatif (émission de rayonnements lumineux de photon) ou par un effet thermique (dégagement de la chaleur transmise au réseau cristallin).

Pour éviter la recombinaison des paires (e^-/t^+), il faut que la longueur W de RCS soit plus grande que la longueur de pénétration (l) de la lumière.

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 KT}{2e^2 N_D} \right) \quad (\text{II-21})$$

II-9 ETUDE OPTIQUE D'UN SEMI-CONDUCTEUR

A la longueur d'onde de la lumière excitatrice (λ_{exc}) du semi-conducteur, est associée une énergie correspondant à la bande interdite du semi-conducteur qui suit la relation suivante:

$$\lambda_{\text{exp}} (nm) = \frac{1240}{E_g (eV)} \quad (\text{II-22})$$

Les matériaux semi-conducteurs sont classés en deux catégories, ceux à faible bande interdite (< 3 eV) absorbent des photons dans le domaine du visible, et ceux à large bande interdite (> 3 eV) absorbent dans l'ultraviolet. L'absorption du rayonnement s'effectue dans une zone superficielle d'épaisseur définie à partir de la loi d'absorption, exprimée par la relation de Beer Lambert:

$$I(x) = I_0 \exp\{-\alpha_\lambda x\} \quad (\text{II-23})$$

I_0 représente l'intensité lumineuse incidente à la surface du semi-conducteur, $I(x)$ sa valeur à la profondeur (x) de la surface et α le coefficient d'absorption optique en fonction de λ . Le coefficient α suit une variation en fonction de l'énergie ($h\nu$) selon la relation de Pankov [24] :

$$(\alpha h\nu)^n = c(h\nu - E_g) \quad (\text{II-24})$$

C est une constante et n caractérise la nature de l'absorption optique, $n=1/2$ et $n=2$, respectivement pour une transition indirecte et directe.

Une transition optique est dite directe, si le maximum de la bande de valence coïncide avec le minimum de la bande de conduction ; ils possèdent la même valeur du vecteur d'onde (k) sur le diagramme $E(k)$ (Fig. II-6). Dans le cas inverse, la transition électronique entre les deux bandes demande en plus d'un photon, un phonon Ω (quantum d'énergie de vibration du solide) et la transition est indirecte.

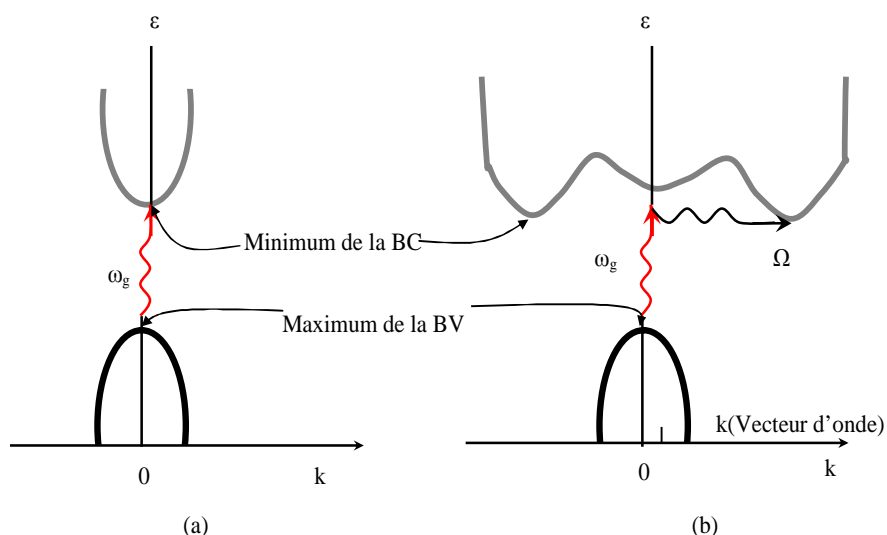


Figure II-6 Diagramme de bande illustrant une transition optique : (a) directe, (b) indirecte

II-10 LA COURBE DE POLARISATION

En milieu aqueux, le semi-conducteur atteint un potentiel libre à l'équilibre. En polarisant l'électrode, les divers mécanismes peuvent être mis en évidence par le courant produit. Les allures des courbes $I(V)$, permettent d'élucider la nature des réactions mises en jeu aussi bien internes (propres au semi-conducteur) qu'externes.

II-11 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE)

II-11-1 Principe

Un processus électrochimique peut être décomposé en plusieurs étapes et le tracé des courbes intensité- potentiel permet de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de réaction globale du processus.

L'emploi des techniques non stationnaires, telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de différencier les réactions élémentaires avec différentes constantes de temps [25].

SIE est basée sur la mesure du transfert de charges du système semi-conducteur-solution sous l'effet des signaux de faibles amplitudes du courant alternatif. SIE consiste à imposer au potentiel de l'électrode de travail $\Delta E(t)$ une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant $\Delta I(t)$ pour différentes fréquences du signal perturbateur et vice versa (Fig.II-7).

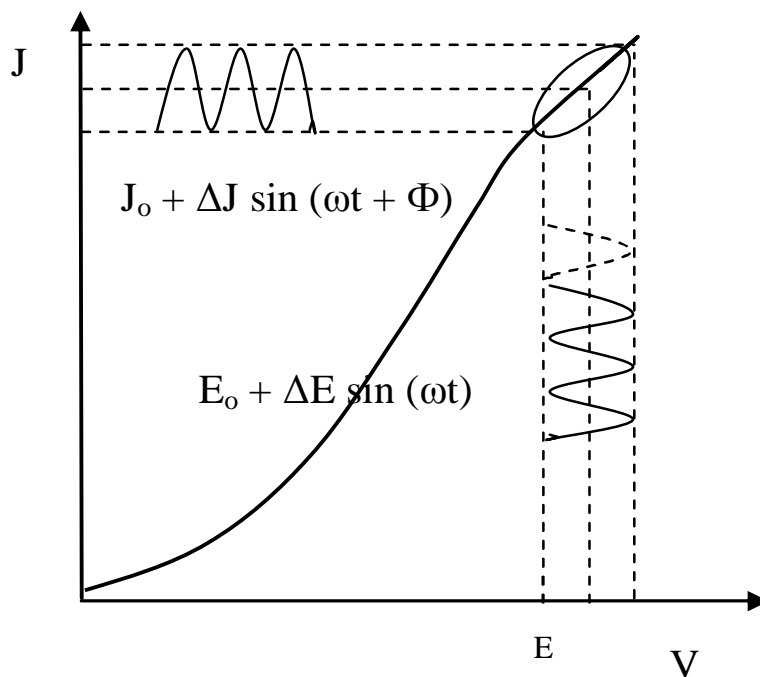


Figure II-7. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire à partir d'un point de la courbe de polarisation correspondant au potentiel stationnaire $M (E_{stat}, J_{stat})$.

Le choix du type de régulation (potentiel ou courant imposés) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe intensité- potentiel stationnaire [26]. Dans notre cas, nous avons opté pour une régulation du potentiel soit $I = f(E)$ en imposant une régulation de la forme :

$$E(t) = E_{sta} + \Delta E(t) \tag{II-25}$$

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega t) \tag{II-26}$$

$\omega = 2\pi f$ représente la pulsation du signal sinusoïdale en (rad s^{-1}). Si l'amplitude $|\Delta E|$ est suffisamment faible pour satisfaire les conditions de linéarisation, la réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_{\text{sat}} + \Delta I(t) \quad (\text{II-27})$$

Avec :

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t - \Phi) \quad (\text{II-28})$$

Où Φ est le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$

Il est à noter que $|\Delta I|$ dépend de ω et que la perturbation et la réponse ont la même pulsation.

L'impédance électrochimique Z est une grandeur complexe définie à chaque pulsation par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E(\omega)|}{|\Delta I(\omega)|} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t - \Phi)} = |Z| \exp(j\Phi) \quad (\text{II-29})$$

Où $j^2 = -1$

$$\text{On sait que } |Z| = (Z_{\text{re}}^2 + Z_{\text{im}}^2)^{1/2}; \tan \Phi = \frac{Z_{\text{im}}}{Z_{\text{réel}}} \quad (\text{II-30})$$

Avec : Z_{re} est la partie réelle de l'impédance et Z_{im} est la partie imaginaire.

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta J(\omega)$, sont les amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles, c-à-d $\Delta E(t)$, $\Delta J(t)$ respectivement.

$|Z|$ représente le module et Φ l'argument de l'impédance.

Dans la représentation de Nyquist, $-Z_{\text{im}} = f(Z_{\text{re}})$

Dans la représentation de Bode, $\log |Z| = f(\text{fréquence})$

II-11-2 Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/ électrolyte

L'immersion de l'électrode dans un électrolyte entraîne divers processus physico-chimiques avec des cinétiques correspondantes. Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel superficiel de l'électrode qui est constant en tout point de la surface [27].

Cependant à haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut être négligée. La chute ohmique est décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e . L'impédance de la chute ohmique est:

$$Z_{re}(\omega) = R_e \quad (\text{II-31})$$

Un autre phénomène observé à l'interface semi-conducteur-électrolyte est la formation d'une double couche d'ions adsorbés qui se comporte comme un condensateur électrique. La réponse de cette couche génère un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation du signal sinusoïdale. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation suivante:

$$Z_c(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (\text{II-32})$$

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{l} \quad (\text{II-33})$$

Où C est la capacité de la double couche, S l'aire de l'électrode et l l'épaisseur du diélectrique.

Il peut aussi se produire des processus faradiques, deux cas sont à prendre en considération soit la réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel.

$$Z_{Rt}(\omega) = R_t \quad (\text{II-34})$$

$$\text{Avec } R_t = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_0} \quad (\text{II-35})$$

Quand le système est à l'équilibre par activation-diffusion avec contrôle diffusionnel.

II-11-3 Diffusion dans une couche de dimension finie

Les couches de corrosion peuvent avoir un comportement plus complexe. Les phénomènes de corrosion sont contrôlés par la quantité d'hydrogène disponible, les couches

de produit de corrosion forment souvent une barrière de diffusion de dimension finie. Si l'on considère le profil de concentration d'une espèce électro active dans une couche de diffusion à partir de l'interface semi-conducteur/solution, la première loi de Fick, qui décrit le flux stationnaire Φ de l'espèce électro active vers l'interface s'exprime par :

$$J_{\Phi} = -D \frac{(C_f - C_A)}{\delta} \quad (\text{II-36})$$

D , C_f , C_A et δ sont respectivement le coefficient de diffusion, la concentration de l'espèce électro active loin dans la solution et à la surface de l'électrode (mol cm^{-3}) et δ l'épaisseur de la couche de diffusion (cm), si δ est finie on est dans le cas « épaisseur semi-finie ».

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par l'utilisation d'un circuit électrique, simulant le comportement de l'interface électrochimique. Chacun des composants utilisés dans ce circuit, branchés en série ou en parallèle, est associé à un phénomène particulier. Ce circuit équivalent, composé d'une capacité **CPE** pour **Constant Phase Element** [12] utilisé pour rendre compte des inhomogénéités de la surface de l'électrode de travail (présence d'impuretés, rugosité, formation de produits de la corrosion, etc...) et d'une résistance \mathbf{R}_{tc} branchées en parallèle, décrit le comportement électrique de l'interface électrode -solution. Lorsqu'un courant passe, il faut ajouter une résistance ohmique \mathbf{R}_e en série, qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte

L'impédance du CPE, est donnée par la formule:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y(j\omega)^n} \quad (\text{II-37})$$

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y\omega} \left[\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - j\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] \quad (\text{II-38})$$

Où le paramètre Y est exprimé en $\Omega^{-1}\text{s}^n$, le paramètre n est sans dimension il est compris entre 0 et 1 et corrélé à l'angle de rotation α par [13] :

$$\alpha = \frac{(1-n)\pi}{2} \quad (\text{II-39})$$

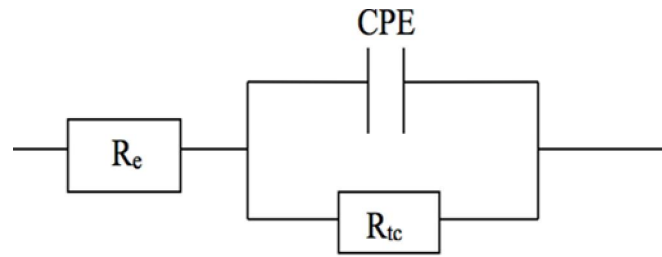


Figure II-8 Circuit équivalent

Dans le plan de Nyquist, la CPE est une droite faisant un angle de $\frac{n\pi}{2}$ avec l'axe des abscisses. Dans le plan de Bode, la CPE est une droite de pente $-n$; sa phase est constante et égale à $\frac{n\pi}{2}$.

En fonction de la valeur de n , CPE a un comportement analogue aux composants utilisés dans les circuits équivalents. En effet, si n est proche de 0, CPE représente une résistance. S'il est proche de -1, le comportement est celui d'une inductance et enfin pour $n=0,5$ le résultat est équivalent à l'impédance de Warburg [28]. Pour $n=1$ c'est une capacité pure. Nous constatons que CPE est un élément extrêmement flexible dans l'ajustement des diagrammes ; toutefois, cela conduit à la perte de sa signification initiale en termes de dispersion des constantes de temps. L'existence de différentes définitions de CPE indique que sa signification physique est complexe, elle peut être due à la rugosité, l'inhomogénéité des états de surface, etc...

II.11-4 Utilisation des schémas électriques équivalents

Les différents processus à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par des circuits électriques équivalents en utilisant le logiciel « Z^{view} ». Les modèles proposés sont utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux et de tirer les paramètres physiques, en supposant que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres. Cependant, l'erreur est suffisamment faible et peut être négligée :

$$Z_L = j L \omega \quad (\text{II-40})$$

Références bibliographiques

- [1]. G. Rey, Physique de composants Actifs à Semi-Conducteurs, Paris (1978).
- [2]. Hasegawa, H., & Ohno, H. (1986). Unified disorder induced gap state model for insulator–semiconductor and metal–semiconductor interfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, 4(4), 1130-1138.
- [3]. A. Saidane, La Physique des Composantes Electroniques de Base, Tome II, OPU, Alger (1993).
- [4]. Mercier, J. P., Zambelli, G., & Kurz, W. (1999). *Introduction à la science des matériaux* (Vol. 1). PPUR presses polytechniques.
- [5]. H. Gerisher, J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem. 58 (1975)263-274.
- [6]. Gerischer, H., Kolb, D. M., & Sass, J. K. (1978). The study of solid surfaces by electrochemical methods. *Advances in Physics*, 27(3), 437-498.
- [7]. D. E. Scaif, Sol. Energy 25 (1980) 41-54. Scaife, D. E. (1980). Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy. *Solar Energy*, 25(1), 41-54.
- [8]. Pankov, J. I. (1971). Optical processes in semiconductors Prentice-Hall. Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- [9]. Gärtner, W. W. (1959). Depletion-layer photoeffects in semiconductors. *Physical Review*, 116(1), 84.
- [10]. Dougier, P., & Hagenmuller, P. (1974). Propriétés Cristallographiques, Magnetiques, et Electriques de L'Orthovanadite de Lanthane LaVO 3. *Journal of Solid State Chemistry*, 11(3), 177-183.
- [11]. I. Brandon, D. G. (1966). The structure of high-angle grain boundaries. *Acta metallurgica*, 14(11), 1479-1484.
- [12]. Priester, L. (2012). *Les joints de grains*. EDP sciences.
- [13]. Biscondi, M. (1982). Structure et propriétés mécaniques des joints de grains. *Le Journal de Physique Colloques*, 43(C6), C6-293.
- [14]. Legma, J. B., Allais, G., Vacquier, G., Traore, H., & Casalot, A. (1992). Détermination du potentiel de bande plate et du nombre de porteurs dans les diséléniures MoSe₂ et Wse₂. *physica status solidi (a)*, 132(2), 433-444.
- [15]. André, J. M., Gouverneur, L., & Leroy, G. (1967). L'Étude Théorique Des Propriétés Conductrices Des Semi-Conducteurs Organiques. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 76(11-12), 661-677.

- [16]. Klingshirn, C., & Haug, H. (1981). Optical properties of highly excited direct gap semiconductors. *Physics Reports*, 70(5), 315-398.
- [17]. Robel, I., Gresback, R., Kortshagen, U., Schaller, R. D., & Klimov, V. I. (2009). Universal size-dependent trend in Auger recombination in direct-gap and indirect-gap semiconductor nanocrystals. *Physical review letters*, 102(17), 177404.
- [18]. Girault, H. H. (2007). *Electrochimie physique et analytique*. PPUR presses polytechniques.
- [19]. Henderson, D., & Blum, L. (1978). The Gouy-Chapman theory as a special case of the hypernetted chain approximation. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 93(2), 151-154.
- [20]. K Uosaki, K., & Kita, H. (1983). Effects of the Helmholtz layer capacitance on the potential distribution at semiconductor/electrolyte interface and the linearity of the Mott-Schottky plot. *Journal of The Electrochemical Society*, 130(4), 895-897.
- [21]. Valleau, J. P., & Torrie, G. M. (1982). The electrical double layer. III. Modified Gouy–Chapman theory with unequal ion sizes. *The Journal of Chemical Physics*, 76(9), 4623-4630.
- [22]. Lemasson, P., Baticle, A. M., & Vennereau, P. (1976). Mesures d'impédances en électrochimie des semi-conducteurs: Influence des états de surface. *Surface Science*, 59(1), 177-194.
- [23]. Amouyal, E. (2003, June). Photochimie supramoléculaire et complexes de coordination. In *Journal de Physique IV (Proceedings)* (Vol. 108, pp. 239-242). EDP sciences.
- [24]. Pankov, Z. Optical processes in semiconductors, Mir, Moscow (1973).
- [25]. Macdonald, J. R., & Barsoukov, E. (2005). Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. *History*, 1(8).
- [26]. Gabrielli, C., & Tribollet, B. (1994). A transfer function approach for a generalized electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(5), 1147-1157.
- [27]. Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2011). *Electrochemical impedance spectroscopy* (Vol. 48). John Wiley & Sons.
- [28]. Jorcin, J. B., Orazem, M. E., Pébère, N., & Tribollet, B. (2006). CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8), 1473-1479.

Chapitre III

Techniques Expérimentales

III-1 SYNTHÈSE DES OXYDES

Lors de notre travail, nous avons synthétisé deux oxydes semi-conducteurs qui sont:

- CuCr_2O_4 : cristallisant dans la structure spinelle
- La_2CuO_4 : cristallisant dans la structure K_2NiF_4 .

Ce choix est lié au faible coût et une préparation relativement facile

III 1-1 Produits chimiques

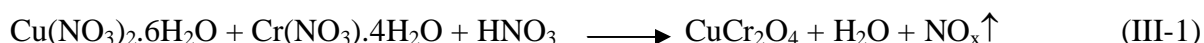
Les produits utilisés pour la synthèse des différents semi-conducteurs sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ou de traitements préalables. Il s'agit de :

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka > 99%), HNO_3 (9 N) (Prolabo 68%), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,5 %), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck, 99.5%), H_2SO_4 (Prolabo 98%), La_2O_3 (Aldrich 97%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), SnO_2 (Ventron 99,9%), Azote gaz (Air liquide, 99%), Acide oxalique hydraté (Fluka > 99%).

III-1-2 Préparation des semi-conducteurs et des jonctions.

a) Synthèse de CuCr_2O_4 / ZnO

Le spinelle CuCr_2O_4 a été synthétisé par voie nitrate selon le chemin réactionnel suivant:



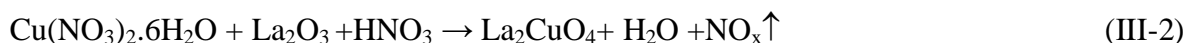
Des quantités stœchiométriques de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) et $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka > 99 %) sont dissoutes dans l'eau distillée et l'excès de nitrate est décomposé à 300 °C sur une plaque chauffante. La poudre amorphe est homogénéisée dans un mortier en agate pendant 30 min et puis calciné à 1000 °C.

La poudre est comprimée, les pastilles obtenues sont frittées à 1000 °C pendant 18 heures à l'air. Ensuite la poudre a été broyée et recuite pendant 12 heures afin d'obtenir une bonne cristallinité.

ZnO est préparé par dissolution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,5 %) dans l'eau, la solution est déshydratée et dénitrifiée à 250°C. La poudre est traitée thermiquement à 450 °C, l'oxyde obtenu a une couleur légèrement jaunâtre.

b) Synthèse de $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$

La_2CuO_4 a été synthétisé également par voie nitrate selon la réaction suivante:



La_2O_3 (Aldrich 97 %) est fortement hygroscopique ; il est préchauffé à 850 °C, juste avant l'emploi, refroidi dans un dessiccateur et immédiatement pesé. Il est ensuite mélangé avec $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) dans des proportions stœchiométriques. Les nitrates sont pesés avec précision et dissous dans HNO_3 (~ 6 N); la solution est évaporée et chauffée sur une plaque chauffante jusqu'à ce qu'il n'y a pas de vapeurs nitreuses de NO_x . La poudre est ensuite comprimée en pastilles puis calcinée à 800 °C pendant 12 h dans un creuset en alumine.

Le produit final qui présente une couleur noire sombre est homogénéisé par broyage puis réchauffé à l'air, à 950 °C, pendant 8 heures. Ce processus opératoire est nécessaire pour l'obtention d'un diffractogramme X, comportant les raies d'une phase unique. Le SnO_2 utilisé est d'origine commerciale, de marque (Ventron 99,9%).

III-2 PREPARATION DES PASTILLES

L'étude de certaines propriétés physiques (électrique et électrochimique) des oxydes élaborés exige l'emploi de pastilles dures. Pour cela, l'oxyde est broyé ($m \sim 500$ mg) et comprimé sous une pression de 5 kbar, sous forme de pastille ($\varnothing = 12$ mm, épaisseur ~ 2 mm).

et cela dans le but d'augmenter sa compacité qui doit être supérieure à 75% et d'améliorer les propriétés mécaniques, les pastilles sont frittées à différentes températures qui sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau III.1 Température de frittage des oxydes utilisés.

Oxyde	Température de frittage °C
CuCr ₂ O ₄	1000
La ₂ CuO ₄	950
ZnO	450

Le rapport de la masse volumique expérimentale sur la masse volumique théorique exprime la compacité (c) en %, qui est une caractéristique importante du frittage ; elle est donnée par la relation (III-3) :

$$C = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{th}}} \times 100 = \frac{mNV_m}{Vm^{\text{th}}} \times 100 \quad (\text{III-3})$$

Où

m : masse de l'échantillon (g)

V : volume de la pastille (cm³)

M : masse molaire du produit

N : 6.023×10^{23} molécules/mole

V_m : volume de la maille (cm³)

Le retrait (~15%) est donné par le rapport entre le volume final et le volume initial après le frittage:

$$\frac{V_i - V_f}{V_i} \times 100 \quad (\text{III-4})$$

III-3 PREPARATION DES ELECTRODES DE TRAVAIL

Les propriétés de transport sont étudiées pour les caractérisations électrochimiques et photo électrochimiques, qui nécessite l'emploi de pastilles frittées dans les mêmes conditions de synthèse. Les pastilles possèdent une compacité de l'ordre de 70-80% montrant ainsi une bonne tenue mécanique. La laque d'argent est utilisée afin de minimiser la résistance de contact.

Le contact électrique sur les pastilles est réalisé à l'aide d'un fil en cuivre soudé au moyen de l'étain sur la surface de la pastille peinte. Pour la partie électrochimique, l'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre, de telle sorte que seule une face (1 cm^2) soit en contact avec l'électrolyte aqueux (Fig. III.1). Les oxydes tels qu'ils ont été préparés sont de type p , comme nous le démontrerons ultérieurement par les mesures du pouvoir thermoélectrique ainsi que le tracé des courbes intensité-potentiel $I(V)$ et les courbes de capacité.

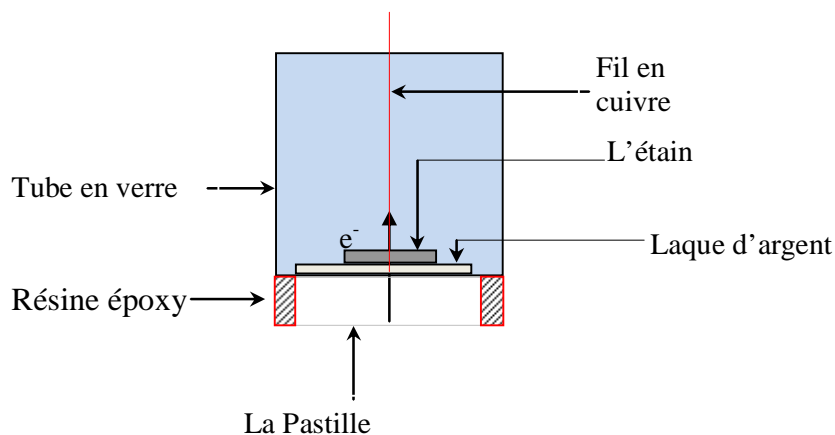


Figure III-1 Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC.

III-4 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS UTILISEES

III-4-1 Analyses radio cristallographiques

L'analyse par diffraction de rayon X permet d'identifier les phases formées, d'indexer les plans réticulaires, en les comparant aux fiches ASTM tirées du logiciel PCDWIN et de calculer les paramètres de maille. Elle nous a permis de contrôler la pureté des oxydes synthétisés. Cette analyse a été effectuée sur un diffractomètre (Philips PW 1710) en utilisant un rayonnement monochromatique K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 0,154178 \text{ nm}$). La relation empirique de Scherrer (III-5) permet d'estimer la taille des cristallites (D) [1].

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III-5})$$

Où θ est l'angle de diffraction et β (rd.) la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense. La Surface spécifique est déduite à partir de la relation:

$$S = \frac{6}{\rho^{\text{exp}} \times D} \quad (\text{III-6})$$

Où ρ^{exp} est la masse volumique expérimentale de l'oxyde.

III-4-2 Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre FTIR a été réalisé à l'aide d'un spectromètre (Perkin-Elmer Fourier Transform), sur une gamme (500 - 4500 cm^{-1}) avec une résolution de 4 cm^{-1} et 40 scans. L'échantillon a été pressé (1 tonne/ cm^2) dans une pastille de KBr (3/100 en poids).

III-5 MESURES PHYSIQUES

III-5 -1 Détermination de la bande interdite (E_g)

La détermination de la bande interdite (E_g) a été effectuée par la *Méthode de la réflectance diffuse*. Pour les oxydes CuCr_2O_4 et La_2CuO_4 , nous avons utilisé la réflectance diffuse pour la détermination du gap optique à l'aide d'un spectrophotomètre (Specord 200 Plus) qui fonctionne dans la gamme (190-1100 nm) ; il est équipé d'une sphère d'intégration PTFE qui est utilisée comme standard. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (%R), en fonction de la longueur d'onde (λ) pour les deux spinelles qui sont de couleur noire. Le gap E_g ainsi que la nature de la transition optique sont déduits à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^n$, en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$); la valeur de $n=2$ correspond à une transition directe et $n = 1/2$ à une transition indirecte.

III-5-2 Mesures électriques des oxydes

a) Mesure de la conductivité

Nous avons utilisé un montage conçu dans le laboratoire (Fig. III-2) pour la mesure de la conductivité électrique. L'oxyde CuCr_2O_4 , sous forme de pastille, est placé entre deux cylindres en cuivre chauffés dans une gamme de température (90-250°C). La variation de la résistance électrique (R) a été mesurée à l'aide d'un conductimètre Tacussel (type CD6N), entre les bornes de l'échantillon de surface (S) et d'épaisseur (l), la résistance est convertie en conductivité électrique à partir de la formule suivante :

$$\frac{1}{R \times S} \quad (\text{III-9})$$

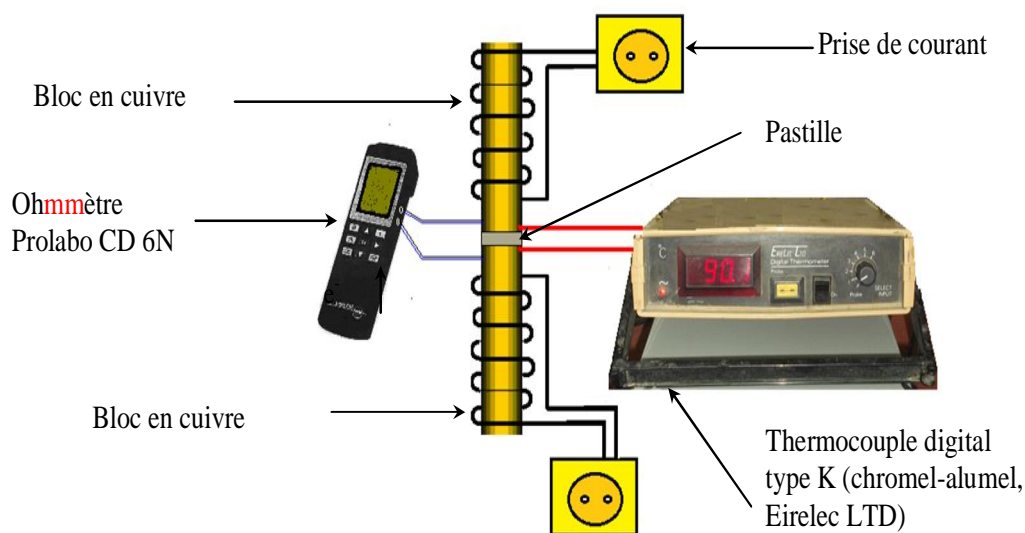


Figure III-2 Dispositif de mesure de la variation thermique de la résistance électrique.

La variation thermique de la conductivité électrique nous renseigne sur le comportement semi-conducteur ou métallique du matériau ; elle permet, dans le cas d'un semi-conducteur, d'aboutir à l'énergie d'activation (E_a), ainsi qu'à la mobilité électrique μ des porteurs de charge. Le mécanisme de transport des électrons est schématisé dans la Figure III-3.

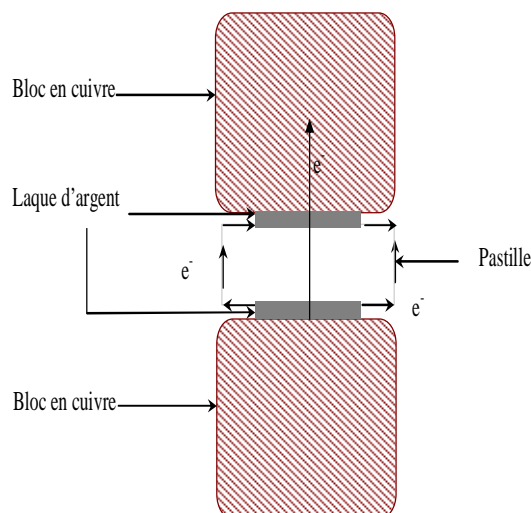


Figure III-3 Mode de transport d'électrons à travers le bulk et en surface du matériau.

b) Mesures diélectriques

Pour CuCr_2O_4 , nous avons utilisé le pont de mesure diélectrique (LCR Meter Agilent 4263B) avec une vitesse de chauffage de $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Le thermocouple et les disques sont connectés par des fils électriques au capacimètre qui enregistre la résistance, la température et les constantes diélectriques réelle et imaginaire (ϵ_r , ϵ_i) dans le domaine des fréquences ($100\text{-}10^5$ Hz) et dans la gamme de température ($300\text{-}590$ K). Les données sont enregistrées grâce à un logiciel conçu pour ce type d'expérience.

III-6 CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES

III-6-1 Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques

Les propriétés photo-électrochimiques sont nécessaires pour déterminer :

1. le type de conduction dans le semi-conducteur (p ou n)
2. le domaine de stabilité électrochimique
3. Le potentiel de la bande plate (V_{bp}) qui est caractéristique du semi-conducteur
4. Le courant d'échange (I_{ech})
5. Le potentiel et la vitesse d'oxydation
6. Le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et son positionnement par rapport à la bande de conduction du semi-conducteur pour la prévision de l'évolution d'hydrogène.

Pour cela, nous avons utilisé le montage de la figure III-7 ; il est constitué d'un

potentiostat PGZ301 (Radiometer), d'une cellule électrochimique à double parois en pyrex contenant la solution électrolytique et qui nécessite trois électrodes:

- L'électrode de travail (ET) composée d'une pastille frittée. Le polissage des électrodes ET (CuCr_2O_4 , La_2CuO_4) est une étape cruciale dans l'étude électrochimique. L'échantillon préparé est poli à l'aide d'une polisseuse Presi mecapol 2B en utilisant du papier abrasif de granulométrie fine ($1200 \mu\text{m}$). Le polissage est ensuite affiné sur feutrine et l'électrode est rincée avec de l'eau distillée.
- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS.) dont le potentiel est de 0,246 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Dans la suite du travail, tous les potentiels sont donnés par rapport à ECS.
- Une électrode auxiliaire polarisable ou contre-électrode (CE) en platine de surface 1 cm^2 , nettoyée dans l'acide nitrique puis rincée à l'eau distillée.

Les courbes intensités potentielles I (V) ont été tracées au moyen du dispositif expérimental à l'aide d'un potentiostat type Voltalab PGP201, représenté sur la Figure III-4. Avant chaque mesure, on suit le potentiel libre du système, jusqu'à stabilisation de ce dernier, condition souhaitable pour obtenir des courbes exploitables. Les courbes ont été tracées à l'air pour le chromate et sous azote pour le dégagement d'hydrogène.

Toutes les courbes sont tracées à une vitesse de 10 mV s^{-1} .

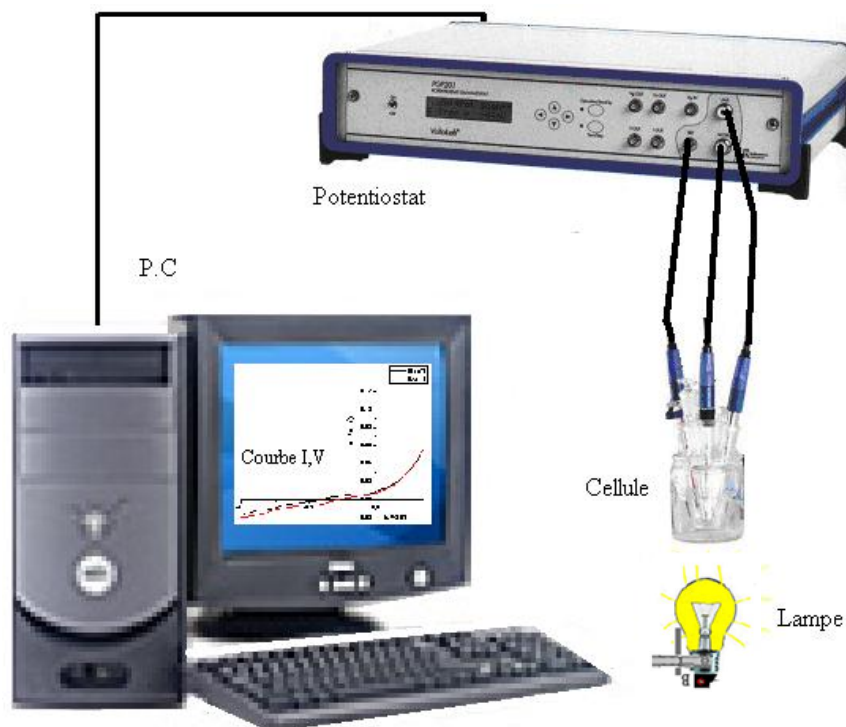


Figure III-4 Dispositif de mesures électrochimiques

III-6-2 Mesure de la capacitance (Mott-Schottky)

Les trois électrodes platine, calomel saturé ECS et électrode de travail baignent dans la même solution. Le potentiel de l'électrode de travail (CuCr_2O_4 , La_2CuO_4) est contrôlé par le potentiostat (Fig. III-7). Une fréquence fixe est appliquée avec un incrément de 10 mV. Les conditions de travail sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

La mesure de la permittivité ϵ (ou constante diélectrique) associée à la mesure de la capacitance nous permet d'accéder grâce à la relation de Mott Schottky à :

- Potentiel de la bande plate E_{bp} à différents pH
- La densité des porteurs de charge N_A pour (CuCr_2O_4 , La_2CuO_4) (type p).
- La longueur de la région de charge spatiale (W).

III-6-3 Mesure de l'impédance à fréquence variables

Le Schéma du dispositif (*Labo LSVER*) illustré dans la figure III-5 nous permet de tracer les courbes de Nyquist et de Bode pour le composé La_2CuO_4 . Les mesures sont effectuées au potentiel libre (+ 0,125 V), en milieu de travail (HCrO_4^- , 30 mg L^{-1}), dans la gamme de fréquence (10^{-3} - 10^5 Hz), avec 10 points par décade pour bien visualiser les mécanismes à l'interface semi-conducteur/ électrolyte. Ces expériences nous permettent de tirer par régression circulaire les paramètres électrochimiques suivants :

- Résistance de transfert de charge R_t
- Résistance de l'électrolyte R_{el}
- Angle de déplétion θ
- CPE (Constant phase element)
- Facteur d'inhomogénéité n

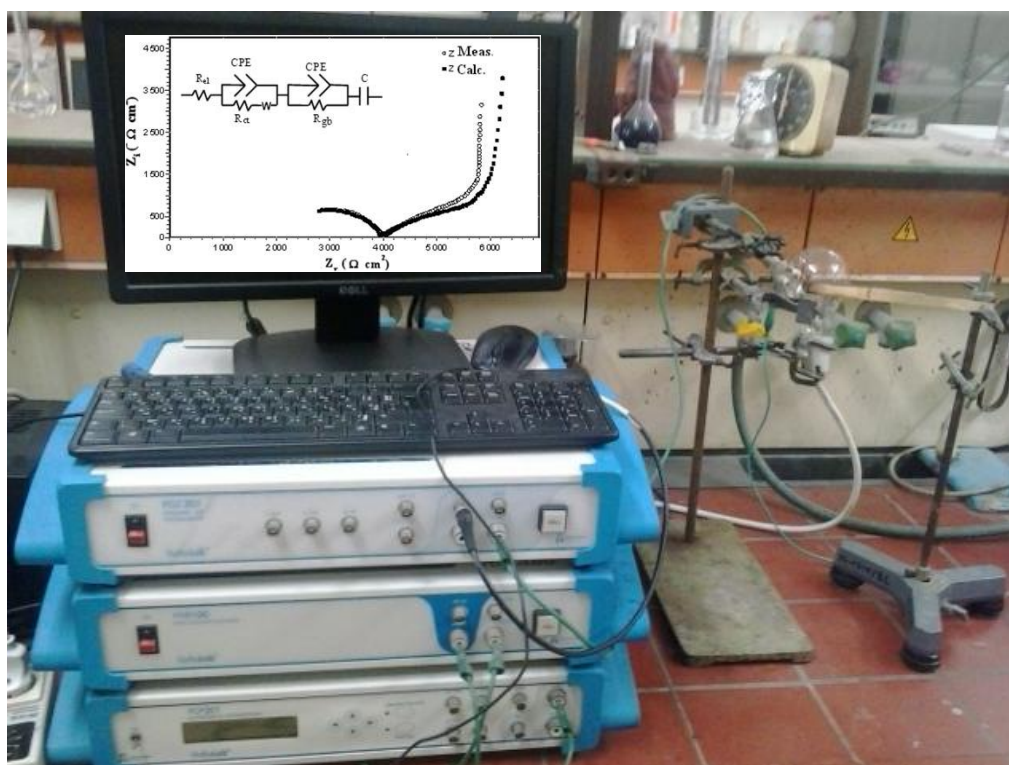


Figure III-5 Schéma du dispositif pour l'impédance électrochimique

Les tests électrochimiques effectués sur les semi-conducteurs sont réalisés au moyen d'un ensemble potentiostat (Radiometer analytical, PGZ 301). Les résultats obtenus sont analysés à l'aide d'un logiciel volta master4 et exploités par le logiciel origine 7.5.

III-7 ETUDE PHOTO CATALYTIQUE

III-7-1 Etude chrono-potentiométrique

Pour la réduction du chromate, nous avons tracé la variation du potentiel en fonction du temps de la solution de travail (60 mg L^{-1} de HCrO_4^- et d'acide oxalique) contenant 100 mg de La_2CuO_4 sous agitation magnétique (Fig. III-6). La température est maintenue constante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) grâce à un bain thermostaté. Après stabilisation du potentiel dans le noir, on allume la lampe tungstène (200 W) et on suit l'évolution du potentiel jusqu'à ce qu'il atteigne un palier de saturation, indiquant une stabilisation du phénomène électrochimique. Les mesures chrono-potentiométriques sont menées dans le but de différencier le phénomène d'adsorption dans le noir et la photo réduction sous illumination visible ainsi que le temps correspondant.

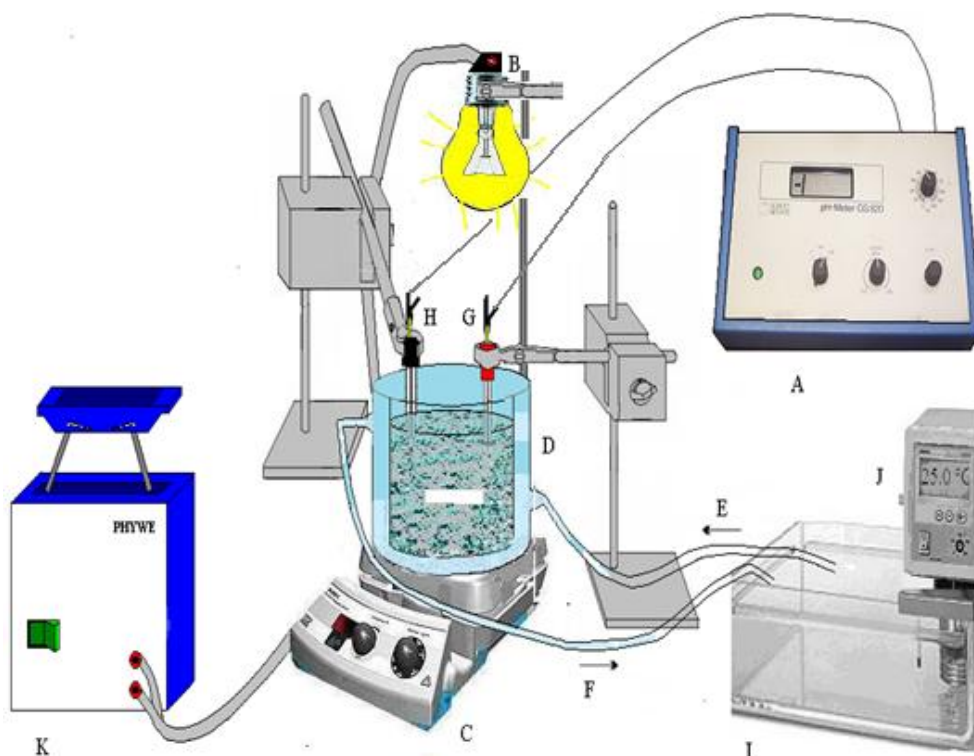


Figure III-6 Dispositif de mesure du potentiel de la solution en fonction temps.

A: Voltmètre-pH mètre (CG820), B : Lampe tungstène (200 W), C : Agitateur magnétique, D : Réacteur à double parois, E : Entrée d'eau, F : Sortie d'eau, G : Electrode de travail, H : Electrode au calomel Saturé, I : bain thermostaté, J : Thermostat, K : Stabilisateur de courant.

III-7-2 Etude chrono-ampérométriques

Le montage illustré à la figure (III.5) nous a permis de suivre l'étude ampérométrique pour déterminer le type de conduction de notre matériau d'étude La_2CuO_4 . Et la nature des porteurs de charge. La source d'irradiation est une lampe tungstène (200 W) positionnée sous un réacteur double paroi de façon à focaliser le flux lumineux sur toute la surface de l'électrode de La_2CuO_4 qui est immergée dans la solution de travail (HCrO_4^- , 30 mg L^{-1}) puis on allume et on coupe la lumière à des intervalles de temps réguliers (chaque 60 secondes).

III-7-3 photo réduction des chromates.

Dans la seconde étape, nous procédons aux tests photo-catalytiques pour la solution du chromate. A cet effet, un réacteur thermostaté à doubles parois en borosilicate est utilisé. La

source d'irradiation est une lampe tungstène (200 W) positionnée cette fois verticalement par rapport à la solution qui contient l'hétéro-système $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ à une distance fixée par un support (Fig. III-7). Le réacteur contient 50 mL de solution à une concentration de (HCrO_4^-) , 30 mg L^{-1} . On utilise l'acide oxalique à faible concentration comme capteur de trous. Le milieu de travail est acidifié à $\text{pH} \sim 3,5$ et soumis à une agitation magnétique constante, cela est nécessaire pour assurer la dispersion du catalyseur dans la solution.

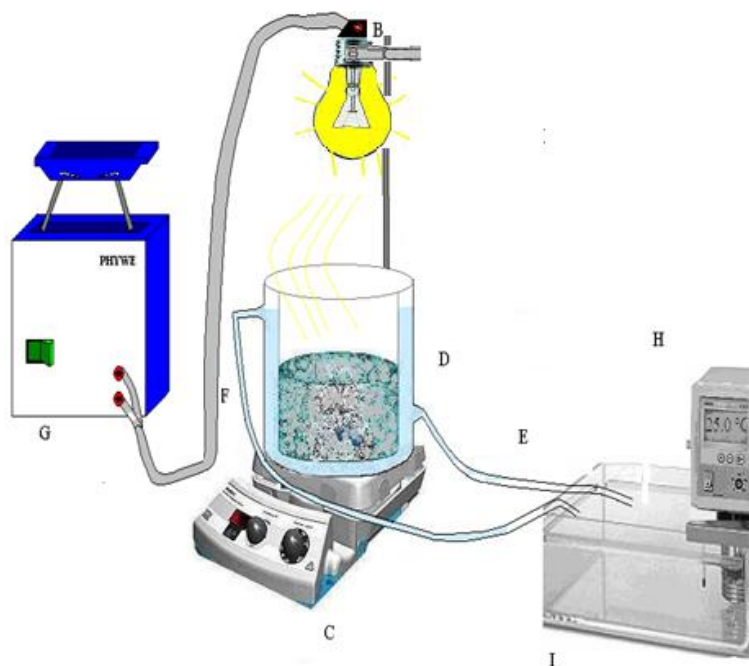


Figure III-7 Réacteur de photo réduction des ions Chromates sous lumière visible.

B : Lampe tungstène (200 W), C : Agitateur magnétique, D : Réacteur à double parois, E : Entrée d'eau, F : Sortie d'eau, G : Stabilisateur de courant, H : Thermostat, I : bain thermostaté.

III- 8 OPTIMISATION DES PARAMETRES POUR L'AMELIORATION DE LA PHOTO REDUCTION

a) Description des essais d'adsorption

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale pour la photo-catalyse. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader sur la surface du catalyseur. En principe ces molécules à l'état adsorbé favorisent la photo-catalyse.

Les expériences d'adsorption à l'obscurité consistent à introduire un volume de 50 mL d'une solution du chromate de potassium (30 mg L^{-1}), dans un photo-réacteur en Pyrex à double parois (capacité 200 mL), en présence de l'hétéro-jonction sous forme de poudre. L'agitation est assurée toute au long de l'opération grâce à un agitateur magnétique, permettant une homogénéisation de la solution et une bonne dispersion des poudres dans l'espace réactionnel. Le réacteur est relié avec un système de circulation d'eau thermo-sta-tée pour travailler à température contrôlée.

Avant d'introduire la solution d' HCrO_4^- dans le réacteur, un échantillon témoin est prélevé. Dès que la cinétique d'adsorption commence, on effectue des prélèvements à des intervalles de temps réguliers. Une fois centrifugé (ROTANTA 460, 10 min 2000 trs/mn), les échantillons sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV/Visible (Shimadzu1800, $\lambda_{\text{max}}=350 \text{ nm}$) et la valeur de l'absorbance est notée.

b) Etudes de l'influence de la masse de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sur le rendement de la photo- réduction

L'effet du rapport massique de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sur la photo-réduction du Cr(VI) a été étudié. Cinq positions différentes de notre mélange ont été testées (Tableau III-2). Afin de déterminer la dose optimale pour une meilleure réduction du Cr(VI) avec un volume constant de 50 mL, nous avons utilisé le montage présenté dans la figure (III.8) à une température constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. L'analyse a été effectuée comme cité ci-dessus.

Tableau III .2. Rapport de masse d'hétéro-système utilisés dans la photo-réduction.

$[\text{HCrO}_4^-](30 \text{ mg L}^{-1})$, $V_{\text{T HCrO}_4^-}$ (50 mL)

$M_{\text{CuCr}_2\text{O}_4}$ (mg)	50	37.5	25	12.5	0
M_{ZnO} (mg)	0	12.5	25	37.5	50
M_{Totale} (mg)	50	50	50	50	50
$M_{\text{CuCr}_2\text{O}_4}/M_{\text{ZnO}}$	50/0	37.5/12.5	25/25	12.5/37.5	0/50

c) Etudes de l'influence de la température

Dans des réacteurs de 200 mL, on introduit les mêmes quantités ($\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$: 25 mg/25 mg) ; ensuite on ajoute les mêmes volumes des solutions de chromates (50 mL) de concentration initiale (30 mg L^{-1}) sous une agitation de 250 trs/mn pendant une durée de 60 min à différentes températures (15, 25, 35, 45°C). Une fois l'équilibre thermique atteint (saturation) et après une irradiation de 120 min, 5 mL de chaque phase aqueuse sont prélevés, centrifugés pour séparer les particules solides du liquide puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible à double faisceau (Shimadzu1800, $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$).

III-9 ETUDE DE LA PHOTO REDUCTION DES CHROMATES SOUS LUMIERE SOLAIRE

Le but principal de cette étude est de passer de l'échelle des tests laboratoire qui ont été optimisés sous illumination artificielle à l'échelle réelle avec une illumination solaire (Fig. III-8). Les paramètres optimisés pour le système $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ ont été enregistrés afin de les utiliser pour le système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ [2,3]. Les expériences ont été réalisées dans une journée ensoleillée entre 10h et 15h, au mois de juillet. Le réacteur contenant la solution optimale (30 ppm en HCrO_4^-) est exposé à la lumière solaire. L'intensité lumineuse moyenne (990 mW m^{-2}) a été mesurée avec un luxmètre (Lux Meter Digital RO 1332). Ce flux a été évalué à chaque prélèvement, l'échantillon prélevé est centrifugé et les concentrations résiduelles ont été analysées par un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau (Shimadzu1800, $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$). La température à la fin de la réaction a atteint 32°C.

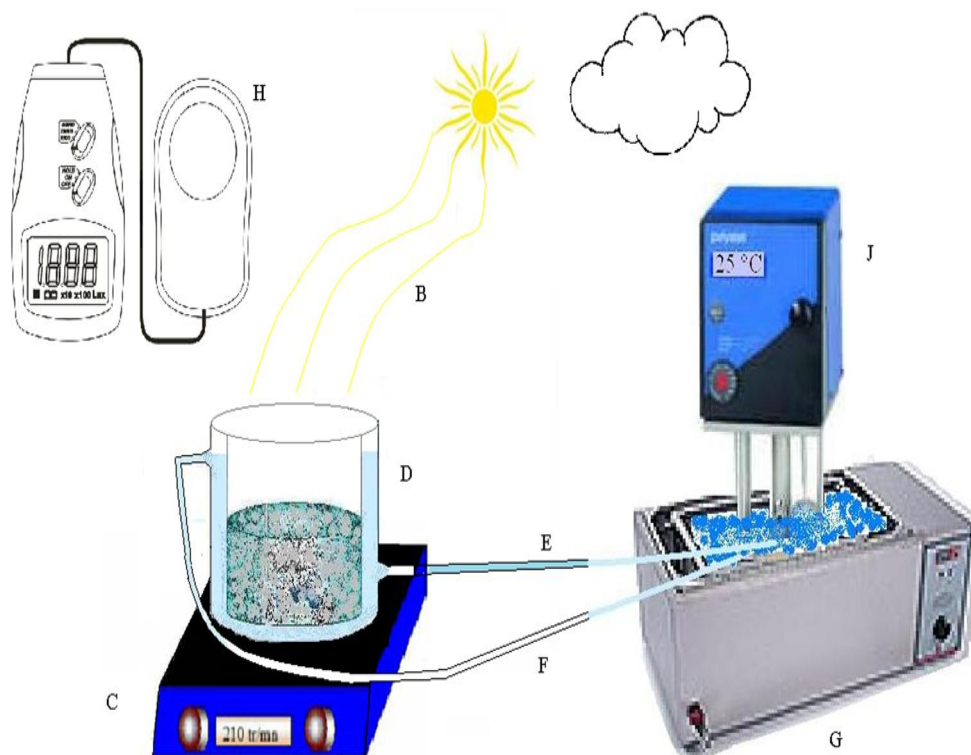


Figure III-8. Réacteur de photo réduction des ions Chromates sous lumière solaire.

B : irradiation solaire, C : Agitateur magnétique, D : Réacteur a double parois, E : Entrée d'eau, F : Sortie d'eau, G : Bain thermostaté, H : Luxmètre (RO 1332), J : thermostat.

Références bibliographiques

- [1]. Bertaut, E. F. (1950). Raies de Debye–Scherrer et repartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. *Acta Crystallographica*, 3(1), 14-18.
- [2]. Lahmar, H., Kebir, M., Nasrallah, N., & Trari, M. (2012). Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353, 74-79.
- [3]. Lahmar, H., Rekhila, G., Trari, M., & Bessekhoud, Y. (2015). HCrO_4^- reduction on the novel heterosystem $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ under solar light. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(3), 744-750.

Chapitre IV
Résultats et discussions

IV-1 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Les spectres de diffraction X (DRX) (Fig. VI-1 et 2) montrent que les échantillons synthétisés sont monophasés, exempts des oxydes de départ ou de phases secondaires. Le spinelle CuCr_2O_4 cristallise dans une symétrie quadratique avec les paramètres de maille : $a = 6,0247 \text{ \AA}$ et $c = 7,4619 \text{ \AA}$ [1], en accord avec la fiche JCPDS N ° 34-0424 (Annexes). L'oxyde ZnO présente une bonne cristallinité (Fig. VI-1, Insert) où tous les pics sont indexés dans structure hexagonale wurtzite (fiche JCPDS N ° 36-1451). La_2CuO_4 obtenu après calcination à $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (préparé par voie nitrate) révèle l'existence d'une phase pure et homogène en accord avec la fiche JCPDS N ° 38-0709. Tous les pics sont indexés dans une symétrie orthorhombique (Groupe spatiale : Fmmm) avec les paramètres de maille $a = 5,3339 \text{ \AA}$ et $b = 5,4049 \text{ \AA}$ et $c = 1,31109 \text{ \AA}$ [2]. L'oxyde cristallise dans la structure K_2NiF_4 .

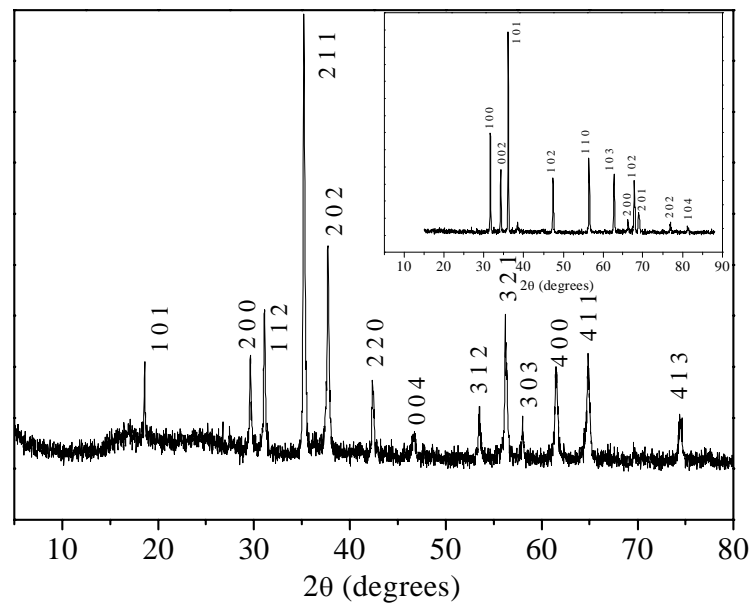


Figure IV-1 DRX de CuCr_2O_4 synthétisé par voie nitrate calciné à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.
insert spectre DRX de ZnO

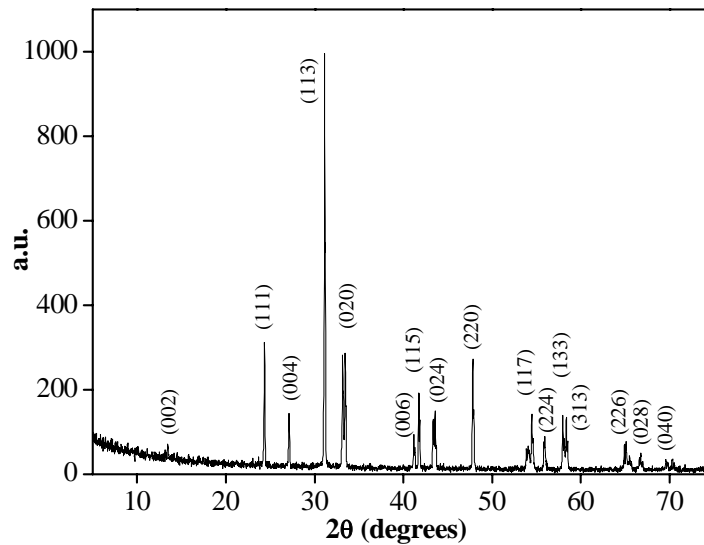


Figure IV-2 DRX de La_2CuO_4 synthétisé par voie nitrate calciné à 1000 °C.

Les tailles de cristallite ($D = 50$ nm et $D = 40,5$ nm), respectivement pour CuCr_2O_4 , La_2CuO_4 élaborés à (1000 et 950 °C), sont estimées à partir de la largeur du pic (β) le plus intense [(211) $_{\text{CuCr}_2\text{O}_4}$, (113) $_{\text{La}_2\text{CuO}_4}$] du spectre DRX $\{D = 0,94 \lambda / (\beta \cos \theta)\}$. En supposant des particules sphériques et non poreuses, la surface spécifique : $S_{\text{SpCuCr}_2\text{O}_4} = 23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $S_{\text{SpLa}_2\text{CuO}_4} = 20,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ est définie par la relation:

$$S = \frac{6}{\rho_{\text{exp}} \times D} \quad (\text{IV-1})$$

ρ est la masse volumique expérimentale ($\rho_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} = 5,217 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{La}_2\text{CuO}_4} = 7,08 \text{ g/cm}^3$).

IV-2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Dans le but de confirmer la phase La_2CuO_4 , nous avons effectué l'analyse infrarouge. Les pics centrés à 600 et 680 cm^{-1} [3] correspondent aux bandes de vibrations Cu-O et La-O respectivement en accord avec la littérature.

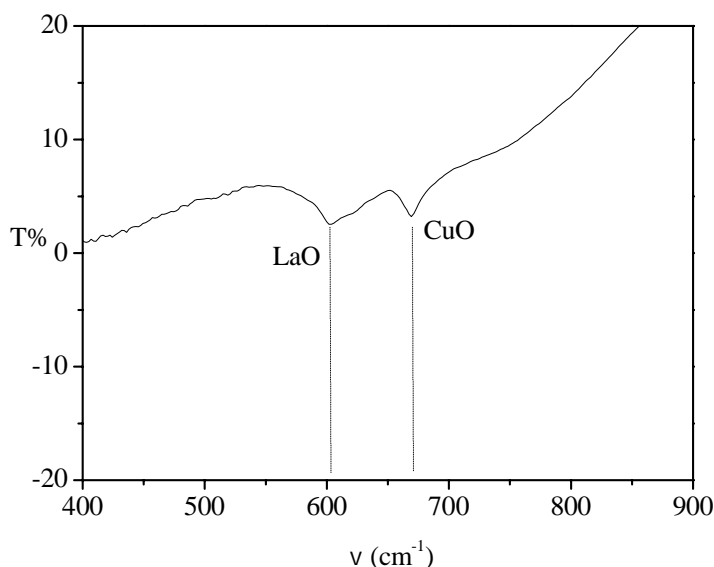


Figure IV-3 Spectre infrarouge de La_2CuO_4 élaboré à $950^\circ C$.

IV-3 MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Les conductivités σ ont été mesurées au moyen du dispositif décrit précédemment (Fig. III-3) en utilisant la formule suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / RT) \quad (IV-2)$$

La variation thermique de σ révèle un comportement semi-conducteur pour $CuCr_2O_4$. L'évolution de la conductivité thermique obéit à une loi de type Arrhenius (Fig. IV-4) avec une énergie d'activation $E_a = 0,11$ eV nécessaire pour le saut d'électrons par polarons entre sites octaédriques à arrêtes communes. Nous avons caractérisé le spinelle photo-électrochimiquement afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le diagramme de bande d'énergie.

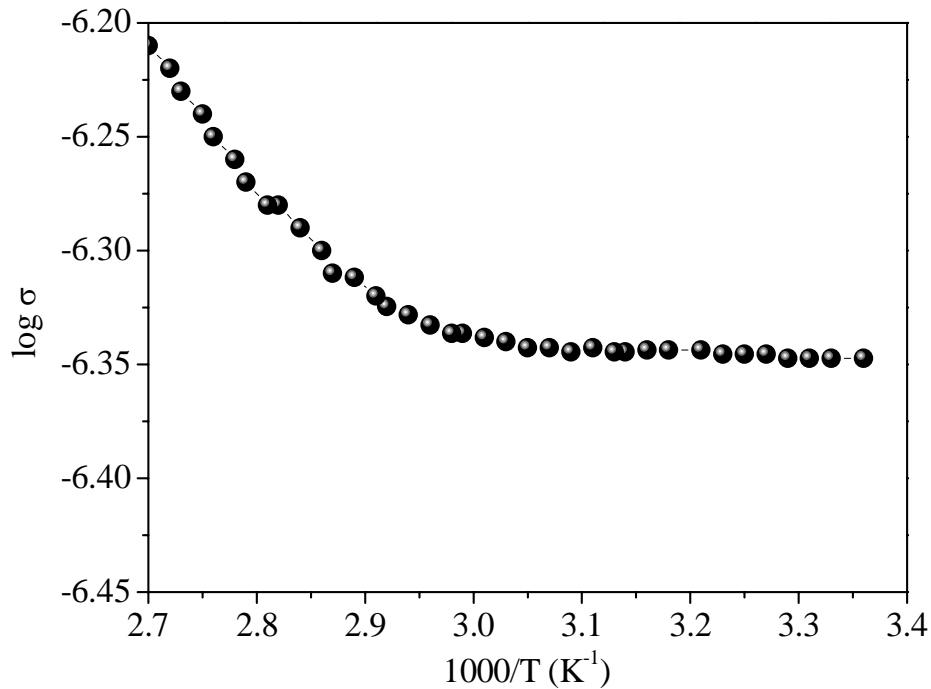


Figure IV-4 Variation de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$.

Par conséquent l'augmentation de σ avec la température ne peut être attribuée qu'à l'augmentation de la mobilité des électrons qui sont thermiquement activés [4]. La mobilité (μ) se calcule aisément à partir de la concentration électronique (N_A) et la conductivité électrique à l'ambiante ($\sigma = 4.47 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$):

$$\mu = \sigma (e N_A)^{-1} \quad (\text{IV-3})$$

M étant la masse molaire = (231,5 g/mol). Le tableau IV-1 regroupe les paramètres physiques de CuCr_2O_4 obtenus:

Tableau IV.1 : Les paramètres physiques de CuCr_2O_4

E_a (eV)	E_g (eV)	N_o (cm^{-3})	N_A (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	N_A/N_o (%)
0,11	1,40 dir.	$8,49 \times 10^{21}$	$1,45 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$6,87 \times 10^{-4}$	0,017

IV-4 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE De CuCr_2O_4 , La_2CuO_4 EN MILIEUX CHROMATE (HCrO_4^- , pH ~ 3,5 et 4)

IV-4-1 Voltamogramme du système $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{HCrO}_4^-$

La voltampérométrie cyclique est une technique basée sur un balayage du potentiel à une vitesse bien déterminée, passant du côté cathodique vers le côté anodique suivi d'un retour au potentiel de départ.

Sur la figure IV-5, nous avons représenté le voltamogramme cyclique de CuCr_2O_4 initié à partir du côté cathodique sans barbotage préalable afin d'être proche des conditions réelles en comparaison de celui obtenu après barbotage avec un gaz inerte N_2 .

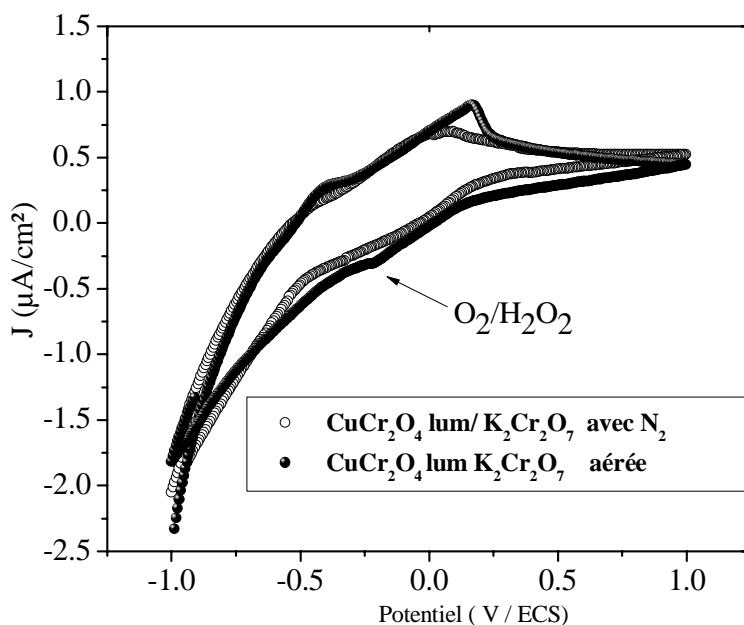


Figure IV-5 Voltamogramme cyclique du système $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{HCrO}_4^-$ (30 mg L^{-1}) dans le noir en solution aérée, pH ~ 3,5), vitesse de balayage : 5 mV s^{-1} .

Cette étude est entreprise dans le but d'étudier le comportement électrochimique des oxydes, de déterminer le domaine d'électro-activité du solvant et de délimiter les différents potentiels des couples oxydo-réducteurs. Le voltamogramme sans barbotage montre la présence d'un pic de potentiel à 0,3 V/ECS attribué à la réduction de l'oxygène d'après la littérature [5]. La décroissance du courant observée au delà de - 0,9 V/ECS est due à la

réduction du solvant (eau) en hydrogène comme l'atteste la présence des bulles de gaz sur l'électrode et l'absence de palier de diffusion. Le courant diminue drastiquement au-dessous de -0.9 V/ECS confirmant la présence du mur de notre solvant. La position des pics est cruciale en photocatalyse. La densité de courant observé $J(V)$ est inférieur à $30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ indiquant une bonne stabilité électrochimique du catalyseur.

IV-4-2 Voltamogramme du système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{HCrO}_4^-$

Sur la figure IV-6, nous avons représenté le voltamogramme cyclique de La_2CuO_4 initié à partir du côté cathodique sans barbotage préalable pour être proche des conditions aussi proches que possible des conditions réelles trouvées dans les effluents.

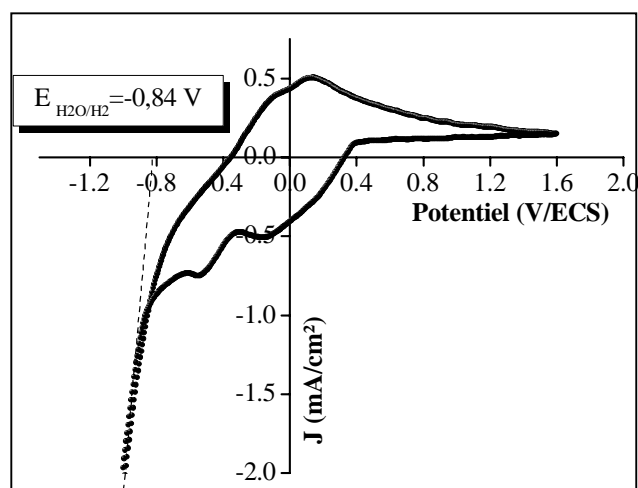


Figure IV-6 Voltamogramme cyclique du système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{HCrO}_4^-$ (30 mg L^{-1}) en solution aérée, $\text{pH} \sim 4$, vitesse de balayage : 5 mV s^{-1} .

Cette étude a pour objectif l'étude du comportement électrochimique des oxydes ainsi que la délimitation des différents domaines des potentiels redox mis en jeu. La_2CuO_4 montre une inertie chimique sur une large gamme de pH (4-14). Les caractéristiques intensité-potentiel $J(V)$ laissent apparaître un faible courant électrique dans le noir ($J_d < 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$), indiquant une bonne stabilité électrochimique. L'oxydation de l'eau n'apparaît qu'au-delà de 1 V. L'intersection de la droite avec l'axe des potentiels dans le côté cathodique correspond à la réaction de dégagement d'hydrogène (hydrogen evolution reaction: HER) avec une valeur de -

0.84 V/ECS. L'absence de pic aux environs de 0.8 V/ECS, dû au couple $\text{Cu}^{3+/2+}$ indique clairement qu'aucun processus redox interne ne se produit.

IV-4-3 Détermination des paramètres électro-cinétiques issus de la méthode semi logarithmique ($\log J - V$)

Une électrode stable avec une longue durée de vie devrait avoir un courant d'échange faible [6]. Dans notre cas, la densité de courant d'échange avoisine $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Comme paramètres électrocinétiques, nous avons trouvé un potentiel d'équilibre $E_{\text{eq}} = -459 \text{ mV}/\text{ECS}$ avec un coefficient de corrélation plus proche de un. La courbe de polarisation est illustrée dans la figure IV-7.

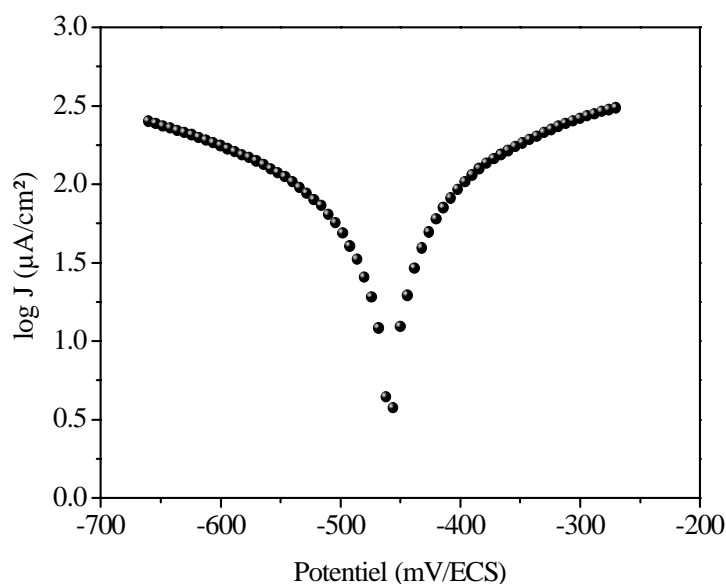


Figure IV-7 Courbe de polarisation globale du système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{HCrO}_4^-$ (30 mg L^{-1} , $\text{pH} \sim 4$) non illuminé.

IV-4-4 Mesures de capacitances

La détermination du potentiel de la bande plate (E_{bp}) est obtenue à partir de la relation de Mott-Shottky [7]. L'utilisation de cette technique consiste à tracer l'inverse de la capacité (C^{-2}) en fonction du potentiel appliqué (E). Généralement, la courbe obtenue est une droite et le potentiel de la bande plate (E_{bp} : flat band potential) pourra être estimé pour $C^{-2} = 0$.

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_o N_A} \right) \left(E - E_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \quad (IV-4)$$

C_{sc} : la capacité de la couche de la charge d'espace (RCS)

ϵ : Constante diélectrique du semi-conducteur

ϵ_o : Permittivité du vide (8.84×10^{-12} F m⁻¹)

e : La charge de l'électron

Une fréquence de 10 kHz et une vitesse de balayage de 5 mV/s ont été sélectionnées pour le tracé des courbes. La pente négative indique un comportement semi-conducteur de type *p*.

Le potentiel a été initié à partir 0 V vers la direction cathodique. Les potentiels [$E_{bpCuCr_2O_4}$ (-0,34 V), $E_{bpLa_2CuO_4}$ (-0,46 V)] sont obtenus à partir de l'intersection de la droite C^{-2} avec l'axe des potentiels (Fig. IV-8 et IV-9). La région plateau est due à la déplétion des électrons dans la RCS. Une valeur du potentiel proposé par Gerisher égale au moins ($E - E_{bp} \sim 0.3$ V) est exigée pour une séparation efficace des paires (e^-/t^+). En revanche, les paliers apparaissant, à cause de l'accumulation de charge, peuvent engendrer une inversion des bandes électroniques. Le pliage des bandes à l'interface, sous l'influence du champ électrique de jonction, permet la séparation des paires (e^-/t^+).

La pente négative (Fig. IV-8 et IV-9) confirme le comportement de type *p* des oxydes $CuCr_2O_4$, La_2CuO_4 . Dans ce cas, la région de charge d'espace (RCS) est enrichie en porteurs de charges minoritaires (électrons) [8], ce qui engendre une courbure vers le bas des bandes électroniques. Dans cette couche d'accumulation, le transfert de charges est favorisé. L'épaisseur de cette couche ($W_{CuCr_2O_4}$, ~ 11 nm, $W_{La_2CuO_4}$, ~ 6 nm) est obtenue selon la formule suivante :

$$W = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_o(E - E_{bp})}{eN_A} \right)^{0.5} \quad (IV-5)$$

Les densités des trous (N_A) sont égales à 4.48×10^{18} cm⁻³ ($CuCr_2O_4$) et 1.45×10^{20} cm⁻³ (La_2CuO_4).

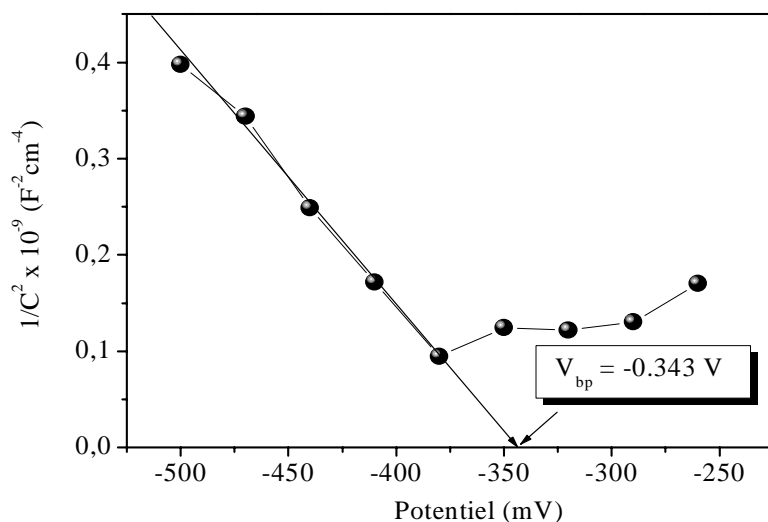


Figure IV-8 Variation de C^2 en fonction du potentiel pour CuCr_2O_4 à fréquence fixe (10 kHz) en milieu acide (HCrO_4^- 30 mg L^{-1} , pH ~ 3,5), vitesse de balayage 5 mVs^{-1} .

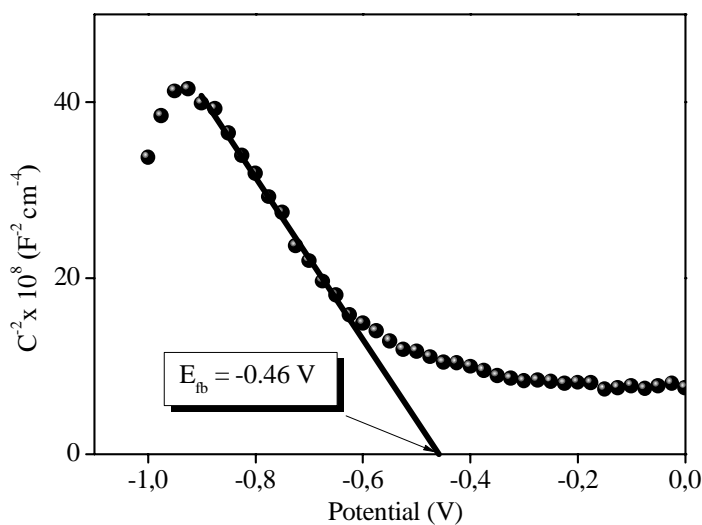


Figure IV-9 Variation de C^2 en fonction du potentiel pour La_2CuO_4 à fréquence fixe (10 kHz) en milieu acide (HCrO_4^- 30 mg L^{-1} , pH ~ 4), vitesse de balayage 5 mVs^{-1} .

IV-4-5 Etude chrono-ampérométrique

La figure IV-10 montre la chrono- ampérométrie du composé La_2CuO_4 ; le photocourant cathodique (J_{ph}) est caractéristique d'un comportement de type p , qui tire son origine de l'insertion de l'oxygène dans le réseau cristallin et qui est responsable de la

supraconductivité observée et particulièrement étudiée sur ce composé [9]. La courbe chrono-ampérométrique, c.à.d, la densité du courant en fonction du temps, montre une diminution du courant. Cela indique le comportement caractéristique d'une conductivité de type p où les trous sont les porteurs majoritaires. Quand on coupe la lumière, le courant reprend immédiatement sa valeur initiale ; un tel comportement indique que les pertes de charge par recombinaison sont pratiquement faibles.

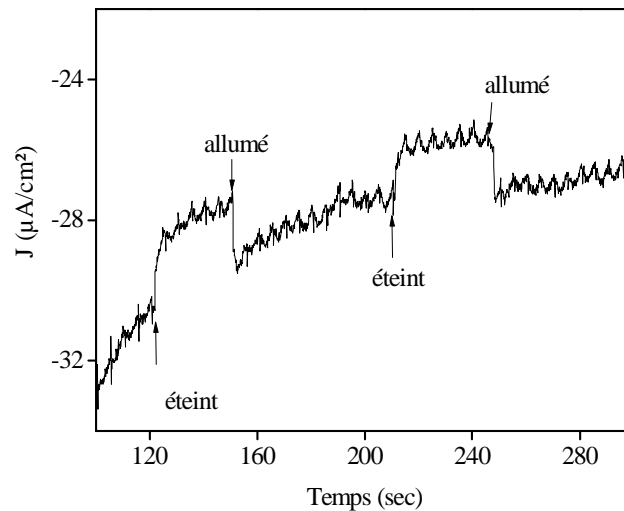


Figure IV-10 Evolution de la densité de courant en fonction du temps avec un système de chopping (lumière/noir) pour La_2CuO_4 .

IV-4-6 Evaluation théorique du potentiel de la bande plate

Les valeurs théoriques et expérimentales du potentiel de la bande plate E_{bp} diffèrent à cause de l'adsorption spécifique des ions sur la surface de l'électrode. Le potentiel E_{bp} au point de charge zéro (pzc), est obtenu à partir de la relation:

$$E_{bp}(\text{pzc}) = E_A - 4,75 - E_a \quad (\text{IV-6})$$

Où, 4,75 représente l'énergie de l'électrode au calomel saturée (ECS) par rapport au niveau du vide, pzc (= 6,69 et 6,42), respectivement pour CuCr_2O_4 et La_2CuO_4 , pzc correspond à une charge surfacique du catalyseur nulle, c.à.d, les ions H_3O^+ et OH^- adsorbés à la surface du semi-conducteur s'annulent mutuellement. La relation (IV-6) donne une approximation grossière du potentiel E_{bp} . Il est bien établi que pour les semi-conducteurs cristallisants

respectivement dans la structure K_2NiF_4 et spinelle, le potentiel E_{bp} varie avec le pH : $-0,059$ V pH^{-1} , dévoilant le caractère anionique de la bande de valence.

IV-4-7 Diagramme d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) de la jonction $La_2CuO_4/Cr(VI)$ est mesurée au potentiel libre (+ 0,255 V) (Fig. III-10). Le diagramme de Nyquist de La_2CuO_4 est montré dans La Figure IV-11.

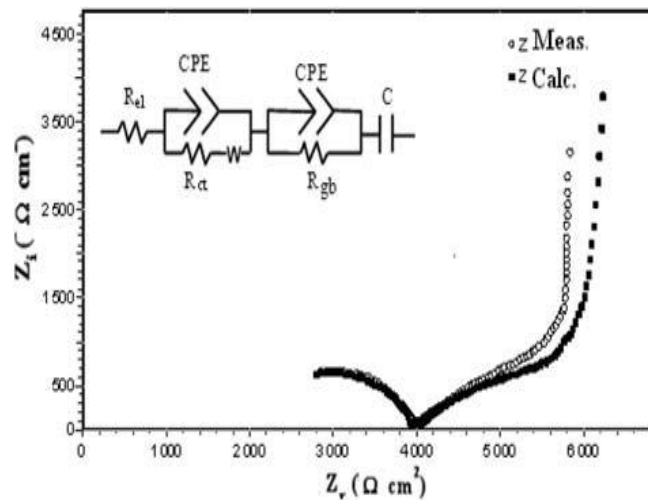


Figure IV-11 Diagramme de l'impédance électrochimique du système $La_2CuO_4/HCrO_4^-$ (30 $mg L^{-1}$, $pH \sim 4$), insert : circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser le diagramme.

Le demi-cercle dans le domaine des hautes fréquences (R_{ct}) ($2576 \Omega cm^2$) est attribué à la résistance de transfert de charge de la jonction $La_2CuO_4/\text{électrolyte}$ tandis que le demi-cercle aux fréquences moyennes est assigné à la contribution des joints de grains (R_{gb}) ($2029 \Omega cm^2$). Ces valeurs sont dues à l'irréversibilité du couple ($HCrO_4^-/Cr^{3+}$) sur La_2CuO_4 avec un système lent. La ligne droite par rapport au deuxième demi-cercle est due à une capacitance (pas de transfert de charge) [10]. Les centres des cercles ne sont pas localisés sur l'axe des fréquences et cette dépression est associée à l'élément de phase constante (constant phase element : CPE) dont la représentation précise est obtenue par la substitution d'une capacité pure par $(i\omega C)^{-k}$, ($0 < k < 1$) dans laquelle la constante (k) est liée à l'angle de phase ($\varphi = 0.5 k\pi$) par la relation :

$$Z_{CPE} = [C(j\omega)^n]^{-1} \quad \text{où } -1 \leq n \leq 1 \quad (IV-7)$$

La déplétion peut être due à plusieurs facteurs, dont nous pouvons citer le manque d'homogénéité et une rugosité accentuée de la surface de l'électrode ainsi que la présence des états de surface dans la bande interdite. Le faible décalage par rapport à l'origine, correspondant à la résistance de la solution ($1624 \Omega \text{ cm}^2$), est dû à la grande mobilité des ions inorganiques (K^+) et (HCrO_4^-) mais surtout à l'ion (H^+) très mobile et en concentration élevée qui possède la plus grande conductivité molaire ($\Lambda^\infty = 350 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Les électrons se déplacent dans une bande étroite dérivant de l'orbital $\text{Cu}^{2+}: 3d$ de largeur $\sim 2 \text{ eV}$) et leur mobilité est par conséquent faible. La fréquence angulaire minimale (ω_{\min}) est utilisée pour déterminer la durée de vie des électrons (τ).

$$\tau_r = \frac{1}{\omega_{\min}} = \frac{1}{2\pi f_{\min}} \quad (\text{IV-8})$$

Grâce au logiciel Zview, les paramètres cinétiques ajustés sont rassemblés au Tableau IV-2.

Tableau IV.2 : Paramètres obtenues par simulation des diagrammes d'impédance liés au sens physique du système $\text{La}_2\text{CuO}_4 / \text{HCrO}_4^-$.

R_{el} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F cm}^2$)	k	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	W ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F cm}^2$)	K	R_{gb} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C (Fcm^2)
1624	5×10^{-4}	0.49	2576	296.80	4.31×10^{-8}	0.71	2029	0.012

IV-5 PROPRIETES PHYSIQUES

IV-5-1 Détermination des propriétés optiques

Les spectres de réflectance diffuse (Fig. IV-12 et 14) pour les composés CuCr_2O_4 et La_2CuO_4 sont enregistrés dans le domaine (300-1200 nm). Les courbes dérivées permettent de déterminer la largeur de la bande interdite (E_g) qui correspond au point d'inflexion (λ_o).

$$E_g \text{ (eV)} = 1240/\lambda_o \text{ (nm)} \quad (\text{IV-9})$$

Cependant pour connaître le type de transition, on utilise la relation de Pankov [11]. La variation du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) s'exprime par la relation:

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (\text{IV-10})$$

A est une constante et $n = 2$ ou $1/2$ respectivement pour une transition directe ou indirecte. Le gap est déterminé par l'intersection de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^n$ avec l'axe $h\nu$ (Fig. IV-13 et IV-15). Le gap E_g (1.40 eV) est déterminé en extrapolant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ à $h\nu=0$, En raison de la couleur noire de l'oxyde CuCr_2O_4 , cette valeur peut raisonnablement être considérée comme l'écart E_g . On peut dire que nous avons une transition directe grâce à cette valeur de E_g , qu'elle est plus proche de celle estimée à partir du spectre de la réflectance (Fig. IV-15) calculée par la relation (IV-10). De même pour La_2CuO_4 et pour $n=2$ (Fig. IV-12) nous avons trouvé un gap E_g (1.27 eV) qui confirme celle trouvée par réflectance diffuse pour ce produit E_g (1,25 eV) (Fig. IV-11).

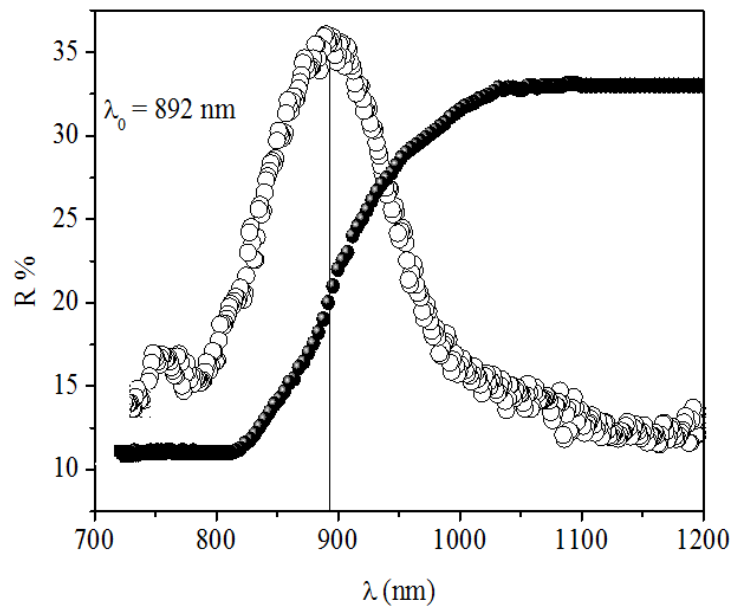


Figure IV-12 La variation de la réflectance diffuse et la dérivée correspondante en fonction de λ pour CuCr_2O_4 .

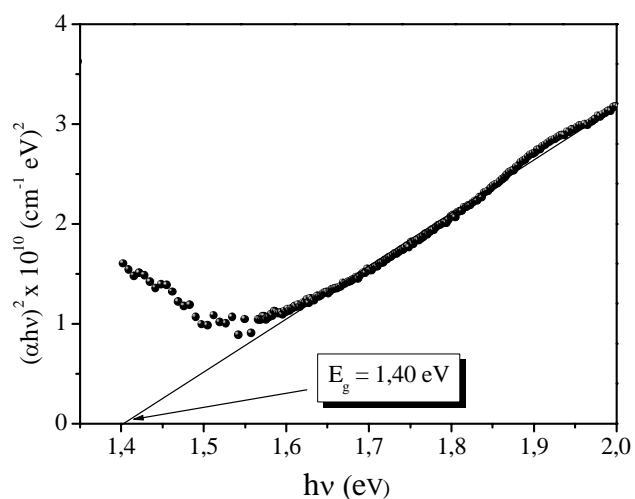


Figure IV-13 Transition optique directe de CuCr_2O_4 ($n=2$).

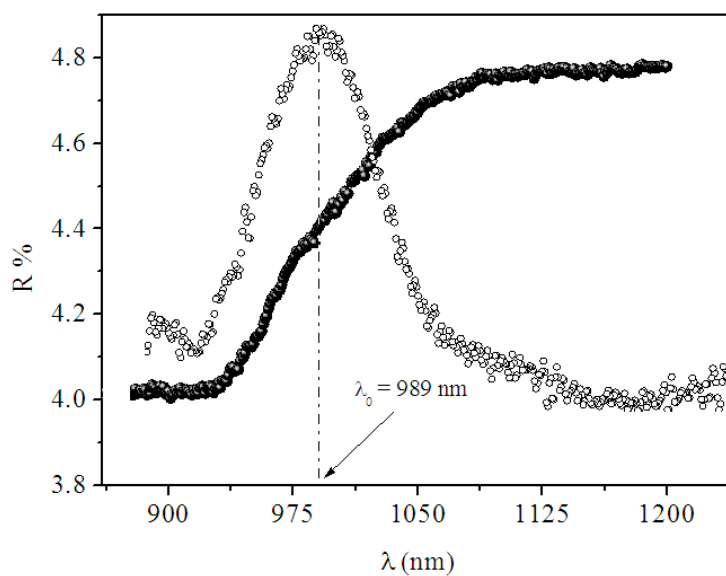


Figure IV-14 La variation de la réflectance diffuse et la dérivée correspondante pour La_2CuO_4 .

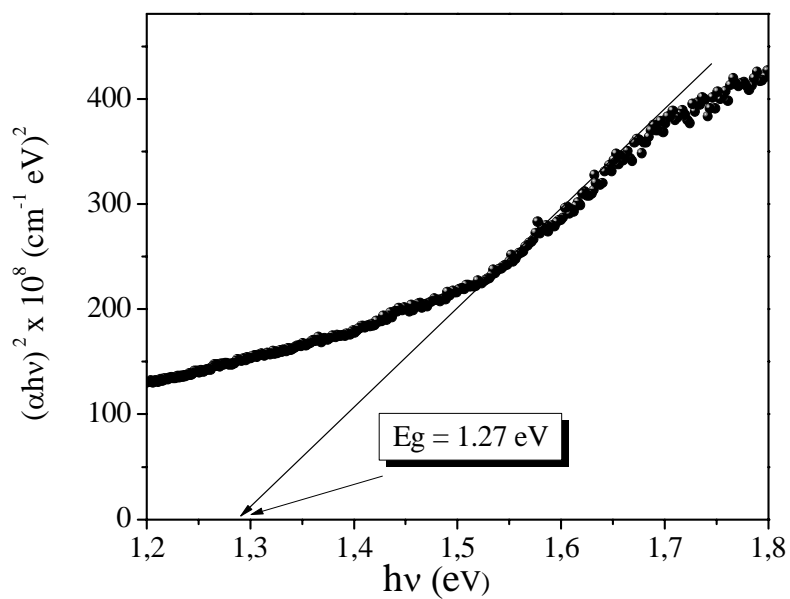


Figure IV-15 Transition optique directe de La_2CuO_4 ($n=2$).

Références Bibliographiques

- [1]. Lahmar, H., Kebir, M., Nasrallah, N., & Trari, M. (2012). Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353, 74-79.
- [2]. Lahmar, H., Rekhila, G., Trari, M., & Bessekhoud, Y. (2015). HCrO_4^- reduction on the novel heterosystem $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ under solar light. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(3), 744-750.
- [3]. Park, J. C., Huong, P. V., Rey-Lafon, M., Grenier, J. C., Wattiaux, A., & Pouchard, M. (1991). Infra-red and Raman spectroscopic studies of superconducting electrochemically oxidized La_2CuO_4 . *Physica C: Superconductivity*, 177(4), 487-493.
- [4]. Curie, D. (1952). Libres parcours des électrons dans les cristaux, effets d'électroluminescence et phénomènes de rupture diélectrique. *J. phys. radium*, 13(6), 317-325.
- [5]. V. Lair, L.S. Zivkovic, O. Lupan, A. Ringuedé, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4638
- [6]. Lamy, C., & Léger, J. M. (1994). Les piles à combustible: application au véhicule électrique. *Le Journal de Physique IV*, 4(C1), C1-253.
- [7]. De Gryse, R., Gomes, W. P., Cardon, F., & Vennik, J. (1975). On the Interpretation of Mott-Schottky Plots Determined at Semiconductor/Electrolyte Systems. *Journal of the Electrochemical Society*, 122(5), 711-712.
- [8]. Kim, S., Fleig, J., & Maier, J. (2003). Space charge conduction: Simple analytical solutions for ionic and mixed conductors and application to nanocrystalline ceria. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(11), 2268-2273.
- [9]. Schwake, A., Ross, B., & Cammann, K. (1998). Chrono amperometric determination of hydrogen peroxide in swimming pool water using an ultramicroelectrode array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 46(3), 242-248.
- [10]. Zhang, G. Q., Zhao, Y. Q., Tao, F., & Li, H. L. (2006). Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of nano-cobalt silicate hydroxide for supercapacitor. *Journal of power sources*, 161(1), 723-729.
- [11]. Pankove, J. I. (1971). *Optical processes in semiconductors* Prentice-Hall. Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA.

Chapitre V

Résultats et discussion sur la Photo-réduction

On subdivise ce chapitre en deux parties. La première partie traite la photo réduction des ions HCrO_4^- en milieu acide sur l'hétérojonction $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. La deuxième partie concerne la photo réduction sur un autre hétéro-système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$. Les deux hétéro-systèmes ont été synthétisés par voie nitrate.

Première partie : Photo réduction des ions HCrO_4^- sur l'hétéro-système $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$

V-1 DIAGRAMME ENERGETIQUE DE $\text{CuCr}_2\text{O}_4 / \text{ZnO} / \text{HCrO}_4^-$

D'après le diagramme potentiel-pH (Fig. I-2), l'espèce HCrO_4^- prédomine en milieu acide (pH ~ 3,5):



Pour cela, on présente les couples $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ dans le diagramme énergétique de la jonction $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution et on situe leurs potentiels par rapport aux bandes BC et BV des deux semi-conducteurs.

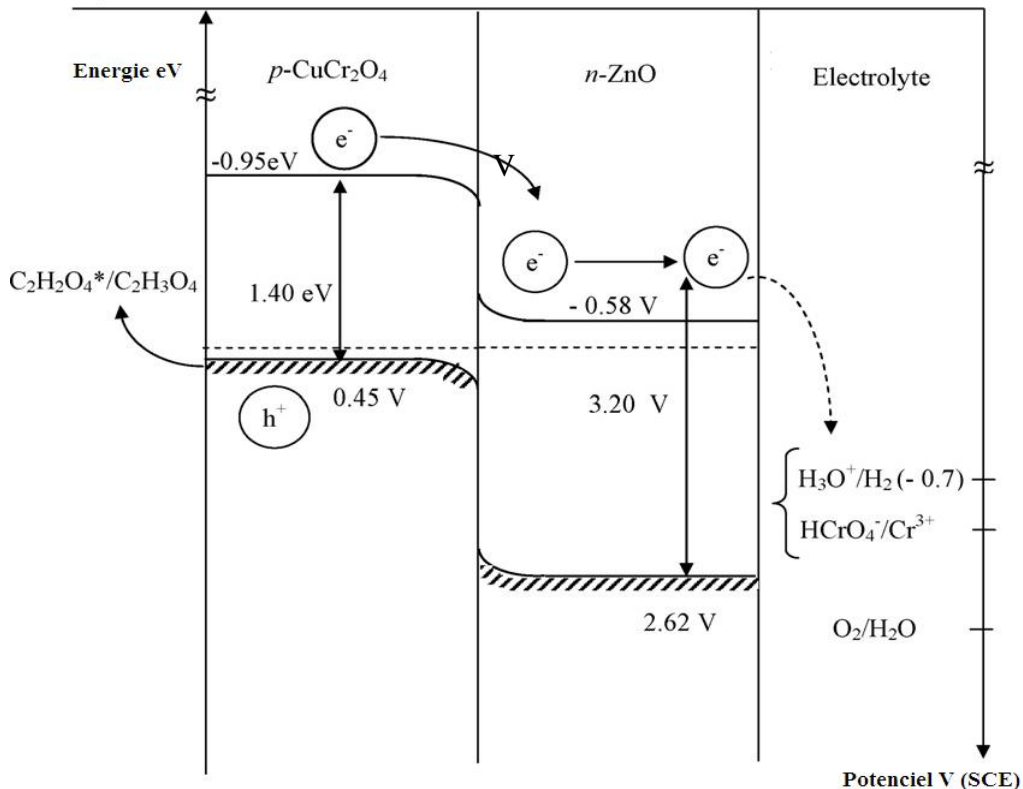
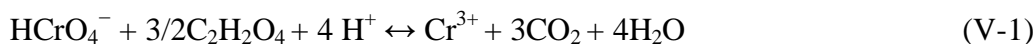


Figure V-1 Diagramme énergétique de la jonction $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution (pH ~ 3.5). En présence d'acide oxalique, le chrome (VI) peut être réduit selon la réaction:



Cependant pour les faibles concentrations, la réaction n'a pas eu lieu comme l'atteste les spectres UV Visible en l'absence de l'hétéro-système (Fig. V-2)

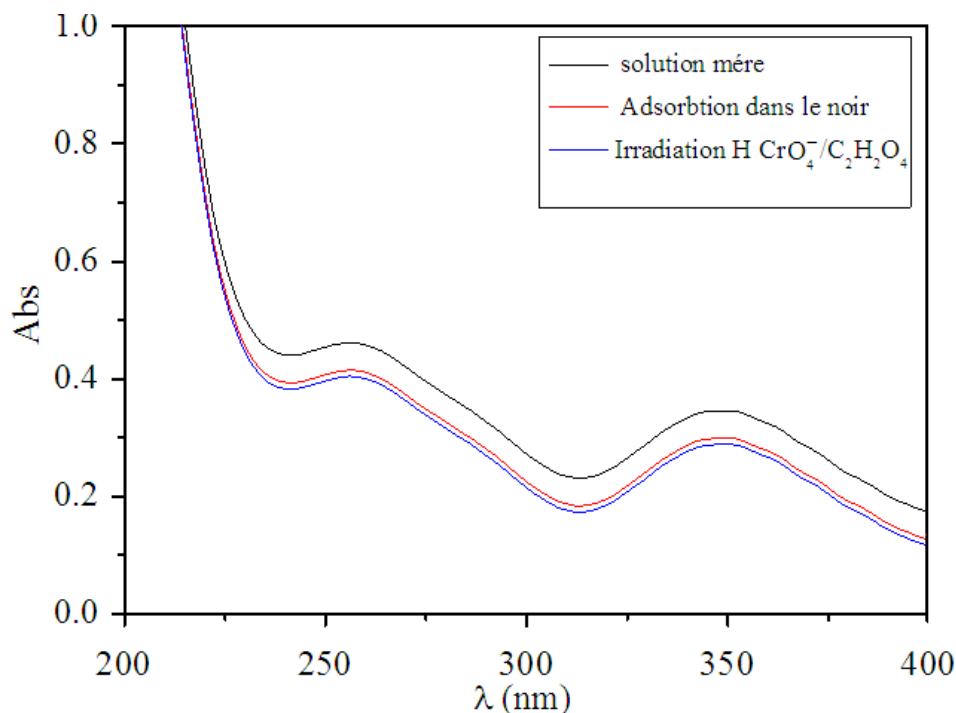
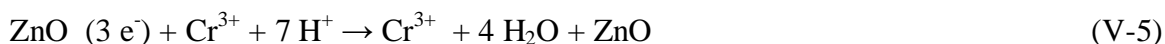
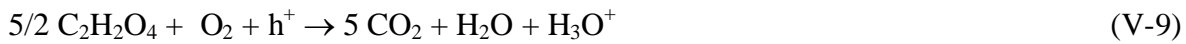
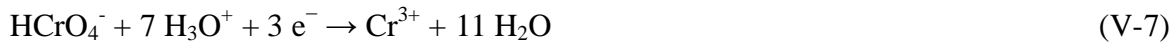


Figure V-2 Spectre UV-Vis de la réduction de HCrO_4^- sous lumière solaire en absence d'hétéro-système pendant 3h.

V-2 LES REACTIONS REDOX ENVISAGEABLES

La bande BC localisée à -0,95 V est plus cathodique que le potentiel du couple $\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}$ et devrait conduire à une réduction spontanée de HCrO_4^- en Cr^{3+} sous illumination:





Lors de la photo-réduction, il est important d'utiliser un capteur de trous pour inhiber les pertes des porteurs de charge et empêcher la corrosion des semi-conducteurs par les trous. En effet, pour favoriser la séparation des charges et améliorer ainsi la photo activité, des trous photo générés dans la bande BV oxydent l'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, réaction V-9).

V-3 PHOTO REDUCTION DES IONS HCrO_4^-

D'après nos estimations, les concentrations en chrome total dans les effluents industriels peuvent atteindre 230 mg / L [1]. Par conséquent, Il serait intéressant d'étudier la réduction de cet ion en fonction de la concentration initiale (C_0) dans le domaine (25-230 mg/ L).

a) Etude d'adsorption

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du chromate, ce temps avoisine 60 minutes (Fig.V-3). En utilisant l'isotherme de Langmuir pour calculer les quantités adsorbées comme suit [2]:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad (\text{V-10})$$

Où :

C_i : Concentration initiale (mg / L).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg / L).

V: Volume de la solution (L).

m: Masse d'adsorbant (g).

Le rendement d'adsorption est calculé par la relation :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{V.11})$$

Où

C_0 : concentration initiale du Chromate (mg / L).

C_e : concentration résiduelle du Chromate en solution (mg / L).

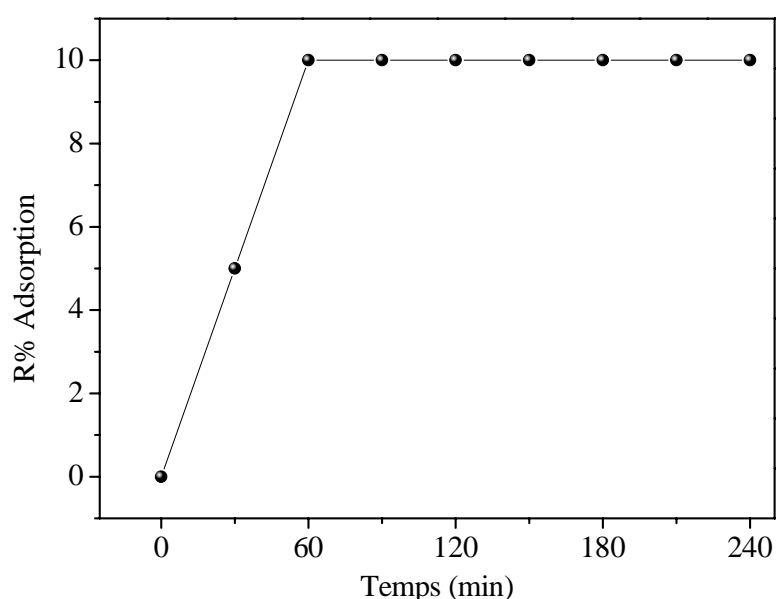


Figure V-3 Cinétique d'adsorption de HCr_2O_4^- (30 mg/L) en présence de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ / solution en milieu acide (pH ~ 3.5)

Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbé, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution. Il y a un transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photo-catalytique, il faut prendre en considération la baisse de concentration non liée à la réduction photo-catalytique des chromates et donc on démarre l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption est atteint.

b) Influence de la masse de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sur le rendement de la photo-réduction

La vitesse initiale de la photo-réduction des chromates est directement proportionnelle à la masse du catalyseur. La réaction correspond au rapport de la quantité maximale de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ pour laquelle toutes les particules, c.à.d. la plus grande surface exposée, sont totalement illuminées. Pour des quantités plus importantes de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, un effet d'écrantage des particules survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. Cette étude nous permet de déterminer le meilleur rapport en masse (dose C_m) de ($\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$) ; cette valeur optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à :

1. Éviter l'excès de catalyseur
2. Assurer une absorption maximale des photons

La figure V-4 montre que pour un rapport de 50 %/50 %, le pourcentage de réduction des chromates est maximal. Ce rapport sera utilisé pour les tests ultérieurs

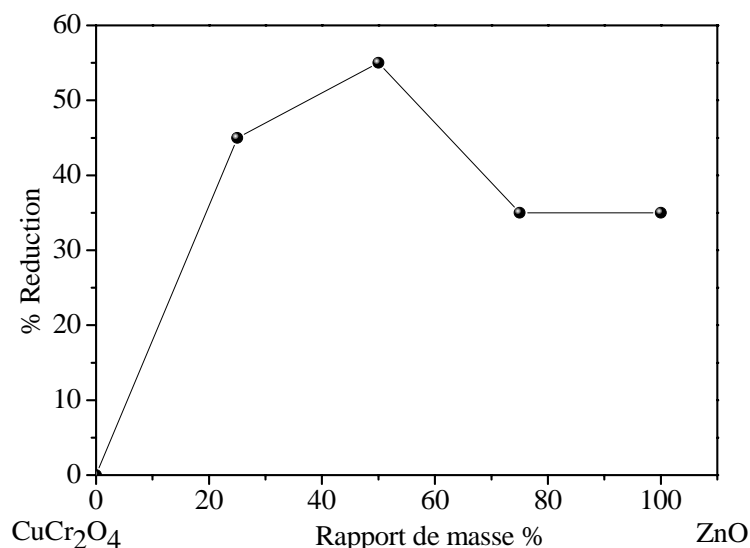


Figure V-4 Effet de la masse de jonction $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution en milieu acide (pH ~3.5) sur la le % de réduction du chromate.

c) Influence de la température

Généralement la température varie au cours de la saison et il serait intéressant d'étudier la variation thermique de la photo-activité. La figure V-5 montre que le meilleur pourcentage de réduction correspond à la température ambiante.

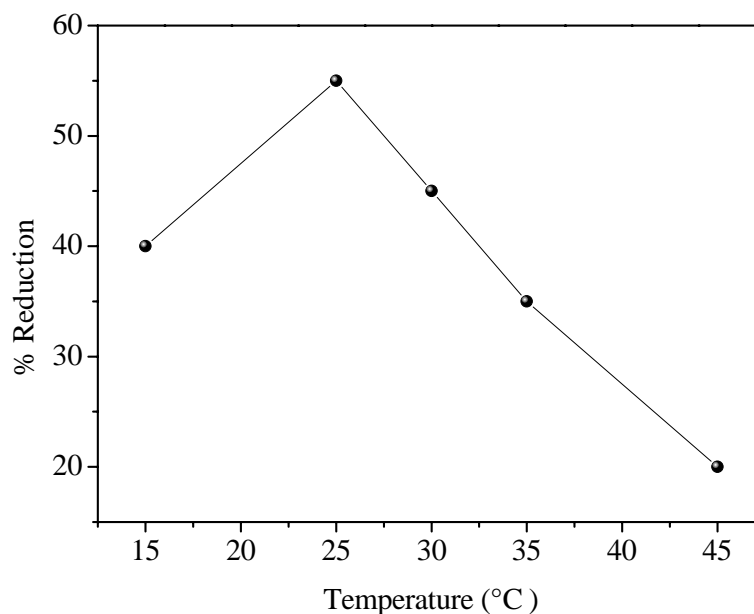


Figure V-5 L'influence de la température sur la photo-réduction du HCr_2O_4^- (30 mg/L) en présence de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution en milieu acide (pH ~3.5)

d) Influence du flux lumineux

Les résultats obtenus montrent une augmentation du rendement de réduction en fonction de l'intensité du flux lumineux (tableau V-1). Par exemple, un taux de réduction de 20 % est obtenu après 90 min d'irradiation par une distance de lampe de 16 cm (flux lumineux = $12 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) alors que ce temps correspond à un rendement de 56 % lorsque la lampe est rapproché de 12 cm (flux lumineux = $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Tableau V.1 : Rendement de réduction du chromate pour différents flux lumineux incidents (temps d'irradiation= 120 min).

I ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	12	14	20	30
R (%)	20	30	56	50

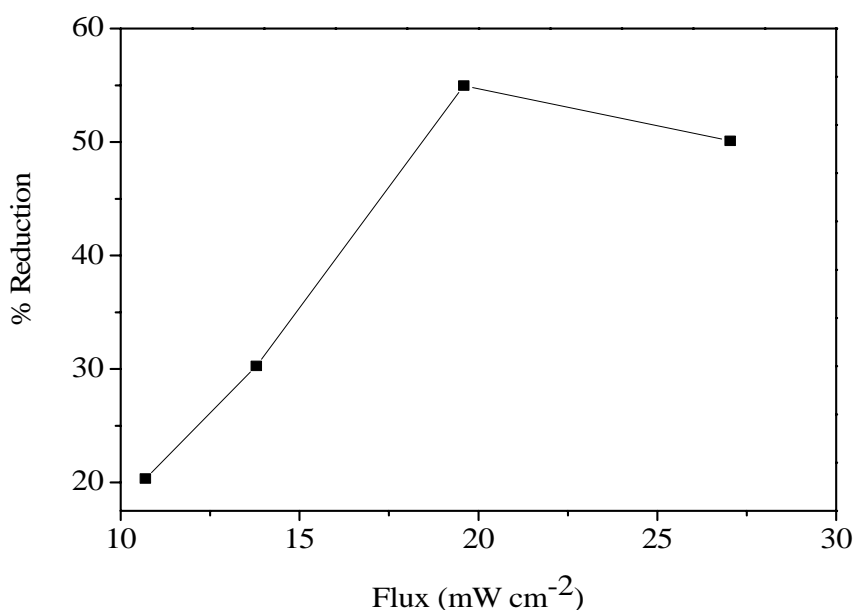


Figure V-6 Flux photonique en fonction de Rendement de réduction du chromate pour un temps d'irradiation ($t= 120$ min).

La Figure (V-6) indique l'évolution dû au lumineux, le dernier point peut être attribué à une évaporation de la solution qui peut engendrer une concentration de la solution et compense ainsi le taux de réduction. Ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et par conséquent, une accélération du processus de photo-réduction du chromate.

Tableau V.2 Récapitulatifs des paramètres optimums de la photo-réduction :

Temps d'équilibre (min)	Rapport de masse (mg)	Température °C	Flux lumineux (mW cm ⁻²)	pH
60	25/25	25	20	3,5

e) Réduction photo-catalytique

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint. En pratique, au bout d'un temps égal à 60 minutes, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur, quelque soit le couple adsorbant/adsorbat.

Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 90 minutes.

Après 90 minutes d'adsorption, un ou plusieurs échantillons de solution sont prélevés en fonction des analyses prévues. Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, on déclenche l'illumination pour la cinétique de la réduction photo-catalytique. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (V-7).

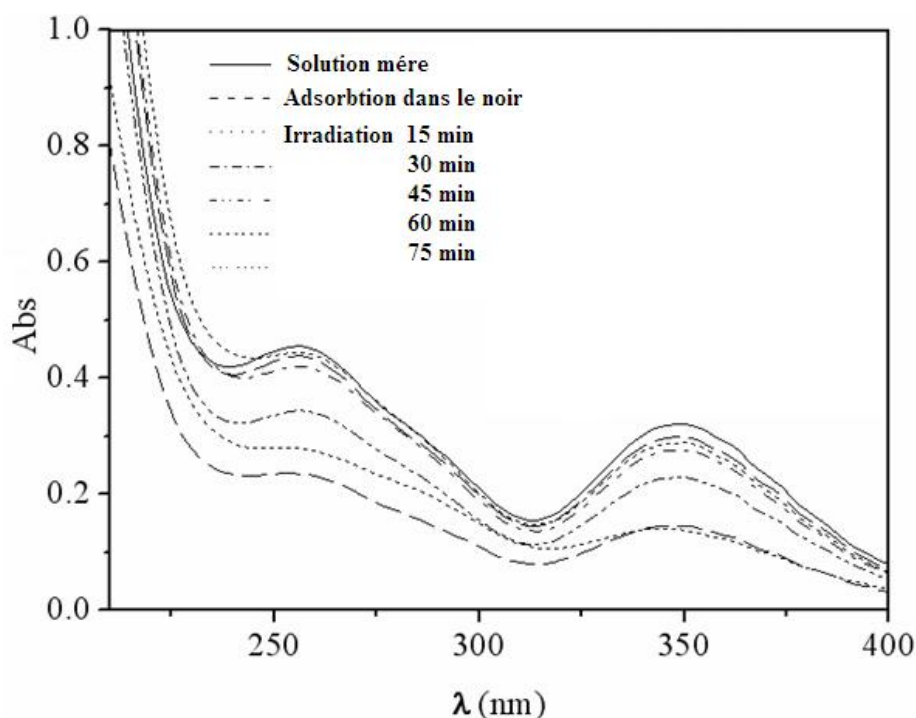


Figure V-7 Cinétique de la photo-réduction du HCrO_4^- (30 mg /L) en présence de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution en milieu acide ($\text{pH} \sim 3.5$)

La décroissance de la photo-activité est due également au blocage des sites photocatalytiques par le composé $\text{Cr}(\text{OH})_3$ à cause de la faible solubilité ($K_s = 5,4 \times 10^{-31}$). En effet, après le processus photo-catalytique, la couleur de la poudre vire au vert, due à l'adsorption du composé $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

V-4 ETUDE CINÉTIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DES CHROMATES

L'étude cinétique de la réduction des chromates sous lumière visible est illustrée à la Figure V-8. La surface d'adsorption a un effet direct sur la photoactivité et cela par la croissance des sites photocatalytiques et la charge de l'espèce à réduire à travers le point de charge zéro. La vitesse de réduction de HCrO_4^- dépend de la concentration C_0 et le processus est décrit par la réaction pseudo ordre un[3]:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{\text{app}} C \quad (\text{V-12})$$

k_{app} (min^{-1}) est la constante de vitesse apparente. L'intégration de l'équation (V-12) donne :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{\text{app}} t \quad (\text{V-13})$$

Le tracé de $\ln \frac{C_0}{C}$ en fonction du temps à différentes concentrations (C_0) sont paramétrées de manière satisfaisante avec les données expérimentales (Fig. V-8).

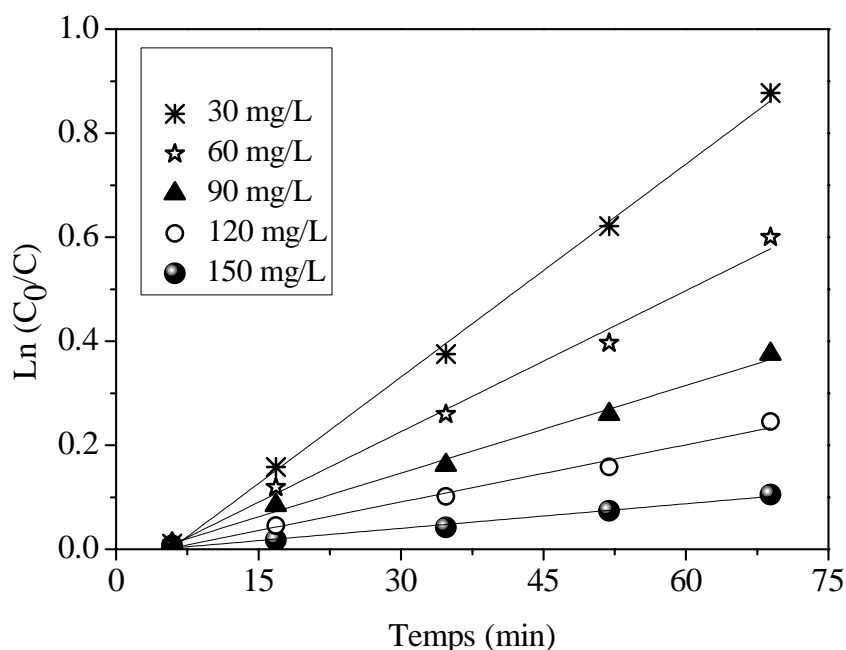


Figure V-8 Détermination de l'ordre et de la constante de vitesse de la photo-réduction de chromates ($\lambda_{\text{irr}} = 350\text{nm}$), ($\text{pH} \sim 3,5$; 25°C , concentration massique en $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO} = 1\text{ mg m}^3/1\text{ mg m}^3$).

(K_{app}) et le coefficient de régression (R^2) sont établis dans le tableau III.

Tableau V.3 Les constantes de la vitesse de la photo réduction sur le système $CuCr_2O_4/ZnO$ en accord avec le modèle de Langmuir- Hinshelwood.

C mg/L	R^2	k_{app}	$t_{1/2}$ (min)
30	0.990	0.03	21
60	0.993	0.015	42
90	0.995	0.006	99
120	0.991	0.004	152
150	0.992	0.002	338

La cinétique de photo réduction obéit au modèle de Langmuir-Hinshelwood- [4] :

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r k_s} + \frac{C_o}{k_r} \quad (V-14)$$

$\frac{1}{k_r}$ représente la pente de la courbe et $\frac{1}{k_r k_s}$ l'ordonné à l'origine.

La tangente de la partie linéaire et l'ordonné à l'origine de la courbe $1/K_{app}$ en fonction de C_o (Fig. V-9) donne respectivement la constante de réaction K_r ($= 0,011 \text{ mg} / \text{L min}^{-1}$) et la constante d'adsorption K_s ($= 57,187 \text{ L mg}^{-1}$).

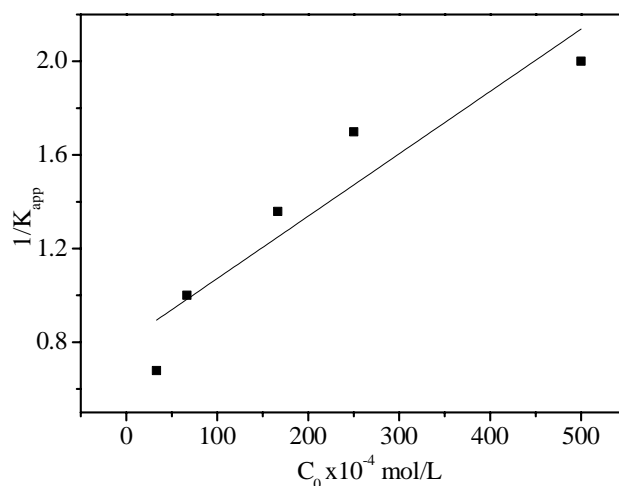


Figure V-9 La variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concentration initiale de $HCrO_4^-$ en accord avec le modèle Langmuir-Hinshelwood. ($pH \sim 3,5$; $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et la concentration massique en $CuCr_2O_4/ZnO = 1 \text{ mg m} / \text{L} / 1 \text{ mg m} / \text{L}$).

V-5 Etude de la photo réduction sous lumière solaire

Il est intéressant à ce niveau de tester la réduction des chromates sous lumière solaire. L'expérience a été effectuée dans des conditions réelles à l'extérieur et où aucune correction sur le flux incident n'a été faite. Après 2 heures d'adsorption dans le noir, le réacteur est ensuite exposé au soleil. Le chrome hexavalent est réduit en Cr^{3+} (voir réactions plus haut). La température de la solution a atteint 33 °C à la fin du test.

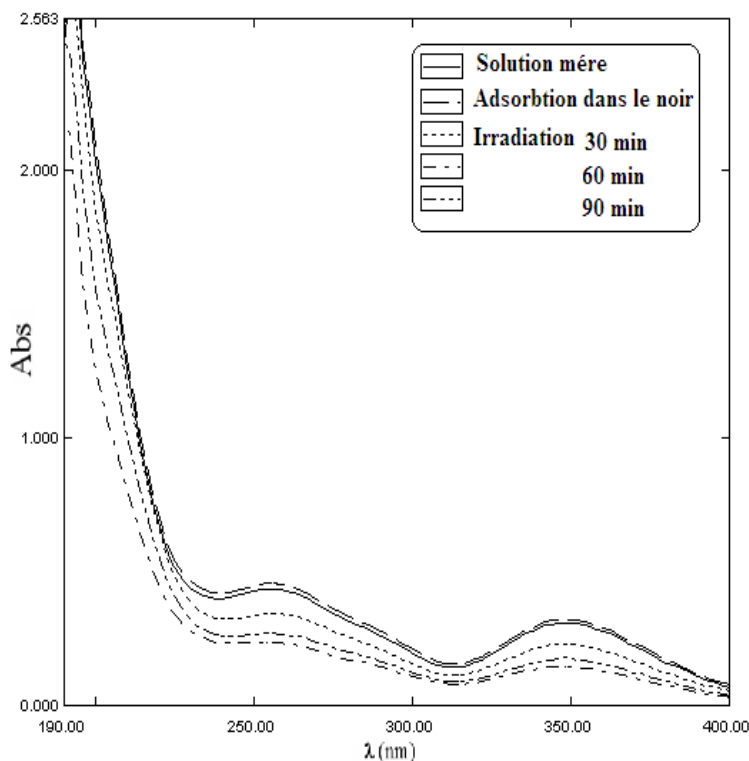


Figure V-10 Spectre UV-Vis de la réduction de HCrO_4^- sous lumière solaire

On observe la diminution du pic d'absorption (350 nm) caractéristique du HCrO_4^- . Cette constatation est argumentée par le calcul de la solubilité de Cr^{3+} . En effet la précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a lieu pour un pH supérieur à 2,5 en tenant compte du produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($K_s = 5,1 \times 10^{-31}$) et du rendement de conversion (60%) :

$$\text{pH} \geq \log \left(\left(\frac{[\text{Cr}^{+3}]}{K_s} \times K_e^3 \right)^{1/3} \right) \quad (\text{V-15})$$

Où $K_e (=10^{-14})$ est le produit ionique de l'eau.

La photo réduction de HCrO_4^- sous irradiation solaire suit deux étapes la première est rapide due à la disponibilité des sites actifs, suivi à partir de ($t = 90$ min) par la deuxième étape qui est plus lente et qui obéit à une cinétique d'ordre 1, avec une constante de vitesse (k) de $4,32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et un temps de mi réaction ($t_{1/2}$) de 53 min (Fig. V-9).

V-6 RENDEMENT QUANTIQUE

Le rendement quantique (η) est défini comme étant le nombre de molécules HCrO_4^- réduites sur le nombre de photons incidents [5] déterminé par un luxmètre:

$$\eta = \frac{3 \times \text{nombre de HCrO}_4^-}{\text{flux de photons}} \quad (\text{V-16})$$

Le nombre (3) dans la relation (V-16) intervient car la photo réduction nécessite trois électrons; ce qui donne un rendement quantique (η) de 0,15 %. Le nombre de molécules HCrO_4^- réduite est évalué à partir de la relation suivante:

$$\text{Nombre de HCrO}_4^- = (C_o - C_t) \times 3 \times N \quad (\text{V-17})$$

N: nombre d'avogadro

t : le temps de réaction photocatalytique. Le flux lumineux moyen est mesuré avec un fluxmètre (922 mW cm^{-2}).

Deuxième partie: Photo réduction des ions HCrO_4^- sur l'hétéro-système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$

V-1 DIAGRAMME ENERGETIQUE DE LA JONCTION $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ /SOLUTION DE HCrO_4^-

Les bonnes performances avec le premier système nous ont incité à élargir notre à l'hétéro-système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ qui présente certains avantages comme la non toxicité, le faible cout et l'absorption dans la région du visible. Comme indiqué plus haut, l'ion HCrO_4^- est l'espèce prédominante dans notre milieu d'étude ($\text{pH} \sim 4$) (voir Fig. I-2). Aussi, le diagramme énergétique de la jonction $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ /solution situe les potentiels par rapport aux bandes BC et BV des deux semi-conducteurs.

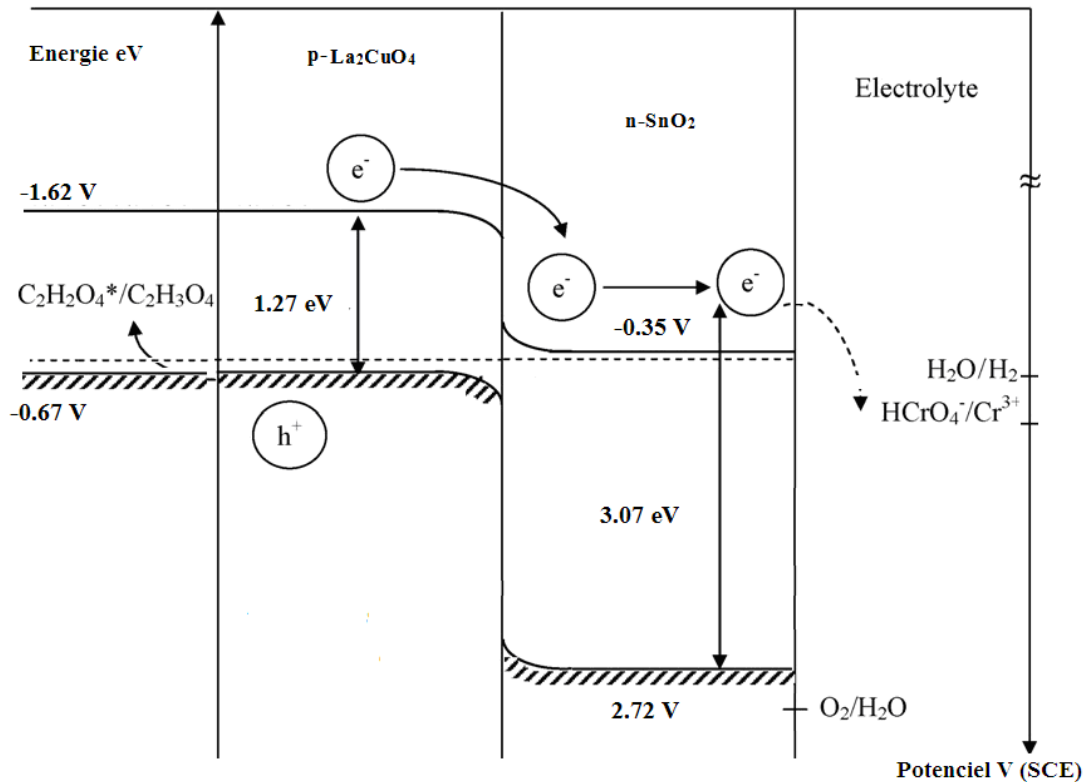


Figure V-11 Diagramme énergétique de la jonction $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ /solution ($\text{pH} \sim 4$)

Cependant dans cette partie nous avons étudié la photo-réduction de chromate sous lumière solaire, Avant toute expérience, il était nécessaire d'entreprendre une étude préliminaire sur la stabilité chimique qui a montré que l'hétéro-système ne montre aucun signe de corrosion sur tout le domaine de pH (4-14) et ce pendant une durée de 15 jours.

V-2 ETUDE CHRONO-POTENTIOMÉTRIQUE

Pour déterminer les temps d'équilibre de l'adsorption et de la photo réduction, une étude chrono-potentiométrique a été menée à pH ~ 4 et pour une concentration initiale de 30 mg/ L en ions HCrO_4^- . Cette étude consiste à mesurer le potentiel de la solution par rapport à l'électrode de référence (ECS).

Comme le pH de la solution (pH ~ 4) est inférieur au potentiel de charge zéro ($p_{cz} = 6,75$), la surface externe de l'oxyde est chargée positivement et favorise l'attraction des ions HCrO_4^- par des forces électrostatiques avec provoquant une diminution significative du potentiel redox. Ce dernier passe de 195 à 75 mV, cela est lié à la décroissance de la concentration des chromates (HCrO_4^-) au cours du temps en accord avec la loi de Nernst:

$$E_{\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{+3}} = E_{\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{+3}}^0 + \frac{0,06}{3} \log \left(\frac{[\text{HCrO}_4^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]^7}{[\text{Cr}^{+3}]} \right) \quad (\text{V-18})$$

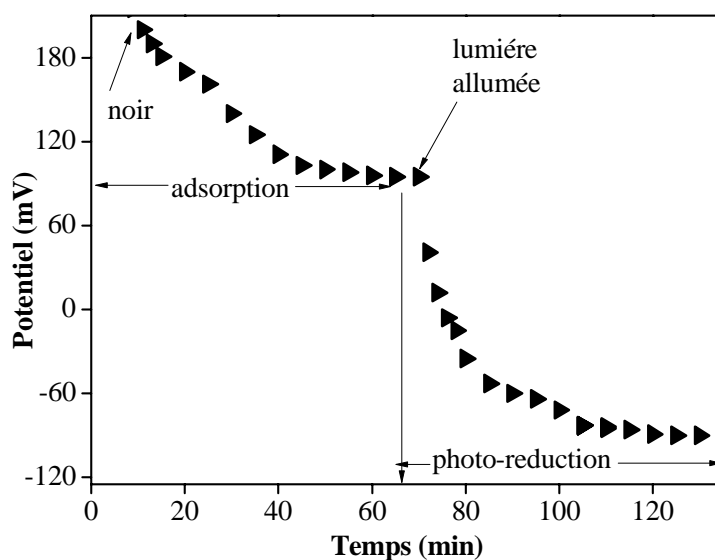


Figure V-12 Courbe chrono-potentiométrique d'adsorption et de photo réduction de HCrO_4^- sur $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$.

Le potentiel atteint un palier de saturation au bout de 75 min témoignant d'un état d'équilibre d'adsorption dans le noir. La suspension est ensuite éclairée et le potentiel suit à nouveau une allure décroissante dû cette fois à la réduction en ions Cr^{3+} jusqu'à atteindre un second palier d'équilibre. Contrairement aux électrodes, la poudre ne peut pas être polarisée et un critère supplémentaire de spontanéité est que le potentiel libre de La_2CuO_4 ($E_{\text{libre}} = 0,039\text{V}$), qui est un semi-conducteur de type, doit être inférieur au potentiel de la bande plate ($V_{\text{bp}} = -1,62\text{V}$) pour permettre une réduction de HCrO_4^-

V-3 OPTIMISATION DU TEMPS D'EQUILIBRE

L'expérimentation a été réalisée pour des concentrations initiales dans le domaine (30 - 120 mg/ L) des chromates. La quantité adsorbée tend vers une valeur limite (15 %) obtenue en fonction de C_0 pour une durée de contact solide-liquide, l'équilibre d'adsorption est rapidement atteint pour les faibles concentrations (75 min). Concernant les concentrations supérieures; l'équilibre n'est atteint qu'après seulement 120 minutes et la réaction d'adsorption n'est pas totale (10 %) (Fig.V-13).

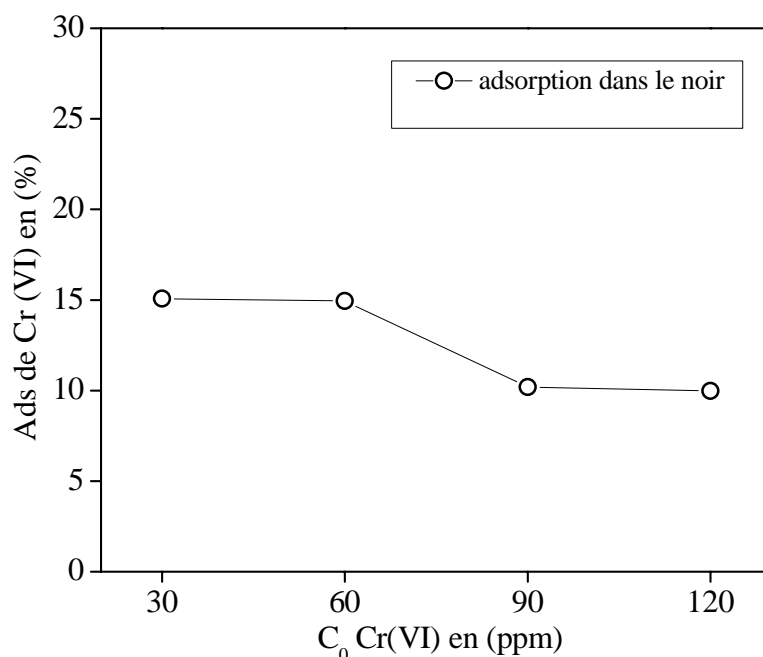


Figure V-13 Évolution de l'adsorption du chromate sur le système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ en milieu acide ($\text{pH} \sim 4$)

Les courbes cinétiques résultantes de chaque point de la figure (V-13) montrent une adsorption limitée présente la capacité d'adsorption du système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$. Cependant l'équilibre est atteint au bout d'une heure et demi de contact adsorbant-adsorbât pour les concentrations initial de (30 et 60 mg / L) du polluant (HCrO_4^-) et de 2 heures pour (90 et 120 mg/L). Ce temps sera fixé comme t_0 de la photo réduction des chromates.

V-4 OPTIMISATION DU pH

Pour favoriser la séparation des paires (e^-/t^+) et améliorer ainsi la photo activité, des trous photo générés dans la bande BV oxydent l'acide oxalique présent a une faible concentration (5×10^{-5} mg/L), deux valeur de pH on été étudiées, un milieu faiblement acide (~ 4) et un milieu neutre (~ 7), les résultats obtenus sont illustrés dans l'histogramme suivant.

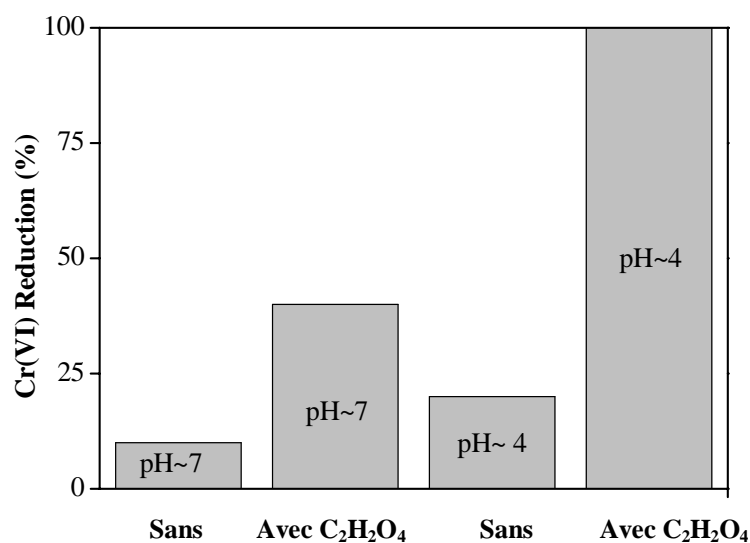
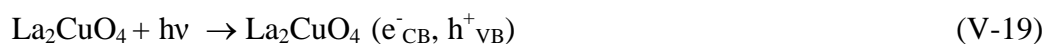
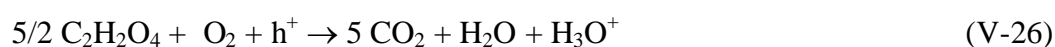
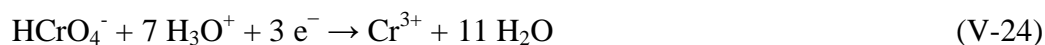
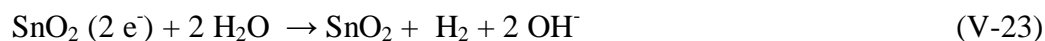
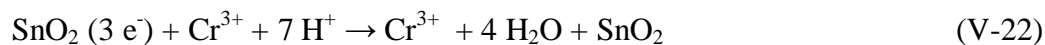
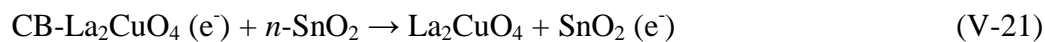


Figure V-14 Influence de pH et $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ en présence de $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ sur la réduction de chromate $C=30$ mg/L.

La réduction est quasi totale en milieu acide, montrant l'importance des protons en solution pour la réduction des chromates ainsi que la présence de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ comme capteur de trous selon le mécanisme suivant:





V-5 OPTIMISATION DE RAPPORT MASSIQUE

La figure V-15 montre l'évolution du pourcentage de réduction de HCrO_4^- en fonction du rapport massique d'hétérosystème, ces résultats montrent que pour un rapport de 50mg $\text{CuCr}_2\text{O}_4/50\text{mg SnO}_2$ la réduction est totale.

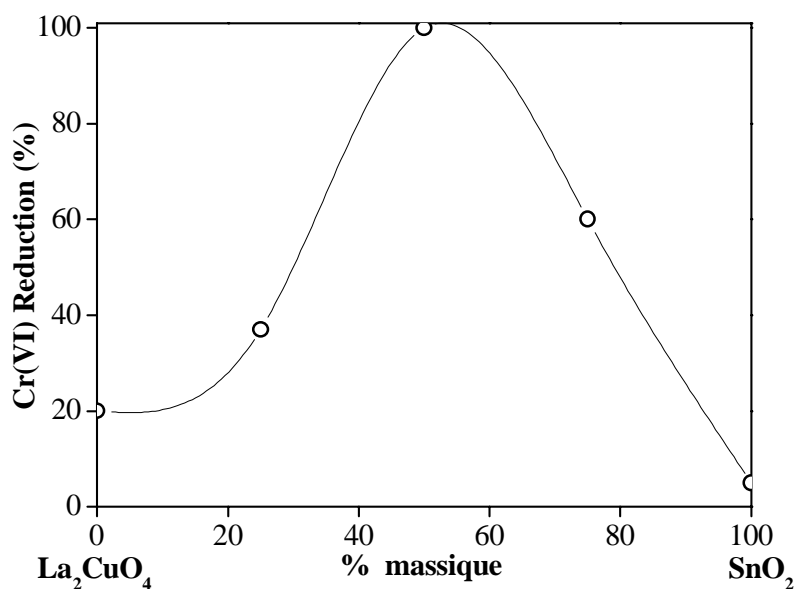


Figure V-15 Effet de la masse de jonction $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ /solution en milieu acide ($\text{pH} \sim 4$) sur le % de réduction du chromate.

La figure V-15 montre clairement que le pourcentage réduit du chromate croît avec un rapport de masse d'adsorbant $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ égale à un qui confirme l'importance de la jonction expliquée par le phénomène de passage d'électron du spinelle vers SnO_2 puis vers l'électrolyte.

V -6 ETUDE DE LA CINETIQUE DE LA PHOTO-REDUCTION

Après 2 heures d'adsorption dans le noir pour chaque concentration initiale (30-120mg/ L), 4 réacteurs de même dimension ont été exposés au soleil. Les prélèvements sont mis en même temps, Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante :

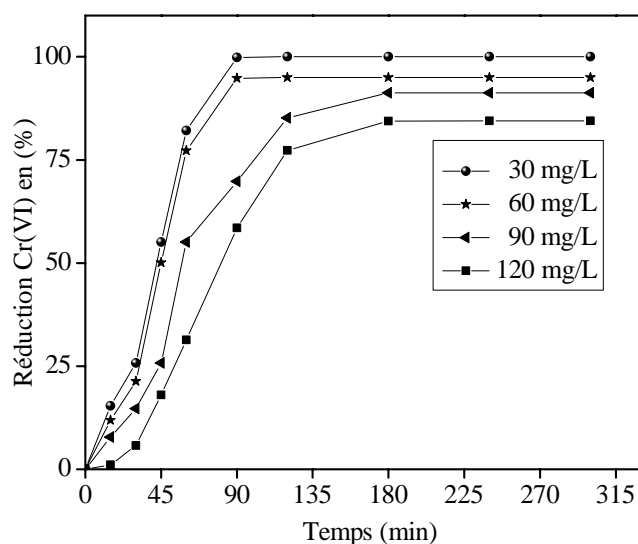


Figure V-16 Réduction de HCrO_4^- sur le système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ /solution en milieu acide ($\text{pH} \sim 4$)

Le schéma suivant (extrait d'image de notre expérience pour une concentration initiale 30 mg / L) montre l'état de notre polluant après une irradiation de 2 heures :

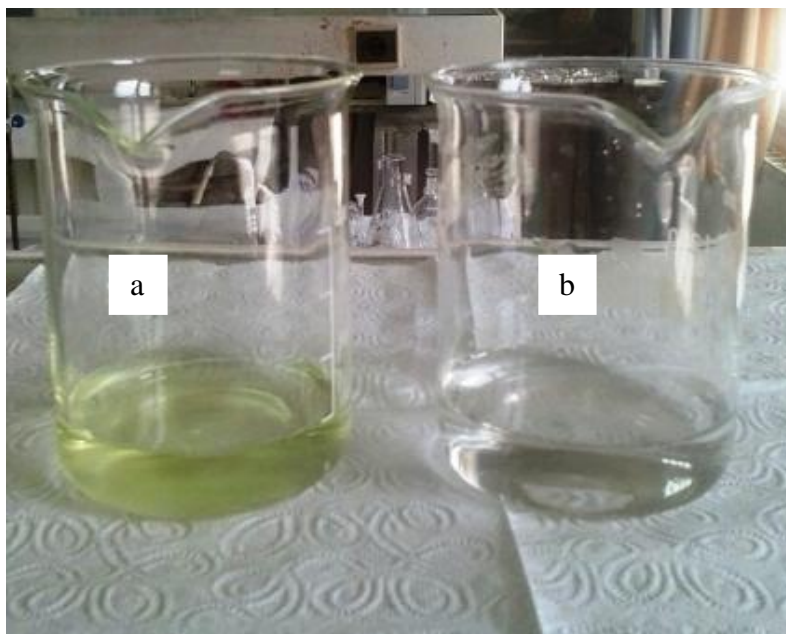


Figure V-17 Images montrent les solutions du Cr(VI) après : (a) la photo-réduction sous irradiation solaire, (b) : l'adsorption à l'obscurité. Conditions: [Cr (VI)]: 30 mg / L, $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$: 25mg / L / 25mg / L, pH ~ 4.

Le chrome hexa valent est réduit en Cr^{3+} , sous forme d'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$, les ions métalliques après être réduits, en principe restent déposés sur la surface du photo-catalyseur.

V-7 DÉTERMINATION DE L'ORDRE ET DE LA CONSTANTE DE VITESSE

Afin de calculer les constantes de vitesse apparente, nous avons représenté la transformée $\ln(C_0/C)$ de la courbe de variation de la concentration (C/C_0) de la réduction du Cr(VI) en fonction du temps d'irradiation obtenue à différentes concentration initial de ce dernier. La figure 18 représentant ces courbes, montre qu'elle corrèle parfaitement avec l'allure d'une droite d'équation $\ln(C_0/C) = 1/ K_{app}$ avec des coefficients de corrélation relativement élevés ce qui permet de déduire que la réduction du Cr(VI) suit vraiment la réaction pseudo premier ordre.

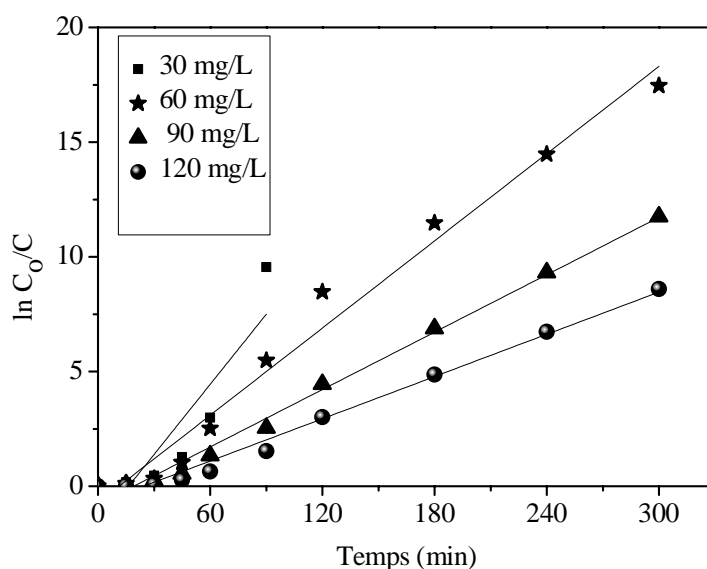


Figure V-18 Détermination de l'ordre et de la constante de vitesse de la photo-réduction de chromates ($\lambda_{irr} = 350\text{nm}$), ($\text{pH} \sim 4$; $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2 = 1\text{ mg mL}^{-1}/1\text{ mg mL}^{-1}$).

Alors La cinétique suit un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, confirmant le caractère de catalyse hétérogène du système, avec la vitesse V proportionnelle à la quantité q adsorbée par le gramme de catalyseur utilisé dans ce cas.

En effet, il est important de souligner que la masse d'hétéro-système utilisé dans la photo-réduction influe sur le tau de réduction du Cr(VI) qui est relativement variable par rapport à la concentration initial étudiée.

Les valeurs des constantes apparentes et des coefficients de régressions sont représentés dans le tableau V-4.

Tableau V-4 : Les constantes de la vitesse de la photo réduction sur le système $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

C_0 mg/ L	R^2	k_{app}
30	0.8724	0.1000
60	0.9819	0.06337
90	0.9911	0.0417
120	0.98560	0.0307

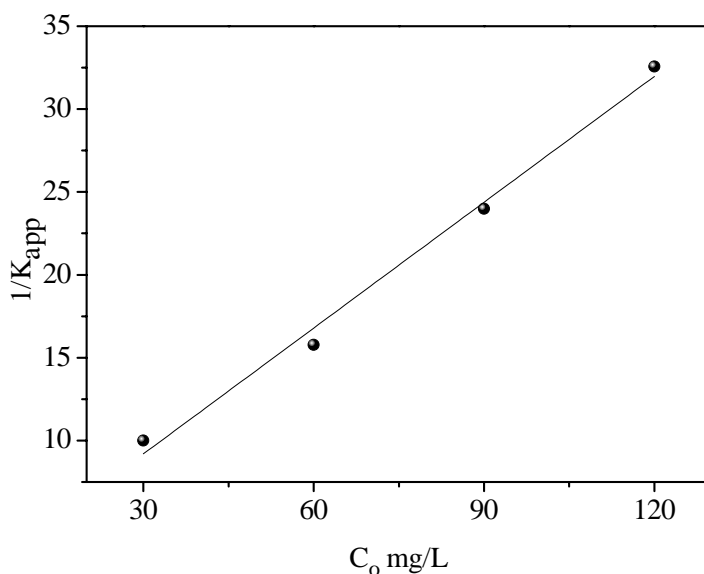


Figure V-19 La variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concentration initiale de $HCrO_4^-$ en accord avec le modèle Langmuir-Hinshelwood. ($pH \sim 4$; $T = 25^\circ C$ et la concentration massique en $La_2CuO_4/SnO_2 = 1 \text{ mg m/L}/1 \text{ mg m/L}$).

La pente et l'intersections de la droite linéaire de $1 / K_{app}$ en fonction de C_0 (Fig . V-19) donne les constantes k_r ($3,9525 \text{ mg / L min}^{-1}$) et K_S ($0,15767 \text{ mg / L}$). La diminution de la photo-activité dans le temps est attribuée au blocage des sites catalytiques en $Cr(OH)_3$ avec des précipités en raison de sa faible produit de solubilité ($K_s = 5,4 \times 10^{-31}$) [6].

Références Bibliographiques

- [1]. Samaké, D. (2008). *Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux à base d'argile* (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).
- [2]. Aigrain, P., & Dugas, C. (1952). Adsorption sur les Semi-Conducteurs. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 56(4), 363-366.
- [3]. Krishna, R., & Baur, R. (2012). On the Langmuir–Hinshelwood formulation for zeolite catalysed reactions, *Chemical Engineering Science*, 60, 1155–1166.
- [4]. Chang, C. H., & Franses, E. I. (1992). Modified Langmuir—Hinselwood kinetics for dynamic adsorption of surfactants at the air/water interface. *Colloids and surfaces*, 69(2), 189-201.
- [5]. Derbal, A., Omeiri, S., Bouguelia, A., & Trari M. (2008). Characterization of new heterosystem $\text{CuFeO}_2/\text{SnO}_2$ application to visible-light induced hydrogen evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4274–4282.
- [6]. Handbook of chemistry and physics, David R. Lide editor-in- chief 87th edition 2006-2007.

Conclusion générale

Conclusion générale

La réduction d'une solution du chromate 30 à 120 mg L⁻¹ par photolyse directe est très lente et nécessite un temps de traitement long et une énergie importante surtout à l'échelle industrielle, la vitesse de réduction est accélérée en traitant des solutions en faibles concentrations, et en augmentant l'intensité du flux lumineuse.

La vitesse de réduction du chrome hexavalent a été nettement améliorée en utilisant un procédé photo-catalytique, Nous avons synthétisé deux semi-conducteurs CuCr₂O₄, La₂CuO₄ par voie nitrate, permettant la dépollution environnementale dans le milieu aquatique.

Les deux matériaux synthétisés ont été caractérisés par diverses méthodes :

- diffraction de rayon X.
- caractéristiques électriques (mesure de la conductivité électrique).
- caractéristiques photo-électrochimiques (caractéristique Intensité-Potentiel et la mesure de la capacitance totale à l'interface semi-conducteur/électrolyte à fréquence fixe).

La détermination de tous les paramètres physiques tels que (E_a , E_g , E_{fb}) a permis de tracer les diagrammes énergétiques des hétéro-jonctions utilisées en photo-réduction du chromate (HCrO₄⁻).

Les tests préliminaires pour l'étude de la photo-réduction de Cr(VI) et l'oxydation de l'acide oxalique en présence de CuCr₂O₄ ou La₂CuO₄ seul dans un milieu acide donne un très faible résultat ce qui est expliqué par la position de (HCrO₄⁻/Cr³⁺) qui est plus cathodique par rapport à CuCr₂O₄-BC et La₂CuO₄-BC. Pour palier cette insuffisance, nous avons étudiés la photo-réduction du chromate (HCrO₄⁻) et l'oxydation de l'acide oxalique en présence de l'hétéro-jonctions (CuCr₂O₄/ZnO, La₂CuO₄/SnO₂) sous lumière visible dans un milieu acide.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les conditions optimales susceptibles de conduire à un taux de réduction du Chrome hexa-valent maximale.

Des différents résultats obtenus, il en ressort que les paramètres optimaux sont :

- La photo-réduction est plus importante au-dessus d'une concentration de 60 mg/L^{-1} en polluant Cr(VI) ;
- Le rapport massique pour les deux systèmes utilisés ($\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$) qui donne le meilleur résultat correspond à l'unité ;
- Le flux lumineux a une influence importante sur la photo-réduction du Cr(VI), ce dernier nous assure une consommation énergétique rationnelle ;
- La température ambiante correspondre à une meilleure réduction du Chrome Hexa-valent ;
- L'étude cinétique a montré que la réaction est d'ordre 1 ;

Les résultats de dosage montrent un rendement de réduction de bichromate de 60 % sur l'hétéro- système ($\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$). La photo-réduction de l'eau en hydrogène concurrence la réduction des bichromates en consommant des électrons photo-excités sur $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-BC}$ à travers la bande de conduction de ZnO .

Les différents résultats de cette étude ont apporté des informations importantes concernant la photo-réduction du chrome Hexa- valent en milieu aqueux sur une nouvelle hétérojonction.

En exploitant les paramètres optimaux sous lumière solaire on arrive à réduire totalement le Cr(VI) sur ($\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$), les résultats s'avèrent très satisfaisants pour un éventuel développement et une optimisation d'un procédé industriel photo-catalytique destiné au traitement des eaux chargées en chromates.

Perspectives

A la suite des travaux que nous avons effectués et aux vues des résultats obtenus on va entamer une multitude d'axes de recherche dans les quels on va aborder :

1. Remplacement de cuivre par le nickel dans La_2CuO_4 et faire une étude nouvelle des propriétés physiques de La_2NiO_4 obtenu.
2. Application photo catalytique de la réduction des ions : Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} .
3. Synthèse du $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ et La_2CuO_4 par méthode citrate et sol gel et leurs application dans le domaine environnemental.
4. Améliorer des performances des catalyseurs pour un type donné de polluant tels que les colorants ou les phénols.
5. Application de la jonction $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$, dans la production d'hydrogène.
6. Élaboration des semi-conducteurs en couches minces.
7. Projet à entreprendre à proximité d'un site industriel.

Annexe

1- L'INDEXATION DES DIAGRAMMES DE POUDRE

1-1 Les Principes des méthodes utilisées

L'indexation consiste à retrouver le réseau réciproque à partir de la position des pics, donc à partir de la liste de d^*_{hkl} . Les paramètres de maille sont calculés à partir du spectre de diffraction X (DRX) (Fig. III-1) du spinelle CuCr_2O_4 qui cristallise dans une symétrie quadratique par la résolution de l'équation distance inter-réticulaire [1]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (1)$$

Où h , k , et l sont les indices de Miller. Les paramètres de maille calculés sont: $a = 6,0247 \text{ \AA}$ et $c = 7,4619 \text{ \AA}$ qui sont confort avec la fiche ASTM suivante :

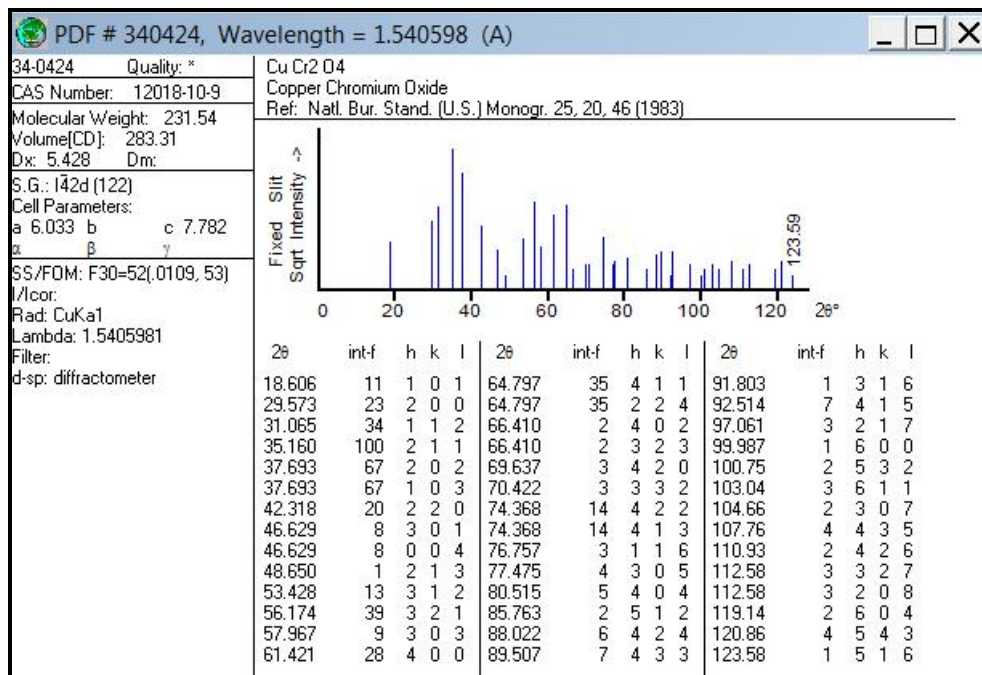


Fig. 1. Fiche ASTM du spinelle CuCr_2O_4 .

Dans le cas d'une structure hexagonale de ZnO la distance inter-réticulaire est reliée aux paramètres de maille et aux indices de Miller par l'expression suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} a^2 (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2)$$

De cette formule, on peut déterminer le paramètre C en prenant les plans pour lesquels $h=k=0, l=2$, et le paramètre a en prenant les plans pour lesquels $h=1, k=l=0$.

L'oxyde ZnO présente une bonne cristallinité (Fig. III-1, Insert) où tous les pics sont indexés dans structure hexagonale wurtzite dans la fiche ASTM Suivante.

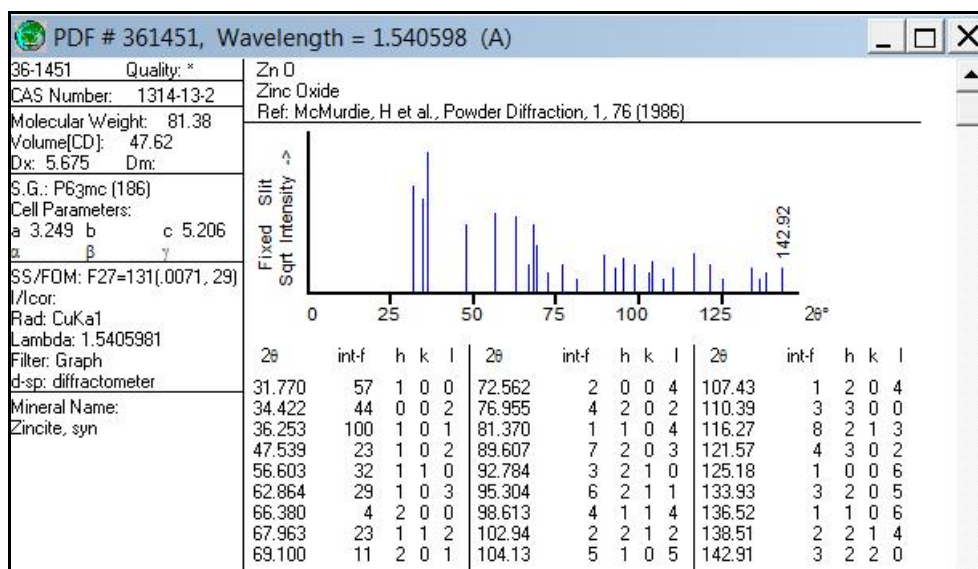


Fig. 2. Fiche ASTM du spinelle ZnO.

Les pics du La_2CuO_4 sont indexés dans une symétrie orthorhombique (Groupe spatiale : Fmmm), la résolution de l'équation distance interarticulaire:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3)$$

Donne Les paramètres de maille $a = 5,3339 \text{ \AA}$ et $b = 5,4049 \text{ \AA}$ et $c = 1,31109 \text{ \AA}$. L'oxyde cristallise dans la structure K_2NiF_4 . La comparaison avec les données des fichiers

ASTM ci-dessous montre que la poudre obtenue n'est autre que La_2CuO_4 pur avec une structure hexagonale.

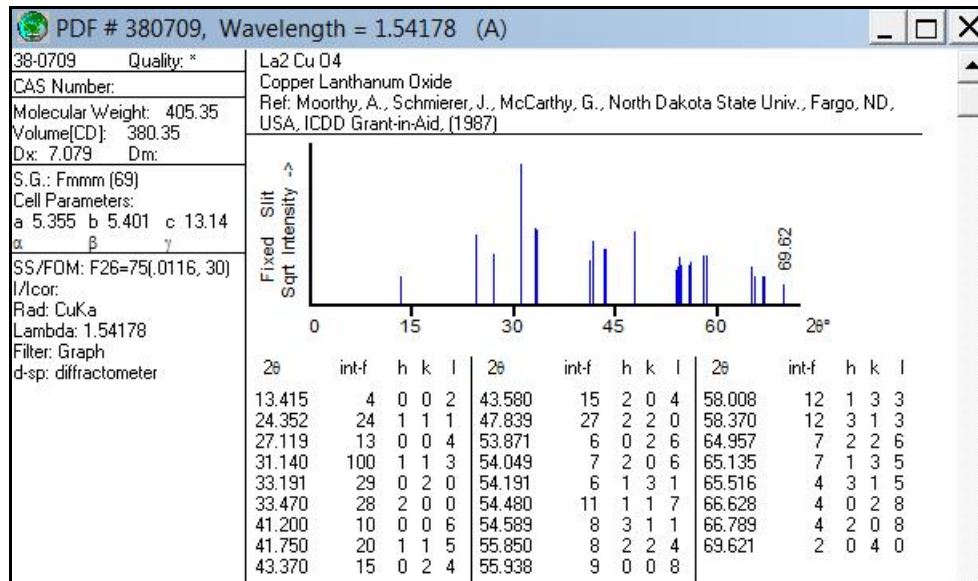


Fig. 3. Fiche ASTM du spinelle La_2CuO_4 .

2- PREDICTION DU POTENTIEL DE LA BANDE PLAT A PARTIR DE L'ELECTRONEGATIVITE (X)

Le potentiel de la bande plate (E_{bp}) est essentiel pour la photo catalyse. Il est donné par rapport à l'électrode au calomel saturé à partir de la relation suivante [2]:

$$E_A = 4,75 + E_{bp} + E_a + 0,059 \times \Delta pH \quad (4)$$

Où E_a est l'énergie d'activation c.à.d. la différence entre le niveau de Fermi et la BC (pour un Sc de type n) ou la bande BV (pour un Sc de type p), E_A est l'électroaffinité, ΔpH est la chute de potentiel a travers la double couche électrochimique due à l'adsorption spécifique des ions H^+ et OH^- , avec :

$$\Delta pH = \text{pH}_{\text{solution}^-} - \text{pzzp} \quad (5)$$

Et pzzp est le pH correspondant à une charge adsorbée nulle sur la surface de la poudre.

2.1 Calcul de la position des bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur par la méthode de Mulliken

Les potentiels de la bande de conduction (E_{BC}) et de valence (E_{BV}) des photocatalyseurs au point de charge nulle peuvent être calculés à partir de la largeur de bande interdite et de l'électronégativité de Mulliken des semi-conducteurs selon les formules suivantes:

$$E_{BV} = \chi - E_e + \frac{E_g}{2} \quad (6)$$

$$E_{BC} = \chi - E_e - \frac{E_g}{2} \quad (7)$$

Où χ représente la moyenne géométrique des électronégativités de Mulliken des différents atomes composant le photocatalyseur, E_e l'énergie des électrons libres ($E_e = 4,5$ eV sur l'échelle d'hydrogène) et E_g la largeur de bande interdite du photocatalyseur.

L'électroaffinité des semi-conducteurs peut être déterminée à partir de la relation:

$$E_A = \chi_{sc} - \frac{1}{2} E_g \quad (8)$$

D'après Mulliken l'électronégativité d'un atome neutre est défini comme la moyenne arithmétique de : (A_e) et de l'énergie d'ionisation (E_i) de l'atome : ([3, 4])

$$\chi = \frac{A_e + E_i}{2} \quad (9)$$

Le détail des calculs des différents photo-catalyseurs est exposé ci-dessous.

χ Pour chaque semi-conducteur est donné par la relation:

$$\chi_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} = (\chi_{\text{Cu}}^1 \chi_{\text{Cr}}^2 \chi_{\text{O}}^4)^{\frac{1}{7}} \quad (10)$$

$$\chi_{\text{CuLa}_2\text{O}_4} = (\chi_{\text{Cu}}^1 \chi_{\text{La}}^2 \chi_{\text{O}}^4)^{\frac{1}{7}} \quad (11)$$

$$\chi_{\text{ZnO}} = (\chi_{\text{Zn}}^1 \chi_{\text{O}}^1)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$$\chi_{\text{SnO}_2} = (\chi_{\text{Sn}}^1 \chi_{\text{O}}^2)^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

A partir de la relation (1) :

$$E_{bp} = E_A - (4,75 + \Delta f_c + 0,059 \times \Delta \text{pH}) \quad (14)$$

Dans le tableau ci-dessous sont regroupés tous les paramètres physiques :

Tableau 1. Paramètres physiques des oxydes synthétisés.

Oxyde	χ	E_g	E_A	$\text{pH}_{\text{solution}}$	pzzp	ΔpH	E_{bp}
CuCr_2O_4	5,33	1,40	4,63	3,5	6,69	-3,19	-0,18
La_2CuO_4	5,66	1,27	5,02	4,0	6,42	-0,42	-0,20

Les valeurs de CuCr_2O_4 , La_2CuO_4 , obtenues par calcul théorique respectivement -0,18, - 0,20 V sont proches de celles déduites des courbes Mott-Schottky -0,34, -0,46 V.

3- SOURCES DE LUMIERE

3-1 La lampe visible

C'est une lampe de marque Osram d'une puissance de 200 W qui est utilisée pour la photo-réduction du chrome. Elle émet dans le domaine du visible (Fig. 1.). Le spectre a été obtenu par la mesure du photo courant mesuré à différentes longueurs d'ondes dans une cellule photo électrochimique : pt/KOH 0,1M/Bi₂S₃. L'électrode de Bi₂S₃ a été sélectionnée à cause de sa couleur noire. En effet le gap de Bi₂S₃ permet d'absorber jusqu'à 1100 nm.

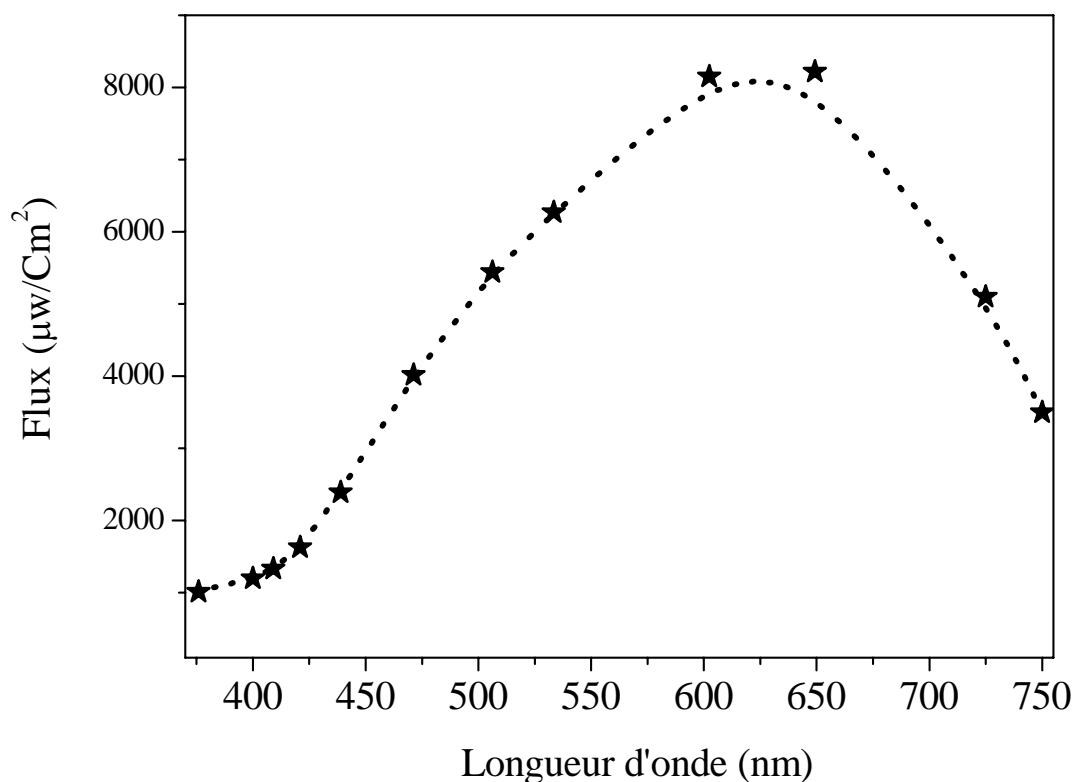


Fig. 4. Spectre d'émission de la lampe Osram 200 W.

4- CALCUL DU RENDEMENT QUANTIQUE

La différence entre concentration initiale (C_0) et la concentration à l'instant t (C_t) correspond à la concentration de $[\text{HCrO}_4^-]$ photo-réduite.

Luxmètre commercial mesure le flux moyen, qui donne une puissance moyenne de 1000 W m^{-2} , cette dernière fluctue à $\pm 30 \text{ W m}^{-2}$. Le spectre solaire contient $\sim 5\%$ de radiation UV, soit une valeur moyenne de $\sim 50 \text{ W}$ qui correspond à l'énergie de n photons ($80 \times 10^{19} \text{ eV}$).

En prenant en considération un point où $E_g = 1,40 \text{ eV}$ et $1,27$ (gap de CuCr_2O_4 et La_2CuO_4) qui correspond à $\lambda_{\text{seuil}} (= 1240/E_g)$.

La surface du spectre solaire (Fig. 5) par rapport à ce point fait une droite, de telle manière d'obtenir deux surfaces égales, l'estimation de ces surfaces nous permet d'aboutir à un flux moyen correspondant à la longueur d'onde d'un photon au niveau de la mer $\lambda = 380 \text{ nm}$, ce qui nous permet de calculer l'énergie d'un photon:

$$E_{h\nu} = \frac{1240(\text{eV})}{380} = 3,26 \text{ eV} \quad (14)$$

En divisant l'énergie de n photons par la valeur moyenne du photon (hc/λ_{moy}), on obtient le nombre de photons effectifs:

$$\frac{\text{energie de } n \text{ photons}}{\text{energie de 1 photon}} = 9,58 \times 10^{19} \text{ photons/s} \quad (15)$$

Le rendement quantique (16) peut alors se calculer aisément:

$$\eta = \frac{3 \times \text{nombre de HCrO}_4^- \text{ réduit}}{\text{nombre de photons}} \quad (16)$$

Le nombre 3 intervient car la réaction ($\text{HCrO}_4^- + 7 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 11 \text{H}_2\text{O}$) nécessite 3 électrons.

La relation (3) nous permet d'obtenir un rendement quantique de photo réduction du Cr(VI) pour les deux systèmes CuCr_2O_4 et La_2CuO_4 de 0,15% et 0,17%.

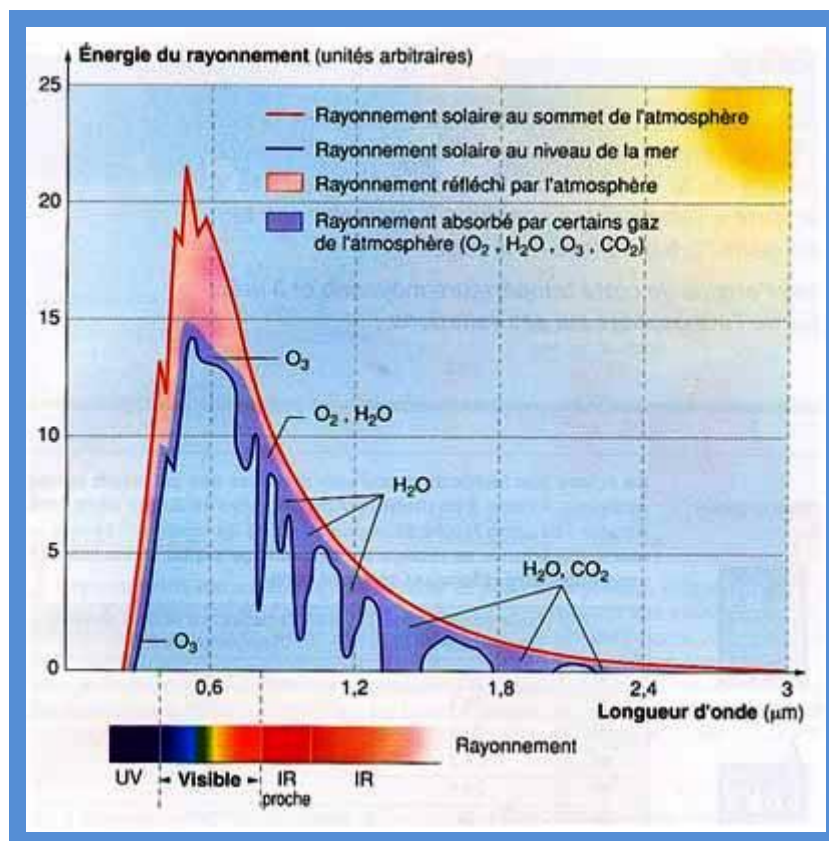


Fig. 5. Spectre solaire à différentes altitudes.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molcataPhotocatalytic reduction of Cr(VI) on the new hetero-system $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ H. Lahmar^a, M. Kebir^b, N. Nasrallah^b, M. Trari^{a,*}^a Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, Faculty of Chemistry USTHB, BP 32, Algiers, Algeria^b Laboratory of Engineering Reaction, Faculty of Mechanic and Engineering Processes USTHB, BP 32, Algiers, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 May 2011

Received in revised form 29 October 2011

Accepted 31 October 2011

Available online 12 November 2011

Keywords:

Chromate

Photoreduction

Spinel CuCr_2O_4

ZnO

Hydrogen

Solar

ABSTRACT

Self photodriven chromate reduction and oxalic acid oxidation are concomitantly achieved over the new hetero-system $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. The absorption of light promotes electrons in the sensitizer conduction band ($\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-CB}$) with a potential ($-0.95 V_{\text{SCE}}$), too negative to be involved in an electron exchange with HCrO_4^- species. The improved activity is due to the electron injection from activated CuCr_2O_4 into ZnO-CB ($-0.58 V_{\text{SCE}}$). The nitrate route is suitable to prepare active ZnO on which the chromate reduction occurs. A reduction of more than 60% of HCrO_4^- is achieved in air equilibrated solution under optimal conditions (pH~3.5, 1 mg catalyst mL^{-1} , 25 °C). The experimental data are fitted adequately with the modified Langmuir–Hinshelwood model. The reduction follows a pseudo first order kinetic with a half life of 53 min for a concentration of 10^{-4} M. The oxidation of Cr^{3+} by photo holes and the competitive water reduction are thought to be the main reasons of the regression in the photoactivity. The hetero-system favours hydrogen formation, with a rate evolution of $15 \mu\text{mol h}^{-1} \text{mg}^{-1}$.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Thanks to the depletion of fossil energies reserves, a great interest in the renewable energetic sources exists really [1,2]. Over the last decades, increasing concern with alternate solar power has been focused on ecological objectives and mainly on water pollution issues [3]. So, the photoelectrochemistry has extended its field to the elaboration of optically active materials concerning the environmental protection [4]. It is now well established that hexavalent chromium is a carcinogenic product which is accumulated in living organisms. Large amounts are discharged in water by many industries like leather tanning, manufacturing, processes, electroplating and textiles. Cr(VI) exists at concentrations ranging from 50 ppm to 200 ppm and as the water quality becomes more difficult to get exacting, there has been renewed interest in the techniques for its removal. Cr(VI) is not biodegradable and must be eliminated at the source [5]; its concentration must be less than 5 ppm as required by environmental standards in water pollution. The conventional processes including ion exchange, activated carbon, reverse osmosis and membranes are either expensive or difficult to use [6]. Each technique has its own shortcomings and often does not comply with the threshold set up by the World Health Organization. In

addition, some of them are inefficient at low concentrations and can be used as post treatment in photocatalysis.

The photo electrochemical (PEC) conversion works under mild operating conditions and is particularly attractive when the solar constant averages 1.3 kW m^{-2} (Algeria). It has proven its usefulness in the reduction of Cr(VI) into trivalent state which can be safely recovered by precipitation and/or chelated on various substrates [7]. In this regard, many semiconductor (SC) oxides have been used to convert a variety of inorganic pollutants into less harmful forms [8]. Unfortunately, the energy required to excite electrons from the valence band (VB) to the conduction band (CB) is greater than 3 eV and the corresponding wavelengths lie in the UV region of the solar spectrum which accounts only 4%. To these losses must be added those due to low absorption which are more pronounced for indirect transitions. On the other hand, the major handicap with non oxide SC is their susceptibility to photocorrosion. The optical gap (E_g) and the flat band potential (V_{fb}) are two crucial parameters which govern the quantum efficiency of PEC devices. Up to now, little attention has been paid to the spinels family CuM_2O_4 despite their chemical stability and optical gap close to the ideal value required in terrestrial applications [9], M being a 3d metal. The reduction of the gap occurs at the expense of change of VB due to the more energetic t_{2g} orbital which decreases the E_g value to approximately 1.6 eV [10]. More recently, CuM_2O_4 are found to be active sensitizers in the water reduction [11] where the over-voltage may be overcome owing to the cationic character of the electronic bands and this is not the case of most oxides. The potential of CB can be properly matched with respect to redox levels in order to allow a fast electron exchange otherwise the kinetic

* Corresponding author at: Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, Faculty of Chemistry USTHB, BP 32, Algiers, Algeria.
Tel.: +213 21 24 79 50; fax: +213 21 24 80 08.

E-mail address: solarchemistry@gmail.com (M. Trari).

HCrO₄⁻ Reduction on the Novel Heterosystem La₂CuO₄/SnO₂ Under Solar Light

H. Lahmar, G. Rekhila, M. Trari, and Y. Bessekhouad

Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, Faculty of Chemistry (USTHB), 16111 Algiers, Algeria; solarchemistry@gmail.com (M. Trari for correspondence)

Published online 00 Month 2014 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI 10.1002/ep.12058

The chromate reduction is successfully achieved over the new heterosystem La₂CuO₄/SnO₂ under solar light. La₂CuO₄ is a narrow band gap semiconductor with a direct optical transition of 1.27 eV. Its photoelectrochemical characterization is undertaken to predict the electrons injection in SnO₂, the latter acts as electrons bridge to adsorbed HCrO₄⁻. The Mott-Schottky plot of La₂CuO₄ is characteristic of p-type conductivity with a flat band potential of -0.46 V_{SCE}. Hence, the conduction band (-1.62 V_{SCE}) is cathodic enough to reduce HCrO₄⁻ into Cr³⁺. The chrono-potentiometry shows that the adsorption is reached after ~ 40 min. and averages 15% for an initial concentration of 30 mg/L at pH = 4. The photoactivity is strongly enhanced in presence of oxalic acid as holes scavenger, which hinders the recombination of electron/holes pairs. A complete reduction (30 mg/L) occurs in less than 2 h under solar irradiation. The kinetic of the chromate reduction is well described by the Langmuir-Hinsbelwood model with an apparent rate constant of 0.23 min⁻¹. The saturation beyond 75 min is due to the competitive water reduction which inhibits considerably the chromate reduction. The reutilization of the heterosystem shows a negligible deactivation effect and the heterosystem could be promising for the water depollution. © 2014 American Institute of Chemical Engineers Environ Prog, 00: 000–000, 2014

Keywords: heterosystem La₂CuO₄/SnO₂, chromate reduction, solar light, Langmuir-Hinsbelwood model

INTRODUCTION

In view of the growing costs for the water treatment, the exploitation of the solar energy was highly encouraged over the last decade [1,2]. Heavy metals are discharged in the aquatic medium through industrial effluents and are responsible of the large scale pollution, visible in the Mediterranean Sea [3]. Among the metals, the chromate is reported to be highly toxic and accumulates in living organisms through the food chain because of its high mobility [4,5]. Nowadays, the water quality becomes more exacting and the authorized maximum threshold of chromium in water is drastically limited at 0.5 mg/L. Chromium is used in many industries like electroplating, leather tanning, steel, and batteries [6] and the effluents must be treated before their discharge in the aquatic environment. Therefore, it is urgent to search simple techniques for the chromium removal that could comply with the standards of the water pollution [7,8]. In this respect, the photocatalysis is an inexpensive alternative,

which does not require any special set up and works under soft conditions, close to those of the natural medium [9]. In addition, the sun is an inexhaustible and clean energetic source with an annual insulation of more than 3000 h and a solar constant of ~ 1.2 kW m⁻² (South Algeria). However, most stable semiconductor oxides used in the photocatalytic conversion like TiO₂, ZnO, or SnO₂ are unsuitable because of their large forbidden bands (E_g). This is due to the crystalline structure, which imposes to the valence band (VB) to have an anionic character deriving from O²⁻: 2p orbital while the conduction band (CB) derives mainly from metal parentage. Hence, the electronic bands are improperly positioned and do not span the redox levels in solution. In this respect, La₂CuO₄ begin to attract attention as photocatalyst due to its ability to absorb over the whole visible region [10]. The oxide has been actively investigated in the eighties owing to its superconductivity with a critical temperature of 40 K but the photoelectrochemical (PEC) properties have not been performed before now. Our group has been working on the photocatalytic degradation of inorganic pollutants and La₂CuO₄ is chosen because of its chemical stability and non-toxicity [11]. Moreover, the flat band potential (V_{fb}) is shifted toward anodic direction because of the electro negativity of lanthanum (1.65 eV in the Pauling scale), an attractive property for p-type specimen. However, its major inconvenience is the low mobility of the charge carriers which move in narrow Cu: 3d bands (width = 2 eV). One strategy to overcome this drawback is to reduce the crystallite size below the diffusion length and the nitrate route seems appropriate. However, the photoelectrons in La₂CuO₄-CB have a potential (~-1.5 V_{SCE}), too negative to be involved in a direct electrons exchange with HCrO₄⁻ leading to a weak activity. Some attempts have been made to improve the photoactivity and one of them consists of using heterosystems where the electron transfer to adsorbed ions is mediated via wide band gap semiconductors. Currently, SnO₂ is of little practical use for the solar conversion [12,13]. Nevertheless, we have taken advantage of the pH sensitivity of its CB, which can be adequately positioned with respect to HCrO₄⁻ level; this is done in the hope of having an optimal band bending at the solid interface at a given pH and constitutes the originality of the work.

This article is devoted to the reduction of chromate on the heterosystem La₂CuO₄/SnO₂ under sunlight, an issue of both environmental protection and energy conversion. HCrO₄⁻ predominates at moderate pHs; its potential falls within the gap region of SnO₂ and can be spontaneously reduced into Cr³⁺. The thermodynamic conditions favor the

© 2014 American Institute of Chemical Engineers

Références Bibliographiques

- [1]. Louer, D., & Louer, M. (1972). Méthode d'essais et erreurs pour l'indexation automatique des diagrammes de poudre. *Journal of Applied Crystallography*, 5(4), 271-275.
- [2]. Legma, J. B., Allais, G., Vacquier, G., Traore, H., & Casalot, A. (1992). Détermination du potentiel de bande plate et du nombre de porteurs dans les diséléniures MoSe₂ et WSe₂. *physica status solidi (a)*, 132(2), 433-444.
- [3]. Mercier, J. P., Zambelli, G., & Kurz, W. (1999). *Introduction à la science des matériaux* (Vol. 1). PPUR presses polytechniques.
- [4]. Platzman, R. L. (1960). Probabilité d'ionisation par transfert d'énergie d'atomes excités à des molécules. *Journal de Physique et le Radium*, 21(12), 853-858.