

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE MOHAMMED SEDDIK BEN YAHIA JIJEL**  
**DEPARTEMENT DE CHIMIE**



**MEMOIRE**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de master**

**Spécialité : chimie**

**Option: Chimie des matériaux**

**Par : Mohammed. Litim**

**Oussama. Bekioua**

*Thème :*

**Traitement des eaux par action combinée de  
la photo-catalyse solaire en présence des  
catalyseurs semi-conducteurs**

Soutenu publiquement le 14 Juillet 2021, devant le jury composé de

<b>Présidente :</b>	<b>S. Kouras</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. de Jijel</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>K. Telmani</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Univ. de Jijel</b>
<b>Co-rapporteur :</b>	<b>H. Lahmar</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. de Jijel</b>
<b>Examinatrice :</b>	<b>A. Meriam</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Univ. de Jijel</b>

**2020/2021**

# Remerciements

*Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer nos profondes gratitude, avant tout à Dieu le tout puissant qui nous donné le courage pour mener à terme ce modeste travail.*

*Nous remercions sincèrement notre encadreur Mr : **K. Telmani** pour son soutien, son encouragement et sa confiance pour son acceptation démener ce travail et en nous apportant ses conseils afin de mieux maîtriser le sujet.*

*Nous ne saurons finir sans remercier tous les membres des jurys Dr.Kouras Soufia, MCA à l'université de Jijel d'avoir de présider ce jury de ce mémoire.*

*Mme.*

*Assila meriam, MAA à l'université de Jijel d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Vous pouvez trouver ici une expression de notre respectueuse gratitude. en plus d'exprimer nos remerciements au **Dr Lahmar Hicham** .*

*Enfin, un grand merci à nos parents, à tous nos professeures du département de chimie.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*À Mon père Mebarek*

*À Ma chère mère KERRA*

*À mes chers mes soeurs*

*À mes chers frères*

*À Ma femme et mon enfant Yaakoub*

*À tous mes amies et ma famille*

*Mohamed*

# Dédicace

*Je dédie ce travail à :*

*Au meilleur des pères : Abd essalam*

*A ma très chère maman : Fadila*

*Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté*

*a qui je dois tout*

*A ma sœur Somia et Salma et Salsabil*

*A qui je souhaite un avenir radieux plein de réussite*

*A tous mes amies et mes collègues de master II chimie des Matériaux 2021*

***Oussama***

---

---

# *Sommaire*

---

---

# Sommaire

INTRODUCTION .....	1
--------------------	---

## *Chapitre I* *ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

I-1- Les matériaux lourds .....	3
I-1-1 Introduction .....	3
I-1-2. Généralités sur les métaux lourds .....	3
I-1-3 Sources d'émissions des métaux lourds. Recommandations de L'OMS.....	5
I-1-4. Choix de la technique de traitement .....	7
I-1-5. Choix du matériau .....	8
I-1-6. PROCEDES D'ELIMINATION DES METAUX DANS L'ENVIRONNEMENT .....	10
I-1-6-1. Elimination.....	10
I-2- Les semi-conducteur .....	11
I-2-1. Introduction .....	11
I-2-2. Bandes d'énergies .....	11
I-2-3. Mécanisme de conduction.....	12
I-2-4. Génération et recombinaison de paire électron-trou .....	12
I-2-5. Semi-conducteur intrinsèque .....	13
I-2.6 Semi-conducteur extrinsèque .....	13
I-2.7 Méthode optique de mesure du gap $E_g$ .....	14
I-2-8 Notion de photo électrochimie.....	14
I-2-9 Interface semi-conducteur – électrolyte.....	15
I-2-10 La photo catalyse.....	18

## *Chapitre II:* *PARTIE EXPERIMENTALE*

II-1 PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	20
II-1.1 les réactifs chimiques utilisés.....	20
II-1.2 Méthode de Synthèse de $CuFeO_2$ par voie humide .....	20
II -2 Techniques de caractérisations utilisées .....	21
II-2 .1 Analyses radiocristallographiques .....	21
II-3 .2 Analyse thermique .....	21

II-2 .3 Détermination de la bande interdite $E_g$ .....	21
II-2.4 Détermination de la stabilité chimique .....	22
II-2.6 Caractérisation électrochimique et photo électrochimique .....	22
II-3 Photoactivité.....	24
II-3.1 Adsorption des ions métalliques .....	24
II-3.2 Photo réduction des métaux. ....	25

*CHAPITRE III:  
RESULTAT ET DISCUSSIONS*

III.1 Analyse thermique (ATG/DSC) .....	27
III-2 Analyse par diffraction des rayons X .....	27
III-3 Analyse par infrarouge pour $CuFeO_2$ .....	28
III-4 Détermination des propriétés optiques de $CuFeO_2$ .....	30
III.5. APPLICATION : .....	31
III.5.1. La photo réduction des métaux sur $CuFeO_2$ .....	31
III-5.2. L'adsorption des ions métalliques .....	31
III.5.3. Photo réduction des ions $M^{2+}$ . ....	32
CONCLUSION .....	34
Reference Bibliographique.....	35

---

---

# ***INTRODUCTION***

---

---

La pollution des eaux représente l'un des aspects les plus inquiétants de la dégradation de l'environnement. Parmi les substances les plus toxiques, on peut citer les métaux lourds tels que le mercure, le plomb et le cadmium le chrome le nickel qui sont utilisés dans diverses activités industrielles. Ces derniers sont rejetés dans les eaux, et les méthodes d'épuration employées à ce jour restent coûteuses et pas toujours efficaces.

La présente étude, constitue une contribution au développement d'un nouveau procédé pour le traitement des eaux polluées, par photo catalyse utilisant la lumière visible. Le principe de ce procédé est l'excitation par la lumière d'un semi-conducteur sous forme de particules solides en contact avec l'eau à traiter. Le choix de ce procédé, basé sur une méthode photo électrochimique, est imposé par les aspects économique et écologique. Des semi conducteurs (type delafossite) bon marché qui absorbent une quantité importante du spectre solaire sont synthétisés au laboratoire ; il reste à développer ce procédé qui associerai l'énergie solaire au catalyseur pour réduire les ions métalliques toxiques présents dans l'eau.

Ce travail consiste en la synthèse et l'étude de différentes propriétés physico-chimiques d'un semi-conducteur de type delafossite «  $\text{CuFeO}_2$  », ainsi que de son application à la dépollution d'une eau contaminée par des métaux lourds.  $\text{CuFeO}_2$  a été préparé par voie humide dans le but d'avoir une grande surface spécifique. Plusieurs recuits ont été effectués pour l'obtention d'une phase unique. Différentes techniques de caractérisations physico-chimiques ont été utilisées afin de déterminer les propriétés, optique et photo électrochimique.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été associée à la DSC afin de vérifier la formation de la phase  $\text{CuFeO}_2$  à une température inférieure à  $850^\circ\text{C}$ . D'autre part, une analyse spectrophotométrique en mode de réflectance diffuse a été utilisée afin de déterminer la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ). La variation de la conductivité en fonction de la température a montré un comportement typique d'un semiconducteur pour lequel l'application de la loi d'Arrhenius a permis de déterminer l'énergie d'activation intrinsèque du matériau.

L'étude photo électrochimique d'une électrode à base de  $\text{CuFeO}_2$  a permis non seulement de confirmer le caractère type p du matériau mais aussi de déterminer le potentiel de la bande plate  $V_{\text{bp}}$  de 0.16 eV. L'ensemble de ces caractéristiques nous a permis de proposer un diagramme énergétique de structure de bandes. Une étude approfondie des propriétés photo catalytiques de  $\text{CuFeO}_2$  a été entreprise pour la réduction des ions métalliques. Des tests de photo activité en milieu contaminé par des ions métalliques, en l'occurrence :  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  ont été réalisés.

---

---

***CHAPITRE I :***

***ETUDES***

***BIBLIOGRAPHIQUES***

---

---

## I-1- Les matériaux lourds

### I-1-1 Introduction

L'Homme, est responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux toxiques dans l'environnement. A titre d'exemples, en Algérie, soixante potiches contenant 35 kg de mercure chacune ont été abandonnées au fond de la mer (port d'Alger). Par ailleurs, des résultats d'analyse chimique de la poussière rejetée par le complexe sidérurgique d'El-Hadjar de Annaba mettent en évidence la présence de 7 métaux à savoir Fe, Mn, Zn Pb, Cr, Cu, Ni [1]. Les ions métalliques, particulièrement ceux de transition, possèdent une toxicité au-delà d'un certain seuil de concentration. Il faut non seulement réduire mais aussi traiter ces rejets.

### I-1-2. Généralités sur les métaux lourds

Les métaux lourds sont des métaux ayant des densités supérieures à  $5 \text{ g/cm}^3$ . Ils peuvent se trouver dans l'eau, dans l'air et dans le sol. Aux faibles concentrations, certains métaux sont essentiels pour le métabolisme cellulaire des organismes vivants tel le vanadium ( $5,96 \text{ g/cm}^3$ ), le zinc ( $7,14 \text{ g/cm}^3$ ), le chrome ( $7,2 \text{ g/cm}^3$ ), le fer ( $7,86 \text{ g/cm}^3$ ), le cobalt ( $8,9 \text{ g/cm}^3$ ) et le cuivre ( $8,92 \text{ g/cm}^3$ ) [2].

Ces éléments à l'état de traces sont appelés oligo-éléments, ils participent à l'activité biologique normale et leur absence dans l'organisme humain provoque les

Conséquences résumées dans le tableau I.1 suivant :

**Tab.I-1.** Conséquences de l'absence de certains métaux dans l'organisme humain.

élément	Constituant de..	conséquence
Cr	Facteur de tolérance du glucose	diabète
Co	Vitamine B12	anémie
Fe	Hémoglobine	Diminution de la distribution de $O_2$
Cu	Tyrosirase	Suppression de la formation de pigments

En revanche, leur présence en excès dans l'organisme humain peut avoir de graves conséquences. Aussi, un équilibre doit être trouvé entre un excès et un défaut de ces métaux lourds. Le tableau I.2 donne l'absorption moyenne quotidienne de quelques métaux lourds par l'homme ainsi que le temps de demi-vie biologique [1].

Le terme métal lourd n'a pas de définition scientifique. On considère généralement que ce sont des éléments métalliques dont la masse volumique est supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>. Les métaux pour lesquels des mesures de contrôle et de réduction des émissions dans l'ensemble des compartiments air, eau, sols ont été mises en place aux niveaux international, européen et national, regroupent un ensemble de composés métalliques reconnus pour leurs effets toxiques [3]. La Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance (Convention LRTAP) a été la première Convention à suivre les métaux dans l'environnement et à mettre en place un Protocole international visant à réduire les émissions de trois métaux lourds (cadmium (Cd), mercure (Hg), plomb (Pb)). Le rapportage des émissions dans l'atmosphère par les Parties est obligatoire pour ces trois métaux, et le rapportage de nombreux autres métaux est encouragé. La France rapporte l'ensemble des métaux demandés par la Convention LRTAP soit : arsenic (As), cadmium (Cd), chrome (Cr), cuivre (Cu), manganèse (Mg), mercure (Hg), nickel (Ni), plomb (Pb), sélénium (Se), zinc (Zn) [4].

#### **a) Sources**

Ces métaux sont présents à l'état de trace de façon naturelle dans les sols, selon leurs caractéristiques géologiques (concentration pédo-géochimique naturelle). Des processus de retombées naturelles d'origine volcanique par exemple, influencent aussi les concentrations. Les activités humaines (qu'elles soient domestiques, industrielles ou agricoles) influencent par ailleurs les concentrations par dépôts des poussières sur les sols et les eaux. L'érosion des sols contribue à remettre en suspension des métaux sous-forme particulaire ou gazeuse [5].

D'autres métaux lourds qui n'interviennent pas dans l'activité biologique cellulaire comme le mercure ( $13,59 \text{ g/cm}^3$ ), le plomb ( $11,34 \text{ g/cm}^3$ ) et le cadmium ( $8,65 \text{ g/cm}^3$ ) mais qui sont toxiques même à l'état de traces [6] sont portés dans le même tableau I.2.

**Tab.I-2** : Absorption moyenne de quelques métaux lourds par l'homme.

métal	Absorption (mg)	Temps de demi-vie biologique
Hg	0,003	1année (a) dans le cerveau
Cd	0,03	>10 a dans le foie et les reins
Cr	0,25	1,7 a
Mo	0,3	5 jour (j)
Pb	0,35	15...30 j dans le sang ; 2a dans les os
Co	0,4	9,5 j
Cu	1,3	80 j
Mn	4,4	17 j
Zn	14500	2,6 a
Fe	15000	2,3 a

### I-1-3 Sources d'émissions des métaux lourds. Recommandations de L'OMS

Le mercure est le seul métal liquide à la température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ), de ce fait, il est utilisé dans l'industrie sous de multiples formes. Il est utilisé sous la forme métallique comme cathode dans l'électrolyse de NaCl et dans les soins dentaires. Il est également utilisé sous la forme de composé organique dans les fongicides pour la protection des semences et dans les peintures à propriétés algicides dans la protection des bateaux [7]. Il est utilisé sous la forme de composés inorganiques (chlorures ou oxydes) comme catalyseur.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) limite l'absorption journalière en mercure à une quantité inférieure à  $0,3\mu\text{g/j}$  (Hg) dans l'air,  $0,1\mu\text{g/j}$  ( $\text{Hg}^{2+}$ ) dans l'eau et

3,0  $\mu\text{g}/\text{j}$  ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) dans les aliments [1].

Le plomb a beaucoup d'applications en raison de son point de fusion bas. Il est malléable et peut être travaillé avec des techniques simples et peu coûteuses [8-10]. La principale utilisation du plomb à l'échelle mondiale reste la production des batteries. Néanmoins, on le trouve également dans les gaines de câbles, dans l'étain de soudure, comme additif de l'essence  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , produit antidétonant) et comme peinture de base dans la protection contre la corrosion.

La principale source d'émission du plomb (90%) présent dans l'atmosphère provient des gaz d'échappement des véhicules automobile. Le plomb parvient du sol et des plantes dans les eaux via les pluies d'où la contamination de la chaîne alimentaire des animaux et des hommes.

L'OMS limite l'absorption d'une quantité journalière en plomb inférieure à 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (par rapport au poids corporel).

Le cadmium utilisé dans la fabrication des piles, comme pigment dans les peintures et comme stabilisateur de PVC [11], comme absorbeur dans les réacteurs nucléaires. Les engrais et les boues d'épuration en contiennent également. Il parvient dans les eaux à partir de l'air (l'oxyde de cadmium gazeux se forme lors du traitement des minerais contenant du cadmium) [12]. Il parvient également dans les eaux à partir des eaux de ruissellement des décharges d'ordures. Les sels du cadmium (chlorure, sulfate, chromates) sont cancérogènes. Signalons qu'une quantité de 0,1  $\mu\text{g}$  à 0,2  $\mu\text{g}$  de cadmium parvient dans le corps humain par cigarette fumée [13].

L'OMS limite l'absorption d'une quantité journalière en cadmium inférieure à 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (par rapport au poids corporel). Une grande partie des polluants présents dans l'eau malgré l'épuration est reversée dans les cours d'eau. Parmi eux, on trouve surtout les métaux lourds car, contrairement aux polluants organiques les métaux ne peuvent pas être dégradés biologiquement ou chimiquement et ont une durée de vie trop importante comme indiquée dans le tableau I.2. Dans l'environnement, un composé métallique peut seulement être transformé en d'autres composés dans lequel le métal subsistera [14]. Le tableau I.3

suivant donne la teneur moyenne en Hg, Pb et Cd dans les aliments en mg/kg ou en mg/l [15].

**Tab.I-3** : Teneur moyenne en Hg, Pb et Cd dans les aliments en mg/kg ou en mg/l.

aliments	Teneur moyenne en mg/kg ou en mg/l		
	Mercure	Plomb	Cadmium
Eau potable	0.0003	0.001	0.009
Lait	0.009	0.001	0.019
Œufs de poule	0.011	0.024	0.074
Viande de veau	0.003	0.016	0.07
Foie de veau	0.015	0.127	0.278
Poisson de mer	0.128		
Poisson d'eau douce	0.257	0.2	0.124
Céréales	0.001	0.035	0.041
Pomme de terre	0.006	0.05	0.075
Concentré de tomate			2.62

#### I-1-4. Choix de la technique de traitement

Différentes techniques d'épuration des eaux usées sont utilisées pour diminuer la teneur en composés indésirables par des procédés mécaniques, chimiques et biologiques. En effet, les stations d'épuration conventionnelles comprennent trois étapes. L'étape mécanique permet d'enlever les substances solides encombrantes à l'aide de tamis appropriés et d'éliminer les substances organiques par sédimentation [16].

L'étape biologique décompose grâce à des microorganismes les polluants organiques. L'étape chimique permet d'éliminer par exemple les phosphates par floculation puis précipitation. Devant ces techniques de traitement habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon activé, qui d'une part ne sont pas toujours pratiques à mettre en oeuvre et d'autre part sont très onéreuses, de nouveaux procédés de traitement ont été proposés [17]. Ces techniques nouvelles de traitement doivent notamment tenir compte des normes drastiques exigées pour la qualité de l'eau.

Un intérêt croissant est accordé aux méthodes photo électrochimiques où le semi-conducteur (SC), qui représente le matériau incontournable, apparaît actuellement comme un nouveau champ d'investigation [18]. Parmi les SC étudiés les de la fossites  $\text{CuMO}_2$  ont fait l'objet de plusieurs études dans notre laboratoire. Ces matériaux SC sont stables, de faible coût et montrent une grande efficacité photo catalytique dans la production d'hydrogène à partir de l'eau ainsi que dans la dégradation des composés organiques toxiques [19].

### I-1-5. Choix du matériau

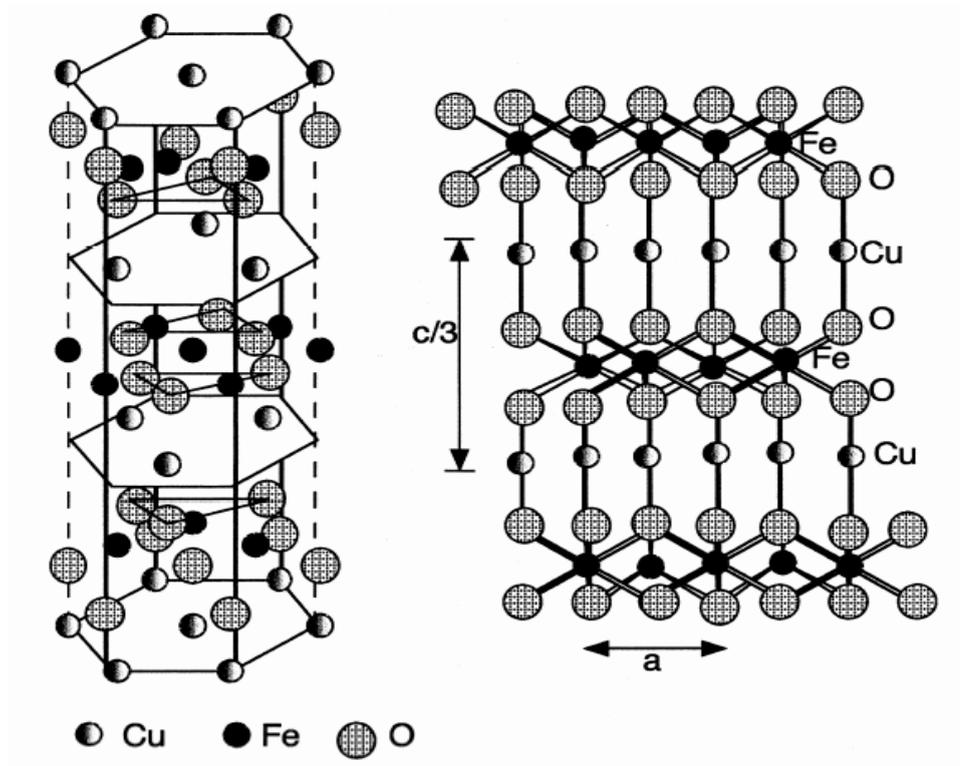
Les delafossites  $\text{CuMO}_2$  sont des oxydes stables avec des positions énergétiques des bandes de conduction élevées (Tableau I-1). Par conséquent, ils ont des propriétés réductrices suffisantes pour la photo conversion des polluants inorganiques. Le tableau suivant donne les valeurs des bandes de conduction de quelques oxydes, on peut constater que les delafossites  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$  ont les valeurs des bandes de conduction plus faibles que celui de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , l'oxyde le plus utilisé dans la photo catalyse :

**Tab.I-4 :** Valeur de la bande de conduction (BC) de quelques oxydes utilisés comme catalyseurs[20].

oxydes	Valeur de BC (eV)
$\text{CuCrO}_2$	-1,41 [7]
$\text{CuFeO}_2$	-1
$\text{TiO}_2$	-0,5 [6]

Certains auteurs, soulignent le rôle crucial joué par l'entité  $\text{CuO}_2^{3-}$  dans le diagramme de bandes d'énergie. Aussi, nous rappelons la structure cristalline de cet oxyde.

$\text{CuFeO}_2$  est formée de doubles couches d'empilement compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Les ions  $\text{Cu}^+$  associés linéairement à deux atomes oxygène de couches consécutives forment des groupements  $\text{CuO}_2^{3-}$  dans des sites linéaires parallèle à l'axe  $c$ . Chaque ion  $\text{Cu}^+$  possède six proches voisins  $\text{Cu}^+$  dans un plan parallèle à celui des doubles couches oxygénées [21 ,23].



**Fig. I-1** : Structure de la fassite  $\text{CuFeO}_2$ .

Les bandes électroniques sont définies par les orbitales  $\text{Cu-}3d$ . Les niveaux  $t_{2g}$  de  $\text{Cu}^+$  non liants les plus bas forment la bande de valence (BV) alors que la bande de conduction (BC) est formée à partir de l'orbitale  $\text{Cu-}3d$  hybridée avec l'orbitale  $\text{Cu-}4s$ . Ce schéma est conforme à celui du diagramme énergétique proposé par Rogers et al. [24].

## **I-1-6. PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES MÉTAUX DANS L'ENVIRONNEMENT**

Les métaux non réduits sont toxiques que l'état normal. En milieu aquatique, on peut les éliminer facilement au cours du traitement de l'eau brute. L'adoucissement 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.

### **I-1-6-1. Élimination**

Plusieurs procédés d'éliminations des métaux ont été reportés dans la littérature :

- a. Procédés membranaires* [25].
- b. Extraction par solvant* [26].
- c. Procédés d'échange d'ions sur résine* [27].
- d. Electrocoagulation* [28].
- e. Précipitation chimique* [29].
- f. Précipitation électrochimique* [30].
- g. Bio-réduction par les bactéries et les champignons* [31].
- h. Bio-sorption et Bio-remédiation* [32].
- i. Adsorption* [33].
- j. Procédés photo-catalytiques* [34].

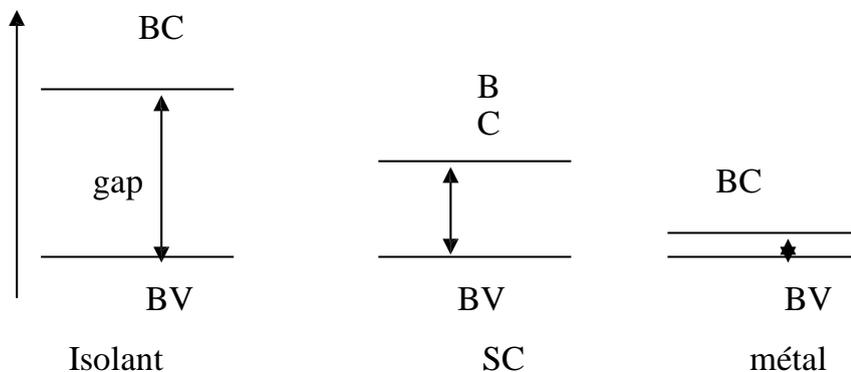
## I-2- Les semi-conducteur

### I-2-1. Introduction

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui conduisent l'électricité à température ambiante, mais moins aisément qu'un métal. La résistivité d'un semi conducteur est intermédiaire entre celle des métaux ( $10^{-6} \Omega.cm$ ) et celle des isolants ( $10^{+6} \Omega.cm$ ) [35]. La caractéristique prédominante dans le SC est que la résistivité diminue quand la température croit contrairement aux métaux [36].

### I-2-2. Bandes d'énergies

Un cristal est constitué d'un ensemble d'atomes répartis dans l'espace de façon régulière. Les électrons de valence qui sont mis en commun peuvent être représentés par un diagramme de bandes énergétiques analogue aux niveaux d'énergies dans les Atomes [37].



**Fig. I-2** : Différents types de matériaux

Dans la bande de valence (BV) l'électron est commun à plusieurs atomes.

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

La bande interdite (BI) est la zone qui sépare les bandes BV et BC, la largeur de cette zone ( $E_g$ ) est appelée communément gap. Elle caractérise les différents types de matériaux.  $E_g$  varie de 0.1eV pour les bons SC à 12 eV pour les isolants.

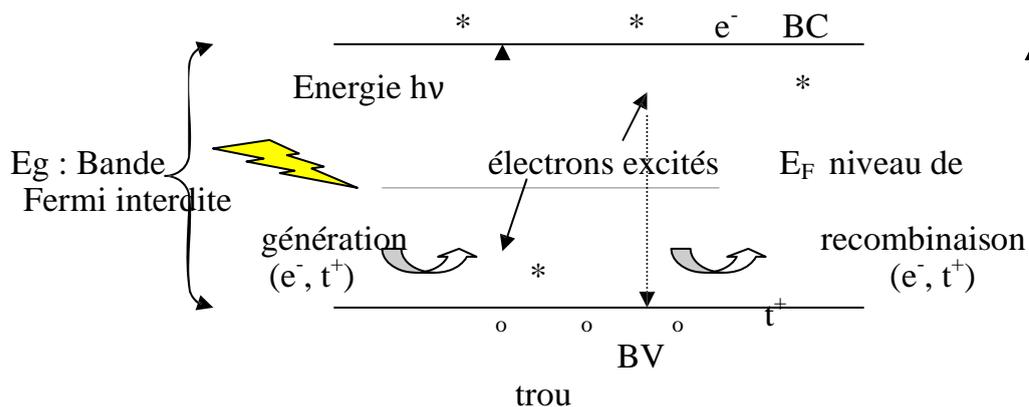
Aux basses températures, les SC purs se conduisent comme des isolants. En revanche, aux hautes températures ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité s'accroît fortement, pouvant même devenir comparable à celle des métaux [38].

### I-2-3. Mécanisme de conduction

Par agitation thermique, l'électron qui assure la liaison covalente va acquérir une énergie supplémentaire positive qui provoque sa rupture. L'électron en quittant l'atome auquel il était lié devient porteur de charge par son déplacement dans le cristal et laisse derrière lui une lacune dans la bande de valence appelée trou. La notion de trou est fictive [39]. Le trou a une charge positive de masse nulle. En réalité, ce n'est qu'un déplacement d'électron en sens inverse. Le cristal devient alors un semi-conducteur en raison de la circulation d'un courant électrique sous une différence de potentiel [40].

### I-2-4. Génération et recombinaison de paire électron-trou

L'énergie minimale requise pour rompre une liaison de covalence et faire grimper un électron de la bande de valence à la bande de conduction correspond à l'énergie  $E_g$ . Cette énergie génère une paire électron – trou ( $e^-$ ,  $t^+$ ).



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

L'électron libre dans le cristal peut à son tour être capturé par un cation en passant de la bande de conduction vers la bande de valence, c'est le phénomène de recombinaison [41]. Le semi-conducteur restitue l'énergie sous forme de chaleur ou émet une lumière (photon) d'énergie égale à :

$$E_g = h\nu = h.c/\lambda.$$

Un photon qui possède une énergie égale ou supérieure à  $E_g$  génère une paire électron-trou ( $e^-$ ,  $t^+$ ). Pour un SC intrinsèque, le niveau de Fermi :  $E_F = E_g / 2$  si le semi-conducteur est pur « semi-conducteur intrinsèque ». La valeur de  $E_F$  correspond à l'énergie limite qui sépare les niveaux occupés des niveaux vides [42].

### I-2-5. Semi-conducteur intrinsèque

Lorsqu'il s'établit un équilibre entre les phénomènes d'ionisation thermique et la recombinaison à température constante. Les concentrations des électrons libres  $n$  et des trous libres  $p$ , données par les expressions suivantes [43] sont égales dans un semi-conducteur intrinsèque :

$$n = N_c \exp\left(\frac{-\Delta E_n}{kT}\right) \quad p = N_v \exp\left(\frac{-\Delta E_p}{kT}\right) \quad n = p = n_i = AT^{3/2} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)$$

T : température absolue en K

k : constante de Boltzman =  $8.6 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

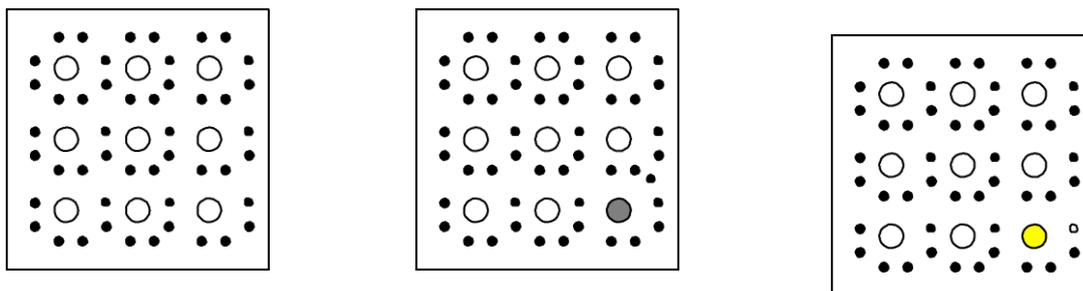
A : constante du matériau

$N_c$  et  $N_v$  sont respectivement les densités effectives des électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence.

$\Delta E_n$ ,  $\Delta E_p$  sont les différences d'énergie liées au niveau de Fermi. Le niveau  $E_F$  est localisé au milieu de la bande interdite  $E_g$ .

### I-2.6 Semi-conducteur extrinsèque

Pour améliorer la conductivité d'un semi-conducteur, on augmente le nombre de porteurs de charges en le dopant avec des atomes (environ 1 pour  $10^5$ ) possédant un nombre d'électrons supérieur ou inférieur à celui du semi-conducteur [43]. Le semi-conducteur sera de type  $n$  dans le premier cas et de type  $p$  dans le second cas. La figure II-3 donne une représentation bidimensionnelle du silicium dopé (valence supérieure) : Si dopé avec As ; valence inférieure : Si dopé avec Ga) .



**Fig. I-4.** : Représentation bidimensionnelle du silicium (pur, type  $n$  et type  $p$ ).

### I-2.7 Méthode optique de mesure du gap $E_g$

Les mesures de la réflectance diffuse ( $R_d$ ) permettent la détermination du gap d'un semi-conducteur. En effet, la largeur de la bande interdite  $E_g$  est évaluée à partir du tracé de la courbe  $(\alpha hv)^n$  en fonction de l'énergie ( $hv$ ) ;  $\alpha$  est le coefficient d'absorption optique et  $hv$  l'énergie du photon [44].

La nature de la transition est également déterminée par les mesures de la réflectance diffuse  $R_d$ . Si  $n = 2$  : la transition optique est directe, elle ne fait intervenir que des photons. Dans ce cas le haut de la bande de valence coïncide avec le bas de la bande de conduction.

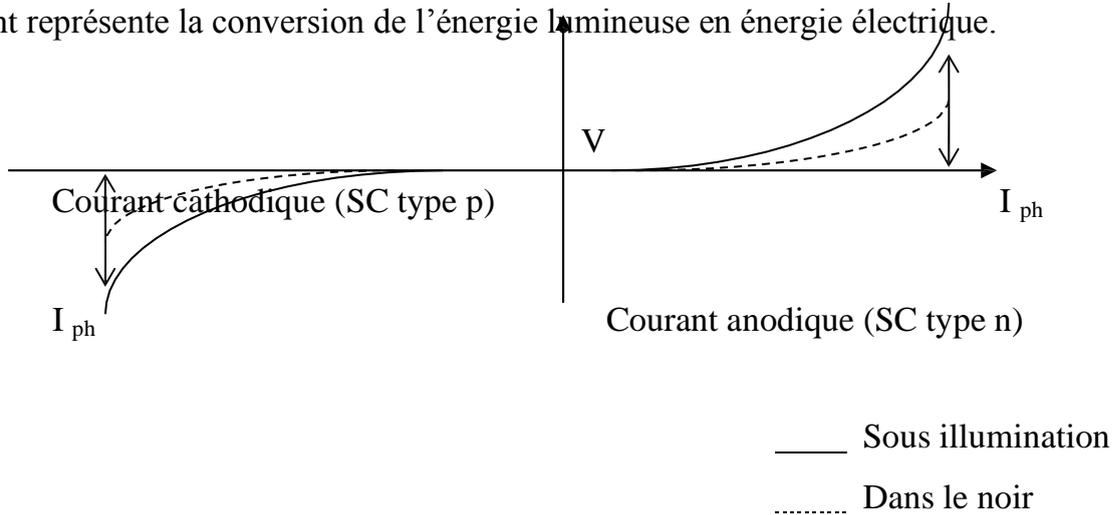
Si  $n = 1/2$  : la transition optique est indirecte, elle fait intervenir à la fois des photons et des phonons (quantum d'énergie de vibration du réseau cristallin) [45].

### I-2-8 Notion de photo électrochimie

L'étude des phénomènes photo électrochimiques est souvent menée pour essayer d'expliquer les réactions qui peuvent se dérouler à l'interface semi-conducteur / électrolyte. Prévoir dans la mesure du possible la nature des réactions, spontanées ou non, susceptibles d'être observées à la surface de l'électrode relève du raisonnement thermodynamique basé sur les données accessibles dans la littérature : les potentiels des couples redox [46]. Ces prévisions thermodynamiques étant faites, les études

expérimentales en l'occurrence les tracés des courbes intensités (I) potentiel (V) permettent de mettre en évidence l'éventuelle applicabilité pratique de la conversion de l'énergie [47].

En pratique, lorsque une électrode semi-conductrice est irradiée par une lumière appropriée ( $h\nu = E_g$ ) un photo courant ( $I_{ph}$ ) est produit en court circuit. Ce photo courant représente la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.



**Fig. I.5** : Courbes intensité potentiel (I-V) d'une solution contenant un SC( type n ou type p) et un couple redox

### I-2-9 Interface semi-conducteur – électrolyte

Lorsque le semi-conducteur est mis en contact avec un électrolyte, le niveau de Fermi  $E_F$  et le potentiel ( $E_{Ox/Red}$ ) de l'électrolyte s'égalisent. Il apparaît une région de charge spatiale (RCS) de longueur  $W$  qui est donnée par la relation suivante [48-49] :

$$w = \left| \left( \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\beta}{n \times e} \right)^{1/2} \right|$$

avec  $B = \left| E_{ox/red}^0 - V_{bp} \right|$  qui représente le pliage de bandes

$\varepsilon_0$  : permittivité du vide

$\varepsilon$  : permittivité du semi-conducteur à 300K.

$V_{bp}$  : potentiel de la bande plate qui représente le potentiel à partir duquel les paires

( $e^- - t^+$ ) sont séparées et le photo courant commence à se manifester.  $n$

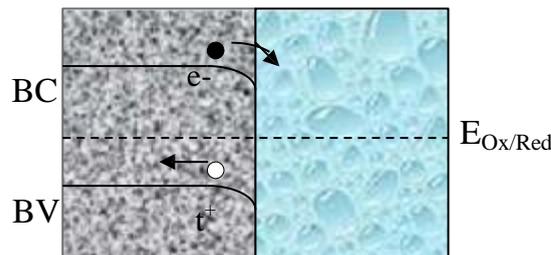
: concentration effective des trous responsables de la conduction.

$e$  : charge de l'électron.



**Fig. I.6** : Formation de jonction entre un SC de type  $p$  et une solution contenant un couple redox dans le noir.

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



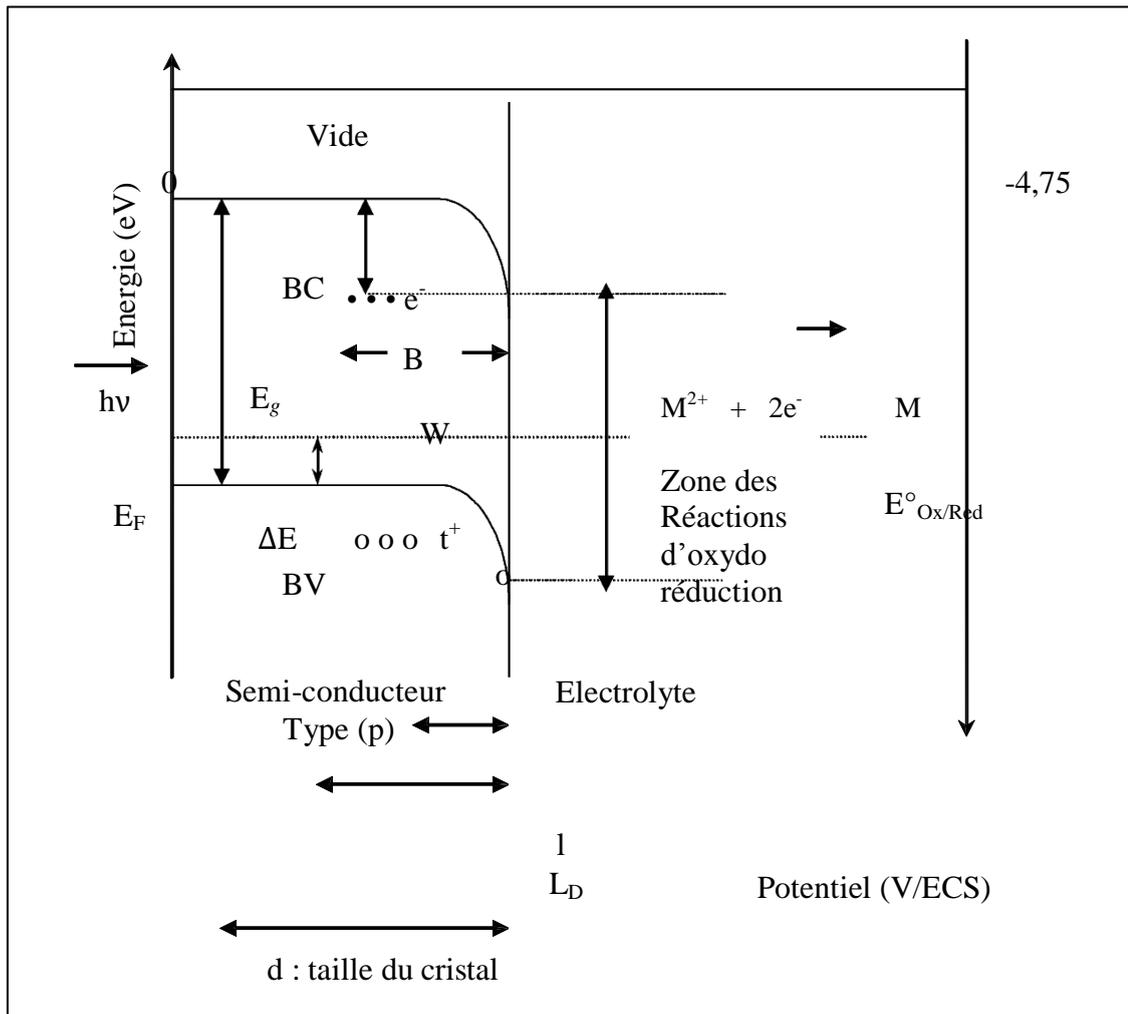
**Fig. I.7** : Formation de jonction entre un SC de type  $p$  et une solution contenant un couple redox sous illumination.

Un même diagramme énergétique de jonction semi conducteur électrolyte est établi d'après Gerisher [50] par l'équation suivante :

$$E_F = - (4,75 + E_{Ox/Red})$$

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

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



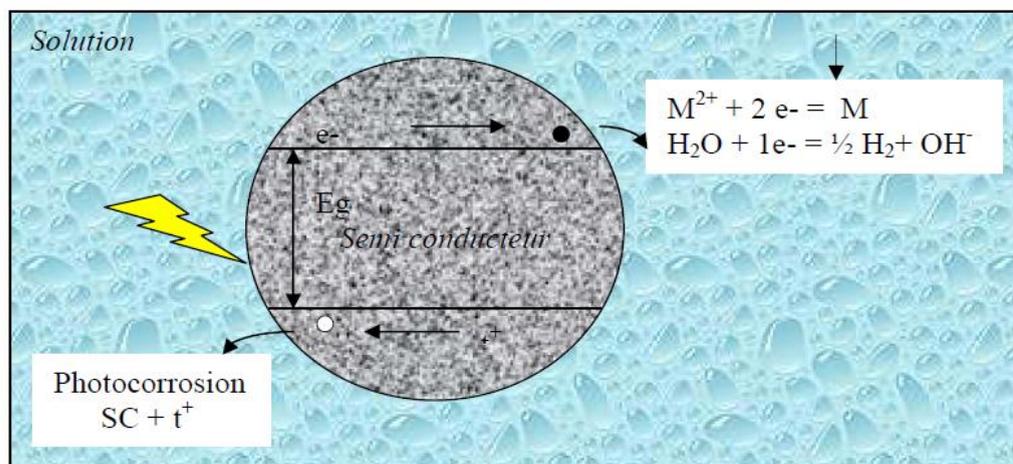
**fig. I.8 :** Diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur (type p) électrolyte.

Le diagramme relit dans la même échelle l'état physique (électrode) à l'état électrochimique (solution).

- B : band bending ou pliage de bandes
- $\Delta E$  : Energie d'activation
- l : longueur de pénétration de la lumière  $l = 1/\alpha$ , fonction de la longueur d'onde  $\lambda$
- $\alpha$  : Coefficient d'absorption.
- W : domaine d'existence du champ électrique
- $L_D$  : distance parcourue par les porteurs de charge avant leur recombinaison, longueur de diffusion.

### I-2-10 La photo catalyse

L'illumination de l'électrode semi conductrice fait apparaître des paires électrons trous sur une longueur (l) appelée longueur de pénétration de la lumière. Ces paires ( $e^-$ ,  $t^+$ ) sont séparées dans la zone de charges spatiale grâce au champ électrique de jonction. Au-delà de la distance parcourue par les porteurs de charge ( $L_D$ ) appelée longueur de diffusion, les paires se combinent. Une séparation efficace des paires ( $e^-$ ,  $t^+$ ) nécessite un fort pliage de bandes. A l'interface semi-conductrice électrolyte les électrons réagissent avec les métaux ou réduisent l'eau pour libérer l'hydrogène, alors que les trous générés dans la bande de valence après séparation des ( $e^-$ ,  $t^+$ ), se déplacent dans la direction opposée pour oxyder le SC, où les espèces ioniques présentes en solution.



**Fig. I.9** : Photo réduction de  $M^{2+}$  et de  $H_2O$  par les électrons photo excités

La photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée, qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Les matériaux susceptibles de provoquer ces réactions sont souvent à base de dioxyde de titane. Après avoir exposé le principe de la photocatalyse, une présentation détaillée des applications environnementales est conduite. Celles pour le traitement de l'eau couvrent les polluants inorganiques et organiques.

La désinfection par photocatalyse est un domaine très exploré, même si la compréhension des mécanismes d'action contre les micro-organismes doit être approfondie. Les applications pour le traitement de l'air concernent l'élimination des oxydes d'azote et le traitement des composés organiques volatils pour l'air intérieur. Enfin, les propriétés autonettoyantes de surface recouvertes de dioxyde de titane sont rappelées.

---

---

*Chapitre II :*  
*Partie Expérimentale*

---

---

## II-1 PREPARATION DES ECHANTILLONS

### II-1.1 les réactifs chimiques utilisés

Les réactifs utilisés dans le présent travail sont des produits commerciaux dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau III-1 suivant :

**Tab. II-1** : Origines et pureté des produits chimiques utilisés.

Produit	Marque	Pureté %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fluka	> 98
Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 9H <sub>2</sub> O	Merck	
CuO	Merck	98

Toutes les solutions ont été préparées à partir d'une eau distillée. La photo activité dépend considérablement des conditions opératoires de synthèse du semi- conducteur CuFeO<sub>2</sub>.

Deux types de synthèse de l'oxyde ont déjà été testés au laboratoire dans un travail antérieur [51] ; nous avons retenu le type de synthèse qui améliore la surface spécifique de CuFeO<sub>2</sub> : « la synthèse par voie humide » à partir des nitrates.

### II-1.2 Méthode de Synthèse de CuFeO<sub>2</sub> par voie humide

CuFeO<sub>2</sub> a été synthétisé à partir de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H<sub>2</sub>O et de CuO, ce dernier est préalablement chauffé à 400 °C. Un mélange stœchiométrique de ces composés est dissout dans un minimum d'acide nitrique concentré jusqu'à obtention d'une solution verdâtre. La solution amorphe obtenue, est ensuite déshydratée dans un bain de sable puis dénitrifiée vers 600 °C.

La réaction se fait selon le schéma réactionnel suivant :



On obtient une poudre noire qui est homogénéisée par broyage dans un mortier en agate puis chauffée à l'air à 950°C dans un creuset de platine pendant 8 heures. Ce processus opératoire est répété deux à trois fois jusqu'à l'obtention d'un diffractogramme RX comportant les raies d'une phase unique.

## II -2 Techniques de caractérisations utilisées

### II-2 .1 Analyses radiocristallographiques

Le spectre de diffraction RX sur poudre a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre Phillips PW 1730 utilisant un rayonnement  $K_{\alpha}$  d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$ ). L'analyse radiocristallographique a été menée dans le but de vérifier la pureté du produit synthétisé, d'identifier la phase formée par les calculs des paramètres de maille en comparaison avec les fiches ASTM et d'estimer la taille des cristallites.

### II-3 .2 Analyse thermique

Les analyses thermiques combinées (ATG / DSC), ont été exécutées sur un appareil Sétaram (setsys 16/18) avec une vitesse de chauffe de 3K/min. Cette analyse a permis de vérifier la stabilité du produit final obtenue à la fin de la réaction chimique et de déterminer la température optimale de synthèse.

### II-2 .3 Détermination de la bande interdite $E_g$

Le spectre de la réflectance diffuse a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 500 dans la gamme (200-2000 nm) dans le but de déterminer le gap  $E_g$  et la nature de la transition à partir du tracé de la courbe  $(\alpha h\nu)^n$  en fonction de l'énergie incidente  $h\nu$  ; la valeur de  $n = 2$  correspond à la transition directe et  $n = 1/2$  correspond à la transition indirecte.

## II-2.4 Détermination de la stabilité chimique

Des tests de stabilité chimique de longue durée ont été effectués sur  $\text{CuFeO}_2$  dans deux milieux de pH différents, le premier dans une solution de KCl (pH~6,9) [52], le second dans une solution de HCl (pH~1,9). Au terme des six mois.

Ces solutions sont décantées puis analysées par émission plasma à induction couplé (ICP, Variant Vista- Pro-CCD, et simultané ICP-OES), des vitesses de corrosion du catalyseur dans le noir et sous illumination sont calculées afin d'apprécier le temps de vie de notre catalyseur.

## II-2.6 Caractérisation électrochimique et photo électrochimique

### a) Mesure de la permittivité de $\text{CuFeO}_2$

Le pont de mesure diélectrique (LCR Meter AGILENT 4263B) nous a permis de faire une mesure préliminaire de la constante diélectrique  $\epsilon$  en portant une pastille (épaisseur = 0.32 cm,  $\varnothing$  = 0.5 cm) dans la gamme de température (20-290 °C) avec une vitesse de chauffage de 4 K/min sous argon afin d'éviter toute les réactions d'oxydation éventuelles. Le domaine des fréquences appliquées (100Hz-100 kHz) donne la capacité ainsi que les constantes diélectriques ( $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_i$ ).

A température ambiante et à une fréquence de  $10^5$  Hz pour une capacité  $C = 0.2366 \cdot 10^{-10}$  F, la valeur  $\epsilon_r$  est de 1197 [53].

### b) Mesure de la capacitance à fréquence fixe (Mott-Schottky) :

Les trois électrodes (Electrode de platine, électrode au calomel saturé et électrode de travail) sont immergées dans une solution KOH 0.5 M. Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par un potentiostat Voltalab PGZ301. Une fréquence fixe de 10 Hz est appliquée avec un incrément de 10mV.

La mesure de la permittivité de  $\text{CuFeO}_2$  (la constante diélectrique) associée à la mesure de la capacitance à fréquence fixe permettent de déduire la longueur de la région de charge spatiale ( $W$ ) la densité de donneurs  $N_A$  ainsi que la valeur de  $V_{bp}$ .

### c) Description du dispositif expérimental de l'étude photo électrochimique

Les propriétés photo électrochimiques sont nécessaires pour déterminer le type de conduction (p ou n), le domaine de stabilité électrochimique et le potentiel de la bande plate  $V_{bp}$ . Pour cela, nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes : une électrode de travail (ET), une électrode au calomel saturé (ECS,  $E_{red} = +0,246 \text{ V/ENH}$ ) et une contre électrode de platine CE de surface  $1\text{cm}^2$ . Les trois électrodes sont immergées dans une solution basique (KOH 1M), l'ensemble est éclairé par une lampe en tungstène (puissance 200W). Le montage expérimental est représenté en figure II-1.



**Fig. II-1** : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude photo électrochimique

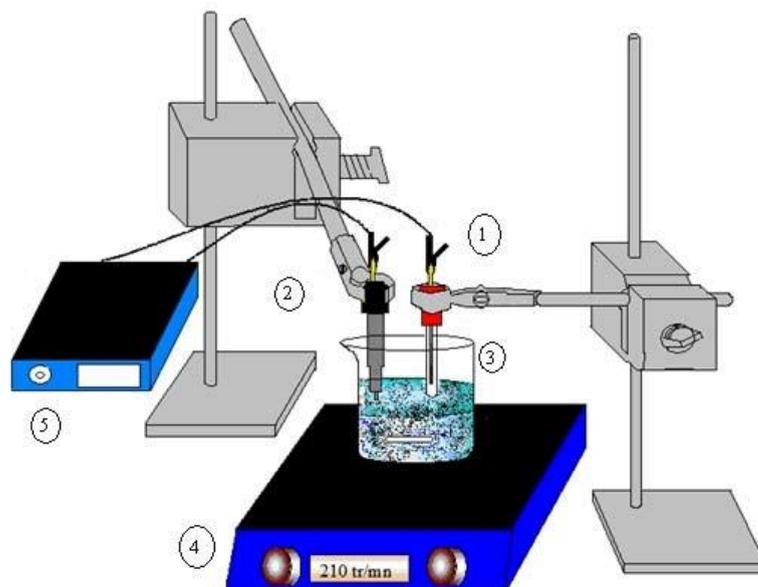
## II-3 Photoactivité

Cette partie consiste à étudier la réduction des ions  $M^{2+}$  et/ou la photoproduction de l'hydrogène sous l'action photocatalytique de  $CuFeO_2$ . Cependant,  $CuFeO_2$  présente une grande capacité d'adsorption de certains ions métallique  $M^{2+}$  dans le noir; donc nous consacrons une étude préliminaire qui nous permettra d'estimer le temps d'adsorption de l'ion à traiter.

### II-3.1 Adsorption des ions métalliques

Des mesures chrono potentiométriques (potentiel-temps) ont été menées dans le but de mettre en évidence le phénomène d'adsorption dans le noir et de déterminer le temps nécessaire à la saturation ainsi que le pourcentage des ions métalliques adsorbés sur  $CuFeO_2$ .

Le montage expérimental est représenté sur la figure III-4. Le réacteur est rempli d'une solution de 200 ml qui contient une concentration initiale de 30 ppm de  $M^{2+}$  et 75mg de  $CuFeO_2$  sous forme de poudre maintenue en suspension grâce à une agitation magnétique. On suit la variation du potentiel de la solution en fonction du temps d'adsorption. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 4 heures pour l'ensemble des ions étudiés mais on laisse la solution séjourner toute une nuit afin de s'assurer de la fin de la réaction d'adsorption. C'est la saturation.



- 1 : Electrode au calomel saturé
- 2 : Electrode de travail
- 3 : Semi-conducteur en suspension
- 4 : Agitateur magnétique
- 5 : Voltmètre de grande impédance

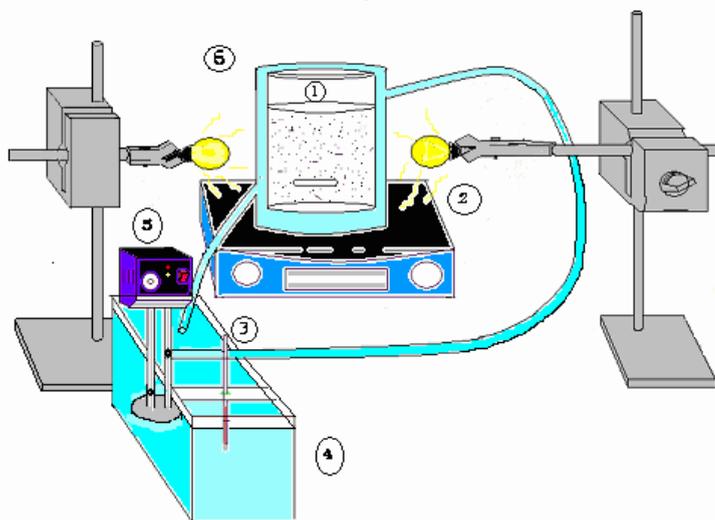
**Fig. II-2** Dispositif de mesure du potentiel de la solution en fonction temps

### II-3.2 Photo réduction des métaux.

Le montage expérimental représenté sur la figure III.5 permet de suivre la photo activité de  $\text{CuFeO}_2$  dans une eau volontairement contaminée par les ions métalliques. Les essais photo catalytiques ont été réalisés dans un réacteur à double parois en pyrex dont la température est maintenue constante à  $30^\circ\text{C}$  grâce à un bain thermostaté. Dans le réacteur, une solution de 200ml contient 30 ppm de  $\text{M}^{2+}$  à pH  $\sim 7$  et 75 mg de catalyseur  $\text{CuFeO}_2$  en poudre sous agitation magnétique constante afin d'assurer la dispersion de ce dernier. Le réacteur de capacité 600 ml, est éclairé par deux lampes de tungstène (teste), puis sous irradiation solaire.

Après une période d'adsorption de  $\text{M}^{2+}$  dans le noir, on illumine le réacteur.

Des prélèvements d'échantillons de 5ml de la solution mère sont décantés, filtrés puis dosés à des intervalles de temps réguliers au moyen d'une torche à plasma.



1 : Semi-conducteur en suspension dans une solution de  $M^{2+}$

2 : Lampe en tungstène de puissance 200w

3 : Thermomètre

4 : Bain thermostaté

5 : Thermostat

**Fig. II-3** Réacteur de photo réduction des ions métalliques.

---

---

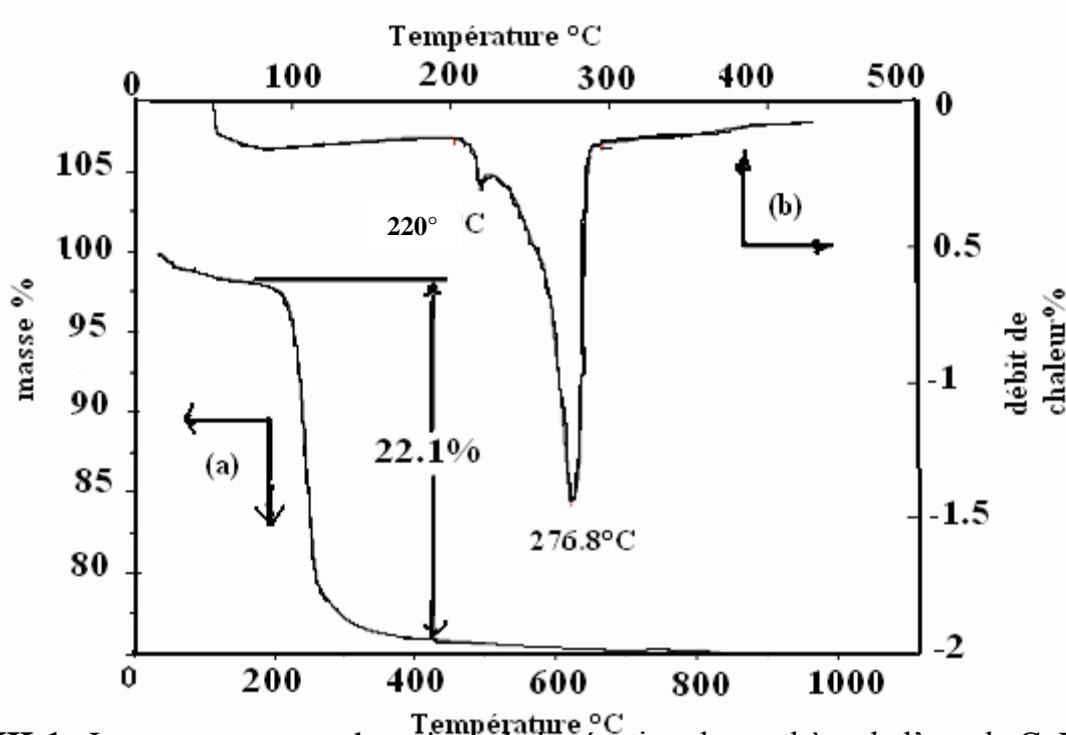
*Chapitre III :*  
*Résultats et discussion*

---

---

### III.1 Analyse thermique (ATG/DSC)

L'analyse thermique de l'échantillon après évaporation de l'eau dans un bain marie est représentée en figure III.1. L'analyse thermogravimétrique (courbe a) montre une première perte à 95°C attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée. Une deuxième perte plus importante (22,1%) attribuée au départ des nitrates cuivreux et ferreux. Ces résultats sont corroborés par la courbe DSC (courbe b). Les deux pics qui apparaissent à 220°C et 276°C sont attribués au départ de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  ; ces températures sont proches de celles signalées dans la littérature [54]. Au-delà de 800°C, la masse reste pratiquement constante ce qui indique le début de formation de la phase de lafossite  $\text{CuFeO}_2$ .

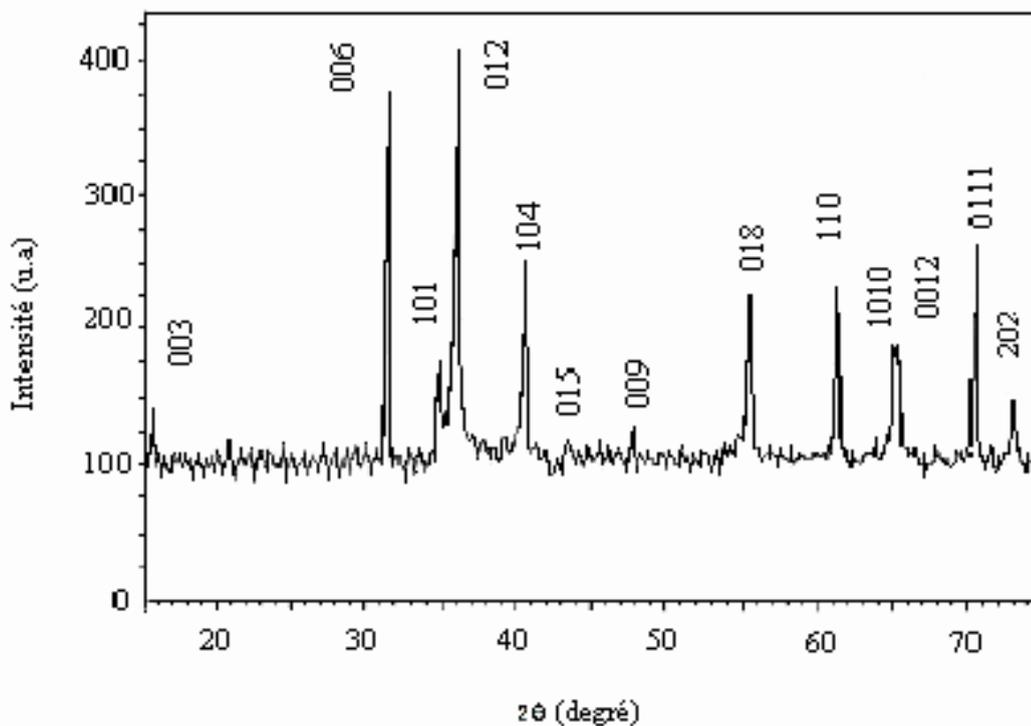


**Fig. III-1** : Le comportement thermique de la réaction de synthèse de l'oxyde  $\text{CuFeO}_2$  donné par ATG (courbe-a) et par DSC (courbe-b).

### III-2 Analyse par diffraction des rayons X

Le produit obtenu après frittage a été analysé par la diffraction des rayons X (DRX). La figure IV.2 représente le spectre de DRX sur poudre du produit final  $\text{CuFeO}_2$  de couleur noire. Ce spectre révèle l'existence d'une phase pure et homogène en accord avec la fiche

ASTM N° 39-0246 [55], il est exempt des oxydes de départ de la phase parasite telle que  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Tous les pics s'indexent dans le système hexagonale (Groupe spatiale  $R3m$ ) avec les valeurs des paramètres de maille  $a = 303.3 \text{ pm}$ ,  $c = 1730 \text{ pm}$ , en bon accord avec celles de la littérature [56].



**Fig. III-2** : Spectre de diffraction des rayons X de  $\text{CuFeO}_2$ .

La taille de la cristallite<sup>1</sup>  $d$  a été estimée à partir de la largeur du pic ( $\beta$ ) le plus intense (012) du spectre DRX, par la relation empirique [57]

$$d = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

$\theta$  correspond à l'angle de diffraction.

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

$\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$  : anticathode en cuivre.

$\rho_{\text{exp}} = 5,56 \text{ g/cm}^3$  masse volumique expérimentale de l'oxyde obtenue par pycnométrie.

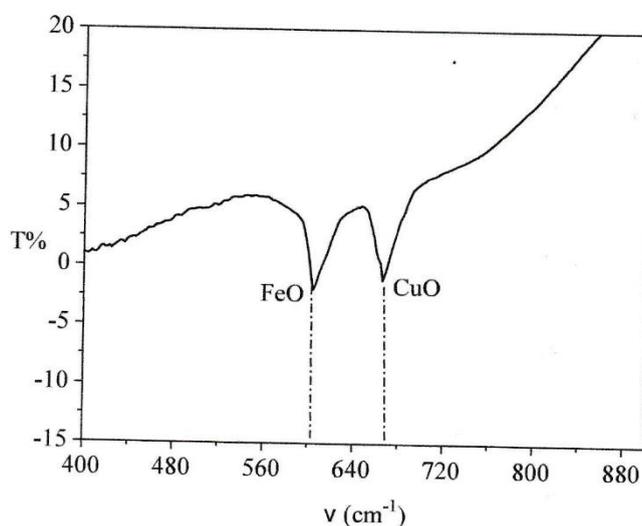
La valeur trouvée est proche de celle donnée dans la littérature.

### III-3 Analyse par infrarouge pour $\text{CuFeO}_2$

Comparée aux techniques traditionnelles, l'interférométrie est une méthode très compétitive. Toutes les fréquences de la source infrarouge sont traitées ensemble sans sélection préalable, ce qui permet de capter le spectre entier en moins d'une seconde.

Les composés organiques ont en effet la particularité de posséder des liaisons inter-atomiques qui entrent en vibration sous l'action d'un rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques. Ce phénomène s'accompagne d'une consommation d'énergie lumineuse à la longueur d'onde considérée. L'IRTF permet de mesurer les absorbances d'énergie des liaisons chimiques (fonctions alcool, acides, méthyles, méthylène...) de tous les composants présents dans les produits analysés et de les corréler à leurs concentrations, puisque l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée.

Dans le but de confirmer la phase CuFeCh, nous avons effectué l'analyse infrarouge. Les pics centrés entre 600 et 700  $\text{cm}^{-1}$ , correspondent aux bandes de vibrations Cu-O et Fe-O respectivement en accord avec la littérature.



**Figure III-3** Spectre infrarouge de CuFeO<sub>2</sub>.

### III-4 Détermination des propriétés optiques de CuFeO<sub>2</sub>

Le spectre de réflectance diffuse représenté en figure III.3 a été enregistré dans la gamme (200-2000 nm) dans le but de déterminer la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ). Cette valeur d'énergie est déterminée grâce à la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$  portée en figure III.4, avec  $h\nu$  l'énergie incidente,  $\alpha$  le coefficient d'absorption optique. La relation qui

lie  $\alpha$  à  $h\nu$  est la suivante:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{Avec } n = 2 \text{ ou } n = 1/2.$$

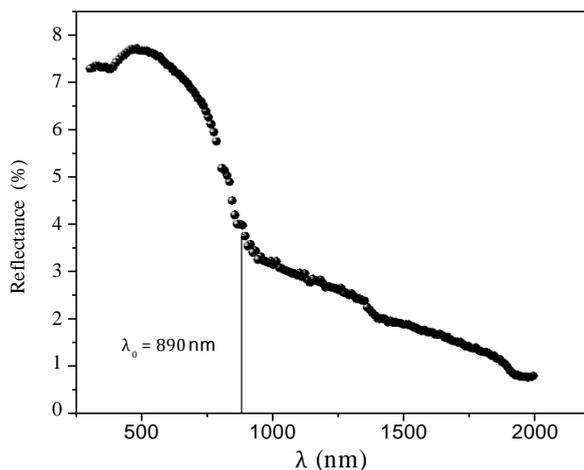


Fig.III-3 : Spectre de réflectance diffuse

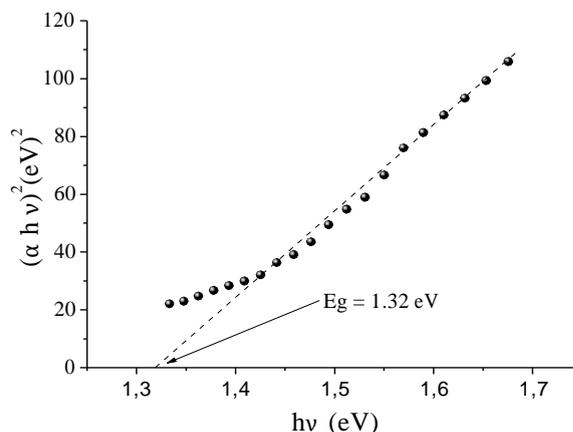


Fig.III-4 : Transition directe de CuFeO<sub>2</sub> (n = 2)

### III.5. APPLICATION :

#### III.5.1. La photo réduction des métaux sur $\text{CuFeO}_2$

Les réactions concurrentes de réduction laissent présager une augmentation du pH. C'est ce qui est observé expérimentalement. Le tableau III.1 suivant donne le pH de début et de fin de la réaction pour l'ensemble des métaux traités.

métal	pH de début et fin de réaction	E /ECS (V)
Cr	6,80 – 6,90	0.38
Ni	6,83 – 6, 90	- 0.07

Tab. III-1 : E-pH de chaque métal

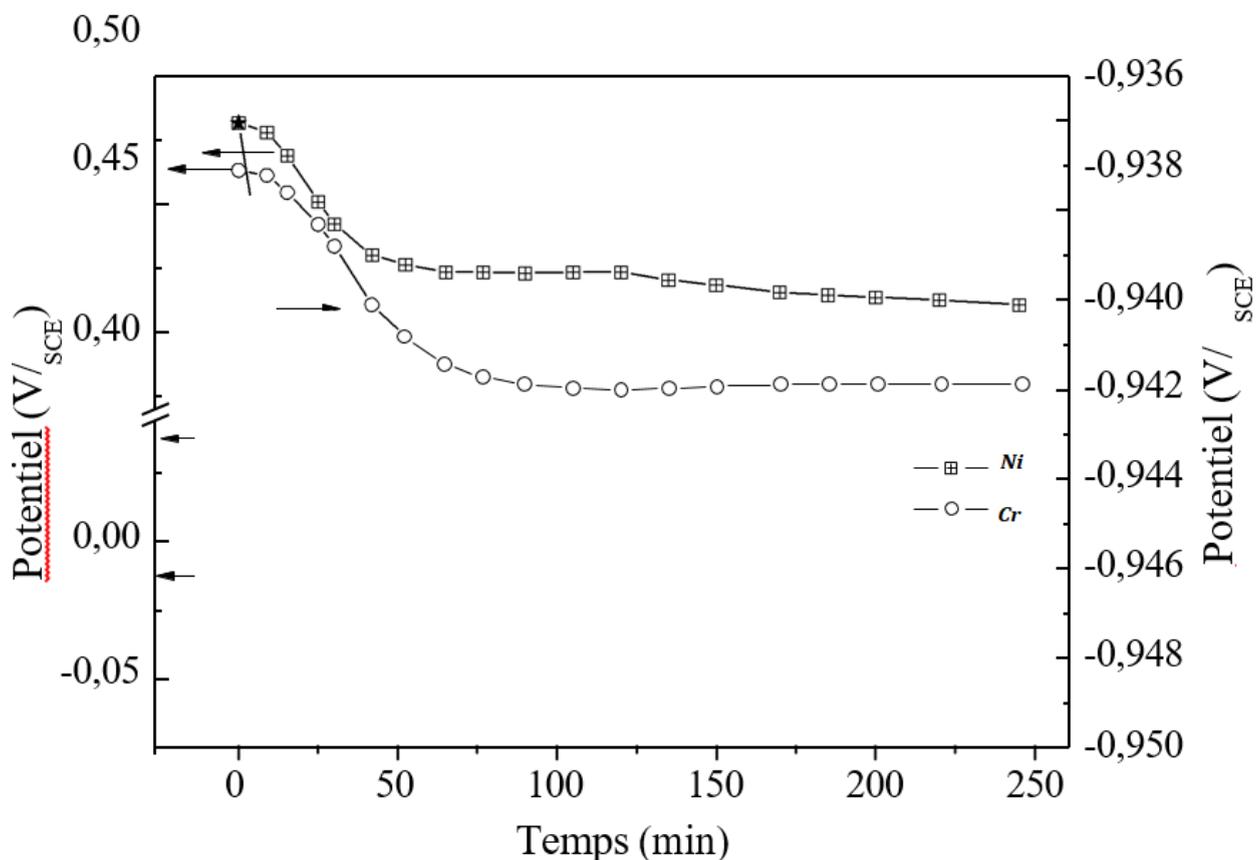
#### III-5.2. L'adsorption des ions métalliques

$\text{CuFeO}_2$ , en poudre, présente une certaine capacité à adsorber pour ions métalliques  $\text{M}^{2+}$  dans le noir. Aussi, on ne peut négliger le phénomène d'adsorption des ions métalliques sur  $\text{CuFeO}_2$ . Même à l'état de traces, ces ions suffisent à modifier considérablement les courbes (I, V).

Pour déterminer la quantité des ions  $\text{M}^{2+}$  adsorbées une étude chrono-potentiométrique a été menée, elle consiste à mesurer à des intervalles de temps réguliers, le potentiel de la solution par rapport à l'électrode au calomel saturé.

$\text{CuFeO}_2$  présente une affinité pour adsorber les ions  $\text{M}^{2+}$  dans le noir comme il apparaît clairement dans les courbes chronopotentiométriques données. Pour une concentration initiale de 30 ppm en ions  $\text{M}^{2+}$ , on observe une diminution du potentiel lié à la décroissance des ions métalliques au cours du temps en accord avec la loi de Nerst :  $E = E^\circ_{\text{M}^{2+}/\text{M}} + 0.03 \log (\text{M}^{2+})$ .

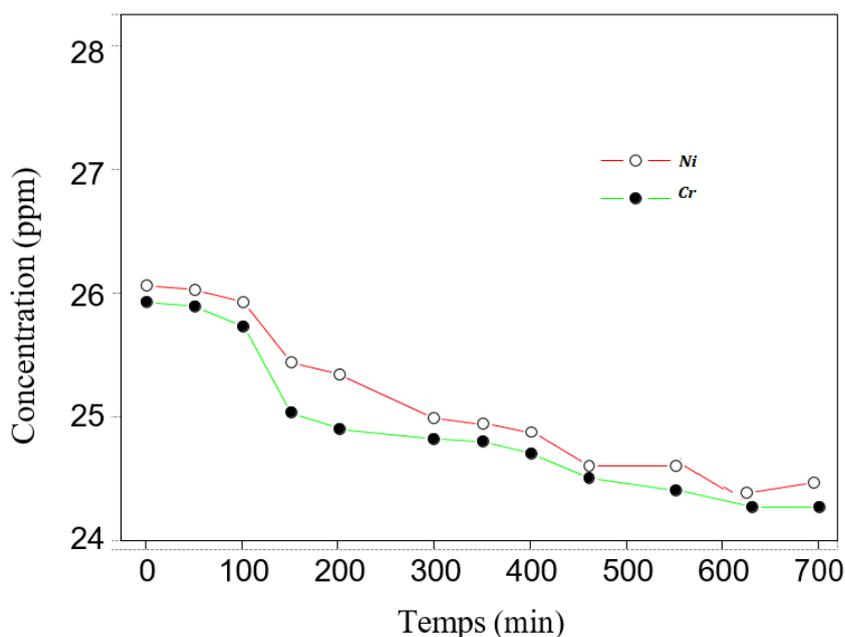
L'adsorption s'effectue généralement au bout d'un temps variant de 1 à 3 heures.



**Fig. III-5** : Courbes chronopotentiométriques d'adsorption des ions  $M^{2+}$  sur  $CuFeO_2$

### III.5.3. Photo réduction des ions $M^{2+}$ .

Après un certain temps(2h) d'adsorption dans le noir, une étude a été menée pour déterminer la variation de la concentration en ions  $M^{2+}$  en solution en fonction du temps de photo réduction.



**Fig. III-6** : photo réduction des ions  $M^{2+}$  en fonction du temps.

Les résultats obtenus de la photo réduction peuvent être expliqués par les valeurs calculées du degré de pliage B. Dans le tableau III.3 sont rassemblés le temps de photo réduction de l'ion métallique  $M^{2+}$ , le taux massique qui correspond à cette réaction en %.

Ion métallique	Photo reduction temps (min)	%
$Cr^{6+}$	70	
$Ni^{2+}$	80	

**Tab. III-3** : Résultats de la photoreduction des ions métalliques

La photo réduction la plus importante est obtenue avec le Ni (80%) pour le chrome (70 %).

En effet, une séparation efficace des paires ( $e^-$ ,  $t^+$ ) nécessite un fort pliage de bandes c'est à dire un fort champ électrique de jonction. Par ailleurs, on constate également que plus l'écart  $|E_{red}^o - E_{BC}|$  est faible plus la cinétique de dépôt est grande.

---

---

## *Conclusion*

---

---

Dans le présent travail nous avons mis au point un système Photo-électrochimique de décontamination de l'eau basé sur un oxyde semi-conducteur.

La première étape était de choisir le matériau semi-conducteur sur la base d'objectifs essentiellement de recherche appliquée.  $\text{CuFeO}_2$  a été sélectionné en utilisant un certain nombre de critères tels que : un faible coût, une stabilité chimique.

$\text{CuFeO}_2$  a été caractérisé par des méthodes physiques et électrochimiques. L'analyse thermique de cet oxyde a montré une grande stabilité et les tests de corrosion et de photo corrosion ont été concluants. La mesure de la conductivité thermique de  $\text{CuFeO}_2$  montre un caractère semi conducteur dans tout le domaine de températures étudiées. Une semi conductivité de type p.

Le spectre de réflexion diffuse a permis de déterminer l'étroite bande interdite d'absorption dans le visible et la nature de la transition.

Par ailleurs, nous avons constaté que l'adsorption des ions métalliques dans le noir favorise la photo réduction. La photo réduction des ions métalliques est également favorisée par un grand potentiel. Par contre une forte surtension défavorise la photo activité. Enfin, les propriétés photo catalytiques ont été corrélées aux propriétés physico-chimiques permettant une amélioration certaine des connaissances des phénomènes mis en jeu.

Les résultats obtenus ainsi que la mise au point de cette technique de dépollution ouvrent de nouvelles perspectives dans le cadre des énergies renouvelables et de nouvelles voies pour la préservation de l'environnement.

---

---

# *Références Bibliographiques*

---

---

1. Omeiri, S. (2008). *Contribution à l'étude de la réduction des polluants métalliques de l'eau et de la production d'hydrogène par photo catalyse* (Doctoral dissertation).
2. Néel, L. (1932). Propriétés magnétiques du manganèse et du chrome en solution solide étendue. *J. phys. radium*, 3(4), 160-171.
3. Zgheib, S. (2009). *Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire* (Doctoral dissertation, Ecole des Ponts ParisTech).
4. Kiss, A. C. (1981). La convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance. *Revue juridique de l'Environnement*, 6(1), 30-35.
5. Dutra Maia, P. (2008). *Le rôle des échanges entre le fleuve Amazone et la plaine d'inondation dans les processus de transport, de spéciation et de piégeage du mercure* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
6. Agostini, F. (2006). *Inertage et valorisation des sédiments de dragage marins* (Doctoral dissertation, Ecole Centrale de Lille; Université des Sciences et Technologie de Lille- Lille I).
7. Christine, M. A. B. (2014). Synthèse, caractérisation, étude des performances de polymères à blocs utilisés comme liants de peintures anti-salissures marines (Doctoral dissertation, Toulon).
8. Roumanille, P. (2018). *Matériaux d'assemblage basse température pour applications électroniques: de l'intérêt des oxalates et formiates de métaux* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
9. Spring, W. (1886). Sur la chaleur des alliages de plomb et d'étain. *Bulletins de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique*, 11(5), 355-404.
10. Macquer, P. J. (1778). *Dictionnaire de chimie, contenant la théorie et la pratique de cette science, son application a la physique, a l'histoire naturelle..* (Vol. 2). de l'Imprimerie de Monsieur.
11. Bobin, J. L., Huffer, E., & Nifenecker, H. (2020). 23-LA PRODUCTION ET LESTOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUES DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE. In *L'énergie dedemain* (pp. 499-510). EDP Sciences.
12. Hazotte, C. (2014). *Traitement de la matière active d'accumulateurs Ni-Cd en fin de vie par couplage électrolixiviation/électrodéposition* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
13. Keck, G., & Vernus, E. (2000). Déchets et risques pour la santé. *Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement G*, 2450, 17.
14. Lachassagne, D. (2014). *Devenir de micropolluants présents dans les boues d'épuration, du*

- traitement à l'épandage agricole: Application aux micropolluants métalliques (Cd, Cu) et organiques (médicaments) issus du traitement biologique conventionnel d'effluents urbains ou hospitaliers* (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
15. Mench, M., & Baize, D. (2004). Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale par les éléments en traces. *Le Courrier de l'environnement de l'INRA*, 52(52), 31-56.
  16. Deronzier, G., & Choubert, J. M. (2004). Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées. *Document technique FNDAE*, 29.
  17. FOURA, G. *Synthèse et caractérisation des photocatalyseurs d'oxydes de titane modifiés. Application: Dépollution en solution aqueuse* (Doctoral dissertation, Université de Béjaïa-Abderrahmane Mira).
  18. Lana Villarreal, T. (2004). *Dépuration des eaux par des méthodes photo-électrochimiques* (Doctoral dissertation, Poitiers).
  19. Ayati, F., M'Rouai, A., Belhamel, M., & Rebai, A. (2004). Modélisation d'un système de production d'hydrogène solaire par électrolyse. *Rev. Energ. Ren*, 7, 135-150.
  20. Bouhssira, N. (2013). Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés.
  21. Naïma, E. K. (2001). *Structures magnétiques dans quelques phosphates d'éléments de transition* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL).
  22. Bacmann, M. (1971). Structures des tamis moléculaires minéraux. *Bulletin de Minéralogie*, 94(3), 259-270.
  23. Afeff, B. (2017). Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydrates (CSH) hybrides.
  24. Freymann, M. (1948). Classification des bandes électroniques des sels d'uranyle à partir des fréquences infrarouge et Raman de l'ion  $UO_{2+}$ . *J. Phys. Radium*, 9(5), 158-160.
  25. Charcosset, C. (2006). Procédés membranaires à application pharmaceutique et biotechnologique. *Itbm-Rbm*, 27(1), 1-7.
  26. Renon, H. (1971). *Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide: application à la distillation des mélanges non idéaux et à l'extraction par solvants* (No. 17). Editions Technip.
  27. Dia, M. A., Lo, S. M., Pontié, M., Bagan, H., Diawara, C. K., & Rumeau, M. (2006). Étude de faisabilité d'un nouveau procédé d'adoucissement des eaux par échange d'ions à usage domestique. *Comptes Rendus Chimie*, 9(10), 1260-1267.
  28. Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of hazardous materials*, 84(1), 29-41.
  29. Planel, D. (2002). *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le*

- comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons* (Doctoral dissertation, Marne-la-Vallée).
30. Barberis, P., Berbenni, S., & Baroux, B. (2000). Caractérisation des précipités dans les alliages de zirconium par une étude électrochimique dans le domaine cathodique. *REVUE DE METALLURGIE CAHIERS D'INFORMATION TECHNIQUES*, 97(5), 689-698.
  31. Lacercat-Didier, L. (2013). *Filtration biologique pour la réduction des éléments traces métalliques dans la biomasse du peuplier* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
  32. Ubeda, J. F., Maldonado, M., Briones, A. I., & González, F. J. (2014). Bio-prospecting of distillery yeasts as bio-control and bio-remediation agents. *Current microbiology*, 68(5), 594-602.
  33. Aigrain, P., & Dugas, C. (1952). Adsorption sur les Semi-Conducteurs. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 56(4), 363- 366.
  34. BOUFLIGHA, S., & BOULBINA, R. (2017). *Procédes photo catalytique pour l'élimination du Cr (VI) par des matériaux semi conducteur élaboré par voie nitrate* (Doctoral dissertation, université jijel).
  35. Dauvin, J. P. (1990). *Les semi-conducteurs*. FeniXX.
  36. Chovet, A., & Masson, P. (2004). Physique des semi-conducteurs. *Ecole Polytechnique—université de Marseille*.
  37. Fornazéro, J., & Mesnard, G. (1970). Bandes d'énergies électroniques dans des liquides à une dimension. *Journal de Physique*, 31(4), 377-385.
  38. LIPPMANN, G. les iodures d'amyle et d'isobutyle se comportent comme l'iodure d'éthyle; ces corps, isolants quand ils sont purs, augmentent la.
  39. Buisson, J. P., Allen, R. E., & Dow, J. D. (1982). Théorie des niveaux profonds de lacunes dans  $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{As}_{1-x}\text{P}_x$ . *Journal de Physique*, 43(1), 181-183.
  40. Caliste, D. La lacune dans CdTe, un challenge pour les calculs de structure électronique. *2 Sommaire 3 Éditorial 5 L'idris 6 Genci 7 Le Supercalculateur Jean Zay*, 42.
  41. Mathieu, J., Blanc, D., Cartailac, D., & Torres, L. (1966). Les phénomènes de recombinaison ionique dans les diélectriques liquides. *Journal de Physique*, 27(3-4), 246-253.
  42. Cauchois, Y. (1952). Les niveaux d'énergie des atomes lourds. *J. phys. radium*, 13(3), 113-121.
  43. Salmi, Z., & Rahali, S. (2020). *Dépendance entempérature des constantesélastiqu esetparamètresmécaniquesDu Semi-conducteur GaAs* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA).
  44. Bahari, Z., Rivet, J., & Dugué, J. (2011). Conductivité électrique et gap optique des composés

- ternaires du système Ag-In-Te. In *XXXVII JEEP–37th Conference on Phase Equilibria* (p. 00009). EDP Sciences
45. Cerville, B., Malézieux, J. M., & Caye, R. (1977). Expression quantitative de la couleur, liée à la réflectance diffuse, de quelques roches et minéraux. *Bulletin de Minéralogie*, 100(3), 185-191.
  46. BOURAS, I. (2017). *Étude Photo électrochimique des Propriétés semi-conductrice de PbO* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Boudiaf, M'sila).
  47. Durand, J. L., Lemaire, G., Gosse, G., & Chartier, M. (1989). Analyse de la conversion de l'énergie solaire en matière sèche par un peuplement de luzerne (*Medicago sativa* L.) soumis à un déficit hydrique. *Agronomie*, 9(6), 599-607.
  48. El Halouani, F., & Deschanvres, A. (1982). Interfaces semi-conducteur-electrolyte: correlations entre le potentiel de bande plate et les échelles d'électronégativité. *Materials Research Bulletin*, 17(8), 1045-1052.
  49. Roussot, A., Nuemi, G., Amat-Roze, J. M., & Quantin, C. (2012). Analyse spatiale des trajectoires de prise en charge des patients atteints de cancer primitif du poumon en région Bourgogne. *Journal d'économie médicale*, 30(2), 96-109.
  50. Bourrasse, A., & Horowitz, G. (1977). Photoélectrochimie sur électrode de phosphore de gallium de type p. *Journal de Physique Lettres*, 38(14), 291-293.
  51. 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).
  52. Lahmar, H., & Trari, M. (2015). Photocatalytic generation of hydrogen under visible light on La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. *Bulletin of Materials Science*, 38(4), 1043-1048.
  53. Aigrain, P., & Dugas, C. (1952). Adsorption sur les Semi-Conducteurs. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 56(4), 363-366.
  54. Krishna, R., & Baur, R. (2012). On the Langmuir–Hinshelwood formulation for zeolite catalysed reactions, *Chemical Engineering Science*, 60, 1155–1166.
  55. Chang, C. H., & Franses, E. I. (1992). Modified Langmuir–Hinshelwood kinetics for dynamic adsorption of surfactants at the air/water interface. *Colloids and surfaces*, 69(2), 189-201.
  56. Derbal, A., Omeiri, S., Bouguelia, A., & Trari M. (2008). Characterization of new heterosystem CuFeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> application to visible-light induced hydrogen evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4274–4282.
  57. Handbook of chemistry and physics, David R. Lide editor-in- chief 87th edition 2006-2007.