

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJE-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département chimie

**Mémoire de fin d'étude**

Présenté par :

**Hadjrabah Amina**

**Louafi Selma**

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière : Chimie

Option : Chimie de l'environnement

**Thème :**

**Synthèse et caractérisation d'un catalyseur de type  
spinelle à base du chrome  
Application à la dépollution de l'environnement**

**Devant le jury composé de :**

**M. BENABBAS** Abderahim

**M. MOKHTARI** salim

**M. BOUHJER** Lazhar

**M.HABI** ben hariz

**Professeur**

**MCB**

**MCA**

**MAA**

**UAMOB**

**UAMOB**

**UAMOB**

**UAMOB**

**Président**

**Encadreur**

**Examineur**

**Examineur**

**Année Universitaire 2022/2023**



*Nos remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant de nous avoir donné la volonté, la santé, le courage et la patience pour accomplir ce travail.*

*Nos profondes gratitudes et mes vifs remerciements Vont directement vers mon encadreur monsieur **Dr S.MOKHTARI** pour sa qualité d'encadrement exceptionnelle, sa disponibilité permanente, sa patience et sa générosité en connaissances, grâce à laquelle nous avons pu enrichir notre savoir, nous somme reconnaissantes à ses qualités humaines et pédagogique, a sa rigueur et à ses conseils si constructifs, sans lesquels, notre travail n'aurait pas été si riche et n'aurait pas vu le jour.*

*Nos remerciements s'adressent aussi à monsieur **Pr A.BENABBAS** pour ses aides et aux Membres de jury **Dr L.BOUHJER, Mr S. HABI BEN HARIZ** qui me font l'honneur d'examiner Ce travail.*

*Nous remercions aussi tous les enseignants qui ont contribué à notre formation, auxquels nous exprimons notre profonde gratitude.*

*Enfin, je remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travaille.*

***A tous un grand merci.***



# Dédicace

*A mes chers **parents**, pour leurs sacrifices, leur amour,  
leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout  
au long de mes études,*

*A mes chères sœurs **Assia** et **Ibtissam** et son époux **Hakim**  
Et ses enfants adorables **Elyana** et **Maell***

*A Mon cher frère **Billal** qui est souvent à mes côtés.*

*A mon cher **Ayoub** qui m'a encouragé toujours pour donner mieux à ce travail.*

*A tous mes amis et mes collègues*

*A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot  
D'encouragement et de gentillesse.*

***Amina***





# Dédicace

## *Je dédie ce mémoire*

*A mon père qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études.*

*A ma maman, pour sa tendresse et ses prières et pour tout le courage qu'il t'a fallu pour m'emmener à devenir celle que je suis aujourd'hui.*

*A mes chers Frères et Sœurs.*

*A mes petits amours : Mohammed & Younes.*

*A Yasmine, chère cousine et sa petite adorable fille Céline.*

*A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, particulièrement Lamia.*

*A tous ceux que j'aime.*

**SELMA**



## Résumé

Le travail en présence consiste à la synthèse et la caractérisation d'un catalyseur de type spinelle  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  par l'approche solide-solide utilisant l'oxydation thermique à  $800^\circ\text{C}$  sous air atmosphérique. Le matériau est testé en jonction avec les nanoparticules de  $\text{WO}_3$  pour former une hétérojonction capable de réduire le Cr (VI) en Cr (III) sous la lumière visible.

L'échantillon est caractérisé par plusieurs méthodes à savoir (DRX ; FT-IR ; UV visible ; Réflectance et Mott-Schottky)

La diffraction des rayons X confirme l'élaboration d'une phase tétragonale structure pure de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . L'énergie de gap est de 1.786eV ce qui permet d'absorber une large gamme de spectre solaire. L'analyse Mott-Schottky confirme le type p de semi-conducteur avec une énergie plate-bande  $E_{fb} = -0.62 \text{ V/Ecs}$ .

**Mots clés :** Catalyseur, Spinelle  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , photo réduction de chrome, Hétérojonction.

## The abstract

The present work consists to the synthesis and characterize the  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  spinel catalyst by the solid-solid approach by using thermal oxidation at  $800^\circ\text{C}$  under air atmospheric. The material is tested in conjunction with the  $\text{WO}_3$  nanoparticles to form a heterojunction capable of reducing Cr (VI) to Cr (III) under visible light.

The sample is characterized by several methods, namely (XRD; FT-IR; Visible UV; Reflectance and Mott-Schottky)

X-ray diffraction confirms the elaboration of a pure structure tetragonal phase of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . The gap energy is 1.786eV, which allows to absorb a wide range of solar spectrum. The Mott-Schottky analysis confirms the p type of semiconductor with a flat band energy  $E_{fb} = -0.62 \text{ V/Ecs}$

**Key words:** Catalyst, Spinelle  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , chromium photo reduction, heterojunction.

## ملخص

يتكون العمل المعني من تخليق و توصيف محفز السبيل  $CuCr_2O_4$  من خلال الطريقة صلبة صلبة باستخدام الاكسدة الحرارية عند 800 درجة مئوية تحت الهواء الجوي. يتم اختبار المادة عند تقاطعها مع الجسيمات النانوية  $WO_3$  لتشكيل تغيير قابل للتقليل  $Cr(VI)$  الى  $Cr(III)$  تحت الضوء المرئي. و تتميز العينة بعدة طرق و هي ( FT-IR ; DRX ) ; الاشعة فوق البنفسجية المرئية للانعكاس ; ( Mott-Schottky ) .

يؤكد حيود الاشعة السينية على تطور بنية الطور الرباعي النقي لي  $CuCr_2O_4$  . تصل طاقة الفجوة الى 1.786 eV حيث تسمح بامتصاص مجموعة واسعة من الطيف الشمسي. يؤكد تحليل Mott-Schottky انه من النوع p موصل بطاقة المسطح  $E_{fb} = -0.62$  V/Ecs

**الكلمات المفتاحية:** المحفز، الإسبنيل  $CuCr_2O_4$ ، الاختزال الضوئي للكروم، الوصلات غير المتجانسة.

# Sommaire

# Sommaire

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

## Chapitre I : Etude bibliographique

I. Introduction.....	4
II. Propriétés cristallographie .....	5
III. Propriétés électriques.....	6
III.1 Propriétés de transport électronique.....	6
III.2 Applications potentielles.....	6
IV. Les propriétés optiques.....	7
V. Propriétés magnétiques.....	8
VI. Les méthodes de synthèses de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .....	8
VI.1 Méthode solide-solide.....	8
VI.2 Méthode sol-gel.....	8
VI.3 Méthode hydrothermale.....	9
VI.4 Méthode Co-précipitation.....	9
VII. Hétérojonction de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .....	10
VIII. La photo-catalyse .....	11
VIII.1 Le principe de photo-catalyse .....	11
VIII.2 La photo-catalyse sous lumière visible .....	12
VIII.3 La photo-réduction de chrome .....	12
IX. Chrome.....	13
IX.1 Généralité sur le chrome .....	13
IX.2 La toxicité du chrome .....	13
IX.3 Les applications de chrome.....	14
IX.4 Photo réduction de chrome par certain semi-conducteur.....	15

## Chapitre II: Matérielles et techniques expérimentales



I.	Introduction.....	19
II.	Synthèse de chromate de cuivre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) par interaction solide-solide (oxydation thermique) .....	19
III.	Techniques de caractérisation.....	22
	III.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	22
	III.2 Détermination de la taille de moyenne des particules.....	23
IV.	La spectroscopie UV-Visible .....	23
V.	La spectrométrie infrarouge (FTIR).....	24
VI.	Préparation des pastilles.....	25
	VI-1 Préparation de l'électrode de travail de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .....	26
VII.	Le spectrophotomètre UV-visible mode de réflectance diffuse.....	28
VIII.	Protocole de la photo réduction de Cr (IV) en Cr (III) par $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .....	29
	VIII.1 Réactifs chimiques .....	29
IX.	Montage Photo catalyse .....	31

### **Chapitre III: Résultats et discussions**

I.	INTRODUCTION .....	35
II.	Propriétés structurales.....	35
	II.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	35
	II.2 Analyse infrarouge FT-IR.....	36
III.	Propriétés optique .....	37
	III.1 Absorption.....	37
	III.2 Energie de gap .....	37
IV.	Propriétés électrochimiques.....	39
	IV.1 Méthode Mott-Schottky et Potentiel de la bande plate .....	39
V.	Application de photo réduction Cr(VI) à Cr (III) .....	40
	V.1 Effet de pH.....	41
	V.2 Effet de l'acide citrique .....	42

V.3 Effet de rapport de l'hétérojonction .....	42
V.4 La cinétique de photo réduction de Cr (VI) .....	43
VI. Mécanisme de la photo catalyse .....	44
Conclusion générale .....	46
Référence.....	49

*Listes des  
tableaux et des  
figures*

# Liste des tableaux

<b>Tableau II.1:</b> les masses des réactifs en (g).....	20
<b>Tableau II.2:</b> Produit chimique utilisé pour la synthèse .....	29

# Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> structure cristallographie ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ).....	5
--	---

---

<b>Figure II.1:</b> Image illustrative sur la synthèse de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .....	20
<b>Figure II.2:</b> Image de four de laboratoire .....	20
<b>Figure II.3:</b> Diagramme de traitements thermiques de la synthèse de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .....	21
<b>Figure II.4:</b> Organigramme du processus de synthèse .....	21
<b>Figure II.5:</b> Image de l'appareil de mesure par DRX .....	22
<b>Figure II.6:</b> Image de l'appareille spectroscopie infra-rouge.....	25
<b>Figure II.7:</b> Le dispositif de l'appareille pastilleuse .....	25
<b>Figure II.8:</b> Préparation de l'électrode à laboratoire d'énergie solaire au niveau d'USTHB	26
<b>Figure II.9:</b> Le dispositif électrochimique utilisé.....	27
<b>Figure II.10:</b> Image de l'appareille spectrophotomètre UV-visible mode de réflectance diffuse. (Craps Bejaia) .....	28
<b>Figure II.11:</b> Solution préparée .....	30
<b>Figure II.12:</b> Courbe d'étalonnage de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .....	30
<b>Figure II.13:</b> Préparation de l'acide citrique .....	31
<b>Figure II.14:</b> réactifs chimique .....	32
<b>Figure II.15:</b> Image illustrative sur les étapes de l'expérience.....	32
<b>Figure II.16:</b> Image de l'appareille spectroscopie UV-Visible .....	33

---

<b>Figure III.1:</b> Les spectres de diffraction des rayons X de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ synthétisée à $800^\circ\text{C}$ sous air atmosphérique .....	35
<b>Figure III.2:</b> Les spectres FT-IR de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ synthétisée à $800^\circ\text{C}$ sous air atmosphérique.....	36
<b>Figure III.3:</b> Le spectre d'absorption (a) et le spectre de réflectance (b) des nano-poudre de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .....	37
<b>Figure III.4:</b> Détermination de l'énergie de la bande interdite $E_g$ (transition optique directe) de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ synthétisé à $800^\circ\text{C}$ sous air atmosphérique .....	38
<b>Figure III.5:</b> Diagramme de Mott-Schottky synthétisé à $800^\circ\text{C}$ sous air atmosphérique de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .....	39

<b>Figure III.6:</b> Photo réduction de Cr(VI) à Cr(III) dans une solution de 30mg/l de $K_2Cr_2O_4$ en présence de $(CuCr_2O_4/WO_3)$ , $CuCr_2O_4$ , $WO_3$ sous lumière la visible, $\lambda > 450\text{ nm}$ .....	41
<b>Figure III.7:</b> Photo réduction de Cr(VI) à Cr(III) dans une solution de 30mg/l de $K_2Cr_2O_4$ en présence de $(CuCr_2O_4/WO_3)$ dans une solution pH : pH=3, pH=5, pH=8 sous la lumière visible, $\lambda > 450\text{ nm}$ .....	42
<b>Figure III.8:</b> Photo réduction de Cr(VI) à Cr(III) dans une solution de 30mg/l de $K_2Cr_2O_4$ en présence de $(CuCr_2O_4/WO_3)$ dans une concentration d'acide citrique : $10^{-1}$ , $10^{-2}$ , $10^{-3}$ sous la lumière visible, $\lambda > 450\text{ nm}$ .....	43
<b>Figure III.9:</b> Photo réduction de Cr(VI) à Cr(III) dans une solution de 30mg/l de $K_2Cr_2O_4$ en présence de $(CuCr_2O_4/WO_3)(1/1)$ , $(CuCr_2O_4/WO_3)(1/0)$ , $(CuCr_2O_4/WO_3)(0.8/0.2)$ sous la lumière visible, $\lambda > 450\text{ nm}$ .....	44
<b>Figure III.10:</b> Photo réduction de Cr(VI) à Cr(III) dans une solution (1/1) de $(CuCr_2O_4/WO_3)$ à pH=3, $10^{-1}\text{M}$ sous la lumière visible, $\lambda > 450\text{ nm}$ .....	40
<b>Figure III.11:</b> Processus de la photo-catalyse .....	46

## Liste des abréviations

<b>u.m.a</b> : unité de masse atomique
<b>Eg</b> : Énergie de Gap
<b>Abs</b> : Absorbance
<b>IR</b> : infrarouge
<b>DRX</b> : Diffraction des Rayons X
<b>MEB</b> : Microscope électronique à Balayage
<b>UV.V</b> : Ultra-violet. Visible
<b>D</b> : est la taille des grains ( $[D]=\text{nm}$ ).
<b>K</b> : Constante $\approx 0.9$
<b><math>\Lambda</math></b> : la longueur d'onde du faisceau de rayons X.
<b><math>\theta</math></b> : l'angle de diffraction.
<b><math>\beta</math></b> : la largeur à mi-hauteur du sommet le plus intense exprimée en radian.
<b>Sol-Gel</b> : solution-gélification
<b>T</b> : Température
<b><math>\lambda</math></b> : longueur d'onde (nm)
<b>I</b> : L'intensité du rayonnement

<b><math>I_0</math></b> : l'intensité du rayonnement initial
<b>Cdc</b> : la capacité de la double couche,
$\epsilon$ : le constant diélectrique relatif du matériau
$\epsilon_0$ : la permittivité du vide
<b>N</b> : la concentration effective des porteurs de charge,
<b>e</b> : la charge de l'électron.
<b>E<sub>bp</sub></b> : le potentiel de la bande plate.
<b>E-E<sub>bp</sub></b> : représente la courbure des bandes à l'interface semi-conducteur/électrolyte.
<b>ECS</b> : Référence au calomel saturé
<b>F(R)</b> : est l'équivalent du coefficient d'absorption $\alpha$ .
$R_\infty$ : La réflectance diffuse relative.
<b>SC</b> : semi-conducteur
<b>v</b> : fréquence de la lumière recueillie,
<b>A</b> : une constante qui ne dépend pas de l'énergie
<b>n</b> : caractérise l'absorption optique,

# **INTRODUCTION**

## **Générale**

## INTRODUCTION GENERALE

Pollution de l'eau, a attiré la communauté scientifique ces dernières années car, les déchets produits par le traitement du chrome peuvent également contaminer les sols et les eaux souterraines, ce qui peut avoir des effets durables sur la qualité de l'eau potable et la santé humaine.

Le chrome est un élément important dans de nombreux produits industriels et domestiques, mais son utilisation excessive peut avoir des effets néfastes sur l'environnement.

En prenant des mesures pour contrôler les émissions de chrome et en encourageant le recyclage du chrome, nous pouvons réduire les effets négatifs du chrome sur l'environnement et protéger la santé humaine.

Pour cela on s'intéresse dans notre travail sur la synthèse, la caractérisation et l'application d'un catalyseur spinelle à base de chrome pour protéger l'environnement contre la pollution. Les spinelles sont des substances cristallines dotées de structures atomiques uniques qui leur confèrent des capacités catalytiques remarquables.

L'élément chimique chrome est largement utilisé dans l'industrie, notamment pour la fabrication de l'acier inoxydable. La pollution par le chrome peut toutefois nuire à l'écosystème dans son ensemble et à la santé humaine.

Les rejets d'effluents contenant du chrome entraînent une pollution de l'environnement et une contamination des sources d'eau, qui ont toutes deux un impact sur la santé des êtres vivants. La quantité maximale de Cr(VI) résiduel dans l'eau est de 0,05 ppm [1], et la contamination de l'environnement par le Cr(VI) peut avoir des effets néfastes sur la santé.

De nombreuses méthodes sont utilisées pour la réduction de chrome de Cr (III) en Cr (VI), notamment l'adsorption, la coagulation, l'oxydation photo catalytique hétérogène et l'ultrafiltration. Parmi ces méthodes, la technologie photo catalytique hétérogène a gagné en popularité en tant que méthode "verte" et économe en ressources pour la dégradation des eaux usées contenant des colorants solubles. De nombreux photos catalyseurs sont actuellement utilisés de manière intensive dans le domaine de la photo dégradation des colorants.[2, 3]

La réduction du Cr(VI) en Cr(III) est considérée comme une solution fiable, Vu que le Cr (VI) a une grande toxicité.



Le travail en présence consiste à la synthèse et caractérisation d'un catalyseur de type spinelle à base de chrome et application à la dépollution de l'environnement sont décrites ultérieurement dans les chapitres **I** à **III**.

Après une introduction générale sur le sujet, le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et à quelques généralités sur la photo catalyse. Le deuxième chapitre est dédié à la synthèse de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et sa caractérisation avec des différentes techniques d'analyse. Et l'application de ce catalyseur dans la dépollution de l'environnement et les résultats expérimentaux, leurs commentaires et interprétations des résultats sont rassemblés dans le troisième chapitre. Une conclusion générale expose les traits importants de ce travail.

**CHAPITRE I : ETUDE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## I. Introduction

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, la recherche de matériaux innovants, stables et efficaces a pris une importance économique considérable. En effet, la majorité des initiatives de recherche actuelles tentent de maintenir le catalyseur et son efficacité tout en augmentant la rentabilité des processus de synthèse et en réduisant notamment les délais et les coûts. Une famille très importante de ces matériaux est celle des spinelles. Ils se distinguent par les nombreuses caractéristiques physico-chimiques et utilisations techniques qu'ils présentent. Ces matériaux présentent également des caractéristiques électriques remarquables et une transmissibilité élevée dans le domaine visible. Ce sont des semi-conducteurs dont l'écart énergétique est assez large. Ils sont donc utilisés dans une grande variété de dispositifs, y compris les piles solaires et les piles à combustible.

Le choix s'est porté sur le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , une substance fascinante qui a suscité l'intérêt des scientifiques en raison de ses caractéristiques distinctives et de ses applications possibles. Il s'agit d'un oxyde qui ressemble à un spinelle et dont la structure cristalline est cubique. Il possède également des propriétés magnétiques et électriques intéressantes. La préparation de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  avec une pureté et un rendement élevés a été largement explorée, et de nombreuses techniques de préparation ont été établies.

$\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est un spinelle chromate intéressant en raison de sa nature non toxique et à faible coût.  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est le plus approprié et efficace pour l'application dans la catalyse, la photocatalyse, la production photo-catalytique de  $\text{H}_2$  et dans le revêtement de surfaces. Il existe de nombreuses méthodes de préparation différentes pour la synthèse de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  y compris hydrothermal, Co-précipitation, réaction à l'état solide et méthode sol-gel.

$\text{CuCr}_2\text{O}_4$  avec une structure spinelle est un important semi-conducteur de type p-photocatalyseur très efficace dans la lumière visible. Avec une énergie de bande passante de 1.4 eV, le spinelle  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est un catalyseur versatile en raison de sa structure stable. [2, 3]

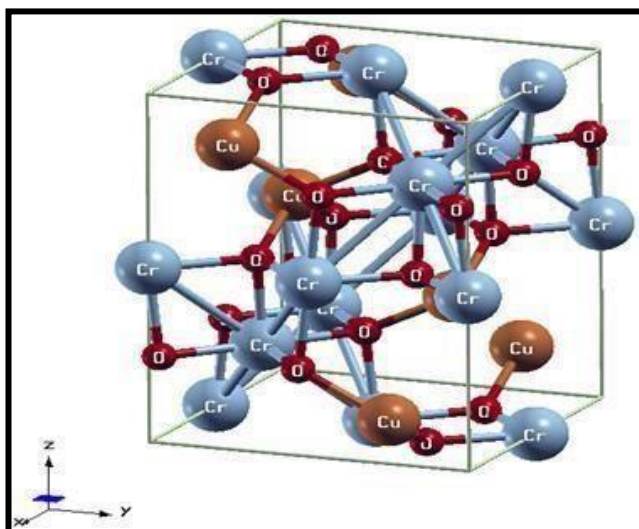
## II. Propriétés cristallographie

La structure cristalline d'un matériau est définie par la disposition périodique et ordonnée des atomes dans l'espace.

Dans le cas d'un catalyseur de type spinelle à base de chrome La structure cristalline de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est unique en son genre car elle possède une combinaison de différents éléments qui lui confèrent des propriétés uniques. Les atomes de cuivre, de chrome et d'oxygène se lient ensemble pour former une structure complexe qui a des propriétés intéressantes telles que la conductivité électrique et thermique.

La structure cristalline de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est caractérisée par une maille cubique centrée sur les faces, avec quatre ions  $\text{Cu}^{2+}$  occupant les sites tétraédriques et huit ions  $\text{Cr}^{3+}$  occupant les sites octaédriques.

Cette structure confère au matériau des propriétés magnétiques intéressantes.



**Figure I.1:** structure cristallographie ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )

La **figure I-1** présente la structure de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  qui est un composé inorganique qui contient du cuivre, du chrome et de l'oxygène. [4]

Il est souvent utilisé comme pigment dans les peintures, les céramiques et les plastiques en raison de sa couleur verte intense.

Cette structure permet également d'optimiser les propriétés catalytiques du matériau en modifiant la composition et la structure du spinelle, ce qui peut être réalisé par différentes

techniques de synthèse. En somme, la structure cristalline du catalyseur de type spinelle à base de chrome est cruciale pour ses propriétés catalytiques, et son optimisation peut conduire à des matériaux plus efficaces pour la dépollution de l'environnement.

Les propriétés électriques d'un catalyseur de type spinelle à base de chrome sont importantes pour comprendre son comportement dans les processus de dépollution qui impliquent des réactions électrochimiques

### III. Propriétés électriques

La structure cristalline de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  présente des propriétés électriques intéressantes,

Ces propriétés électriques sont dues à la présence d'électrons libres dans la structure cristalline, qui peuvent se déplacer facilement. [29]

#### III.1 Propriétés de transport électronique

Les propriétés de transport électronique de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  sont étroitement liées à sa structure cristalline hautement symétrique. Le matériau présente une résistance électrique élevée, ce qui le rend utile pour les applications de protection contre les décharges électrostatiques.

#### III. 2 Applications potentielles

Les propriétés électriques de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ont de nombreuses applications potentielles dans divers domaines. Par exemple, le matériau peut être utilisé pour la fabrication de dispositifs de protection contre les décharges électrostatiques tels que les diodes varistances.[18]

De plus, les propriétés de refroidissement électronique de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  en font un candidat prometteur pour les applications de refroidissement de haute performance telles que les microprocesseurs et les circuits intégrés.[18]

La mesure de la conductivité électrique peut également être utilisée pour caractériser les propriétés électriques du catalyseur. Cette technique permet de mesurer la capacité d'un matériau à conduire l'électricité. Les propriétés électriques du matériau peuvent être influencées par la composition chimique du spinelle, la taille et la forme des nanoparticules, ainsi que par les conditions environnementales telles que la température et l'humidité. Dans le

contexte de la dépollution de l'environnement, les propriétés électriques du matériau peuvent être importantes pour optimiser les performances catalytiques.

Ce matériau cristallin présente des propriétés uniques qui le distinguent des autres matériaux optiques, notamment sa capacité à absorber la lumière dans une large plage de longueurs d'onde et son fort coefficient d'absorption.

$\text{CuCr}_2\text{O}_4$  présente une forte absorption de la lumière dans la plage de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Cette propriété est due à la présence de transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ . Lorsqu'une onde électromagnétique est absorbée par le matériau, elle excite les électrons des ions, ce qui provoque une augmentation de l'énergie du système.

#### IV. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques. Dans cette partie, nous verrons que notre connaissance du comportement des électrons va jusqu'à nous expliquer la réflexion de la lumière par certains solides, alors que quelques-uns l'absorbent et que d'autres sont transparents. Elle nous apporte aussi l'explication pour certains solides de pouvoir sous certaines conditions, émettre de la lumière. Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux.[29]

Dans le contexte de la dépollution de l'environnement, les propriétés optiques du catalyseur de type spinelle à base de chrome peuvent être importantes pour comprendre son comportement dans les processus de dépollution. Par exemple, les propriétés optiques peuvent influencer l'absorption de la lumière solaire par le matériau, ce qui peut avoir un impact sur l'efficacité de la catalyse photo catalytique dans les applications de dépollution.

En raison de sa forte absorption de la lumière dans la plage de longueurs d'onde visible,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  peut être utilisé comme matériau actif dans les diodes électroluminescentes (LED) et les cellules solaires.

## V. Propriétés magnétiques

$\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est également connu pour ses propriétés magnétiques, qui sont dues à l'interaction entre les spins des électrons dans la structure cristalline.

Il est considéré comme un matériau antiferromagnétique en raison de son arrangement des spins particulier.[29]

## VI. Les méthodes de synthèses de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$

### VI.1 Méthode solide-solide

Dans cette présentation, nous allons explorer la méthode solide-solide pour synthétiser  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , un matériau intéressant pour ses propriétés magnétiques et optiques. Et on choisit cette méthode vue de sa simplicité, le contrôle et la reproductibilité des formules des phases et la haute qualité de leur cristallinité. Elle consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide.

### VI.2 Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une technique de synthèse chimique largement utilisée pour produire des matériaux inorganiques nanostructures. Cette méthode implique la conversion d'une solution liquide en un gel solide à travers un processus de polymérisation. Le gel est ensuite chauffé pour éliminer les molécules organiques et obtenir le matériau final. Préparation des précurseurs La première étape de la méthode sol-gel consiste à préparer les précurseurs du matériau souhaité.

Dans le cas de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , les précurseurs sont le nitrate de cuivre, le nitrate de chrome et l'éthanol. Les précurseurs sont dissous dans l'éthanol pour former une solution homogène. Cette solution est ensuite agitée pour assurer une répartition uniforme des précurseurs dans le solvant. [5]

La formation du gel une fois que les précurseurs sont bien mélangés, la solution est placée dans un environnement favorable à la polymérisation. Cela peut être réalisé en ajoutant un agent de réticulation ou en ajustant le pH de la solution. Au fil du temps, la solution se transforme en un gel solide. Ce gel est constitué d'un réseau tridimensionnel de molécules qui retiennent les précurseurs en place pour empêcher leur séparation. Séchage et calcination. Le gel est ensuite séché pour éliminer les molécules organiques et obtenir un matériau solide. Ce processus doit être effectué lentement pour éviter la formation de fissures ou de pores dans le matériau. Enfin, le matériau est calciné à haute température pour améliorer sa cristallinité et ses propriétés physiques.[6] Pour  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , cela implique une calcination à environ  $800^\circ\text{C}$  pendant plusieurs heures.[7]

### VI.3 Méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale est une technique de synthèse de matériaux qui utilise l'eau comme solvant et les hautes pressions et températures pour produire des cristaux de haute qualité. Est une méthode efficace pour produire des particules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  de petite taille et de haute pureté.

La méthode hydrothermale implique la dissolution des précurseurs solides dans de l'eau à haute température et haute pression, les réactions chimiques se produisent sous l'effet combiné de la température, de la pression et du temps. [8]

Les conditions hydrothermales permettent la croissance de cristaux de haute qualité en contrôlant la vitesse de cristallisation, la taille des particules, la morphologie et la pureté du produit final. [9]

Pour la synthèse de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  par méthode hydrothermale, des précurseurs solides tels que le nitrate de cuivre et le dichromate de potassium sont dissous dans de l'eau déminéralisée à haute température et haute pression. Les conditions hydrothermales optimales sont: température de  $200\text{-}250^\circ\text{C}$  et une pression de  $5\text{-}10\text{ MPa}$  pendant plusieurs heures.

Le produit obtenu est une fine poudre qui peut être transformée en diverses formes, notamment en films minces et en nano cristaux, en vue d'une utilisation dans un large éventail d'applications.

### VI.4 Méthode Co-précipitation

La méthode Co-précipitation est une technique de synthèse chimique largement utilisée



pour produire des matériaux nanostructures. Elle implique la formation simultanée de deux phases solides à partir d'une solution liquide contenant les précurseurs des deux phases.

Les étapes de la méthode co-précipitation la première étape consiste à dissoudre les précurseurs des deux phases dans un solvant commun. Les précurseurs peuvent être des sels métalliques, des oxydes ou des hydroxydes. Ensuite, un agent précipitant est ajouté à la solution pour provoquer la formation de la phase solide. Le choix de l'agent précipitant dépend des précurseurs utilisés et des propriétés souhaitées du matériau final. Enfin, le précipité est récupéré par filtration et lavage pour éliminer les impuretés résiduelles.

La méthode Co-précipitation est largement utilisée dans la production de catalyseurs, de pigments, de matériaux magnétiques et de matériaux pour batteries. Elle peut également être utilisée pour produire des nanoparticules de médicaments pour une administration plus efficace et ciblée.

Limitations de la méthode co-précipitation bien que la méthode co-précipitation soit simple et rapide, elle présente certaines limitations comme la difficulté à contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules produites. De plus, la méthode co-précipitation peut entraîner la formation de phases non désirées et la contamination du produit final par des impuretés provenant des réactifs ou des agents précipitation.

La méthode de Co-précipitation pour la synthèse de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  consiste à mélanger des solutions aqueuses de sels de cuivre et de chrome dans des conditions contrôlées. Le pH du mélange est ajusté pour favoriser la formation du produit souhaité, et le solide obtenu est ensuite lavé et séché.[10]

Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport à d'autres techniques de synthèse, tels que son faible coût, sa simplicité, sa rapidité et sa capacité à produire des nanoparticules homogènes avec des propriétés physiques et chimiques spécifiques.[11]

## VII. Hétérojonction de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ :

L'hétérojonction de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est un domaine émergent de la science des matériaux qui a attiré l'attention des chercheurs en raison de ses propriétés uniques. Il s'agit d'une jonction entre deux matériaux différents, à savoir le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et un autre matériau, qui peut être un métal, un semi-conducteur ou un isolant. Le matériau  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a la capacité de se combiner avec d'autres semi-conducteurs pour donner une haute efficacité comme ( $\text{WO}_3$ [12],  $\text{TiO}_2$ [13],

ZnO[14], SnO<sub>2</sub>[15] et CeO<sub>2</sub>[16]) qui ont un comportement photo-catalytique hétérogène, en raison de la combinaison favorable des structures électroniques caractérisées par une bande de valence remplie et une bande de conduction vide, des propriétés d'absorption de la lumière, des caractéristiques de transport de charge et de la durée de vie de l'état excité.[15]

Un meilleur photo-catalyseur présente certaines caractéristiques, notamment photo-actif, capable d'utiliser la lumière visible et/ou proche des UV, biologiquement et chimiquement inerte, photo-stable peu coûteux et non toxique. [12]

## VIII. La photo-catalyse

La photo-catalyse est un processus qui utilise la lumière pour déclencher des réactions chimiques. Il s'agit d'une technologie en plein essor dans de nombreux domaines, notamment l'énergie solaire, la purification de l'air, l'activité antibactérienne, la dégradation de divers polluants organiques dans les eaux usées, la production d'hydrogène et la production de carburant. [3, 17]

### VIII.1 Le principe de photo-catalyse

Le principe de base de la photo-catalyse consiste à utiliser des catalyseurs qui réagissent à la lumière pour accélérer les réactions chimiques. Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont les nanoparticules de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), qui absorbent la lumière ultraviolette et génèrent des électrons et des trous qui peuvent réagir avec d'autres molécules. Le principe repose sur le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou) h<sup>+</sup> et un site de réduction (électron) e<sup>-</sup>. Les paires électrons/trou e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> sont à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux hydroxylés.

Bien que la photo-catalyse présente de nombreux avantages, elle comporte également des défis. L'un des principaux est de trouver des catalyseurs efficaces qui peuvent être activés par la lumière visible plutôt que par la lumière UV, un autre défi consiste à trouver des moyens de produire ces catalyseurs à grande échelle et de manière rentable.[3, 18]

### VIII.2 La photo-catalyse sous lumière visible

La photo-catalyse sous la lumière visible peut donc être une option prometteuse pour l'utilisation efficace du spectre solaire.

Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans la photo-catalyse sous lumière visible sont des matériaux semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) ou le sulfure de cadmium ( $\text{CdS}$ ), l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), l'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ).

Ces matériaux ont des bandes d'énergie qui correspondent à la lumière visible, ce qui leur permet d'absorber cette lumière et de l'utiliser pour activer des réactions chimiques.[19]

La photo-catalyse sous la lumière visible peut être utilisée pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau en utilisant l'énergie solaire comme source d'alimentation. Elle peut également être utilisée pour purifier l'eau en éliminant les polluants organiques et inorganiques.

### VIII.3 La photo-réduction de chrome

La photo-réduction de chrome est une réaction chimique qui utilise la lumière pour réduire les ions de chrome (VI) en chrome (III), Cette réaction est utilisée dans de nombreuses applications, notamment en photographie et en électronique.

Le processus de réduction est catalysé par des électrons provenant d'un donneur d'électrons. La photo-réduction du chrome implique le transfert d'électrons de l'état excité d'un photo-sensibilisateur à l'ion chrome, le photo-sensibilisateur absorbe l'énergie lumineuse et devient excité, ce qui entraîne la formation d'un cation radical, Ce cation radical transfère ensuite un électron à l'ion chrome, le réduisant à sa forme élémentaire, le processus dépend fortement de la longueur d'onde de la lumière utilisée et des propriétés du photo-sensibilisateur.[6, 18]

## IX. Chrome

### IX.1 Généralité sur le chrome

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24. Il a été découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin. Il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique, est de masse atomique 51,996 u.m.a et une densité de 7,19  $\text{g/cm}^3$  et un point de fusion de 1907 °C.

C'est un métal de transition solide, gris argenté, qui résiste à la corrosion et au ternissement. Il est essentiellement utilisé en métallurgie, où il améliore la dureté des alliages à haute performance et la résistance à la corrosion et aux contraintes des aciers. Il est également utilisé comme pigment ou catalyseur, pour tanner le cuir et pour traiter la surface des métaux. Le chrome VI est classé par le CIRC comme cancérigène certain (groupe 1), bien que le chrome III soit un oligo-élément crucial impliqué dans le métabolisme des graisses et des sucres. **(Fiche d'information sur l'importance des ressources minérales contenant du**

**chrome, juillet 2017). [28]**

Seuls le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) sont fréquemment trouvés dans la nature, bien que le chrome puisse exister dans neuf états d'oxydation différents, allant de (-II) à (+VI). Il existe plusieurs formes ioniques immobiles du chrome trivalent Cr(III) dans la nature, notamment  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  Cr(III).

La majorité des composés de chrome(VI) sont des sous-produits de l'activité humaine, qu'ils soient intentionnels ou non.

Le minéral le plus important contenant du chrome est la chromite,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , qui est presque entièrement trivalente et présente dans les roches qui constituent la croûte terrestre. Le chrome existe sous forme de métal, d'alliages, de minerais, de cations ( $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ) et d'anhydrides d'acide chromique (ferrochrome, Chromel et minerai de chromite). Parmi les autres substances contenant du chrome figurent le molybdate, le sulfate de plomb, le chromate de zinc, le chromate de plomb, le sulfochromate de plomb, le rouge de chromate et le rouge de chromate de molybdène.[3, 20]

## IX.2 La toxicité du chrome

La toxicité du chrome dépend à la fois de sa concentration et de son degré d'oxydation. Il est largement admis que le chrome (VI) est nettement plus dangereux que le chrome (III).

Ce dernier est nécessaire à la vie, même à des concentrations extrêmement faibles, car il active l'insuline, qui est cruciale pour le métabolisme des hydrates de carbone (Otabong, 1990). [28]

Pour éliminer et récupérer le chrome, nous décrivons ci-dessous les principaux procédés:

- L'osmose inverse, l'électrodialyse, la nano filtration et l'ultrafiltration sont des procédés membranaires.
- Procédés chimiques (complexassions, extraction à l'aide d'un solvant, précipitation et coagulation).
- La bio-réduction et la bio-remédiation sont des procédés biologiques.
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine particulière).

### IX.3 Les applications de chrome

Les composés de chrome VI sont utilisés dans un grand nombre de domaines industriels: la métallurgie, la chimie, le traitement de surface et les matériaux réfractaires sont les plus importants.

Le chrome est principalement utilisé dans la production d'acier inoxydable, qui représente environ 80% de la consommation mondiale de chrome. Il est également utilisé dans la production de pigments, de catalyseurs et de revêtements décoratifs.

La création de divers alliages et la production d'acier inoxydable sont les deux industries qui utilisent principalement le chrome pur dans l'industrie, parce qu'ils peuvent conserver des qualités mécaniques extrêmement élevées, les alliages à base de chrome tels que les superalliages (fer, zinc, nickel et molybdène) sont fréquemment utilisés dans l'industrie aéronautique. La plupart des autres composés du chrome sont fabriqués à partir du chromate de sodium et du bichromate de sodium, qui sont créés par l'utilisation de minerai de chromite.

Les alliages de chrome sont utilisés dans les turbines d'avion, les moteurs de voiture et les équipements de forage pétrolier. Le chrome est également présent dans certains aliments et compléments alimentaires, bien que sa toxicité soit controversée

Les sels de chrome hexavalent sont très solubles dans l'eau et sont utilisés dans le tannage, comme fongicides, dans le traitement du bois et dans la galvanoplastie pour le traitement de surface sous forme d'acide chromique et de chromate.

Les circuits électroniques sont ensuite réalisés en gravant les parties non éclairées. La photo réduction du chrome permet également de créer des micros canaux dans les puces micros fluidiques utilisées dans la recherche biologique et médicale.

Applications de la photo réduction au chrome dans la photographie :

- Les films pour appareils photo sont produits par photo réduction du chrome, les cristaux d'halogénure d'argent sensibles à la lumière utilisés dans les films
- convertissent leur argent ionique en argent métallique lorsqu'ils sont exposés à la lumière.
- L'image photographique est créée par la transformation des zones exposées aux

photons en grains d'argent métallique. La photo-réduction au chrome est également utilisée pour la création de plaques gravées pour l'impression offset. [3, 18, 20]

#### **IX.4 Photo réduction de chrome par certain semi-conducteur**

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la résistance électrique ( $\rho$ ) se situe entre celle des isolants et celle des métaux, Il se caractérise par une bande de valence (BV) remplie et une bande de conduction (BC) vacante [19], séparées par une bande inaccessible dont l'énergie varie de 0.1 à 3 eV. Le composé devient isolant pour des valeurs plus élevées.

La quantité de porteurs de charge intrinsèques (porteurs d'électrons et de trous intrinsèques) dans un cristal semi-conducteur détermine sa conductivité intrinsèque. Un trou est laissé dans la bande de valence lorsqu'un électron de conduction est libéré ou passe de la bande de valence à la bande de conduction. Cet électron participe à la conduction électrique et possède une charge électrique positive.

Il existe deux types de semi-conducteurs : les semi-conducteurs intrinsèques, qui sont des matériaux purs, et les semi-conducteurs extrinsèques, qui sont des matériaux dopés avec des impuretés pour modifier leur conductivité. [18]

Les semi-conducteurs intrinsèques sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans les cellules solaires et les diodes électroluminescentes (LED).

Les semi-conducteurs extrinsèques sont des matériaux dopés avec des impuretés pour modifier leur conductivité. Les impuretés peuvent être des atomes de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine, qui ont un électron supplémentaire par rapport au matériau hôte, Et sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans les transistors et les circuits intégrés. Ils sont également utilisés dans la fabrication de capteurs de température et de pression.

La photo réduction de chrome par certains semi-conducteurs est un processus important dans l'industrie électronique et la protection de l'environnement.

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui ont une conductivité électrique intermédiaire entre les conducteurs et les isolants. Ils sont utilisés comme catalyseurs dans la photo réduction de chrome car ils peuvent absorber la lumière et produire des électrons excités qui peuvent réduire le chrome hexavalent en chrome métallique, la photo réduction de chrome est largement utilisée dans l'industrie électronique pour la fabrication de dispositifs tels que les transistors et les

circuits intégrés, elle est également utilisée dans le traitement des eaux usées pour réduire la toxicité des composés de chrome hexavalent.

Le semi-conducteur le plus couramment utilisé pour la photo réduction de chrome est le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Lorsque la lumière frappe la surface du  $\text{TiO}_2$ , des électrons sont excités et libérés de la bande de valence du  $\text{TiO}_2$  vers la bande de conduction, créant ainsi des électrons libres. Ces électrons libres peuvent ensuite réduire les ions de chrome (VI) en chrome (III), qui sont ensuite adsorbés sur la surface du  $\text{TiO}_2$ . Et on peut remplacer  $\text{TiO}_2$  par plusieurs semi-conducteurs tels que  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{WO}_3$ .

Ce processus de photo réduction de chrome par semi-conducteur est un moyen efficace et écologique de purifier l'eau, car il ne nécessite pas l'utilisation de produits chimiques nocifs et utilise l'énergie solaire comme source d'énergie.[18]

# **CHAPITRE II : MATÉRIELLES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**



## I. Introduction

Ce chapitre contient une description détaillée de la méthode de synthèse de oxyde de chromate de cuivre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) à partir d'oxydes de cuivre ( $\text{CuO}$ ) et oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), ainsi nous avons décrit le protocole de photo réduction de Cr (VI) en Cr (III) par  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  dont les résultats seront détaillés dans le Chapitre III.

Son caractérisation structurale sera abordée à partir de différentes techniques de caractérisation physico-chimiques à savoir: Diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR). Ainsi ses propriétés optiques et électrochimique seront analysées par spectroscopie UV visible, analyse Mott-Schottky, respectivement.

## II. Synthèse de chromate de cuivre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) par interaction solide-solide (oxydation thermique)

Dans notre recherche, nous avons choisi la synthèse à l'état solide en raison des avantages reconnus de cette méthode, à savoir sa facilité en premier lieu, le contrôle et la répétabilité des formules de phase et la haute qualité de leur cristallinité.

Elle consiste à mélanger deux oxydes solides à une température inférieure à leur point de fusion respectif, de sorte que la réaction se produise alors que les oxydes sont encore solides. Une telle réaction commence à la limite des grains des solides et progresse ensuite au fur et à mesure que les réactifs se diffusent du cœur vers l'interface de réaction.

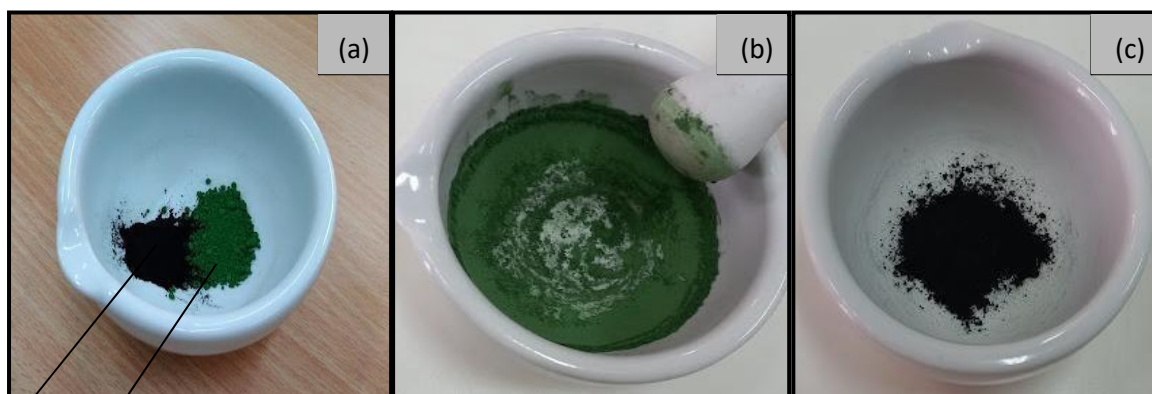
La diffusion à travers le matériau est accélérée par l'augmentation de la température. L'étape limitant est souvent cette diffusion. Toutefois, cette méthode simple présente certains inconvénients, notamment la lenteur des réactions à l'état solide, la dépendance à l'égard du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et durée du recuit) et le risque d'inhomogénéité dans la composition du produit final, que nous essayons souvent d'éviter en répétant les cycles de chauffage et de broyage. [27]

L'objectif dans cette synthèse est la préparation de 3g de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , Nous avons utilisé les produits chimiques dont les masses sont présentées dans le Tableau suivant :

Réactif	CuO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Masse (g)	1.0305	1.9691

Tableau II.1: les masses des réactifs en (g)

La synthèse de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suivant la réaction :  $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4$  (II.1)



CuO  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figure II.1: Image illustrative sur la synthèse de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

- a) : Les réactifs pour la synthèse de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.  
 b) : Le broyage du mélange des réactifs.  
 c) : Le produit obtenu après le traitement thermique.

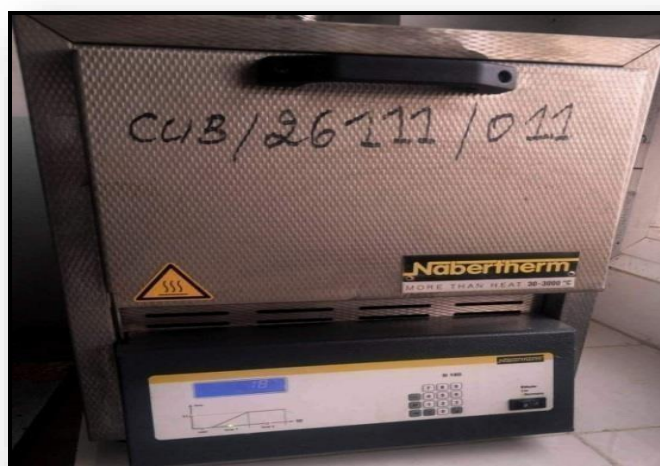


Figure II.2: Image de four de laboratoire.

Les oxydes simples de base sont intimement mélangés et broyés dans un mortier de type agate pendant plusieurs minutes afin d'obtenir un mélange homogène, puis placé dans un creuset en alumine fritté et pesé; ensuite, le mélange obtenu subit des traitements thermiques indiqués

Dans les (figure II.3).

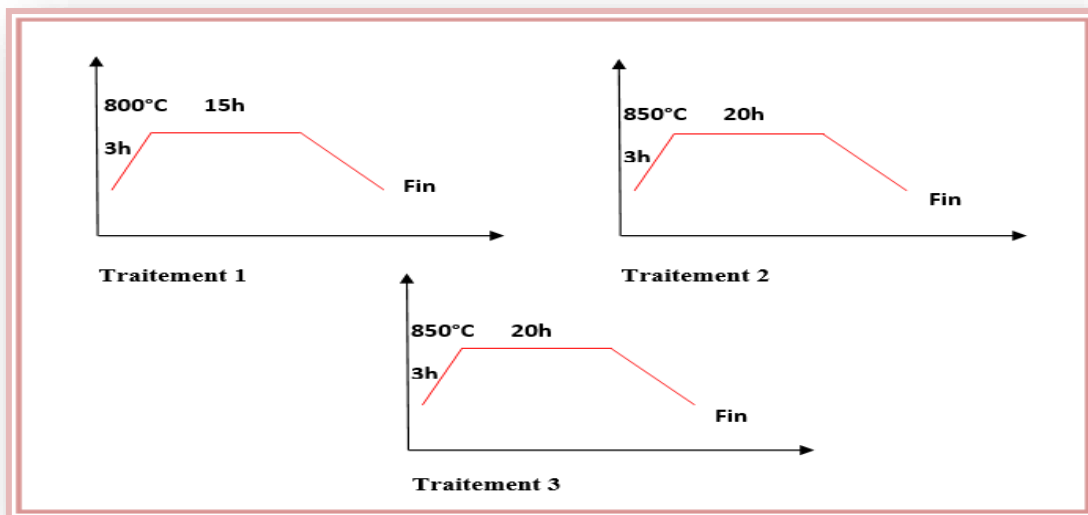


Figure II.3: Diagramme de traitements thermiques de la synthèse de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$

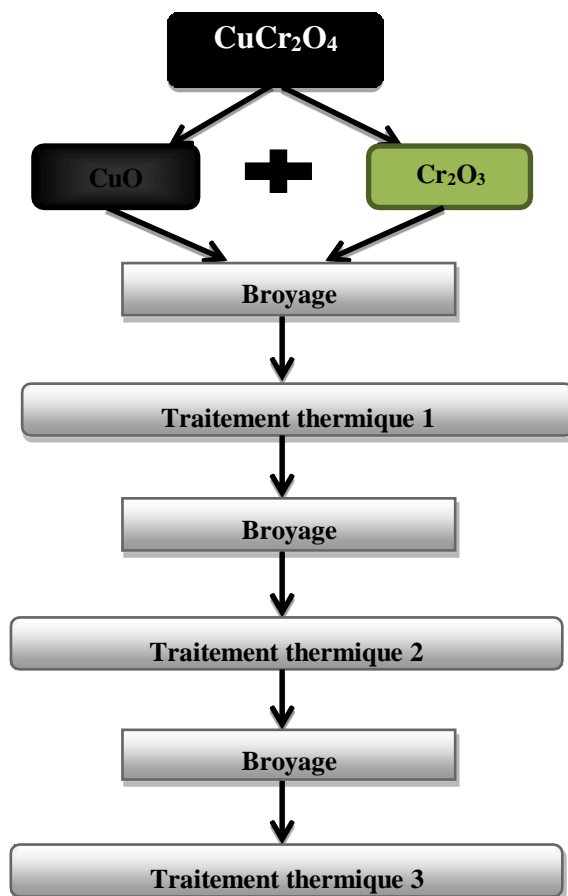


Figure III.4: Organigramme du processus de synthèse.

À la fin des traitements thermiques on a obtenu une poudre uniforme qui est prête pour l'analyse et le caractériser par les différents techniques de caractérisation physico-chimiques.

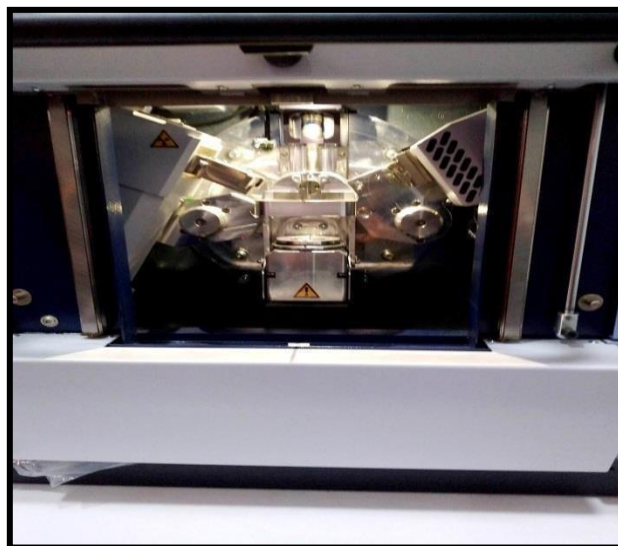
### III. Techniques de caractérisation

Nous allons dans ce qui suit présenter les différentes techniques de caractérisation structurale, morphologique, optique et électrochimique, utilisées pour l'analyse de nos échantillons de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  :

#### III.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction par rayonnement X (DRX) est une technique couramment utilisée pour analyser la structure cristalline des matériaux. Elle est basée sur le principe de la diffraction des rayons X par les atomes d'un cristal. Lorsque les rayons X sont dirigés vers un cristal, ils interagissent avec les électrons des atomes et sont diffractés dans différentes directions. La diffraction résultante produit un motif de diffraction qui peut être mesuré et analysé pour déterminer la structure cristalline du matériau. [26]

La diffraction par rayonnement X elle s'agit d'une technique non destructive utilisée pour analyser des échantillons poly cristallins à la fois qualitativement et quantitativement. De plus, la DRX nécessite des échantillons de grande pureté, sans défauts ni impuretés, ce qui peut rendre la préparation des échantillons difficile et coûteuse.



**Figure II.5:** Image de l'appareil de mesure par DRX

### III.1.1 Détermination de la taille de moyenne des particules

Les spectres de diffraction ont été utilisés pour déterminer la taille des grains des différents échantillons. Nous avons utilisé la relation de Scherrer pour garantir la précision des mesures de la taille des grains pour ces échantillons.[21]

$$D_{Scherrer} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{(II.1) [16]}$$

D: est la taille des grains ([D]=nm).

K: Constante  $\approx 0.9$

$\lambda$ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

$\theta$ : est l'angle de diffraction.

$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur du sommet le plus intense exprimée en radian.

Le traitement des diffractogrammes et la détermination des paramètres de maille sont effectués à l'aide du logiciel X'PertHigh-Score plus.

## IV. La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique analytique puissante utilisée pour étudier la structure électronique des molécules. Elle implique l'absorption de lumière dans les régions ultraviolette et visible du spectre électromagnétique.

L'absorption de la lumière par une molécule entraîne le déplacement de ses électrons d'un niveau d'énergie à un autre. Il en résulte la formation d'un état excité, qui peut être détecté et analysé à l'aide de la spectroscopie UV-Visible.

La spectroscopie UV-Visible est basée sur la loi de Beer-Lambert, qui stipule que la quantité de lumière absorbée par un échantillon est directement proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet.

La spectroscopie UV-Visible est également influencée par des facteurs tels que la polarité du solvant, le pH, la température et la présence d'autres molécules dans l'échantillon.

Lorsque la solution placée dans un spectroscope reçoit un rayonnement, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial ( $I_0$ ).

A partir de ces intensités on définit l'absorbance A:  $A = \log(I/I_0)$

L'absorbance (A) mesurée par un spectroscope dépend de plusieurs facteurs:

- La largeur (l) de cuve de spectroscopie
- La concentration (C) de la substance dissoute
- Le coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ ) aussi appelé coefficient d'extinction molaire.

Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement.

Loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon l c$

## V. La spectrométrie infrarouge (FTIR)

La spectrométrie infra rouge est une technique d'analyse chimique qui permet d'étudier les vibrations moléculaires des composants d'un échantillon. Cette technique est basée sur l'utilisation de rayonnements infrarouges, qui sont absorbés par les molécules et qui permettent ainsi de déterminer leur composition.

L'avantage de la spectrométrie infra rouge est qu'elle permet d'obtenir des informations sur la structure moléculaire d'un échantillon sans avoir à le détruire. De plus, elle est rapide, précise et peu coûteuse, ce qui en fait une technique très utilisée en analyse chimique.

Le fonctionnement de la spectrométrie infrarouge repose sur l'utilisation d'un spectromètre, qui mesure l'absorption de rayonnements infrarouges par un échantillon. Ce spectromètre est constitué d'une source de rayonnement, d'un filtre sélectif, d'une cellule contenant l'échantillon à analyser, et d'un détecteur.[10]

Lorsque le rayonnement infrarouge traverse l'échantillon, certaines fréquences sont absorbées par les molécules qui le composent, tandis que d'autres sont transmises. Le spectromètre mesure ensuite l'intensité du rayonnement transmis et absorbe, et en déduit ainsi la composition de l'échantillon.



Figure II.6: Image de l'appareil spectroscopie infra-rouge

## VI. Préparation des pastilles

Les pastilles doivent être utilisées pour l'étude des caractéristiques physiques (électriques et électrochimiques) spécifiques des oxydes. Le catalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est broyé ( $m = 500 \text{ mg}$ ) et concassé en pastille ( $\phi = 12 \text{ mm}$ , 5 kbar) à cette fin 2 mm d'épaisseur.

Les pastilles sont frittées à  $1000^\circ\text{C}$ , afin d'améliorer leurs qualités mécaniques et d'augmenter leur compacité. [18]

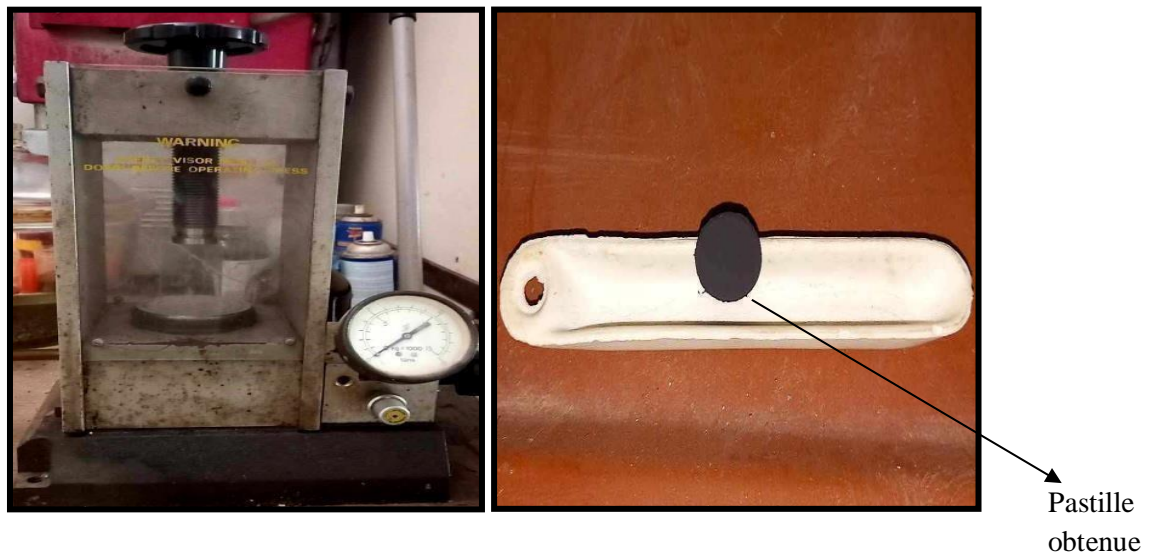


Figure II.7: Le dispositif de l'appareil pastilleuse.



### VI.1 Préparation de l'électrode de travail de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$

La partie électrochimique nécessite l'emploi d'une électrode de travail. Pour créer cette dernière, un fil de cuivre est soudé à la surface du tampon avec de l'étain avant d'être recouvert d'une laque d'argent pour réduire la résistance de contact. L'ensemble est ensuite isolé avec de la résine époxy dans un tube de verre afin que seule la pastille soit en contact avec l'électrolyte. (**Figure II-8**).

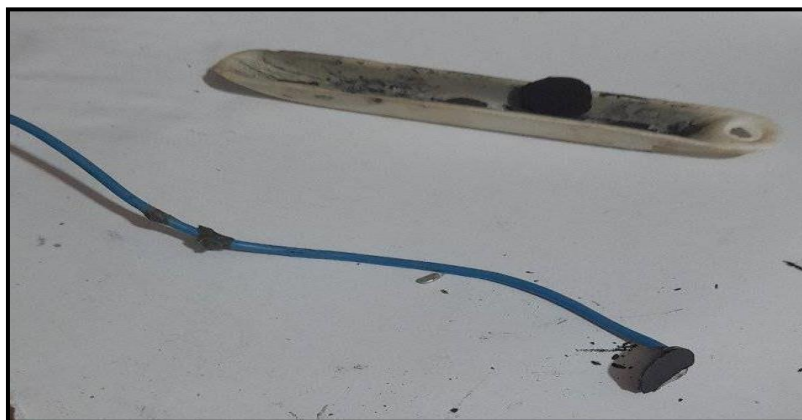
Les éléments suivants ont été utilisés pour fabriquer des électrodes de travail de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  d'une surface de  $1 \text{ cm}^2$  :

-Fil en cuivre.

-La résine époxy.

-Tube en verre.

-Pastille.



**Figure II.8:** Préparation de l'électrode à laboratoire d'énergie solaire au niveau d'USTHB.

Les propriétés électrochimiques sont nécessaires pour déterminer:

- Le type de conduction dans les semi-conducteurs (pour  $n$ ).
- La densité de trous.
- Le potentiel de la bande plate ( $V_{\text{bP}}$ ) caractéristique du semi-conducteur.

Courbe de Mott-Schottky



Nous avons utilisé trois électrodes pour estimer le potentiel de la bande plate ( $V_{fb}$ ), le type de semi-conducteur (n ou p) et la densité des porteurs de charge, en représentant graphiquement la variation de la capacité différentielle de la couche de charge d'espace ( $C_{sc}$  : sc pour semi-conducteur) en fonction de la tension appliquée (V) [21] en utilisant la relation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 N} \left[ E - E_{bp} - \frac{kT}{e} \right] \quad (\text{II.2})[15]$$

$C_{dc}$  : étant la capacité de la double couche,

$\epsilon$  : le constant diélectrique relatif du matériau

$\epsilon_0$ : la permittivité du vide

$N$  : la concentration effective des porteurs de charge,

$e$  : la charge de l'électron.

$E_{bp}$ : le potentiel de la bande plate.

$E - E_{bp}$ : représente la courbure des bandes à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

Dans une cellule électrochimique typique composée de l'électrode de travail (notre échantillon), de l'électrode auxiliaire en Pt et de l'électrode de référence au calomel saturé (ECS), les caractérisations Mott-Schottky sont effectuées en solution de L'acide citrique  $10^{-1}$  M à pH =3.



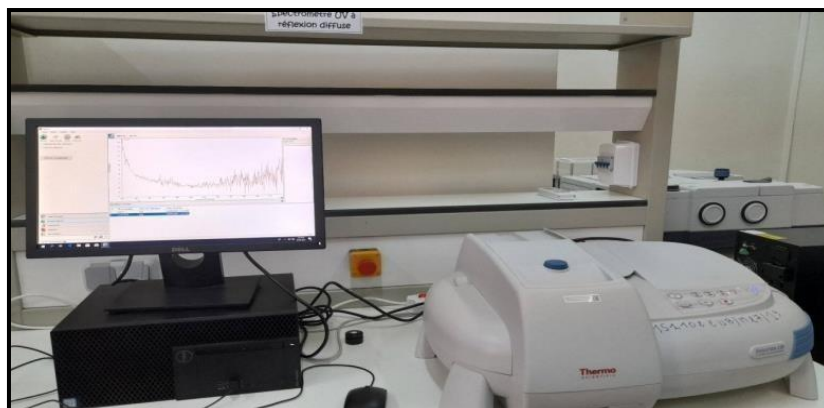
**Figure II.9:** Le dispositif électrochimique utilisé

## VII. Le spectrophotomètre UV-visible mode de réflectance diffuse

Le spectrophotomètre UV-visible mode de réflectance diffuse est un instrument utilisé en chimie analytique pour mesurer l'absorption de la lumière de la matière. Les échantillons peuvent être solides, liquides ou gazeux et sont généralement analysés dans le domaine UV-visible. L'utilisation de la réflectance diffuse permet d'analyser des échantillons opaques ou non homogènes sans avoir besoin de les dissoudre ou de les rendre transparents. Cela en fait un outil précieux pour l'analyse de matériaux tels que les pigments, les polymères et les minéraux.[21]

Le spectrophotomètre UV-visible mode de réflectance diffuse fonctionne en envoyant un faisceau de lumière sur l'échantillon à analyser. La lumière est ensuite réfléchi par l'échantillon dans toutes les directions, y compris vers le détecteur du spectrophotomètre.

Le détecteur mesure la quantité de lumière réfléchi à chaque longueur d'onde et produit un spectre d'absorption. Ce spectre peut être utilisé pour déterminer la concentration de l'analyse dans l'échantillon, ainsi que pour identifier les composants présents dans l'échantillon.



**Figure II.10:** Image de l'appareille spectrophotomètre UV-visible mode de réflectance diffuse. (Craps Bejaia)

Nous avons utilisé la réflexion diffuse pour l'estimation de la valeur de la bande interdite (band gap) en utilisant la formule de Kubelka-Munk [21, 22]

$$F(R) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{(II.3)}$$

$F(R)$ : est l'équivalent du coefficient d'absorption  $\alpha$ .

$R_\infty$ : La réflectance diffuse relative.

La bande interdite (gap  $E_g$ ) est ensuite déterminée à partir de l'Equation

$$F((R). h\nu) = (h\nu - E_g) \text{ (II.4)}$$

$\nu$ : fréquence de la lumière recueillie,

$A$ : une constante qui ne dépend pas de l'énergie,

$E_g$ : le gap optique

$n$ : caractérise l'absorption optique, il dépend de la nature de transition optique entre la bande de valence et la bande de conduction.

### VIII. Protocole de la photo réduction de Cr (VI) en Cr (III) par $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ Réactifs chimiques

Produit	Masse molaire (g/mol)	Pureté	Marque
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	231.5358		Synthétisé
$\text{WO}_3$	231.84		Synthétisé
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294.19	99,5 %	Biochemchemopharma
HCl	36.458	99%	Biochemchemopharma
NaOH	39.9997	96 %	Sigma-aldrich
Acide citrique	192.12	99.5%	Biochemchemopharma

**Tableau II.2:** Produit chimique utilisé pour la synthèse

Pour préparer la solution de dichromate de potassium (polluant pour la photo réduction par  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) On a pesée 30mg de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  puis on a versée dans un fioul de 1L de l'eau distillé, voir l'image de l'expérience ci-dessous (figure II-11).

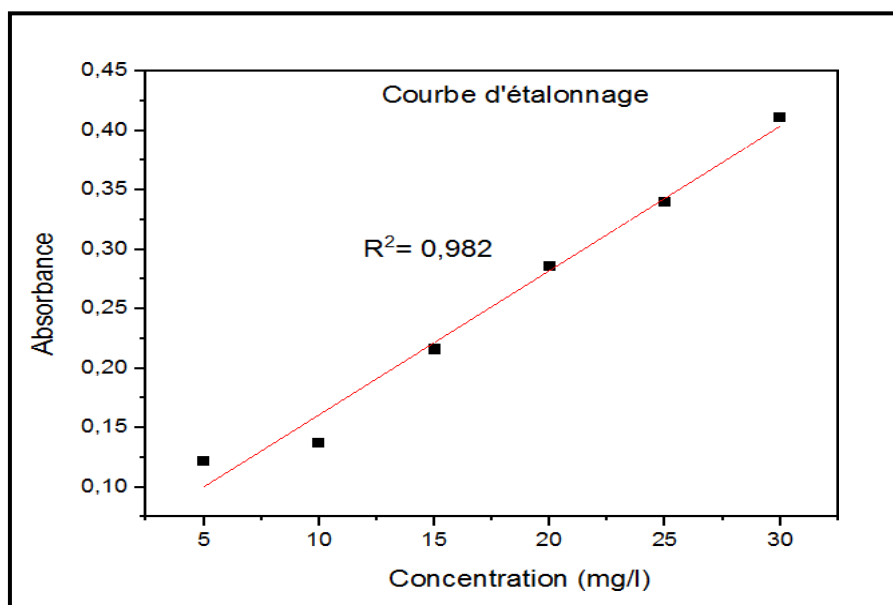


**Figure II.11:** Solution préparée

On a dilué la solution mère (préparée) 30mg/l pour préparer plusieurs solutions :

$C_1=C_{SM}= 30\text{mg/l}$ ,  $C_2= 25 \text{ mg/l}$ ,  $C_3=20\text{mg/l}$ ,  $C_4 =15\text{mg/l}$ ,  $C_5=10\text{mg/l}$ ,  $C_6 =5 \text{ mg/l}$ ,

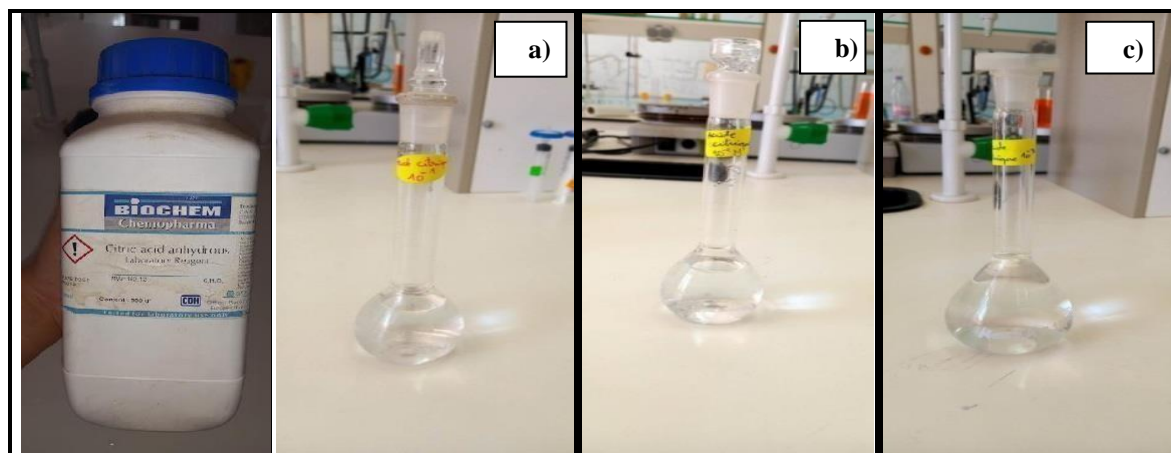
Dans l'objectif de tracer la courbe d'étalonnage, voir la (figure II-13) :



**Figure II.12:** Courbe d'étalonnage de  $k_2Cr_2O_7$

Nous avons rajoutée l'acide citrique dans la solution de  $k_2Cr_2O_7$  afin de capter les trous ( $h^+$ ) et voir l'effet de ce dernier sur le mécanisme de photo réduction de Cr (VI) en Cr (III),

Pour cela on a pesée 0.9606g d'acide citrique et on le met dans une fiole de 50 ml et on ajoute l'eau distillée jusqu'à le trait jaugée. La même méthode pour d'autres concentrations voir la figure II-13



**Figure II.13:** Préparation de l'acide citrique

- a) : Concentration de l'acide citrique égale à  $10^{-1}M$
- b) : Concentration de  $10^{-2}M$
- c) : Concentration de  $10^{-3}M$

Nous avons utilisé l'acide Chlorhydrique (HCl 3M) et Hydroxyde sodium (NaOH 3M) pour ajuster le ph de la solution bien sûr dans l'objectif d'étudier de ph (ph = 3, 5, 8) dans la photo réduction de Cr (VI) en Cr (III) par  $CuCr_2O_4$ , il est donc nécessaire d'ajuster le ph de la solution à l'aide d'une goutte ou plus de HCL ou d'une goutte ou plus de NaOH, en fonction du pH désiré. Si l'on veut abaisser le pH, on ajoute du HCl Si l'on veut l'inverse, on ajoute du NaOH.

## IX. Montage Photo catalyse :

L'étude photo catalytique a été réalisée sur la solution qui il contient le catalyseur irradié par 4 lampes LED (14 W), La distance entre le réacteur contenant la solution du  $CuCr_2O_4$  et la source lumineuse a été fixée à 10 cm. Toutes les expériences ont été menées à température ambiante. Typiquement, la solution est agitée et contient 50 ml de  $k_2Cr_2O_7$ , 2,5 ml d'acide citrique  $10^{-1}$  et une combinaison de 25 mg de  $CuCr_2O_4$  et de 25 mg de  $WO_3$  bien broyé.

La solution a été laissée dans l'obscurité pendant 90 min pour l'équilibre de l'adsorption du polluant  $k_2 Cr_2O_7$  par le catalyseur  $CuCr_2O_4$  pour réduire le Cr (VI) en Cr (III) avant illumination. Des aliquotes (3 ml) ont été prélevées de la solution réactionnelle à des moments réguliers (30min) et la concentration de polluant le Cr VI été mesurée avec un spectrophotomètre **JENWAY UV-6850** selon la loi de Beer-Lambert. L'absorption de la solution a été déterminée par interpolation linéaire de la courbe d'étalonnage.[21]

Avant l'illumination, la solution a été laissée dans l'obscurité pendant 90 minutes pour permettre à l'adsorption du polluant  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  par le catalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  d'atteindre l'équilibre et de réduire le Cr (VI) en Cr (III). Un spectrophotomètre Shimadzu UV-2550 a été utilisé pour quantifier la concentration du polluant Cr VI conformément à la loi de Beer-Lambert après avoir prélevé des volumes (3 ml) de la solution de réaction à intervalles réguliers (30 min). L'absorption de la solution a été déterminée par interpolation linéaire de la courbe d'étalonnage.

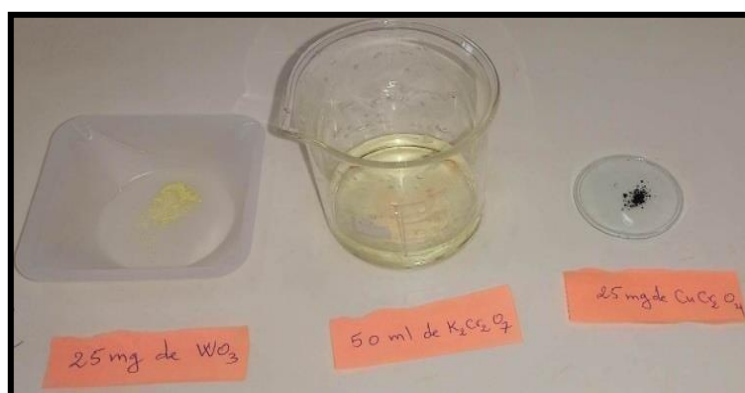


Figure II.14: Réactifs chimiques

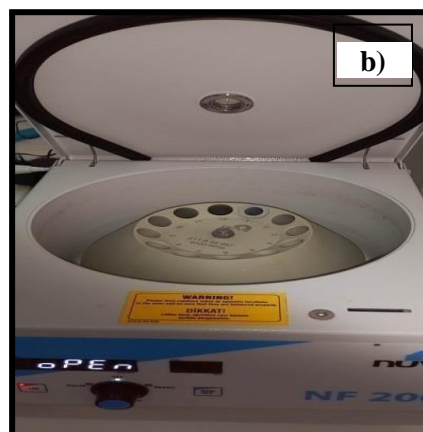


Figure II.15: Image illustrative sur les étapes de l'expérience

- a) – Montage de photo catalyseur.
- b) – Image de centrifugeuse.



**Figure II.16:**Image de l'appareille spectroscopie UV-Visible

# **CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**



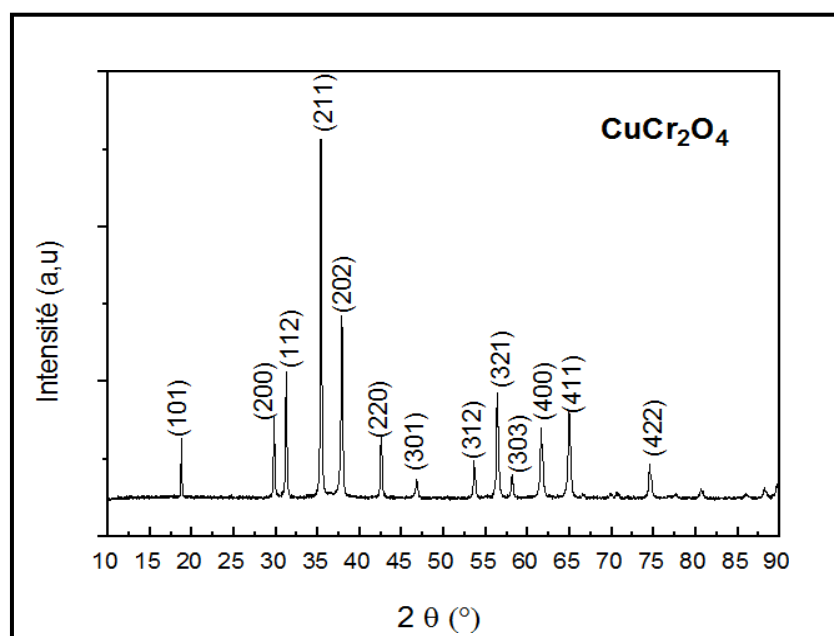
## I. INTRODUCTION

Le chapitre III consiste à la présentation et la discussion des différents résultats obtenu, ainsi d'évaluer l'efficacité photo catalytique des nano particules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et de l'hétérojonction ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ) sur la photo réduction de Cr (VI) en Cr (III) sous la lumière visible.

## II. Propriétés structurales

### II.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier la structure cristalline issue de cette synthèse, et d'effectuer une analyse microstructurale de la structure obtenue. La figure (III.1) montre le diagramme des rayons X de l'échantillon de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  analysé par XPER HIGH SCORE PLUS.



**Figure III.1:** Le spectre de diffraction des rayons X de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  synthétisée à 800 °C sous air atmosphérique

Tous les pics observés peuvent être indexés conformément aux prédictions de la structure tétragonale [4] de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Cela est en accord avec la fiche JCPDS N°: 01-085-2313 (groupe d'espace I41/amd) Avec  $a = b = 6,0305$  nm et  $c = 7,7823$  nm, Les pics situés dans l'aplage des  $2\theta$  égale à 18,599°; 29,603°; 31,090°; 35,190°; 37,719 °; 42,358°; 46,647 °; 53,466 °; 56,207°; 57,997°; 61,452°; 64,822° et 74,401° peuvent être affectés aux plans

cristallins (101) ; (200) ; (112) ; (211) ; (202) ; (301) ; (312) ; (321) ; (303) ; (400) ; (411) et (422), respectivement.

Le pic le plus intense correspond au plan (211), ce qui représente une croissance favorable de cristallites sur ce plan. On observe des pics nets et intenses, ce qui indique une bonne cristallinité de la structure. En outre, aucune phase secondaire n'est observée, la phase obtenue lors d'élaboration du matériau à 800 °C sous air atmosphérique est bien pure.

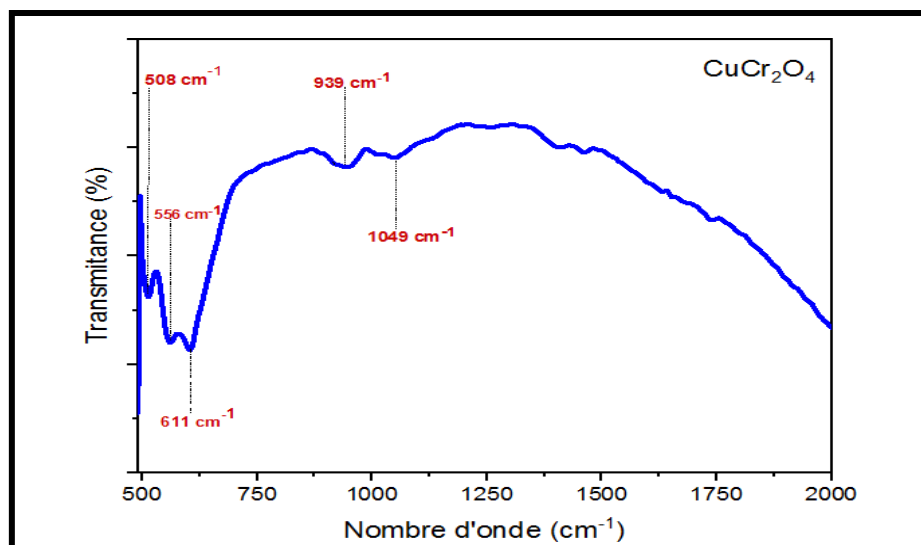
La taille moyenne des cristallites  $D$  est calculer à partir la formule de Scherrer [23], (équation III.1) en tenant compte le pic le plus intense :

$$D_{Scherrer} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.1})$$

La taille des cristallites des nanoparticules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est d'environ 49 nm.

## II.2 Analyse infrarouge FT-IR

La caractérisation FT-IR a été utilisée pour identifier et étudier les groupes fonctionnels, les liaisons chimiques et les différentes interactions de la structure du réseau insérée dans le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Les spectres FT-IR de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est représenté dans la figure(III.2) :



**Figure III.2:** Le spectre FT-IR de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  synthétisée à 800 °C sous air atmosphérique

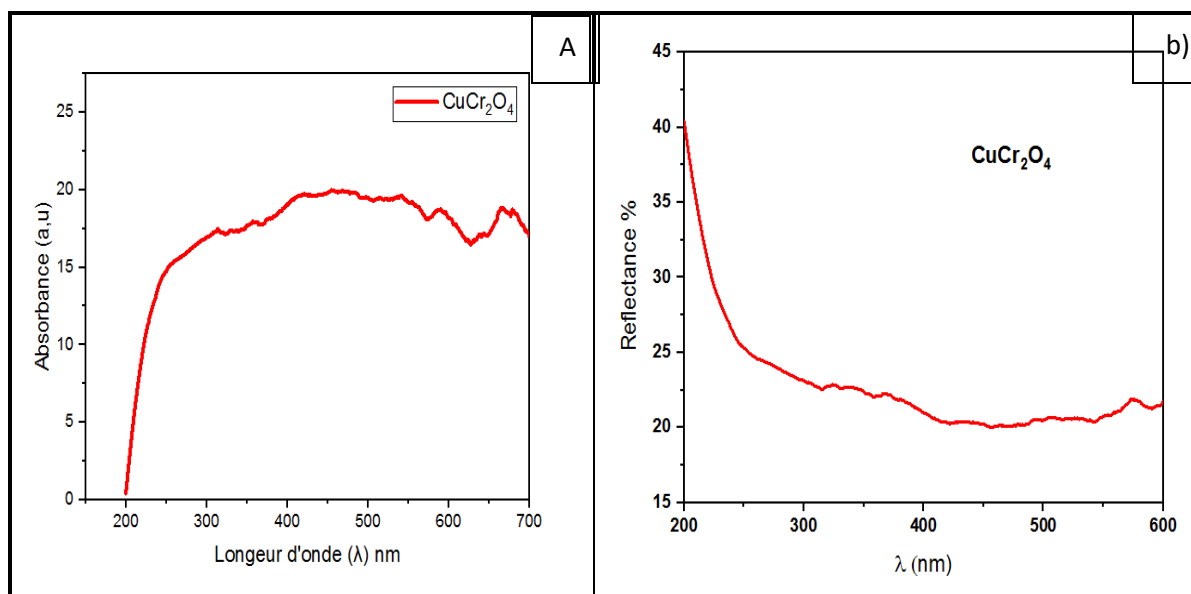
Le spectre FT-IR de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est réalisé dans l'intervalle de (500 à 2000)  $\text{cm}^{-1}$ , On observe une bande de vibration à (508  $\text{cm}^{-1}$ ) correspond à la vibration d'élongation de la liaison métal oxygène Cu-O[9], un autre pic est apparu à (556  $\text{cm}^{-1}$ ) indique la vibration des liaisons Cr-O-Cu[5], La présence du groupe  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$  dans le spinelle entraîne l'apparition d'une bande

d'élongation à ( $611 \text{ cm}^{-1}$ ), également, On constate deux pics centrés à ( $939 \text{ cm}^{-1}$  et  $1049 \text{ cm}^{-1}$ ), correspond à la liaison de Cu-O.

### III. Propriétés optique

#### III. 1 Absorption

La figure (III.3) représente le spectre d'absorption (a) et réflectance (b) des nano particules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , le matériau présente une excellente absorption dans la gamme de la lumière visible, cette considérable propriété générée une bonne performance photo-catalytique dans le domaine visible, L'échantillon permet d'absorber une large gamme de spectre solaire.



**Figure III.3:** Le spectre d'absorption (a) et le spectre de réflectance (b) de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  Synthétisée à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air atmosphérique.

#### III.2 Energie de gap

L'énergie de bande interdite ( $E_g$ ) est un paramètre important caractérisant le matériau.

On peut la déterminer en utilisant la relation suivante :

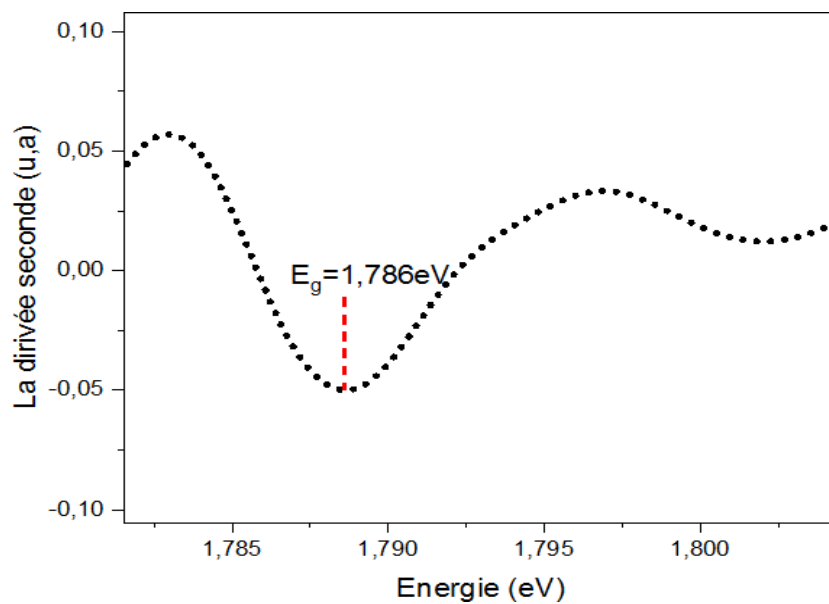
$$E_g = \frac{hc}{\lambda_0} - \frac{1240}{\lambda_0} \quad (\text{III.2}) [21]$$

$\lambda_0$  : la longueur d'onde.

$\nu$  : la fréquence.

$h$  : constante de planck.

La méthode de deuxième dérivée (**Figure III.4**) nous permet de déduire la valeur de l'énergie de gap de notre semi-conducteur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est de 1.786 eV.



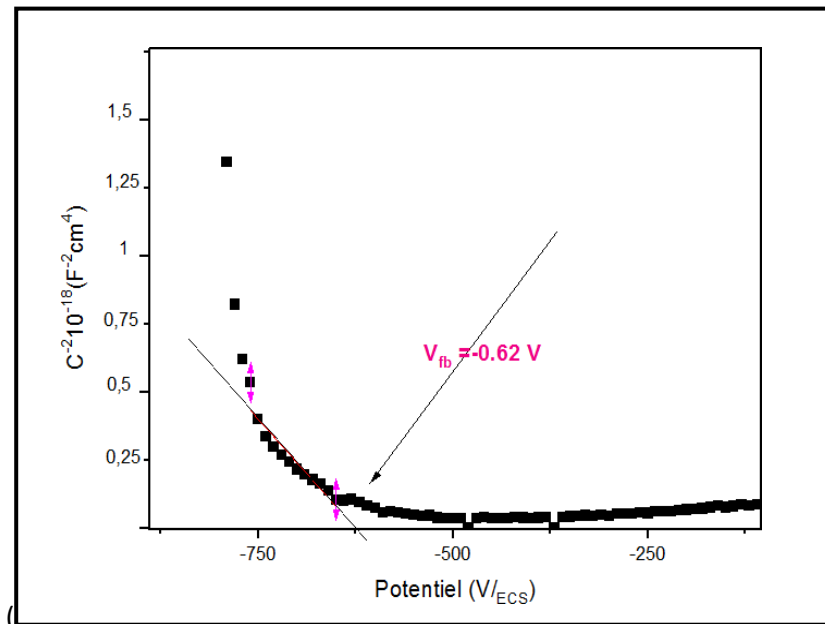
**Figure III.4:**Détermination de l'énergie de la bande interdite  $E_g$  de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  synthétisé à 800 °C sous air atmosphérique

#### IV. Propriétés électrochimiques

##### IV.1 Méthode Mott-Schottky et Potentiel de la bande plate

Le potentiel de bande plate ( $V_{fb}$ ) est utilisé pour déterminer la position de la bande plate. Il est Exploité pour créer des diagrammes d'énergie et faire comprendre le processus des phénomènes photocatalytiques. Il est déterminé à partir du tracé de Mott-Schottky [15] de la capacité interraticale (CSC) à l'aide de l'équation:

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0} N_A \left\{ V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right\} \quad \text{(III.3) [15]}$$



**Figure III.5:** Diagramme de Mott-Schottky de  $CuCr_2O_4$  synthétisé à 800 °C sous air atmosphérique

Selon la figure (III.5), la pente négative confirme le caractère de type p (trou  $h^+$ ) de semi-conducteur  $CuCr_2O_4$ .

La valeur de densité de trous est déterminée à partir l'équation (III.4) :

$$N_A = \left( \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2} \right) (d(1/C^2)/dv)^{-1} \quad \text{(III.4) [12]}$$

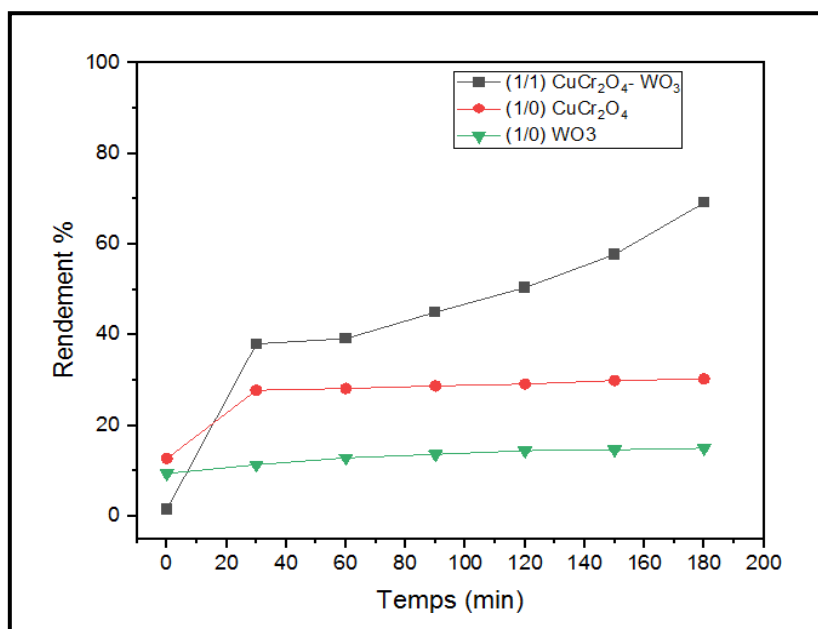
D'après le littérateur la constante diélectrique de  $CuCr_2O_4$  et de  $\epsilon = 835$  [15], la valeur de la densité de porteur de charge  $N_A = 0.54 \times 10^{17} cm^{-3}$ . Le potentiel de la bande plate ( $E_{fb}$ ) est déterminée par extrapolation de la partie linéaire a

$C^{-2}=0$ , elle est égale à :  $E_{fb} = -0.62$  V/Ecs.

Ces résultats sont en accords avec la littérature. [12, 18]

## V. Application de photo réduction Cr(VI) en Cr (III)

Dans cette partie, nous avons testé au premier lieu les propriétés photo-catalytiques des nanostructures de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  seul, au deuxième lieu, en présence de l'hétérojonction ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ). Sachant que l'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) est synthétisé par notre équipe pour la même raison. La solution aqueuse de dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) a été irradiée sous lumière visible à des intervalles de temps bien déterminé. Le système de photo réduction de Cr(VI) est sensible aux irradiations de la lumière visible en présence de l'hétérojonction ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ). [1]



**Figure III.6** : Photo réduction de Cr(VI) en Cr(III) dans une solution de 30mg/l de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en présence de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ) sous lumière visible,  $\lambda > 450$  nm.

La figure (III.6) montre le rendement de la photo réduction de Cr(VI) en Cr (III) en fonction du temps sous irradiations visible en présence de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{WO}_3$  et l'hétérojonction de ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ).

La dégradation de polluant étant faible en présence de  $\text{WO}_3$ , seul il est environ de 10% à la fin de l'expérience, il augmente jusqu'à 30 % à  $t=180$  min en présence de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .

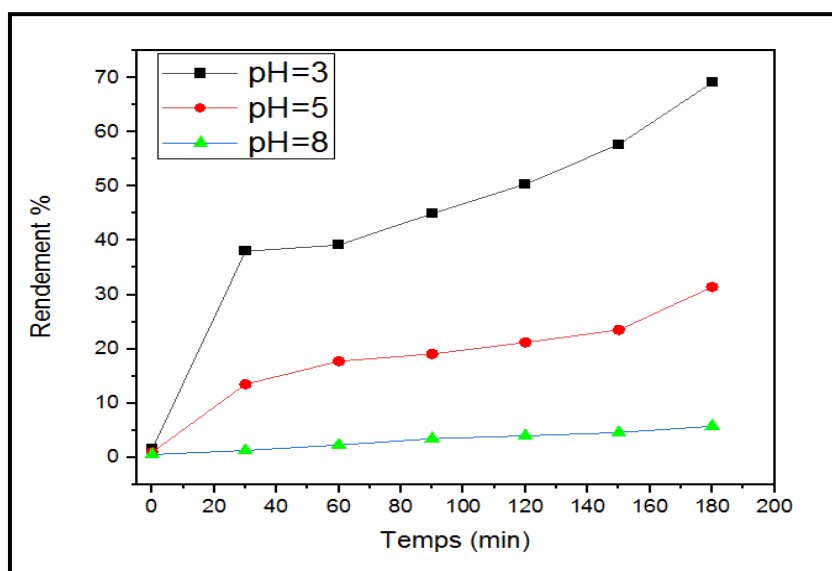
Le taux de photo réduction de Cr(VI) en Cr (III) est considérable avec le système ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4 / \text{WO}_3$ ), il est environ de 73 % à  $t=180\text{min}$ . ce résultats est dû à la grande vitesse de séparation des paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ) qui participe à l'oxydant réduction du polluant.

Vu ce résultats, on a pris l'hétérojonction ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ) comme catalyseur optimale pour continuer notre étude [24], Ensuite nous allons étudier plusieurs paramètres influe sur la photo réduction de Cr (VI) en Cr (III), à savoir le pH de la solution, la concentration de l'acide citrique et la quantité du catalyseur ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ) avec des rapports différents.

### V.1 Effet de pH

La figure (III.7) montre l'effet de pH sur la photo réduction de Cr (VI) en Cr (III) en présence de l'hétérojonction ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ) (1/1) sous la lumière visible dans une solution contenant  $10^{-1}\text{M}$  de l'acide citrique.

La photo réduction de Cr(VI) est négligeable à  $\text{pH}=8$ , cela est dû à la photo corrosion du catalyseur en présence de la lumière, et au non stabilité de la solution dans un milieu basique, on constate une amélioration significative de la photo réduction de polluant en présence de pH moins acide ( $\text{pH}=5$ ) environ 31%. la photodégradation de chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) est très élevé dans une solution plus acide ( $\text{pH}=3$ ) elle est atteint 73% à la fin de la réaction, cela est dû à la stabilité de photocatalyseur dans un milieu acide.[25]



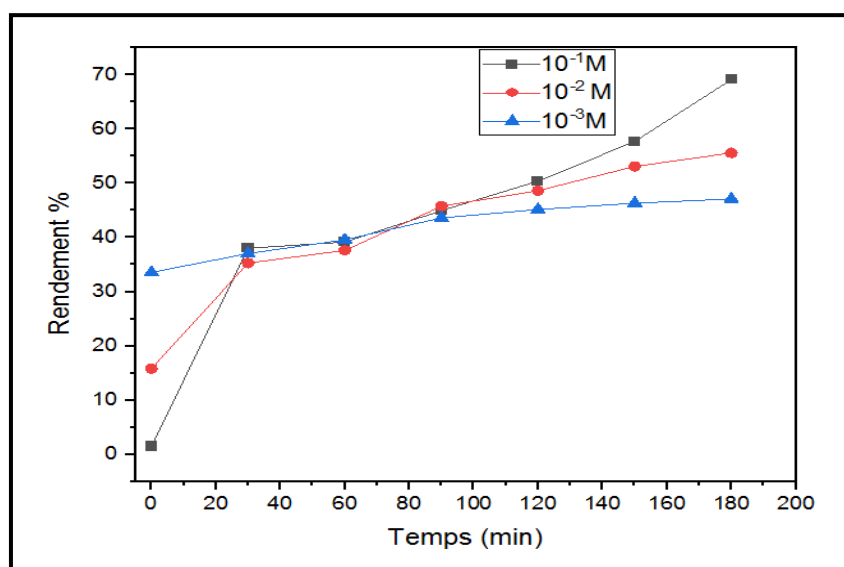
**Figure III.7:** Photo réduction de Cr(VI) en Cr(III) dans une solution de 30mg/l de  $\text{k}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en présence de ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ) dans une solution de pH :  $\text{pH}=3$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $\text{pH}=8$  sous la lumière visible,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ .

### V.2 Effet de l'acide citrique

D'après le résultat précédent ont appris le  $\text{pH}=3$  comme une valeur optimal pour continuer à étudier d'autres paramètres.

La figure (III.8) montre la photo réduction de chrome(VI) en Cr (III) présence de ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ) à  $\text{pH}=3$  dans différents milieu d'acide citrique  $10^{-3}\text{M}$ ,  $10^{-2}\text{M}$ ,  $10^{-1}\text{M}$ .

Un bon rendement est obtenu dans une solution de concentration de  $10^{-1}\text{M}$  de l'acide citrique, une valeur qui dépasse 73% de photo réduction de chrome (VI), ce résultats indique l'accélération de processus de photo réduction de chrome (VI) sous la lumière visible, l'acide citrique joue un rôle important dans l'inhibition de la recombinaison du paire ( $e^-$ ,  $h^+$ ) durant le mécanisme du photo réduction.



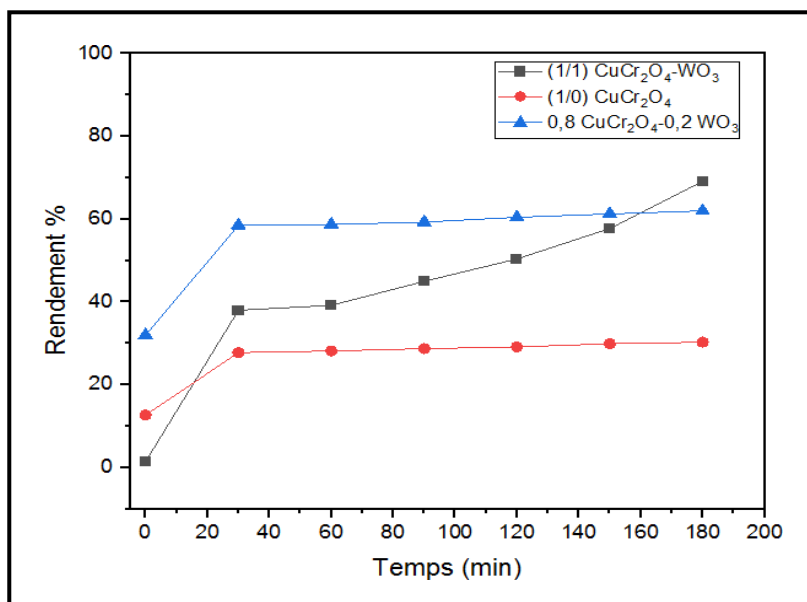
**Figure III.8:**Photo réduction de Cr(VI) en Cr(III) dans une solution de 30mg/l de  $\text{k}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en présence de ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ) dans une concentration d'acide citrique :  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  sous la lumière visible,  $\lambda > 450$  nm.

### V.3 Effet de rapport de l'hétérojonction

Nous avons étudié les différents rapports de l'hétérojonction de ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ) pour voir l'effet de ces derniers sur la photo réduction de chrome (VI) sous la lumière visible, les résultats sont présentés dans la figure (III.9).

Selon la figure (III.9) le rapport (1/1) de l'hétérojonction de ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ) montre un bon rendement de photo réduction de Cr(VI), il est environ de 73 %.



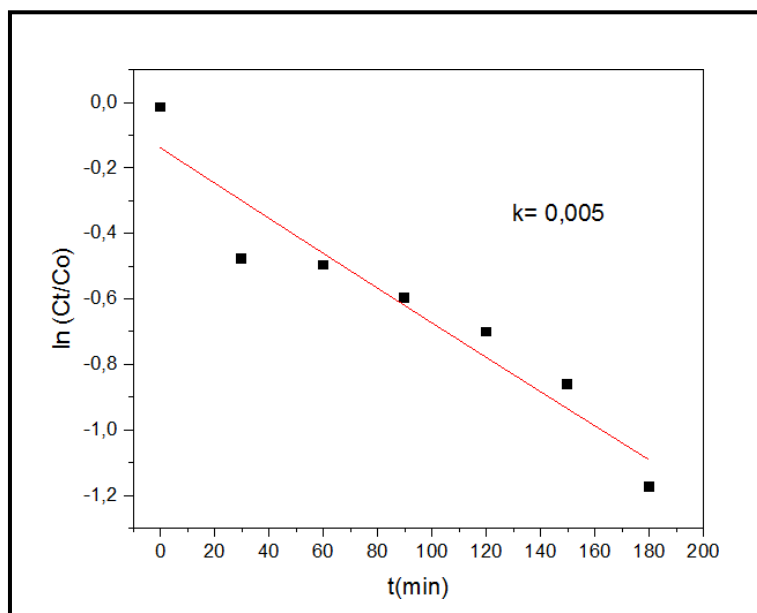


**Figure III.9** : Photo réduction de Cr(VI) en Cr(III) dans une solution de 30mg/l de  $\text{k}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en présence de  $(\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3)$  (1/1),  $(\text{CuCr}_2\text{O}_4)$  (1/0),  $(\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3)$  (0.8/0.2) sous la lumière visible,  $\lambda > 450$  nm.

#### V.4 La cinétique de photo réduction de Cr (VI)

Pour étudier la cinétique de la photo réduction de Cr (VI) en Cr (III), On a pris les conditions optimales obtenus lors de l'étude précédente telle que :  $(\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3)$  avec un rapport 1/1, pH=3 et  $10^{-1}$ M de l'acide citrique dans une solution de  $\text{k}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (30 mg/l).

La figure III.10 révèle une cinétique de premier ordre de constante  $K=0.005$ .



**Figure III.10:**Photo réduction de Cr(VI) en Cr(III) dans une solution (1/1) de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$  à  $\text{pH}=3$ ,  $10^{-1}\text{M}$  de l'acide citrique.

## VI. Mécanisme de la photo catalyse :

Le principe de la photocatalyse hétérogène est de favoriser des réactions chimiques à la surface de la photo catalyseur par photo génération de paires électron-trou séparées. Ce dernier se décompose en photoélectrons dans la bande de conduction et en photo trous dans la bande de valence du semi-conducteur.[12]

La séparation des paires (électrons, trous) ( $e^-$ ,  $h^+$ ) résulte de transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction à des énergies supérieures à la bande interdite du matériau ( $h\nu > E_g$ ).[13], Selon la conductivité de type p du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , les électrons et les trous photogénérés se déplacent dans des directions opposées. Les électrons migrent vers la surface éclairée de la particule pour interagir avec l'eau adsorbée et réduire le chrome. Les trous se déplacent dans la direction opposée pour oxyder. En raison de la barrière de Schottky créée entre les interfaces  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{WO}_3$ , l'hétérojonction peut augmenter la séparation des électrons et des trous photogénérés, (n- $\text{WO}_3$ -VB à p- $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -VB). Par conséquent, la réaction photocatalytique est décrite comme une réaction redox catalysée par l'hétérosystème ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -VB). Les réactifs sont adsorbés sur la surface de ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ ) selon la réaction suivante :

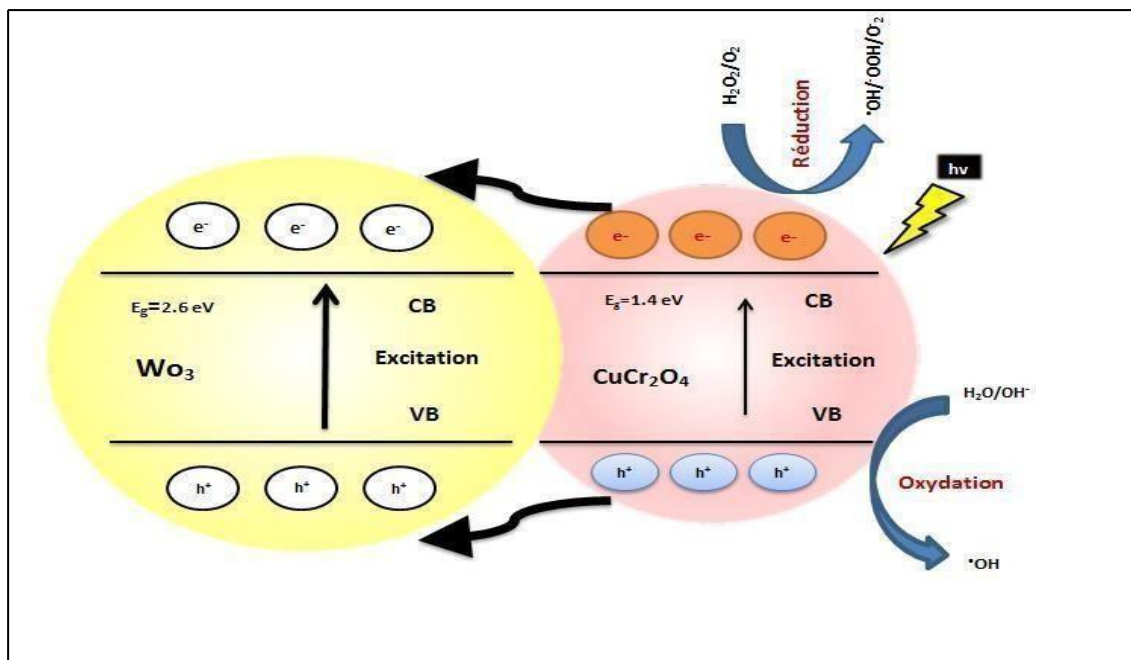
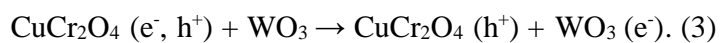
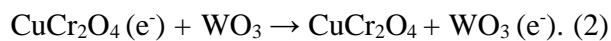
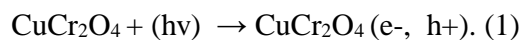


Figure III.11: Processus de la photo-catalyse

# Conclusion générale

Le travail a été mené notamment en relation avec la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique, Le taux de réduction du chrome hexavalent a été considérablement augmenté grâce à l'utilisation d'une méthode photo-catalytique et de multiples semi-conducteurs  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  pour le nettoyage de l'environnement aquatique.

La photocatalyse est une méthode prometteuse, gratuite et respectueuse de l'environnement pour nettoyer l'eau polluée. Ce processus est bénéfique pour l'environnement car il utilise l'énergie solaire, une source d'énergie inépuisable, et les catalyseurs, qui sont des substances non toxiques. Pour ce faire, nous avons utilisé l'approche solide-solide pour synthétiser le matériau semi-conducteur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et étudié ses propriétés physiques, chimiques et optiques et électrochimiques et photocatalytiques.

La diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la formation de structure Tétraogonal spinelle direct de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .

La méthode de Debye Scherrer nous a permis d'estimer la taille de la cristallite à 49 nm. C'est un résultat qui est en accord avec la littérature.

Le résultat de réflectance diffuse a montré que le matériau  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a une énergie de gap de 1.786eV, permettant une absorption dans le domaine du visible.

Le potentiel de la bande plate, et le type de conduction caractéristique du matériau, a été déterminé à partir de courbe intensité – potentiel, le résultat de ces caractérisations nous a permis de positionner la bande de conduction et de valence par rapport au vide et par la suite le tracer du diagramme énergétique.

L'optimisation des paramètres de photoréduction de dichromate de potassium (30 mg/l  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) Dans les conditions de pH=3; acide citrique  $10^{-1}$  M et en présence d'un rapport de 1/1 de catalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{WO}_3$  conduit à une dégradation de 73% de polluant.

Ce résultat est très intéressant pour une application photoréduction de Cr (VI) en Cr (III) exploitant la lumière visible.

## Les références

1. Gopal, B. and A. Gupta, *Integrated Approach for Hazardous Cr (VI) Removal: reduction, extraction, and conversion into a photoactive composite, CuO/CuCr2O4*. ACS omega, 2019. **4**(24): p. 20443-20449.
2. CHEBALLAH, K., *Récupération du chrome hexavalent par de nouveaux procédés chimiques*, Université Mouloud Mammeri.
3. BECHEDDAD, L. and H. BECHEDDAD, *Synthèse, caractérisation et évaluation de l'activité photocatalytique du Cu<sup>2+</sup>/Sn<sup>4+</sup>/ZnCr2O4*, 2020, université ibn khaldoun-tiaret.
4. Bencheikh, R. and K. Belakroum, *Theoretical Study of the Spinel Structure of CuCr2O4 in the Tetragonal Phase Using Density Functional Theory*. Journal of Nano-and Electronic Physics, 2022. **14**(5).
5. Benrighi, Y., et al., *Characterization and application of the spinel CuCr2O4 synthesized by sol-gel method for sunset yellow photodegradation*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022. **101**(2): p. 390-400.
6. Peymanfar, R. and H. Ramezanalizadeh, *Sol-gel assisted synthesis of CuCr2O4 nanoparticles: an efficient visible-light driven photocatalyst for the degradation of water pollutions*. Optik, 2018. **169**: p. 424-431.
7. Habibi, M.H. and F. Fakhri, *Fabrication and Characterization of CuCr2O4 Nanocomposite by XRD, FESEM, FTIR, and DRS*. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2016. **46**(6): p. 847-851.
8. Yuan, W., X. Liu, and L. Li, *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of cubic-like CuCr2O4 for dye degradation under visible light irradiation*. Applied surface science, 2014. **319**: p. 350-357.
9. Mobini, S., F. Meshkani, and M. Rezaei, *Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of CuCr2O4 spinel catalyst and its application in CO oxidation process*. Journal of environmental chemical engineering, 2017. **5**(5): p. 4906-4916.
10. Sahnoune, D., *Synthèse et propriétés physicochimiques d'oxydes de structure Spinnelle*, 2022, Université de mohamed kheider biskra.
11. Hu, Z.Q., et al. *Preparation and photoelectric properties of CuCr2O4 nanopowders*. in *Advanced Materials Research*. 2011. Trans Tech Publ.

12. Hariz, S.H.B., et al., *A novel MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> hetero-junction photocatalyst for solar photo reduction of hexavalent chromium Cr (VI)*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2022. **430**: p. 113986.
13. Yan, J., et al., *CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under simulated sunlight irradiation*. Solar Energy, 2009. **83**(9): p. 1534-1539.
14. Saravanan, R., et al., *Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods*. Journal of Molecular Liquids, 2013. **181**: p. 133-141.
15. Lahmar, H., et al., *Photocatalytic degradation of crystal violet dye on the novel CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> hetero-system under sunlight*. Optik, 2020. **219**: p. 165042.
16. Hosseini, S.G., R. Abazari, and A. Gavi, *Pure CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: synthesis, characterization and their morphological and size effects on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate*. Solid State Sciences, 2014. **37**: p. 72-79.
17. Pan, L., et al., *Highly photocatalytic activity for p-nitrophenol degradation with spinel-structured CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Micro & Nano Letters, 2012. **7**(5): p. 415-418.
18. Aïmed, M. and A. Yasser, *L'intérêt des matériaux semi-conducteurs dans la photocatalyse pour la dépollution de l'environnement*, 2020, université de jijel.
19. Atout, H., *Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée: synthèse des matériaux photocatalytiques*, 2018.
20. Aitout, R., H. Kati, and R. Ghebrioua, *Etude thermodynamique et cinétique de l'adsorption du chrome (vi) en milieu aqueux par le copolymère poly (pyrrole-co-orthoxyaniline)*, 2013, Université de bejaia.
21. Mokhtari, S., *Elaboration de nanostructures de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de rGO-CuS: application en photocatalyse*, 2022, Université M'Hamed Bougara: Faculté de Technologie.
22. Lahmar, H., et al., *Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012. **353**: p. 74-79.
23. Hargreaves, J., *Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts*. Catalysis, Structure & Reactivity, 2016. **2**(1-4): p. 33-37.
24. Boumaza, S., et al., *Hydrogen photo-evolution over the spinel CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Energy Conversion and Management, 2009. **50**(1): p. 62-68.
25. Konstantinou, I.K. and T.A. Albanis, *TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **49**(1): p. 1-14.

26. Bouazza Akila, *Synthèse et caractérisation d'un catalyseur de type spinelle à base de fer Application de  $(ZnFe_2O_4)$  sur la dégradation de l'ibuprofène par photo-catalyse.*
27. CHEMLAL, REZKALLAH *Relation structure-composition chimique dans les oxydes de type spinelle. Evolution de la géométrie des polyèdres de coordination.*
28. NEGGAZ Fayz , *Adsorption du chrome par une hydroxyapatite à base de test d'oursin Par *acentrotuslividus**
29. Refice Fatima Zohra, *Etude théorique des propriétés électroniques optiques et diélectriques des alliages semi-conducteurs*

# Annex

## **Name and formula**

Reference code: 01-085-2313

Compound name: Copper Chromium Oxide  
ICSD name: Copper Chromium Oxide

Empirical formula:  $\text{Cr}_2\text{CuO}_4$   
Chemical formula:  $\text{Cu}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$

## **Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal  
Space group: I41/amd  
Space group number: 141

a (Å): 6,0305  
b (Å): 6,0305  
c (Å): 7,7823  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,43  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 283,02  
Z: 4,00

RIR: 3,37

## **Subfiles and quality**

Subfiles: Corrosion  
Inorganic  
Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

## **Comments**

ICSD collection code: 080476  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
ICSD Collection Code: 080476  
Temperature Factor: ATF  
Calculated Pattern Original Remarks: REM RVP.

## **References**

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)  
Structure: Ye, Z.-G., Crottaz, O., Vaudano, F., Kubel, F., Tissot, P., Schmid, H., Ferroelectrics, **162**,



**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	1	4,76684	18,599	7,3
2	2	0	0	3,01526	29,603	21,5
3	1	1	2	2,87432	31,090	27,8
4	2	1	1	2,54825	35,190	100,0
5	2	0	2	2,38298	37,719	66,8
6	2	2	0	2,13211	42,358	15,0
7	3	0	1	1,94557	46,647	6,4
8	2	1	3	1,86960	48,663	0,2
9	3	1	2	1,71242	53,466	12,7
10	3	2	1	1,63523	56,207	27,7
11	3	0	3	1,58895	57,997	5,5
12	4	0	0	1,50763	61,452	21,8
13	4	1	1	1,43716	64,822	28,9
14	4	0	2	1,40571	66,457	1,4
15	3	1	4	1,36189	68,889	0,4
16	4	2	0	1,34847	69,673	1,7
17	3	3	2	1,33512	70,473	2,8
18	4	2	2	1,27406	74,401	10,3
19	1	1	6	1,24092	76,742	1,8
20	3	0	5	1,23067	77,499	3,1
21	4	0	4	1,19171	80,539	3,0
22	3	2	5	1,13942	85,071	0,1
23	5	1	2	1,13157	85,802	0,9
24	5	2	1	1,10842	88,047	4,1
25	5	0	3	1,09367	89,550	5,1

**Stick Pattern**