

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



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département Chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

MILOUDI Yamina
OUADI MERABET Manel

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

Filière : CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Thème :

Synthèse et caractérisation des nanoparticules de cobaltite de cuivre CuCo_2O_4
Application photocatalytique

Soutenu le : 09/06/2024

Devant le jury composé de :

M. BENABBAS Abderahim	Professeur	UAMOB	Président
M. MOKHTARI Salim	MCB	UAMOB	Encadrant
M. HABI BENHARIZ Samir	MCB	UAMOB	Co-encadrant
M. AOUDJIT Farid	MCA	UAMOB	Examineur
M. TOUKA Nassim	MCA	UAMOB	Examineur

Année Universitaire 2023/2024

Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'université Akli Moand Oulhadj de BOUIRA. Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

La première personne que nous a remerciée est notre encadreur Dr. Mokhtari Salim (M.C.B à l'université de Bouira) pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

Notre Co-encadreur, Mr Habi Benhariz, pour le partage de son expérience très riche.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury : M.Benabbas Abderahim (Professeur à l'université de Bouira) , Monsieur Aoudjit Farid (M.C.A à l'université de Bouira), Monsieur Touka Nassim (M.C.A à l'université de Bouira) pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner, et l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions aussi les techniciens de laboratoire de chimie en l'université de Bouira pour leur aide.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous soutenu dans nos études.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne serai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes cotés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes cotés pour me soutenir et m'encourager. Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mon frère Fateh

Pour vos soutiens moral et votre aide dans toute ma vie .je vous souhaite une bonne santé et une vie plein de succès.

A mon cousin Hakim

Puisse dieu vous donne santé et vie heureuse pour votre encouragements, conseils précieux tout au long de mes études.

A mon encadreur Mr MOKHTARI Salim

Pour votre aide, vos conseils et vos encouragements, je vous souhaite une bonne santé et une bonne progression dans votre carrière.

A ma chère binôme Manel

Tu n'as pas une sœur de sang, mais tu as une sœur de cœur. Que dieu vous protège et vous accorde le succès dans votre vie.

Yamina

Dédicace

*C'est avec une grande joie que je dédie ce modeste mémoire, à tous mes proches
particulièrement :*

A ma très chère mère

*A mon seul et unique abri d'enfance, à celle qui n'a jamais cessé de me lancer
l'appel d'amour et tendresse, de me soutenir dans les moments difficiles, la plus
proche de mon cœur.*

A mon très cher père

*A celui qui m'a guidé vers la voie de la réussite, qui fait l'impossible pour me
donner le courage et qui s'est sacrifié pour me permettre de poursuivre mes
études jusqu'à ce jour.*

À mes sœurs et mon frère

*Qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'étude
Puisse Dieu vous donne santé, bonheur et surtout réussite .*

A mon encadreur Mr MOKHTARI Salim

Merci pour votre patience et vos encouragements tout au long de cette année

A ma chère binôme Yamina

*Ma meilleur amie, ma sœur, Chaque jour passé avec toi ajoute de la valeur de
ma vie, Merci pour ces moments.*

Manel

Résumé

L'objectif de ce travail s'inscrit dans le cadre du développement de procédé photo catalytique efficace, pratique et économique pour la dépollution des eaux contenant des polluants colorants

La première étude consacrée à la synthèse de cobaltite de cuivre CuCo_2O_4 par une méthode simple, peu coûteuse et respectueuse de l'environnement, selon un processus hydrothermal. Le matériau

Synthétisé a été caractérisé par différents techniques telle que : IR, DRX, MEB, EDS, UV visible réflectance diffuse. L'analyse microstructurale, effectué grâce la méthode de Debye Scherer, a montré que la taille des cristallites est environ 53 nm.

Par ailleurs, l'analyse IR montre la présence de liaisons CO et Co-O correspond aux bandes de vibrations 550 cm^{-1} , 657 cm^{-1} respectivement.

Les images MEB confirment la taille nanométrique et microscopique de l'oxyde synthétisé.

Le résultat de réflectance diffuse a montré que le matériau CuCo_2O_4 a une énergie de gap de 2 eV, permettant une absorption important dans le domaine UV.

L'analyse EDS confirmé la présence de tous les éléments de notre matériau .

Les expérimentations photo catalytiques ont été menées dans le domaine ultra violet et le domaine visible pour pouvoir comprendre les effets de notre échantillon sur la dégradation de la rhodamine B à $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 10$. Les nanoparticules de spinelle CuCo_2O_4 présentent des réponses photo catalytiques dans les deux domaines pour le domaine UV ;(91% pour $\text{pH} = 7$ et 78 % pour $\text{pH} = 10$) et pour le domaine visible ; (80.4% $\text{pH} = 7$, et pour 65% $\text{pH} = 10$), Enfin les tests de dégradation de la rhodamine B ont montre que le nanoparticule présente une haut performance.

Mots-clés : photo catalytique, CuCo_2O_4 , rhodamine B.

Abstract

The aim of this work is to develop an effective, practical and economical photo-catalytic process for the decontamination of water containing coloring pollutants.

The first study focused on the synthesis of copper cobaltite CuCo_2O_4 using a simple, low-cost and environmentally-friendly hydrothermal process. The material Synthesized material was characterized by various techniques such as: IR, DRX, SEM, EDS, UV visible diffuse reflectance.

Microstructural analysis, performed using the Debye Scherer method, showed that the crystallite size is around 53 nm.

In addition, IR analysis showed the presence of CO and Co-O bonds corresponding to vibration bands 550 cm^{-1} , 657 cm^{-1} respectively.

SEM images confirm the nanometric and microscopic size of the synthesized oxide.

Diffuse reflectance results showed that the CuCo_2O_4 material has a gap energy of 2 eV, enabling significant absorption in the UV range.

EDS analysis confirmed the presence of all the elements in our material.

Photocatalytic experiments were carried out in the ultraviolet and visible range to understand the effects of our sample on the degradation of rhodamine B at pH= 7 and Ph = 10. The CuCo_2O_4 spinel nanoparticles showed photo-catalytic responses in both the UV range (91% for pH=7 and 78% for pH=10) and the visible range; (80.4% pH =7, and for 65% pH =10), Finally, rhodamine B degradation tests show that the nanoparticle offers high performance.

Keywords: photo catalytic, CuCo_2O_4 , rhodamine B.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير عملية تحفيز الضوئي لإزالة التلوث من المياه التي تحتوي على ملوثات ملونة . وقد خصصت الدراسة الاولى لتخليق كوبالتيت النحاس النحاسي بطريقة بسيطة وغير مكلفة و □ دقيقة للبيئة ، باستخدام عملية حرارية مائية. تم تو □ يف المادة المصنعة باستخدام تقنيات مختلفة مثل الاشعة تحت الحمراء . الانعكاس المنتشر المرئي بالأشعة فوق البنفسجية اظهر تحليل البنية المجهرية □ حجم البلورات يبلغ حوالي 53 نانومتر بالإضافة الى ذلك اظهر تحليل الاشعة تحت الحمراء وجود روابط ثاني اكسيد الكربون □ المقابلة لنطاقات الاهتزاز 550 cm^{-1} سم⁻¹ اظهرت نتيجة الانعكاس المنتشر □ مادة كوبالتيت النحاس تحتوي على طاقة فجوة تبلغ 2 ايفما مما يسمح بامتصاص كبير في نطاق الاشعة فوق البنفسجية.

أُجريت تجارب التحفيز الضوئي في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لفهم تأثيرات عينتنا على تحليل الرودامين ب عند درجة حموضة تساوي 7 و درجة حموضة تساوي 10 , اظهرت تجارب الاسبينل النانوية استجابات تحفيزية ضوئية في كل من نطاق الاشعة فوق البنفسجية (91 بالمائة للأس الهيدروجيني =7 و 78 بالمائة للأس الهيدروجيني =10) , بالنسبة للنطاق المرئي؛ (80.4% أس هيدروجيني = 7، و65% أس هيدروجيني = 10). وأخيرًا، أظهرت اختبارات تحليل الرودامين ب □ الجسيمات النانوية تتمتع بأداء عالٍ .

الكلمات المفتاحية : رودامين ب , المحفز الضوئي .

Symbole

Abréviations

Eg

Energie de gap

COV

composés organiques volatils

Nps

Nanoparticules

IR

Infrarouge

DRX

Diffraction des rayons X

MEB

Microscope électronique à balayage

EDS

Spectroscopie dispersive en énergie

Rhb

Rhodamine B

λ

La longueur d'onde

pH_{pzc}

Point de charge nulle

POAS

Procédé d'oxydation avancé

SMX

Sulfamethoxazole

UV

Ultra violet

K

La constant de vitesse

JCPDS

joint Committee on Powder Diffraction Standards

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Le gap direct et le gap indirect où k^{\rightarrow} est le vecteur d'onde associé à un à un électron (quantité du mouvement) $p = mv = \hbar k^{\rightarrow}$	04
Figure I.2 : La structure cristalline de CuCo_2O_4	05
Figure I.3 : Synthèse de la méthode hydrothermale.....	09
Figure I.4 : Structure chimique de la Rhodamine B	10
Figure I.5 : Le mécanisme de photo catalyse.....	11

Chapitre II

Figure II.1: Etuve utilisée dans les procédés de séchage.....	13
Figure II.2 : Four de laboratoire série L 5/11, T_{max} 1100 °C.....	14
Figure II.3 : Schéma de l'élaboration de CuCo_2O_4	15
Figure II.4 : Appareil Spectroscopie Infrarouge IR	15
Figure II.5 : Appareil Spectrophotomètre UV-visible.....	16
Figure II.6: Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).....	17
Figure II.7 : Les solutions de Rhodamine B (50 μM , 5 μM).	19
Figure II.8: Détermination de la longueur d'onde et l'absorption maximale de l'UV-visible pour la Rhb de concentration $C = 50\mu\text{M}$, $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$	19
Figure II.9 : Les différentes concentrations de Rhb pour déterminer la courbe d'étalonnage.....	20
Figure II-10 : Courbe d'étalonnage du Rhodamine B (Rhb).....	20

Figure II.11 : Dispositifs expérimentaux du photo dégradation d'une lampe UV et la lampe LED.....	21
---	----

Chapitre III

Figure III-1 : Spectre FT-IR de nanoparticules CuCo_2O_4	22
Figure III.2 : Diagramme de diffraction des rayons X de nanoparticules CuCo_2O_4	24
Figure III.3: Microscope électronique à balayage de nanoparticule CuCo_2O_4 (résolution nanométrique).....	24
Figure III.4 : Microscope électronique à balayage des nanoparticules de CuCo_2O_4 (résolution microscopique)	25
Figure III.5 : Spectre EDS de nanostructure de CuCo_2O_4	26
Figure III.6: Analyse UV visible réflectance diffuse.....	27
Figure III.7 : Diagramme du pH de charge nulle $(\text{pH})_{\text{pzc}}$ de CuCo_2O_4	29
Figure III-8 : dégradation photocatlytique de Rhodamine B sous UV(a) et cinétique de dégradation(b).....	31
Figure III-9 : Dégradation photocatlytique de Rhodamine B sous l'irradiation visible (a) et cinétique de dégradation (b).....	32

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableaux II.1 : Produit chimique utilisé pour la synthèse de nanostructure CuCo_2O_4	12
Tableaux II.2 : Appareillage et Matériel utilisé.....	13
Tableau II.3: Caractéristiques physico-chimiques de la Rhodamine B.....	18
Tableau II-4 : Variation de l'absorbance en fonction de concentration de Rhb.....	20

Chapitre III

Tableau III.1 : Tableau des compositions chimiques	26
--	----

Sommaire

Introduction générale	01
------------------------------------	-----------

Chapitre I : Etat de l'art

I. Introduction	03
II. Définition de semi conducteurs	03
II.1 Les types de semi conducteurs	03
II.1.1 Semi conducteurs intrinsèque	03
II.1.2 Semi conducteurs extrinsèque	03
III. L'énergie de gap.....	03
IV. Les propriétés de CuCo_2O_4	04
IV.1 Les propriétés structural	04
IV.2 Les propriétés électriques	05
IV.3 Les propriétés optiques	05
V. Les applications de CuCo_2O_4	06
V. 1 Application dans le domaine des super condensateurs	06
V.2 Application au traitement des eaux usées par photo catalyse	06
V.3 Application dans certains processus chimiques	06
VI. Les méthodes de synthèse	07
VI.1 Méthode sol-gel	07
VI.2 Méthode Co-précipitation	07

VI.3 Méthode solvothermal	08
VI.4 Méthode hydrothermal	08
VII. Synthèse de nanocomposé CuCo_2O_4 / CuO	09
VIII. Rhodamine B	09
VIII.1 la toxicité	10
IX. La photo catalyse.....	10
IX.1 Mécanisme de photo catalyse	10

Chapitre II : Matériels et techniques expérimentales

I. Introduction	12
II. Synthèse des nanostructures CuCo_2O_4 par méthode hydrothermal.....	12
II.1 Produits chimiques	12
II.2 Appareillage et Matériel utilisé	12
III.3 Protocole de synthèse	14
III. Méthodes d'analyses.....	15
III.1 Spectroscopie Infrarouge IR	15
III.2 Spectrophotométrie UV-visible	16
III.3 Diffraction des rayons X (DRX)	16
III.4 Microscope électronique à balayage (MEB).....	17
III.5 Spectroscopie dispersive en énergie (EDS).....	17
III.6 Spectrophotométrie UV visible mode de réflectance diffuse.....	17

IV. Caractéristique physico-chimique de La Rhodamine B	18
V. Préparation de solution utilisée.....	18
V.1 Rhodamine B.....	18
VI. Détermination de la longueur d'onde d'absorption pour le Rhodamine B.....	19
VII. Courbe d'étalonnage.....	19
VIII. Protocole de photodégradation de la Rhb en présence de nanoparticule CuCo_2O_4	21

Chapitre III : Résultat et discussion

I. Introduction	22
II. Caractérisation de CuCo_2O_4	22
II.1 Analyse FT-IR	22
II.2 Analyse DRX.....	23
II.3 Analyses MEB.	24
II.4 Analyse EDS.....	25
II.5 Analyse par Spectroscopie UV visible réflectance diffuse.....	26
II.5.1 Détermination de l'énergie de gap	27
III. Activité photo catalytique	28
III.1 Stabilité du matériau.....	28
III.2 Détermination du pH de charge nulle $(\text{pH})_{\text{pzc}}$	28
III.3 Activité photo catalytique sous UV.....	29
III. 4 Activité photo catalytique sous l'irradiation visible	31

Conclusion générale32

Introduction générale

Introduction générale

La Rhodamine B est l'un des colorants xanthéniques les plus courants pour l'industrie textile, il est réputé pour sa grande stabilité en tant que colorant Fluorescence. Il est également utilisé comme colorant biologique. La rhodamine B est très soluble dans l'eau et les colorants organiques, est un rouge bleuté fluorescent. Ce composé est désormais interdit dans les cosmétiques parce qu'il s'est avéré être potentiellement et toxique et cancérigène. La photo dégradation de Rhb est donc importante pour la purification des effluents de teinture [1]. Il existe nombreuses techniques pour l'élimination et la dégradation de ces colorantes présentes dans l'eau, comme l'adsorption, la coagulation- floculation, la précipitation .ces procédés ont certaines limites, telles que l'inaptitude d'éliminer certaines éléments et la production des déchets secondaires. Cela peut être surmonté par l'application de procédés d'oxydation avancés (POAS) [2].

Les procédés d'oxydation avancés, qui utilise l'oxydation photo catalytique, gagne en importance dans le domaine du traitement des eaux usées, car ce processus permet de dégrader les polluants dans des conditions de température et de rayonnement solaire ou ultraviolet modérées, afin de générer de radicaux capables de réagir avec une large gamme de polluants [3].

En raison de son efficacité, de son respect de l'environnement, la dégradation photo catalytique se distingue parmi ces approches. Elle utilise des oxydes semi-conducteurs tels que NiCO_2O_2 , TiO_2 , CuCO_2O_4 , ce dernier ayant des utilisations promeneuses dans les domaines de l'élimination des colorants [4].

Les recherches sur cobaltite de cuivre CuCO_2O_4 ont donc naturellement porté sur l'élaboration de nanostructures sous forme de nanofeuillets, de nanofils, de nanocristaux, etc., permettant ainsi d'améliorer les performances catalytiques en assurant un bon transfert de charge, minimisant le taux de recombinaison et augmentant la conductivité électrique. Par conséquent, il est largement préférable d'utiliser des nanostructures de faible épaisseur (pour permettre aux porteurs de charge photogénèses d'atteindre l'interface liquide avant leur recombinaison et de contribuer aux réactions photo-redox) et de grande surface de contact (augmentant ainsi l'étendue de la jonction semi-conducteur-liquide tout en augmentant la collecte de lumière incidente) [5].

De nombreuses méthodes ont été rapportées pour la synthèse de CuCO_2O_4 , telles que la décomposition thermique, la méthode sol-gel, la méthode de combustion et la méthode hydrothermale. Toutefois ces méthodes de synthèse ne sont pas encore idéales car la performance photo catalytique de CuCO_2O_4 dépend de sa pureté, de sa morphologie et de la taille de ces particules [6].

La méthode hydrothermale est l'une des méthodes les plus courantes pour la préparation d'oxydes métalliques. Cette méthode de synthèse présente de nombreux avantages, notamment la simplicité d'utilisation et la réduction des coûts. La taille et la morphologie des matériaux peuvent également être contrôlées [7].

L'objectif de ce travail consiste à la synthèse des nanoparticules de CuCo_2O_4 et son application à la photodégradation de la rhodamine B.

Le premier chapitre présente une bibliographie sur les semi-conducteurs en générale, les propriétés structurales, optiques et électriques, et les principales méthodes de synthèse du CuCo_2O_4 . Nous discuterons ensuite sur les nano composites à base de nanoparticules métalliques.

Le deuxième chapitre discute la technique expérimentale et le matériel utilisé dans l'élaboration de CuCo_2O_4 .

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes études réalisés.

Enfin, une conclusion générale qui résume les principaux résultats de ce travail de recherche.

CHAPITRE I

Etat de l'art

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de la cobaltite de cuivre CuCo_2O_4 ainsi que ses propriétés structurale, optiques et quelques caractéristiques électriques. Le chapitre donne aussi un aperçu sur les domaines d'application de CuCo_2O_4 .

II. Définition des semi-conducteurs

Les semi conducteurs sont des matériaux de résistivité modérée (ρ) entre un isolant et un métal, ρ diminue avec l'augmentation de la température contrairement aux métaux lorsque T s'approche d'une valeur finie. Ses caractéristiques séparées par une bande de valence remplie (BV) et une bande de conduction vide (BC). La bande interdite est appelée gap ou band de gap (0,1 à 3eV). Pour les valeurs plus il est élevé, le composé devient isolant [8].

II.1 Les types de semi-conducteurs

II.1.1 Semi-conducteur intrinsèque

Il contient très peu d'impuretés, actuellement le germanium (Ga) est le semi-conducteur le plus pur que nous sachions fabriquer. La conduction est uniquement en fonction de la température intrinsèque du semi-conducteur.

II.1.2 Semi- conducteur extrinsèque

Il contient des impuretés, qui fournissent des électrons pour la participation en conduction (élément de Vème colonne, comme le phosphore P, alors on obtient semi conducteur de type n) ou diminuant le nombre d'électron participant à la conduction (éléments de III ème colonne comme le Bore B, on obtient un semi-conducteur de type p). L'introduction de ces impuretés agit directement sur la bande interdite et donc sur le caractère résistant conducteur d'un matériau semi- conducteur. Ces matériaux ont beaucoup plus d'applications que les semi-conducteurs intrinsèques (transistors, diodes, cellules photovoltaïques...) [9].

III. L'énergie de gap

L'énergie du gap qui peut également être définie comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence. La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction semi-conductrice, le rayonnement électromagnétique et les fonctions qui en sont affectées les composants optoélectroniques.

Il existe deux types de l'énergie de gap (**Figure I.1**) qui sont divisées en gap directes et en gap indirectes. Les semi-conducteurs à bande interdite directe sont ceux avec la plus petite bande d'énergie, le maximum de bande de conduction et de valence au même point dans l'espace k, et semi-conducteurs à bande interdite indirecte, ces extrêmes sont situés à ces points différents de l'espace de k [10].

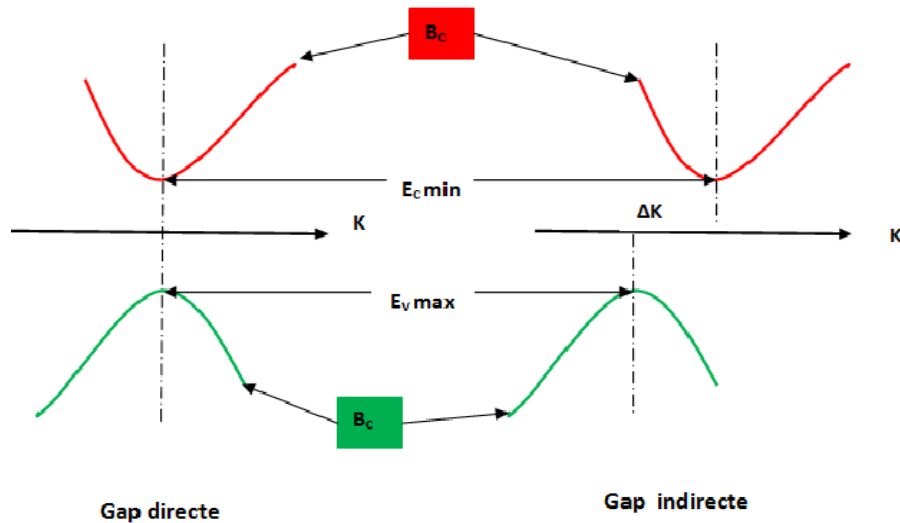


Figure I.1 : Le gap direct et le gap indirect où \vec{k} est le vecteur d'onde associé à un à un électron (quantité du mouvement) $p = mv = \hbar \vec{k}$.

IV. Les propriétés de CuCo_2O_4

IV.1 les propriétés structurales

La structure du spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg Nishikawa [11] ; la description détaillée de la structure est donnée par différents auteurs. Dans les oxydes à structure spinelle, l'anion O^{2-} forme un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaèdre.

Parmi ceux-ci, le spinelle CuCo_2O_4 , dont la formule générale est $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, est un oxyde métallique mixte prometteur, a démontré un grand potentiel dans le domaine du stockage de l'énergie. Dans (CuCo_2O_4 -spinelle inverse), les cations Co^{3+} se répartissent sur les deux sites A et la moitié des sites B, et les cations Cu^{2+} occupent les sites. Des nanostructures spinelles cubiques de CuCo_2O_4 présentant diverses caractéristiques structurelles et morphologiques qui ont été préparées grâce à divers procédés chimiques [12].

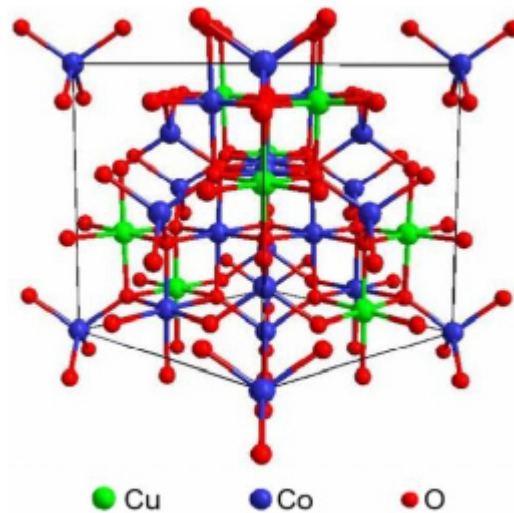


Figure I.2 : La structure cristalline de CuCo_2O_4 [13].

IV.2 les propriétés électriques

Les caractéristiques électriques sont importantes pour déterminer si le matériau correspond à nos exigences ou non. La conductivité est un facteur essentiel qui révèle des informations essentielles sur la performance des porteurs de charge électrique afin de comprendre la conduction.

La conductivité de la cobaltite de cuivre CuCo_2O_4 peut être expliquée par le modèle de Verwey-de Boer [14] qui dépend des actions de saut. Le saut d'électrons et de trous est plus possible sur les sites B que sur les sites A car la distance entre les ions métalliques sur les sites B et A est plus grande

IV.3 Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont initialement liées à leur structure électronique car ils impliquent une conversion entre différents état électronique. Ces propriétés sont généralement l'indice de réfraction et coefficient d'absorption, ces propriétés sont cruciales pour les composants optoélectronique car ces composants contrôlent le mouvement de la lumière [10].

M.Silambarasan et al [15] a été préparé le spinelle CuCo_2O_4 par méthode simple, les propriétés physico-chimiques des matériaux ont été étudié avec différentes méthodes analytiques. Le spectre UV-visible montre le maximum d'adsorption à 265,4 nm et présente une bande interdite optique de 4,02 eV.

R.Bagtache et al [16] ont élaborés la jonction $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{Ag}$, La transition optique directe à été obtenue à partir de réflectance diffuse UV-visible, avec une valeur d'énergie de gap (E_g) de 1,38 eV.

V. Les applications de CuCo_2O_4

V.1 Application dans le domaine des super condensateurs

Nous présenterons ci-dessous quelques travaux de recherche relatifs à la synthèse de spinelles de type cobaltite et à leur application dans le domaine des super condensateurs. Ces résultats dépendent de plusieurs paramètres pour connaître l'évolution du cation M dans la matrice spinelle, ainsi que la température de calcination et la méthode de synthèse.

Les propriétés pseudo capacitives du spinelle CuCo_2O_4 ont été testées et appliquées par de nombreux laboratoires. Liao et al [17] ont développé des nanofils de CuCo_2O_4 appliqués en surcapacité, la valeur maximale de la capacité spécifique du matériau est atteinte 982 F.g^{-1} . Shanmugavani et al [17] ont réussi à synthétiser un nanocomposite de $(\text{CuCo}_2\text{O}_4 / \text{CuO})$ par voie thermique ('oxydation thermique) en variant le paramètre de temps de recuit à une température de 400°C , la capacité spécifique obtenue était de 141 F.g^{-1} .

V.2 Application au traitement des eaux usées par photocatalyse

Lorsque la lumière est absorbée, les catalyseurs à base d'oxydes génèrent des porteurs qui conduisent à la formation de molécules hautement réactives, principalement des radicaux libres, responsables de la dégradation des contaminants. Dans ces dernières années le spinelle CuCo_2O_4 a fait l'objet d'intéressante étude concernant son activité photocatalytique.

Jeghen et al [17] ont élaboré CuCo_2O_4 par voie hydrothermale pour appliquer à la dégradation de méthyle orange par photocatalyse sous la lumière visible.

V.3 Application dans certains processus chimiques

1 - Elimine les composés organiques volatils (COV) et décompose les gaz polluants tels que : NO_x , N_2O .

Nunzio Russo et al [18] ont étudié les catalyseurs de type spinelle AB_2O_4 (ou $\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Zn}$ et $\text{B} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) La réaction dans laquelle N_2O se décompose en N_2 et O_2 en présence et en l'absence d'oxygène.

Les oxydes de type spinelle contenant du cobalt (Co) au site B ont donné la meilleure résultante activité. En particulier, les spinelles CuCo_2O_4 et CoCr_2O_4 se sont révélés très actifs.

2- Les différentes transformations chimiques : L'hydrogénation, la déshydrogénation, la déshydratation, la condensation déshydrogénation des alcools normaux.

VI. Les méthodes de synthèse

VI.1 Méthode sol-gel

Les nanoparticules de CuCo_2O_4 pures en phase et bien dispersées ont été conçues et fabriquées pour la première fois à l'aide d'une méthode simple et peu coûteuse à base de gel de polyacrylamide. La structure cristalline, la morphologie et la propriété optique des NPs de CuCo_2O_4 ont été caractérisées en détail à l'aide de divers instruments. La diffractométrie (DRX) montre que les phases pures de CuCo_2O_4 et les images de microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent que les NPs de CuCo_2O_4 ont une distribution de taille comprise entre 50 et 200 nm [19].

VI.2 Méthode Co-précipitation

Li et al [20] ont synthétisé des NPs CuCo_2O_4 assistée par NaBH_4 , et ont été étudiées en tant que matériau d'électrode en super condensateur afin d'obtenir une grande capacité spécifique et une capacité de débit élevée. Les NPs de CuCo_2O_4 synthétisées avaient une grande surface de $159,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ce qui de nombreux sites actifs pour améliorer leur capacité spécifique. Les abondants mésopores avec un volume de pore de $0,3599 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ont effectivement fourni de nombreux canaux pour que les ions de l'électrolyte diffusent sur la surface active des nanoparticules.

Reza Rahmatollahzadeh et al [21] ont synthétisé des nanostructures de CuCo_2O_4 de différente morphologie telle que nanosphères, nanorodes et nanofeuilles. En utilisant $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{CO}_3(\text{NO}_3)_3$ comme nouveaux précurseurs. Les nanostructures obtenues ont été caractérisées par DRX, MEB, MET. L'effet de l'agent précipitant, du surfactant et de la température de calcination sur la morphologie des nanostructures préparées a été bien étudié.

En outre, l'efficacité des nanostructures CuCo_2O_4 en tant que photocatalyseur pour la décoloration des colorants azoïques, notamment l'acide marron 14 et l'acide rouge 88 en utilisant des irradiations de lumière ultraviolette et visible a été évaluée. Plus de 79% de l'AM14 et 89% de l'AR88 ont été décolorés sous lumière UV après 90 minutes, respectivement. L'effet de la taille et de la morphologie des particules sur l'activité photocatalytique a été évalué.

VI.3 Méthode solvothermale

La méthode solvothermique est similaire à la réaction hydrothermique. La différence est que la méthode solvothermique utilise un solvant organique ou un solvant mixte plutôt que de l'eau pure et la température de réaction est généralement supérieure au point d'ébullition du solvant utilisé.

Jin et al [13] ont préparé des oxydes hybrides cuivre-cobalt Cu_2O et CoO , au cours desquels le méthanol a été utilisé comme solvant.

Li et al [13] ont rapporté que des microsphères creuses à triple enveloppe de CuCo_2O_4 ont été préparées en solvants mélangés d'éthylène glycol et d'isopropanol. Les structures creuses à simple coque, à double coque et à triple coque ont été formées après 3, 6 et 8 heures respectivement.

VI.4 Méthode hydrothermal

La méthode hydrothermal est la plus courante pour la préparation d'oxydes métalliques à l'échelle micro et nanométrique. Cette méthode utilise de l'eau pure comme solvant et la température de réaction est généralement supérieure à 100°C . Elle présente de nombreux avantages, notamment la simplicité d'utilisation et la réduction des coûts, ainsi que le contrôle de la taille et de la morphologie des matériaux.

Raja et al [13] ont synthétisé des NPs de CuCo_2O_4 en utilisant de l'acide oxalique et du NaOH comme agents de précipitation. Les NPs CuCo_2O_4 assistées par l'acide oxalique présentaient une surface de $133 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et une capacité spécifique de 765 Fg^{-1} (0,1-0,4) avec une performance cyclique de 95% de rétention de capacité après 2000 cycles. Cependant, les NPs de CuCo_2O_4 assistées par NaOH possédaient une surface de $110 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et une capacité spécifique de 407 Fg^{-1} avec une rétention de capacité de 90% dans les mêmes conditions. Manifestement, les meilleures performances assistées par l'acide oxalique sont attribuées à leur bonne cristallinité et à leur résistance à la corrosion. Sont attribuées à la bonne cristallinité et aux petites particules de la précipitation d'oxalate, qui facilitent les réactions d'oxydoréduction.

Liao et al [13] ont préparé directement des nanoparticules de CuCo_2O_4 sur une mousse de Ni par une méthode hydrothermale. La mousse de nickel a supporté CuCo_2O_4 de type magnétique, a présenté une capacité spécifique de 982 Fg^{-1} (0-0,45 V) qui a fourni des pores plus ouverts pour les réactions d'oxydoréduction faradique.



Figure I.3 : Synthèse de la méthode hydrothermale.

VII. Synthèse de nano composé à base de spinelle CuCo_2O_4

Des séries de nano composites $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ ont été préparées en utilisant la méthode de combustion suivie d'un chauffage à 750°C avec différents rapports molaires de Cu/Co . La caractérisation des différents composites est systématiquement étudiée à l'aide de diverses techniques analytiques. Les diagrammes de diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier indiquent la croissance de CuCo_2O_4 bien cristallins. Les nanoparticules CuCo_2O_4 sont bien cristallisées avec une structure spinelle cubique. Les images du microscope électronique à transmission et du microscope électronique à balayage montrent une distribution uniforme des particules.

D'après les spectres UV-visible, Les bandes interdites calculées des différents solides étaient comprises entre 1,2 et 1,8 eV. Les propriétés électriques ont été mesurées à des températures comprises entre 303 à 463 K dans une gamme de fréquences allant de 102 à 106 Hz. La conductivité en courant alternatif répondait à l'équation de Jonscher surtout à haute fréquence.

Les données obtenues sur la conductivité et le constant diélectrique indiquent que les échantillons préparés se comportent comme des matériaux semi-conducteurs.

Le composite $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ présente des caractéristiques multifonctionnelles attrayantes pour les applications électriques [14].

VIII. Rhodamine B

Le Rhodamine b est un colorant basique ayant une grande stabilité et un niveau élevé solubilité dans l'eau. Il est largement utilisé comme colorant fluorescent dans diverse application telle que le verre, les feux d'artifice, peinture, dessin et pesticides teints [22].

VIII.1 la toxicité

Le RhB a été classée parmi les produits dangereux dont son utilisation doit être limitée, car il provoque l'irritation des yeux, de peau et des voies respiratoires, il entraîne des effets néfastes à long terme [23].

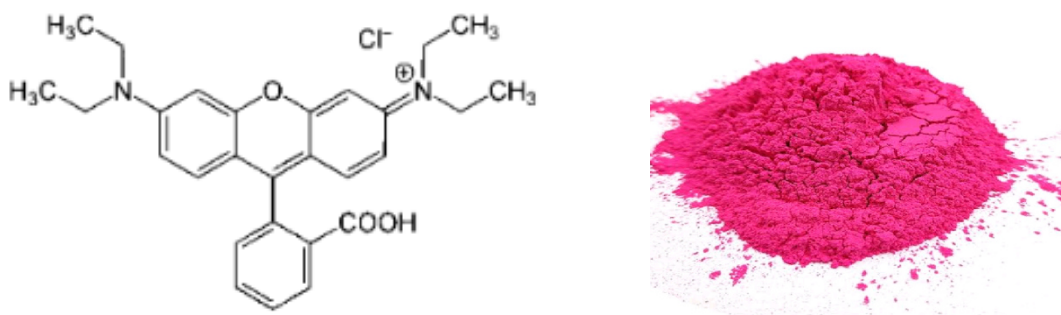


Figure I.4 : Structure chimique de la Rhodamine B [23].

IX. La photo catalyse

La photo catalyseur est une méthode extraordinaire qui peut être utilisée à diverses fins, comme la dégradation de divers polluants organiques dans les eaux usées, la production d'hydrogène, la purification de l'air et l'activité antibactérienne. Récemment, le processus photo catalytique se concentre de plus en plus dans le domaine du traitement des eaux usées pour obtenir une minéralisation complète du polluant dans des conditions douces de température et de pression. Les caractéristiques notables de ces procédés sont les suivantes l'absence d'élimination des déchets et la rentabilité lorsque la lumière proche des UV peut être utilisée comme source d'irradiation.

Une général, la photo catalyse peut être définie comme suit « Une modification de la vitesse des réactions chimiques ou de leur génération sous l'action de la lumière en présence de substances » [24].

IX.I Mécanisme de la photo catalyse

La réaction photo catalytique dépend principalement de la longueur d'onde ou de l'énergie lumineuse (photon) et du catalyseur. En général, les matériaux semi-conducteurs sont utilisés comme catalyseurs qui sensibilisateurs pour l'irradiation du processus d'oxydoréduction stimulé par la lumière en raison de leur structure électronique, qui se caractérise par une bande de valence remplie et une bande d'absorption de la lumière. Leur structure électronique, qui se caractérise par une bande de valence remplie et une bande de conduction vacante (Hagen ; Khan et al [24] La **figure I.5** montre la représentation schématique des semi conducteurs .les étapes fondamentales du processus de photo catalyse par semi-conducteur sont les suivantes (Khan et al ; Rajeshwar et al ; Fujishima et al ; Hagen et al) :

-Lorsque l'énergie lumineuse en termes de photons tombe sur la surface d'un semi-conducteur et si l'énergie du rayon incident est équivalente ou supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi –

conducteur, les électrons de la bande de valence sont agités et se déplacent vers la bande de conduction du semi-conducteur.

- Des trous sont laissés dans la bande de valence du semi-conducteur. Ces trous dans la bande de valence peuvent oxyder les molécules d'eau pour générer des radicaux hydroxyles (les radicaux hydroxyles ont un fort pouvoir oxydant responsable de la dégradation des polluants)
- Les électrons de la bande de conduction réagissent avec les espèces d'oxygène dissous pour former des ions super oxydes. Ces électrons induisent des réactions d'oxydoréduction. Ces trous et ces électrons peuvent subir des réactions successives d'oxydation et de réduction avec n'importe quelle espèce adsorbée à la surface de semi – conducteur pour donner les produits nécessaires.

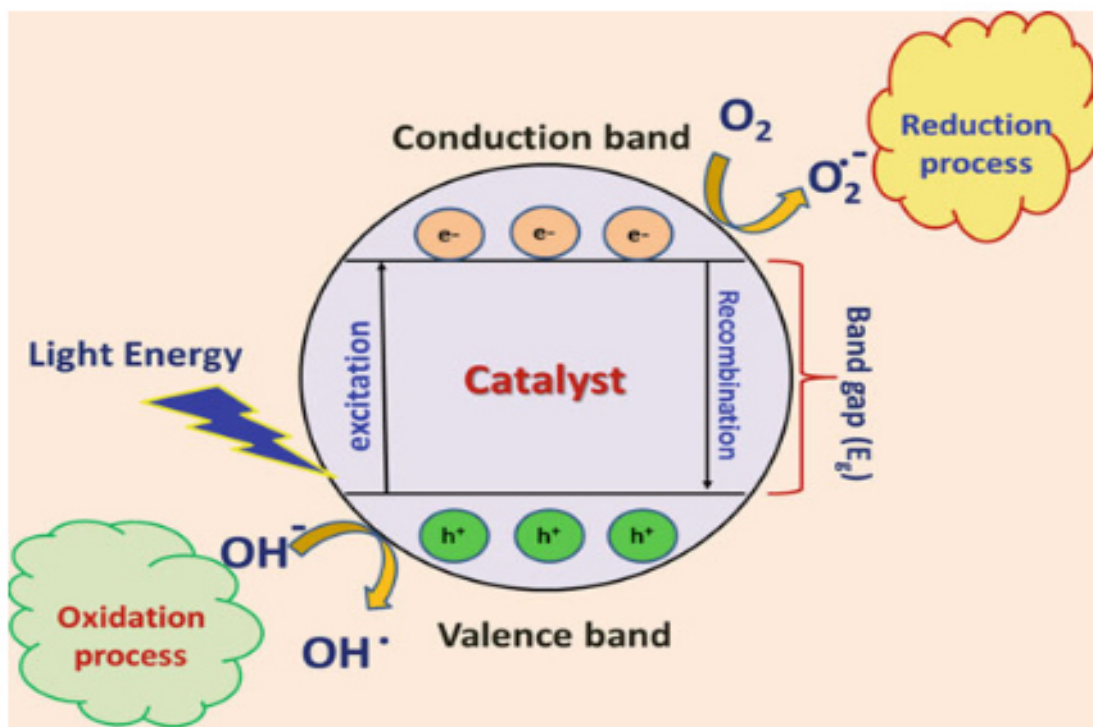


Figure I.5 : le mécanisme de la photo catalyse.

CHAPITRE II

Matériels et Techniques ***Expérimentales***

I. Introduction

L'étude expérimentale de ce travail a été réalisée au laboratoire pédagogique de département de chimie de la faculté des sciences et sciences appliquées à l'université de BOUIRA. Dans ce travail nous allons présenter le matériel et les méthodes de caractérisations exploitées ainsi les différents protocoles de la photo dégradation de la rhodamine B.

II. Synthèse des nanoparticules de CuCo_2O_4 par méthode hydrothermal

II.1 Produits chimiques

Produits	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	232,58	98	ALFA-AZSAR
Nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,03	99	BIOCHEM
Acide oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126,07	98	BIOCHEM
Eau distillée	-	-	-
Acétone $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08	99,5	HONEYWELL
éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,07	99,8	SIGMA-ALDRICH

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés pour la synthèse de CuCo_2O_4 .

II.2 Appareillages et Matériels utilisés

				
Bécher (100ml-50ml)	Spatule	Verre de montre	Pissette	Burette
				
Dessiccateur – gel de silice	Agitateur magnétique	Thermomètre	Creuser	Barreau magnétique





			
<p>Fiole jaugée (100ml 500ml)</p>	<p>pH-mètre</p>	<p>Balance électronique</p>	<p>Centrifugeuse</p>

Tableau II.2 : Appareillages et Matériels utilisés.

La Figure II.1 présente l'étuve de laboratoire modèle **memmert** (UF55) utilisée pour le séchage de l'échantillon.



Figure II.1: Etuve utilisée dans les procédés de séchage.

La Figure II.2 présente le four de laboratoire modèle **Nabertherm** utilisé pour la calcination des échantillons.



Figure II.2 : Four de laboratoire série L 5/11, T_{max} 1100 °C.

II.3 Protocole de synthèse

Nous avons préparé CuCo_2O_4 par méthode hydrothermale. Les étapes de synthèse sont décrites comme suit :

➤ **Solution A :**

Une masse de 0,23 g (1 mmol) de Nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ et 0,58 g (2 mmol) de Nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ont été dissout dans 50 ml de l'eau distillée. Le mélange est agité afin de former une solution totalement dissoute et homogène.

➤ **Solution B :**

Dans un autre bécher de 50 ml, une masse de 0,5 g (4 mmol) d'acide oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a été dissout dans 30 ml de l'eau distillée.

La solution B a été remplis dans une burette et on la verse goutte à goutte à la solution A sous fort agitation pendant 40 min à température ambiante 22,2 °C et à pH = 3. Le mélange transféré dans un autoclave inoxydable revêtu de téflon (capacité de 80 ml) et placé dans une étuve à 150°C pendant 12h, l'autoclave est naturellement refroidi jusqu'à température ambiante et formé un précipité move clair , Ensuite centrifugé et lavé deux fois avec de l'eau distillée , de l'éthanol et de l'acétone à a fin le précipité à été séché dans un dessinateur pendant 24 h . Le produit est, par la suite, transféré au four de laboratoire à 400°C pendant 4h avec une vitesse de montée de 5 °C/min.

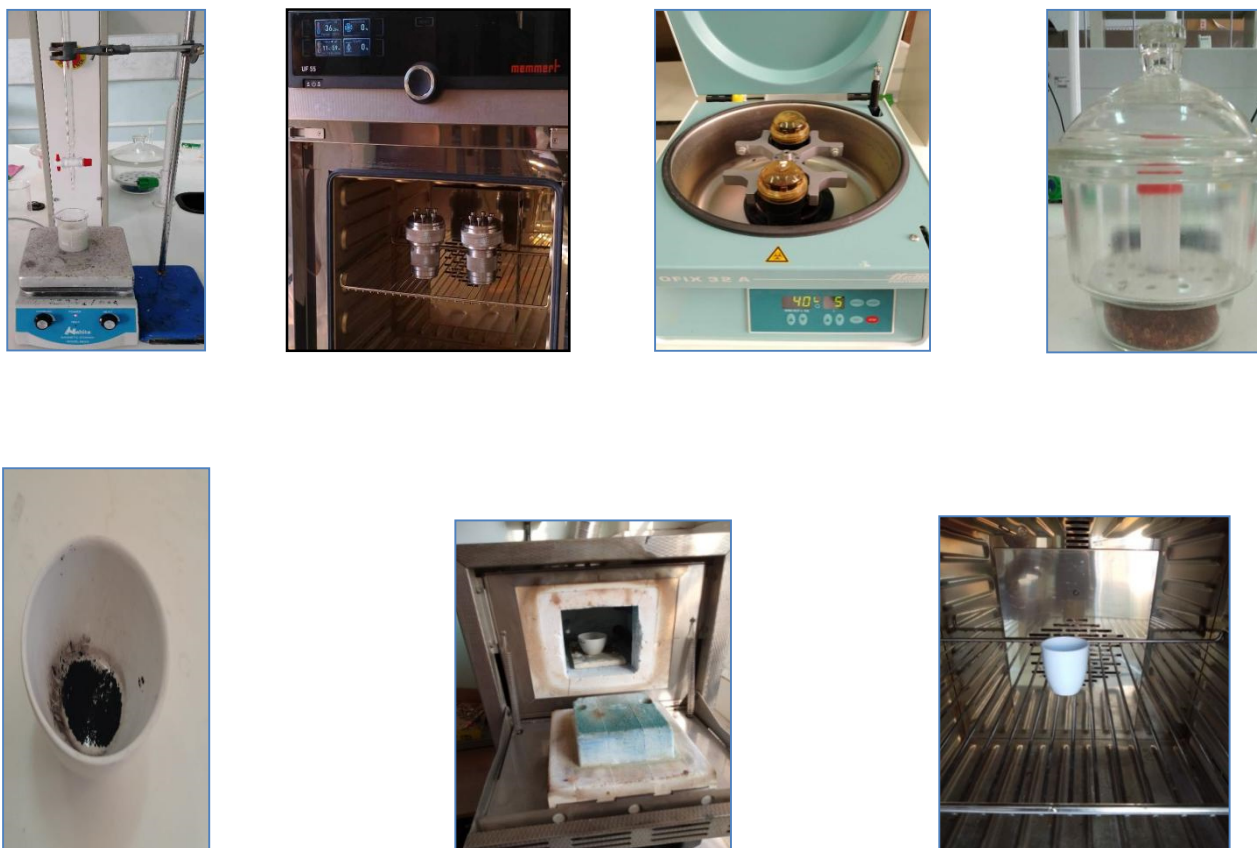


Figure II.3 : Schéma de l'élaboration de CuCo_2O_4 .

III. Méthodes d'analyses

III.1 Spectroscopie Infrarouge IR

Cette technique d'analyse permet la détection des liaisons chimiques et l'analyse fonctionnelle des molécules présentes dans le matériau. Les modes vibrationnels actifs dans l'infrarouge peuvent être déterminés à l'aide de la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépendra notamment de la différence de l'électronégativité d'un atome et sa masse. Par conséquent, pour les matériaux combinés, les structures données correspondront à un ensemble de bandes d'absorption identifier les caractéristiques des matériaux [25].



Figure II.4 : Appareil Spectroscopie Infrarouge IR.

III.2 Spectrophotométrie UV-visible

Définition

La spectrophotométrie UV – visible est une technique analytique basée sur la recherche changement d'intensité de la lumière traversant une solution colorée dans un domaine entre 200 et 800 nm peuvent déterminer virtuellement concentration des substances absorbées.

Principe

La spectroscopie UV-visible suivant la loi de Beer-Lambert, cela permet d'utiliser cette technologique pour mesurer la concentration d'une molécule en solution dans des conditions donnés (solvant et cuve fixés). La concentration en solution d'une molécule est proportionnelle à son absorbance, donc elle est très utilisée pour l'analyse quantitative de molécule connue [25].

➤ La loi de Beer –Lambert

Cette relation s'écrit: $\text{Log } 10 \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon C l$ (II-1)

Ou bien: $A = \epsilon C l$

Avec:

A : absorbance.

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

C : Concentration (mol/L).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).



Figure II.5 : Appareil Spectrophotomètre UV-visible.

III.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique largement utilisée pour identifier les propriétés et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles, ...) car leurs atomes sont disposés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de cette méthode repose sur diffraction des rayons X d'une série de plans de maillage favorablement orientés (hkl) sous un angle Θ par rapport au faisceau incident la **Figure II.6**. Cela se reflète dans diagramme de diffraction, représentant

l'intensité en fonction de l'angle de diffraction Θ , par observez les lignes qui déterminent la distance entre les mailles $dhkl$, caractéristiques d'un composé donné [26].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta \quad (\text{II-2})$$

d : l'espace inter foliaire.

λ : la longueur d'onde d'un rayonnement de rayons X.

Θ : l'angle de diffraction.

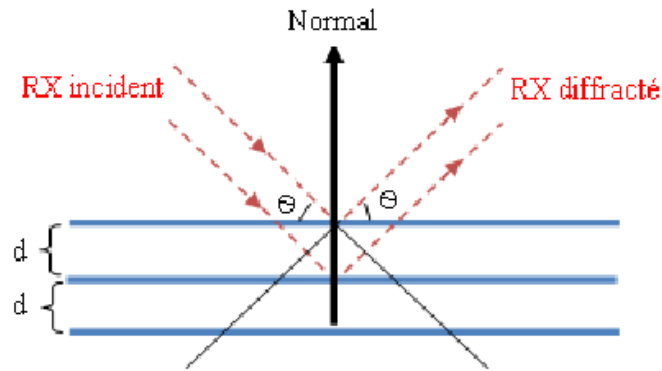


Figure II.6: Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

III.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique est une technique très utile, c'est l'un des instruments les plus utilisés pour la caractérisation des matériaux solides. Le MEB fournit des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement et caractérisation de surface de poudres ou de blocs solides, à l'aide des électrons au lieu de la lumière forment des images, intégrant jusqu'à des dizaines de taille du micron, visible en raison de la profondeur de champ instrument de microscopie électronique à balayage. Les images obtenues ont une certaine qualité 3D. La résolution du MEB est comprise entre 100\AA et $10\mu\text{m}$ [27].

III.5 Spectroscopie dispersive en énergie (EDS)

Le principe de la microanalyse repose sur la détection des photons X émis par un échantillon dans des conditions de bombardement électronique. Les électrons du faisceau incident interagissent avec les électrons du noyau des atomes dans un échantillon, ou le rayonnement désexcite les atomes lorsqu'ils sont ionisés cela arrivera bientôt. Les électrons de la couche supérieure des atomes rejoignent cette couche la microanalyse permet de mettre en évidence notamment. Il existe des substances chimiques monocristallines avec des numéros atomiques plus élevés par rapport au béryllium ($Z=4$), la profondeur est d'environ $3\mu\text{m}$ [26].

III.6 Spectrophotométrie UV visible mode de réflectance diffuse

Nous utilisons la réflexion diffuse pour estimer la valeur de la bande interdite et le coefficient d'absorption α des échantillons. Le principe de cette technique est basé sur la mesure de la réflectance diffuse en fonction de la longueur d'ondes dans les domaines ultraviolet-visible. Le semi-conducteur éclairé par une source lumineuse. L'émission monochromatique de rayonnement

dispersé non directionnel est appelé rayonnement diffusé. Cette dernière est recueillie puis dirigé vers le détecteur à l'aide d'une sphère intégrante. Théoriquement Kubelka Munk a développé la réflectance diffuse et son coefficient d'absorption est selon la fonction de Kubelka-Munk [5].

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

$F(R)$: l'équivalent du coefficient d'absorption α .

R_{∞} : la réflectance diffuse relative.

La méthode décrite par Karvaly a déterminé la largeur de la bande interdite apparente. La bande interdite (gap E_g) est alors calculé à partir de l'équation :

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

ν : la fréquence de la lumière collectée.

A : constant qui dépend de la nature de la transition optique entre la bande de valence et la bande de conduction.

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

IV. Caractéristiques physico-chimiques de la Rhodamine B

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	$C_{23}H_{31}ClN_2O_3$
Nom de l'UIPAC	Chlorure de [9-(2-Carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Poids moléculaire (g/mol)	479,02
Pka	6,41
λ_{\max}	554
Classe	Colorant cationique

Tableau II.3: Caractéristiques physico-chimiques de la Rhodamine B [23].

V. Préparation de solution utilisée

V.1 Rhodamine B

Pour préparer une solution mère, une masse de 10 mg du Rhodamine B est mélangée avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 500ml. À partir de cette solution, on prélève un volume de 10 ml avec une pipette, versé ce volume dans une fiole de 100 ml et complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (Solution fille).



Figure II.7 : Les solutions de Rhodamine B ($50\mu\text{M}$, $5\mu\text{M}$).

VI. Détermination de la longueur d'onde d'absorption pour la Rhodamine B

La détermination de la longueur d'onde d'absorption pour la Rhodamine B est une étape importante. Le spectre en UV-visible de la concentration $5\mu\text{M}$ de Rhb est réalisé au laboratoire par un balayage spectral de 400 à 800 nm (**Figure II.8**).

La longueur d'onde du maximum d'absorption pour le colorant Rhb est de 553 nm.

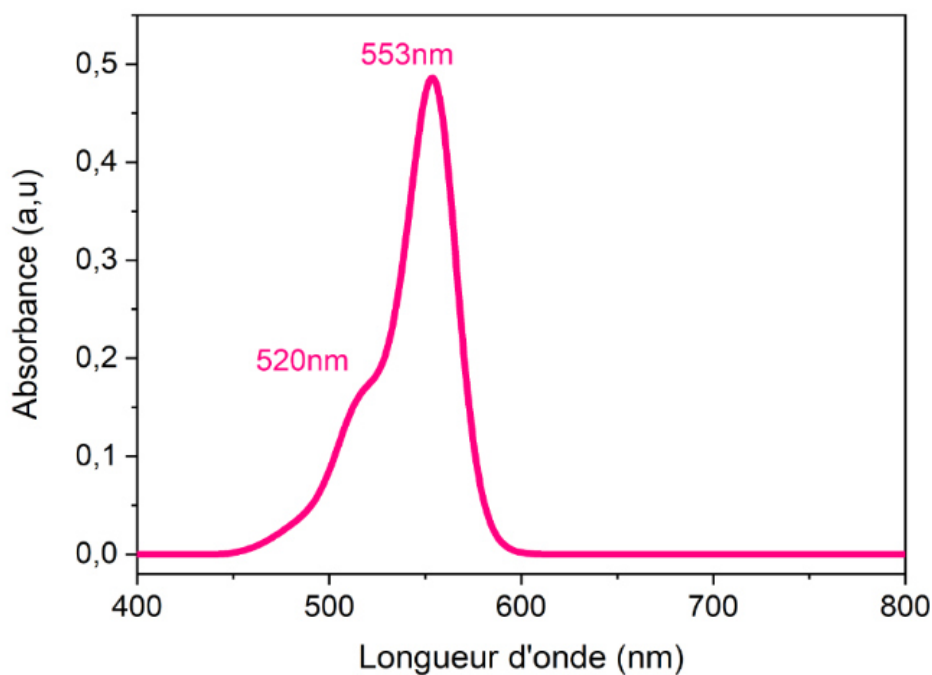


Figure II.8: Détermination de la longueur d'onde et l'absorption maximale de l'UV-visible pour la rhodamine B de concentration $C = 50\mu\text{M}$, $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$.

VII. Courbe d'étalonnage

On dispose de six solutions aqueuses de Rhb de concentration molaire apportées différentes. La mesure de l'absorbance A de chaque solution a été réalisée avec un spectrophotomètre UV-visible (**VWR UV-6300PC**) réglé à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$.

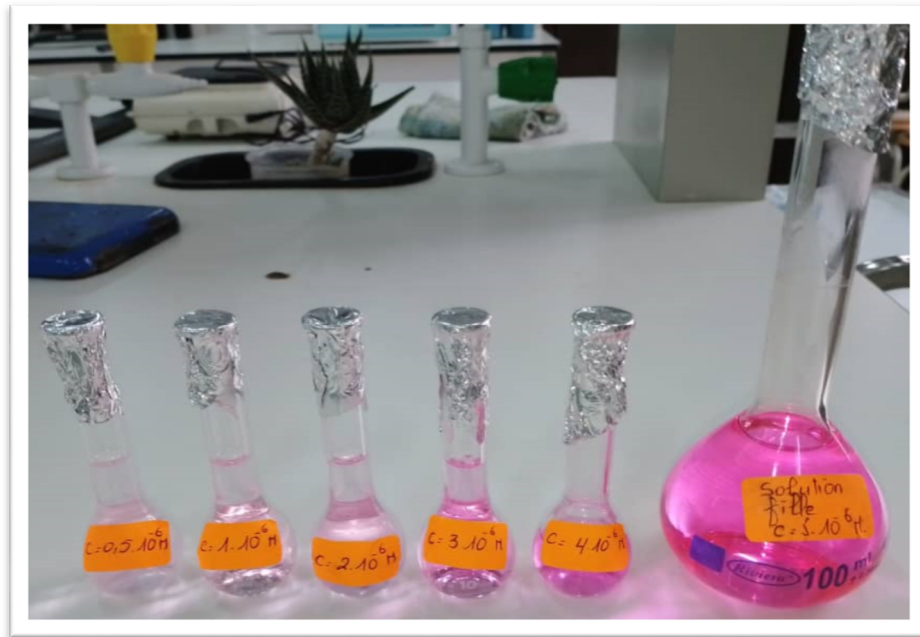


Figure II.9 : les différentes concentrations de Rhb pour déterminer la courbe d'étalonnage.

Concentration de Rhb (μM)	5	4	3	2	1	0,5
Absorbance A	0,422	0,379	0,251	0,120	0,10	0,057

Tableau II-4 : Variation de l'absorbance en fonction de concentration de Rhb.

La courbe d'étalonnage de la solution Rhb est représentée sur la **Figure III-10**

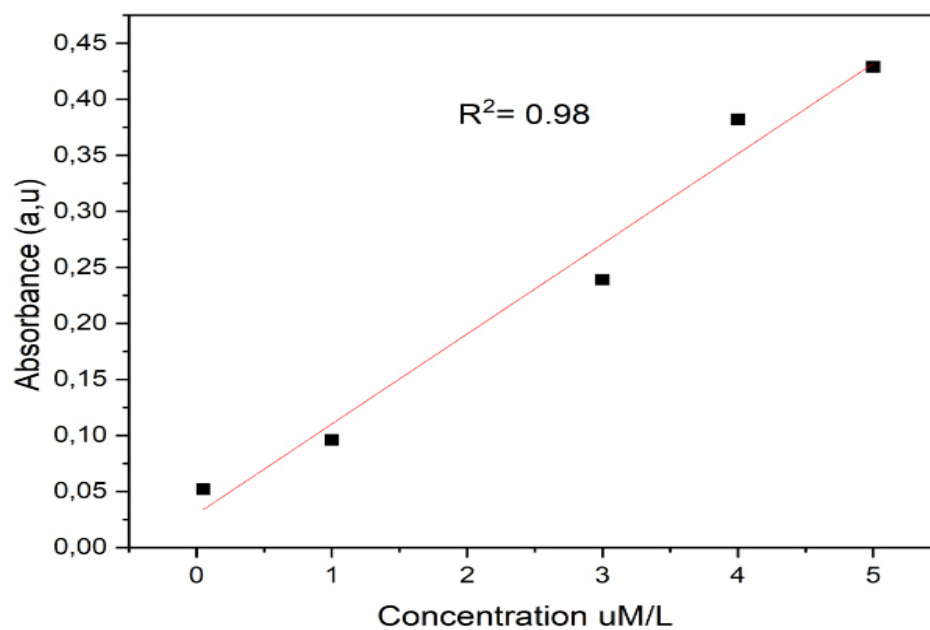


Figure II-10 : Courbe d'étalonnage du Rhodamine B (Rhb).

VIII. Protocole de photodégradation de la Rhb en présence de nanoparticule CuCo_2O_4

La photodégradation est réalisée à température ambiante, à deux pH (pH de la solution, pH=7 et pH=10) à concentration du catalyseur (1 mg / 1L). Le pH de solution a été ajusté par l'ajout de la soude (NaOH) pour le milieu basique et de l'acide chlorhydrique (HCl) pour le milieu acide.

La solution est agitée pendant 60 min à l'obscurité dans l'objectif d'avoir l'équilibre adsorption-désorption, puis, la solution est irradiée par différentes sources de lumière (UV-visible $\lambda_{\text{max}}=253\text{nm}$, lumière visible $\lambda_{\text{max}}=553\text{nm}$) la distance entre la lampe et la solution est 10cm, cela pour les deux sources lumineuses. **La figure II.11** représente le montage de la photodégradation menée au cours de l'expérience. Des prélèvements ont été pris à des intervalles de temps chaque 30min. Les échantillons récupérés ont été centrifugés à une vitesse de rotation (4000 rpm /5min), le surnageant a été analysé par spectrophotomètre UV-visible (VWR UV-6300PC).

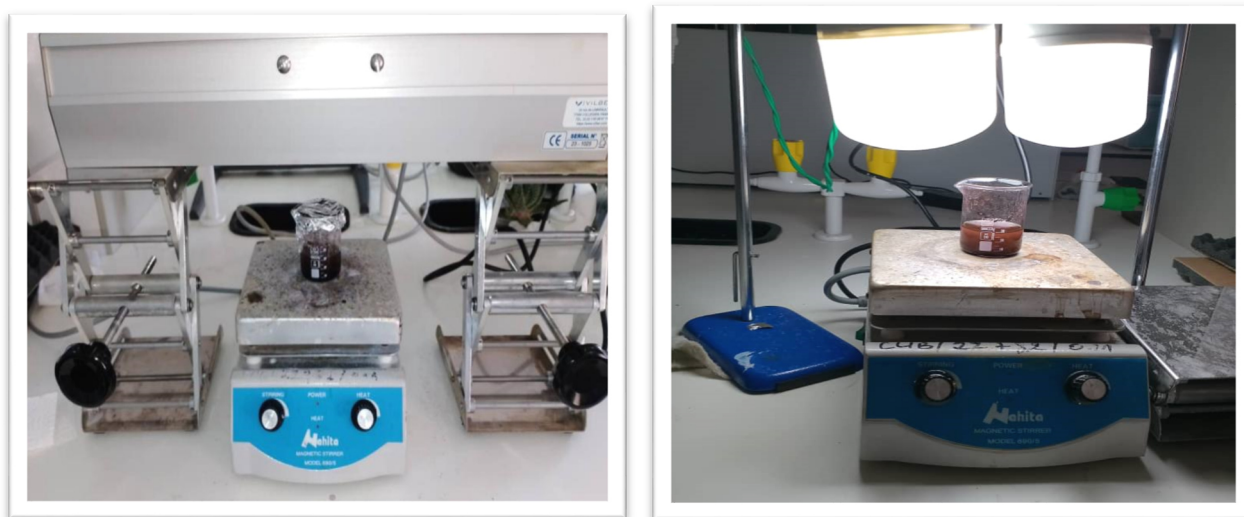


Figure II.11 : Dispositifs expérimentaux de la photo dégradation d'une lampe UV et la lampe LED.

Chapitre III

Résultats et discussions

I. Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. La première partie est consacrée à la caractérisation de nos échantillons et la deuxième partie sera consacrée à l'étude de dégradation de la rhodamine B.

II. Caractérisation de CuCo_2O_4

II.1 Analyse FT-IR

Le spectre FT-IR des nanoparticules de CuCo_2O_4 présenté dans la (**figure III-1**), on observe la présence d'une large bande à 3340 cm^{-1} correspond à une vibration d'élongation et d'étirement OH de la molécule d'eau [17], on note une bande à 1456 cm^{-1} qui correspond à une vibration d'élongation de l'ion Co^{+3} [17]. On note également deux bandes intenses et étroites à 550 et 657 cm^{-1} sont probablement liés à la vibration de la liaison Co-O.

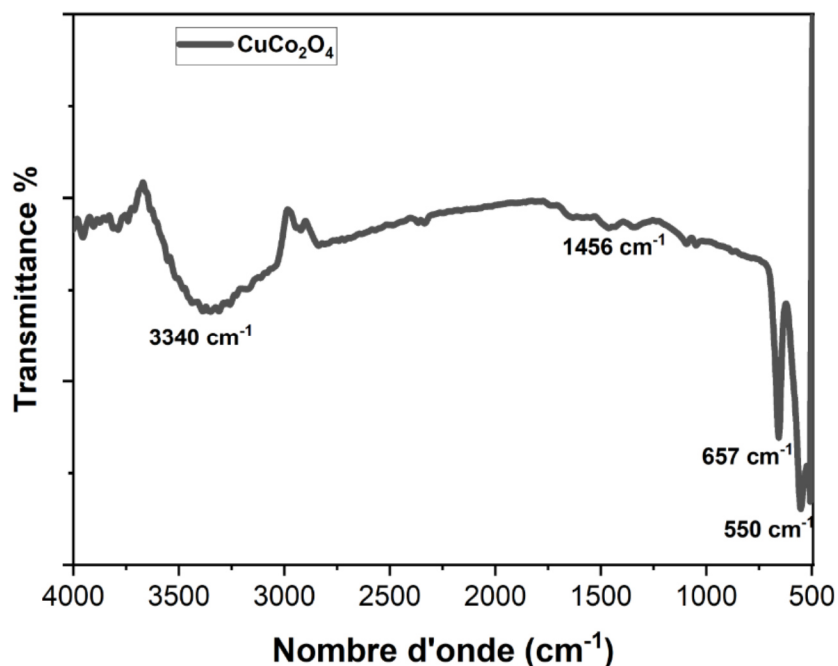


Figure III-1 : Spectre FT-IR des nanoparticules de CuCo_2O_4 .

II.2 Analyse DRX

Le diagramme de diffraction des rayons X de CuCo_2O_4 est présenté dans la **figure III-2**. Le spectre indique une bonne cristallinité de la structure avec des pics intense. les pics sont diffractés a des position 2θ : 18.9° , 31.2° , 36.8° , 38.6° , 44.8° , 59.3° et 65.2° qui sont attribué respectivement au plan : (111) , (220) , (311) , (222) , (400) , (511) et (440). Qui correspond a la structure CuCo_2O_4 de type spinelle de la structure cristallin cubique et de groupe d'espace (Fd3m) (JCPDS fichier 01-1155) [20] On observe une phase secondaire minoritaire qui est apparu suivant l'angle 2θ attribue au plan (222), (111) correspond a la phase CuO (JCPDS fichier 05-0661). La taille D des nanoparticules de CuCo_2O_4 a été estimée l'aide de l'équation de Scherrer en prend en considération le pic le plus intense : (311).

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

Avec :

λ : la longueur d'onde de la radiation X.

K : la constante de Scherrer ($K = 0.9$), θ : l'angle de la diffraction.

β : la largeur à mi-hauteur du sommet le plus intense.

La taille des cristallites est estimée à environ ≈ 53 nm.

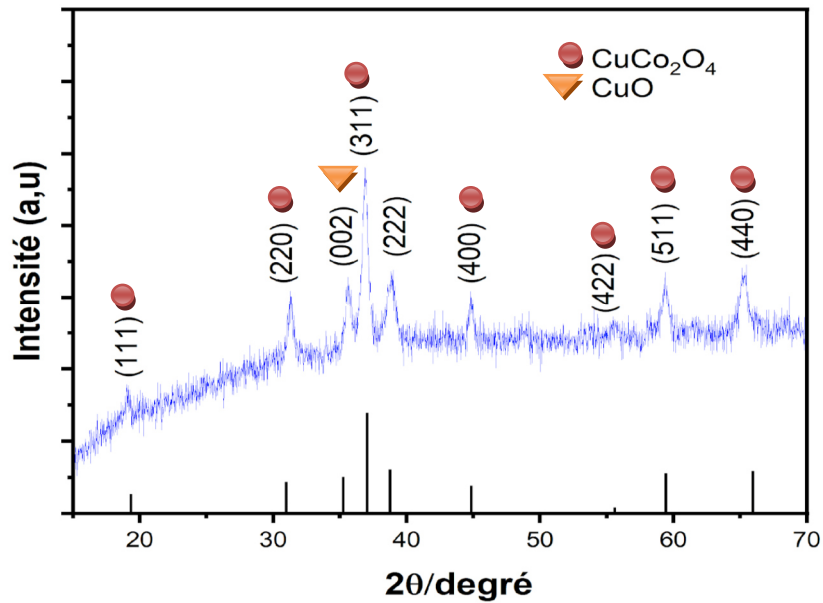


Figure III.2 : Diagramme de diffraction des rayons X des nanoparticules de CuCo_2O_4 .

II.3 Analyses MEB

Nous avons pu obtenir par MEB une vision directe de nos échantillons à l'échelle nanoscopique (jusqu' à quelques dizaines de nanomètres). La **figure III-3** montre l'analyse par microscope à balayage (MEB) de CuCo_2O_4 qui présente une homogénéité de la surface avec des particules de taille différentes. Les nanoparticules sont étalées sur toute la surface avec une variation de densité [17].

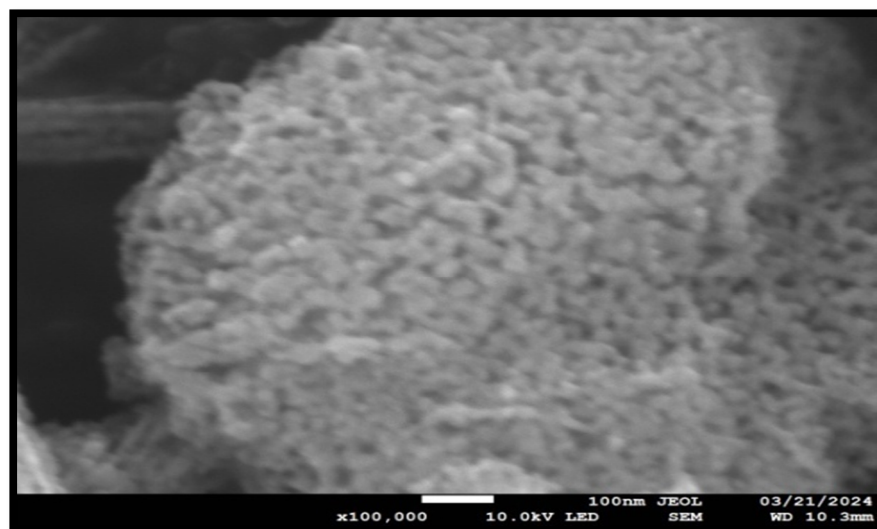


Figure III.3: Microscope électronique à balayage de nanoparticule CuCo_2O_4 (résolution nanométrique)

La figure III.4 montre l'imagerie MEB avec une résolution de 10^3 plus par rapport à l'image précédente. L'échantillon montre une hétérogénéité dans la distribution des particules à leur surface, et la forme des microparticules se caractérisent par une forme des baguettes et des champignons, et leur taille sont variées.

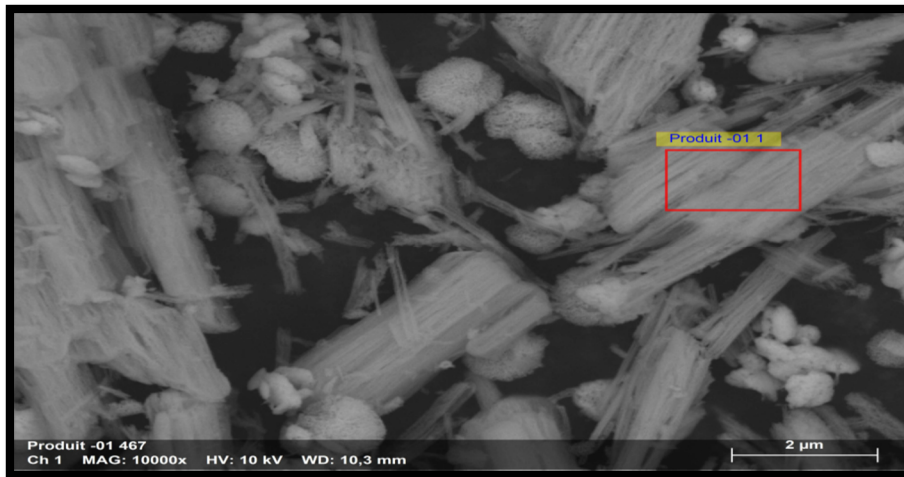


Figure III.4 : Microscope électronique à balayage des nanoparticules de CuCo_2O_4 (résolution microscopique)

II.4 Analyse EDS

L'échantillon de CuCo_2O_4 a été soumis à une analyse élémentaire pour confirmer la composition de l'oxyde, les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.5, nous pouvons voir la présence de tous les éléments élémentaire : Co, Cu, O constituant le catalyseur CuCo_2O_4 .

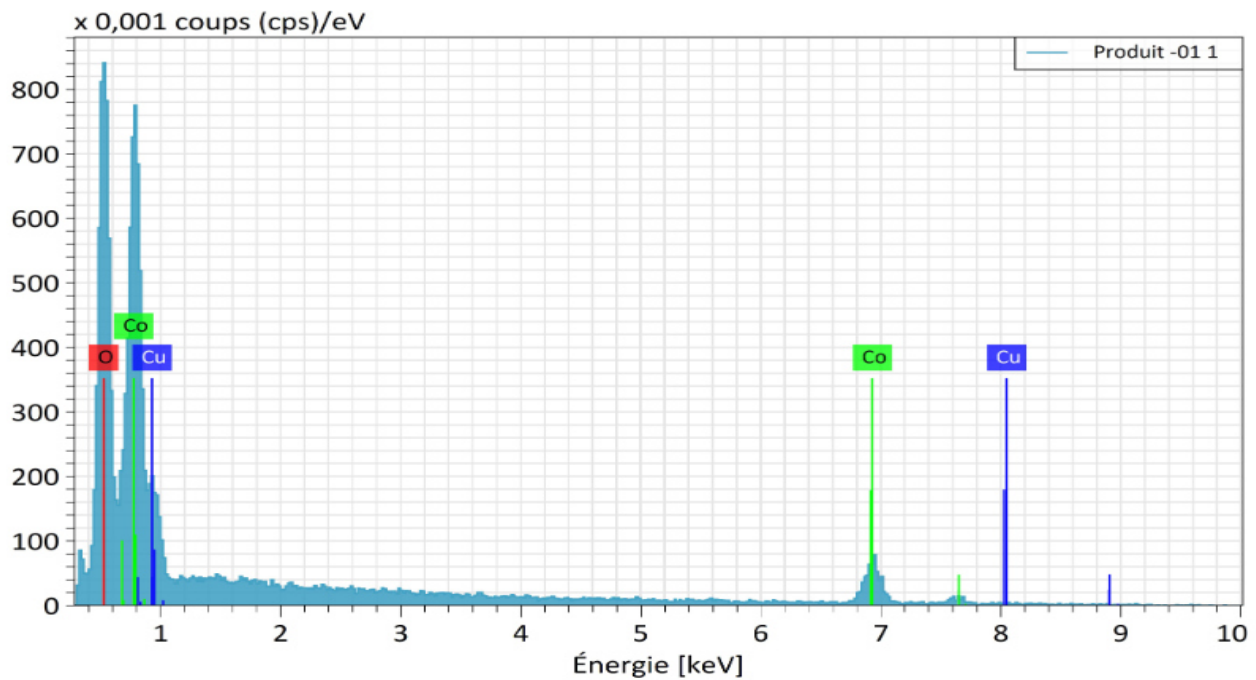


Figure III.5 : Spectre EDS de nanostructure de CuCo_2O_4 .

Le résultat exprimé que le pourcentage atomiques du cobalt est trois fois celui de cuivre, alors théoriquement on doit avoir un pourcentage de cobalt 2 fois plus que celui de cuivre, on peut dire que l'élément de cuivre n'est pas introduit complètement dans la maille de CuCo_2O_4 et cela est confirmé par l'analyse DRX, ou on observe une phase minoritaire de CuO .

Elément	A	Net	Mass. norm. [%]	Atom. [%]	erreur abs. [%] (1 sigma)	erreur rel. [%] (1 sigma)
O	8	12063	36,11	68,02	1,21	3,36
Co	27	12941	45,26	23,15	1,72	3,79
Cu	29	2804	18,63	8,83	0,88	4,71
		Total:	100,00	100,00		

Tableau III.1 : Tableau des compositions chimiques.

II.5 Analyse par spectroscopie UV-visible réflectance diffuse

La figure III.6 représente Le spectre de réflectance diffuse de CuCO_2O_4 . On remarque une large bande d'absorption dans la région ultra violet, et visible. Le bord de réflectance de l'échantillon est à l'environ de 527 nm. il a été apporté que l'absorption dans la région UV

correspond aux transitions de transfert de charge directe de $O^{2-} 2p \rightarrow Co^{+3} 3d$, et l'absorption dans la région visible est due aux transitions indirectes de $Co^{+3} 3d \rightarrow 3d$.

II.5.1 Détermination de l'énergie de gap

La valeur de l'énergie de gap directe de l'échantillon $CuCo_2O_4$ a été calculée par la loi de Kubelka Munk :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (III-2)$$

h : constant de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J s).

c : La vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$).

λ : La longueur d'onde (nm).

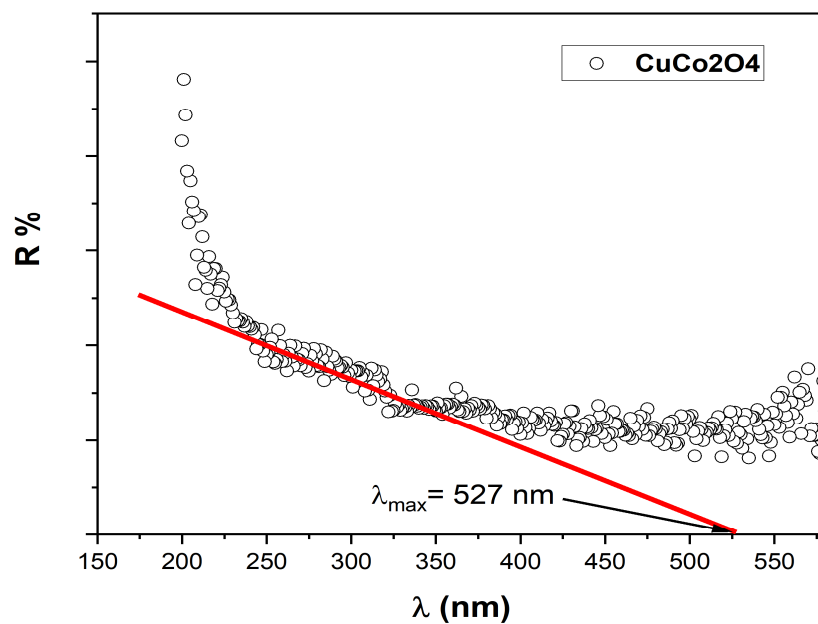


Figure III.6: Analyse UV visible réflectance diffuse.

La valeur de l'énergie de gap de notre matériau est estimée à 2 eV.

Cette valeur d'énergie permet d'exploiter la majorité du spectre visible.

III. Activité photo catalytique

III.1 Stabilité du matériau

Le pH de la solution est un paramètre important pour les réactions de photo dégradation qui a lieu sur la surface du photo catalyseur , pour savoir la stabilité du matériau on a étudié dans une série de solution de CuCO_2O_4 (10mg de poudre dans un 10ml de l'eau distillée) a différent pH , le pH a été ajusté dans la région de (2-12), en utilisant des solutions de HCl ou de NaOH (0,1 mol). Les mélanges ont été maintenus sous agitation pendant 24h.

On observe après 24 h :

Une disparition totale de nanoparticule CuCO_2O_4 à $\text{pH} < 5,2$, ce qui expliquer par l'instabilité du milieu (milieu acide).

A $5.2 < \text{pH} < 10$ nous n'avons aucun changement, ce qui expliquer la stabilité du milieu, donc la dégradation est favorable en milieu neutre ou basique.

A $\text{pH} > 10$ la stabilité est diminuée en raison de formation des oxydes.

III.2 Détermination du pH de charge nulle (pH)_{pzc}

Nous avons adopté le protocole expérimental précédent pour déterminer le point de charge nulle Même (pH)_{pzc}. Le pH de CuCO_2O_4 a été mesuré avant contact (pH initial) et après agitation (pH final), à la fin, nous avons tracé la fonction ($\text{pH}_i - \text{pH}_f$) en fonction de pH initial. Le tracé est représenté sur la figure III-7.

Le pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique du catalyseur et donne une idée de la charge de la surface d'un matériau peut être positive, négative ou nulle.

Si le $\text{pH} < \text{pH}_i$ (le milieu est basique) la surface acquiert une charge négative.

Si le $\text{pH} = \text{pH}_i$ c'est le point de zéro charge, donc la surface est électriquement neutre.

Si le $\text{pH} > \text{pH}_i$ (le milieu est acide), la surface à une charge positive.

On constat que pH de charge nulle (pH)_{pzc} est égale 5,2.

pH initial	2	4,2	5,8	7	9,7	12,03
pH final	2,5	4,7	5,6	6,14	8,15	10,14
pH _i - pH _f	- 0,5	- 0,5	0,2	0,86	1,55	1,89

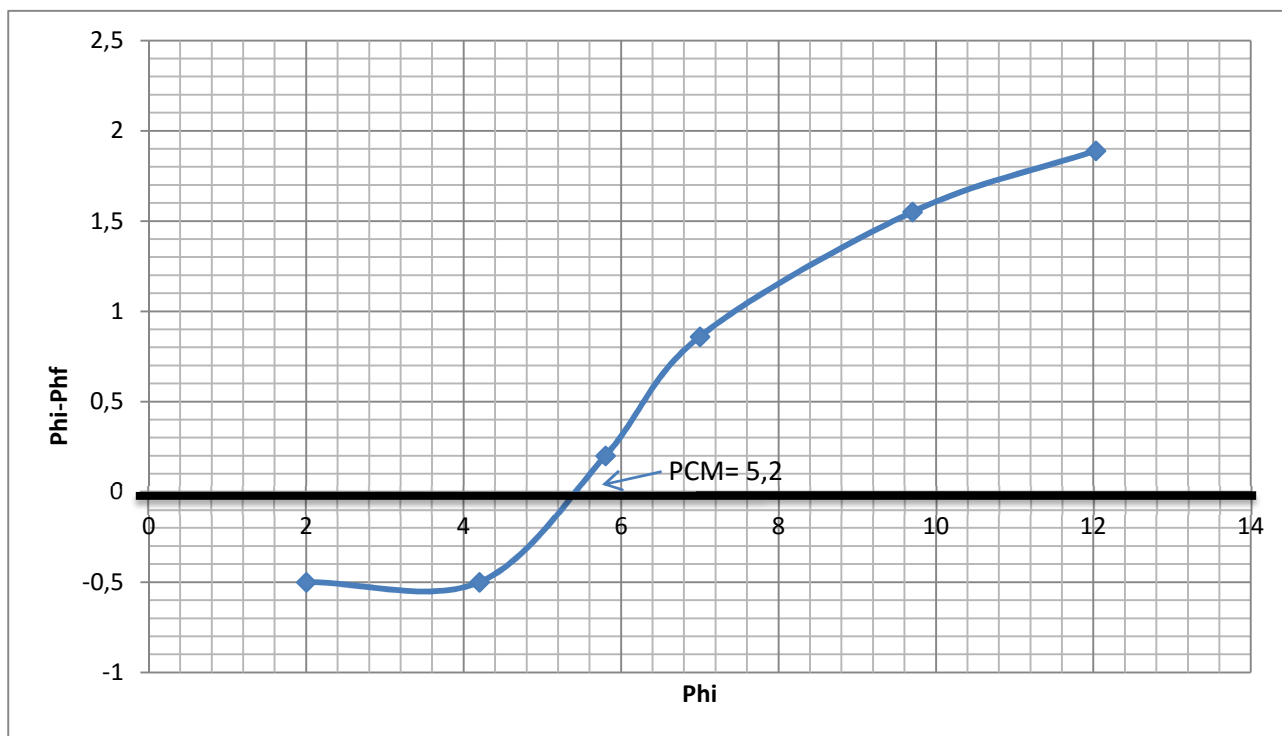


Figure III.7 : Diagramme du pH de charge nulle (pH)_{pzc} de CuCo₂O₄.

III.3 Activité photo catalytique sous la lumière ultra violet

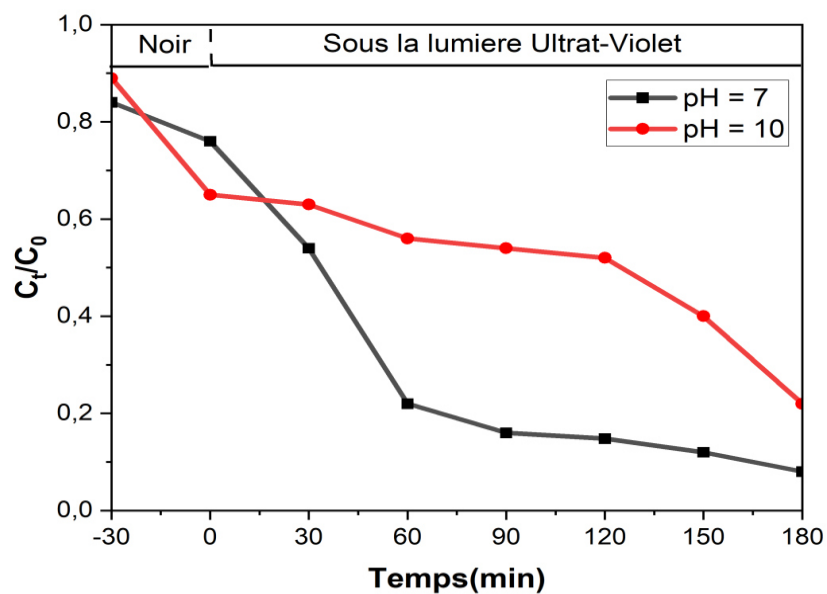
Les propriétés photo catalytiques de catalyseur CuCo₂O₄ ont été testés par la décoloration de la rhodamine B sous l'irradiation Ultra Visible d'une longueur d'onde maximale ($\lambda_{\text{max}} = 254\text{nm}$). La **figure III-8-a** présente les performances photo catalytiques de C/C_0 en fonction de temps d'irradiation. D'après la figure, il est évident que le pH de la solution est un paramètre très important dans la photo dégradation. Les rendements de photo dégradation sont maximum pour le pH= 7, il ya une nette diminution photo dégradation à pH= 10 après 2h d'irradiation. Les rendements de la dégradation photo catalytique sont 91% pour pH= 7 et 78 % pour pH=10.

Pour l'estimation quantitative de l'activité photo catalytique des échantillons, la réaction de pseudo-premier ordre est utilisée pour calculer la constante de vitesse (k) de dégradation de la rhodamine B sous l'irradiation ultra violette.

L'équation cinétique peut être écrite comme suit :

$$\frac{dC}{dt} = -k_{app} C t \quad (III-3)$$

La **figure III-8-b** représente la courbe $\ln (C_0 / C)$ en fonction du temps, on observe que la constante de vitesse à pH =7 est égale à 0.012 min^{-1} .



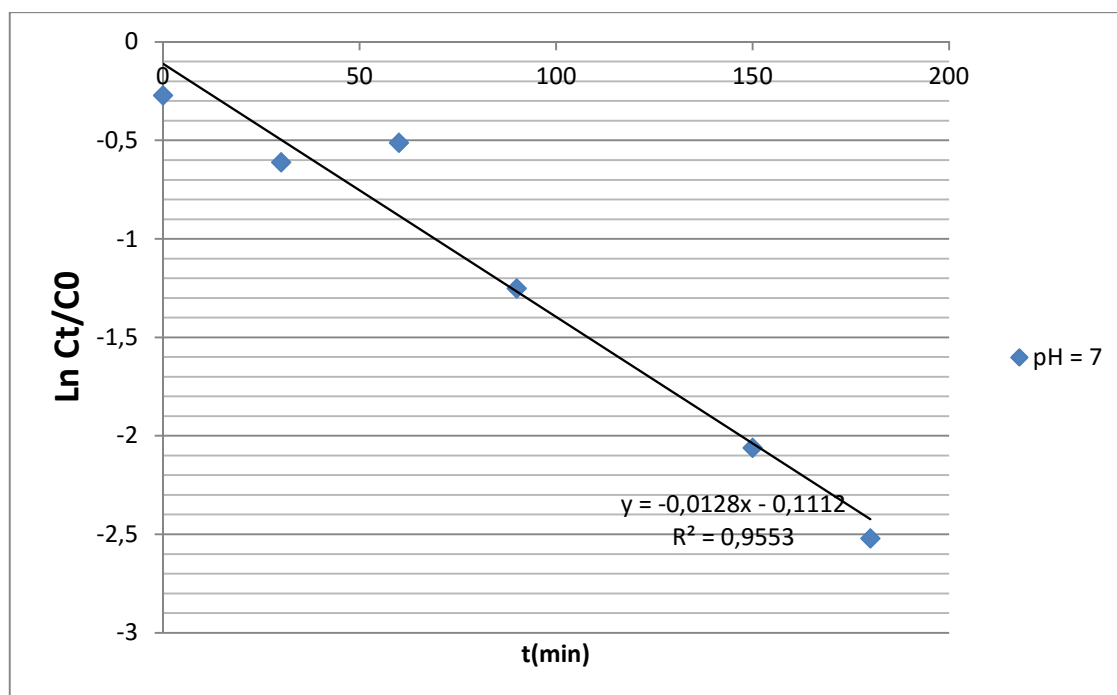


Figure III-8 : Dégradation photocatalytique de Rhodamine B sous UV(a) et cinétique de dégradation(b).

III.4 Activité photo catalytique sous l'irradiation visible :

Les tests expérimentaux sous l'irradiation visible ont été réalisés pour voir la performance de notre catalyseur CuCO_2O_4 , comparativement à la lumière visible qui est puissante énergétiquement ; ($\lambda_{\text{max Ultra violet}} < \lambda_{\text{max visible}}$). La **figure III-9-a** présente la dégradation photocatalytique de la rhodamine B ($5\mu\text{M}$) en présence des nanoparticules des CuCO_2O_4 ($1\text{ mg} / 1\text{ ml}$) sous irradiation visible ($\lambda_{\text{max}} = 520\text{ nm}$), le taux de la photodégradation de polluant à $\text{pH} = 7$ et à $\text{pH} = 10$ atteint 80.4%, 65% respectivement au bout de 180 min sous irradiation visible. C'est le même cas comme l'expérience précédente, ou dans un milieu neutre le taux de dégradation est élevé par rapport un milieu basique. Cela peut être expliqué la stabilité totale de catalyseur dans ce milieu. En revanche le taux de dégradation est supérieure dans le cas de l'irradiation sous l'irradiation UV, en explique ça par la forte énergie de la lumière ultra violet par rapport à la lumière visible ($E_{\text{Ultra violet}} > E_{\text{visible}}$).

La **figure III-9-b** représente la disparition photocatalytique de rhodamine B à $\text{pH} = 7$ sous l'irradiation visible, qui montre une variation linéaire de $\ln C_t / C$ en fonction temps, on observe que k_{app} à $\text{pH} = 7$ est égale $1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

On constate que la constante de vitesse K_{app} à pH=7 sous l'irradiation ultra visible est supérieure que celles sous l'irradiation visible, cela est du à forte énergie de la lampe UV.

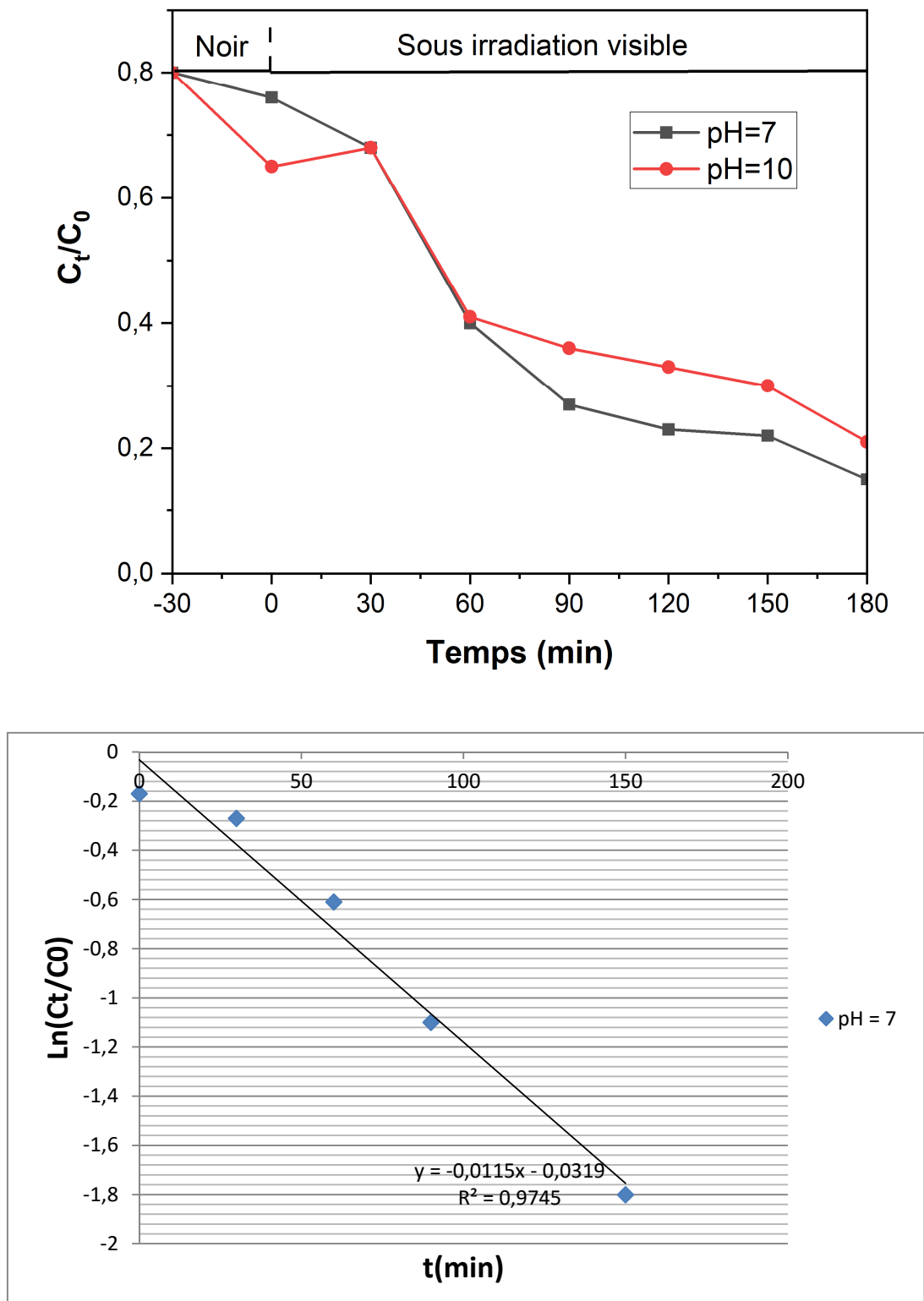


Figure III-9 : Dégradation photocatalytique de Rhodamine B sous l'irradiation visible (a) et cinétique de dégradation (b).

Conclusion générale

Cette mémoire master consiste en la synthèse et l'étude des nanoparticules de CuCo_2O_4 obtenue par voie hydrothermal.

Dans la première partie, on a présenté l'élaboration, l'étude et l'exploitation de nanostructures de cobaltite de cuivre. La synthèse fut réalisée par une méthode hydrothermale simple qui a traité à une température allant jusqu'à 400°C .

Différentes analyses et caractérisations expérimentales ont été réalisées sur l'échantillon

Le spectre de diffraction des rayons x d'échantillon, présentait les pics caractéristiques de la structure cubique de CuCo_2O_4 , on constate deux phases ; phase majoritaire CuCo_2O_4 et une phase minoritaire CuO .

La méthode de Debye Scherer permis d'estimer la taille de la cristallite à 53 nm, c'est une taille relativement importante comparé à certains résultats des chercheurs.

L'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) a confirmé l'existence de liaisons CO et Co-O.

Les images MEB confirment la forme champignon et la forme de baguette ainsi la taille nanométrique et microscopique de l'oxyde synthétisé.

Le résultat de réflectance diffuse a montré que le matériau CuCo_2O_4 a une énergie de gap de 2.35 eV, permettant une absorption important dans le domaine UV.

En deuxième partie, on a étudié la cinétique de dégradation de la rhodamine B par la photocatalyse sous l'irradiation ultra violet et sur la lumière visible.

L'activité photocatalytique de cobaltite de cuivre a été évaluée par des tests de dégradation de la rhodamine B sous la lumière ultra violet et la lumière visible à pH=7 et pH= 10.

Les rendements de la photocatalyse sous l'irradiation ultra violet sont maximum pour pH=7 (91%) au bout de 180 min par contre, il ya une nette diminution de photocatalyse à pH= 10 (78%).

Le taux de la photocatalyse sous la lumière visible à pH=7 et à pH=10 atteint 80.4%, 65% respectivement au bout de 180 min, La constante de vitesse k_{app} à pH=7 sous la lumière UV est supérieure que celles sous l'irradiation visible .

On explique ces résultats par la forte énergie de la lumière ultra violet par rapport à la lumière visible et la stabilité du matériau à pH=7.

- [1] Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A., & Ait-Ichou, Y. (2008). Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO₂-coated non-woven paper. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 195(2-3), 346-351.
- [2] Amakiri, K. T., Angelis-Dimakis, A., & Ramirez Canon, A. (2022). Recent advances, influencing factors, and future research prospects using photocatalytic process for produced water treatment. *Water Science and Technology*, 85(3), 769-788.
- [3] Benrighi, Y., Nasrallah, N., Chaabane, T., Belkacemi, H., Bourkeb, K. W., Kenfoud, H., & Baaloudj, O. (2022). Characterization and application of the spinel CuCr₂O₄ synthesized by sol-gel method for sunset yellow photodegradation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 101(2), 390-400.
- [4] Boumaza, S. (2012). *Elaboration de systèmes à base de fer et de cuivre application en réaction de conversion du gaz à l'eau et en photo-catalyse*. Université des Sciences et de la Technologie d'Alger, Houari Boumediène,
- [5] Mokhtari, S. (2022). *Elaboration de nanostructures de γ -Fe₂O₃ et de rGO-CuS: application en photocatalyse*. Université M'Hamed Bougara: Faculté de Technologie.
- [6] CHAOUI, S. (2010). *Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère: Approche expérimentale*. Université de Sétif 1-Ferhat Abbas,
- [7] Mertah, O., Gómez-Avilés, A., Kherbeche, A., Belver, C., & Bedia, J. (2022). Peroxymonosulfate enhanced photodegradation of sulfamethoxazole with TiO₂@ CuCo₂O₄ catalysts under simulated solar light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 108438.
- [8] S. Boumaza, *Elaboration de systèmes à base de fer et de cuivre Applications en réaction de conversion du gaz à l'eau et en photo-catalyse*, université de science et de technologie HOUARI BOUMEDIEN (U.S.T.H. B)-Algérie (juillet 2012).
- [9]

- [10] Henry Mathieu & Hervé Fanet: «physiques des semiconducteurs et des composants électroniques », DUNOD, 6e édition.
- [11] Derradji, S. (2014). Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de structure spinelle NiFe_2O_4 , Université Mohamed Khider de Biskra, Département des Science.
- [12] Silambarasan, M., et al. (2016). Spinel CuCo_2O_4 nanoparticles: facile one-step synthesis, optical, and electrochemical properties. *Materials Research Express* **3**(9): 095021.
- [13] Sun, J., et al. (2021). A review on the synthesis of CuCo_2O_4 -based electrode materials and their applications in supercapacitors. *Journal of Materiomics* **7**(1): 98-126.
- [14] Deraz, N. M., Saleh, H. A., & Abdel-Karim, A. M. (2022). Exploring the optical and electrical characteristics of $\text{CuO/CuCo}_2\text{O}_4$ composites. *Science of Sintering*, **54**(3).
- [15] Silambarasan, M., Padmanathan, N., Ramesh, P., & Geetha, D. (2016). Spinel CuCo_2O_4 nanoparticles: facile one-step synthesis, optical, and electrochemical properties. *Materials Research Express*, **3**(9), 095021.
- [16] Bagtache, R., Boudjedien, K., Djaballah, A., & Trari, M. (2022). Phototoelectrochemical characterization of $\text{Ag/CuCo}_2\text{O}_4$ prepared at low temperature: application to solar light oxidation of methyl orange. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-10.
- [17] Merabet, L., & Rida, K. R. (2019). *Synthèse et caractérisation des oxydes type spinelles MCo_2O_4 : propriétés électrochimiques et catalytiques*.
- [18] Allam, D. (2019). *Réactivité catalytique de CO_2 sur des catalyseurs d'oxydes métalliques et Hétéropolyanioniques*. Université Mouloud MAMMERI,
- [19] He, Z., Yang, H., Su, J., Xia, Y., Fu, X., Kang, L., . . . Wu, M. (2021). Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of CuCo_2O_4 nanoparticles. *Materials Letters*, **288**, 129375.
- [20] Sun, M., et al. (2021). Co-precipitation synthesis of CuCo_2O_4 nanoparticles for supercapacitor electrodes with large specific capacity and high rate capability. *Electrochemical Acta* **397**: 139306.

- [21] Rahmatolahzadeh, R., et al. (2017). Facile co-precipitation-calcination synthesis of CuCo₂O₄ nanostructures using novel precursors for degradation of azo dyes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **27**: 313-322.
- [22] Kaur, A., et al. (2016). Electrochemical degradation of rhodamine B dye. *Moroccan Journal of Chemistry* **4**(1): 4-1 (2016) 2093-2100.
- [23] Allé, P. H., et al. (2020). Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye with TiO₂ immobilized on SiC foam using full factorial design. *Applied Water Science* **10**: 1-9.
- [24] Khan, M. M., et al. (2017). *Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis*, Springer.
- [25] Ibrahim, O. (2014). Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym, Université A. In: Mira-Bejaia.
- [26] Djellabi, R. (2015). Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels. *Doctorat-LMD en Chimie, Université Badji Mokhtar–Annaba*.
- [27] BENHAOUED, A., Boutarfaia, A., & Le Fure, E. (2011). *SYNTHÈSE DES MATERIAUX MAGNETIQUES*.