

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم
FACULTE DE SCIENCE

DEPARTEMENT : science de la matière.

Mémoire de MASTER

Domaine : Science de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie moléculaire et matériaux inorganique

Réalise Par :

BELAID Maissa

THEME

Synthés et caractérisation de Cu_2WS_4

Mr. FERHAT M

Mr. TAOUTI Med B

Mr. SAIDAT B

M.C.B

M.C.A.

Pr.

Président

Examineur

Encadreur

Année 2016 / 2017.



Dédicaces

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,
L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu.
A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et
Source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour
me voir réussir, à toi mon père Ahmed.
A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de
mon Coeur, ma vie et mon bonheur ; ma mère Djazia que j'adore.
A tous mes frères et mes soeurs : Walid, Maria ,Redoine, Et Djihad
A toute ma famille. et ma chère grande mère Hamida.
Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient
Toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnée durant mon
chemin
D'études supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude,
et frères de
Coeur, je ne citer pas de noms ici, pour ne pas oublier certains.
A tous les étudiants de la promotion 2016/2017
Option : CHIMIE et physique ...
A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer*

MAISSA

REMERCEMENT

*Nous exprimons nos profonds remerciements à notre promoteur, le professeur **SAIDAT B** pour l'aide compétente qu'il m'a apporté, pour sa patience, sa confiance, son encouragement, et Son œil critique qui m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections de notre mémoire, je le remercie vivement.*

*Je suis très honorée que monsieur **FERHAT M** et monsieur **TAOUTI Med** aient accepté d'être membres de notre jury et je tiens à leur exprimer ma reconnaissance pour l'attention qu'ils ont portée à mon travail. Je remercie mes collègues et mes amis pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble. Aux enseignants et personnels de Département des sciences de la matière de Laghouat.*

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille : et tous mes proches et amis, qui m'ont accompagné, aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.

sans oublier de remercier Monsieur Le directeur du laboratoire Physico-Chimie des Matériaux qui nous accueille dans son laboratoire.

*Et un remerciement spécial pour Mr **BOUCHNAFA** pour son aide et d'avoir effectué les analyses de XRF et DRX à l'université de BLIDA.*

❖ Liste des abréviations :

- **I-Cu₂WS₄** : Maille centré (Intérieure de la maille)
- **p-Cu₂WS₄** : Maille primitif
- **IR** : Infrarouge.
- **FRX** : Fluorescence Rayon X.
- **FTIR** : Infrarouge à Transformée de FOURIER.
- **Cps** : Count per seconds.
- ***d*** : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques.
- **θ** : Angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- ***n*** : ordre de réflexion (nombre entier).
- **λ** : longueur d'onde des rayons X.

❖ Sommaire :

I.	Introduction :	1
II.	Matériel et méthodes :	3
II .1 .	Les produits :	3
II .2.	Les machines :	3
II .3.	Les méthodes :	3
II.3.1.	Synthétisé par co-précipitation :	3
II.3.2.	Synthèse Hydrothermale :	3
II .4.	Caractérisation :	4
II.4.1	Infrarouge :	4
II.4.2	Fluorescence RX :	6
II.4.3	Diffraction des rayons :	6
III.	Méthode d'analyse :	7
III .1.	Préparation de CuCl :	7
III .2.	Préparation de Cu₂WS₄ :	7
IV.	Le Résultats et discussions :	9
V.	Conclusion général :	21
VI.	Référence :	22

❖ List des figures :

- **Figure 1 :** Structure de Cu_2WS_402
- **Figure 2 :** Une bombe de type Parr (a) et d'une nacelle de téflon (b).....04
- **Figure 3:** Schéma d'une bombe hydrothermal.....04
- **Figure 4 :** un four à moufle pour l'analyse hydrothermale.....04
- **Figure 5 :** Les pastilles préparées pour IR.....05
- **Figure 6 :** Spectrophotomètre FTIR.....05
- **Figure 7:** Cu_2WS_4 de couler noir sans traitement thermique.....08
- **Figure 8 :** Cu_2WS_4 de couler noir avec un traitement thermique à 200°c 24h.....08
- **Figure 9 :** Cu_2WS_4 de couler vert avec un traitement thermique à 400°c 24h.....08
- **Figure 10 :** Cu_2WS_4 de couler marron avec méthode hydrothermal à 200°c 72 h.....08
- **Figure 11 :** le spectre IR des produits préparé.....09
- **Figure 11 a :** spectre de thioacitamide.....09
- **Figure 11 b :** spectre de produit préparé sans traitement thermique.....10
- **Figure 11 c :** spectre de produit préparé à 200°C pondent 24 h.....10
- **Figure 11 d :** spectre de produit préparé à 400°C pondent 24 h.....11
- **Figure 11 e :** spectre de produit préparé par synthèse hydrothermal 200°C pondent 24 h.....11
- **Figure 12 :** la géométrie de tioacitamide.....12
- **Figure 13:** spectre de fluorescence RX de Cu_2WS_4 préparé sans trétement thermique.....13
- **Figure 14:** spectre de fluorescence RX de Cu_2WS_4 préparé avec trétement thermique à 200°c14
- **Figure15 :** spectre de fluorescence RX de Cu_2WS_4 préparé avec trétement thermique à 400°c15
- **Figure 16:** spectre de fluorescence RX de Cu_2WS_4 préparé par syntheses hydrothermal.....16
- **Figurer 17 :** Diffractogramme de produit préparé sans traitement thermique.....18
- **Figure 18 :** Diffractogramme de produit préparé à 200°18
- **Figure 19 :** Diffractogramme de produit préparé à 400°19
- **Figure 20 :** Diffractogramme de produit préparé par synthèse hydrothermale.....19
- **Figure 21 :** Diffractogramme de Cu_2WS_4 synthétisée par méthode hydrothermale.....20

❖ **Liste des tableaux :**

- **Tableau 1:** tableaux des interprétations du spectre IR.....12
- **Tableau 2:** Analyse centésimale obtenus par XRF de produit préparé sans traitement thermique.....13
- **Tableau 3:** Analyse centésimale obtenus par XRF du produit préparé a 200°C 24 h.....14
- **Tableau 4:** Analyse centésimale obtenus par XRF du produit préparé a 400°C 24 h.....15
- **Tableau 5:** Analyse centésimale obtenus par XRF du produit préparé par la synthèse hydrothermale de 200°C à 72 h.....16
- **Tableau 6:** comparaison entre les pourcentages obtenus par FRX et les pourcentages thermiques.....17

I. Introduction :

Les chalcogènes sont les éléments chimiques de la sixième colonne (VI) du tableau périodique, c'est -à- dire l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), tellure (Te), le polonium (Po) radioactif et le ununhexium (Uuh).

Les chalcogènes ont une structure électronique de valence de type $ns^2 np^4$ ou $ns^2 (n-1)d^{10} np^4$, c'est pour cela qu'ils ont une forte tendance à capter deux électrons ou à former deux liaisons covalentes pour acquérir une couche saturée, afin de respecter la règle de l'octet.

Le terme chalcogène signifie qui engendre le cuivre. Chimiquement il n'y a pas de rapport direct avec ce métal mais les principaux minerais de cuivre sont des composés qui comprennent un chalcogène.

Les verres à base de chalcogénures présentent des propriétés particulières dans le domaine optique. Ils sont opaques dans le visible et transparents dans l'infrarouge. Ils sont utilisés pour de multiples applications tels que : disques optiques réinscriptibles (RW), mémoire PRam, xérographie, systèmes de vision nocturne.

Parmi ces chalcogènes on a le Cu_2WO_4 qui est utilisé pour la première fois comme photo-catalyseur pour la production d'hydrogène photo-catalytique. Le Cu_2WS_4 est un semi-conducteur avec un écart de bande d'environ 2 eV.

Sur la base de la structure et des arrangements atomiques, Cu_2WS_4 peut avoir deux structures nommées P- Cu_2WS_4 et I- Cu_2WS_4 . Fondamentalement, I- Cu_2WS_4 est fabriqué par des unités tétraédriques Cu-S₄ et W-S₄. La (Figure 1) montre la structure atomique du Cu_2WS_4 vue de la direction arbitraire. Il est évident qu'il contient des tétraèdres coupés Cu-S₄ ou W-S₄. [1]

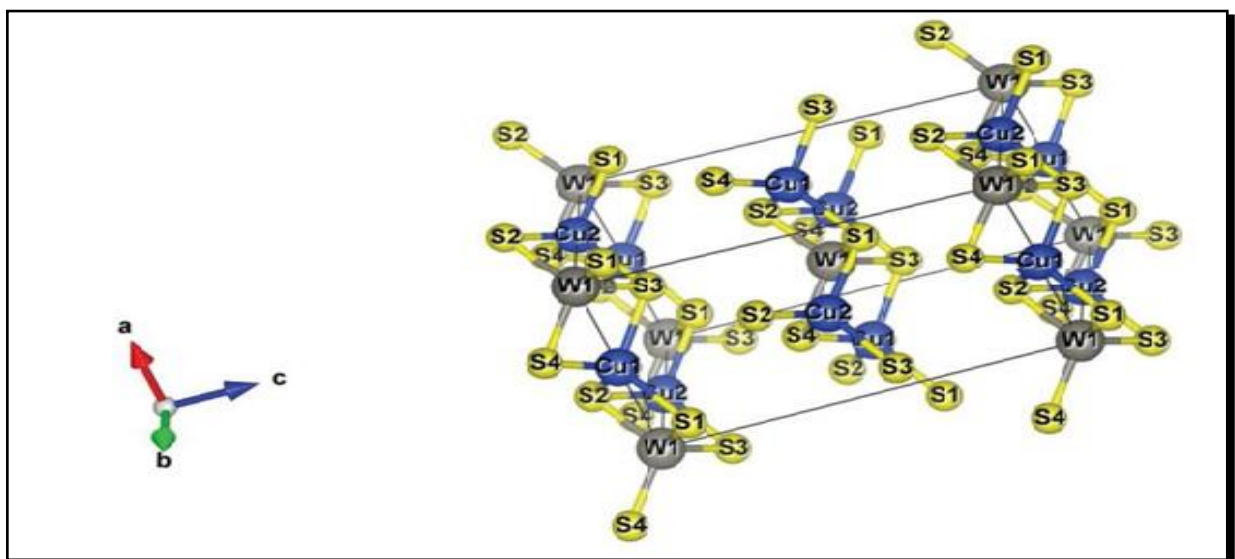


Figure 1 : Structure de Cu_2WS_4 . [1]

Il y'a des différentes techniques de préparation de Cu_2WS_4 qui ont été étudiées par plusieurs chercheurs; parmi ces techniques on a :

La synthèse traditionnelle de Cu_2WS_4 utilise habituellement le $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ comme source de soufre. La préparation de $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ est un processus qui est lent et doit utiliser H_2S comme source de soufre. Mais l'inconvénient de cette méthode est qu'elle est polluante [2].

La synthèse par une technique hydrothermale : Le Cu_2WS_4 a été utilisé pour la première fois comme photo-catalyseur pour la production d'hydrogène. La méthode hydrothermale évite l'utilisation traditionnelle de H_2S pour la préparation de ce chalcogénure, ce qui garantit un processus qui respecte l'environnement. Les propriétés des échantillons de Cu_2WS_4 ont été caractérisées par une diffraction des rayons X (DXR), une microscopie électronique à balayage (SEM), des spectres UV-Vis. Le Cu_2WS_4 synthétisé à 200°C pendant 72 h est montré une activité élevée avec le rendement quantique apparent de 11% à 425 nm. [3]

Les nano-cubes de Cu_2WS_4 ont été synthétisés à l'aide d'une technique de réaction à l'injection. [4]

La méthode hydrothermale a été utilisée pour la préparation de Cu_2WS_4 qui est basée sur une solution mixte contenant 20 ml d'eau et 20 ml d'éthanol ou elle a été placée dans un pot de téflon de 50ml, (8 mmol de CuCl , 4 mmol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 20mmol de thioacétamide CH_3CSNH_2 (source du soufre) ont été ajoutés à leur tour à la solution de mélange. Le récipient en téflon a été placé dans un autoclave en acier inoxydable, scellé et chauffé dans un four électrique 190°C pendant 72h (condition optimale pour obtenir Cu_2WS_4 Avec l'activité photo catalytique la plus élevée), puis refroidi à température ambiante. Le précipité résultant a été centrifugé, lavé avec de l'eau distillée et de l'éthanol, et séché sous vide à 100°C pendant 4 heures [5].

le chlorure de cuivre (I) indisponible au laboratoire parce qu'il est instable. Il est oxydé facilement en présence de l'air.

Ce solide incolore est un précurseur polyvalent des autres nombreux composés du cuivre qui donnent une certaine importance commerciale. Il apparaît naturellement dans le minerai rare. Contrairement aux autres halogénures de métaux de transition de la première ligne, il forme des complexes stables avec le monoxyde de carbone (CO). Il cristallise dans un motif diamantaire qui reflète la tendance du cuivre (I) de former des complexes tétraédriques. Le CuCl est moins toxique que d'autres acides de Lewis doux et il est insoluble dans l'eau [6,7].

I. Matériel et méthodes :

II .1 . Les produits :

- Le sulfate de cuivre(II) CuSO_4 (M=249,6 g/mol).
- Le métal de cuivre. (laboratoire SM)
- acide chlorhydrique HCl (d= 1.175 g/ml).(FLuKa)
- tungstate de Sodium $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ M= 393.82 g/mol.(SIGMA-ALORICH)
- Le chlorure de cuivre(I) CuCl (M=98.99g/mol).il fut préparé.
- thioacétamide $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ (M= 75.13g/mol). (PROLABO)
- KBr pour l'infrarouge.
- Ethanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

II.2.Les machines :

- La piasse.
- L'apparia de l'infrarouge JAS.CO FT/IR -4200(laboratoire de recherche U.AMAR TELIDJI).
- L'apparia de FRX de Université de Blida .

II .3. Les méthodes :

II .3.1. Synthétisé par co-précipitation :

C'est une réaction chimique de précipitation simultanée de deux métaux différents en présence d'un agent précipitant. Elle à deux effets température et pressions. Elle était par fois instantané (sans traitement thermique) et par fois il faut le chauffé.

II .3.2. Synthèse Hydrothermale :

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions où des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant, au-delà de sa propre température d'ébullition [7]. D'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression et composition) [8].



Figure 2 : Une bombe de type Parr (a) et d'une nacelle de téflon (b).

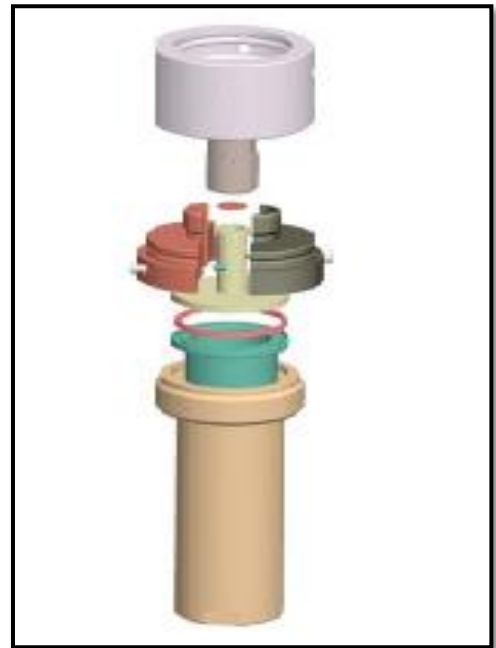


Figure 3: Schéma d'une bombe hydrothermal.



Figure 4 : un four à moufle pour l'analyse hydrothermale.

II.4. Caractérisation :

II.4.1 Infrarouge :

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification

de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique [9].

Les composés obtenus sont pressés avec du KBr pour former des pastilles pour analyse avec du FTIR (figure9).



Figure 5 : Les pastilles préparées pour IR



Figure 6 : Spectrophotomètre FTIR.

II.4.2 Fluorescence RX :

Lorsqu'un photon d'énergie suffisante pour arracher un électron des couches internes frappe un atome, il y a une certaine probabilité qu'il arrache un de ses électrons, ionisant ainsi l'atome qui se trouve alors dans un état très instable. L'atome va retrouver sa stabilité par «réorganisation interne» : des électrons des couches plus externes que celles d'où ont été éjectés les électrons vont venir combler les trous, en libérant la différence d'énergie entre les couches de départ et d'arrivée de l'électron, sous forme de rayonnement électromagnétique de haute énergie (photons X).il y à trois types de fluorescence [11] :

- Fluorescence primaire.
- Fluorescence secondaire.
- Fluorescence « interéléments ».

II.4.3 Diffraction des rayons :

La cristallographie aux rayons X, ou la radiocristallographie est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. La diffraction des rayons X est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons, qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Pour les matériaux non cristallins, on parle plutôt de diffusion.

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin peut être déterminée ainsi que la nature de ces atomes (dans une certaine mesure), leurs liaisons chimiques, leur agitation thermique et d'autres informations structurales.

Les directions dans les quelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite

$$\text{loi de Bragg : } 2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad [12]$$

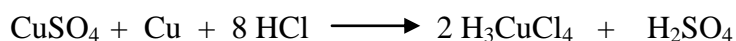
II. Méthode d'analyse :

Tous les produits chimiques ont été analysés par FTR, FRX et DRX.

III.1. Préparation de CuCl :

Comme le CuCl est un composé instable. Alors nous l'avons préparé au laboratoire. Pour se faire nous avons utilisé le protocole suivant :

- ✓ 8.4 g de CuSO₄ dans un ballon.
- ✓ A l'aide d'une pipette graduée on ajout 20 ml de H₂O chaude.
- ✓ on ajoute aussi 6.4 g Cu_(s).
- ✓ Sous la hôte et a l'aide de la pipette on ajout 40 ml de HCl (37%).
- ✓ on met sur un agitateur et on place le ballon dans un montage a reflux pendant 120 mn.



- ✓ Après agitation de la solution .une suspension noir est obtenue.
- ✓ On ajoute une quantité d'eau froide un précipité blanc se forme.
- ✓ Le précipité est rapidement filtré pour ne pas risquer de dégradation de Cu⁺ et utilisé directement pour la deuxième expérience.

III.2. Préparation de Cu₂WS₄ :

Pour préparer le Cu₂WS₄ nous avons utilisé les composés suivants :

1. Na₂WO₄. 2H₂O (0,005 mole)
2. CuCl (0,01 mole).M=98.99g/mol
3. C₂H₅NS (0,025 mole)
4. (20 ml) de l'eau et (20 ml) de l'éthanol.

La masse du CuCl obtenue est de (2.6215g).

5. Dans un bécher les quantités de CuCl, Na₂WO₄ et C₂H₅NS sont mélangés avec 40 mL Eau/ethanol 1/1 (v/v).

6. Le mélange est placé sous une agitation magnétique pour former une solution homogène. puis chauffé pendant 30 min à une température de 80 °C jusqu'à la formation d'un précipité noir.(figure 7)

7. un solide noir est obtenu subit d'un traitement thermique à 200°C et à 400°C pendant 24H. Ils sont représentés a (figure 8) et (figure 9).



Figure 7: Cu_2WS_4 de couleur noir sans traitement thermique.

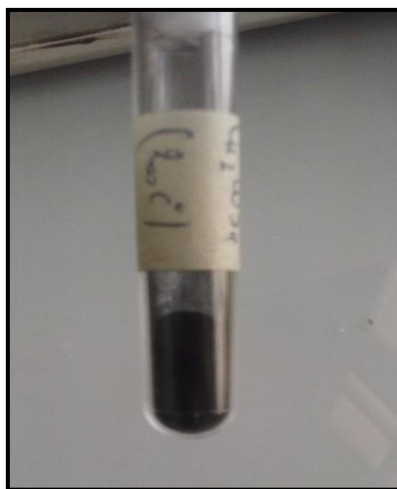


Figure 8 : Cu_2WS_4 de couleur noir avec un traitement thermique à 200°C 24h.

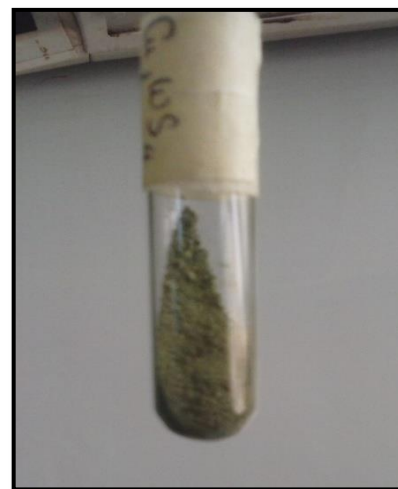


Figure 9 : Cu_2WS_4 de couleur verte avec un traitement thermique à 400°C 24h.

8. pour l'analyse hydrothermale, nous avons utilise une bombe de 23 ml dans la quelle on insère les réactifs (la solution homogène sans chauffé). Le volume de la solution ne doit pas dépasser les deux tiers (2/3) du volume de la nacelle, soit environ 10 ml pour un Téflon de 23 ml (figure 2.3) .Puis on place le tout dans un four à moufle réglé à 200°C pendant 72 h.

Après cette durée la bombe est laissée dans le four éteint pour un refroidissement lent pendant une nuit. Un précipité marron récupéré puis lavé et filtré avec l'eau distillé (figure 10).



Figure 10: Cu_2WS_4 de couleur marron avec méthode hydrothermal à 200°C 72 h.

II. Le Résultats et discussions :

➤ Analyse par FTIR :

Les spectres FTIR de nos quatre produits sont illustrés dans la figure suivante :

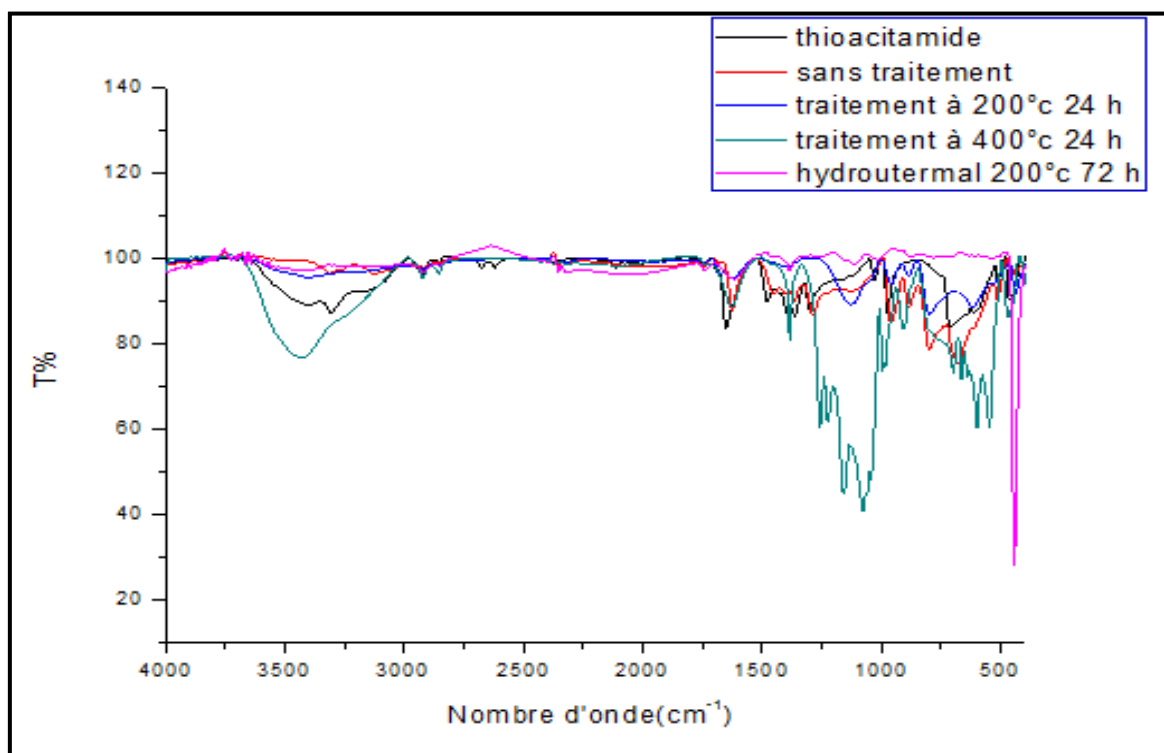


Figure 11 : le spectre IR des produits préparé.

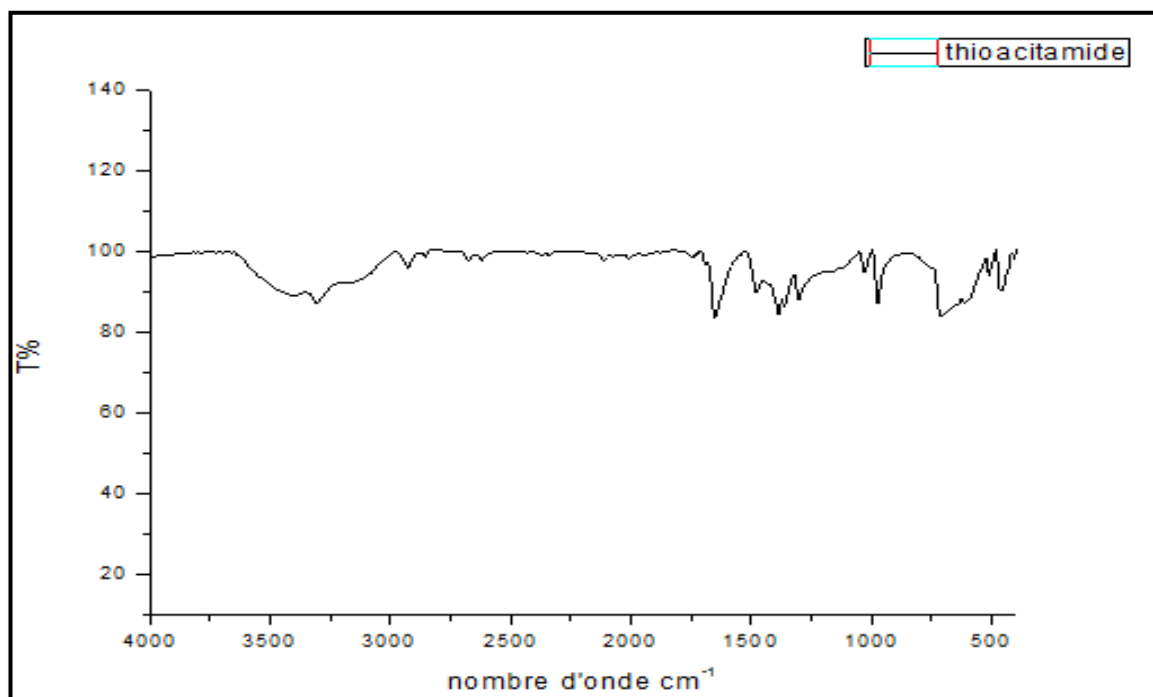


Figure 11 a : spectre de thioacetamide.

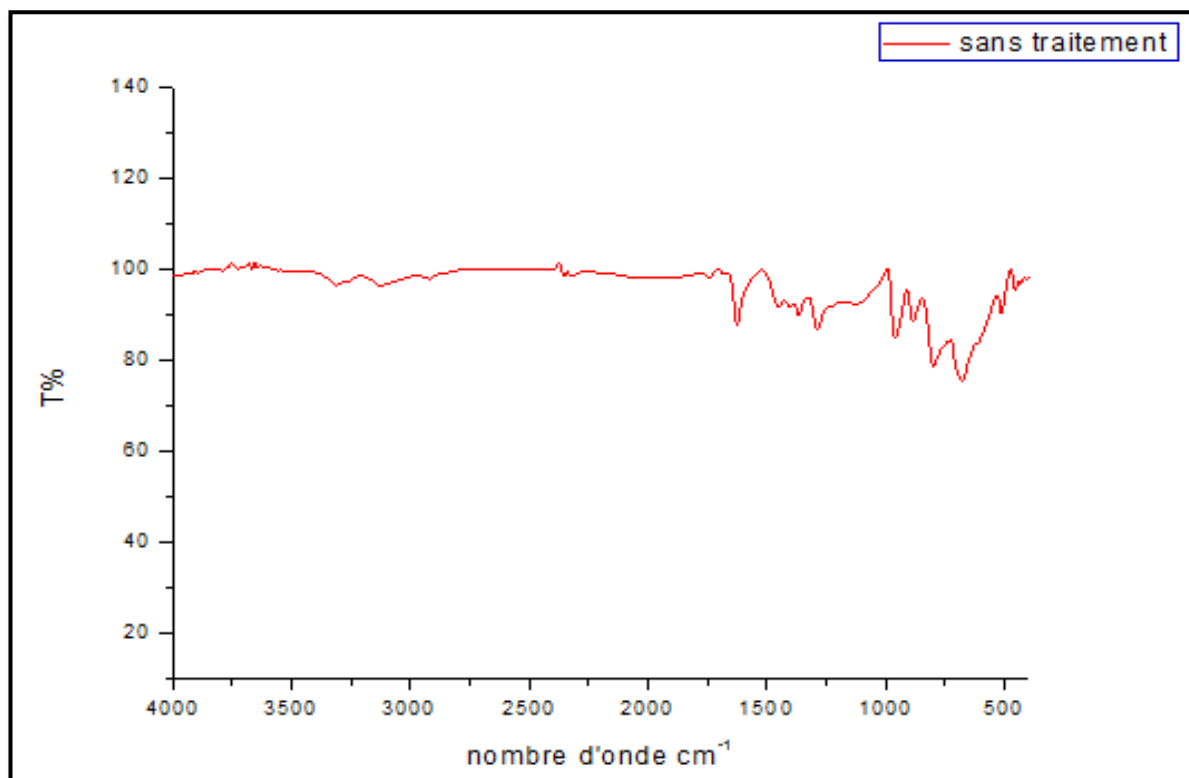


Figure 11 b : spectre de produit préparé sans traitement thermique.

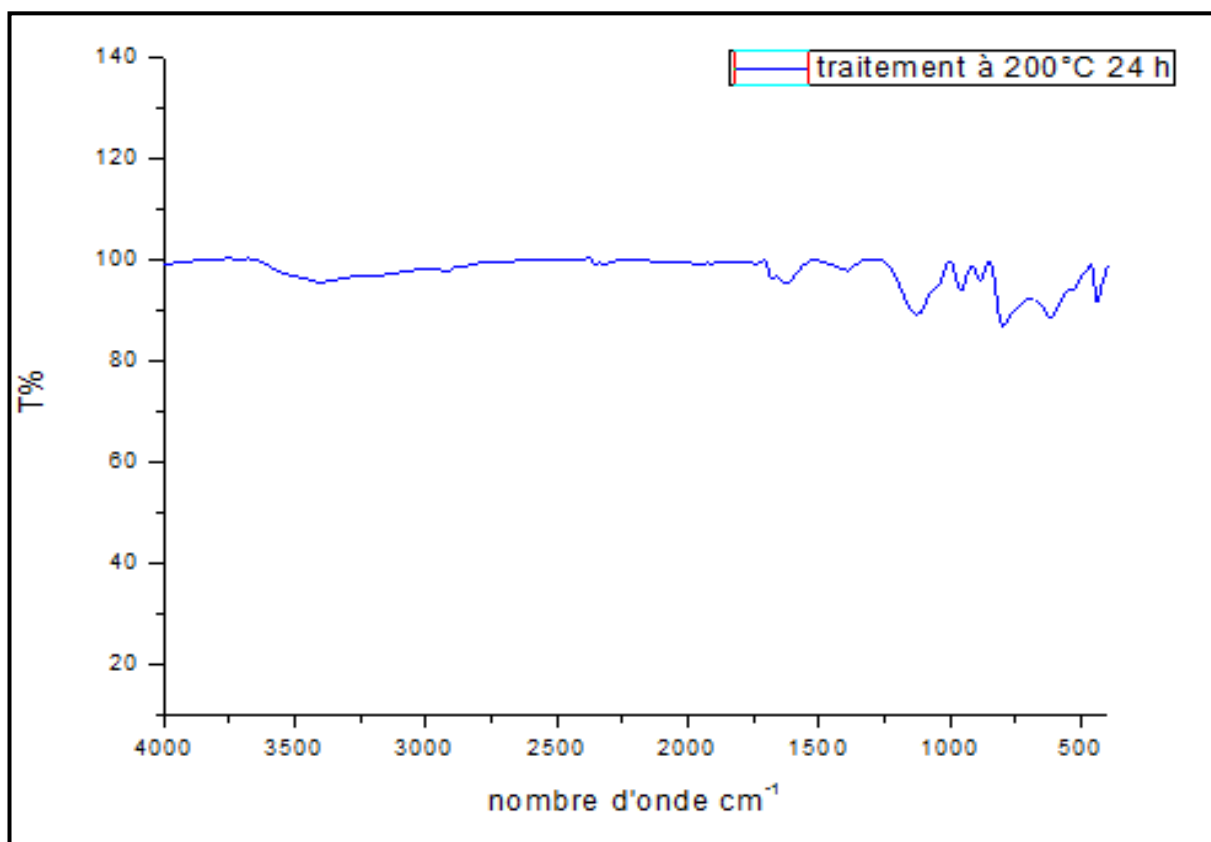


Figure 11 c : spectre de produit préparé à 200°C pondent 24 h.

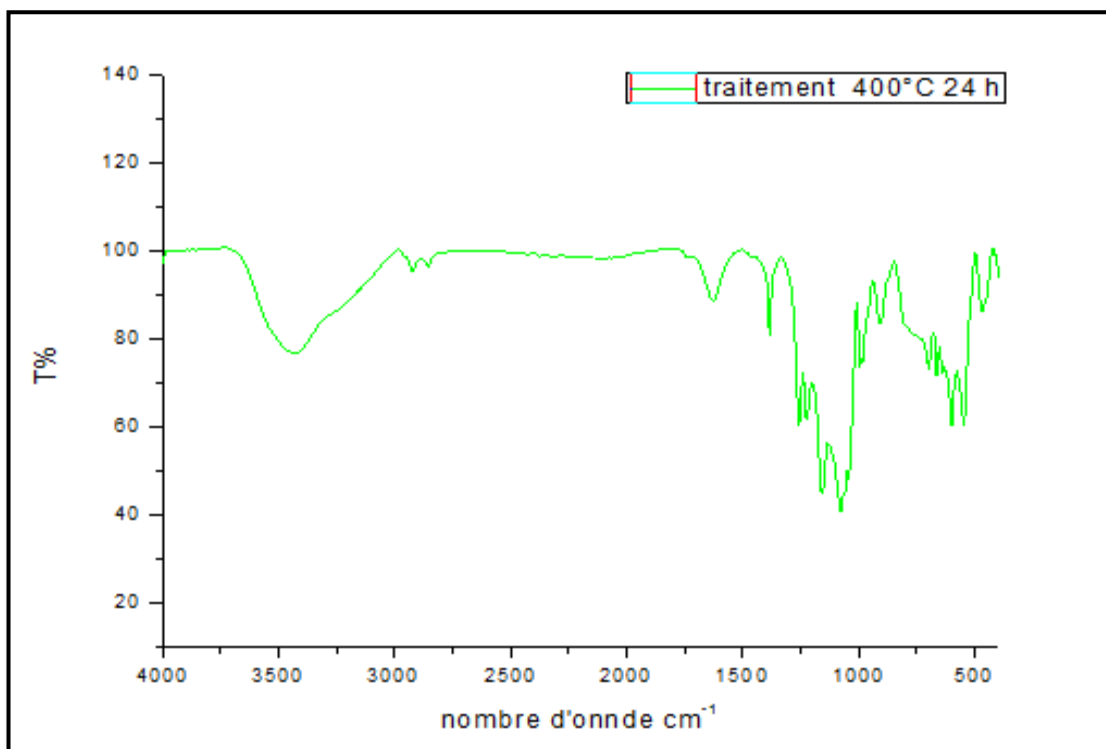


Figure 11 d : spectre de produit préparé à 400°C pondent 24 h.

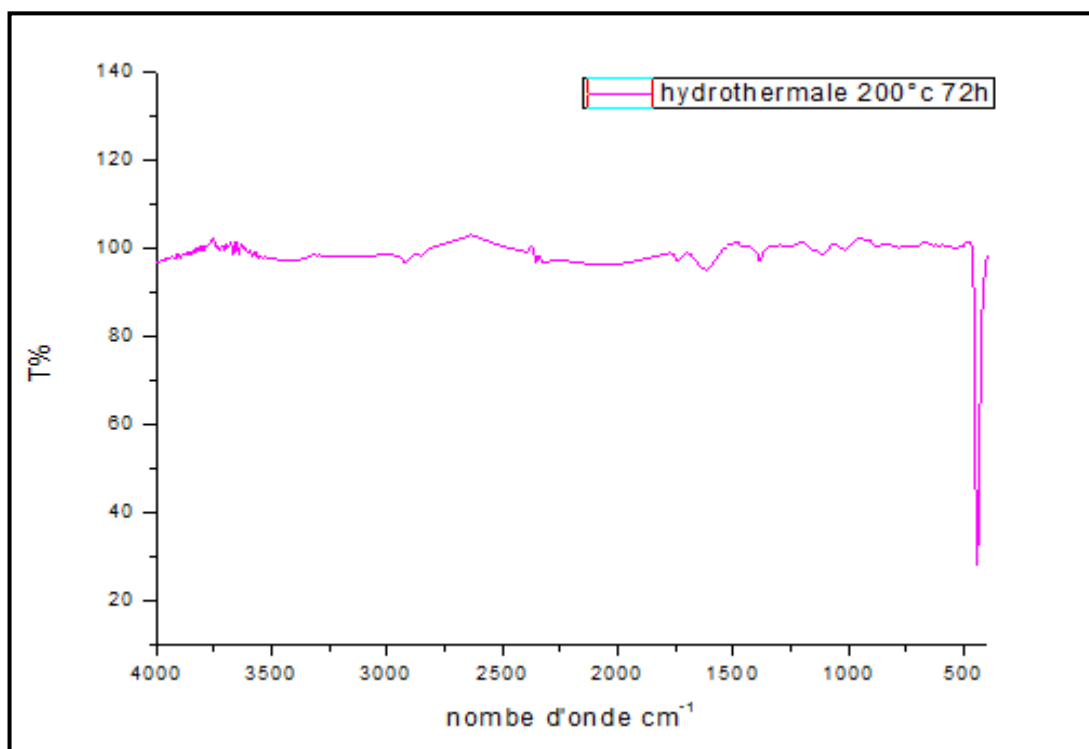


Figure 11 e : spectre de produit préparé par synthèse hydrothermal 200°C pondent 24 h.

☒ **Tableau 1:** tableaux des interprétations du spectre IR.

Les produits	Thioacitamide	Sans traitement thermique	Traitement thermique à 200°c 24 h	Traitement thermique à 400° c 24 h	Hydrothermal 200°C 72 h	Interprétation
Les nombres d'ondes (cm ⁻¹)	3304.175	3312.35	3405.64	3415.42	/	N-H
	2932.41	2921.12	2929.4	2928.65	/	NH ₂
	2853.41	/	/	2840.62	/	-CH ₃
	2338.05	2359.12	2356.86	/	/	C=S
	1391.59	1372.03	1390.09	1390.84	/	C-N
	1296.80	1287.02	/	/	/	C-O
	1034.98	/	1119.24	1092.16	/	C-O Ethers
	608.4	669.34	623.44	603.13	/	Vibration
	443.63	444.38	444.38	453.41	444.38	Vibration

✓ **Discussion :**

A partir de la structure de thioacitamide (figure 12) qui est un produit organique et d'après le spectre IR nous avons trouvé que tous les produits que nous avons préparés par la synthèse de co-précipitation contiennent des bandes caractéristiques du thioacétamide.

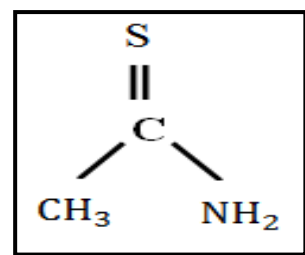


Figure 12 : la géométrie de thioacitamide

- La caractérisation par IR de produit préparé par traitement thermique à 400°C signifié qu'il y a des pics très intense donc le Cu₂WS₄ n'est pas pur et le thioacitamide reste dans notre produit.

- Les pics de IR de produit préparé sans traitement thermique et le pic de thioacitamide est presque les même. donc il n'y a aucune disparation des molécules organique.

- Dans le cas de traitement thermique de 200°C ont constate la disparussions de quille que pics par rapport au thioacitamide (CH₃; C-O) de 1296.80 et 2853.41 cm⁻¹.

A partir de spectre nous avons trouvé que le produit que nous avons préparé par la synthèse hydrothermale est transparent à l'infrarouge donc le Cu₂WS₄. En effet, les chalcogenures sont transparents à l'infrarouge avec un pic caractéristique à 444.38 cm⁻¹ qui correspond au mode de vibration de la molécule Cu₂WS₄.

➤ **Fluorescence RX :**

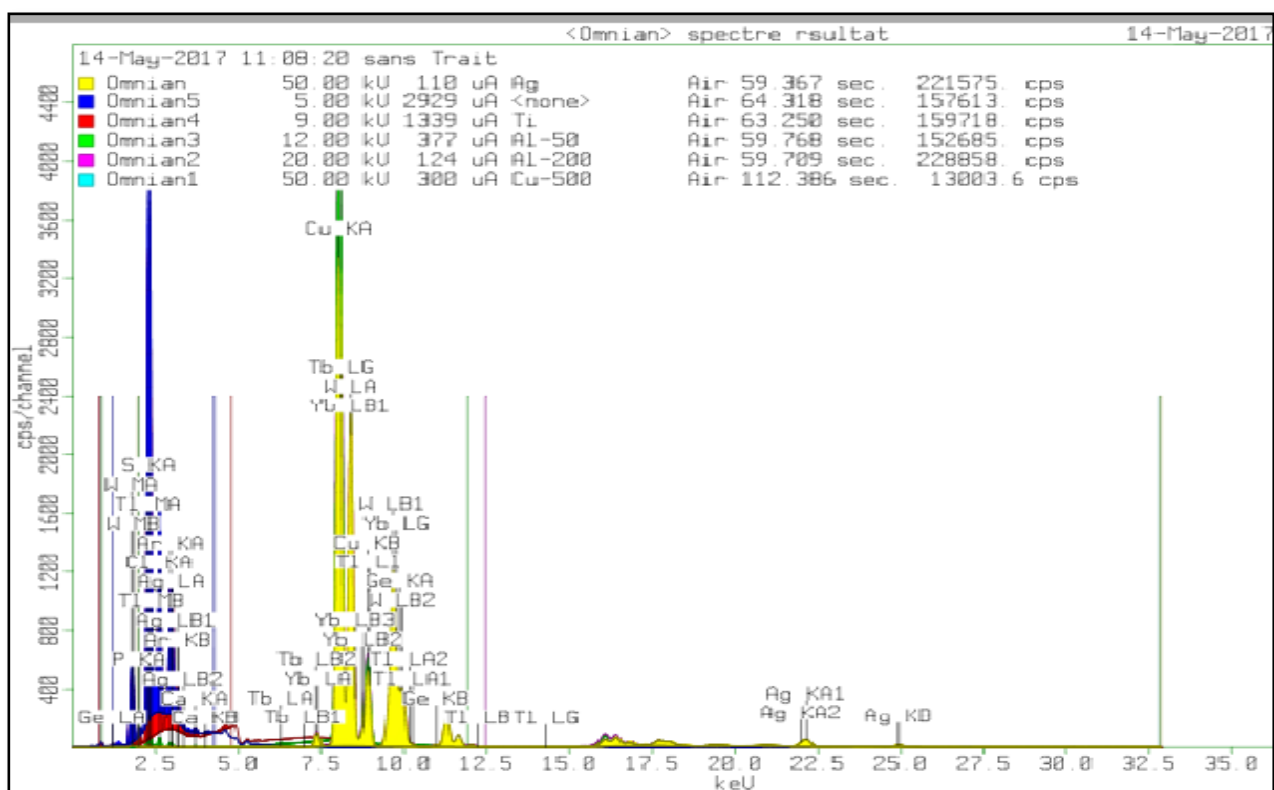


Figure 13 : spectre de fluorescence RX de Cu_2WS_4 préparé sans traitement

▣ **Tableau 2:** Analyse centésimale obtenus par XRF de produit préparé sans traitement thermique.

Les atomes	Iraw (cps)	Pourcentage %
P	328.635	0.243
S	26366.41	19.506
Cl	11391.91	8.428
Ca	102.656	0.075
Cu	48182.49	35.644
Ge	864.06	0.639
Tb	5.242	0.003
Yb	/	0
W	47510.71	35.149
Ti	54.117	0.040
Ag	360.544	0.266

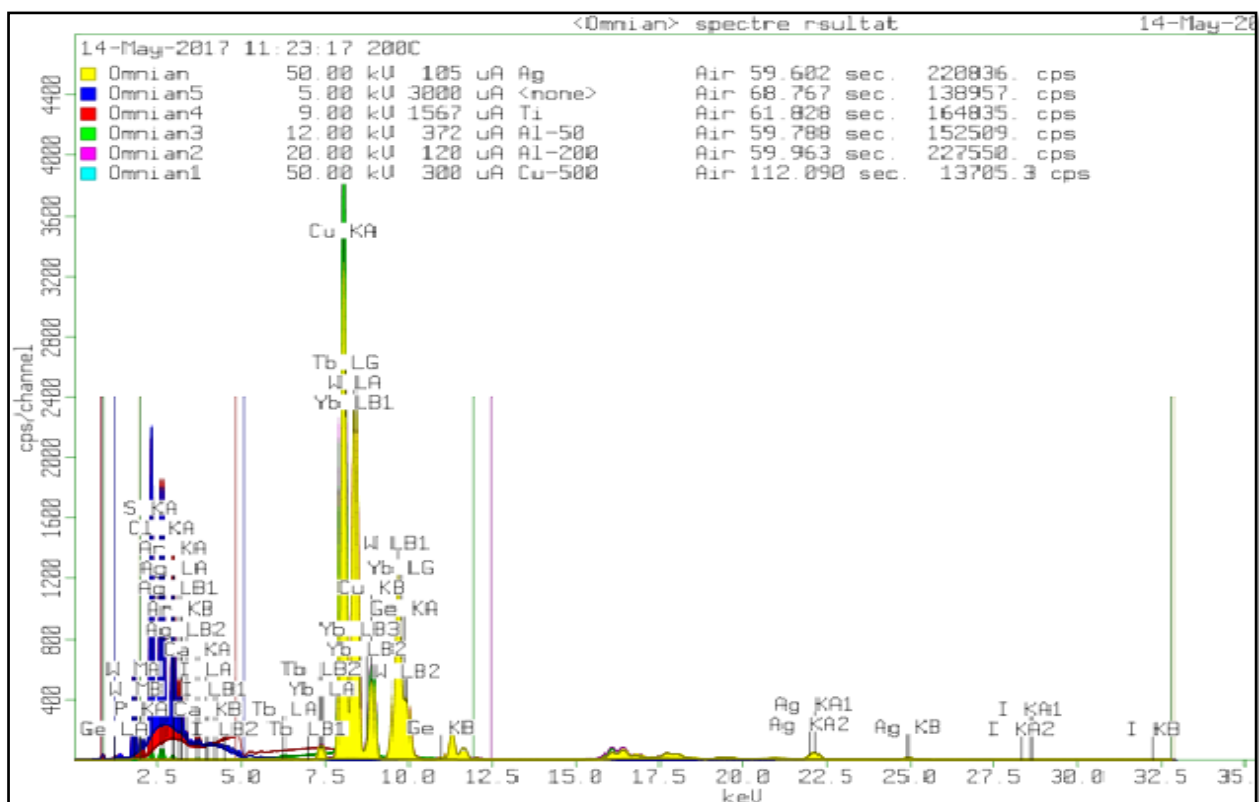


Figure 14 : spectre de fluorescence RX de Cu_2WS_4 préparé à 200°C.

Tableau 3: Analyse centésimale obtenus par XRF du produit préparé a 200°C 24 h.

Les atomes	Iraw (cps)	Pourcentage %
P	418.723	0.320
S	17893.22	13.680
Cl	14982.78	11.455
Ca	106.212	0.0812
Cu	47625.48	36.413
Ge	973.988	0.744
Tb	7.816	0.00597
Yb	/	0
W	48499.79	37.081
Ag	265.915	0.2033
I	18.011	0.0137

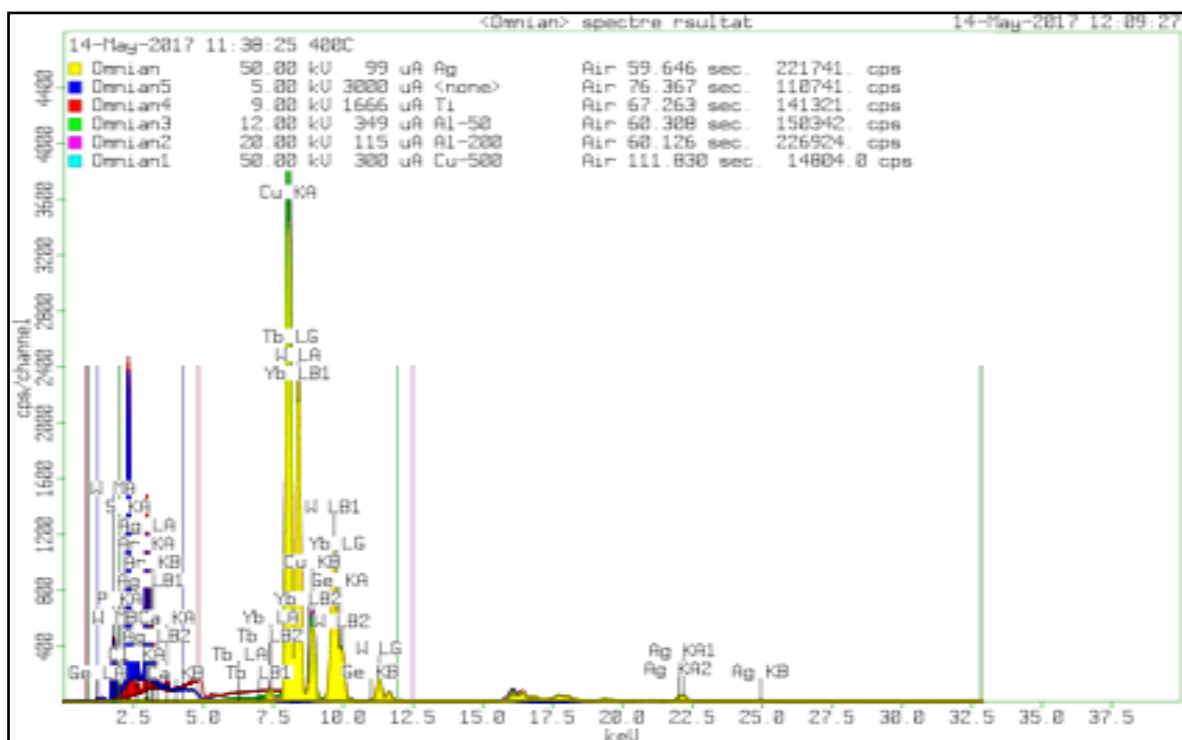


Figure 15 : spectre de fluorescence RX de préparé avec trétement thermique à 400°C.

Tableau 4: Analyse centésimale obtenus par XRF du produit préparé a 400°C 24 h.

Les atomes	Iraw (cps)	Pourcentage %
P	371.376	0.305
S	21279.15	17.51
Cl	454.841	0.374
Ca	97.781	0.0804
Cu	49759.67	40.95
Ge	933.727	0.7685
Tb	5.911	0.0048
Yb	/	0
W	48364.89	39.807
Ag	230.658	0.189

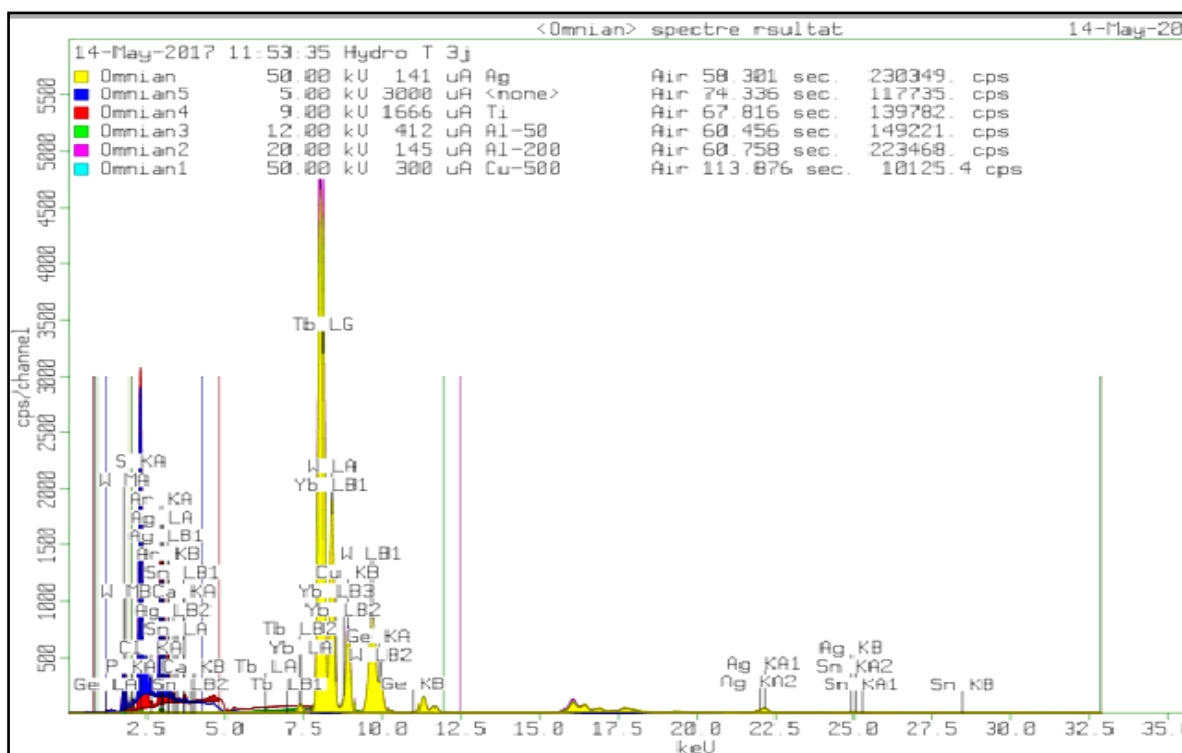


Figure 16: spectre de fluorescence RX de Cu_2WS_4 préparé par synthés hydrothermal.

Tableau 5: Analyse centésimale obtenus par XRF du produit préparé par la synthèse hydrothermale de 200°C à 72 h.

Les atomes	Iraw (cps)	Pourcentage %
P	400.72	0.295
S	26812.17	19.764
Cl	239.403	0.176
Ca	108.974	0.080
Cu	67381.06	49.669
Ge	721.973	0.532
Tb	4.946	0.00364
Yb	/	0
W	39781.02	29.324
Ag	204.573	0.150
Sn	2.81	0.002

✓ Discussion :

D'après les résultats des spectre du RFX et comme le tableau ci-dessous le résume, nous pouvons dire que la préparation de notre produits par les deux méthodes a donnée des pourcentages élevés en Cu ,W et S cela suggère que le produit s'est bien formé mais avec des différences.

En comparaison avec le pourcentage théorique de notre produit nous pouvons dire que nous avons un mélange de sel Cu^{2+} (tel que CuS) et probablement la formation de quelques oxyde de tungstène, ou de soufre.

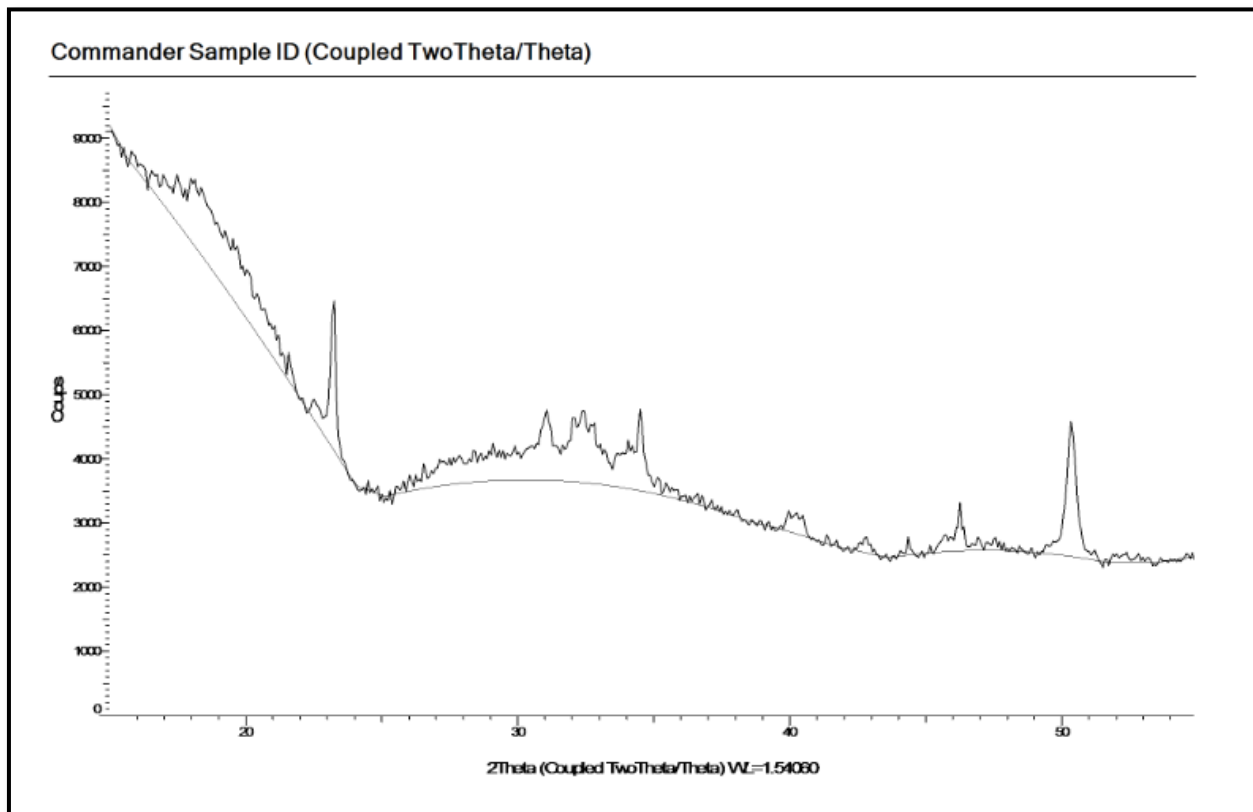
L'analyse par la diffraction est indispensable pour confirmer et donner ou proposer une formule de nos produits. En effet, par simple observation à l'œil nu, nous avons obtenu des solide de couleurs différentes : Noire et verte, pour les composés traité à 200°C et à 400°C pendant 24H respectivement ; le composé obtenu par la méthode hydrothermale à 200°C pendant 72H est de couleur marron.

Tableau 6: comparaison entre les pourcentages obtenus par FRX et les pourcentages thermiques.

Les synthèses atomes	Sans traitement	à 200°C 24 h	à 400°C 24 h	Hydrothermal 200°C 72 h	% théorique de Cu_2WS_4
Cu %	35.64	36.41	40.95	49.66	28.57
W %	35.14	37.08	39.80	29.32	57.14
S %	19.50	13.68	17.51	19.76	14.28
Cl %	8.42	11.45	0.30	0.1	0
Cu_2WS_4 %	90.28	87.17	98.26	98.74	100

Pour les autres atomes (P ; Ca ; Ge ; Tb ; Yb ; Sn) ils n'existent pas dans nos produits de départ.

➤ Rayon X :



Figurer 17 : Diffractogramme de produit préparé sans traitement thermique.

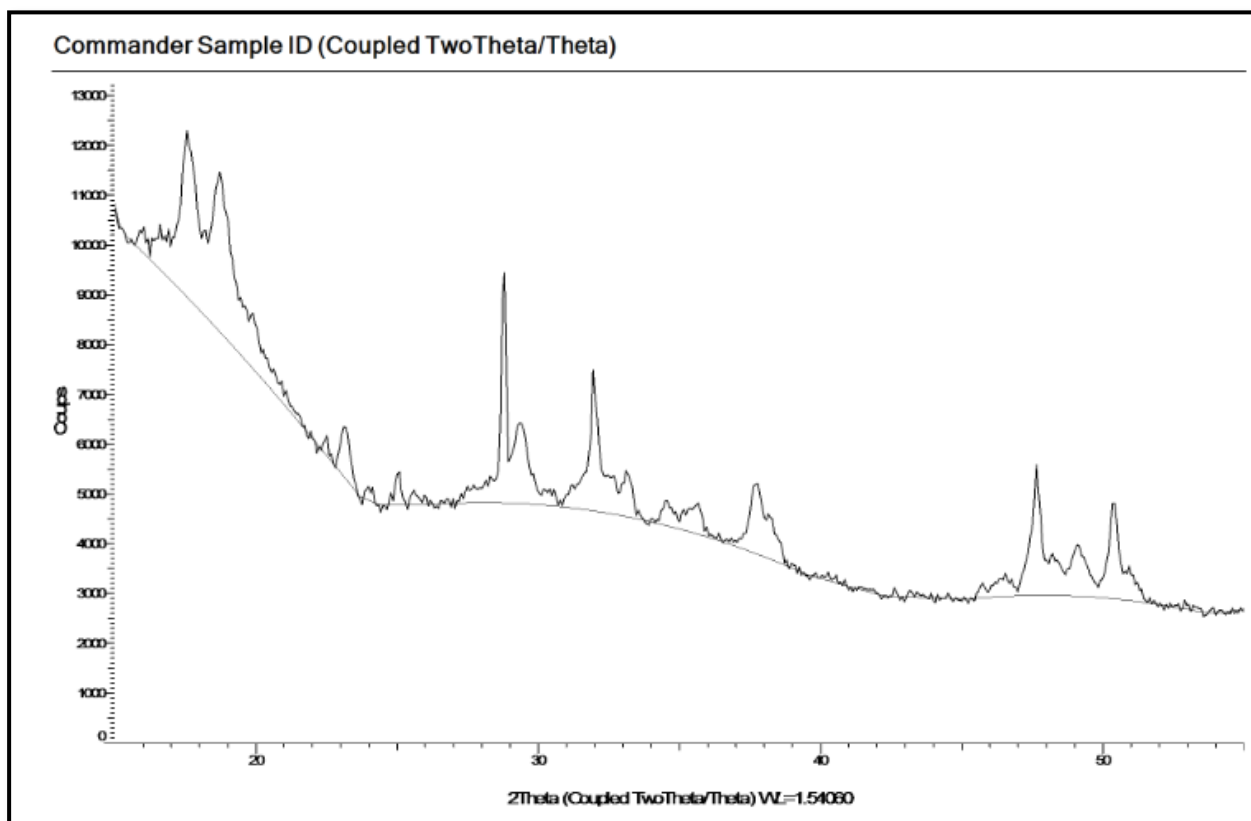


Figure 18 : Diffractogramme de produit préparé à 200 °

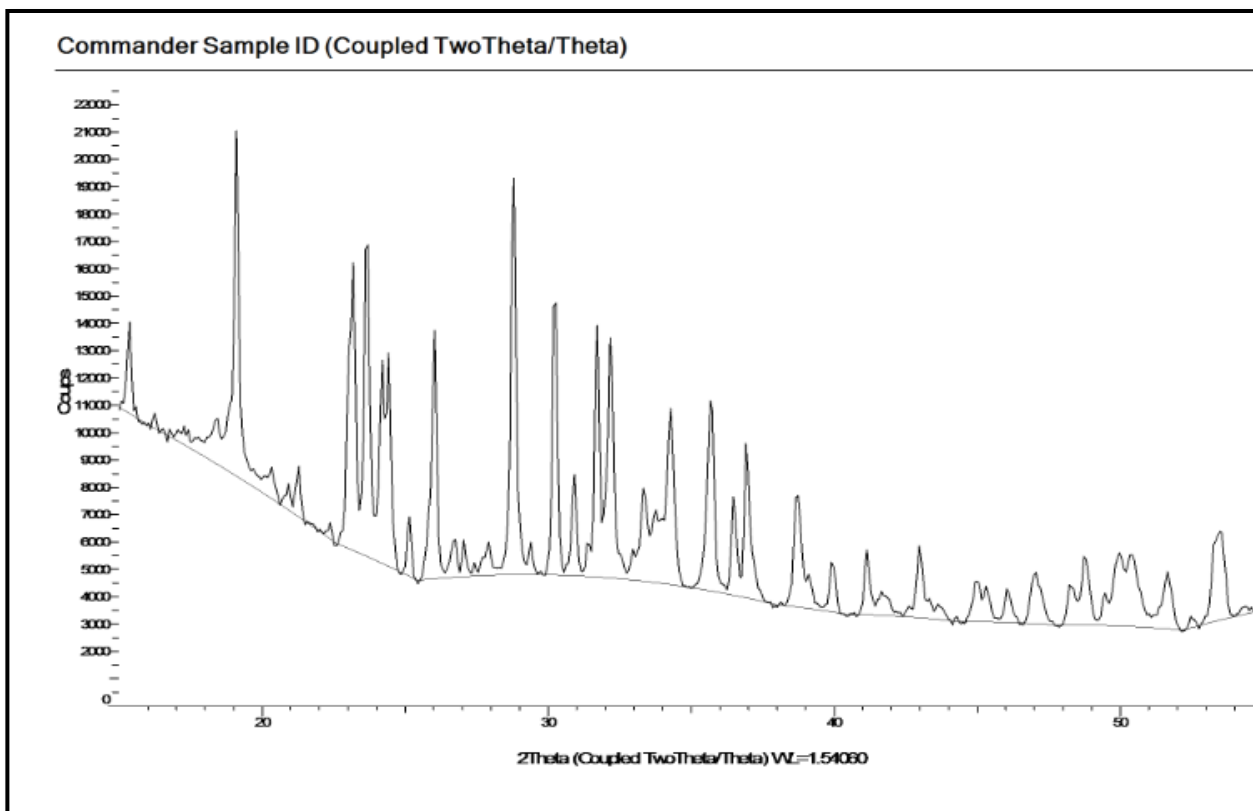


Figure 19 : Diffractogramme de produit préparé à 400 °

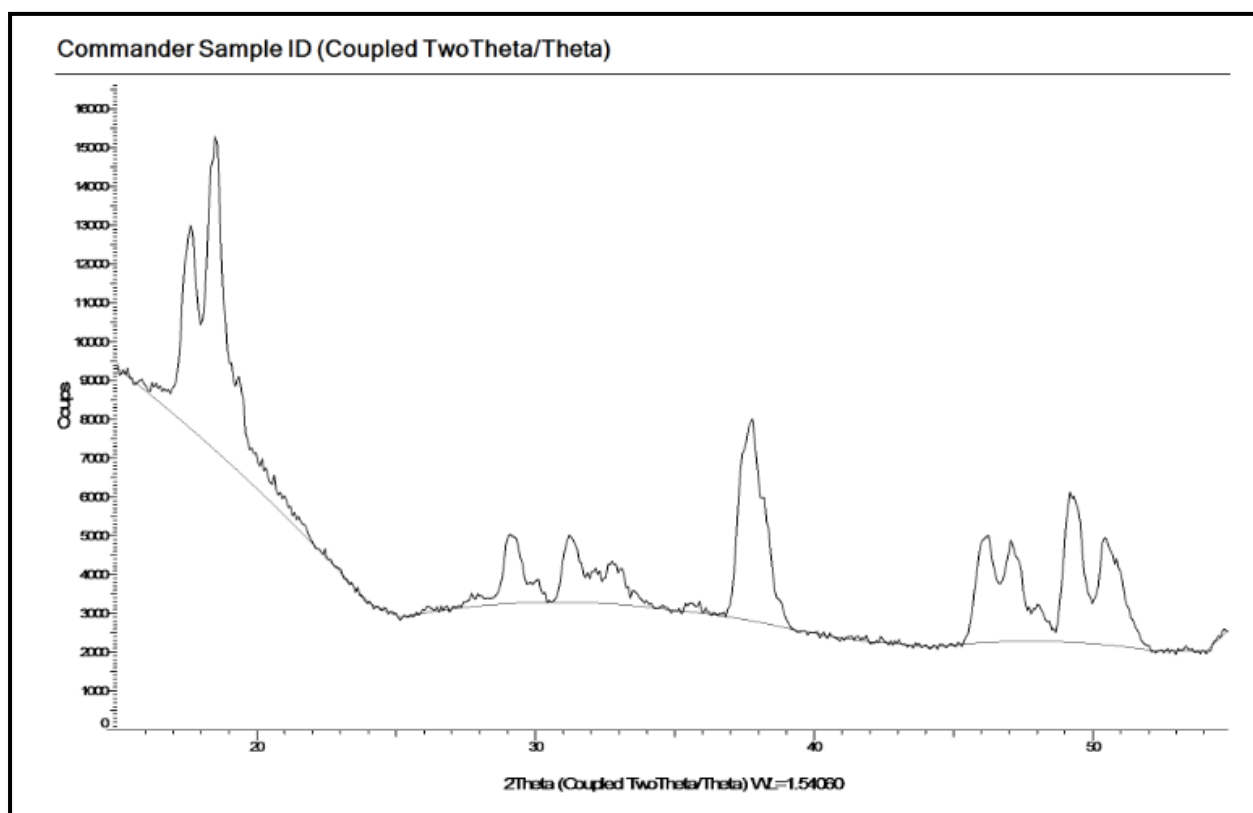


Figure 20 : Diffractogramme de produit préparé par synthèse hydrothermale.

✓ **Discussion :**

Selon les sources bibliographiques sur la caractérisation de Cu_2WS_4 (figures 21)

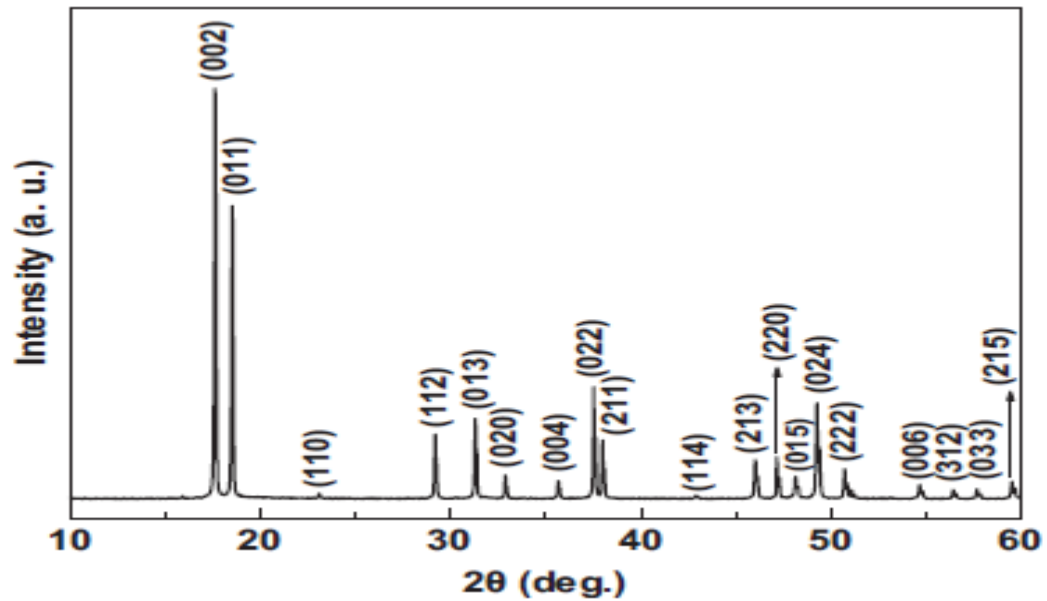


Figure 21 : diffractogramme de Cu_2WS_4 synthétisée par méthode hydrothermale [5].

En comparant les pics du diffractogramme de notre composé issu de la méthode hydrothermale avec ceux de la figure 21. Nous pouvons supposer que le composé élaboré est bien le Cu_2WS_4 .

III. Conclusion général :

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à la préparation de Cu_2WS_4 par deux méthodes la première par co-précipitation chauffé à 80°C pendant 30 min suivi d'un traitement thermique à 200°C et à 400°C pendant 24H. La deuxième méthode est l'utilisation de la bombe hydrothermale à 200°C pendant 72H.

Pour ce faire nous avons tout d'abord préparé le CuCl par une réaction de dismutation du Cu en présence du Cu^{2+} . Le CuCl étant très instable et il s'oxyde facilement, il est utilisé directement pour la préparation de notre produit par les deux méthodes.

L'analyse Par FTIR a montré que la méthodes hydrothermale a donné un spectre qui contient une seule bande entre 400 et 500cm^{-1} fine et intense caractéristique des vibration de la structure du Cu_2WS_4 . La méthode de co-précipitation a montré que les bandes caractéristiques du thioacétamide sont encore présents.

L'analyse par FRX a montré la présence de Cu , W et S avec des pourcentages élevés. Et ceci pour tous les produits obtenus. Elle a montré aussi la présence du Cl . Ce dernier est issu de la préparation du CuCl .

En comparant les pourcentages obtenus avec ceux du calcul théorique nous pouvons conclure que notre composé est bien formé mais en présence probable de Cu^{2+} sous forme de CuWS_4 ou /et certains oxyde tel que WO_3 , CuO ; CuS .

L'analyse par diffraction des RX a confirmé la formation de notre produit par comparaison à la référence [5]. L'affinement des diffractogrammes par les logiciels de DRX et Findit est nécessaire pour plus de confirmation.

IV. Référence :

- [1] journal of indian research (issn :2321-4155)vol.4No.1.4,january-December,2016,149-153.
- [2] Pruss EA, Snyder BS, Stacy AM. A new layered ternary sulfide: formation of Cu_2WS_4 by reaction of WS_4^{2-} and Cu. *Angew Chem Int Ed* 1993;32:256e7.
- [3] Dengwei Jing, Maochang Liu, Qinyun Chen, Liejin Guo. Efficient photocatalytic hydrogen production under visible light over a novel W-based ternary chalcogenide photocatalyst prepared by a hydrothermal process. *Journal Science Direct* 7(2010).
- [4] F. Ozel, E. Aslan, A. Sarilmaz, I. HatayPatir, *ACS Appl Mater. Interfaces* 8 (2016)25881–25882.
- [5] Hydrothermal synthesis of Cu_2WS_4 as a visible-light-activated Photo catalyst in the reduction of aqueous Cr(VI).*Journal MaterialsLetters* 4 (2013).
- [6]database :<http://www.prepchem.com/synthesis-of-cuprous-chloride/>
- UMass Boston, Chem 371 Advanced Inorganic Chemistry Laboratory 1
- [7]Microscale Preparation of Copper(I) Chloride
- [8] Demazeau, C. R. *Acad. Sci. Paris, T. 2, Serie II c* (1999) 685
- [9] Riman et al., *Ann. Chim. Sci Mat.*, 27 (2002) 15
- [10] W.S. Lau, *Infrared characterization for microelectronics*, World Scientific, 1999
- [11] METHODES SPECTROMETRIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION. Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [12] *Elements of X-ray Diffraction*, B. D. Cullity, éd. Addison-Wesley, 1956

➤ المخلص :

باختصار في عملنا الحالي نحن مهتمون بإعداد مركب ينتمي لعائلة الشالكوجينات والذي يسمى ب Cu_2WS_4 بالاعتماد على طريقتين الأولى هي co-precipitation التي قمنا بمتابعتها حراريا عند 200 درجة مئوية، و400 درجة مئوية لمدة 24 ساعة . أو الطريقة الثانية بالاعتماد على أسلوب hydrothermale عند 200 درجة مئوية لمدة 72 ساعة. أجرينا تحليل هذا المركب باعتماد الأشعة تحت الحمراء و RX Fluorescence.

من خلال تحاليل الأشعة تحت الحمراء تأكدنا بان المركب الذي اعتمدنا في تحضيره على طريقة hydrothermal هو مركب خال تقريبا من الشوائب مقارنة بالمركبات المحضرة بطرق أخرى. ومن خلال تحاليل FRX التي تعطينا نسبة كل ذرة موجودة في المركب وبمقارنتها مع النسب المتوقعة حسابيا وجدنا أن النسب متباعدة بعض الشيء وهذا يبين بان المركب يحتوي على شاردة Cu^{2+} أو مركبات اوكسيدية. ومن خلال تحليل الأشعة X تأكدنا من وجود المركب الذي كنا بصدد الوصول إليه.

➤ Résumé :

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à la préparation d'un chalcogénure Cu_2WS_4 par deux méthodes co-précipitation suivies d'un traitement thermique à 200°C et à 400°C pendant 24 heures et par la méthode hydrothermale à 200°C pendant 72 heures. Nous avons effectué la caractérisation par infrarouge, fluorescence RX et DRX.

A partir des spectres obtenus nous avons trouvé que le produit que nous avons préparé par la synthèse hydrothermale est transparent à l'infrarouge avec une bande caractéristique à 444 cm^{-1} . L'analyse par la FRX a confirmé la présence de Cu, W, et S avec un pourcentage élevé et ceci dans les deux méthodes de préparation de Cu_2WS_4 . Comparés aux valeurs théoriques calculées, il est probable de détecter la présence d'oxyde de cuivre, de tungstène et de soufre ainsi que CuS. L'analyse par DRX a confirmé l'obtention de notre produit.

➤ Abstract :

In the present work we are interested in the preparation of a Cu_2WS_4 chalcogenide by two methods co-precipitation followed by a heat treatment at 200 ° C. and at 400 ° C for 24 hours and by the hydrothermal method at 200 ° C. For 72 hours. We performed the characterization by infrared, RX fluorescence and DRX.

From the spectrum obtained we have found that the product which we have prepared by hydrothermal synthesis is transparent to infrared with a characteristic band at 444 cm^{-1} . Analysis by the FRX confirmed the presence of Cu, W, and S with a high percentage and this in the two Cu_2WS_4 preparation methods. The presence of copper oxide, tungsten and sulfur as well as CuS can be detected at the calculated theoretical values. The analysis by DRX confirmed the obtaining of our product.