
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 20 août 1955 Skikda



Faculté des Sciences

Département de chimie

Mémoire présenté pour obtenir

Le diplôme de **Master**

Filière : Chimie -Spécialité : Chimie des matériaux

Effet de la température de calcination sur les propriétés photocatalytiques du composite $\text{MTiO}_2/\text{NTC-rGO}$: application dans la production d'hydrogène vert et la dépollution de l'eau

Présenté par : *Mous Amira*

Encadreur : *Dr Ayadi Hassan*

Co-encadreur : *Dr. Boudraa Issam*

2023-2024



Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier ALLAH, qui m'a donné la force, la patience et la santé qui m'ont permis de réaliser ce modeste travail Hamdoulillah

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur de mémoire Ayadi Hassan, docteur à l'université 20 août 1955 de Skikda., pour sa patience, son encouragement, sa disponibilité et surtout ses conseils, qui ont contribué à guider ma réflexion.

Je tiens à remercier très vivement les membres de jury de ce mémoire : Pr.Halladja Sabrina

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour leur aide dans la réalisation de ce mémoire :

Pr.Halladja Sabrina et Dr. Benaouida Mohamed Amine qui ont partagé leurs connaissances et expériences dans ce domaine, tout en m'accordant leur confiance.

Je tiens à remercier particulièrement Dr. Boudraa Issam pour son aide, son accueil, ses conseils. Pour ses efforts pour compléter ce travail à l'Université 20

Aout 1955 de Skikda en collaboration avec le département de génie des matériaux à l'école nationale polytechnique de Constantine.

Mme A. NOURA ingénieur de laboratoire chimie analytique 113 et Mme C. SAMIRA ingénieur de laboratoire 112 à la houle de technologie université de 20 août 1955 de Skikda pour sa disponibilité et son soutien pendant toute la durée de stage.

Mes parents et mon proche ami Dirahli Roumaissa, pour leur soutien et leurs encouragements.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à tous les professeurs et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions pendant tous ces années.



Dédicace

Merci mon Dieu de m'avoir guidé dans le bon chemin et de m'avoir armé de volonté pour mener à bien mon projet

Je dédie ce modeste travail :

Tous d'abords à moi-même je me remercie

A mon très cher père Amar qui est toujours à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail soit pour toi papa une marque de ma gratitude, de mon affection et de mon profond amour.

A ma très chère maman Habiba ma lumière, envers qui je ne pourrais jamais être assez reconnaissante.

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai jamais te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés est toujours une source de force pour moi.

*A mon frères Ibrahim et Abd Elrahmen pour son encouragement,
A mes chères amis Roumaissa, Ikram, Amel, Fareh, Chaima et Amal pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,
A toute ma famille*

Merci d'être toujours là pour moi.



Liste des figures

N°	Figure	Page
Chapitre I : Etude bibliographique		
Figure I.1	Nanocomposite.	3
Figure I.2	Le mécanisme du processus photocatalytique.	8
Figure I.3	Structure cristalline de TiO ₂ (a) rutile ; (b) brookite ; (c) anatase.	11
Figure I.4	Processus photocatalytique principale dans les particules de TiO ₂ .	13
Figure I.5	Méthode sol-gel.	14
Figure I.6	Méthode solvothermale/hydrothermale.	15
Figure I.7	Dépôt de vapeur chimique.	15
Figure I.8	Les formes allotropiques du carbone.	18
Figure I.9	Structure d'oxyde du graphène.	19
Figure I.10	Nanotube de carbone.	20
Figure I.11	Structure des nanotubes de carbone à paroi unique.	21
Figure I.12	Structure des nanotubes de carbone à parois multiples.	21
Figure I.13	Pollution des eaux.	22
Figure I.14	Méthode de l'électrolyse de l'eau.	24
Figure I.15	Schéma de principe de la configuration a) photocatalytique, b) photoélectrochimique.	26

Chapitre II : Partie expérimentale		
Figure II.1	Synthèse par la méthode électrochimique de rGO.	37
Figure II.2	Méthode de préparation du composite MTiO ₂ /NTC-rGO.	38
Figure II.3	Dispositif de diffraction des rayons X.	38
Figure II.4	Schéma de diffraction X.	39
Figure II.5	Schéma de principe du spectrophotomètre UV.	41
Figure II.6	Montage de production d'hydrogène : synthèse de dissociation de l'eau (A) et solution saturée en NaCl (B).	42
Chapitre III : Résultats et discussion		
Figure III.1	Diffraction des rayons X du rGO.	44
Figure III.2	Diffraction des rayons X du TiO ₂ et TiO ₂ modifié.	45
Figure III.3	MTiO ₂ NTC/rGO band gap	47
Figure III.4	Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de BM (C _{BM} = 8ppm, T ambiante et pH libre).	48
Figure III.5	Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.	49
Figure III.6	Cinétique de dégradation du BM en présence de photocatalyseur à différentes températures.	50
Figure III.7	La vitesse de dégradation du colorant BM en fonction du temps.	51

Liste des tableaux

N°	Tableau	Page
Chapiter I : Etude bibliographique		
Tableau I.1	Les avantages et les inconvénients de photocatalyse.	9
Tableau I.2	Position des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photo-catalytique en solution aqueuse à pH=1.	10
Tableau I.3	Propriétés structurales et électrochimiques des différents phase allotropie de TiO ₂ .	11
Tableau I.4	Résume les domaines d'applications dans lesquels TiO ₂ mis en jeu assure le rôle de photocatalyseur.	17
Chapitre II : Partie expérimentale		
Tableau II.1	Les produits chimiques utilisés.	35
Tableau II.2	Les matériels utilisés.	35
Tableau II.3	Les propriétés physico-chimiques de Bleu de Méthylène.	36
Chapiter III : Résultats et discussion		
Tableau III.1	Indique les tailles de cristallite des nanoparticules du TiO ₂ et TiO ₂ modifiées.	46
Tableau III.2	Valeurs de la concentration et de l'absorbance de la courbe d'étalonnage.	48
Tableau III.3	Constantes de vitesse de la dégradation du colorant BM en présence MTiO ₂ /NTC-rGO à différentes températures.	52
Tableau III.4	Volume totale pendant 6h	53
Tableau III.5	Résultats de la production d'hydrogène pendant 6h.	53

Liste des abréviations

Ads : Adsorbé.

BC : Bande de conduction.

BM : Bleu de méthylène.

BV : Bande de valence.

CE : Commission européenne.

CVD : Dépôt chimique en phase gazeux.

DRX : Diffraction des rayons X.

DRS : Réflexion diffuse ultraviolet-visible.

E : énergie.

Eg : L'énergie de gap.

eV : électronvolt.

e⁻ : électron.

h⁺ : Trou.

GO : Oxyde de graphène.

k : La constante de la vitesse de la réaction.

MTiO₂/NTC-rGO : Composite dioxyde de titane dopé par le manganèse, les nanotubes de carbone et l'oxyde de graphène.

MWCNT : Nanotubes de carbone à paroi multiples.

nm : Nanomètre.

NP : Nanoparticule.

NTC : Nanotube de carbone.

pH : Potentiel hydrogène.

pHpzc : Point isoélectrique.

PVD : Dépôt physique en phase vapeur.

rGO : Oxyde de graphène réduit.

SC : Semi- conducteur.

SWCNT : Nanotubes de carbone à paroi simple.

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	
Chapitre I :.....	
Etude Bibliographique.....	
I.1 Introduction	3
I.2 Définition de nanocomposite	3
I.2.1 Nanocomposites naturels	3
I.2.2 Nanocomposites synthétiques historiques	4
I.2.3 Classification des nanocomposites	4
I.2.3.1 Suivant la géométrie	4
I.2.3.2 Suivant la matrice.....	5
I.2.3.2.1 Les nanocomposites à matrice métallique	5
I.2.3.2.2 Les nanocomposites à matrice céramique	5
I.2.3.2.3 Les nanocomposites à matrice organique (polymères).....	5
I.2.4 Les utilisations des nanocomposites.....	6
I.3 La photocatalyse.....	6
I.3.1 La photocatalyse hétérogène	6
I.3.2 Définition.....	6
I.3.3 Principe.....	7
I.3.4 L'utilisation de la photocatalyse hétérogène	8
I.3.5 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène	9
I.3.6 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	9
I.3.6.1 Influence de la masse du photocatalyseur	9
I.3.6.2 Influence de la concentration du polluant	9
I.3.6.3 Influence du pH.....	10
I.3.6.6 Influence de la température	10
I.4 Généralités sur les oxydes des semi-conducteurs	10
I.5 Le photocatalyseur TiO ₂	11
I.5.1 Le mécanisme d'activité photocatalytique.....	11
I.5.2 Les méthodes de synthèse de TiO ₂	14
I.5.2.1 Voie liquide	14
I.5.2.1.1 La méthode sol-gel	14

Sommaire

I.5.2.1.2	Les méthodes solvothermales/hydrothermales	14
I.5.2.2	La voie gazeuse	15
I.5.3	Le dopage de TiO ₂	16
I.5.3.1	Dopage métallique.....	16
I.5.3.2	Le dopage non-métallique	16
I.5.4	Domaines d'application de TiO ₂	17
I.6	Le carbone	17
I.6.1	Le graphène	18
I.6.2	L'oxyde de graphène.....	18
I.6.2.1	Formation de l'oxyde de graphène	19
I.6.3	Les nanotubes de carbone.....	20
I.6.3.1	Structure des nanotubes de carbone	20
I.7	Application de photocatalyse hétérogène.....	22
I.7.1	Application dans la dépollution des eaux	22
I.7.2	Application dans la production d'hydrogène vert	22
I.7.2.1	L'hydrogène : énergie de future	22
I.7.2.2	Les principales méthodes de production	23
I.7.2.2.1	Le vaporeformage du gaz	23
I.7.2.2.2	L'électrolyse de l'eau	23
I.7.2.2.3	La production d'H ₂ à partir de ressources renouvelables.....	24
I.7.2.2.3.1	A partir de la biomasse	24
I.7.2.2.3.2	Water-Splitting.....	25
I.8	Conclusion.....	28
	Références bibliographique.....	
	Chapitre II :	
	Partie expérimental.....	
II.1	Introduction	35
II.2	Matériels et produits utilisés	35
II.2.1	Produits chimiques utilisés	35
II.2.2	Matériels utilisés	35
II.3	Les propriétés de Bleu de méthylène.....	36
II.4	Synthèse du rGO par la méthode d'exfoliation électrochimique.....	36
II.5	Préparation du composite MTiO ₂ -rGO-NTC	37
II.6	Les techniques de caractérisation	38
II.6.1	La diffraction des rayons X	38

Sommaire

II.6.1.1	Principe	38
II.6.2	La spectroscopie Ultraviolet (UV-vis)	39
II.6.3	Spectroscopie de réflexion diffuse ultraviolet-visible	41
II.7	Dégradation du Bleu de méthylène	41
II.8	Production d'hydrogène.....	42
II.9	Conclusion.....	42
	Références bibliographiques	
	Chapitre III : Résultats et discussion.....	
III.1	Introduction	44
III.2	La Diffraction des rayons X (DRX).....	44
III.2.1	Diffraction des rayons X du rGO	44
III.2.2	Diffraction des rayons X du TiO ₂ et TiO ₂ modifié.....	45
III.2.3	Taille des cristallites	45
III.3	Spectroscopie de réflexion diffuse (DRS).....	46
III.3.1	Bande gap	46
III.4	L'étude spectrophotométrique du bleu de méthylène	47
III.4.1	Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximal (λ_{max})	47
III.4.2	La courbe d'étalonnage	48
III.5	L'étude photocatalytique de BM.....	49
III.5.1	Irradiation en lumière polychromatique	49
III.5.2	Suivi UV-Vis de la photodégradation de BM	49
III.5.3	Cinétique de dégradation du BM.....	50
III.6	Résultats de la production d'hydrogène	52
III.7	Conclusion.....	54
	Références bibliographies	
	Conclusion générale	
	Résumé.....	

Introduction générale

Introduction générale

Dans le contexte sociétal actuel d'une demande énergétique croissante associée à un appauvrissement des ressources d'origine fossile, il devient urgent de trouver des sources d'énergies alternatives, écologiquement et économiquement viables. L'enjeu majeur est de trouver de nouvelles voies pour produire de l'énergie propre afin de répondre à la consommation globale. La conversion directe de l'énergie solaire en un vecteur d'énergie (carburant), stockable et utilisable à souhait, apparaît comme une alternative intéressante [1].

La photocatalyse représente une méthode innovante et prometteuse pour produire de l'hydrogène à partir d'énergies renouvelables. En effet, la dissociation de l'eau (water – splitting), mise en évidence par Fujishima et Honda dans une cellule photo-électro-catalytique a ouvert une voie prometteuse pour produire de l'hydrogène à partir d'une source lumineuse [2]. L'hydrogène est devenu le centre d'une nouvelle tendance mondiale [3]: ses applications présentes et futures ont le potentiel de remplacer les combustibles fossiles dans divers secteurs.

La photocatalyse utilisant des semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques constitue une méthode attrayante pour réduire la pollution de l'environnement, en raison de son efficacité dans la dégradation et la minéralisation d'une large gamme de polluants, ainsi que dans la production d'hydrogène.

Parmi les différents photocatalyseurs. Le TiO_2 offre plusieurs avantages, notamment son faible coût, son inertie chimique, sa non-toxicité et sa photostabilité élevée. Cependant, il présente également deux inconvénients importants : une bande interdite intrinsèquement large (3,2 eV) limitant l'absorption de la lumière à la région ultraviolette et une photogénération permettant aux paires électron –trou photogénérées dans TiO_2 de se recombiner facilement, ce qui entraîne une migration inefficace vers des sites actifs pour les réactions redox, et par conséquent des performances catalytiques inférieures. Pour remédier à ces limitations, diverses approches ont été développées pour améliorer l'absorption de la lumière visible par le TiO_2 et réduire sa bande interdite énergétique, telles que le dopage avec des ions métalliques comme le cuivre et le platine, qui présente le potentiel le plus élevé pour permettre une large absorption optique dans la région visible du rayonnement solaire [4]. L'ajout d'un dopant non métallique peut réduire le taux de recombinaison et améliorer l'activité photocatalytique sous la lumière visible telle que l'oxyde de graphène GO, rGO et le nanotube de carbone (NTC). Depuis leur découverte, les NTC et le rGO suscitent un grand intérêt en raison de leur structure unique et de leur différente propriété exceptionnelle.

L'incorporation de ces matériaux hautement flexibles et stables, joue un rôle crucial dans l'amélioration des propriétés du composite. Les NTC, grâce à leur excellente conductivité

Introduction générale

électronique, favorisent la mobilité des électrons, tandis que le rGO contribue à la réduction de la bande interdite du TiO₂. Cette combinaison rend le TiO₂ plus réactif à la lumière visible.

Cette recherche contribue aux stratégies d'adaptation des matériaux semi-conducteurs à base de TiO₂ pour obtenir une production efficace d'hydrogène via photocatalyse et étudie également leurs applications potentielles dans la dépollution de l'eau. Pour cela, nous avons préparé un matériau composite de TiO₂ dopé avec du manganèse, des nanotubes de carbone (NTC) et du graphène réduit (rGO) par la méthode sol-gel à différentes températures de calcination.

L'objectif de notre travail se divise en deux parties : la synthèse et la caractérisation d'un nanocomposite à base de dioxyde de titane dopé par le manganèse, les nanotubes de carbone à multi-parois et l'oxyde de graphène réduit et après l'application de ce nanocomposite dans la production d'hydrogène vert et dans la dépollution de l'eau. Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre traite la production d'hydrogène vert et de la pollution de l'eau, ainsi que de la présentation de la nanocomposite et de la photocatalyse hétérogène comme technique de production d'H₂ et de dépollution. Il aborde également les principales caractéristiques du TiO₂, des nanotubes de carbone et d'oxyde de graphène réduit.

Le deuxième chapitre présente les différentes étapes de synthèse du nanocomposite, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour l'étude.

Le troisième chapitre se concentre sur la discussion des résultats obtenus dans cette étude.

Enfin, la conclusion générale résume les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I.1 Introduction

La revue bibliographique dans ce chapitre, est divisée en deux parties. La première partie présente des généralités sur les nanocomposites et les applications de ces derniers parmi la pollution des eaux, particulièrement en ce qui concerne les colorants organiques. La deuxième partie traite la production d'hydrogène qui utilise la photocatalyse hétérogène à base de photo catalyseur TiO_2 .

I.2 Définition de nanocomposite

Nanocomposite, ce mot est excessivement utilisé en ce moment, On désigne par cela les matériaux renforcés par des particules de taille nanométrique[5] , dans ce cas les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice, pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier les propriétés physiques[6]. La matrice peut être constituée de polymères thermoplastiques[7], de papier, d'acier, de verre, ...etc.

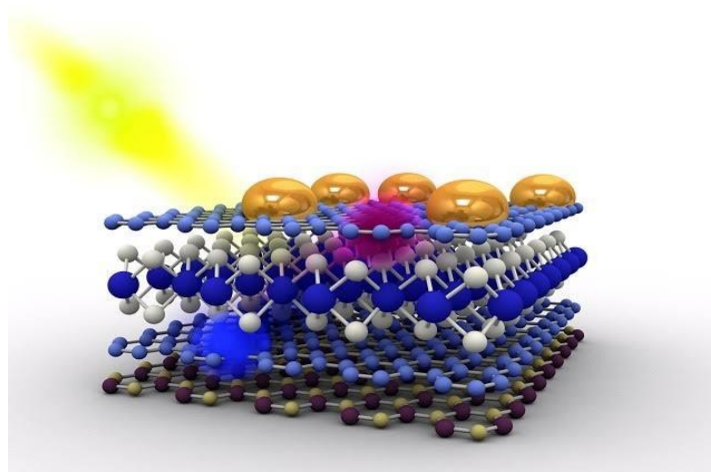


Figure I.1 : Nanocomposite.

I.2.1 Nanocomposites naturels

Une large variété de nanostructures et nanocomposites existe déjà dans la nature comme les os, les toiles d'araignée, certaines bactéries parviennent également à fabriquer des nanostructures. Les nanobiocomposites naturels ont une structure à l'échelle du nanomètre, à l'image de celle de certains coquillages, dites de brique et mortier constitués de protéines organiques et de particules de carbonate de calcium. Ces structures naturelles sont constituées de blocs élémentaires nanométriques de nature différente et entrent de ce fait, dans la classification de nanocomposites. Les exemples les plus simples de nanocomposites naturels sont des composants biologiques qui fabriquent des nanoparticules au sein même de leur structure cellulaire[8].

I.2.2 Nanocomposites synthétiques historiques

On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux que l'on peut considérer comme des nanocomposites, inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe "comme avec certaines colorations de peintures mayas". Le lustre de poteries de la renaissance italienne est également attribuable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction[9]. Plus récemment, en 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq. Cette poudre de carbone fabriquée par pyrolyse contrôlée d'hydrocarbures en phase vapeur, est constituée de particules de 0,01 à 0,4 micromètres tandis que le diamètre moyen des agrégats varie de 0,1 à 0,8 microns. Le noir de carbone est utilisé comme agent de renforcement dans les produits à base de caoutchouc tels que les pneus, boyaux, bandes transporteuses, câbles ou encore de pigments noirs dans les encres, peintures, enduits, céramiques, plastiques. Il sert également à la fabrication de matériaux isolants résistants aux hautes températures ou à des produits antistatiques[10].

I.2.3 Classification des nanocomposites

I.2.3.1 Suivant la géométrie

En général, divers nanocomposites existent en différentes tailles et formes et peuvent être classés principalement en trois catégories selon la géométrie de charge(renfort) utilisée[11]: a- nanocharges lamellaires / nanoargile (1D) sont des matériaux en couches généralement avec une épaisseur de l'ordre de 1 nm, mais avec un rapport d'aspect suivant leurs deux dimensions restantes d'au moins 25. Les charges 1D les plus populaires sont des silicates lamellaires, des argiles smectiques, hydroxydes doubles couches ainsi que des feuilles de graphène. b- nanofibres ou des whiskers (2D) ont un diamètre inférieur à 100 nm et caractérisé par un rapport d'aspect d'au moins 100. Les nanotubes de carbone, des substrats nanocellulose, et ainsi de suite toutes entrent dans cette catégorie.c- Les nanoparticules (3D) présentent des dimensions inférieures à 100 nm. Les nano 3D les plus connus sont des particules de silice, et d'oxydes métalliques. Nous devons mentionner que ces nanocharges peuvent être classées dans leur origine (naturelle, semi-synthétique ou synthétique) en fonction de leur voie de synthèse. Grâce à leurs dimensions nanométriques, nano possèdent une grande surface pour un volume donné.

I.2.3.2 Suivant la matrice

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300°C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique[12].

I.2.3.2.1 Les nanocomposites à matrice métallique

Ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. Des efforts importants de recherche ont été dans les années 60 autour d'une fibre mono filamentaire de bore. Ce composite métal-métal était pénalisé par le coût très élevé de la fibre. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace. Dans les années 80, la disponibilité de nombreuses nouvelles fibres céramiques devait relancer les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développés dans l'automobile, à l'initiative de l'industrie japonaise[13].

I.2.3.2.2 Les nanocomposites à matrice céramique

Ont été développés pour des utilisations en conditions extrêmes : haute température, milieu oxydant, sous contrainte mécanique, voire sous irradiation. Bien que composés de céramiques, ces matériaux sont "défragilisés" afin d'éviter leur rupture catastrophique, ce qui a permis de les utiliser dans l'aéronautique et le spatial. Ils sont actuellement étudiés pour de futures utilisations dans l'industrie nucléaire[14].

I.2.3.2.3 Les nanocomposites à matrice organique (polymères)

Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. On peut classer les nanocomposites à matrice polymère en trois sous familles selon leur découverte et intérêts scientifiques :

- 1- Les nanocomposites à renforts de nanofeuillets d'argile [15,16].
- 2- Les nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées[17].
- 3- Les nanocomposites à d'autres types de renforts (ex : cellulose nanowhisk [18]et les oxydes de métal[19]).

I.2.4 Les utilisations des nanocomposites

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le conditionnement (packaging) ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût[19]. Ils sont aussi très utilisés dans le domaine de l'électricité et de l'électronique (composants électriques et cartes de circuits imprimé).

I.3 La photocatalyse

La théorie de la photocatalyse repose sur la capacité des photocatalyseurs à subir une réaction d'oxydoréduction en présence de lumière. Dans les procédés photocatalytiques, des catalyseurs sont généralement utilisés pour dégrader les polluants organiques en CO₂ et H₂O. On peut distinguer deux types de photocatalyse en fonction de la nature du catalyseur utilisé : la photocatalyse homogène, où le photocatalyseur et le réactif sont dans la même phase (c'est-à-dire en solution), et la photocatalyse [20]hétérogène, où le photocatalyseur et le réactif se trouvent dans des phases différentes[21].

I.3.1 La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est un phénomène découvert pour la première fois par Fujishima et Honda en 1972. Elle repose sur la séparation photo-électrochimique de l'eau à l'aide de titane. Cette technique est basée sur dégradation photocatalytique qui implique l'interaction du matériau semiconducteur avec la lumière et l'oxygène. Les molécules d'eau sont responsables de la production de radicaux[22]. Depuis les premières recherches de Fujishima et Honda, la photocatalyse hétérogène a été largement étudiée pour l'oxydation des polluants organiques dans l'eau ou dans l'air[23].

I.3.2 Définition

Selon l'IUPAC, la photocatalyse est définie comme la modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action d'un rayonnement lumineux (ultraviolet, visible ou infrarouge) en présence d'un photocatalyseur. Ce dernier est capable de produire des transformations chimiques des espèces réactives de la réaction en absorbant la lumière. Son état excité interagit plusieurs fois avec ces espèces, formant des intermédiaires de réaction, et se régénérant à chaque cycle d'interaction [24,25].

I.3.3 Principe

La photocatalyse repose sur l'absorption, par un photocatalyseur généralement semiconducteur (SC), d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à l'énergie (E_g) de sa bande interdite. Cette absorption d'énergie entraîne le passage d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction créant des lacunes électroniques, communément appelées « trous » (figure I.2). La photocatalyse est un processus qui se produit à la surface du catalyseur et peut être décomposée en 5 étapes successives [25] :

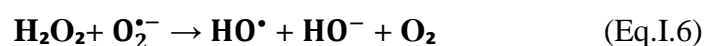
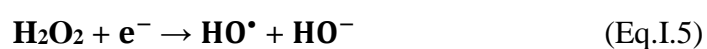
- Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du solide activé par la lumière : la diffusion des molécules vers la surface est due au gradient de concentration à l'interface solide/fluide.

- Adsorption du réactif à la surface du photocatalyseur : elle peut être classée en deux familles : la physisorption qui met en jeu des liaisons du type Van der Waals et la chimisorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes.

- Réaction de la molécule adsorbée : c'est l'étape la plus importante dans laquelle réside la réaction photocatalytique. Lorsque le semi-conducteur est irradié par des photons dont l'énergie est supérieure ou équivalente à son gap d'énergie, un électron e^- peut passer de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une lacune ou trou h^+ dans la bande de valence. Il y a alors création d'une paire électron-trou (e^-/h^+) :

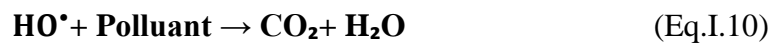


Ces paires e^-/h^+ peuvent se recombiner ou se séparer, migrer jusqu'à la surface et réagir avec d'autres molécules adsorbées susceptibles de donner ou d'accepter les électrons afin de créer des espèces intermédiaires appelées radicaux libres. Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène pour former les superoxyde, les hydro peroxydes et les peroxydes d'hydrogène qui se décomposent par la suite en hydroxyle selon les réactions suivantes :



Les trous réagissent avec des réducteurs donnant lieu à des radicaux oxydants très puissants

HO• qui sont capables d'oxyder les molécules organiques présentes jusqu'à minéralisation totale en CO₂ et H₂O selon les réactions suivantes :



- Désorption des produits de réaction : les sites actifs doivent être régénérés après le rejet de H₂O et CO₂.
- Transfert des produits vers la phase fluide : les produits diffusent vers le fluide.

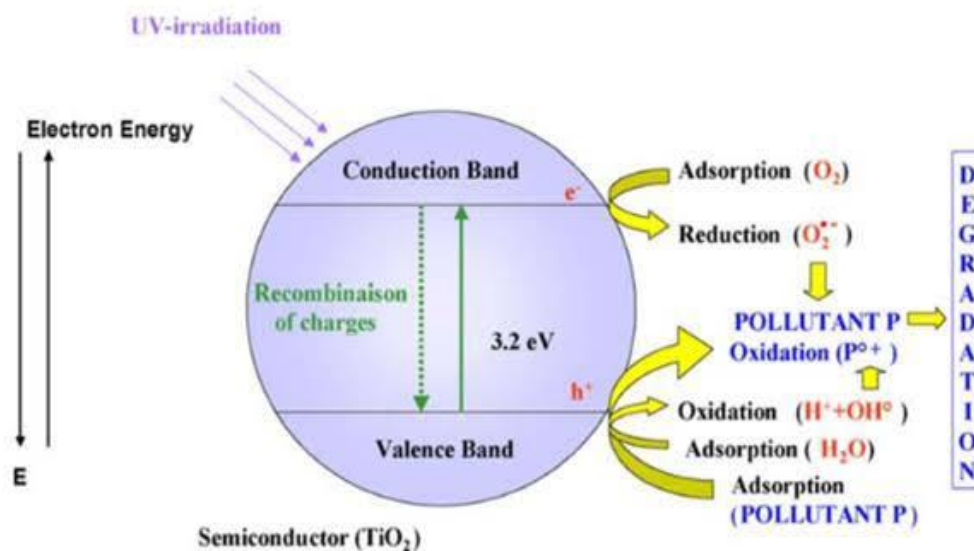


Figure I.2 : Le mécanisme du processus photocatalytique.

I.3.4 L'utilisation de la photocatalyse hétérogène

Les technologies basées sur la photocatalyse jouent un rôle essentiel dans la résolution des grands défis liés au changement écologique, tels que le nettoyage de l'environnement et la conversion des énergies renouvelables. Les photocatalyseurs peuvent être utilisés pour synthétiser de l'hydrogène (H₂), réduire le CO₂, ainsi que pour purifier l'eau et l'air (par exemple, par oxydation, photo-reformage de substrats organiques ou séparation de l'eau)[26].

I.3.5 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène

Les bénéfices et les limites de la méthode de la photocatalyse hétérogène sont résumés dans le tableau (I.1) ci-dessous[27,28].

Tableau I.1 : Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène

Les avantages	Les inconvénients
Détruit de nombreux types de polluants organiques.	Pas encore utilisé à grande échelle.
Pas besoin de traitement supplémentaire, les polluants organiques peuvent être minéralisés en sous-produits non toxiques tels que H ₂ O, CO ₂ et acide minérale.	Séparer le catalyseur ajouté sous forme de suspension ce qui augmente les coûts de traitement.
Fonctionne à base température et aux conditions standards.	La possibilité de création de produits secondaires.
Fonctionne bien sous l'exposition des différentes longueurs d'onde et peut fonctionner en utilisant l'énergie solaire.	/
Les catalyseurs peuvent être réutilisés.	/
Fonctionne de manière stable et sélective.	/
Installation simple et pas d'additifs chimiques.	/

I.3.6 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

I.3.6.1 Influence de la masse du photocatalyseur

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du catalyseur. Ceci indique que la photocatalyse est un vrai processus de catalyse hétérogène. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photocatalyseur. Cette valeur limite est tributaire de la géométrie et les conditions de travail du photoréacteur[29].

I.3.6.2 Influence de la concentration du polluant

Dans les réactions photocatalytiques, le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface [30] .

I.3.6.3 Influence du pH

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle est appelé le Point de zéro Charge (pH PZC) ou point isoélectrique (PIE). La dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du PZC du TiO_2 [31].

I.3.6.6 Influence de la température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique et quand la température augmente au-dessus de 80°C , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photocatalytique est généralement comprise entre 20°C et 80°C , ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs des systèmes de refroidissement[32].

I.4 Généralités sur les oxydes des semi-conducteurs

Les oxydes métalliques ré ressentent un grand Artie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés hot-catalytiques. La liste des principaux solides étudiés est présentée dans le (Tableau I.2), avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (BV), bande de conduction (BC), l'énergie du gap et la longueur d'onde remettant d'activer le catalyseur. Pour franchir ce gap, la radiation doit très égale ou inférieure l'énergie du gap[33].

Tableau I.2 : Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytique en solution aqueuse à pH=1

Semi- conducteur	B.V (v)	B.C (v)	Gap (ev)	λ (nm)
TiO₂ anatase	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO₃	+3,0	+0,2	2,8	443
Cds	+2,1	-0,4	2,5	496
Gap	+1,3	-1,0	2,3	539

I.5 Le photocatalyseur TiO₂

TiO₂ est le photocatalyseur le plus populaire en raison de son haut rendement et de sa polyvalence dans différents milieux de réaction, la stabilité chimique, la non-toxicité et le faible coût. Les trois polymorphes TiO₂ les plus utilisés sont l'anatase, la brookite et le rutile. Le rutile est la forme la plus thermodynamiquement stable, tandis que l'anatase et la brookite sont des phases métastables qui se transforment en rutile à haute température. Du point de vue photocatalytique, l'anatase est considéré comme la plus active, on croit que le rutile est à peine actif alors que, jusqu'à il y a quelques années, l'activité photo-catalytique de la brookite n'était pas connue en raison de sa préparation difficile comme phase pure. Generali, rutile et brookite sont moins actifs que l'anatase dans les réactions d'oxydation totale Les structures du rutile, brookite et de l'anatase sont présentées sur (Figure I.3)[34,35].

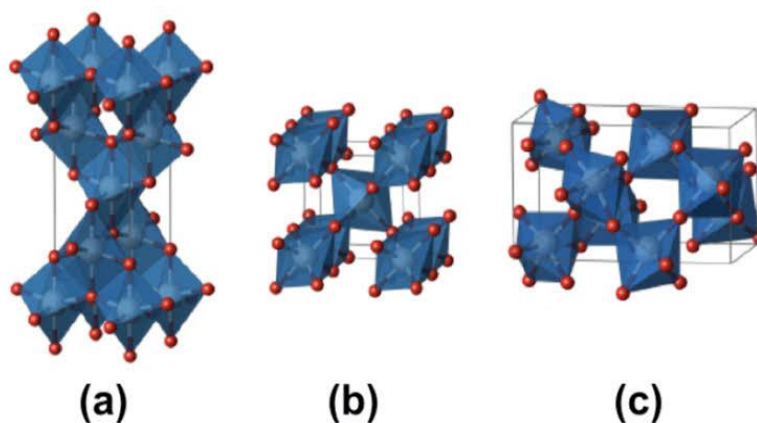


Figure I.3 : Structure cristallines de TiO₂ (a) rutile ; (b) brookite ; (c) anatase.

Tableau I.3 : Propriétés structurales des différent phase allotropie de TiO₂[36]

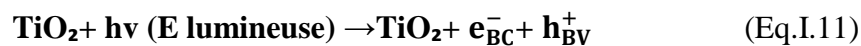
Structure	Group d'espace	Densité (g/cm ⁻³)	Paramètres de maille	Energie de gap (ev)
Rutile	Quadratique	4,13	$a = 4,59 ; c = 2,96$	2,80
Anatase	Quadratique	3,79	$a = 3,79 ; c = 9,51$	3,22
Brookite	Orthorhombique	3,99	$a = 9,17 ; b = 5,46 ; c = 5,14$	3,10

I.5.1 Le mécanisme d'activité photocatalytique

La photocatalyse est un processus qui implique l'excitation d'un semi-conducteur par la lumière, qu'elle soit d'origine UV ou visible. Lorsque le semi-conducteur est exposé à des photons, il génère des radicaux libres hautement oxydants qui peuvent détruire les composés adsorbés à sa surface (figure I.5). Dans ce procédé, l'irradiation par la lumière UV est utilisée

par une énergie photonique égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite de TiO_2 ($h\nu \geq 3,2 \text{ eV}$ à $\lambda \leq 380 \text{ nm}$) pour générer des paires électron-trou, qui sont les porteurs de charge nécessaires au processus. Lorsque l'électron se déplace de la bande de valence à la bande de conduction, il laisse un trou chargé positivement derrière lui. Ces porteurs de charge participent ensuite à des réactions d'oxydation-réduction avec des espèces adsorbées à la surface du TiO_2 , telles que l'eau, les ions hydroxyde (HO^-), les composés organiques ou l'oxygène. Le trou de la bande de valence (h^+) est fortement oxydant, tandis que l'électron de la bande de conduction (e^-) est fortement réducteur. Le porteur de charge h^+ oxyde H_2O ou l'ion OH en radical hydroxyle (HO^\bullet), qui est un oxydant très puissant et non sélectif. Cet oxydant attaque facilement les polluants adsorbés à la surface du dioxyde de titane ou en solution aqueuse, en les dégradant en H_2O et CO_2 . Sur la bande de conduction (CB), l'électron réduit les espèces oxygénées (O_2) adsorbées en super oxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$), puis subit une série de réactions pour donner le radical HO^\bullet . Les polluants organiques adsorbés sur le catalyseur sont ensuite dégradés par des réactions radicalaires successives en espèce minérales[37] (figure I.4):

(A) : La première étape consiste à activer le TiO_2 , ce qui implique de provoquer la formation de paires électron-trou dans l'oxyde métallique par irradiation du photocatalyseur.

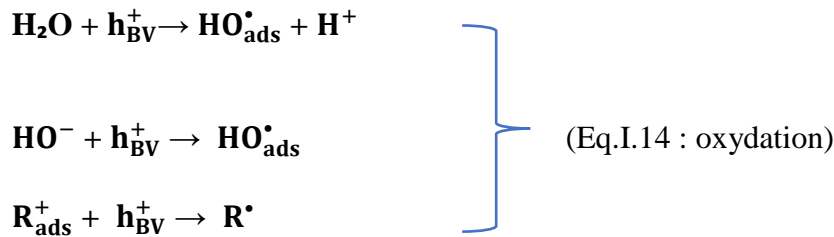
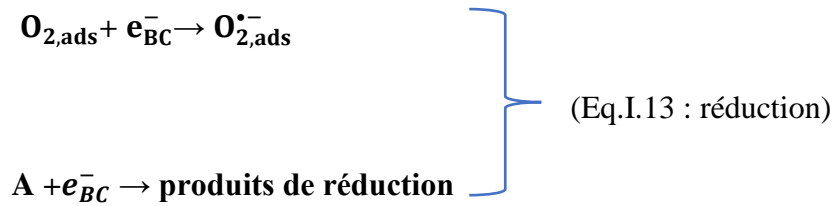


(B) : la deuxième étape, il s'agit de procéder à la séparation des électrons et des trous. Les couples électron-trou ont une durée de vie de quelques nanosecondes et leur recombinaison libère de la chaleur.



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/l'électron se produit rapidement. Pour assurer l'efficacité de l'oxydation photocatalytique, il est crucial d'éviter cette recombinaison.

(C) : La troisième étape consiste en l'oxydation et la réduction des substances polluantes. Les charges produites se déplacent vers la surface du catalyseur et interagissent avec les molécules adsorbées qui ont la capacité de céder ou de recevoir des électrons. Ce sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont particulièrement utiles pour le processus de dépollution.



(D) : La dernière étape est : La dégradation des molécules organiques se produit lorsque les radicaux générés (HO^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet-}$, R^{\bullet}) agissent en tant qu'oxydants et décomposent les composés adsorbés à la surface du TiO_2 , jusqu'à leur minéralisation. Les produits finaux de ce processus sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone, ainsi que des intermédiaires. La réaction de photocatalyse peut être exprimée sous la forme suivante :

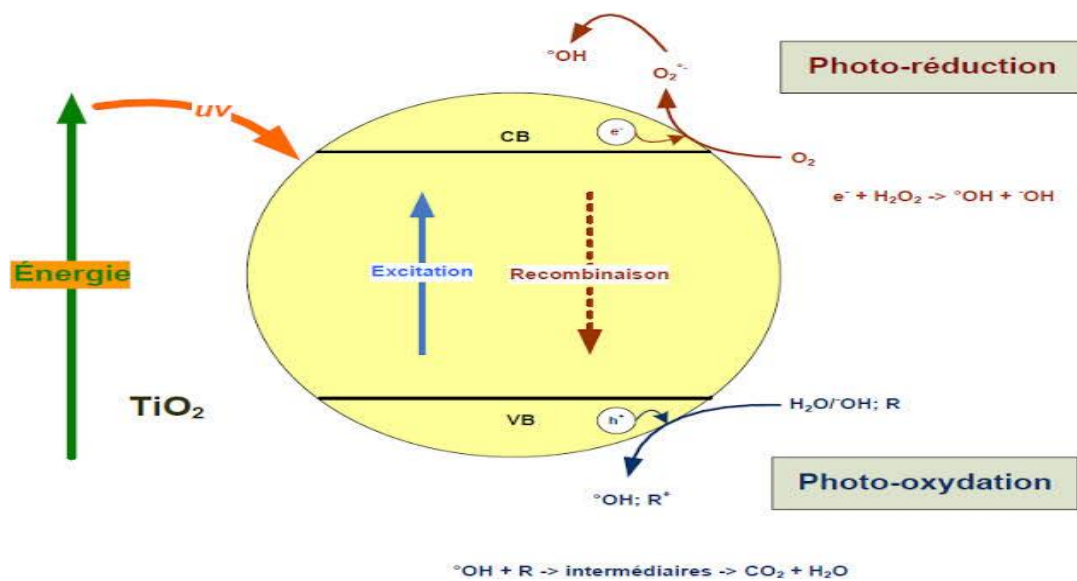


Figure I.4 : Processus photocatalytique principale dans les particules de TiO_2 .

I.5.2 Les méthodes de synthèse de TiO_2

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des nanostructures de TiO_2 . Dans la littérature, on distingue deux principales voies de synthèses : en phase liquide ou en phase gazeuse.

I.5.2.1 Voie liquide

C'est la voie la plus répandue pour préparer le TiO_2 en poudre et en grande quantité en se basant, généralement, sur les équipements de synthèse classiques de la chimie.

I.5.2.1.1 La méthode sol-gel

Est l'une des méthodes de synthèse les plus utilisées et maîtrisées en chimie douce pour produire du TiO_2 en poudre (figure I.5). Elle offre plusieurs avantages, notamment la pureté des produits obtenus, l'homogénéité, la flexibilité et la possibilité d'introduire des dopants en forte concentration [38]. Les étapes de cette méthode comprennent l'hydrolyse, la polycondensation, la gélification, le vieillissement, le séchage, la densification et la cristallisation [39]. Les précurseurs de TiO_2 peuvent être des sels inorganiques tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures ou les acétates, ainsi que des composés organiques [40].

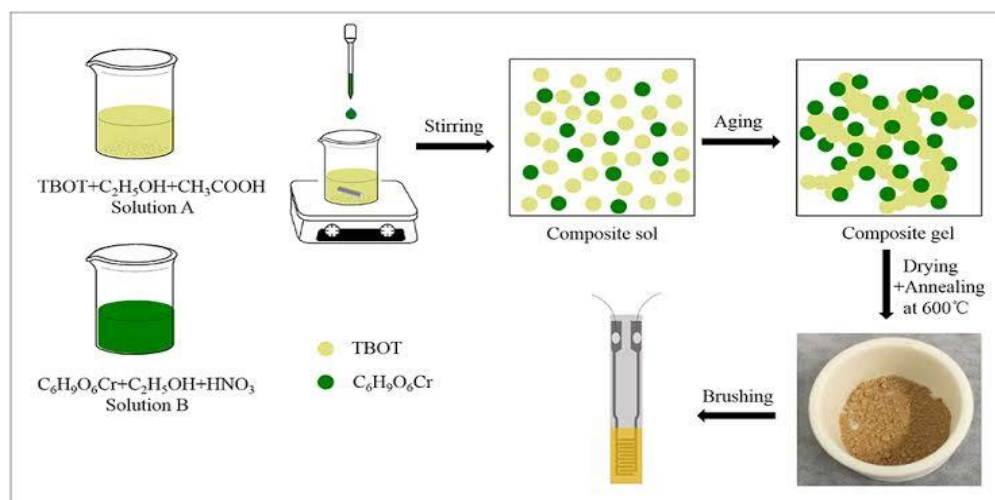


Figure I.5 : Méthode sol-gel.

I.5.2.1.2 Les méthodes solvothermales/hydrothermales

Sont également largement utilisées parmi les techniques efficaces pour synthétiser des nanomatériaux de TiO_2 avec différentes morphologies. Elles offrent une alternative à la calcination en favorisant la cristallisation à basse température [41]. La synthèse est hydrothermale en milieu aqueux au-dessus de la température d'ébullition de l'eau, tandis qu'elle est solvothermale en présence d'un solvant organique, souvent à haute température (figure I.6) [42,43]. Ces méthodes ont permis d'obtenir différentes morphologies de TiO_2 , telles que des

nanoparticules (0D)[44,45], des nanotubes (1D)[46,47], des nanofeuillets (2D) [48,49]et des structures poreuses (3D)[50,51], en ajustant les conditions expérimentales. D'autres méthodes de synthèse en phase liquide incluent la méthode électrochimique et la méthode de microémulsion[52,53].

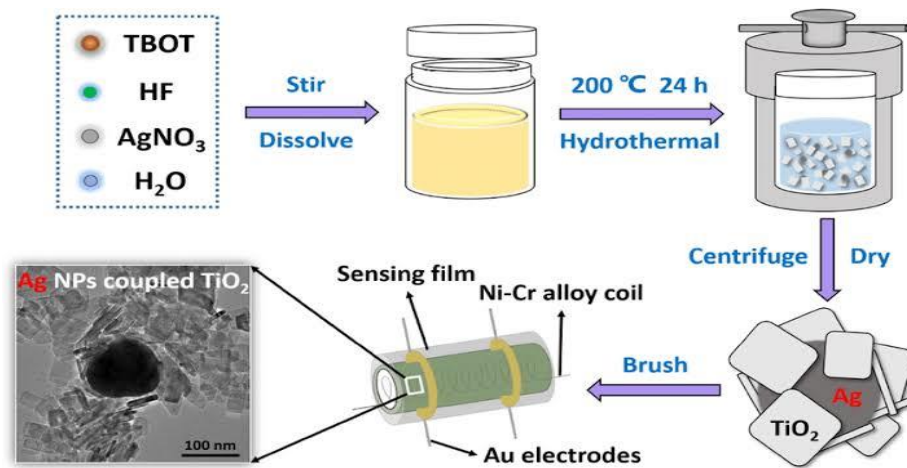


Figure I.6 : Méthode solvothermale/hydrothermale.

I.5.2.2 La voie gazeuse

Est recommandée pour la synthèse de couches minces de très haute qualité, bien que son coût soit généralement élevé en raison de l'utilisation d'équipements spécifiques. Différentes morphologies et structures de TiO₂ ont été obtenues par des méthodes telles que le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD)[53], le dépôt physique en phase vapeur (PVD)[54] (Figure I.7), la pyrolyse laser, la pulvérisation [55]et l'épitaxie par jets moléculaires[56], et implantation ionique [57] .

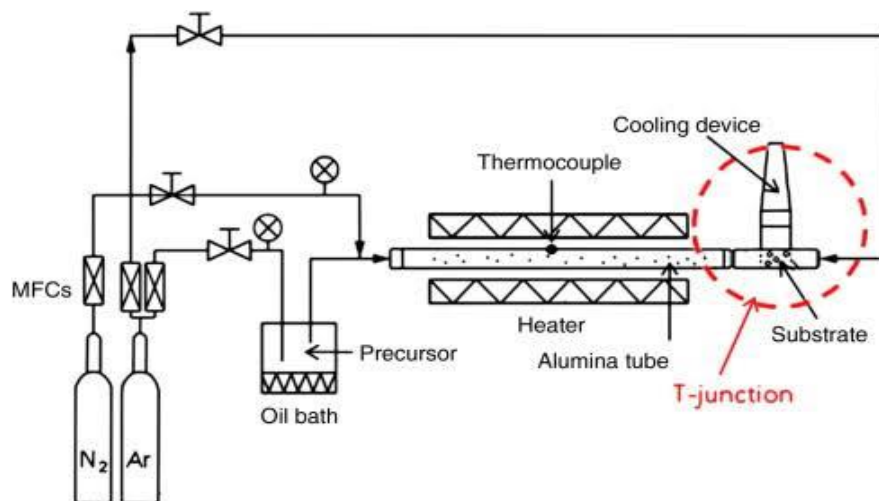


Figure (I.7) : Dépôt de vapeur chimique.

I.5.3 Le dopage de TiO₂

La performance des réactions photocatalytiques dépend de la capacité à orienter les électrons et les trous vers les réactions d'oxydation et de réduction avant qu'ils ne se recombinent. En général, le dioxyde de titane présente une activité relativement faible dans ces réactions en raison de la recombinaison des électrons et des trous. Les chercheurs en science des matériaux s'efforcent constamment de trouver des matériaux plus importants pour améliorer l'efficacité des réactions photocatalytiques dans diverses conditions, ce qui est essentiel pour leur application industrielle à grande échelle. Pour améliorer l'efficacité des réactions photocatalytiques, il est nécessaire d'augmenter la durée de vie des électrons et des trous dans les particules de TiO₂ avant qu'ils ne se recombinent. Une méthode qui a été utilisée pour augmenter l'activité photocatalytique du dioxyde de titane dans les réactions d'oxydation organique consiste à le doper avec des matériaux métalliques ou non-métalliques. Le dopage consiste à ajouter des atomes à la structure d'un matériau pour améliorer certaines des propriétés en utilisant les sites vacants et les défauts présents dans cette structure. Cette technique ne change pas complètement les propriétés de base du matériau, mais les améliore pour les adapter à des applications spécifiques[58].

I.5.3.1 Dopage métallique

La présence de divers ions métalliques tels que l'argent, le nickel, le cobalt, l'or, le cuivre, le vanadium, le ruthénium, le fer, le lanthane, le platine, le chrome, le cérium et le manganèse dans le dioxyde de titane a un impact sur ses propriétés, surtout sur la bande interdite, la surface, la taille des particules, les propriétés thermiques, etc., ce qui affecte l'activité photocatalytique. De plus, le dopage du dioxyde de titane permet de déplacer la réponse photoélectrique spectrale vers la région visible en diminuant l'énergie de la bande interdite. Le dopage métallique dans le dioxyde de titane favorise à la fois l'élimination des électrons de la surface des particules et leur transfert à l'oxygène moléculaire, accélérant ainsi la réaction d'oxydation photocatalytique des matières organiques. Dans le dioxyde de titane non dopé, les électrons de surface se recombinent rapidement avec les trous positifs de la bande de valence. Mais, en présence d'ions métalliques, la séparation des porteurs de charge est améliorée et le taux de réduction de l'oxygène est augmenté, ce qui renforce l'efficacité des réactions photocatalytiques[59,60].

I.5.3.2 Le dopage non-métallique

La modification du dioxyde de titane par dopage avec des éléments non métalliques tels que l'oxygène, le soufre, l'azote, le bore, le carbone, le phosphore et l'iode, améliore son efficacité photocatalytique sous irradiation à la lumière visible. Cette amélioration est due à la forte capacité oxydante de ces éléments non métalliques. Le dopage non métallique entraîne également

une augmentation du pourcentage de TiO_2 , ce qui ralentit la formation de cristaux de TiO_2 et augmente la spécificité de l'oxyde de titane. Cependant, le dopage ou la modification du TiO_2 avec des éléments non métalliques doit être réalisé avec soin pour obtenir une énergie maximale, une activité photocatalytique élevée, une durée de séparation de charge réduite et une efficacité améliorée de TiO_2 [61].

I.5.4 Domaines d'application de TiO_2

Le TiO_2 est présent dans une grande variété de produits tels que les peintures, les encres d'imprimerie, les plastiques, le papier, les fibres synthétiques, le caoutchouc, les condensateurs, les couleurs de peinture, les crayons, les céramiques, les composants électroniques, ainsi que dans certains produits alimentaires et cosmétiques. Son utilisation s'étend à de nombreux domaines, allant du photovoltaïque et de la photocatalyse à la photo-électrochromie et aux capteurs [62].

Tableau I.4: résume les domaines d'applications dans lesquels TiO_2 mis en jeu assure le rôle de photocatalyseur

Catégorie	Application	Propriétés
Matériaux de construction.	Ciment, tuiles, vitre, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau, papier peint, abat-jour de fenêtre, murs insonorisés, dépôt sur lampes de tunnels.	Autonettoyant, antibactérien.
Système de purification d'effluents.	Purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines.	Purification de l'air, purification de l'eau.
Hôpitaux.	Carrelage, murs de salle d'opération, outils uniformes.	Stérilisation ($\text{TiO}_2\text{-Cu}$) autonettoyante.

I.6 Le carbone

Élément chimique non métallique, le carbone compte parmi les éléments naturels les plus abondants. Essentiel à la vie, on le retrouve à l'état naturel dans de nombreux composés chimiques (hydrocarbures, carbonates, molécules organiques...). Il existe sous deux principales formes allotropiques cristallines le graphite et le diamant. Il y a beaucoup d'autres formes de

structure du carbone ont été observés tel que les nanotubes ou les feuilles de graphène [63](Figure I.8).

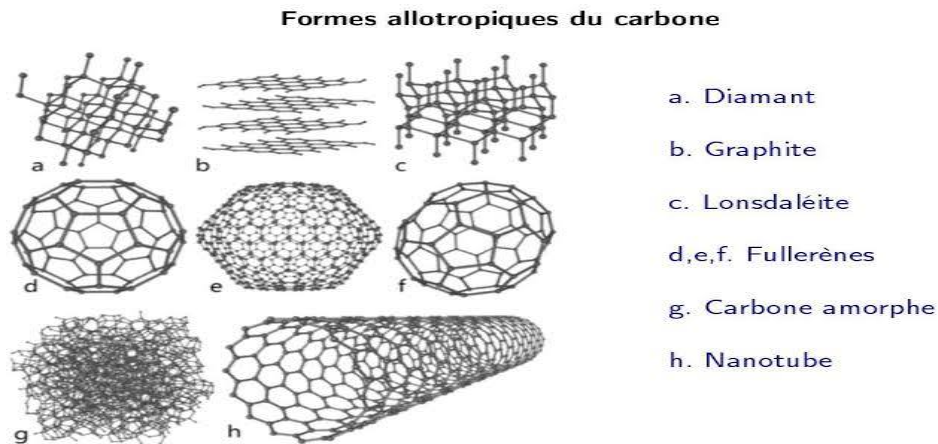


Figure I.8 : Les formes allotropiques du carbone.

I.6.1 Le graphène

Le graphène est le nom que l'on donne à un plan d'atomes de carbone assemblés en 2 dimensions (2D) selon une structure en nid d'abeilles et suscite un grand intérêt dans le monde scientifique depuis plusieurs années[64,65]. Le graphène nano-feuillets a été isolé pour la première fois en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov qui ont aussi réussi à obtenir expérimentalement une seule couche de graphène à partir d'un clivage micromécanique du graphite[66].

I.6.2 L'oxyde de graphène

Le graphène est synthétisé à partir du graphite et possède des propriétés physiques et chimiques fascinantes telles que, conductivité électrique très élevée, une bonne résistance mécanique et une très grande mobilité de charges ($2.105 \text{ Cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$). Le graphène est un allotrope de carbone qui existe sous forme de feuille plane bidimensionnelle comme une seule couche de graphite avec des propriétés qui sont similaires à celles d'un métal semi-conducteur[67]. Cette couche du graphène isolée sous forme d'hexagones de carbone constitués de liaison C-C hybridées sp^2 avec des nuages d'électrons en forme de nid d'abeille [68](Fig.I.9)Le graphène peut être enveloppé pour former de nombreuses autres formes (allotropies) du Plusieurs méthodes ont été appliquées pour la préparation du graphène comme le décapage mécanique, le décapage en phase liquide, la méthode chimique de dépôt en phase vapeur, la méthode de croissance épitaxiale et d'oxydoréduction[69]. Récemment,

des travaux de recherche tentent d'appliquer des nouvelles méthodes afin d'obtenir un graphène en points quantiques qui ont une taille inférieure à 10 nm[70].

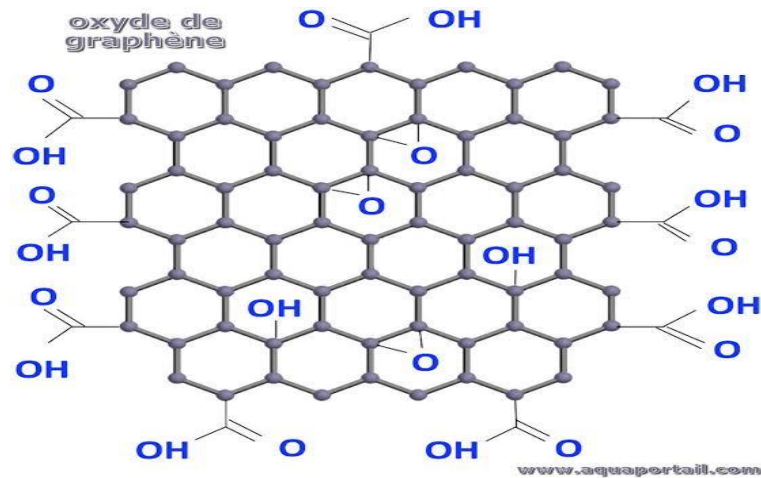


Figure I.9 : Structure d'oxyde de graphène.

I.6.2.1 Formation de l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène (Go) est obtenu à partir du graphite par un traitement chimique en utilisant des additives chimiques comme l'acide sulfurique. L'oxyde de graphène possède une seule couche atomique et la taille de ses feuilles est polydispersé. Par rapport au graphène, il y a de nombreux groupes fonctionnels contenant de l'oxygène sur le graphène couche d'oxyde[71]. Formation de l'oxyde de graphène par l'oxydation d'une feuille de graphène.

✚ L'oxyde de graphène réduit

L'oxyde de graphène réduit (rGO) est un matériau dérivé du graphène, obtenu par la réduction chimique, thermique ou électrochimique de l'oxyde de graphène (GO). Ce processus de réduction vise à restaurer la structure du réseau hexagonal de carbone du graphène, en éliminant les groupes fonctionnels oxygénés présents sur la surface du GO. Le rGO conserve certaines propriétés du graphène, telles qu'une grande surface spécifique, une conductivité électrique élevée, bien que ses caractéristiques soient généralement inférieures à celles du graphène pur en raison de la présence résiduelle d'oxygène et de défauts structuraux. Les applications potentielles du rGO sont vastes, incluant les capteurs, les supercondensateurs, les systèmes de stockage d'énergie, en raison de ses propriétés physico-chimiques uniques[71].

I.6.3 Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) ont été découverts en 1991 par Sumio Iijima, qui a réussi à synthétiser les premiers nanotubes de carbone à parois multiples en utilisant une méthode simple d'évaporation à l'arc. Les NTC sont constitués d'atomes de carbone disposés en hexagones et en pentagones, avec un diamètre allant de 3 à 15 nm. Ils font partie de la sous-famille des fullerènes, un allotrope du carbone découvert en 1985. Leur nom vient de leur taille, qui est de l'ordre de quelques nanomètres. Ces énormes macromolécules sont caractérisées par leur taille, leur forme et leurs propriétés uniques[72].

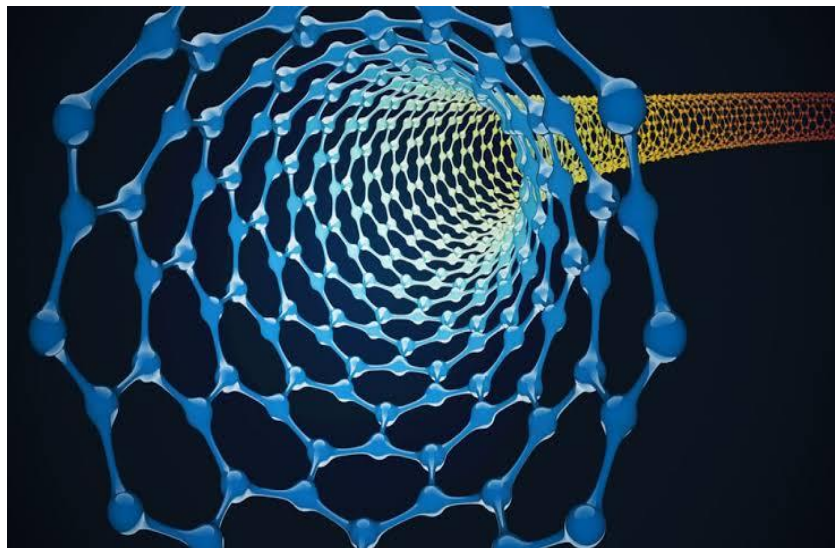


Figure I.10 : Nanotube de carbone.

I.6.3.1 Structure des nanotubes de carbone

Le nanotube de carbone (NTC) est une forme allotropique du carbone. Sa structure se compose d'une feuille cylindrique de graphène enroulée en forme de cylindre avec un diamètre de l'ordre du nanomètre, et les atomes sont disposés en hexagones, comme dans le graphite. Les NTC se situent entre les fullerènes et le graphite dans la famille des allotropes de carbone. Les nanotubes de carbone font partie de la famille des fullerènes, qui comprend également les buckyballs (C_{60}). Contrairement aux buckyballs, qui ont une forme sphérique, les NTC sont cylindriques et peuvent avoir des extrémités ouvertes ou fermées[73]. On distingue deux catégories de nanotubes de carbone, en fonction du nombre de couches de carbone qui les composent.

✚ Nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT)

Il s'agit d'une seule couche de graphène. Il nécessite un catalyseur pour sa synthèse. Les nanotubes de carbone à paroi unique (figure I.11) sont de faible pureté et ont une structure simple. Ils peuvent facilement être pliés [74].

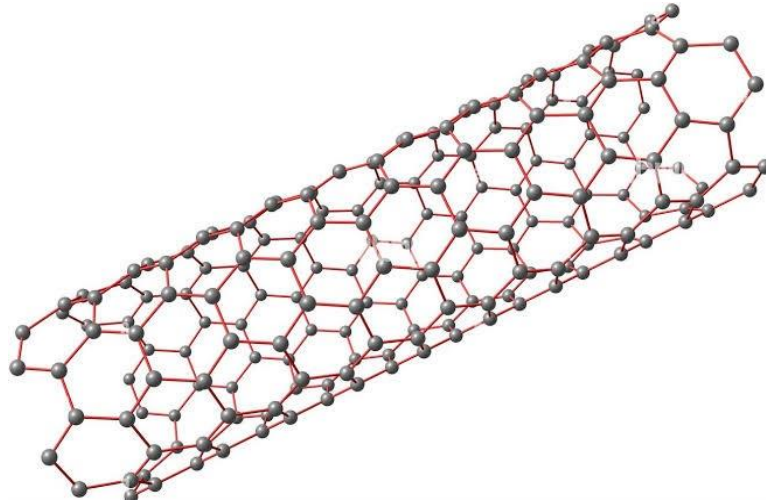


Figure I.11: Structure des nanotubes de carbone à paroi unique.

✚ Nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT)

Ils sont constitués de plusieurs couches de graphène (figure I.12) et ne nécessitent aucun catalyseur pour leur synthèse. Les MWCNT sont d'une grande pureté et présentent une structure complexe. Ils ne peuvent pas être facilement pliés [75].

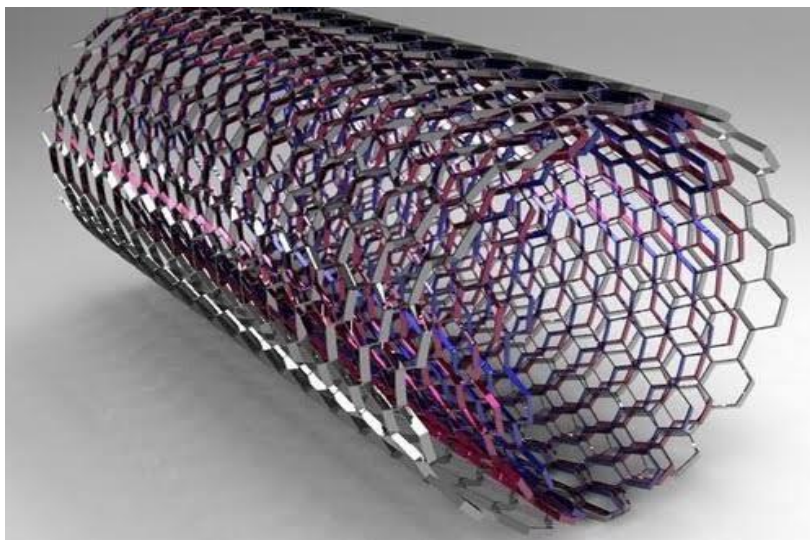


Figure I.12 : Structure des nanotubes de carbone à parois multiples.

I.7 Application de photocatalyse hétérogène

I.7.1 Application dans la dépollution des eaux

L'eau ; essentielle à la vie, est de plus en plus polluée en raison de divers facteurs tels que les produits chimiques, les bactéries et les événements naturels comme les éruptions, volcaniques ou l'évaporation. Cette pollution pose un grave problème qui affecte tous les êtres vivants. Dans milliers de polluants organiques, inorganiques et biologiques contaminent l'eau , certains ayant des effets graves et mortels sur la santé humaine et animale et grave pour l'environnement [76] .



Figure I.13: Pollution des eaux

I.7.2 Application dans la production d'hydrogène vert

I.7.2.1 L'hydrogène : énergie de future

Stratégie européenne sur l'hydrogène « Coradia iLint » est le nom du train à hydrogène, construit par Alstom, qui a commencé à transporter des voyageurs en Allemagne en septembre 2018. Une première mondiale qui a attiré à nouveau tous les regards vers ce gaz, présenté comme l'énergie du futur[77]. L'intérêt pour l'hydrogène comme énergie du futur tient au fait qu'il s'agit d'une énergie propre[78], de l'élément le plus abondant de l'univers, du combustible le plus léger qui présente une densité massique d'énergie (122 kJ/g) 2,75 fois supérieur à celui des hydrocarbures[79], et contrairement à l'électricité, il peut être facilement stocké. L'hydrogène gazeux est désormais considéré comme le carburant le plus prometteur du futur [80]. Pour transformer le système énergétique européen et le rendre plus intégré afin de parvenir à l'objectif de neutralité climatique à l'horizon 2050, la commission européenne

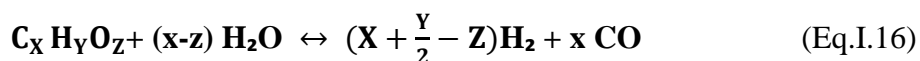
(CE) a publié en juillet 2020 sa stratégie européenne pour l'intégration du système énergétique et sa stratégie pour l'hydrogène[81,82]. Pour soutenir la réalisation de cette stratégie, la commission européenne a lancé l'alliance européenne pour un hydrogène propre [83] avec des acteurs du secteur, de la société civile, des ministres nationaux et régionaux et la banque européenne d'investissement.

I.7.2.2 Les principales méthodes de production

Aujourd'hui, 95% du dihydrogène est produit à partir de combustibles fossiles par reformage. C'est une réaction chimique à travers laquelle des molécules d'hydrocarbures sont converties en H₂ sous l'action de la chaleur.

I.7.2.2.1 Le vaporeformage du gaz

Le vaporeformage, ou reformage à la vapeur, consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur (généralement à base de nickel), à haute température (850 à 950°C) et à pression moyenne (20 à 30bar). Du fait des différentes réactions mises en jeu, le gaz de synthèse obtenu contient, en plus du dihydrogène (H₂) et du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO₂), du méthane (CH₄), de l'eau (H₂O) ainsi que des hydrocarbures résiduels. Le vaporeformage est généralement effectué à partir d'hydrocarbures légers (appelés charge de vaporeformage) qui incluent le gaz naturel, le méthane, et le naphta (jusqu'à des points d'ébullition de 200 à 220°C)[84]. On peut également utiliser des alcools comme le méthanol [85] ou l'éthanol [86]. La réaction générale de vaporeformage (Eq.I.16) s'accompagne de réactions secondaires qui conduisent à la formation de CO₂, de CH₄. La quantité d'hydrogène produit dépend de la charge de vaporeformage utilisée.



La réaction de vaporeformage est suivie d'une réaction (« Water Gas Shift ») qui consiste à convertir le CO en CO₂ selon la réaction suivante (Eq.I.17) :



I.7.2.2.2 L'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est une méthode de production d'H₂ qui consiste à dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène lors d'une réaction d'oxydo-réduction lorsqu'une tension est appliquée entre deux électrodes plongées dans l'eau. Cellule d'électrolyse de l'eau Le principe en deux réactions chimiques ayant lieu séparément sur

deux électrodes (Figure I.14). La tension dissocie la molécule d'eau (H_2O) en ions hydroxydes (OH^-) et protons (H^+). A la cathode se produit la réduction du proton (Eq.I.18) et l'oxydation des ions hydroxydes à l'anode (Eq.I.19). Les électrons (e^-) intervenant dans les réactions sont apportés par le circuit électrique[87].

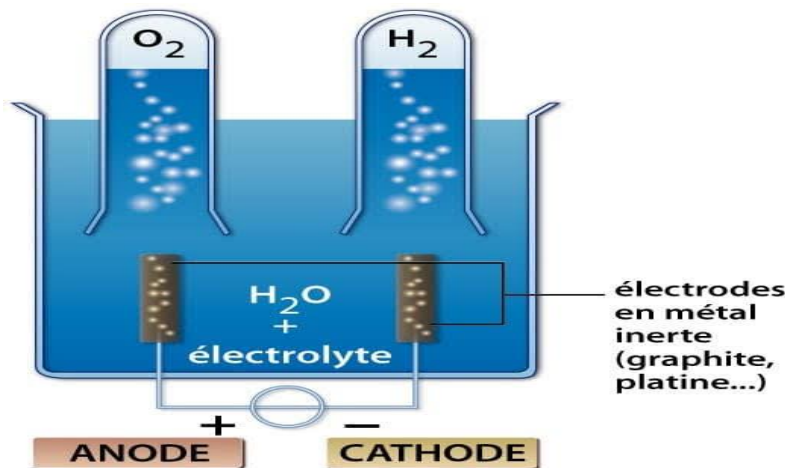
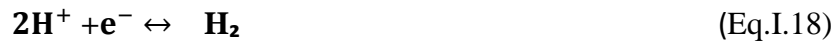


Figure I.14: Méthode de l'électrolyse de l'eau.

I.7.2.2.3 La production d' H_2 à partir de ressources renouvelables

L'une des principales revendications de l'hydrogène est d'être une alternative écologique au pétrole. Ses méthodes de productions se basant sur les énergies fossiles, qui émettent des gaz à effet de serre, sont donc à remplacer. En effet, l'aspect écologique n'est pas justifié si les gaz à effets de serre économisés lors de son utilisation sont compensés par ceux rejetés lors de sa production[88].

I.7.2.2.3.1 A partir de la biomasse

La biomasse peut aussi servir à la production d'hydrogène[89]. Dans un premier temps, il y a formation du gaz de synthèse, puis dans un deuxième temps, la formation d' H_2 , C'est la même réaction (« Water Gas Shift ») que pour le vaporeformage.



L'intérêt de la biomasse par rapport à un combustible fossile est que le CO_2 dégagé par la conversion eau-gaz soit compensé par le CO_2 qui a été absorbé lors de la photosynthèse durant la croissance des plantes utilisées. De même, la biomasse pourrait servir de combustible pour apporter l'énergie nécessaire à la réalisation des réactions, d'où un bilan

global qui pourrait être neutre en termes de gaz à effet de serre, mais qui demande néanmoins un apport d'énergie thermique important, les réactions n'ayant pas lieu à température ambiante. On peut également produire de l'hydrogène à partir d'algues vertes ou de bactéries. Au cours de la photosynthèse, les plantes vertes dissocient l'eau en hydrogène et oxygène. L'hydrogène est combiné au CO₂ pour construire des tissus végétaux tandis que l'oxygène est libéré dans l'atmosphère.

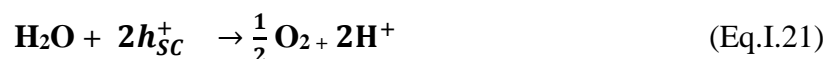
I.7.2.2.3.2 Water-Splitting

➤ Le principe de dissociation d'eau (Water-Splitting)

Le « Water-Splitting » (ou dissociation de l'eau) est le terme général pour une réaction chimique dans laquelle l'eau est dissociée en oxygène (O₂) et en hydrogène (H₂). C'est une réaction d'électrolyse de l'eau dont la principale application est la production d'hydrogène. Le « Water-Splitting » en photocatalyse est une technique qui utilise une activation lumineuse (photons) pour la décomposition de l'eau. Cette technique a la simplicité d'utiliser un photocatalyseur en générale des semi-conducteurs (SC), une source lumineuse (photons) et de l'eau pour produire de manière propre de l'hydrogène et de l'oxygène sans avoir d'effets néfastes pour l'environnement, ni produire de gaz à effets de serre.



Le mécanisme de dissociation de l'eau, en milieu aqueux, suit deux demi-réactions électrochimiques : l'oxydation de l'eau par les trous photogénérés (Eq.I.21) et la réduction des protons par les e- photogénérés (Eq.I.22).



Pour que ces réactions se produisent, le choix du photocatalyseur est crucial. Ce dernier doit présenter une bande de conduction BC avec un potentiel électrochimique inférieur à celui du couple redox H⁺/H₂ pour réduire l'hydrogène et avoir une bande de valence BV avec un potentiel électrochimique supérieur à celui du couple redox O₂/H₂O pour oxyder l'eau, mais également avoir une largeur de bande interdite permettant l'absorption de longueurs d'ondes correspondant au spectre solaire pour tirer parti de cette importante source d'énergie. Il existe deux configurations principales pour le « water-splitting », la configuration photocatalytique consistant à mettre le photocatalyseur (le plus généralement

TiO₂) en suspension pulvérulente dans l'eau ou immobilisé sans application de potentiel et la configuration photoélectrochimique (PEC) qui consiste à travailler dans deux compartiments séparés avec une photoanode (à base de TiO₂) et une cathode de Pt (généralement) ou une photocathode (semi-conducteur de type p) et à appliquer un potentiel (le plus faible possible)[90].

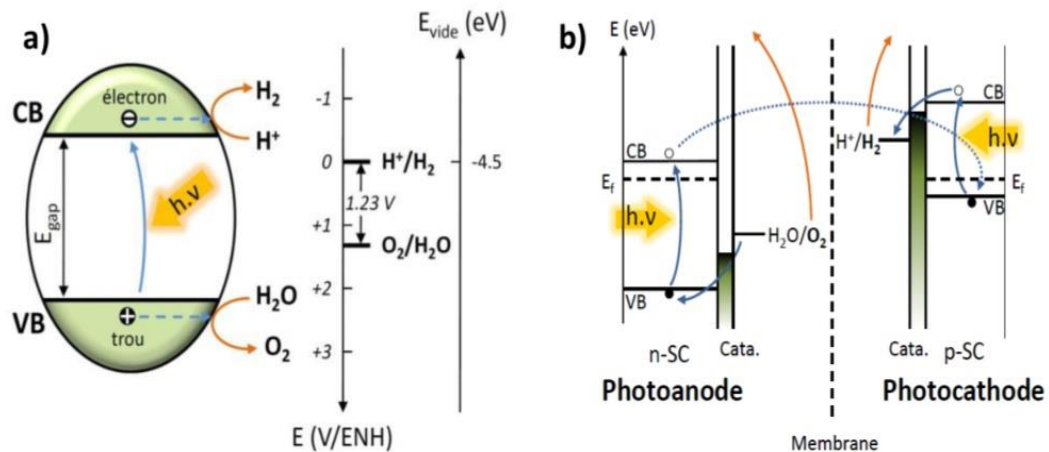


Figure I.15: Schéma de principe de la configuration a) photocatalytique, b) photoélectrochimique.

➤ **Procédés photoélectrochimique (photoélectrocatalyse PEC)**

Le principe photoélectrolyse de l'eau, découvert en 1971 par A. Fujishima et K. Honda, consiste à décomposer l'eau sous irradiation lumineuse sans appliquer de potentiel électrique, en utilisant une

photoanode de TiO₂ et une cathode en Pt. En pratique, l'application d'un potentiel additionnel augmente le rendement de production d'H₂, mais l'utilisation de photons comme source d'énergie principale permet de réduire le potentiel nécessaire, diminuant ainsi la consommation d'énergie électrique. La cellule de photoélectrochimie (PEC) est constituée de deux compartiments séparés par une membrane à protons, permettant de séparer spatialement la production d'oxygène et d'hydrogène. Les semi-conducteurs absorbent la radiation lumineuse, générant des paires électron/trou, et l'application d'un potentiel réduit la recombinaison des porteurs de charges, permettant aux électrons de migrer vers la contre électrode. Il existe deux types de semi-conducteurs : les SC de type n, où les porteurs de charges majoritaires sont les électrons, et les SC de type p, où les trous sont les porteurs de charges majoritaires. La cellule PEC la plus étudiée est la cellule de type n, utilisant une photoanode et une contre électrode de Pt. D'autres cellules utilisent à

la fois une photoanode et une photocathode (p/n PEC), permettant à chaque semi-conducteur d'être contraint par une seule demi-réaction redox. Il est possible de coupler deux semi-conducteurs, dont au moins l'un possède un faible band gap pour absorber une large gamme de longueurs d'ondes, notamment dans le visible[91].

➤ Procédé photocatalytique

La photodissociation de l'eau dans le cas d'un procédé purement photocatalytique suit les mêmes principes que par voie photoélectrochimique, à l'exception que la réaction, par l'intermédiaire des deux demi réactions, se déroule dans un seul compartiment ou réacteur, avec le plus souvent le photocatalyseur en suspension dans l'eau. Parmi les principales limitations rencontrées lors de la photodissociation de l'eau, certaines (en gras ci-dessous) sont plus spécifiques au procédé purement photocatalytique.

Les principales limitations sont :

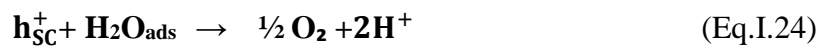
- La recombinaison rapide des porteurs de charges photogénérées .
- La réaction inverse : $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 57 \text{ Kcal}$ est thermodynamiquement favorable.
- Le problème de surtension à l'interface SC/eau
- Un certain nombre de semi-conducteurs n'absorbent qu'une faible partie du spectre solaire (environ 5 à 10%). Le TiO_2 absorbe 4% du spectre solaire principalement dans l'UV. Pour surmonter certaines de ces limitations, différentes approches peuvent être envisagées comme (i) l'ajout d'agent sacrificiel, (ii) le dépôt de nanoparticules métalliques ou (iii) l'utilisation de semi-conducteur à bande interdite plus faible[92,93].

✓ Le dépôt de NPs métallique

Qui peut jouer plusieurs rôles complémentaires et bénéfiques. Le dépôt de NPs métalliques peut induire des effets de transfert de charges spécifiques sous illumination résultant de la formation d'une interface métal/semi-conducteur. Si la « work fonction » (WF) du métal est en adéquation avec le niveau de Fermi du SC, les électrons photoexcités peuvent ainsi être transférés de la BC du SC vers le métal, alors que les trous photogénérés resteront sur la BV du SC conduisant à un équilibrage des niveaux de Fermi[94]. Dans ce cas, les particules métalliques peuvent servir de pièges à électrons. Le résultat sera une meilleure séparation des charges, limitant ainsi la recombinaison directe des charges et permettant de surmonter ou de limiter le problème de surtension à l'interface SC/eau.

Certaines NPs métalliques (Au, Pt, ...) peuvent également jouer le rôle de Co-catalyseur. Ainsi les électrons piégés vont participer à la réduction des protons conduisant à la formation d'hydrogène suivant le mécanisme :

✓ Adsorption de l'eau à la surface du semi-conducteur (SC), création d'une interface semi-conducteur/eau. Excitation lumineuse puis génération de paires électrons-trous (Eq.I.1). Les électrons migrent vers la particule métallique (M) (Eq.I.23) et les trous réagissent avec l'eau adsorbée (Eq.I.24).



✓ Les électrons piégés dans la particule métallique vont réagir avec les protons pour former l'hydrogène (Eq.I.25).



✓ L'ajout d'agent sacrificiel

Selon les agents sacrificiels utilisés, la conséquence est également de bloquer ou limiter l'une des deux demi-réactions, ce qui permet une étude spécifique et détaillée de la seconde demi-réaction (soit l'évolution d'H₂, soit l'évolution d'O₂). Parmi les agents sacrificiels les plus utilisés, on trouve le méthanol, l'éthanol et la tri éthanolamine comme agent réducteurs et le nitrure d'argent (AgNO₃) comme agent oxydant [95].

I.8 Conclusion

Ce chapitre présente le rôle de photocatalyse hétérogène dans la production d'hydrogène vert et dans la purification de l'eau. Nous examinerons également les caractéristiques du TiO₂, des nanotubes de carbone, et d'oxyde de graphène réduit (rGO) qui interviennent dans ce processus. Dans le chapitre II, nous aborderons la manière d'améliorer les propriétés photocatalytiques de ces matériaux en préparant un matériau composite.

Références bibliographique

- [1] K. Rajeshwar, R. McConnell, and S. Licht, "Solar Hydrogen Generation." Springer: New York, 2008., n.d.
- [2] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, "Nature, vol. 238, no. 5358, pp. 37-38, juillet 1972., n.d.
- [3] A. Valdés et al., "Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory,"phys. Chem. phys., vol. 14, no. 1, pp. 49-70,Dec. 2011., n.d.
- [4] Chen, M-L.; Zhang, F.-J.; Zhang, K.; Meng, Z.-D.; Oh, W.-C. Fabrication of M-CNT/TiO₂ (M=Cr, Mn and Fe) Composites and the Effect of Transition Metals on Their Photocatalytic Activities. J. Chem. Res. 2010, 34 (5), 283-287.<https://doi.org/10.3184/030823410X12744601512628>., (n.d.).
- [5] Ahmet Gültek, M. Galip İçduygu, Turgay Seçkin Materials Science and Engineering B107 2004, (166)., n.d.
- [6] Jiawen Xiong, Zhen Zheng, Hongmei Jiang, Sufang Ye, Xinling Wang Composites: Part A 38, 2007, (132)., n.d.
- [7] Grace Chigwada, Dongyan Wang, Charles A. Wilkie, Polymer Degradation and Stability, n.d.
- [8] padvoni S. et al ,Journal of Applied Physics 93 , 2003, (10058), (n.d.).
- [9] M.F. Zawrah, Ceramics International 33, 2007, (155)., n.d.
- [10] Herron N, Thorn DL. Advanced Materials 10, 1173–84 (1998), n.d.
- [11] A Illaik, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2008), n.d.
- [12] M Châtain - AM5000): Techniques de l'Ingénieur, (2001), in: n.d.
- [13] G CAMUS - N4803 : Techniques de l'Ingénieur, (2014), in: n.d.
- [14] P. Motamedi, R. Bagheri / Composites Part B 85, 207-215(2016), n.d.
- [15] L. García-Cruz et al. / Journal of Membrane Science 498, 395–407 (2016), (n.d.).
- [16] G. Mittal et al. / Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21, 11–25 (2015), (n.d.).
- [17] M. Mounika and K. Ravindra / Materials Today: Proceedings 2, 3610–3618 (2015), n.d.
- [18] F. Molaei et al. / Journal of Molecular Structure 1095, 8–14 (2015)., (n.d.).
- [19] A. M. Mazrouaa, Polypropylene nanocomposites. INTECH Open Access Publisher (2012)., in: n.d.
- [20] Ma, D.; Yi, H.; Lai, C.; Liu, X.; Huo, X.; An, Z.; Li, L.; Fi, Y.; Li, B.; Zhang, M.; Qin, L.; Liu, S.; Yang, L. Critical Review of Advanced Oxidation Processes in Organic Wastewater Treatment. Chemosphere 2021, 275, 130104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>., (n.d.).
- [21] Hunge, Y. M. Basics and Advanced Developments in Photocatalysis – a Review (Mini Review). Int. J. Hydrol. 2018, 2 (4). <https://doi.org/10.15406/ijh.2018.02.00122>., (n.d.).
- [22] Loddo, V.; Bellardita, M.; Camera-Roda, G.; Parrino, F.; Palmisano, L. Heterogeneous Photocatalysis. In Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes; Elsevier, 2018; pp 1–43.<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00001-3>., (n.d.).
- [23] Garcia-Segura, S.; Ocon, J. D.; Chong, M. N. Electrochemical Oxidation Remediation of Real Wastewater Effluents — A Review. Process Saf. Environ. Prot. 2018, 113, 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>., (n.d.).
- [24] Joseph, C. G.; Li Puma, G.; Bono, A.; Krishnaiah, D. Sonophotocatalysis in Advanced Oxidation Process: A Short Review. Ultrason. Sonochem. 2009, 16 (5), 583–589., (n.d.).
- [25] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis today, 53(1), 115-

- 129.55) Al-Nuaim, M. A.; Alwasiti, A. A.; Shnain, Z. Y. The Photocatalytic Process in the Treatment of Polluted Water. *Chem. Pap.* 2023, 77 (2), 677–701. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02468-7>, (n.d.).
- [26] Al-Nauim, M.A ; Alwasiti, A. A ; Shnain, Z. Y . The Photocatalytic Process in the Treatment of Polluted water.*Chem. Pap.* 2023, 77 (2), 677-701. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02468-7>, (n.d.).
- [27] Tao, Y.; Wu, C.-Y.; Mazyck, D. W. Removal of Methanol from Pulp and Paper Mills Using Combined Activated Carbon Adsorption and Photocatalytic Regeneration. *Chemosphere* 2006, 65 (1), 35–42.<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.019>, (n.d.).
- [28] Brienza, M.; Katsoyiannis, I. Sulfate Radical Technologies as Tertiary Treatment for the Removal of Emerging Contaminants from Wastewater. *Sustainability* 2017, 9 (9), 1604. <https://doi.org/10.3390/su9091604>, (n.d.).
- [29] Herrmann, J. M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in catalysis*, 34(1-4), 49-65., n.d.
- [30] Djellabi, R. (2015). Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels. Doctorat-LMD en Chimie, Université Badji Mokhtar–Annaba, n.d.
- [31] Helali, S. (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) (Doctoral dissertation), (n.d.).
- [32] Ollis, D. F., Pelizzetti, E., & Serpone, N. (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 25(9), 1522-1529., n.d.
- [33] Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2008, 9(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>, (n.d.).
- [34] Ollis, D. F., & Al-Ekabi, H. (1993). Photocatalytic purification and treatment of water and air: proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8-13 November, 1992. Elsevier Science Ltd., n.d.
- [35] Parra Cardona, S. P. Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a Contribution to the Detoxification of Water; EPFL, 2001., in: n.d.
- [36] Z. Liu, Y.G. Andreev, A. Robert Armstrong, S. Brutti, Y. Ren, P.G. Bruce, Nanostructured TiO₂ (B): the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 23 (2013)235-244., n.d.
- [37] Carp, O. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 2004, 32(1–2), 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>, (n.d.).
- [38] Haider, A. J.; Jameel, Z. N.; Al-Hussaini, I. H. M. Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia* 2019, 157, 17–29. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>, (n.d.).
- [39] Yasmina, M.; Mourad, K.; Mohammed, S. H.; Khaoula, C. Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂. *Energy Procedia* 2014, 50, 559–566.<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.068>, (n.d.).
- [40] H.-J. Jeon, S.-C. Yi, et S.-G. Oh, (Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by Sol-gel method), *Biomaterials*, vol. 24, n 27 , P . 4921-4928, 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00415-0., (n.d.).

- [41] I. A. Neacsu, A. I. Nicoara, O. R. Vasile, et B. S. Vasile, (chapter 9-Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering), in *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering*, A.M. Grumezescu, Ed. William Andrew Publishing, 2016, P. 271-295. doi: 10.1016/B978-0-323-42862-0.00009-2, (n.d.).
- [42] M. Guglielmi et G. Carturan, (Precursors for sol-gel preparations), *J. Non-Cryst. Solids*, vol.100, n 1, P. 16-30, 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90004-X., (n.d.).
- [43] B. G. Rao, D. Mukherjee, et B. M. Reddy, « Chapter 1 - Novel approaches for preparation of nanoparticles », in *Nanostructures for Novel Therapy*, D. Fikai et A. M. Grumezescu, Éd. Elsevier, 2017, p. 1-36. doi: 10.1016/B978-0-323-46142-9.00001-3., (n.d.).
- [44] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, et C. J. O'Connor, « Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles », *Chem. Rev.*, vol. 104, no 9, p. 3893-3946, 2004, doi: 10.1021/cr030027b., (n.d.).
- [45] M. Wu et al., « Sol-Hydrothermal Synthesis and Hydrothermally Structural Evolution of Nanocrystal Titanium Dioxide », *Chem. Mater.*, vol. 14, no 5, p. 1974-1980, 2002, doi: 10.1021/cm0102739, (n.d.).
- [46] S. Feng et L. Guanhua, « Chapter 4 - Hydrothermal and Solvothermal Syntheses », in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, R. Xu, W. Pang, et Q. Huo, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2011, p.63-95. doi: 10.1016/B978-0-444-53599-3.10004-6., (n.d.).
- [47] V. M. Ramakrishnan, M. Natarajan, A. Santhanam, V. Asokan, et D. Velauthapillai, « Size controlled synthesis of TiO₂ nanoparticles by modified solvothermal method towards effective photo catalytic and photovoltaic applications », *Mater. Res. Bull.*, vol. 97, p. 351-360, 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2017.09.017., (n.d.).
- [48] M. C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J. A. Navío, et G. Colón, « Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO₂ nanoparticles », *Catal. Today*, vol. 129, no 1, p. 50-58, 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.06.053., (n.d.).
- [49] M. Zulfiqar, S. Chowdhury, et A. A. Omar, « Hydrothermal synthesis of multiwalled TiO₂nanotubes and its photocatalytic activities for Orange II removal », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 53, no 9, p. 1412-1422, 2018, doi:10.1080/01496395.2018.1444050., (n.d.).
- [50] V. Madurai Ramakrishnan, M. N., B. P., S. Pitchaiya, D. Velauthapillai, et A. Pugazhendhi, « Transformation of TiO₂ nanoparticles to nanotubes by simple solvothermal route and its performance as dye-sensitized solar cell (DSSC) photoanode », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, no 31, p. 15441-15452, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.021., (n.d.).
- [51] Q. Xiang, K. Lv, et J. Yu, « Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanosheets with dominant (001) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 96, no 3, p. 557-564, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.03.020., (n.d.).
- [52] S. Mv et al., « Study of TiO₂ anatase nano and microstructures with dominant {001} facets for NO oxidation », *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 19, no 9, 2012, doi: 10.1007/s11356-012-0747-x., (n.d.).
- [53] J. Yu, Y. Su, B. Cheng, et M. Zhou, « Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 258, no 1, p. 104-112, 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2006.05.036., (n.d.).
- [54] I. Paramasivam, J. M. Macak, T. Selvam, et P. Schmuki, « Electrochemical synthesis of selforganized TiO₂ nanotubular structures using an ionic liquid (BMIM-BF₄) », *Electrochimica Acta*, vol. 54, no 2, p. 643-648, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.07.031., (n.d.).

- [55] D. Kowalski et al., « Electrochemical synthesis of 1D core-shell Si/TiO₂ nanotubes for lithium ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 361, p. 243-248, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.003., (n.d.).
- [56] G. L. Li et G. H. Wang, « Synthesis of nanometer-sized TiO₂ particles by a microemulsion method », *Nanostructured Mater.*, vol. 11, no 5, p. 663-668, 1999, doi: 10.1016/S0965-9773(99)00354-2., (n.d.).
- [57] V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone, et D. O. Shah, « Synthesis, Characterization, and Properties of Microemulsion-Mediated Nanophase TiO₂ Particles », *Langmuir*, vol. 11, no 9, p. 3307-3311, 1995, doi: 10.1021/la00009a007., (n.d.).
- [58] Y. Chimupala et al., « Synthesis and characterization of mixed phase anatase TiO₂ and sodiumdoped TiO₂(B) thin films by low pressure chemical vapour deposition (LPCVD) », *RSC Adv.*, vol. 4, no 89, p. 48507-48515, 2014, doi: 10.1039/C4RA07570F., (n.d.).
- [59] C. Giolli et al., (Characterization of TiO₂ coatings prepared by a modified electric arc-physical vapour deposition system), *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n 1, p. 13-22, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.04.043., n.d.
- [60] J. Rodriguez, M. Gomez, J. Ederth, G.A. Niklasson, et C.G. Granqvist, "Thickness dependence of the optical properties of sputter deposited Ti oxide films", *Thin Solid Films*, vol. 365, n 1, p. 119-125, 2000, doi:10.1016/S0040-6090(99)01109-8., (n.d.).
- [61] C. K. Ong et S. J. Wang, "In situ RHEED monitor of the growth of epitaxial anatase TiO₂ thin films", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 185, n 1, p. 47-51, 2001, doi:10.1016/S0169-4332(01)00589-X., (n.d.).
- [62] R. Fromknecht, I. Khubeis, S. Massing, et O. Meyer, "Ion implantation in TiO₂: damage production and recovery, lattice site location and electrical conductivity", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 147, n 1, p. 191-201, 1999, doi: 10.1016/S0168-583X(98)00551-5., (n.d.).
- [63] Mogal, S. I.; Mishra, M.; Gandhi, V. G.; Tayade, R. J. Metal Doped Titanium Dioxide: Synthesis and Effect of Metal Ions on Physico-Chemical and Photocatalytic Properties. *Mater. Sci. Forum* 2012, 734, 364–378. [https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.734.364.](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.734.364), (n.d.).
- [64] Tab, A.; Dahmane, M.; Belabed, C.; Bellal, B.; Richard, C.; Trari, M. High Efficiency Photocatalytic Degradation of Ambroxol over Mn Doped TiO₂: Experimental Designs, Identification of Transformation Products, Mineralization and Mechanism. *Sci. Total Environ.* 2021, 780, 146451. [https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146451.](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146451), (n.d.).
- [65] Akhter, P.; Arshad, A.; Saleem, A.; Hussain, M. Recent Development in Non-Metal-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts for Different Dyes Degradation and the Study of Their Strategic Factors: A Review. *Catalysts* 2022, 12(11), 1331. [https://doi.org/10.3390/catal12111331.](https://doi.org/10.3390/catal12111331), (n.d.).
- [66] The Structure of Graphite . *Proc. R. Soc. Lond. A* 1924, 106 (740), 749-773. [https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0101.](https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0101), (n.d.).
- [67] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 2004, 306 (5696), 666–669. [https://doi.org/10.1126/science.1102896.](https://doi.org/10.1126/science.1102896), (n.d.).
- [68] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. In *Nanoscience and Technology*; Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009; pp 11–19. [https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002.](https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002), (n.d.).
- [69] Bourourou, M. Conception des bioélectrodes enzymatiques à base de nanomatériaux dans des piles à combustible et des capteurs. 162., in: n.d.

- [70] Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, Ruoff RS (2010) Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv Mater* 22:3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>, (n.d.).
- [71] Adetayo A, Runsewe D (2019) Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. *OJCM* 09:207–229. <https://doi.org/10.4236/ojcm.2019.92012>, (n.d.).
- [72] Toda K, Furue R, Hayami S (2015) Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Analytica Chimica Acta* 878:43–53. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.002>, (n.d.).
- [73] Bacon M, Bradley SJ, Nann T (2014) Graphene Quantum Dots. *Part Syst Charact* 31:415–428. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201300252>, (n.d.).
- [74] Yu W, Sisi L, Haiyan Y, Jie L (2020) Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. *RSC Adv* 10:15328–15345. <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>, (n.d.).
- [75] Lavin-Lopez MP, Valverde JL, Sanchez-Silva L, Romero A (2016) Solvent-Based Exfoliation via Sonication of Graphitic Materials for Graphene Manufacture. *Ind Eng Chem Res* 55:845–855. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03502>, (n.d.).
- [76] Rathinavel, S.; Priyadharshini, K.; Panda, D. A Review on Carbon Nanotube: An Overview of Synthesis, Properties, Functionalization, Characterization, and the Application. *Mater. Sci. Eng. B* 2021, 268, 115095. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>, (n.d.).
- [77] Aqel, A.; El-Nour, K. M. M. A.; Ammar, R. A. A.; Al-Warthan, A. Carbon Nanotubes, Science and Technology Part (I) Structure, Synthesis and Characterisation. *Arab. J. Chem.* 2012, 5 (1), 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>, (n.d.).
- [78] Kaur, R. Carbon Nanotubes: A Review Article. *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* 2018, 6(4), 5075–5079. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2018.4827>, (n.d.).
- [79] N, M.; V.P, S. K.; S, S. M.; G, R.; K, V. S.; T.K, S. Carbon Nanotubes and Their Properties The Review. *Mater. Today Proc.* 2021, 47, 4682–4685. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.543>, (n.d.).
- [80] Balkus, K. J. Metal Oxide Nanotube, Nanorod, and Quantum Dot Photocatalysis. In *New and Future Developments in Catalysis*; Elsevier, 2013; pp 213–244. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53874-1.00009-3>, (n.d.).
- [81] Fu, Z.; Xi, S. The Effects of Heavy Metals on Human Metabolism. *Toxicology Mechanisms and Methods* 2020, 30(3), 167–176. <https://doi.org/10.1080/15376516.201.1701594>, (n.d.).
- [82] Jung, A.-V.; Le Cann, P.; Roig, B.; Thomas, O.; Baurès, E.; Thomas, M.-F. Microbial Contamination Detection in Water Resources: Interest of Current Optical Methods, Trends and Needs in the Context of Climate Change. *Int. J. Environ. Res. Public. Health* 2014, 11(4), 4292–4310. <https://doi.org/10.3390/ijerph110404292>, (n.d.).
- [83] Zhang, S.; Wang, J.; Zhang, Y.; Ma, J.; Huang, L.; Yu, S.; Chen, L.; Song, G.; Qiu, M.; Wang, X. Applications of Water-Stable Metal-Organic Frameworks in the Removal of Water Pollutants: A Review. *Environ. Pollut.* 2021, 291, 118076. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118076>, (n.d.).
- [84] Dutta, S.; Gupta, B.; Srivastava, S. K.; Gupta, A. K. Recent Advances on the Removal of Dyes from Wastewater Using Various Adsorbents: A Critical Review. *Mater. Adv.* 2021, 2(14), 4497–4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>, (n.d.).
- [85] Bafana, A.; Devi, S. S.; Chakrabarti, T. Azo Dyes: Past, Present and the Future. *Environ. Rev.* 2011, 19 (NA), 350–371. <https://doi.org/10.1139/a11-018>, (n.d.).
- [86] Benkhaya, B.; El Harfi, S.; El Harfi, A. Classifications, Properties and Applications of Textile Dyes: A Review. *Appl. J. Environ. Eng. Sci.* 2017, Vol 3, Appl.00000J. *Envir.*

- Eng. Sci. 3 N°3(2017) 311-320 Pages. <https://doi.org/10.48422/IMIST.PRSM/AJEES-V3I3.9681>, (n.d.).
- [87] Dembitsky, V. M.; Glorizova, T. A.; Poroikov, V. V. Pharmacological and Predicted Activities of Natural Azo Compounds. *Nat. Prod. Bioprospecting* 2017, 7 (1), 151–169. <https://doi.org/10.1007/s13659-016-0117-3>, (n.d.).
- [88] Gürses, A.; Açıkıldız, M.; Güneş, K.; Gürses, M. S. *Dyes and Pigments*; SpringerBriefs in Molecular Science; Springer International Publishing: Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7>, (n.d.).
- [89] Masaru Matsuoka. *Infrared Absorbing Dyes*; Japan, 2013, (n.d.).
- [90] Gregory, P. *Modern Reprographics*. *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* 1994, 24 (1), 1–16. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1994.tb03763.x>, (n.d.).
- [91] *Ecotoxicol. environ. Saf.* 2022, 231, 113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>. Al-Tohamy, R.; Ali, S.; S.; Li, F.; Okasha, K. M.; Mahmoud, Y. A.-G.; Elsamahy, T.; Jiao, H.; Fu, Y.; Sun, J. A Critical Review on the Treatment of Dye-Containing Wastewater: Ecotoxicological and Health Concerns of Textile Dyes and Possible Remediation Approaches for Environmental Safety., (n.d.).
- [92] Katheresan, V.; Kansedo, J.; Lau, S. Y. Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 6 (4), 4676–4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>, (n.d.).
- [93] Kathing, C.; Saini, G. A Review of Various Treatment Methods for the Removal of Dyes from Textile Effluent. *Recent Prog. Mater.* 2022, 04(04), 1–15. <https://doi.org/10.21926/rpm.2204028>, (n.d.).
- [94] Salah, Z. (2012). *Conception d'un photo réacteur à double enveloppe application à l'élimination d'un polluant par adsorption et photocatalyse* (Doctoral dissertation), n.d.
- [95] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, and P. Jiang; "Photocatalytic Water Splitting for O₂ production under visible-light irradiation on BiVO₄ nanoparticles in different sacrificial reagent solutions," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 350, no. 1, pp. 111-117, Nov. 2008., n.d.

Chapitre II :

Partie expérimental

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodes de préparation de l'oxyde de graphène réduit (rGO), le TiO_2 et les composites MTiO_2 et $\text{MTiO}_2/\text{NTC-rGO}$, ainsi que leur caractérisation réalisée à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrophotométrie UV-vis. Ces échantillons seront utilisés dans la production d'hydrogène par procédé photocatalytique à partir de l'eau et de l'énergie solaire, ainsi qu'à la dégradation photocatalytique d'un polluant organique.

II.2 Matériels et produits utilisés

II.2.1 Produits chimiques utilisés

Dans cette expérience on a besoin de ces produits indiqués dans le tableau (II.1).

Tableau II.1 : Les produits chimiques utilisés

Produits	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté
Nanotubes de carbone à multi parois.	NTC	/	>90%
Tétra iso-protoxyde de titane.	$\text{TiO}_4\text{C}_{12}\text{H}_{28}$	284.26	98%
Acétate de manganèse tétra hydraté.	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	245.09	/
Ethanol.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	>99.8%
Ammoniaque	NH_4OH	35	/
Bleu de méthylène.	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	319.85	/

III.2.2 Matériels utilisés

La synthèse du nano-composite $\text{MTiO}_2/\text{NTC-rGO}$ et le suivi de la cinétique de décoloration du colorant Bleu de Méthylène nécessitent les matériels suivants :

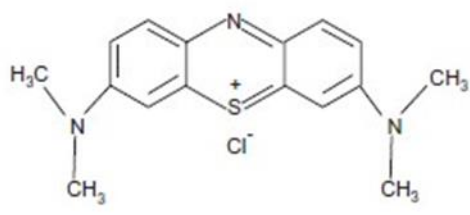
Tableaux II.2 : Les matériels utilisés

Matériels	Type
Spectrophotomètre (UV-Visible)	Agilent Cary 60 UV-Vis
Etuve	Photo catalytiques UF30 Mamert
Agitateur à pince	RS lab.
Agitateur magnétique	IKRAMAG RCT basic
Balance analytique	SCALTEC (SBA/SBC)
Centrifugeuse	SIGMA 1-16
PH-mètre de paillasse	Ino lab. PH 7110
Chambre UV (365)	/
DRX	PANalytical EMPYREAN

II.3 Les propriétés de Bleu de méthylène

Le colorant utilisé en tant que polluant organique dans cette étude est le bleu de méthylène. Les caractéristiques de ce colorant, telles que ses propriétés physico-chimiques et sa structure, sont présentées dans le tableau (II.3).

Tableau II.3 : Les propriétés physico-chimiques de Bleu de Méthylène

Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Indice de couleur	52015
Masse molaire	319.85 g/mol
Solubilité d'eau	42.6 g/l à 25°C
pKa	3.8
Point de fusion	105°C
λ max	665 nm
Structure	

II.4 Synthèse du rGO par la méthode d'exfoliation électrochimique

L'exfoliation électrochimique du graphite est une méthode écologique et à faible coût qui offre la possibilité de synthétiser les matériaux GO en quelques heures.

L'oxyde de graphène réduit (rGO), est synthétiser par cette méthode électrochimique comme illustré dans la figure (II.1). Des tiges de graphite ont été immergées dans de l'eau ultrapure. La solution a ensuite été chauffée à une température modérée (50-60 °C) et maintenue sous une faible tension continue (70 V) pendant plusieurs jours. L'application de cette tension a provoqué l'exfoliation, entraînant la formation de l'oxyde de graphène réduit en suspension

dans la solution aqueuse. Le rGO a été récupéré en évaporant l'eau à température modérée pendant plusieurs heures (figure II.1).

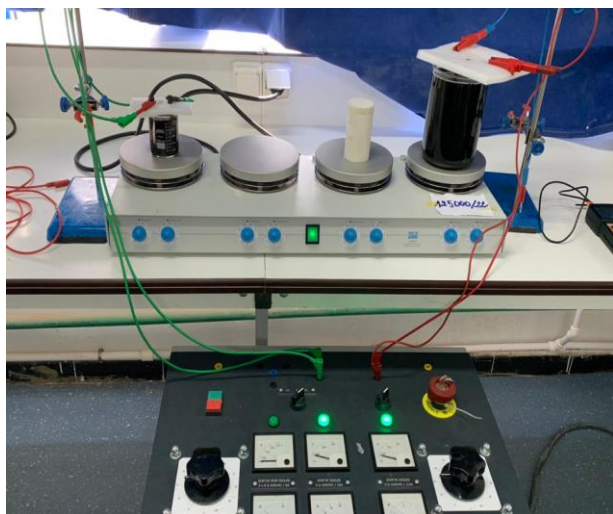


Figure II.1 : Synthèse par la méthode électrochimique de rGO.

II.5 Préparation du composite MTiO_2 -rGO-NTC

Les nano-composites $\text{MnO-TiO}_2/\text{rGO-NTC}$ ont été synthétisés par un processus sol-gel :

Une quantité appropriée (2%) d'acétate de manganèse a été dissous dans une solution contenant 60 ml d'éthanol et 6 ml d'isopropoxyde de titane. Ce mélange est agité pendant 1 heure. Parallèlement, Une quantité des nanotubes de carbone (NTC) et d'oxyde de graphène réduit (rGO) a été dispersée dans 10 ml d'eau distillé par ultrasons pendant 1 heure. Ensuite, les deux solutions ont été mélangées et l'agent de précipitation, NH_4OH a été progressivement ajouté goutte à goutte sous agitation jusqu'à ce que le pH atteigne 9. La solution a été continuellement agitée à température ambiante pendant 3 heures, suivie d'un vieillissement à la même température pendant 12 heures. Le précipité obtenu a été filtré sur Büchner et lavés plusieurs fois à l'eau distillée (pour éliminer les résidus et les impuretés) jusqu'à ce que le pH atteigne la neutralité.

Le matériau récupéré a ensuite été séché dans un four à 100°C . Enfin, le matériau séché a subi une calcination pendant 6 heures à différentes températures (figure II.2).

La synthèse de TiO_2 et MTiO_2 est réalisée de la même manière en l'absence de NTC et rGO.

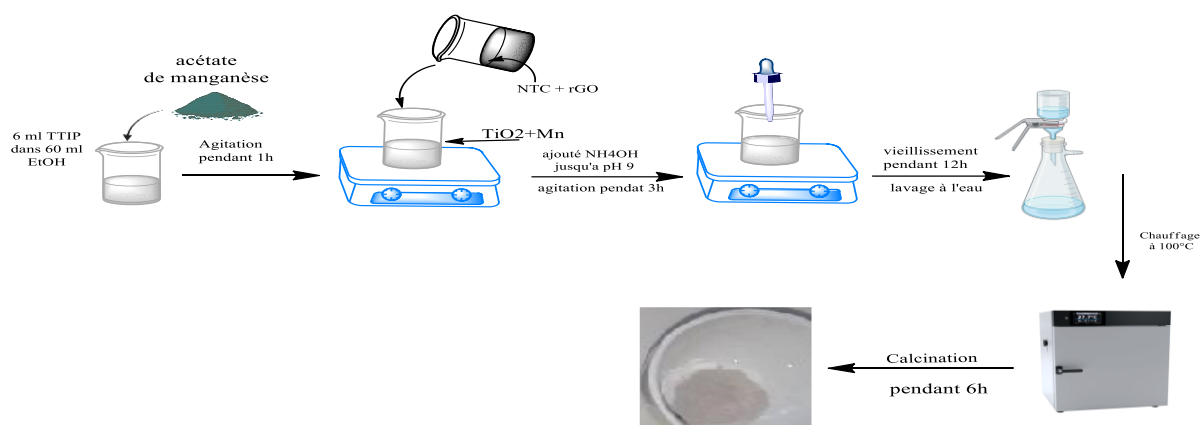


Figure II.2 : Méthode de préparation du composite $\text{MTiO}_2/\text{NTC-rGO}$

II.6 Les techniques de caractérisation

II.6.1 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique très courante qui permet d'analyser et d'identifier les structures moléculaires et cristallines, telles que les composés inorganiques, les minéraux, les nanomatériaux, les argiles, etc. Cette technique repose sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin. La DRX est largement utilisée en chimie, en biochimie, en physique et dans d'autres domaines scientifiques[96].



Figure II.3 : Dispositif de diffraction des rayons X.

II.6.1.1 Principe

La technique de diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la structure cristalline des échantillons. Pour cela, un tube à rayons cathodiques génère des rayons X polychromatiques qui sont filtrés à travers un monochromateur pour produire un rayonnement monochromatique.

Ce rayonnement frappe les plans atomiques (h k l) du solide, créant des faisceaux diffractés, transmis, réfractés, diffusés et absorbés (figure II.4) selon la loi de Bragg. Cette loi est donnée par la relation suivante :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Où : n : est un nombre entier appelé ordre de diffraction.

λ : est la longueur d'onde des rayons X

d : est la distance entre les plans cristallins (h k l)

θ : est l'angle de diffraction.

Les rayons X diffractés sont ensuite détectés, traités et comptés. Pour balayer l'échantillon, on doit atteindre un réseau en raison de l'orientation aléatoire du matériau en poudre. En comparant les distances entre les plans cristallins (h k l) d avec des modèles de référence qui sont disponibles dans une base de données, on peut identifier le composé car chaque composé a un ensemble de distances d unique[96].

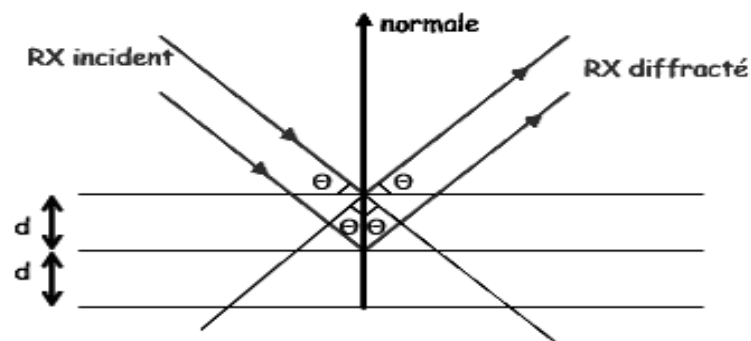


Figure II.4 : Schéma de diffraction des rayons X.

II.6.2 La spectroscopie Ultraviolet (UV-vis)

La spectroscopie UV-Visible renseigne sur les propriétés d'absorption lumineuse des matériaux. Cette technique repose sur l'analyse de l'intensité d'un rayonnement monochromatique après qu'il soit réfléchi (spectroscopie en mode réflexion), ou qu'il ait traversé (spectroscopie en mode transmission) l'échantillon, par rapport à l'intensité du rayonnement incident (figure II.5). L'absorbance A d'un échantillon se définit en fonction de la transmittance T qui correspond au rapport de l'intensité du faisceau transmis I sur l'intensité du faisceau incident I_0 .

$$A = -\log(T) = -\log(I/I_0)$$

Le domaine d'analyse s'étend de l'UV (200 à 400 nm) au proche infrarouge (800 nm). Les longueurs d'onde sont balayées, lorsque l'énergie d'un photon est suffisante pour effectuer une transition énergétique, le système l'absorbe, ce qui donne lieu à une raie d'absorption. La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse particulièrement adaptée à l'analyse des semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs absorbent les rayonnements dans la gamme UV-Visible, ce qui donne lieu à des raies d'absorption caractéristiques qui permettent de déterminer l'énergie du gap (E_g). L'analyse sur poudre nécessite l'utilisation d'une sphère d'intégration et l'acquisition des spectres s'effectue en mode réflexion (réflectance diffuse). Pour déterminer le coefficient d'absorption, il convient de déterminer la fonction de Kubelka-Munk ($F(R)$) qui est équivalent à l'absorbance (A). La fonction de Kubelka-Munk s'obtient via la réflectance R suivant l'équation [97,98] .

$$F(R) = (1-R)^2/2R$$

L'absorbance des échantillons et le gap (E_g) du semi-conducteur sont liés par l'équation de Tauc :

$$(F(R)h\nu)^s = (h\nu - E_g) * k$$

$$(\alpha h\nu)^s = (h\nu - E_g) * k$$

Où

$F(R)$: fonction de Kubelka-Munk $h\nu$: énergie (eV)

E_g : Band gap (eV)

s : vaut $\frac{1}{2}$ dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect et 2 dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct

k : constante.

Les courbes de Tauc s'obtiennent en traçant $(F(R)h\nu)^s$ en fonction de l'énergie $h\nu$ (eV) du rayon incident. En effectuant une régression linéaire au niveau du point d'inflexion des courbes, on peut déterminer le gap du semi-conducteur à l'intersection de l'axe des abscisses.

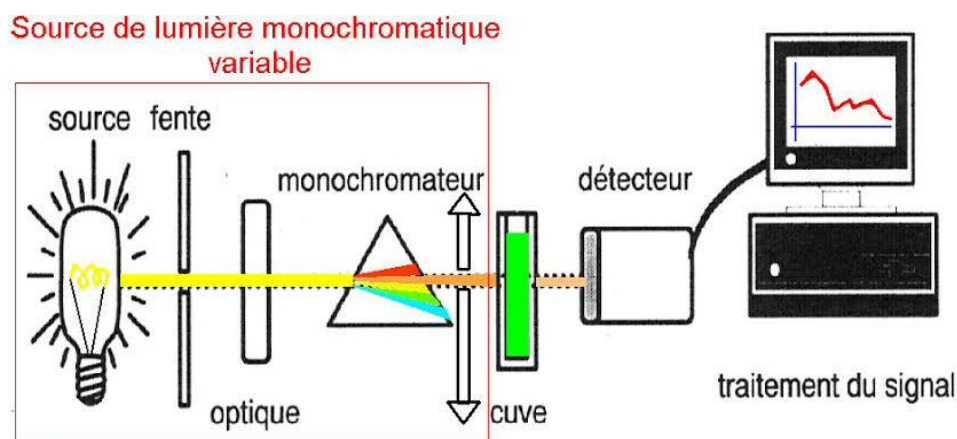


Figure II.5 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV.

II.6.3 Spectroscopie de réflexion diffuse ultraviolet-visible

La spectroscopie de réflectance diffuse ultraviolette-visible (UV-vis DRS) est une technique utilisée pour analyser les propriétés de réflectance des échantillons solides ou en poudre dans les régions UV et visibles du spectre électromagnétique. Contrairement à la spectroscopie UV-Vis traditionnelle, qui mesure la lumière transmise, les DR se concentrent sur la lumière diffusée et réfléchie à partir de la surface d'un échantillon, fournissant des informations sur ses caractéristiques d'absorption. Cette méthode utilise la théorie de Kubelik-Munk pour corrélérer les spectres de réflectance avec les coefficients d'absorption et de diffusion. UV-vis DRS trouve des applications dans divers domaines tels que la science des matériaux, la catalyse et la surveillance environnementale, offrant des informations précieuses sur la structure électronique, les propriétés optiques et les caractéristiques de surface des matériaux.

II.7 Dégradation du Bleu de méthylène

L'activité photocatalytique a été évaluée en mesurant la dégradation du bleu de méthylène dans une solution aqueuse de 200 ml contenant 0,4 g de photocatalyseur et une concentration en BM égale 8ppm et à un pH libre. Pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption, la suspension a été agitée dans l'obscurité pendant 30 minutes. Ensuite, les expériences ont été soumises sous irradiation UV-Visible pendant 180 minutes. A différents intervalles de temps, 4 ml de suspension ont été prélevés et centrifugés à 10000 tr/min pendant 20 minutes pour séparer les particules de composite. Les échantillons obtenus ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis carry 60 en balayant de 200 à 800 nm pour mesurer l'absorbance à la longueur d'onde caractéristique (665 nm) de chaque solution de BM.

II.8 Production d'hydrogène

Pour réaliser la dissociation photo catalytique de l'eau, 160 ml d'eau ultrapure et 40 ml d'éthanol (utilisé comme donneur d'électrons/agent sacrificiel) ont été mélangés avec 50 mg de nano composites photo catalytique. Le mélange a été agité en continu sous un simulateur de lumière solaire pendant 6 heures. Le changement dans le tube (eau-NaCl) a ensuite été mesuré figure (II.6.B) pour déterminer la quantité de H₂ produite, en utilisant l'équation de dissociation de l'eau suivante :



Le schéma de la dissociation phot catalytique de l'eau en présence d'agents sacrificiels est présenté dans la (figure II.6.A)

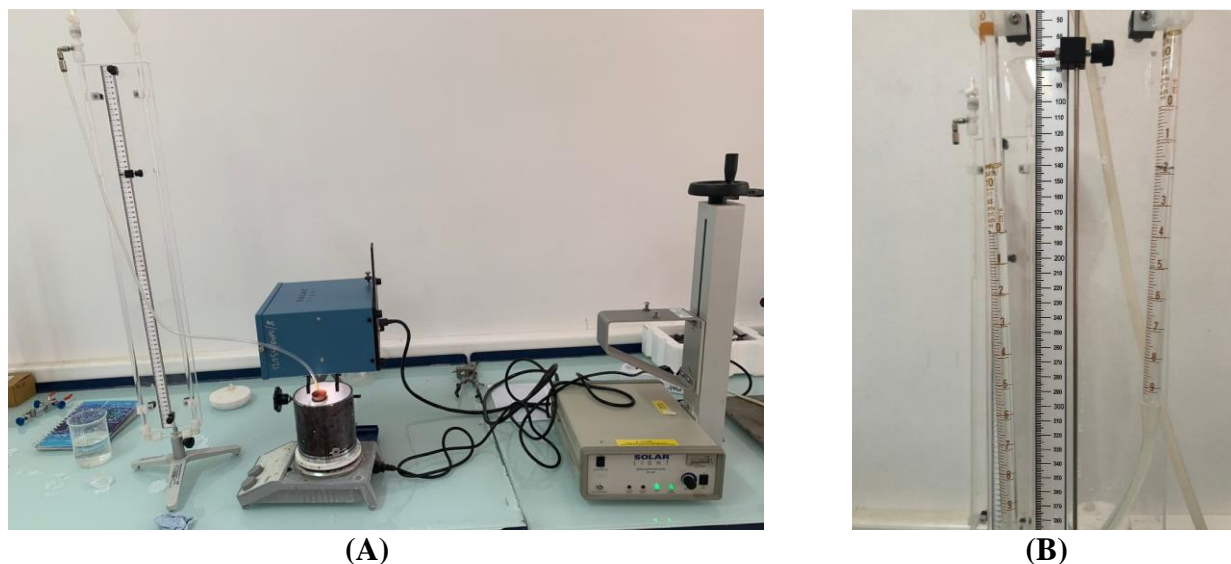


Figure II.6 : Montage de production d'hydrogène : Système de dissociation de l'eau (A) et solution saturée en NaCl (B).

II.9 Conclusion

Ce chapitre décrit les différents protocoles pour la synthèse des matériaux utilisés dans ce travail, ainsi que les techniques des caractérisations. Les résultats de ces études sont présentés dans le chapitre suivant, qui traite également leur application pratique pour la dégradation du bleu de méthylène et la production d'hydrogène vert.

Références bibliographiques

- [96] Bunaciu, A. A.; Udriștioiu, E. G.; Aboul-Enein, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2015, 45 (4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>, (n.d.).
- [97] A. Murphy, “Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 14, pp. 1326–1337, Sep. 2007., n.d.
- [98] A. B. Murphy, “Modified Kubelka–Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 16, pp. 3571–3581, Aug. 2006., n.d.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à partir de diverses Techniques de caractérisation appliquées à nos échantillons. Il s'agit notamment de la diffraction des rayons X (XRD), et la spectroscopie de réflectance diffus ultraviolet-visible (UV-Vis DRS), ainsi que l'analyse des cristallites et des grains. De plus, nous explorons les applications pratiques de nos échantillons dans la dégradation du bleu de méthylène et la production d'hydrogène.

III.2 La Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des matériaux rGO, TiO₂, MTiO₂, MTiO₂/NTC-rGO synthétisés à différentes températures de calcinations.

III.2.1 Diffraction des rayons X du rGO

La figure III.1 représente le diffractogramme du rGO. L'analyse du spectre montre l'apparition de deux pics aux positions $2\theta = 24.70^\circ$ et 42.62° correspondants aux plans de diffraction (002) et (001) respectivement. Ces pics confirment la réussite de la formation du rGO à partir du graphite (figure III.1)[99].

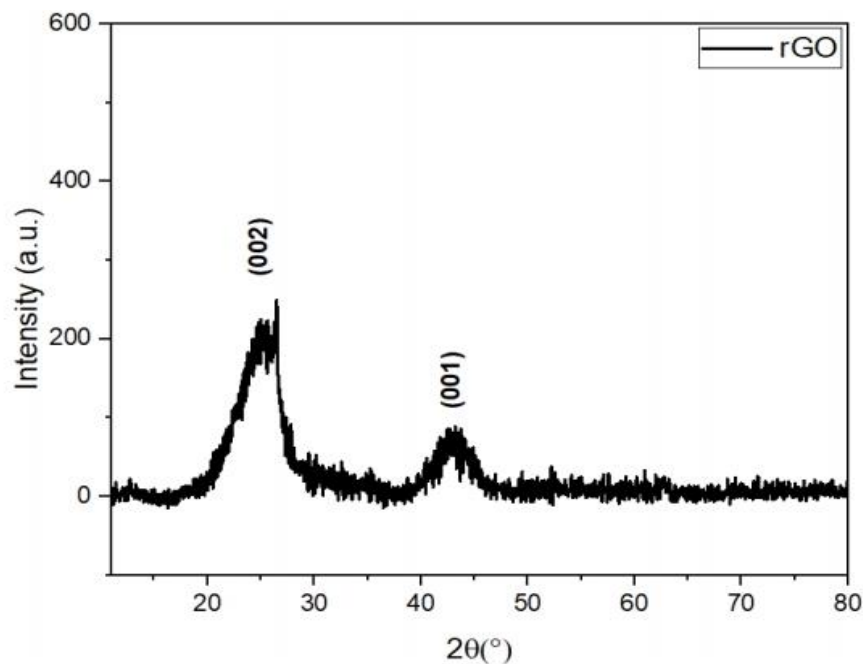


Figure III. 1 : Diffraction des rayons X du rGO.

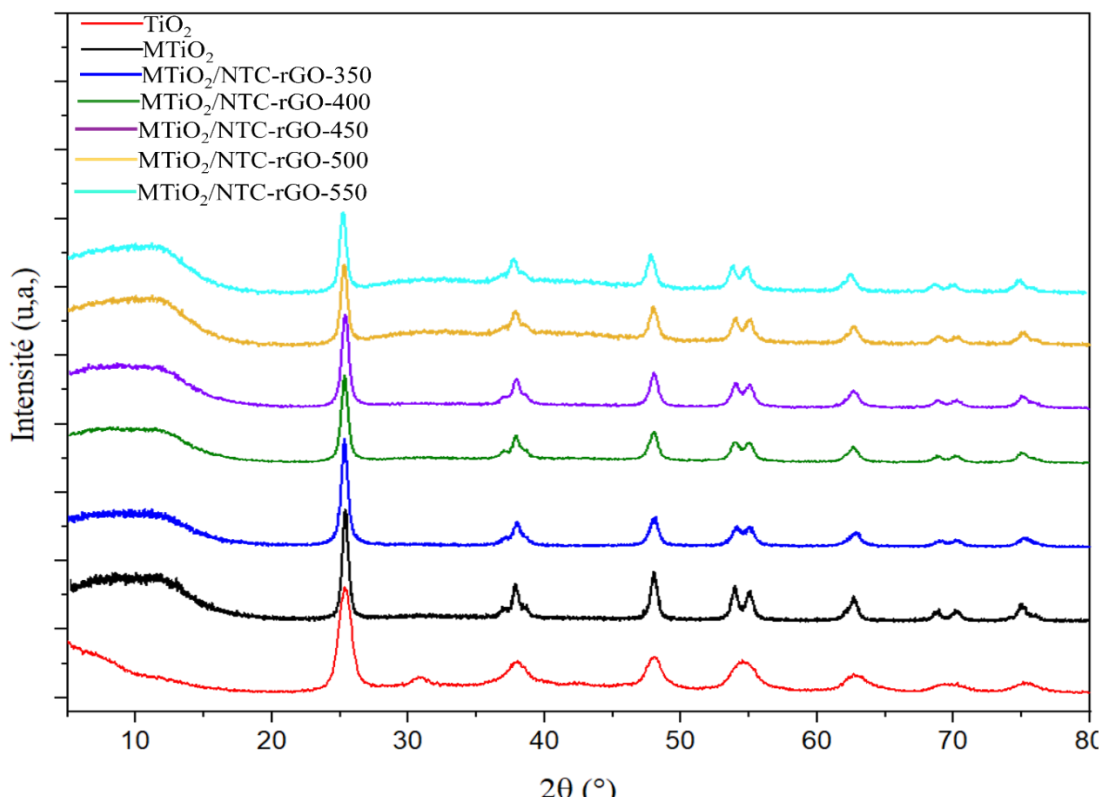
III.2.2 Diffraction des rayons X du TiO₂ et TiO₂ modifié

Figure III.2 : Diffraction des rayons X du TiO₂ et TiO₂ modifié.

La figure III.2 représente les spectres des rayons X de TiO₂, MTiO₂ et MTiO₂/NTC-rGO à différentes températures de calcinations.

Le spectre des rayons X du TiO₂ présente des pics aux positions $2\theta = 25,24^\circ, 37,86^\circ, 48,04^\circ, 54,02^\circ, 55,07^\circ, 62,66^\circ, 68,83^\circ, 70,33^\circ$ et $75,05^\circ$, correspondant aux plans (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) et (215) respectivement (JCPDS N° 21-1272). Ces pics sont cohérents dans tous les échantillons (à différentes températures de calcination), ce qui indique que la structure anatase du TiO₂ est conservée malgré les variations de température. Cela peut être dû à l'incorporation du rGO et des NTC, qui pourrait retarder la transformation de la phase anatase du TiO₂ en rutile, même à des températures allant jusqu'à 550°C [100]. Pour les matériaux MTiO₂ et MTiO₂/NTC-rGO, les spectres des rayons X montrent des petits pics à $2\theta = 36,93^\circ$ et $38,57^\circ$, correspondant aux plans (210) et (111), respectivement, qui peuvent être attribués à l'oxyde de manganèse MnO₂.

III.2.3 Taille des cristallites

Les données des spectres de diffractions des rayons X nous ont permis d'estimer approximativement la taille moyenne des nanoparticules du TiO₂ et TiO₂ modifiées en utilisant la formule de Debye Scherrer [101].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où :

D : Diamètre des cristallites.

λ : Longueur d'onde.

β : Largeur à mi-hauteur d'une raie de diffraction.

θ : Abscisse angulaire du maximum de la raie.

Tableau III.1: Indique les tailles de cristallite des nanoparticules du TiO₂ et TiO₂ modifiées.

Echantillons	Tailles des cristallites (nm)
TiO ₂	33.36
MTiO ₂ /NTC-rGO (350°C)	16.7
MTiO ₂ /NTC-rGO (400°C)	21.6
MTiO ₂ /NTC-rGO (450°C)	19.5
MTiO ₂ /NTC-rGO (500°C)	20.2
MTiO ₂ /NTC-rGO (550°C)	21.3

D'après le tableau III.1 ; Les résultats montrent la taille des grains de tous les échantillons calcinés de 350 à 550 °C varie de 16.7 à 21,6 nm, et ont une légère augmentation avec la température des calcinations

Le TiO₂ pur présentait une taille de cristallite relativement plus grande (33.36 nm) par rapport aux autres matériaux composites. L'incorporation de manganèse et des nanotubes de carbone associés à l'oxyde de graphène réduit (NTC-rGO) avec le TiO₂ a généralement entraîné une réduction de la taille des cristallites. Ces observations suggèrent que la température de calcination dans cet intervalle a une influence modérée sur la taille des cristallites, ce qui peut avoir un impact significatif sur leurs propriétés catalytiques et photocatalytiques.

III.3 Spectroscopie de réflexion diffuse (DRS)

III.3.1 Bande gap

Pour évaluer les propriétés optiques de nos échantillons, nous avons analysé leurs spectres de réflectance pour déterminer les informations cruciales sur leurs bandes d'énergie. Nous avons étudié le matériau MTiO₂NTC/rGO à la température de calcination optimale (450°C) dans notre travail et la compare avec le TiO₂ et le MTiO₂.

Dans la figure ci-dessous (figure III.3), la fonction de Kubelka-Munk (mentionnée précédemment dans le chapitre II, partie expérimentale) en fonction de l'énergie de bande interdite de l'échantillon MTiO₂/NTC-rGO est présentée. Il est ainsi possible de déterminer la valeur de l'énergie de bande interdite pour chaque échantillon précédemment mentionné, en suivant la même méthode. Les résultats révèlent que le TiO₂ pur présente une bande interdite de 3,10 eV, caractéristique de sa structure anatase. L'incorporation de manganèse dans le TiO₂ entraîne une réduction significative du band gap (2,59 eV).

Cette modification permet d'absorber une plus grande partie du spectre solaire, contrairement au semi-conducteur TiO₂, qui, en raison de son large band gap n'absorbe qu'une faible partie de ce spectre.

Le dopage non métallique du matériau composite MTiO₂ avec les nanotubes de carbone associé aux l'oxyde de graphène réduit (rGO) contribue à une diminution notable de la bande interdite. Toutefois, l'objectif principal de ce dopage ne se limite pas à la réduction de la bande interdite, mais vise également à améliorer l'efficacité photocatalytique en réduisant les taux de recombinaison des paires électron-trou.

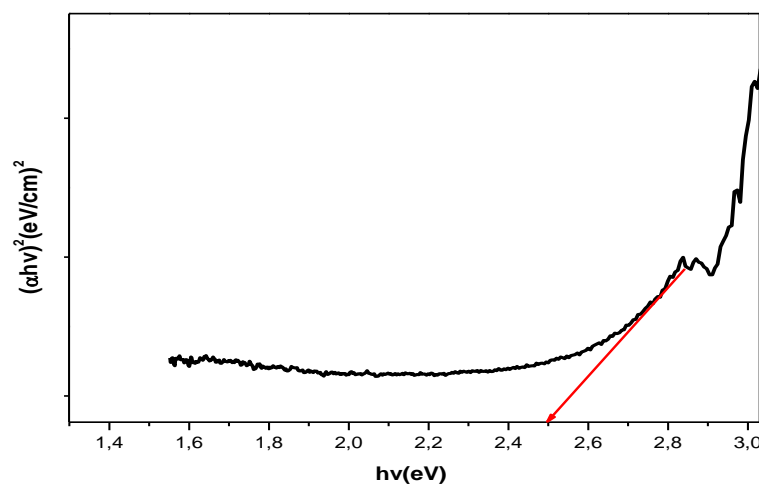


Figure III.3: MTiO₂NTC/rGO band gap

III.4 L'étude spectrophotométrique du bleu de méthylène

L'étude spectrophotométrique du bleu de méthylène permet de déterminer la concentration d'une solution de ce composé.

III.4.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximal (λ_{\max})

Avant d'étudier la décoloration cinétique du colorant BM en présence du nanocomposite MTiO₂/NTC-rGO, il est important de déterminer sa longueur d'onde maximal (λ_{\max}) Pour

cela, on analyse le spectre d'absorption d'une solution de bleu de méthylène (BM) à une concentration de 8ppm. Le spectre a été obtenu en effectuant un balayage spectral du colorant BM sur une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm.

Le spectre ainsi obtenu montre trois bandes d'absorption différentes : une première dans le domaine ultraviolet (UV) à $\lambda=290$ nm et les deux autres dans le domaine visible (Vis) à $\lambda=610$ nm et $\lambda=665$ nm.

En se basant sur ce spectre qui est illustré dans la figure (III.4), on peut déduire que la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant est de $\lambda_{max}=665$ nm.

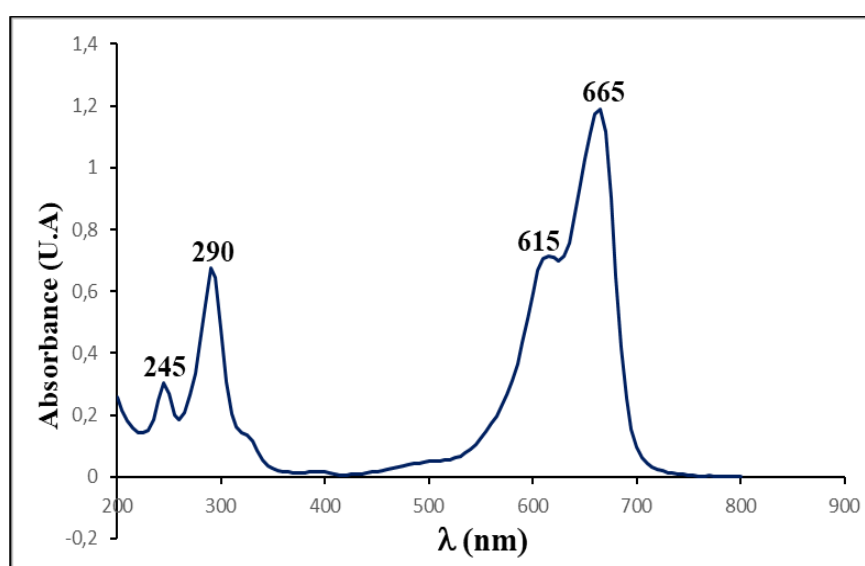


Figure (III.4) : Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de BM ($C_{BM} = 8$ ppm, T ambiante et pH libre).

III.4.2 La courbe d'étalonnage

Le tableau (III.2) présente les concentrations des solutions diluées obtenus à partir de la solution mère de colorant BM, dont la concentration est de 1 g/L, ainsi que les absorbances moyennes mesurées.

Tableau (III.2) : Valeurs de la concentration et de l'absorbance de la courbe d'étalonnage.

C (ppm)	0	2	4	6	8	10
Abs (u.a)	0	0.4459	0.8231	1.2615	1.6086	1.9321

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 60 UV-visible. Une courbe d'étalonnage du bleu de méthylène a été tracé, montrant une droite passant par

l'origine. Cette observation confirme la validité de la loi de Beer-Lambert. En conséquence, les plages de concentration pour lesquelles cette loi est respectée ont été déterminées (figure III.5).

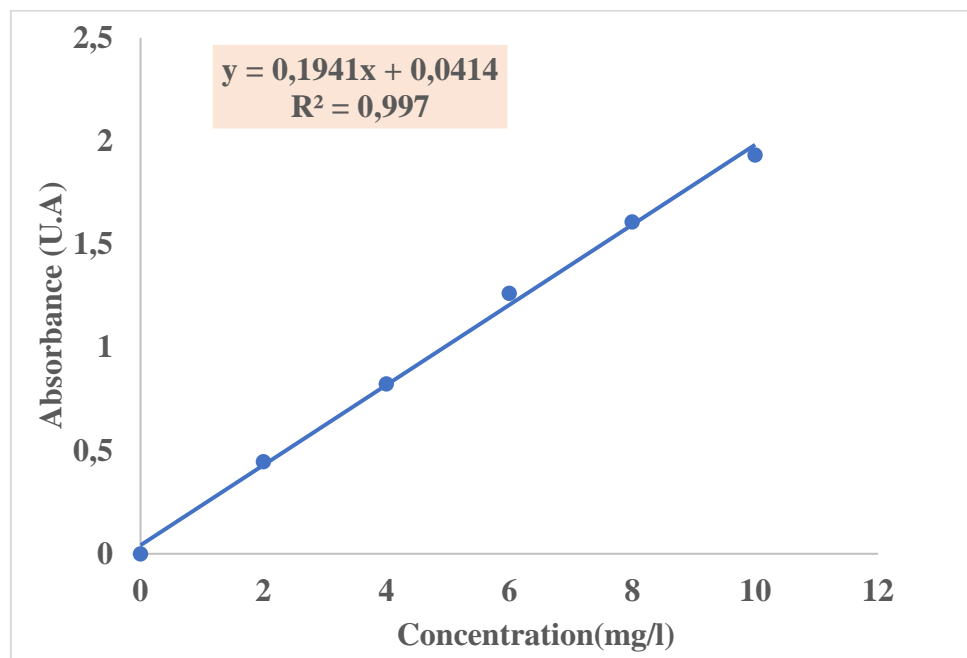


Figure (III.5) : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène (BM).

III.5 L'étude photocatalytique de BM

III.5.1 Irradiation en lumière polychromatique

Les expériences ont été menées dans un réacteur cylindrique en Pyrex de 500 ml. Une lampe Philips TL-D 15W/05, émettant des longueurs d'onde entre 300 et 450 nm, a été placée à 15 cm du réacteur comme source de lumière. Le réacteur et la source lumineuse ont été placés dans une chambre fermée pour empêcher toute radiation UV extérieure.

III.5.2 Suivi UV-Vis de la photodégradation de BM

L'activité photocatalytique a été évaluée en mesurant la dégradation du Bleu de méthylène dans une solution aqueuse de 200 ml contenant 0,4 g de photocatalyseur et une concentration en BM égale à 8 ppm et à un pH libre. Pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption, la suspension a été agitée dans l'obscurité pendant 30 minutes. Ensuite, les expériences ont été soumises sous irradiation UV-Visible pendant 180 minutes. A différents intervalles de temps, 4 ml de suspension ont été prélevés et centrifugés à 10000 tr/min pendant 20 minutes pour séparer les particules de composite. Les échantillons obtenus ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Carry 60 en balayant de 200 à 800 nm pour mesurer l'absorbance à la longueur d'onde caractéristique (665 nm) de chaque solution de BM.

III.5.3 Cinétique de dégradation du BM

Dans cette partie de l'étude, nous allons examiner la dégradation du polluant organique BM en utilisant le photocatalyseur $\text{MTiO}_2/\text{NTC-rGO}$ à différentes températures (350°C , 400°C , 450°C et 550°C).

Afin d'évaluer l'efficacité de ce photocatalyseur dans la dégradation du colorant BM, nous avons mesuré la concentration du colorant à différents moments de la réaction (C_t), en utilisant la fonction $C_t/C_0 = f(t)$, ou C_0 : concentration initiale de la solution comme montré sur la figure (III.6).

Les essais comparatifs ont été réalisés dans des conditions identiques « température ambiante et un pH libre de la solution.

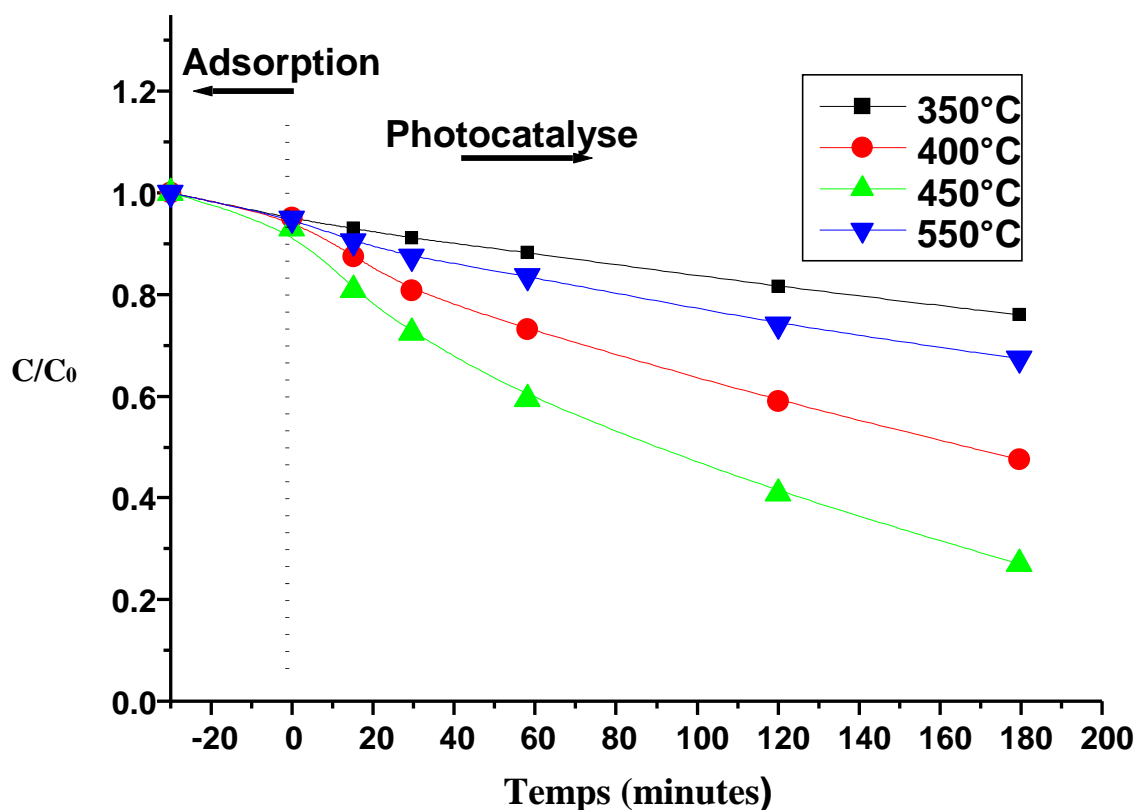


Figure III.6 : Cinétique de dégradation du BM en présence de photocatalyseur à différentes températures.

La figure III.6 présente les résultats de l'efficacité du photocatalyseur $\text{MTiO}_2/\text{NTC-rGO}$ à différentes températures de calcination dans l'élimination du BM sous lumière UV. Elle montre une diminution de la concentration du BM au cours d'une période de temps donnée pour tous les catalyseurs. En comparant les catalyseurs obtenus à différentes températures de

calcination, on constate une augmentation de l'efficacité dans l'intervalle de 350°C à 450°C. Cette amélioration peut être expliquée par la formation de la phase anatase et la calcination des nanotubes de carbone, qui favorisent le transfert d'électrons, réduisant ainsi l'accumulation excessive d'électrons dans le MTiO₂ et limitant la recombinaison des paires électron-trou, ce qui améliore l'efficacité photocatalytique. À 550°C des défauts structuraux peuvent expliquer la diminution de l'activité photocatalytique.

Le tracé du logarithme népérien de disparition du colorant BM en fonction du temps « $\ln(C_0/C_t) = f(t)$ » est une droite. Ce résultat montre quel soit le système de la réaction de dégradation de ce colorant suit toujours une cinétique du premier ordre (Figure III.7).

Ces droites sont décrites par équation :

$$\ln(C_t) = -Kt + \ln(C_0) \quad (\text{Eq III.1})$$

Où : k est la constante de vitesse représente la pente de chaque droite obtenue.

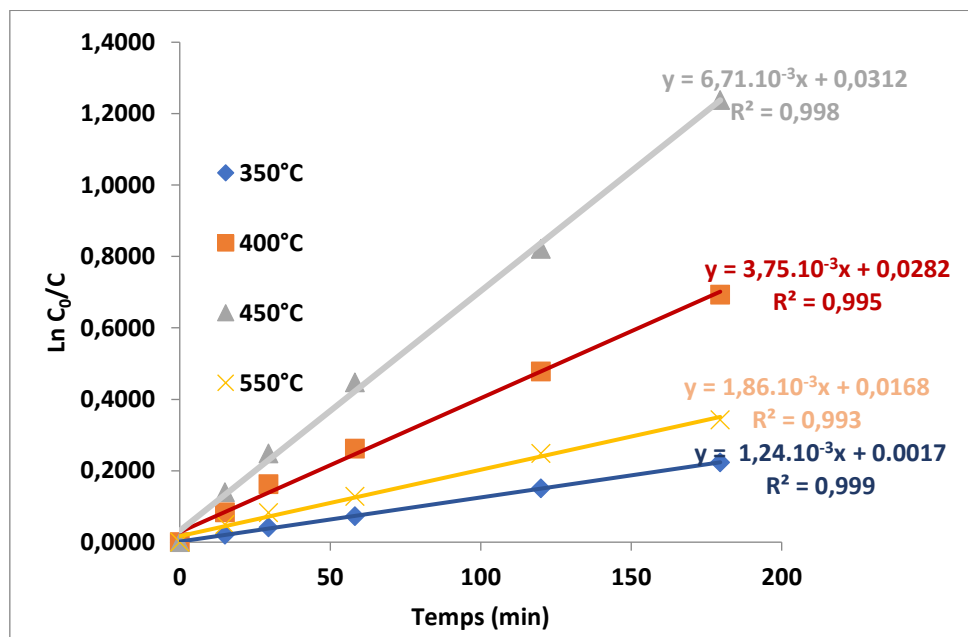


Figure III.7 : La vitesse de dégradation du colorant BM en fonction du temps.

Les constantes sont enregistrées sur le tableau (III.3).

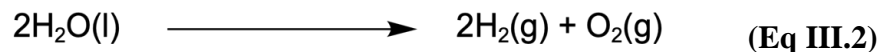
Tableau III.3 : Constantes de vitesse de la dégradation du colorant BM en présence MTiO₂/NTC-rGO à différentes températures.

Température (C°)	k (min ⁻¹)	R ²
350	1,24. 10 ⁻³	0,999
400	3,75.10 ⁻³	0,995
450	6,71.10 ⁻³	0,998
550	1,86.10 ⁻³	0,993

La comparaison de la constante de vitesse (k) entre les différents MTiO₂/NTC-rGO (350°C,400°C,450°C et 550°C) montre une augmentation de la constante avec l'augmentation de température de calcination « k(350°C) < k(400°C) < k(450°C) avec une diminution de k en présence de MTiO₂/NTC-rGO à 550°C. Les résultats obtenus montrent que le meilleur matériau composite est obtenu à 450°C.

III.6 Résultats de la production d'hydrogène

Pour calculer le nombre de moles d'hydrogène gazeux n(H₂) produite lors de la dissociation de l'eau, nous avons utilisé l'équation chimique pour l'électrolyse de l'eau :



À partir de cette équation, deux moles d'eau produisent deux moles d'hydrogène gazeux. Étant donné que nous avons mesuré le volume d'hydrogène et d'oxygène gazeux, nous devons convertir ce volume en moles en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

Où :

P : pression (en atm)

V : volume (en litres)

n : nombre de moles

R : constante des gaz parfaits (0,0821 L atm / mol K)

T : température (en Kelvin)

Nous supposons des conditions standard de température et de pression (STP), où la pression est de 1 atm et la température est de 273 K.

Tableau III.4 : Volume totale pendant 6h

Echantillon Temps	TiO ₂ V _{TOT} (ml)	MTiO ₂ /NTC- rGO (350°C) V _{TOT} (ml)	MTiO ₂ /NTC- rGO (400°C) V _{TOT} (ml)	MTiO ₂ /NTC- rGO (450°C) V _{TOT} (ml)	MTiO ₂ /NTC- rGO (550°C) V _{TOT} (ml)
1h	1.1	2	3.3	3.6	2.3
2h	1.25	2.6	3.8	4.2	2.8
3h	1.45	3	4.1	4.6	3.2
4h	1.55	3.5	4.5	4.9	3.7
5h	1.6	3.6	4.9	5.2	3.9
6h	1.62	3.6	4.9	5.2	3.9

Tableau III.5 : Résultats de la production d'hydrogène pendant 6h

Echantillon Temps	TiO ₂ n(H ₂) (mol)	MTiO ₂ /NTC- rGO (350°C) n(H ₂) (mol)	MTiO ₂ /NTC- rGO (400°C) n(H ₂) (mol)	MTiO ₂ /NTC- rGO (450°C) n(H ₂) (mol)	MTiO ₂ /NTC- rGO (550°C) n(H ₂) (mol)
1h	$3,26 \times 10^{-5}$	$5,94 \times 10^{-5}$	$9,81 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$6,84 \times 10^{-5}$
2h	$3,71 \times 10^{-5}$	$7,73 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{-4}$	$8,32 \times 10^{-5}$
3h	$4,31 \times 10^{-5}$	$8,92 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-4}$	$1,36 \times 10^{-4}$	$9,51 \times 10^{-5}$
4h	$4,61 \times 10^{-5}$	$10,4 \times 10^{-5}$	$1,33 \times 10^{-4}$	$1,45 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$
5h	$4,75 \times 10^{-5}$	$10,7 \times 10^{-5}$	$1,45 \times 10^{-4}$	$1,54 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-4}$
6h	$4,83 \times 10^{-5}$	$10,7 \times 10^{-5}$	$1,45 \times 10^{-4}$	$1,54 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-4}$

Les données expérimentales sur la production d'hydrogène par dissociation de l'eau (water splitting) à l'aide de nos matériaux photocatalytiques synthétisés (Tableau 4 et 5) ont révélé que le TiO₂ pur présente une faible activité pour la production d'hydrogène. Cependant, la modification du TiO₂ avec le manganèse (Mn) et le NTC-rGO améliore considérablement l'activité photocatalytique. Parmi les photocatalyseurs préparés, ceux calciné à 400 et 450°C et ont montrés les taux de production d'hydrogène les plus élevés. Le classement d'efficacité pour la production d'hydrogène a différentes températures de calcination était le suivant : MTiO₂/NTC-rGO (450°C) > MTiO₂/NTC-rGO (400°C) > MTiO₂/NTC-rGO (550°C) > MTiO₂/NTC-rGO (350°C) > TiO₂.

III.7 Conclusion

Dans cette partie, nous avons confirmé la synthèse des nanocomposites à l'aide de la technique de caractérisation : DRX. Les essais expérimentaux démontrent l'efficacité de ce matériau dans la production d'hydrogène et dans l'élimination du colorant bleu de méthylène en milieu aqueux par la méthode de photocatalyse hétérogène.

Références bibliographies

- [99] Hidayah NMS, Liu W-W, Lai C-W, Noriman NZ, Khe C-S, Hashim U, Lee HC (2017) Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. Penang, Malaysia, p 150002., n.d.
- [100] Synthesis and characterization of TiO₂/CNT Nanocomposites for Azo Dye Degradation. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.909.243, (n.d.).
- [101] Ahmadi, M.; Ramezani Motlagh, H.; Jaafarzadeh, N.; Mostoufi, A.; Saeedi, R.; Barzegar, G.; Jorfi, S. Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Real Pharmaceutical Wastewater Using MWCNT/TiO₂ Nano-composite. *J. Environ. Manage.* 2017, 186, 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.088>, (n.d.).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a consisté à synthétiser et caractériser un nanocomposite quaternaire à base de dioxyde de titane, de manganèse, de nanotubes de carbone multi-parois et d'oxyde de graphène réduit (MTiO₂/NTC-rGO). La méthode sol-gel a été utilisée à différentes températures de calcination afin d'étudier l'influence de celles-ci sur l'activité photocatalytique. Ce matériau a ensuite été étudié pour deux applications : d'une part, la production d'hydrogène vert (H₂) par photodissociation de l'eau à température ambiante sous lumière solaire, en présence d'un agent sacrificiel ; d'autre part, la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène. Les nanomatériaux TiO₂ et MTiO₂ ont également été préparés par la même méthode sol-gel.

- ✚ La diffraction des rayons X sur poudre a été utilisée pour analyser les phases présentes dans les composites synthétisés. L'analyse des résultats a confirmé la réussite de la synthèse et la formation de la phase anatase du TiO₂.
- ✚ L'absence de pics du NTC et le rGO dans le composite est due à la haute cristallinité de la phase cristalline de TiO₂ (anatase) ainsi qu'au faible pourcentage de ces derniers.
- ✚ La spectroscopie UV-Vis a été utilisée pour déterminer la bande interdite optique des composites synthétisés. Les résultats montrent que le TiO₂ pur possède une large bande interdite de 3,10 eV. Cependant, l'ajout du manganèse, des nanotubes de carbone multi-parois (NTC) et de graphène réduit (rGO) au TiO₂ a réduit considérablement cette bande à environ 2,59 eV, facilitant ainsi l'absorption d'une grande partie du spectre solaire.
- ✚ En outre, le dopage non métallique avec le NTC et le rGO ne se limite pas à la réduction de la bande interdite, mais vise également à améliorer l'efficacité photocatalytique en réduisant le taux de recombinaison des paires électron-trou.
- ✚ L'activité photocatalytique des composites préparés à différentes températures de calcination a été évaluée par la dégradation du colorant bleu de méthylène. Les résultats ont montré que le composite MTiO₂/NTC-rGO calciné à 450°C a donné la meilleure dégradation avec un taux supérieur à 70%.
- ✚ La production d'hydrogène vert est basée sur les sources d'énergies renouvelables à savoir l'eau et l'énergie solaire.
- ✚ Le processus photocatalytique utilisant le nanocomposite MTiO₂/NTC-rGO a révélé une capacité à produire de l'hydrogène vert.
- ✚ Les données expérimentales de la production d'hydrogène à partir des matériaux photocatalytiques synthétisés ont montré que le TiO₂ pur présente une faible activité. En revanche, sa modification avec du manganèse (Mn) et du NTC-rGO a significativement

Conclusion générale

amélioré cette activité, les photocatalyseurs calcinés à 400 et 450°C montrant les taux de production d'hydrogène les plus élevés.

- ✚ Le travail continue pour développer le nanocomposite afin qu'il soit efficace dans des conditions variées et qu'il produise de plus grandes quantités d'hydrogène vert. Ce nanocomposite reste à l'étude en termes de réutilisation, ainsi que de son efficacité dans la dégradation d'autres polluants.

Résumé

Résumé

Ce travail est axé sur la synthèse et la caractérisation d'un matériau nanocomposite, MTiO₂/NTC-rGO, pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique à partir de l'eau et de l'énergie solaire, ainsi qu'à la dégradation photocatalytique d'un polluant organique. La méthode sol-gel a été utilisée à différentes températures de calcination afin d'évaluer l'influence de ces températures sur l'activité photocatalytique.

Les résultats de la technique de caractérisation, diffraction des rayons X de poudre (DRX) a confirmé la réussite de la synthèse et la formation de la phase anatase de TiO₂.

La spectroscopie UV-Vis a révélé une diminution du band gap du composite MTiO₂/NTC-rGO par rapport au TiO₂ pur, indiquant une amélioration des propriétés optiques.

Les résultats des tests photocatalytiques avec le bleu de méthylène ont montrés que le composite MTiO₂/NTC-rGO calciné à 450°C a donné la meilleure dégradation. Des résultats similaires ont été observés pour la production d'hydrogène. Les données expérimentales ont révélé que le TiO₂ pur présente une faible activité photocatalytique. Cependant, sa modification avec du manganèse (Mn) et du NTC-rGO a significativement amélioré cette activité, les photocatalyseurs calcinés à 400°C et 450°C présentant les taux de production d'hydrogène les plus élevés.

Mots clés : TiO₂, Manganèse, nanotubes de carbone, oxyde de graphène réduit, : Photocatalyse, photo-dissociation, H₂, colorant.

ملخص

يتمحور هذا العمل حول تخليق وتوصيف مادة نانومترية مركبة، $\text{MTiO}_2/\text{NTC-rGO}$ ، لإنتاج الهيدروجين باستخدام عملية عند التحفيز الضوئي من الماء والطاقة الشمسية، وكذلك للتحلل الضوئي لمُلوث عضوي. تم استخدام طريقة السول-درجات حرارة تكليس مختلفة لتقييم تأثير هذه الدرجات على النشاط التحفيزي الضوئي. أكدت نتائج تقنية توصيف حيود الأشعة السينية على المسحوق (XRD) نجاح عملية التخليق وتكوين طور الأناز لـ TiO_2 . كشفت تقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) عن انخفاض في فجوة الطاقة للمركب $\text{MTiO}_2/\text{NTC-rGO}$ مقارنة بـ TiO_2 النقي، مما يشير إلى تحسن في الخصائص الضوئية. أظهرت نتائج اختبارات التحفيز الضوئي باستخدام الميثيلين الأزرق أن المركب $\text{MTiO}_2/\text{NTC-rGO}$ ، المكلس عند 450 درجة مئوية، قد أظهر أفضل فعالية في التحلل. وظهرت نتائج مشابهة في إنتاج الهيدروجين. كشفت البيانات التجريبية أن TiO_2 النقي أظهر نشاطاً تحفيزياً ضوئياً ضعيفاً. ومع ذلك، أدى تعديله بالمنغنيز (Mn) و NTC-rGO إلى تحسين كبير في هذا النشاط، حيث أظهر المحفزات الضوئية المكلسة عند 400 و 450 درجة مئوية أعلى معدلات لإنتاج الهيدروجين. الكلمات المفتاحية: TiO_2 ، المنغنيز، أنابيب الكربون النانوية، أكسيد الجرافين، التحفيز الضوئي، التحلل الضوئي، الهيدروجين، الصبغة

Abstract

This work focuses on the synthesis and characterization of a nanocomposite material, MTiO₂/NTC-rGO, for hydrogen production through a photocatalytic process using water and solar energy, as well as for the photocatalytic degradation of an organic pollutant. The sol-gel method was used at different calcination temperatures to evaluate the influence of these temperatures on photocatalytic activity.

The results from the characterization technique, powder X-ray diffraction (XRD), confirmed the successful synthesis and formation of the anatase phase of TiO₂. UV-Vis spectroscopy revealed a reduction in the band gap of the MTiO₂/NTC-rGO composite compared to pure TiO₂, indicating an improvement in optical properties.

The results of photocatalytic tests using methylene blue showed that the MTiO₂/NTC-rGO composite calcined at 450°C exhibited the best degradation. Similar results were observed for hydrogen production. Experimental data revealed that pure TiO₂ showed low photocatalytic activity. However, its modification with manganese (Mn) and NTC-rGO significantly improved this activity, with the photocatalysts calcined at 400°C and 450°C showing the highest hydrogen production rates.

Keywords: TiO₂, Manganese, carbon nanotubes, reduced graphene oxide, photocatalysis, photodissociation, H₂, dye.