

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

THESE

Présentée à la Faculté de Technologie

Domaine Science et Technologie

Filière Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option Génie Chimique

M. ATOUT Hicham

THEME

**Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation
avancée : Synthèse des matériaux photocatalytiques**

Soutenue le : 25/01/2018 devant le jury :

M. Nacef Saci	Prof. Univ. F. ABBAS, Sétif-1	Président
M. Bouguettoucha Abdallah	Prof. Univ. F. ABBAS, Sétif-1	Directeur de thèse
M. Chebli D	MCA. Univ. F. ABBAS, Sétif-1	Co-directeur de thèse
M. Naamoun Farid	Prof. Univ. F. ABBAS, Sétif-1	Examineur
M. Omari Mahmoud	Prof. Univ. M. KHIDER, Biskra	Examineur
M. Barkat Djamel	Prof. Univ. M. KHIDER Biskra	Examineur

Remerciement

Ce travail a été effectué au laboratoire de génie des procédés chimique (LGPC), Université Ferhat Abbas Sétif, Ecole supérieur de génie chimique, Université Rovira i Virgili (Espagne) et laboratoire de chimie inorganique, Université de la Rioja (Espagne).

Le parcours de la thèse est réalisé sous la direction du Docteur **Abdellah Bouguettoucha** et aucun remerciement ne pourra exprimer ma profonde gratitude et mon grand estime envers mon tuteur et j'ai le privilège de travailler sous sa direction durant la période de la thèse. Je tiens à remercier Docteur **Chebli Derradji** pour sa codirection et son aide non seulement pour le travail, mais aussi pour son amabilité, sa grande disponibilité, ses encouragements, son soutien et ses précieux conseils.

Je remercie Madame **Mayra G. Alvarez**, Docteur à l'Université Rovira i Virgili pour m'avoir accueilli et guidé une partie de cette thèse afin d'apprendre une bonne expérience au laboratoire de l'école supérieur de génie chimique. J'adresse aussi mes plus vifs remerciements à Dr. **Miguel Monge** d'avoir accepté de travailler dans son laboratoire et d'utiliser tous les appareils correspond à ce travail qui jouent un rôle décisif dans le bon déroulement de cette thèse par l'exploitation de cet axe de recherche et d'échanges scientifiques entre les Universités de UFAS-1 et de la Rioja (Espagne).

J'aimerais ensuite exprimer mes reconnaissances à M. **José M. Lopez-de-Luzuriaga**, M. **José M. Gatica** et M. **Hilario Vidal** qui m'ont formé à la photocatalyse hétérogène et qui m'ont fait profiter de ses grandes compétences scientifiques et éclaircir les outils de travail au niveau du laboratoire pour pouvoir contrôler différentes méthodes de préparations et de caractérisations.

Je tiens également à manifester ma gratitude au Président du jury de thèse **Pr. Nacef Saci**, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, ainsi que M. **Omari mahmoud** et M. **Barkat Djamel**, Professeur de l'Université de Mohamed Khider Biskra pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je tiens à associer à ces remerciements **Mr. Boutahalla, Professeur** de l'UFAS-1, département de génie chimique, ainsi que tous les professeurs de ce département et

notamment qui ont participé à ma formation tout au long de mon cycle universitaire sans oublier le personnel de ce département.

Enfin, je remercie toute ma famille et tous mes amis et mes collègues, tous les personnes qui m'ont aidé et m'ont encouragé de soutenir de près ou de loin pendant toute la durée de la formation.

Sommaire

Remerciement

Liste des tableaux

Listes des figures

Introduction générale.....1

Chapitre I : Revue bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique.....5

I.1. Introduction.....5

I.2. Colorants organiques.....5

I.2.1. Classification des colorants.....6

I.2.2. Impacts des colorants sur l'environnement.....7

I.2.3. Procédés d'élimination des colorants.....7

I.2.4. Principaux colorants utilisés pour la photocatalyse.....8

I.3. Photocatalyse hétérogène.....9

I.3.1. Applications et avantages de la photocatalyse hétérogène.....10

I.4. Le dioxyde de titane(TiO₂).....11

I.4.1. Propriétés structurales.....12

I.4.2. Propriétés électroniques.....14

I.4.3. Inconvénients de dioxyde de titane.....14

I.4.4. Mécanisme de TiO₂ sous la lumière UV.....15

I.4.5. Description des radicaux hydroxyles OH[•].....17

I.4.6. Méthode de synthèse de TiO₂.....18

I.5. Charbon actif.....19

I.6. Oxyde de graphène.....19

I.6.1. Propriétés.....20

I.6.2. Méthodes de synthèses.....21

I.7. Modification de TiO₂.....21

I.7.1. Dépôt de TiO₂ sur le charbon actif et sur l'oxyde de graphène.....21

I.7.2. Dépôt bimétallique de Au-Ag sur TiO₂.....22

I.7.3. Méthodes de synthèses.....22

I.8. Description du plasmon des métaux nobles.....23

I.8.1. La jonction de Schottky.....	23
I.8.2. Résonance plasmonique de surface localisée (LSPR).....	24
I.8.3. Influence de la forme et de la taille des nanoparticules de Au et Ag.....	25
I.8.4. Influence du milieu environnant.....	26
I.8.5. Mécanisme du plasmon photocatalytique	27
I.8.6. Absorption de la lumière par Au (UV et visible).....	28
I.8.7. Nanoparticules bimétalliques Au-Ag.....	28
I.9. Conclusion.....	31

Chapitre II : Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes.....	32
II.1. Introduction.....	32
II.2. Sources d'irradiations et photo-réacteurs.....	32
II.2.1. Irradiation artificielle (UV et visible).....	32
II.2.2. Irradiation naturelle.....	33
II.2.3. Réacteur à lampe UV.....	34
II.2.4. Réacteur à lampe visible (LED).....	34
II.2.5. Réacteur solaire.....	35
II.3. Protocoles expérimentaux.....	36
II.3.1. Protocole 1	36
II.3.2. Protocole 2.....	36
II.4. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène et critères de choix.....	36
II.4.1. Détermination de la longueur d'onde du bleu de méthylène.....	37
II.4.2. Détermination de concentration en bleu méthylène en solution.....	38
II.5. Cinétique de dégradation.....	38
II.6. Caractérisations physico-chimique.....	39
II.6.1. Spectre d'absorption UV-visible.....	39
II.6.2. Mesure de la surface spécifique BET.....	40
II.6.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	42
II.6.4. Microscope électronique à transmittance (MET).....	44
II.6.5. Microscope électronique à transmission à haute résolution (HRTEM).....	44
II.6.6. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS).....	45
II.6.7. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	45
II.6.8. Spectroscopie de photoluminescence à rayons X (XPS).....	46

II.6.9. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	47
II.6.10. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	47
II.6.11. Spectroscopie de Raman.....	48
II.7. Conclusion.....	48

Chapitre III : Composites de TiO₂/Charbon et TiO₂/Graphène

Chapitre III : Composites de TiO₂/Charbon et TiO₂/Graphène.....	50
III.1. Introduction.....	50
Partie 1 : Synthèse des composites de TiO₂/Charbon.....	50
III.2. Préparation des catalyseurs.....	50
III.3. Caractérisation.....	50
III.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	50
III.3.2. Mesure de la surface spécifique BET.....	51
III.3.3. Microscope électronique à balayage.....	52
III.4. Activité photocatalytique sous UV.....	54
III.5. Mécanisme proposé de l'activité photocatalytique sous UV.....	56
Partie 2 : Synthèse des composites de TiO₂/Graphène.....	57
III.1. Synthèse des catalyseurs.....	57
III.1.1. Préparation des nanoparticules de TiO ₂	57
III.1.2. Préparation de l'oxyde de graphène (GO).....	58
III.1.3. Préparation des composites TiO ₂ /Graphène par la méthode sol-gel.....	58
III.1.4. Préparation des composites TiO ₂ /Graphène par la méthode hydrothermale.....	59
III.2. Caractérisation.....	59
III.2.1. Surface spécifique BET.....	59
III.2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	61
III.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	63
III.2.4. Spectroscopie de Raman.....	65
III.2.5. Microscope électronique à transmission (MET) et à haute résolution (METHR).....	66
III.2.6. Spectroscopie de photoluminescence à rayons X (XPS).....	69
III.2.7. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS).....	71
III.2.8. Microscope électronique à balayage environnemental (MEBE).....	72

III.3. Activité photocatalytique.....	73
III.3.1. Activité photocatalytique sous UV.....	73
III.3.2. Activité photocatalytique sous soleil.....	76
III.4.Mécanisme proposé de l'activité photocatalytique sous UV.....	79
III.5. Etude comparative de la photocatalyse.....	79
III.6. Conclusion.....	80

Chapitre IV : Nanocomposites de Au-Ag/TiO₂ et de Au-Ag/TiO₂/Graphène

Chapitre IV : Nanocomposites de Au-Ag/TiO₂ et de Au-Ag/TiO₂/Graphène.....	82
IV. Introduction.....	82
Partie 1 : synthèse des nanocomposites Au-Ag/TiO₂.....	82
IV.2. Nanoparticules bimétalliques Au-Ag.....	82
IV.2.1. Préparation du complexe organométallique Au-Ag.....	82
IV.2.2.Préparation des particules Au-Ag-Polyvinylpyrrolidone.....	83
IV.2.3. Caractérisation des nanoparticules Au-Ag.....	84
IV.3. Nanocomposites de Au-Ag/TiO₂.....	85
IV.3.1. TiO ₂ Degussa de type P25 (commercial).....	85
IV.3.2.Préparation Au-Ag/TiO ₂ par la méthode d'imprégnation.....	86
IV.3.3. Préparation Au-Ag/TiO ₂ par la méthode hydrothermale.....	86
IV.4. Caractérisation de Au-Ag/TiO₂.....	87
IV.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	87
IV.4.2. Microscope électronique à transmission (TEM).....	87
IV.4.3. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS).....	89
IV.5. Activité photocatalytique.....	91
IV.5.1. Activité photocatalytique sous UV.....	91
IV.5.2. Activité photocatalytique sous visible.....	92
IV.5.3. Activité photocatalytique sous soleil.....	94
IV.5.4. Mécanisme proposé de l'activité photocatalytique de Au-Ag/TiO ₂	97
Partie 2 : Nanocomposites de Au-Ag/TiO₂/Graphène.....	98
IV.1. Préparation de Au-Ag/TiO₂/Graphène.....	98
IV.2. Caractérisation.....	98
IV.2.1. Surface spécifique BET.....	98
IV.2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	99

IV.2.3. Microscopie électronique à transmission (MET).....	100
IV.2.4 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS).....	101
IV.3. Activité photocatalytique.....	102
IV.3.1. Activité photocatalytique sous UV.....	102
IV.3.2. Activité photocatalytique sous visible.....	104
IV.3.3. Activité photocatalytique sous soleil.....	104
IV.3.4. Mécanisme proposé de l'activité photocatalytique de Au-Ag/TiO ₂ /Graphène sous UV et visible.....	107
IV.4. Etude comparative de la photocatalyse.....	108
IV.5. Conclusion.....	110
Conclusion générale.....	111
Références bibliographiques.....	114

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	6
Tableau I-2 : Classification des colorants synthétiques selon leur domaine d'application...	2
Tableau I-3 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs.....	10
Tableau I-4 : Données cristallographiques des deux polymorphes de TiO ₂	13
Tableau I-5 : Potentiel d'oxydation E°(V) des espèces oxydantes.....	18
Tableau I-6 : Les propriétés principales de l'oxyde de graphène.....	21
Tableau I-7 : Longueurs d'onde de résonance plasmonique des particules sphériques (λ_p) de 20 nm de diamètre en fonction de la constante diélectrique du milieu (ϵ_m).....	27
Tableau I-8 : Présentation de la forme, bande d'absorption de LPSR, couleur et méthode de synthèse des nanostructures bimétalliques.	30
Tableau II-1 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	37
Tableau III-1 : Caractéristiques structurale des différents échantillons.....	52
Tableau III-2 : Valeurs des cinétiques de dégradation du bleu de méthylène par différents catalyseurs.....	56
Tableau III-3 : Caractéristiques chimiques et structurales des différents échantillons.....	62
Tableau III-4 : Valeurs de Raman des nanoparticules : GO, TiO ₂ et des nanocomposites : T/G-10 et T/GS-10.....	68
Tableau III-5 : Positions de XPS des nanocomposites de T/G-10 et T/GS-10.....	73
Tableau III-6 : Longueur d'onde et énergies des bandes interdites des catalyseurs de TiO ₂ , T/G et T/GS.....	75
Tableau III-7 : Surface et analyse chimique en masse de l'EDX.....	76
Tableau III-8 : Résultats du rendement de dégradation du bleu de méthylène.....	82
Tableau III-9 : Comparaison de la photocatalyse avec des travaux de la littérature.....	85
Tableau IV-1 : Propriétés physico-chimique du TiO ₂ (P25).....	90
Tableau IV-2 : Longueur d'onde et énergie de bande interdite des différents catalyseurs..	96
Tableau IV-3 : Résultats du rendement de dégradation du bleu de méthylène.....	104
Tableau IV-4 : Longueur d'onde et énergies de la bande interdite de TiO ₂ , 1TH/G et 2TH/G.....	110
Tableau IV-5 : Résultats du rendement (R) de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène.....	115
Tableau IV-6 : Comparaison de la photocatalyse avec des travaux de la littérature.....	118

Liste des figures

Figure I-1 : Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles.....	8
Figure I-2 : Principaux colorants utilisés dans la photocatalyse.....	8
Figure I-3 : Spectre lumineux de la lumière visible.....	9
Figure I-4 : structure cristallographique : a) Anatase, b) Rutile, où Ti est représenté en blanc et O en rouge.....	13
Figure I-5 : Comparaison du spectre solaire et spectre de TiO ₂	15
Figure I-6 : Mécanisme de la photocatalyse à la surface TiO ₂ sous irradiation UV.....	16
Figure I-7 : Structure de graphite (A), empilement des trois feuillets de graphites (B), oxyde de graphène (C).....	20
Figure I-8 : Mouvement d'oscillation des électrons de la bande de conduction de nanoparticule du métal.....	25
Figure I-9 : Effet de la forme et de la taille des métaux nobles de Au et Ag sur le plasmon.....	26
Figure I-10 : Processus général du plasmon en contact avec TiO ₂	28
Figure I-11 : Mécanisme d'absorption des lumières UV et visible par Au/semi-conducteur.....	28
Figure II-1 : Représentation du spectre des lampes blanches à base de LED (visible).....	33
Figure II-2 : Représentation du spectre solaire.....	33
Figure II-3 : Dispositif expérimental du photo-réacteur catalytique d'une lampe UV.....	34
Figure II-4 : Dispositif expérimental du photo-réacteur à base d'une lampe visible(LED).....	35
Figure II-5 : Dispositif expérimental du photo-réacteur solaire.....	35
Figure II-6 : Structure moléculaire du bleu de méthylène.....	37
Figure II-7 : Détermination de la longueur d'onde et l'absorption maximale de l'UV-visible du bleu de méthylène de concentration, C = 4 mg/L, $\lambda_{\max} = 664$ nm.....	38
Figure II-8 : Isothermes d'adsorption selon la classification de IUPAC.....	42
Figure II-9 : Représentation schématique d'un faisceau de rayon X diffracté par un réseau cristallin.....	43
Figure II-10 : Schéma explicatif du principe de la microscopie électronique à balayage environnemental.....	46
Figure III-1 : Analyse thermogravimétrique(ATG) de C et TiO ₂ /C.....	51
Figure III-2 : Propriétés structurales par adsorption-désorption de N ₂ sur les différents échantillons.....	52
Figure III-3 : Images de microscope électronique à balayage des échantillons : C (a), TiO ₂ /C (b) et TiO ₂ /C-500 (c).....	53
Figure III-4 : Images de spectroscopie des rayons X à dispersion énergétique correspond aux TiO ₂ /C-500 (a et c) et TiO ₂ /C (b).....	54

Figure III-5 : (A) Dégradation photocatalytique de TiO ₂ A, C, TiO ₂ /C, C-TiO ₂ et TiO ₂ /C-500. (B) Cinétique de la photo-dégradation de TiO ₂ , TiO ₂ /C, C-TiO ₂ et TiO ₂ /C-500.....	55
Figure III-6 : Mécanisme proposé de la structure de TiO ₂ /Charbon au cours de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous UV.....	56
Figure III-7 : Processus de préparation TiO ₂ par la méthode sol-gel.....	57
Figure III-8 : Isothermes adsorption-désorption de : TiO ₂ et RGO (A), nanocomposites T/G (B) et nanocomposites T/GS (C). Distribution de la taille des pores : nanocomposites de T/G (D) et nanocomposites de T/GS (E).....	61
Figure III-9 : Diffraction des rayons X des nanocomposites de : graphite et GO (A), nanocomposites de T/G (B) et nanocomposites de T/GS (C).....	64
Figure III-10 : ATG des catalyseurs : T/G (A) et T/GS (B) et FTIR(C et D) de GO, TiO ₂ , T/G-10 et T/GS-10.....	66
Figure III-11 : Spectre Raman des échantillons GO, T/G-10, T/GS-10, et TiO ₂ (inséré)...	68
Figure III-12 : Micrographes de MET : T/G-10, (A et B) et T/GS-10 (C et D).....	70
Figure III-13 : Micrographes de METHR de T/G-10 (A et B) et T/GS-10 (C).....	71
Figure III-14 : Spectre de niveau central C1s de : T/G-10 (A) et T/GS-10 (B), et spectre de niveau central O1s de : T/G-10 (C) et T/GS-10 (D).....	72
Figure III-15 : DRS UV-Vis des catalyseurs :(A) T/G (préparé par la méthode sol-gel) et (B) T/GS (préparé par la méthode hydrothermale).....	74
Figure III-16 : ESEM et EDX des T/G-10 et T/GS-10.....	76
Figure III-17 : Dégradation photocatalytique sous UV : T/G (A) et T/GS (B).Cinétique de photo-dégradation de T/G (C) et T/GS (D).....	80
Figure III-18 : Dégradation photocatalytique sous soleil (A). Cinétique de photo-dégradation (B).....	81
Figure III-19 : Mécanisme proposé de la structure de TiO ₂ /Graphène sous UV.....	83
Figure IV-1 : Montage de préparation C ₆ F ₅ Br (A), Montage de préparation Au-Ag (B), Complexe [Au-Ag(C ₆ F ₅)(Et ₂ O ₂) ₂] (C), Complexe [Au-Ag(C ₆ F ₅)(Et ₂ O ₂) ₂] sous UV (D).....	88
Figure IV-2 : Caractérisation des nanoparticules bimétalliques Au-Ag : Cinétique de formation des nanoparticules (A), Diffraction des rayons X (B), microscope électronique à transmission et histogramme (C et D).....	90
Figure IV-3 : Diffractions des rayons X des catalyseurs : TiO ₂ , 2T et 2TH.....	92
Figure IV-4 : Micrographes (MET) et histogrammes de : TiO ₂ , 1T, 2T, 1TH et 2TH.....	94
Figure IV-5 : UV-Visible DRS des catalyseurs : A) catalyseurs préparés par la méthode imprégnation et B) catalyseurs préparés par la méthode hydrothermale.....	95
Figure IV-6 : Dégradation photocatalytique sous UV (A et B) et cinétique de dégradation (C et D).....	98
Figure IV-7 : Dégradation photocatalytique sous visible (A et B) et Cinétique de dégradation (C et D).....	101
Figure IV-8 : Dégradation photocatalytique sous soleil (A et B). Cinétique de photo-dégradation (C et D).....	103

Figure IV-9 : Mécanisme proposé de l'activité photocatalytique sous UV et visible de la structure Au-Ag/TiO ₂	105
Figure IV-10 : Isotherme adsorption-désorption de 1TH/G et 2TH/G.....	107
Figure IV-11 : Diffraction des rayons X des catalyseurs de GO, TiO ₂ et 2TH/G.....	108
Figure IV-12 : Micrographes (MET) et histogrammes de : 1TH/G et 2TH/G.....	109
Figure IV-13 : UV-Visible DRS de TiO ₂ , 1TH/G et 2TH/G.....	110
Figure IV-14 : (A) Dégradation photocatalytique sous UV et (B) cinétique de photo-dégradation.....	112
Figure IV-15 : (A) Dégradation photocatalytique sous visible et (B) Cinétique de photo-dégradation.....	113
Figure IV-16 : (A) Dégradation photocatalytique sous soleil et (B) Cinétique de photo-dégradation.....	114
Figure IV-17 : Mécanisme proposé de l'activité photocatalytique de Au-Au/TiO ₂ /GO sous UV et visible.....	116

Résumé

L'objectif de cette thèse concerne le développement des catalyseurs par certaines caractérisations sur base de dioxyde de titane y compris des nouveaux catalyseurs de types nanostructurés en présentant une efficacité et une activité photocatalytique plus rapide. La photocatalyse hétérogène est devenue plus importante à cause de la disponibilité de TiO_2 , son faible coût, et sa stabilité. Cependant, l'utilisation de TiO_2 est applicable seulement dans le domaine UV, ce domaine ne présente que 4-5% du flux solaire. L'élaboration des matériaux capables d'absorber la lumière du domaine visible est l'objet le plus important tout en devenant plus actif sous la lumière UV. Dans ce contexte, la modification de TiO_2 est effectuée par l'addition en premier lieu le charbon actif et l'oxyde de graphène notamment en raison de leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leur rôle de supporter le TiO_2 . Ensuite, le TiO_2 est modifié par l'addition des nanoparticules Au-Ag, et finalement par Au-Ag-graphène. Les conditions optimales ont été évaluées grâce aux caractérisations suivantes : surface spécifique BET, DRX, ATG, FTIR, spectroscopie de Raman, MET, METHR, UV-visible DRS, XPS et MEBE. Les testes de performances sous les irradiations UV, visible ou solaire montrant que les catalyseurs préparés par différentes méthodes présentent des améliorations photocatalytiques importantes par rapport au seul TiO_2 grâce de la surface spécifique, du plasmon et aux réductions de la recombinaison électron/trou de la bande interdite.

Mots clés : Dioxyde de titane, Graphène, Métaux nobles, Bleu de méthylène, Activité photocatalytique.

Abstract

The main object of this thesis is to develop catalysts with specific characteristics based on titanium dioxide including new catalysts nanostructures which present an efficient and fast photocatalytic activity. Heterogeneous photocatalysis becomes more important due the availability of TiO_2 , its low cost, and its high stability. However, the use of TiO_2 is applicable only in UV light field, this latter presents only 4-5% of solar light flow. However the development of materials is able to absorb a visible light which is the main object while becoming more active under UV light. In this context, the modification of TiO_2 was performed firstly by adding activated carbon and graphene oxide due to its physicochemical properties and its supporter capacity of TiO_2 , then TiO_2 modified by Au-Ag nanoparticles, and finally by Au-Ag-graphene. The optimal conditions were evaluated by following characterizations: specific surface area BET, XRD, ATG, FTIR, Raman spectroscopy, TEM, HRTEM, UV-visible DRS, XPS and MEBE. The performance tests under UV, visible or solar irradiations indicate that the catalysts prepared by different methods present an important enhancement photocatalytic compared to bare TiO_2 due to the surface area, plasmon and the reductions of electron/hole recombination of band gap.

Keywords : Titanium dioxide, Graphene, Noble metals, Methylene blue, Photocatalytic activity.

ملخص

تهدف هذه الأطروحة التطوير محفزات ذات خصائص محددة اعتمادا على ثاني أكسيد التيتانيوم، من خلال تطوير محفزات جديدة ذات البنية النانومترية التي تتمتع بالفعالية و النشاط الضوئي السريع. التحفيز الضوئي الغير متجانس أصبح أكثر أهمية بسبب استقرار و وفرة ثاني أكسيد التيتانيوم و تكلفته المنخفضة، غير أن استخدام ثاني أكسيد التيتانيوم لا يكون فعالا إلا في مجال الأشعة فوق بنفسجية، هذا المجال يحتوي فقط على 4-5% من الأشعة الشمسية. في حين ان تطوير مواد قادرة على امتصاص الضوء المرئيمع زيادة نشاطها تحت الأشعة فوق البنفسجية يعتبر الهدف الأكثر الأهمية في هذا السياق تم تغيير أكسيد التيتانيوم أولا بإضافة الكربون المُنشَّط وأكسيد الجرافين بسبب خصائصهما لفيزيائية و الكيميائية ودوره في تحميل أكسيد التيتانيوم. ثم أكسيد التيتانيوم المُغير بإضافة جزيئات نانومترية ذات المعدنين Au-Ag، الشروط المثالية تم تقييمها بواسطة الخصائص التالية: المساحة الخاصة ATG, XRD, BET, MET, METHR, UV-visible DRS, XPS, MEBE, Raman, FTIR, تجارب الفعالية الضوئية تحت الأشعة فوق البنفسجية، المرئية أو الشمسية اثبتت أن المحفزات المحضرة بطرق مختلفة يعد تحسينا كبير الهامقارنة بثاني أكسيد التيتانيوم الوحيد وهذا بسبب:السطح المحدد، البلازمون و انخفاض فجوة الحزمة و إعادة تجمع إلكترون/نقصان.

كلمات مفتاحية : ثاني أكسيد التيتانيوم، الجرافين، المعادن النبيلة، المثليين الأزرق، النشاط الضوئي.

Introduction générale

L'eau, élément indispensable à toute forme de vie sur terre. Les effets négatifs de l'eau sur la santé ne cessent pas d'être gênants surtout pour les pays en voie de développement. Aujourd'hui, il est nécessaire de minimiser ces effets néfastes causés par l'irrigation et l'industrialisation massives, qui déversent dans la nature par différents types de polluants.

Néanmoins, la pollution des eaux par les matières organiques présente un problème énorme dont les aspects et les problèmes survenus selon le niveau de développement et selon l'industrie des pays. Il est important que les concentrations des polluants organiques soient les plus faibles possibles. La technique d'élimination des produits par un traitement chimique est largement appliquée pour la dépollution des eaux et permet de traiter des composés organiques non biodégradables [1]. Depuis plusieurs années, la dépollution par les procédés d'oxydation avancée (POA) est devenue de plus en plus importante pour éliminer les matières organiques les plus dangereuses. Ces procédés faisant intervenir la photocatalyse hétérogène en produisant principalement le radical hydroxyle (OH^\bullet), ce radical est très réactif et non sélectif pour l'oxydation des polluants organiques [2].

L'utilisation des POA sont devenues plus intéressantes à cause de ses faibles consommations en énergie, faible coût, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants. De plus, selon les critères exigés, la photocatalyse semble la technique la plus propre au traitement de l'eau, de l'air et de sol [3].

Les exploitations de la photocatalyse hétérogène basées sur le dioxyde de titane sont en augmentation et en plein croissance [4]. L'application de matériau photocatalytique comme TiO_2 a été choisi à cause de sa stabilité, sa disponibilité et son faible coût. Cependant, parmi les inconvénients de TiO_2 citant : la faible absorption de la lumière visible, en plus il est utilisable seulement dans le domaine UV, la recombinaison rapide de la paire électron/trou limite son efficacité dans le visible [5].

La modification des propriétés catalytiques du TiO_2 présente un défi et une importance pour améliorer son activité photocatalytique. Les matériaux de types nanostructures sont facilement accessibles en présentant des avantages considérables en termes d'intégration et d'efficacité des matériaux photocatalytiques.

Les résultats de la recherche scientifique dans le domaine de photocatalyse donnent une certaines compréhensions des relations entre les propriétés physico-chimiques et l'activité photocatalytique. L'amélioration de l'efficacité de TiO_2 est importante pour réduire les recombinaisons électrons/trous et de développer des nouveaux matériaux capables d'être activer dans le visible. Cependant, l'application de la photocatalyse dans le domaine solaire est possible par la modification de TiO_2 en élargissant le domaine d'absorption de la lumière incidente.

Ce travaille a été effectué suite à une collaboration entre le laboratoire de génie des procédés chimiques (LGPC) et le laboratoire de chimie inorganique (Rioja, Espagne) et le laboratoire de génie chimique (Tarragona, Espagne). Premièrement, ce travail a été focalisé sur la préparation et la caractérisation des matériaux synthétisés par différentes méthodes, afin tester la dégradation d'un polluant organique.

La modification des propriétés photocatalytiques de TiO_2 en utilisant différentes techniques de synthèses des nanostructures qui absorbent dans l'UV et dans le visible n'a pas pu être réalisée que grâce aux compétences croisées des trois laboratoires. Cependant, l'utilisation des matériaux adsorbants avec le TiO_2 comme le charbon actif et l'oxyde de graphène assure l'amélioration de la dégradation photocatalytique à cause de : la grande surface spécifique et la réduction de la recombinaison électron/trou en piégeant les électrons de la bande de conduction de TiO_2 .

Tandis que, la déposition des particules métalliques sur le TiO_2 sont envisagées afin d'absorber la lumière visible artificielle et/ou naturelle. De plus, le spectre du solaire contient ~43% du visible et ~5% de l'UV. Notant que le soleil est une énergie gratuite, propre et inépuisable.

Le travaille présenté dans cette thèse de Doctorat est divisé en quatre chapitres. Le chapitre I présente la bibliographie et l'état d'art du domaine de la photocatalyse. Dans un premier temps, les colorants organiques sont présentés selon leur classification et leur domaine d'application. Ensuite, les propriétés de TiO_2 sont données en détails avec les réactions mise en jeu durant la réaction photocatalytique.

De plus, Les inconvénients de TiO_2 qui limitent ses utilisations dans le domaine de la photocatalyse sont présentés en détailles. En effet, l'activation et l'amélioration de TiO_2

dans les domaines UV et visible sont expliquées par l'utilisation de charbon actif, d'oxyde de graphène et des nanoparticules métalliques.

Le deuxième chapitre expose la préparation des nanocomposites à base de charbon actif, d'oxyde de graphène et des nanoparticules bimétalliques. Les dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail sont décrites pour être utilisés dans la dégradation photocatalytique. Les techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées sont définies brièvement avec leurs conditions expérimentales.

Les synthèses des matériaux photocatalytiques de TiO_2 supporté sur le charbon actif et sur l'oxyde de graphène sont regroupées dans le chapitre trois. La première partie de ce chapitre présente les résultats de TiO_2 avec du charbon actif granulé préparé par la méthode d'imprégnation afin de montrer les caractérisations physico-chimiques et les dégradations de différents composites photocatalytiques dans le domaine ultraviolet.

Tandis que dans la deuxième partie du chapitre, les nanoparticules de TiO_2 sont modifiées par les nano-feuilles d'oxyde de graphène où ce dernier est utilisé comme support à cause de ses multiples propriétés physico-chimiques. Les catalyseurs synthétisés par sol-gel et hydrothermale ont été par la suite comparés pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous UV ou soleil.

Dans le quatrième chapitre, la modification de TiO_2 sera focalisée sur les phénomènes du plasmon criés par les nanoparticules bimétalliques Au-Ag. Ces nanoparticules sont déposés au premier lieu sur le dioxyde de titane de type P25 par deux méthodes différentes : imprégnation et hydrothermale, afin de vérifié leurs caractérisations et leurs efficacités photocatalytiques. Les tests photocatalytiques sont utilisés sur des photo-réacteurs fonctionnant dans les domaines UV, visible ou solaire. La deuxième partie du chapitre 4 regroupe les matériaux à base de TiO_2 , tels que : Au-Ag/ TiO_2 et Au-Ag/ TiO_2 /Graphène.

Notant que les catalyseurs synthétisés possèdent comme étant des nouveaux catalyseurs absorbent dans une large gamme d'irradiation (UV, visible et solaire).

Enfin, les mécanismes photocatalytiques sont proposés selon la nature des matériaux et le domaine d'irradiation. Dans le cas des catalyseurs à base de TiO_2 /Charbon et TiO_2 /Graphène, le mécanisme photocatalytique est effectué seulement sous l'irradiation UV. Tandis que, les catalyseurs de Au-Ag/ TiO_2 et Au-Ag/ TiO_2 /Graphène sont donnés sous

les lumières UV et visible. Les études comparatives de la dégradation photocatalytique sont présentées à la fin des chapitres III et IV.

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Introduction

L'effet des polluants organiques et inorganiques sur l'environnement et leur impact écologique est devenu de plus en plus néfaste, ce qui conduit au développement d'autres techniques de traitement des eaux plus efficaces telles que les procédés d'oxydation avancée [6]. Le procédé de la photocatalyse hétérogène fait parti aux procédés d'oxydation avancée qui est une méthode très efficace pour la dégradation des polluants organiques.

La photocatalyse hétérogène est basée sur les propriétés électroniques des semi-conducteurs (le plus souvent TiO_2), où plusieurs phénomènes sont mis en jeu tels que l'absorption des photons et les réactions d'oxydo-réductions à la surface du catalyseur [7,8].

L'objectif de ce chapitre est d'exposer la terminologie, les bases théoriques ainsi que l'état de l'art d'élimination des colorants par la photocatalyse hétérogène. La modification de TiO_2 a pour but d'améliorer ses propriétés physico-chimique. Des matériaux à base de TiO_2 sont exposées d'une façon assez approfondie en utilisant : des mécanismes et des équations mis en jeu, des méthodes de préparations de TiO_2 , du charbon actif, d'oxyde de graphène et des métaux nobles Au et Ag. Ainsi que la composition des matériaux à base de TiO_2 sont mentionnés en citant leurs méthodes de préparations.

I.2. Colorants organiques

Les colorants sont définis comme des produits peuvent teindre une substance d'une manière durable. Les colorants synthétiques sont exclusivement composés des produits organiques qui peuvent être classés sous différents types. Ces colorants représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La quantité des rejets des colorants mondiaux est estimée par 700 000 tonnes/an [9,10]. Les matières colorantes ont des capacités à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [11]. Les molécules colorantes sont des chromogènes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition [12]. De plus le chromogène possède d'autre groupe appel auxochromes (tableau I-1) [12,13].

Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [12].

Groupements chromophores	Groupement auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (NO ₂ ou =NO-OH)	(Alkoxy (-OR))
Sulphure (>C=S)	Groupement donneurs d'électrons

I.2.1. Classification des colorants

La classification des colorants synthétiques est donnée par leur structure chimique et leur domaine d'application aux différents substrats (textiles, plastiques, papier, cuir, etc.) [14].

La classification selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore comme les colorants azoïques, triphénylméthanes, indigoïdes, xanthènes, antraquinoniques, phtalocyanines, nitrés et nitrosés [7]. Tandis que la classification des domaines d'application est présentée dans le [tableau I-2](#).

Tableau I-2 : Classification des colorants synthétiques selon leur domaine d'application.

Colorant	Application
Acide	-Polyamide (70% à 75%) -Laine (25% à 30%), soie fibres, acryliques
Mordant	-Laine -Soie
Métallifères	-Fibres polyamides
Directs	-Viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton
Basiques (cationiques)	-Fibres : acryliques, polyamides
Au soufre	-Coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie
Dispersés	-Teinture et l'impression des cotons et des fibres cellulosiques polyamides et de polyesters avec des fibres cellulosiques
Réactifs	-Polyesters fibres cellulosiques fibres de polyamides et d'acryliques
Pigments	-Utilisés dans les procédés d'impression

I.2.2. Impact des colorants sur l'environnement

Les colorants organiques synthétiques sont des composés dangereux sur l'environnement. Ces colorants viennent généralement de l'industrie. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates et pouvant devenir toxique pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous produits d'oxydation. De plus, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant la photosynthèse des plantes aquatiques [15,16].

I.2.3. Procédés d'élimination des colorants

Parmi les techniques d'élimination des colorants, les procédés d'oxydations classiques ou avancés sont souvent utilisés. Les procédés classiques reposent sur l'ajout des oxydants de l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Ces oxydants sont couramment utilisés pour l'élimination des colorants organiques. Les procédés classiques ont des réactivités limitées et fortement toxiques pour les microorganismes. De plus, les oxydants à base d'halogène ont la possibilité de former des organo-halogénés qui sont des composés très nocifs. Tandis que, les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés de formation des OH[•] en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les polluants organiques [17,18], la figure I-1 présente les procédés producteurs des radicaux hydroxyles [19] où ces procédés de traitement consistent à dégrader des molécules organiques en CO₂ et en H₂O. En procédé photocatalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur, conduisant à l'excitation du semi-conducteur par des radiations en favorisant des modifications électroniques au niveau de sa structure et former des espèces responsables aux réactions d'oxydo-réductions [20].

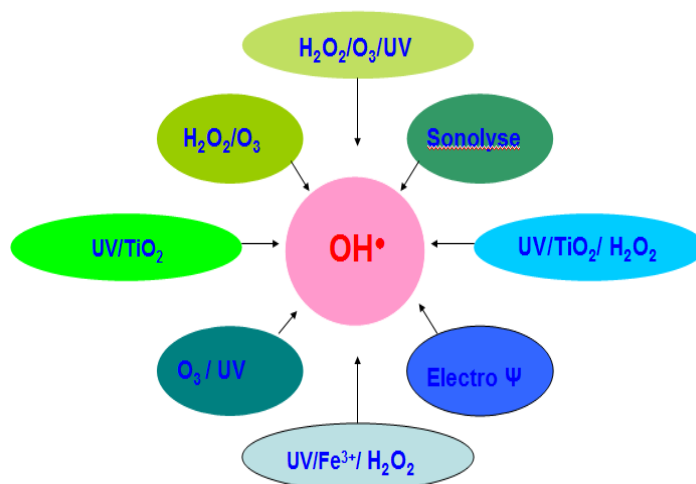


Figure I-1 : Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles [19].

I.2.4. Principaux colorants utilisés pour la photocatalyse

Les principaux colorants utilisés dans la photocatalyse sont présentés sur la [figure I-2](#), parmi ces colorants : Rhodamine B, vert malachite, eosine, acide orange 7 (AO7), rouge d'alizarine et bleu de méthylène. Ces colorants présentent un avantage d'une cinétique rapide et un suivi facile par une spectrophotométrie.

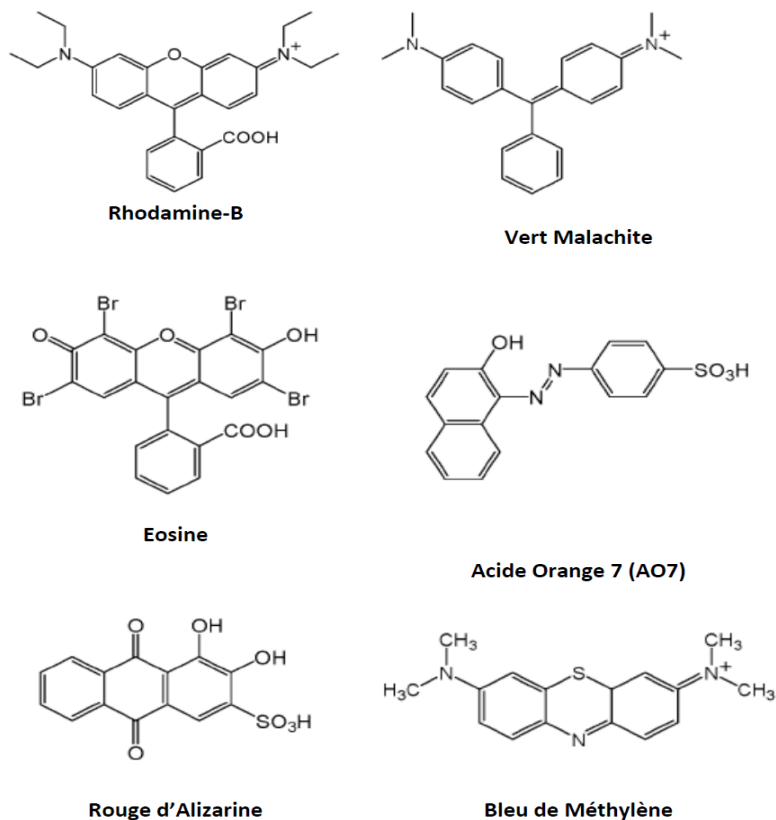


Figure I-2 : Principaux colorants utilisés dans la photocatalyse [21].

I.3. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancée permettant de catalyser une réaction chimique à la surface du semi-conducteur grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption des photons. La technique de photocatalyse hétérogène est actuellement une voie de traitement de l'eau prometteuse. Elle présente l'avantage de permettre la dégradation des polluants organiques à une température ambiante et à une pression atmosphérique sans ajout des réactifs chimiques.

Le processus de la photocatalyse hétérogène se décompose en cinq étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène : [22,23]

- 1) Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface du photocatalyseur
- 2) Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur
- 3) Réaction photocatalytique en phase adsorbée
- 4) Désorption des produits intermédiaires ou finaux
- 5) Transfert de ces produits au sein du fluide

Dans la photocatalyse hétérogène, les éléments les plus utilisés comme des semi-conducteurs sont : TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZnS , WO_3 et CdS [24-29]. A cause de leur résistance, les oxydes métalliques possèdent une structure métallique à bande interdite larges très utilisés pour la photocatalyse dans la photocatalyse hétérogène (tableau I-3). La longueur d'onde d'absorption des différents matériaux est défini par la relation Planck [30] :

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad \text{I.1}$$

Avec, h : constante de Planck ($h = 6.6256 \cdot 10^{-34}$ J·s), C : vitesse de la lumière ($C = 3.0 \cdot 10^8$ m·s⁻¹), E : énergie d'excitation (eV).

Le spectre lumineux est représenté sur la figure I-3, où $\lambda < 400$ nm : domaine ultraviolet et $\lambda > 400$ nm domaine du visible.

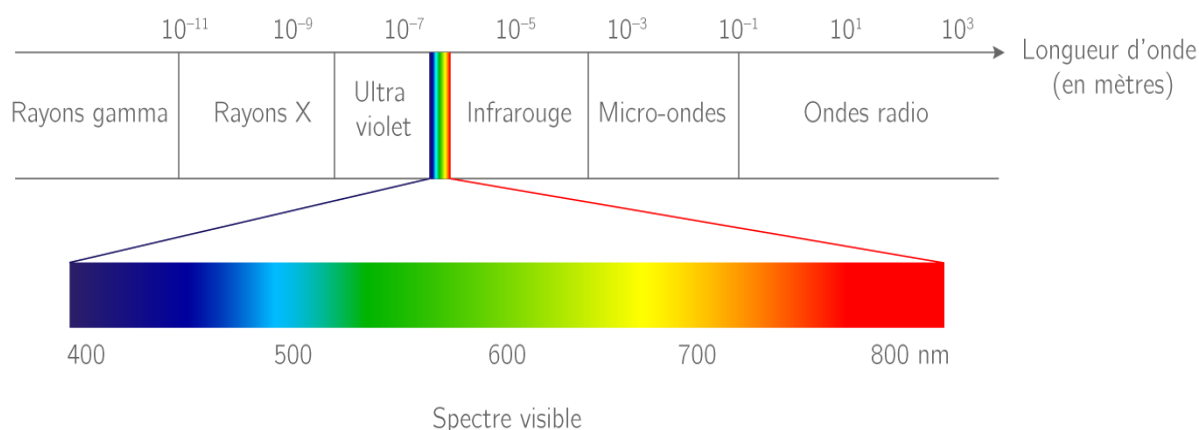


Figure I-3 : Spectre lumineux de la lumière visible [31].

Tableau I-3 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs [32].

Semi-conducteur	Bande de valence $E^\circ(\text{V/ESH}^*)$	Bande de conduction $E^\circ(\text{V/ESH}^*)$	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
TiO ₂	+3.1	-0.1	3.2	387
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	336
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	497

ESH* : L'électrode standard à Hydrogène

I.3.1. Application et avantage de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène a été appliquée dans le traitement des eaux pour dégrader divers polluants comme les pesticides, les insecticides, les composés azotés et les colorants. Ces polluants sont capables d'être complètement oxydés en CO₂ et H₂O [33-36]. En dehors du traitement des eaux, la photocatalyse hétérogène est utilisée dans la purification de l'air, dans les revêtements auto-nettoyants de surface (verre, bétons, ciments, etc.), production d'hydrogène, énergie solaire et photodissociation de l'eau [37].

Traitement de l'eau : La contamination de l'eau vient généralement des eaux usées ou bien de l'industrie. La photocatalyse hétérogène est considérée comme une alternative ou une nouvelle technologie pour le traitement des eaux usées en utilisant des sources

lumineuses comme le soleil, qui présente une solution économique et adéquate pour dégrader des polluants organiques [38]. Le bleu de méthylène est très utilisé dans le domaine de la photocatalyse hétérogène, où il est considéré comme une référence pour analyser les performances photocatalytiques de TiO_2 , sous forme de poudre ou de film [39].

Traitement de l'air : La production industrielle et les modes de transport constituent les principales sources de pollution de l'air. Le traitement de l'air permet de dégrader plusieurs molécules toxiques présentes telles que : NO , NO_2 , CO et d'une façon générale les composés organiques volatils (COV) comme les solvants organiques [40-42]

Traitement autonettoyant et antibuée : La surface du film de TiO_2 peut éliminer sous illumination UV des contaminants organiques adsorbés à la surface du vitrage par effet mécanique. De plus, il est possible de traiter d'autres surfaces telles que : céramiques, plastiques, béton, ciment, carrelage et textiles [43].

La photocatalyse hétérogène regroupe aussi plusieurs avantages dans différents domaines tels que [44] :

- Absorption de la lumière par des semi-conducteurs
- La technologie de la photocatalyse est une méthode destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible : formation de CO_2 et H_2O et autres produits
- Utilisé à une température et pression ambiante
- Nécessité une faible consommation d'énergie
- Efficace pour des faibles concentrations en polluants

I.4. Le dioxyde de titane (TiO_2)

Le dioxyde de titane, est le cinquième élément le plus abondant sur la planète et il représente une production de 7200000 tonnes/an [45]. Le TiO_2 est majoritairement retrouvé sous sa forme oxydée dans des minerais mixtes tels que l'ilménite (FeTiO_3), la pérovskite (CaTiO_3), ou bien la titanite (CaTiSiO_5). Le titane peut être produit par extraction en utilisant le chlorure pour obtenir le tétrachlorure de titane (TiCl_4), qui donne par la suite le TiO_2 [46,47]. L'oxyde de titane est obtenu aussi le plus souvent à partir des précurseurs de Ti comme les précurseurs des alkoxydes métalliques de formule générale $\text{M}(\text{OR})_n$ où M exprime un métal, n et R une chaîne alkyl de type $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$. Ces précurseurs sont en générale utilisés dans les méthodes sol-gel et hydrothermale, et

présentent une pureté importante et une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques [48].

Le TiO_2 est très demandé à cause de ses utilisations dans différents domaines comme pigments dans les revêtements de surface (peintures, vernis et laques), plastiques, papiers, cuirs, céramiques, encres d'imprimerie, cosmétiques, etc. La poudre de TiO_2 de taille nanométrique constitue 0.7% de la production totale. Cette quantité est utilisée comme une source d'application photocatalytique à cause de sa forte absorption dans le domaine UV [49].

I.4.1. Propriétés structurales

Le TiO_2 existe sous trois formes : Anatase (quadratique), Rutile (quadratique) et Brookite (orthorhombique). Deux de ces formes ont une structure cristalline et une activité photocatalytique (Anatase et Rutile) et les données cristallographiques sont présentées dans le [tableau I-4](#). Les deux structures cristallines (Anatase et Rutile), l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque d'atome d'oxygène est entouré par trois autres atomes de titane ([figure I-4](#)) [50-52].

Phase anatase : L'anatase est une structure tetrahydrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers. Cette structure cristalline se caractérise par un empilement cubique. L'association des chaînes est donnée par la mise en commun des sommets et constitue alors des feuilles dans le plan (001). Les couches s'associent par mise en commun d'arêtes pour former le réseau tridimensionnel et les octaèdres sont fortement distordus. [53].

Phase rutile : Dans cette phase, les cations Ti^{4+} occupent les sommets et les centres du parallélépipède à base du carré [53]. Dans le cas de rutile, la structure peut être considérée comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène avec chaque octaèdre partageant deux arêtes pour formes opposées avec deux octaèdres adjacents pour former des chaînes infinies [54].

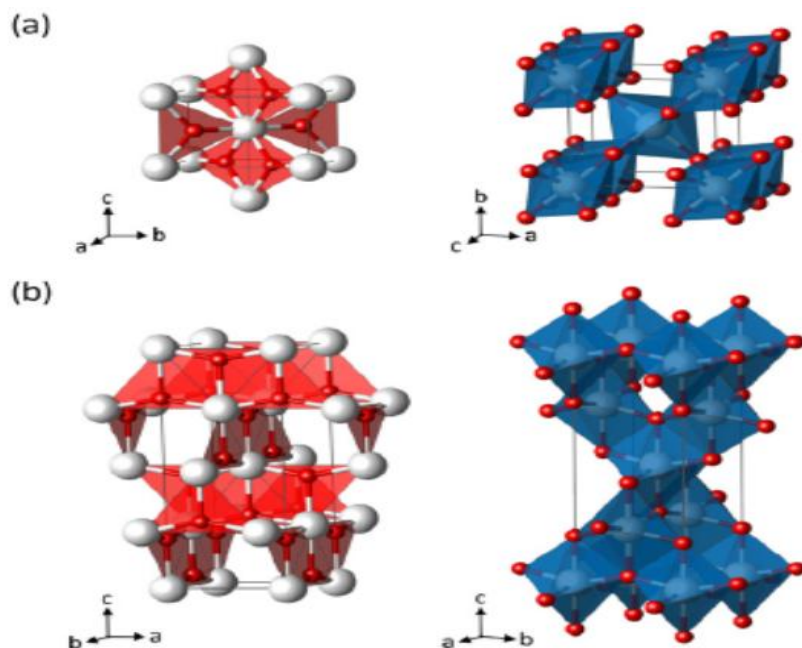


Figure I-4 : structure cristallographique : a) Anatase, b) Rutile, où Ti est représenté en blanc et O en rouge [53].

Tableau I-4 : Données cristallographiques des deux polymorphes de TiO_2 [55,56].

Nom	Dioxyde de titane TiO_2 , oxyde de titane, titania	
Formule chimique	TiO_2	
Apparence	Solide blanc	
Masse molaire g/mol	79.89	
Phase cristalline	Anatase	Rutile
Système cristallin	Quadratique	Quadratique
a (Å)	3.7842	4.5937
b (Å)	-	-
c (Å)	9.5146	2.9533
Densité	3.89	4.27
Volume du TiO_2 massif	34.1	31

Thermodynamiquement, la phase rutile est la phase la plus stable, la phase anatase se transforme irréversible en rutile quand la température dépasse 700°C . D'autre part, la phase rutile reste stable et la phase anatase sera plus stable quand la taille des particules est inférieur à 11 nm. En milieu aqueux, le rutile se stabilise dans des conditions très acides,

alors que l'anatase peut être transformé dans des conditions basiques [57]. De plus, dans des cas particuliers, la modification de TiO₂ par les métaux, favorise la transformation des phases anatase et rutile [58].

I.4.2. Propriétés électroniques

L'anatase présente une énergie de bande interdite, $E = 3.2$ eV pour l'anatase et $E = 3.0$ eV pour le rutile, cette bande interdite correspondent à une activation par des photons de longueurs d'onde inférieur à 387 nm. Ainsi, l'anatase en général présente la phase la plus actif de TiO₂ [59]. La taille des particules pouvait influencer la valeur de bande interdite, et se décale de 0.1 eV de la bande de conduction et 0.5 eV de la bande valence [60] pour des particules varient entre 12 nm et 25 nm. Le TiO₂ absorbe un rayonnement UV, dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite, et les photons excitent les électrons dans la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) créant des paires électrons/trous (e^-/h^+) [61]. Indépendamment, de la phase cristalline, les bandes de valence et de conduction dans TiO₂ sont formées à partir de l'hybridation des niveaux O_{2p} et Ti_{3d} [62].

I.4.3. Inconvénients de dioxyde de titane

Le TiO₂ est l'élément le plus utilisé dans le domaine de la photocatalyse à cause de son faible coût et ses propriétés mentionnées ci-dessus. Les inconvénients majeurs de TiO₂ sont d'une part, forte recombinaison e^-/h^+ et de d'autre part, par son large bande interdite et absorbe seulement la lumière ultraviolette, cette lumière ne présente que 4-5% du rayonnement solaire (Figure I-5). Cependant, pour élargir la gamme d'absorption de TiO₂ dans le domaine du visible, une modification est nécessaire de TiO₂ pour établir une grande activité photocatalytique [63]. La partie visible d'irradiation solaire présente 43% de la lumière totale, cette partie peut être bénéfique si la gamme d'absorption de TiO₂ sera plus large.

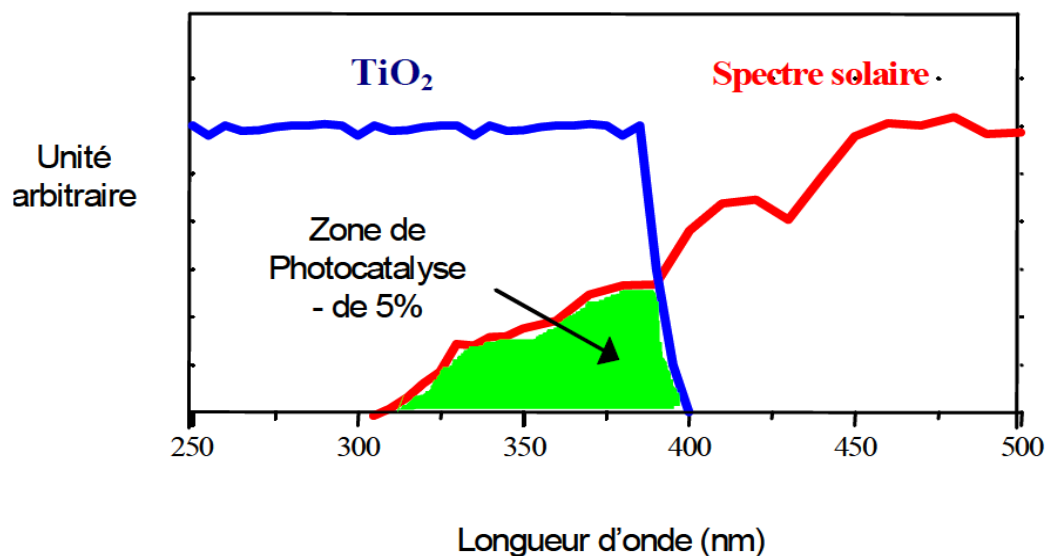
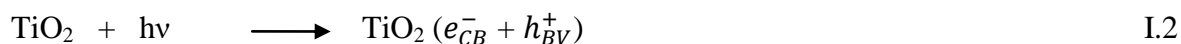


Figure I-5 : Comparaison du spectre solaire et spectre de TiO_2 [64].

I.4.4. Mécanisme de TiO_2 sous la lumière UV

La figure I-6 présente la génération d'un photo-électron (e^-_{BC}) dans la bande de conduction et du photo-trou (h^+_{BV}) dans la bande de valence à partir de l'absorption d'un rayonnement UV, cette absorption donne par la suite le mécanisme général de la photocatalyse hétérogène. L'équation I.2 donne l'excitation des particules de TiO_2 sous l'irradiation UV [65].



Sous l'excitation photochimique, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction détermine la longueur d'onde d'irradiation. L'équation I.3 présente la recombinaison e^-/h^+ , où dans la plupart des cas, la recombinaison produit une perte d'énergie sous forme de réchauffement cristallin [66].

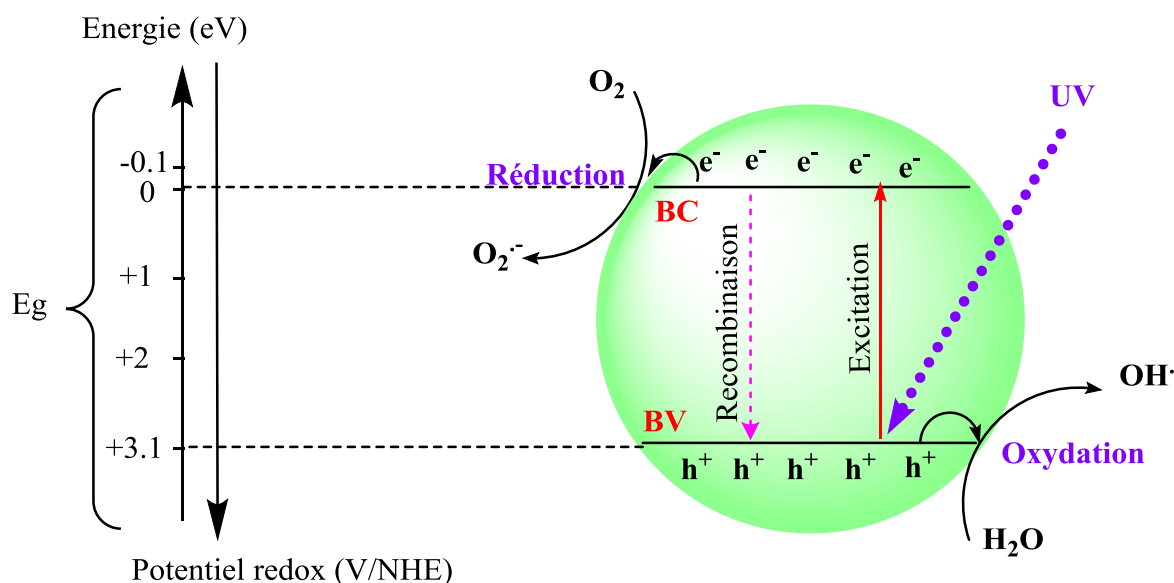
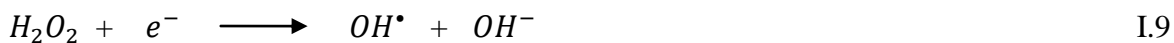
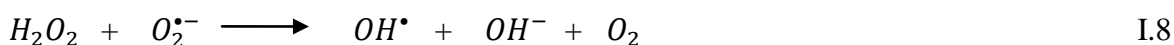
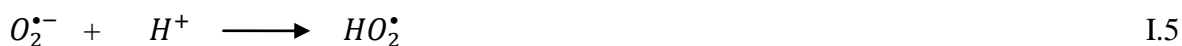


Figure I-6 : Mécanisme de la photocatalyse à la surface TiO_2 sous irradiation UV [67]. (NMH : Electrode normale à hydrogène, E_g : Energie de gap ou de bande interdite).

Les électrons de la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène dissous en formant du radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Equation I.4) [68]. Après le transfert des charges électriques à la surface de TiO_2 , l'anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) est issu de la réduction de l'oxygène adsorbé à la surface de TiO_2 .



Ce radical superoxyde est peu réactif et ne réagit pas directement avec les polluants organiques. Il sert souvent d'intermédiaire à la formation de radicaux hydroxyles et permet aussi de former une espèce radicalaire très réactive (radicaux hydroperoxyde et hydroxyles) selon les réactions de surface suivante :

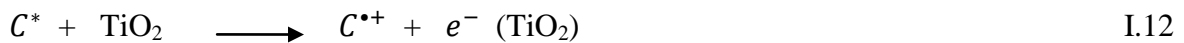


Les équations I.10 et I.11 montrent les trous photo-générés réagissent directement avec l'eau et surtout avec les OH^- adsorbés à la surface de TiO_2 .



Les espèces oxydantes (O_2 , h^+ , OH^\bullet , HO_2^\bullet , $O_2^{\bullet-}$, H_2O_2) permettent de minéraliser les molécules organiques adsorbées à la surface de TiO_2 en CO_2 et en H_2O [69]. Toutes les réactions photocatalytiques de TiO_2 jouent un rôle important dans la détermination de l'efficacité photocatalytique de dégradation. Comme le TiO_2 n'absorbe que la lumière UV, la modification de ce semi-conducteur donne la possibilité d'absorber dans le domaine du visible [70].

Beaucoup de travaux portant sur la dégradation des colorants ont été réalisés dans le domaine UV, où la dégradation des colorants organiques sera comme suit [71]:



Avec C représente un colorant organique, et C^* colorant excité par la lumière incidente. Où il est converti en radicaux cationiques ($C^{\bullet+}$) et mettant par la suite à la dégradation photocatalytique et donne des sous produits ou produits de dégradations (équation I.12). Le radical $C^{\bullet+}$ réagit avec les ions $O_2^{\bullet-}$, OH^\bullet , OH^- et HO_2^\bullet . Ces espèces conduisent aux minéralisations du colorant organique (équations I.13, I.14, I.15 et I.16).

I.4.5. Description des radicaux hydroxyles (OH^\bullet)

Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, cette propriété lui donne un caractère fortement polaire et peu sélectif et attaque la plupart des polluants organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et des microorganismes. Il est considéré le plus fort oxydant après le Fluor avec un potentiel d'oxydation égal 2.80 V (Tableau I-5) et un temps de demi-vie atteint 10^{-9} s. De plus, le

radical hydroxyle ayant un caractère électrophile et les composés substitués par les groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement en conduisant principalement à la formation des composés hydroxylés. Le radical hydroperoxyde produit par $O_2^{\cdot-}$ présentant un potentiel d'oxydation égale 1.70 V. Ce radical est le résultat de la réduction d' O_2 à la surface de TiO_2 [72,73].

Tableau I-5 : Potentiel d'oxydation E° (V) des espèces oxydantes [74].

Eléments	Formule chimique	E° (V)
Fluor	F	3.06
Radical hydroxyle	OH^{\cdot}	2.80
Oxygène atomique	O	2.42
Ozone	O_3	2.07
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	1.78
Radical hydroperoxyde	HO_2^{\cdot}	1.70
Permanganate	MnO_4^-	1.68
Dioxyde de chlore	ClO_2	1.57
Acide hypochloreux	HOCl	1.45
Chlore	Cl	1.36
Brome	Br	1.09
Iode	I	0.54

I.4.6. Méthode de synthèse de TiO_2

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de TiO_2 , parmi les méthodes les plus utilisées dans la littérature : la méthode sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la méthode solvothermale et hydrothermale [75]. La composition et la morphologie des nanoparticules de TiO_2 peuvent être contrôlées par pH, temps de réaction, addition des surfactants, et température de la réaction.

Sol-gel : Le procédé sol-gel est la méthode la plus connue ayant plusieurs avantages pour produire des matériaux de grande homogénéité, pureté, et contrôler la morphologie. La méthode sol-gel consiste à gélifier une solution de précurseur organométallique et créer progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde par des réactions d'hydrolyse-condensation [76,77].

Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) : La méthode de dépôt chimique en phase vapeur est basée sur la déposition des vapeurs issues des réactions chimiques ou des traitements physiques. Cette méthode est utilisée en générale dans l'industrie pour élaborer des couches minces, cette technique nécessite d'optimiser la nature et la qualité des précurseurs pour avoir des films de bonnes homogénéités [75,78].

Hydrothermale et Solvothermale : Cette méthode consiste à dissoudre des précurseurs de TiO_2 dans une solution aqueuse (hydrothermale) ou dans une solution organique (solvothermale), à une température comprise entre 100 °C et 350 °C et sous une pression élevée en utilisant autoclave scellé en teflon. Le contrôle de la taille peut être relié à la température ou par l'addition des sels (NaCl , SnCl_4 , NH_4Cl), tandis que, la morphologie est relié aux conditions d'hydrolyse et de condensations [79-82].

I.5. Charbon actif

Le charbon actif se compose à l'ensemble des substances carbonées avec des surfaces spécifiques élevées. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la surface spécifique, la porosité et les groupements fonctionnels de surfaces [83]. Ces propriétés texturales expliquent pourquoi ce matériau utilisé pour l'élimination des différents contaminants. Les sources des charbons actifs sont tout matériau contient un fort pourcentage de carbone comme : bois, noix de coco, charbon naturel, charbon bitumeux, tourbe, etc. le charbon actif peut être présenté sous trois formes différentes : grain, poudre ou fibres. Ces trois formes se caractérisent par des critères granulométriques. Le processus de synthèse des charbons actifs comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation (physique ou chimique). La compréhension des mécanismes d'adsorption nécessite de déterminer la surface spécifique interne et externe, volume microporeux, et largeurs moyennes des pores.

I.6. Oxyde de graphène

L'oxyde de graphène ou carbone avec deux dimensions (2 D) est devenu très intéressant dans différents domaines de recherche comme : transistors, capteurs, nanoélectronique, et super condensateur. Les résultats théoriques de graphène indiquent que la structure de graphène avec moins de 6000 d'atomes de carbone est le plus instable, et la structure de carbone sera plus stable quand le nombre d'atomes est plus 24.000 [84]. D'après la [figure I-7](#), le graphite forme un réseau hybride empilé sp^2 d'atomes de carbones liés aux liaisons π - π conjuguées covalentes en forme d'anneau de nid d'abeille hexagonal. Actuellement,

les méthodes les plus prometteuses pour la production des nano-feuillets de graphène en grande quantité sont basées sur l'exfoliation du graphite. La méthode la plus connue de préparation de graphène est la méthode de Hummers (1958), dans lequel le graphite est oxydé en utilisant des acides minéraux forts et des agents oxydants tels que KMnO_4 , KClO_3 , et NaNO_3 en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou avec l'acide nitrique (HNO_3). Au cours de cette préparation, l'exfoliation de graphite exprimée par l'espace d'intercouche qui devient plus large [85,86].

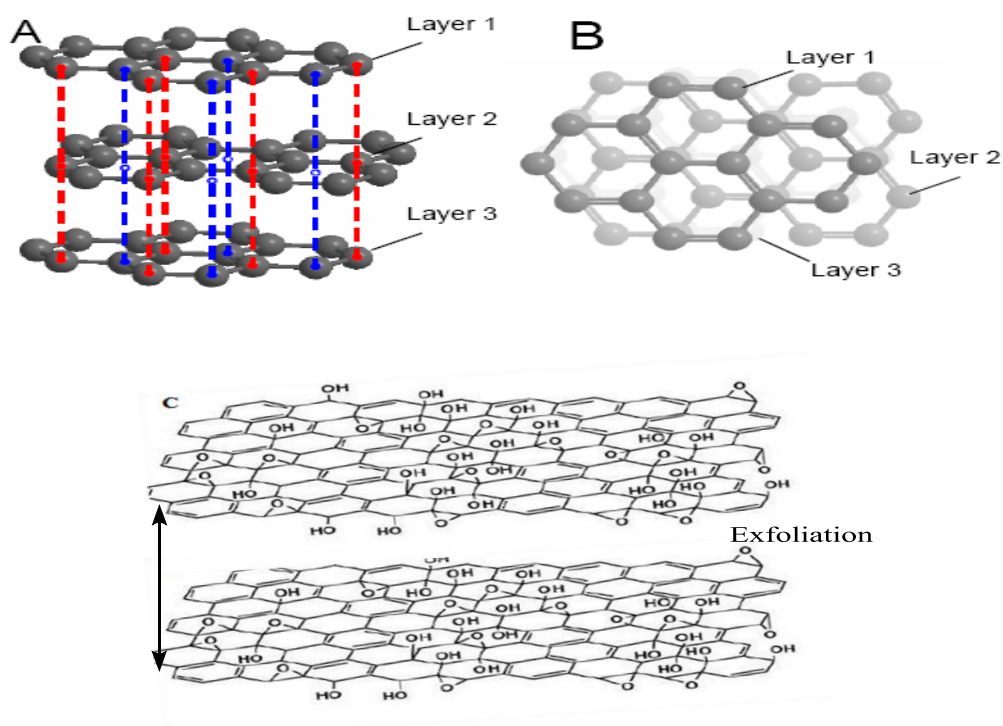


Figure I-7 : Structure de graphite (A), empilement des trois feuillets de graphites (B), oxyde de graphène (C) [85].

Graphène peut conventionnellement fonctionnaliser par hydroxylique ($-\text{OH}$), carboxyle ($-\text{COOH}$), époxyde, carbonyle ($\text{C}=\text{O}$), etc. Ces substances oxygénées sont obtenues généralement par l'oxydation des couches de graphène durant la préparation par la méthode Hummer [87,88].

I.6.1. Propriétés

L'oxyde de graphène présente zéro bande interdite signifiant que ses propriétés électriques sont différentes à celles du graphite. Parmi les propriétés principales de l'oxyde graphène : grande surface spécifique, haute mobilité des charges, résistances mécanique et thermique importantes. Le résumé des propriétés d'oxyde de graphène est donné dans le [tableau I-6](#).

Tableau I-6 : Les propriétés principales de l'oxyde de graphène [84].

Propriétés	Valeur
Dimensionnalité	2D
Module de Young	~1 (TPa)
Résistance mécanique	~130 (MPa)
Conductivité thermique	5.103 W/(m·K)
Conductivité électrique	6.103 (S/cm)
Mobilité des charges	2.105 (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)
Surfaces spécifique	2600 (m ² /g)
Perméabilité aux gaz	Imperméable

I.6.2. Méthodes de synthèses

Comme le graphène présente une nouvelle génération avec des propriétés excellentes décrite ci-dessus, le graphène a pris beaucoup d'attention par les chercheurs à cause de ses larges applications dans différents domaines comme transistors, super condensateurs et capteurs nano-électriques. Par ailleurs, les méthodes existées pour la préparation de graphène citant [89,90]: dépôt chimique en phase vapeur, micro-exfoliation, croissance épitaxiale, développement chimique, solvothermale. Par ailleurs, la réduction d'oxyde de graphène est nécessaire pour déposer différents matériaux comme l'oxyde de titane. Parmi les méthodes de réduction d'oxyde de graphène : la réduction chimique comme hydrazine, la réduction thermique par hydrothermale et la réduction photochimique par semi-conducteurs [91].

I.7. Modification de TiO₂

I.7.1. Dépôt de TiO₂ sur le charbon actif et sur l'oxyde de graphène

Le dioxyde de titane présente une forte recombinaison e⁻/h⁺ sous l'irradiation UV diminuant le rendement quantique du processus photocatalytique de TiO₂. L'absorption de la lumière visible ou proche de visible par TiO₂ favorise la réduction de la recombinaison par la modification des propriétés physico-chimiques de TiO₂. Cependant, l'absorption dans le domaine du visible est l'objet le plus important dans la photocatalyse hétérogène, en permettant d'utiliser des rayonnements solaires comme source d'irradiation [91]. D'autre part, le TiO₂ n'absorbe que la lumière UV ce qui limite ses applications en lumière visible. Le charbon actif et le l'oxyde de graphène ont beaucoup d'attention dans

la photocatalyse hétérogène à cause de ses grandes surfaces spécifiques, le piégeage des électrons dans la bande de conduction de TiO_2 , la réduction de la bande interdite de TiO_2 , et la diminution de la recombinaison des paires électrons/trous. La déposition ou modification de TiO_2 par le charbon actif et par l'oxyde de graphène peut créer un caractère hétérogène entre TiO_2 /Charbon et/ou TiO_2 /Graphène. Cette composition diminue la recombinaison e^-/h^+ et réduit la bande interdite. La synthèse des composés TiO_2 /Charbon et TiO_2 /Graphène a été étudiée par différents chercheurs en utilisant plusieurs méthodes de préparations, parmi ces méthodes : le procédé sol-gel, et la méthode hydrothermale et solvothermale [88,90].

I.7.2. Déposition bimétallique de Au-Ag sur TiO_2

La recombinaison e^-/h^+ et l'absorption seulement de la lumière UV constituent les limitations d'utilisations de TiO_2 . Ces limitations diminuent le rendement photocatalytique dans les deux domaines : UV et visible [63,92]. La vitesse de réaction des électrons est très nettement inférieure à celle des trous sur TiO_2 produisant un déséquilibre, et les électrons qui s'accumulent sur la particule deviennent des centres de recombinaison pour les trous nouvellement créés. La limitation de la perte de charges photo-générées exprimée par la consommation des électrons [93,94].

La déposition des métaux nobles comme Au, Ag, Pd sur le TiO_2 améliore son activité photocatalytique à cause de la synergie entre le métal et le l'oxyde de titane, en permettant de créer un plasmon photocatalytique et retarder la recombinaison électron/trou de la bande interdite et absorber plus d'irradiation [95]. Le déplacement de l'absorption de TiO_2 est observé et produisant des niveaux d'énergies dans la bande interdite de TiO_2 . Dans ce cas, la consommation de O_2 est effectivement supérieure sur métal/semi-conducteur que sur semi-conducteur seul [96]. Seul la modification par métaux nobles peut créer des plasmons de surface et permet d'absorber la lumière dans le domaine de visible [63].

I.7.3. Méthodes de synthèses

La synthèse des métaux nobles déposés sur TiO_2 nécessite une quantité entre les deux produits et une qualité de l'interface métal/semi-conducteur qui affectent sur l'activité photocatalytique. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées pour la déposition des métaux nobles sur TiO_2 [97-101] :

Imprégnation : Le composé métallique est dissous dans un volume approprié du semi-conducteur et permettant de mouiller le TiO_2 sous forme de poudre. La méthode

imprégnation est généralement nécessite un agent qui contrôle la taille et la forme des particules du métal.

Photo-déposition : Sous l'irradiation, il est possible de réduire le sel métallique directement à la surface de TiO_2 . Les trous photo-générés vont oxydées le sel métallique et en parallèle, les électrons photo-générés réduisent le sel métallique en contact avec la surface.

Réduction chimique : Les sels métalliques dissous en solution sont mis en contact avec le semi-conducteur puis réduits par l'ajout un excès d'un agent réducteur. La méthode de réduction chimique est employée pour la formation de particules colloïdales. Parmi les réducteurs fréquemment utilisés : SnCl_2 , NaBH_4 et SnCl_2 .

Hydrothermale : Cette méthode est réalisée en solution aqueuse, le métal noble (sous forme métallique) est mélangé avec le semi-conducteur et le composé obtenu transféré dans un réacteur sous haute température et pression à un certain temps pour assurer la déposition optimale, et si la solution aqueuse utilisée est différente de l'eau, la méthode est solvothermale, cette méthode est reliée aux conditions des deux matériaux utilisés : métal/semi-conducteur.

I.8. Description du plasmon des métaux nobles

La photocatalyse plasmonique est créée lors de la dispersion de nanoparticules des métaux nobles sur des semi-conducteurs. Sachant que les métaux nobles n'ont pas une bande interdite, mais quand ils seront exposés à la lumière, les électrons absorbent l'énergie à partir de l'irradiation lumineuse. Ces électrons peuvent être déplacés d'un état de faible énergie à un état d'énergie plus élevé, et permettant d'absorber la lumière dans le domaine visible. Les deux processus qui caractérisent la photocatalyse plasmonique sont : La jonction de Schottky et la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR) [102,103].

I.8.1. La jonction de Schottky

La jonction de Schottky est le résultat de contact d'un métal noble avec un semi-conducteur, ce contact permet un champ électrique interne dans une région (région d'espace-charge) à l'intérieur de la partie du catalyseur mais proche de l'interface métal/semi-conducteur, cette région peut forcer les électrons et les trous de déplacer vers différentes directions et ils vont être proche ou dans la jonction de Schottky. Les travaux de Subramanian et *al.* [104] indiquent ce phénomène se produit effectivement lorsque le métal

et le semi-conducteur sont à l'équilibre et leurs niveaux de Fermi coïncident. De plus, la partie métallique ayant un chemin rapide de transfert des charges et sa surface agit comme un centre de piège des électrons sous UV, tandis que sous le visible, les électrons vont déplacer vers la partie du semi-conducteur. Ces électrons deviennent de plus en plus actifs et suppriment les recombinaisons e^-/h^+ durant la dégradation des polluants organiques [105].

I.8.2. Résonance plasmonique de surface localisée (LSPR)

Le champ électromagnétique de la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR) représente une forte oscillation des électrons libres de la phase métallique. Parmi les caractéristiques de LSPR [102,106] :

- Diminution la bande interdite du catalyseur et améliorer l'absorption de la lumière visible et conduisant à une réactivité photocatalytique importante.
- Forte absorption de la plupart de la lumière incidente sur la couche mince (10 nm) au fond de la surface.
- La longueur d'onde des nanoparticules Au et Ag est réponde dans le domaine du visible, et l'absorption de la lumière par des particules métalliques dépend de la taille, de la forme, et du milieu environnant.
- LSPR permet de crier un champ électrique local et favoriser les réactions photocatalytiques. Par ailleurs, l'excitation des trous et des électrons et le chauffage du milieu environnant permettrait d'augmenter la vitesse des réactions.

D'autre part, lorsque la particule métallique soumis à un champ électromagnétique (figure I-8), les électrons ont un mouvement d'oscillation collectif. Le phénomène de résonance de plasmon de surface est observé par la fréquence d'onde électromagnétique et la fréquence propre d'oscillation. Ce phénomène provient de la vibration collective des électrons à la surface de la particule [107].

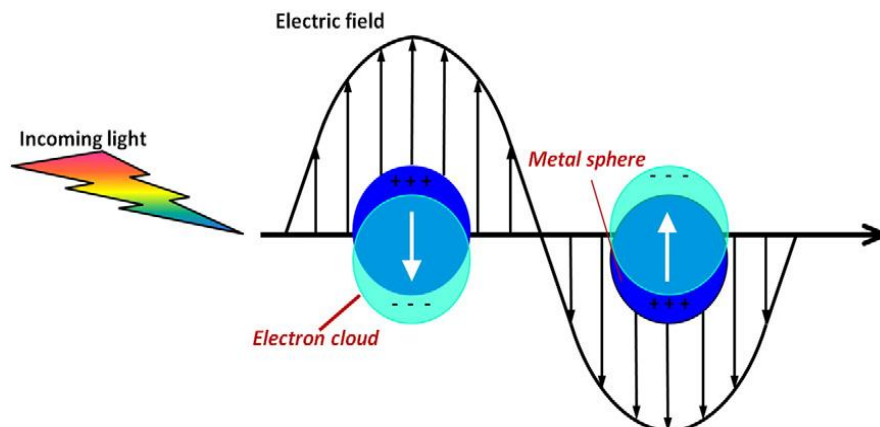


Figure I-8 : Mouvement d'oscillation des électrons de la bande de conduction de nanoparticule du métal [102].

I.8.3. Influence de la forme et de la taille de Au et Ag sur le plasmon

A l'exception de la forme sphérique, les nanoparticules de la photocatalyse plasmonique peuvent prendre des formes triangulaires, cubiques, ellipsoïdes, cylindriques, nanorods, et nanofils et même une forme irrégulière (figure I-9). Certaines études ont montrées la possibilité de contrôler les formes des nanoparticules pour différentes applications comme l'amélioration du champ électrique local produit entre les deux pôles en donnant des bandes plus larges, et d'autres formes peuvent créer une autre bande d'absorption comme le cas des nano-tiges de l'Or où les deux bandes d'absorption se forment à cause des résonances multipolaires dans différentes directions. La taille des nanoparticules joue un rôle très important dans le domaine de la photocatalyse plasmonique [105], et la diminution des tailles des nanoparticules conduit une à grande absorption et quand les particules de l'Or (Au) sont plus grandes, le plasmon se déplace vers des longueurs d'ondes plus élevés. Dans le cas des nanoparticules de l'Argent (Ag) (figure I-9), le plasmon déplace de 400 nm à 670 nm quand les formes des nanoparticules de Ag changent suivant les formes (tiges, sphères, ou cubes).

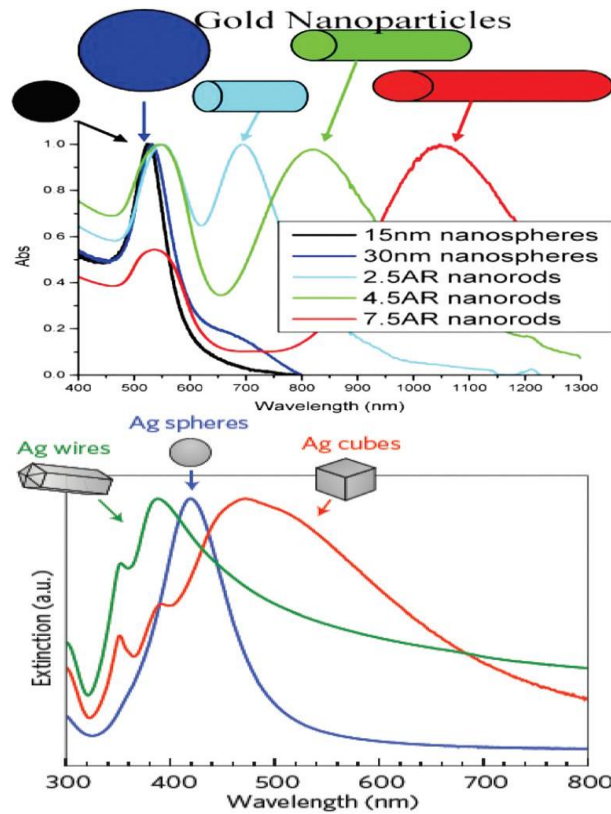


Figure I-9 : Effet de la forme et de la taille des métaux nobles de Au et Ag sur le plasmon [108].

I.8.4. Influence du milieu environnant

La résonance du plasmon est dépend du milieu environnant comme l'air, l'eau, etc. [105]. Ce milieu est exprimé par l'équation suivante :

$$\epsilon_m = 1 - \frac{\omega^2}{\omega_p^2} \tag{I.17}$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}} \tag{I.18}$$

Où ϵ_m la constante diélectrique, ω_p : fréquence du plasma métallique, n : est le nombre d'électrons de charge e , ϵ_0 : la permittivité du vide et m_e la masse d'un électron. Le [tableau I-7](#) présente le constant diélectrique du milieu environnant et la valeur d'absorption dans le domaine du visible.

Tableau I-7 : Longueurs d'onde de résonance plasmonique des particules sphériques (λ_p) de 20 nm de diamètre en fonction de la constante diélectrique du milieu (ϵ_m) [105].

Milieu	ϵ_m	λ_p (nm)
Air	1	503
Eau	1.77	519
Silice	2.13	526

I.8.5. Mécanisme du plasmon photocatalytique

La figure I-10 présente le processus général de la photocatalyse plasmonique. Pour faciliter l'explication du processus, en supposant que les nanoparticules de TiO_2 absorbe la lumière UV et les nanoparticules de Au absorbe la lumière visible. Dans ce cas, les nanoparticules de Au poussent l'oscillation collective des électrons où en excitant les électrons et les trous par transfert d'énergie et/ou par transfert des porteurs de charges. Par ailleurs, les nanoparticules de TiO_2 peuvent absorber la lumière visible lorsque ces nanoparticules diminuent la bande interdite de TiO_2 [103]. Néanmoins, Au et TiO_2 peuvent absorber la lumière séparément et contribuer synergiquement la photocatalyse plasmonique [105,109].

Le mouvement des électrons de chaque matériaux est lié au domaine d'irradiation UV ou visible. Sous UV, le contact Au/ TiO_2 pousse les électrons de la bande de conduction de TiO_2 à cause de l'oscillation du métal noble en facilitant la transition de sous-couche intrabande de 5d à 6sp de Au et 4d à 5sp pour Ag. Tandis que sous le visible, les électrons 6sp de Au peuvent redistribuer à un niveau d'énergie plus élevé que le niveau de Fermi.

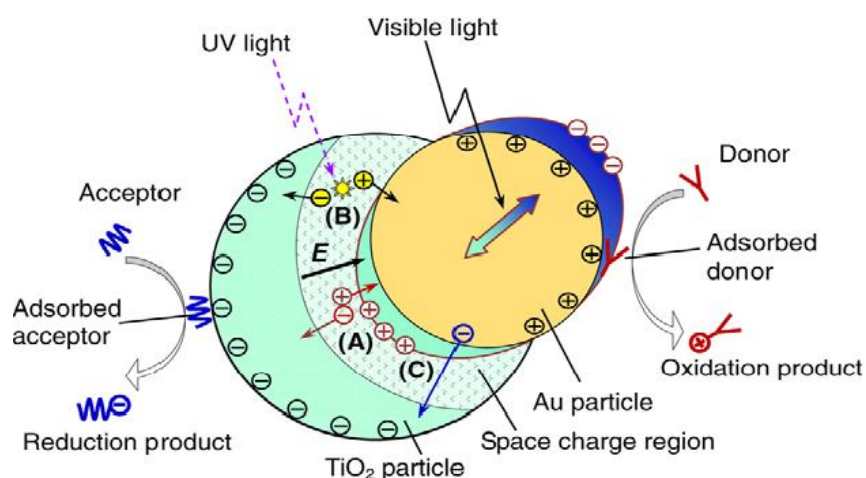


Figure I-10 : Processus général du plasmon en contact avec TiO_2 [105].

I.8.6. Absorption de la lumière par Au (UV et visible)

La figure I-11 montre l'absorption de la lumière UV et visible par TiO₂ et Au. Considérant l'absorption dans le domaine UV est observée, cette absorption est attribuée à l'excitation intrabande des électrons de 5d à 6sp, d'autre part, l'absorption dans le domaine visible est exprimée par l'excitation des électrons de 6sp et qui vont redistribuer au niveau d'énergie plus élevées que le niveau de Fermi, et par conséquent le métal noble absorbe les deux lumières (UV et visible). De plus, le photo-courant de surface du domaine UV est plus large de celle du domaine visible [103,110].

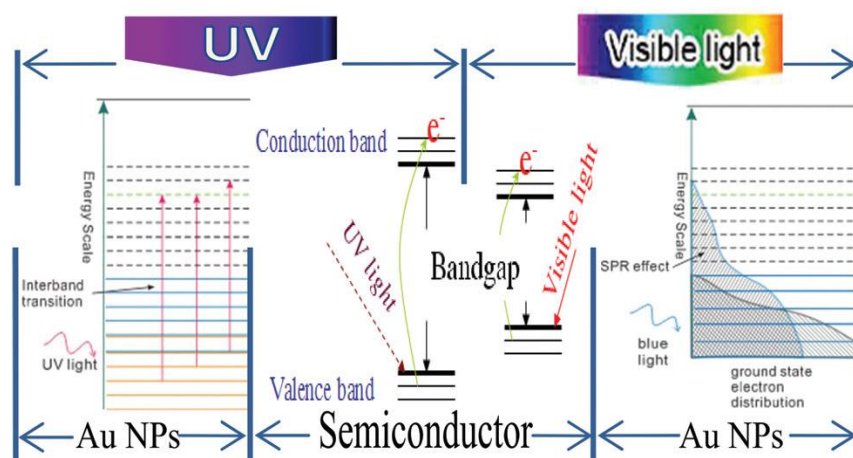


Figure I-11 : Mécanisme d'absorption des lumières UV et visible par Au/semi-conducteur [102].

I.8.7. Nanoparticules bimétalliques Au-Ag







Les composés nanoparticules des deux différents éléments métalliques présentent une nouvelle propriété électrique, optique, catalytique, et photocatalytique. Les nanoparticules bimétalliques peuvent présenter non seulement la combinaison des propriétés reliées à la présence des deux métaux individuels, mais aussi nouvelles propriétés à cause de la synergie entre deux métaux [108]. La structure des nanoparticules bimétalliques est définie comme mode de distribution de deux éléments peut être donné par un alliage de structure grappe ou noyau de coque. La forme et la taille des nanoparticules de monométallique et bimétallique sont strictement dépend de la méthode de préparation et les conditions expérimentales. De plus, la combinaison des deux matériaux ouvre la possibilité d'avoir d'autres formes géométriques à cause de diverses distributions de chaque métal dans la particule et leurs diverses organisations selon les nanoparticules bimétalliques décrites dans le tableau I-8. La structure de nanoparticule bimétallique est divisée en deux principaux groupes : noyau de coque et structure alliage. En résumé, dans le cas des

nanoparticules bimétalliques, LSPR est le même que dans le cas du monométallique et l'absorption de la lumière dépend de la taille et de la forme des nanoparticules bimétalliques. Par ailleurs, les méthodes les plus connues pour la préparation des nanoparticules bimétalliques sont : réduction chimique [111], système microémulsion [112], photo-déposition, et radiolyse [113].

Propriétés photocatalytiques : Les nanoparticules bimétalliques supportées sur des matériaux sont utilisées en oxydation catalytiques des colorants, glucose, monoxyde de carbone, alcool benzylique, méthanol, toluène, réduction d'oxygène, et déshydratation de propane. Dans le domaine de la photocatalyse, les métaux nobles absorbent la lumière blanche à cause de résonance plasmonique de surface localisée, et lorsque les nanoparticules bimétalliques sont en contact avec un semi-conducteur comme TiO_2 , la jonction de Schottky est créée entre les deux interfaces en facilitant le piégeage des électrons et séparer la recombinaison e^-/h^+ , un exemple de bimétallique Au-Ag/ TiO_2 présente une activité photocatalytique mieux que l'utilisation de Au- TiO_2 ou Ag- TiO_2 , et une seule large absorption de la lumière est observée expliquant l'existence d'une structure alliage Au-Ag [105,106].

Effet de la forme : L'effet de la forme des nanoparticules bimétalliques est exprimé dans le [tableau I-8](#). Cet effet donne structure bimétallique et la bande d'absorption dans le domaine du visible.

Tableau I-8 : Présentation de la forme, bande d'absorption de LPSR, couleur et méthode de synthèse des nanostructures bimétalliques.

Composition	Structure	Forme	Illustration schématique	LSPR	Couleur	Méthodes de synthèse	Références
Au/Ag	Au noyau	sphères		420	Jaune	Synthèse de flux micro-segmenté, photo-réduction des grains de Ag à Au, réduction utilisant permanganate	[114-115]
	avec Ag			559			
	coquille	Tiges		518 678			
Au/Ag/Au	Noyau de coquille double noyau	sphères		550	Violet	Flux micro-segmenté	[92]
Ag/Au	Noyau de coquille	Cubes		448	Jaune	Réduction chimique	[108]
		Sphères		495	Orange		
				510 520	Rouge- orange		
Au/Ag	Alliage	Cube		520	Violet foncé	Réduction utilisant solution aqueuse de dextrane	[116]
Au/Ag	Alliage	sphère		479- 523	Violet	Réduction utilisant permanganate	[117]

I.9. Conclusion

L'étude bibliographique avait pour objectif d'exposer les bases théoriques et l'état de l'art de la photocatalyse hétérogène. Le semi-conducteur TiO_2 avec ses méthodes de préparations au niveau de laboratoire, ainsi que ses propriétés et son mécanisme mis en jeu sont présentés. L'oxyde de graphène préparé à partir du graphite montre plusieurs propriétés telles que : grandes surfaces spécifiques, une bonne conductivité électrique, etc. les phénomènes de la photocatalyse plasmonique ont été criés par le dépôt des nanoparticules métalliques sur le TiO_2 .

Il est remarquable que l'utilisation de TiO_2 seul reste inutile au niveau de son activité photocatalytique à cause de ses inconvénients qui limitent son efficacité dans les domaines UV et visible. La réduction de la recombinaison électron/trou est nécessaire dans le domaine UV pour augmenter l'activité photocatalytique. L'amélioration de l'absorption TiO_2 dans le visible présente un objet primordial. Ces objectifs sont résulté par la préparation des composites capables d'absorber la lumière visible et solaire qui sont plus économiques que la lumière ultraviolette.

Chapitre II. Matériel et méthodes

II. 1. Introduction

Le deuxième chapitre présente les sources d'irradiation et les photo-réacteurs sous l'irradiation UV, visible et solaire. Par ailleurs, les préparations des catalyseurs à base de TiO₂ nécessite des caractérisations physico-chimiques telles que : Spectroscopie UV-visible, surface spécifique BET, diffraction des rayons X, microscope électronique à transmission et à haute résolution, spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse, spectroscopie de photoluminescence à rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, analyse thermogravimétriques, et spectroscopie Raman. Les conditions expérimentales des catalyseurs ont été mesurées pour chaque dispositif utilisé.

II.2. Sources d'irradiations et photo-réacteurs

II.2.1. Irradiation artificielle (UV et visible)

La technologie Light Emitting Diode (LED) est connue depuis de nombreuses années mais ce n'est que récemment qu'elle a connu un fort développement technologique. En effet, depuis dix ans, des progrès significatifs ont permis d'atteindre des puissances de l'ordre de plusieurs Watts sur des longueurs d'ondes situées proche de l'UV (365 nm) et du Visible. Pour ces raisons, les lampes LED sont de plus en plus utilisées comme sources lumineuses en photochimie dans les laboratoires, et même pour des applications industrielles de stérilisation. Les lampes LED sont des composants miniaturisés qui peuvent être intégrés facilement quelle que soit la géométrie du réacteur photochimique. Le spectre des lampes LED (visible) peut imiter des irradiations entre 400 et 750 nm (figure II-1).

Tandis que, les lampes UV utilisées sont à base de Mercure avec des intensités de 15 et 24 Watts. Dans ce type de lampe, la décharge électrique provoque l'excitation des atomes de Mercure qui, en retombant dans leur état fondamental émettant des radiations. La géométrie du tube contenant la vapeur de Mercure est de forme cylindrique. L'utilisation de la lampe UV permet de tester les performances photocatalytiques des matériaux synthétisés à une longueur d'onde égale 365 nm.

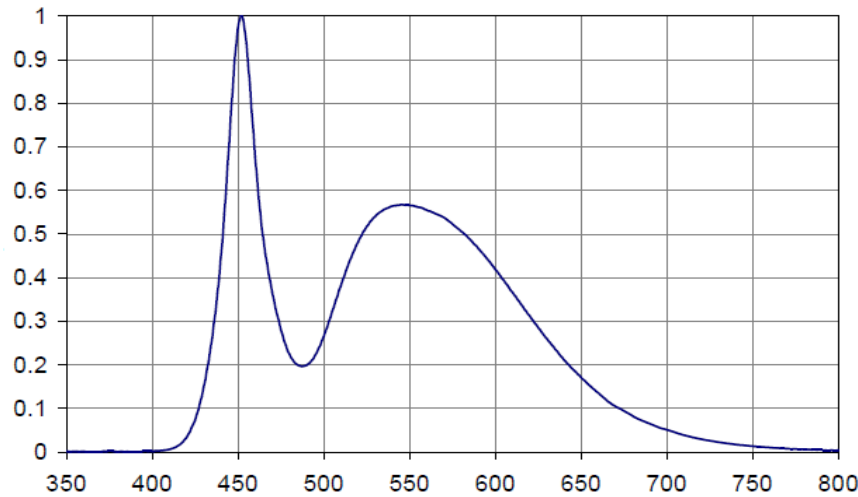


Figure II-1 : Représentation du spectre des lampes blanches à base de LED (visible).

II.2.2. Irradiation naturelle (rayonnement solaire) [118-120]

Le soleil émet des ondes électromagnétiques dont le spectre s'étend des ondes de radios aux rayons gamma en passant par la lumière visible. Au niveau de la mer traversant toute l'atmosphère terrestre, les rayonnements solaire ont subis aux plusieurs filtrations, et une faible partie du rayonnement solaire parvient jusqu'à la surface de la terre (Figure II-2). Ces rayonnements constituent une faible partie des rayonnements ultraviolets (~5%), et une grande partie du visible (~43%) et infrarouge (~52%). La puissance des rayonnements solaire en dessus de l'atmosphère est de 1400 W/m^2 , et sous un sol vertical, à midi ciel dégagé et temps sec est connu environ 950 W/m^2 . L'utilisation de la lumière solaire présente un avantage de faible coût d'énergie, énergie renouvelable et matériaux économiques et efficaces.

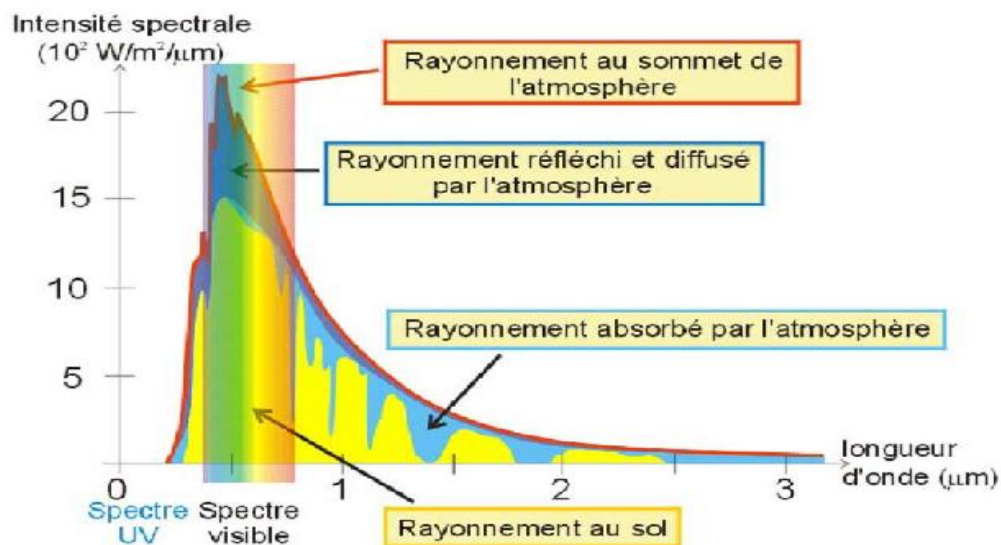


Figure II-2 : Représentation du spectre solaire [119].

II.2.3. Réacteur à lampe UV

L'évaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs a été réalisée par un réacteur à base des lampes ultraviolettes possédant des puissances électriques égales à 15 ou 24 Watts. Les tests de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sont mesurés à une température ambiante et une pression atmosphérique. La figure II-3 représente le photo-réacteur à base d'une lampe UV. Ce réacteur est de forme cylindrique en face de la lampe UV et la distance entre la surface du réacteur et la lampe est 20 mm. La longueur d'onde de la source d'irradiation est 365 nm. Pour assurer la stabilité de l'émission, 1 à 2 minutes sont nécessaire lors de la mise en régime de la lampe UV.

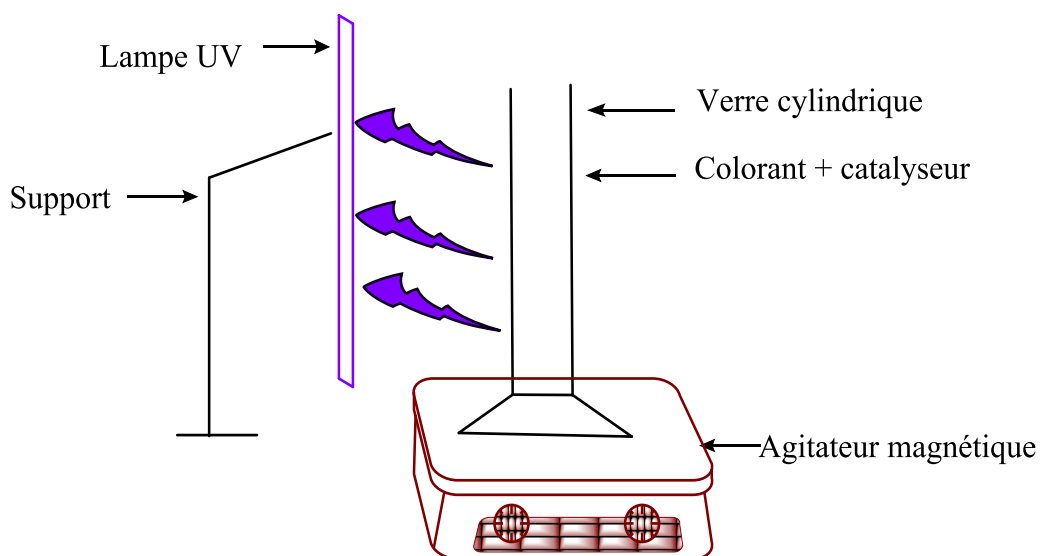


Figure II-3 : Dispositif expérimental du photo-réacteur catalytique d'une lampe UV.

II.2.4. Réacteur à lampe visible (LED)

L'évaluation de l'activité photocatalytique du réacteur LED est réalisée au sein du laboratoire. Les tests photocatalytiques sont effectués pour éliminer le bleu de méthylène dans un milieu liquide dans des conditions normales de pression et de température. Le photo-réacteur utilisé est composé d'un tube en verre cylindrique de diamètre $d = 30$ mm et de hauteur $h = 200$ mm. Les sources d'irradiations lumineuses sont des lampes visibles de type LED disposées à la surface latérale du photo-réacteur (figure II-4). Un système de circulation d'eau est installé autour de ces lampes permettant l'absorption des radiations infrarouges pour éviter l'échauffement du réacteur et par la suite du milieu réactionnel. La distance entre les lampes LED et le réacteur cylindrique est 80 mm.

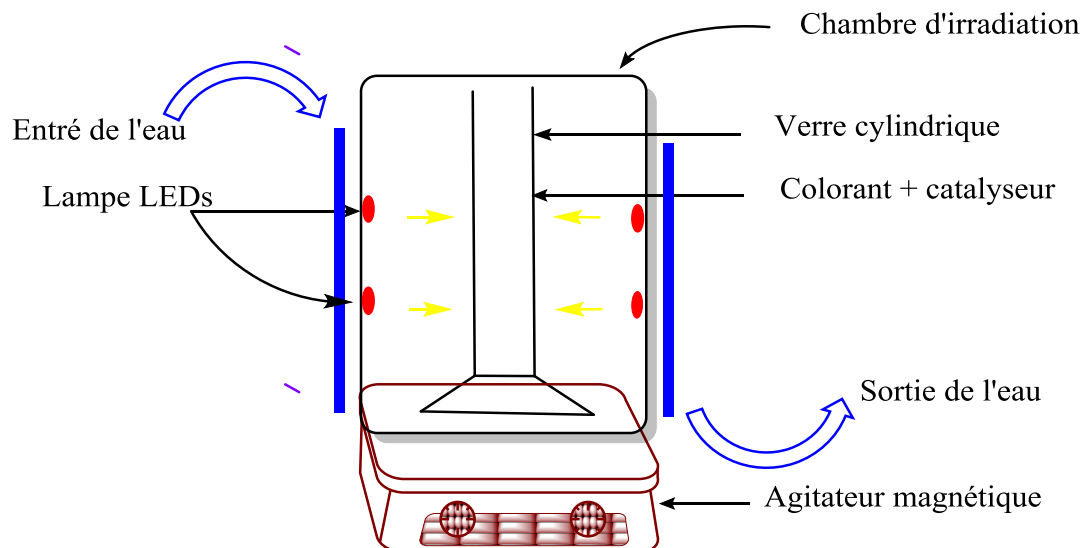


Figure II-4 : Dispositif expérimental du photo-réacteur à base d'une lampe visible (LED).

II.2.5. Réacteur solaire

Le même réacteur utilisé dans l'UV est illuminé cette fois avec l'énergie solaire. Le spectre d'irradiation du solaire est représenté sur la [figure II-5](#). Les tests sont expérimentés durant le mois de Mai (2016), choisissant des jours ensoleillés entre 10:00 h du matin jusqu'à 14:00 h de l'après midi à la ville de Sétif (Algérie), avec une latitude $36^{\circ} 11' 29''$ N et une longitude $5^{\circ} 24' 34''$ E.

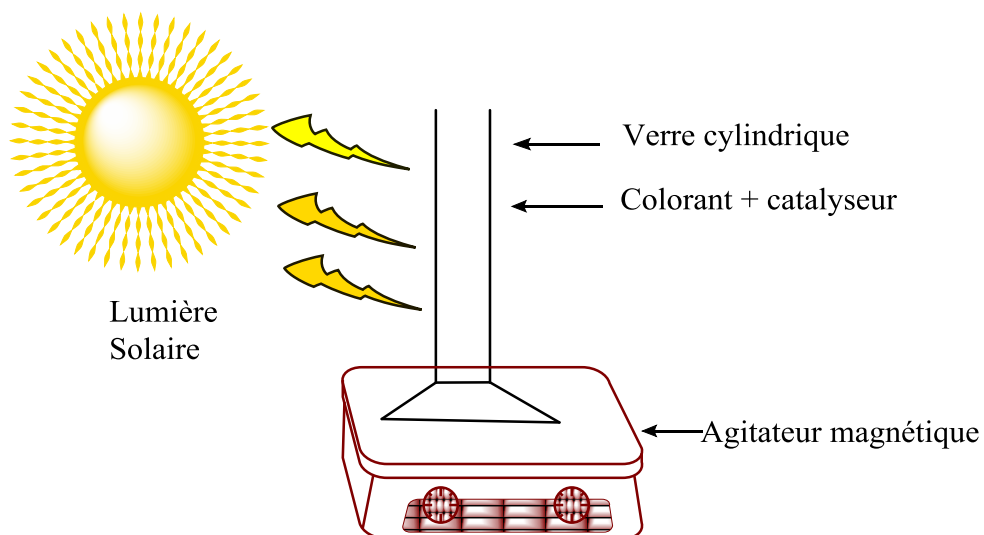


Figure II-5: Dispositif expérimental du photo-réacteur solaire.

II.3. Protocoles expérimentaux

II.3.1. Protocole 1

Une masse de 100 mg de chaque catalyseur a été ajoutée dans 200 mL d'une solution de bleu de méthylène avec des concentrations de 20 ou 10 mg/L à une température ambiante. L'eau distillée est utilisée pour préparer toutes les solutions. Pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption à la surface du catalyseur et le bleu de méthylène, la solution est agitée à l'obscurité pendant 60 ou 90 minutes, cette agitation permet une répartition homogène ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à la réaction. La solution continuellement maintenue sous agitation et ensuite irradiée et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers jusqu'à la fin de la réaction à $t = 240$ minutes. Ces échantillons sont filtrés à travers des filtres Millipore (porosité $0,22 \mu\text{m}$) afin d'éliminer le catalyseur et analyser la solution à la spectroscopie UV-visible.

II.3.2. Protocole 2

Des masses de 15 et 40 mg de chaque catalyseur ont été ajoutées dans 75 mL de bleu de méthylène avec une concentration 5 ppm de chaque solution. Les autres conditions expérimentales du protocole 2 sont identiques aux celles du protocole 1. Les différents résultats des deux protocoles expérimentaux sont tracés sous forme $C/C_0 = f(t)$, avec C_0 et C sont respectivement les concentrations à temps d'irradiation 0 et t du bleu de méthylène. Le rendement de dégradation en pourcentage $R(\%)$ est calculé par l'équation suivante :

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100\% \quad \text{II.1}$$

II.4. Propriétés physico-chimique du bleu de méthylène et critère de choix [121,122]

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, molécule polycyclique, contient des hétéroatomes d'azote et de soufre dans sa structure. Le bleu de méthylène a plusieurs applications telles que : colorants des papiers, teinture des cotons et des laines etc.

Le bleu de méthylène fait partie de la classe des colorants azoïques largement utilisés dans le monde de textile. Sa structure moléculaire et son spectre UV-visible sont représentés respectivement sur les figures II-6 et II-7. De plus, le choix du bleu de méthylène est basé sur les raisons suivantes :

- Il est soluble dans l'eau
- Il a une très faible vitesse de dégradation par photolyse

- La fraction de colorant adsorbée à la surface de TiO_2 n'est pas significative

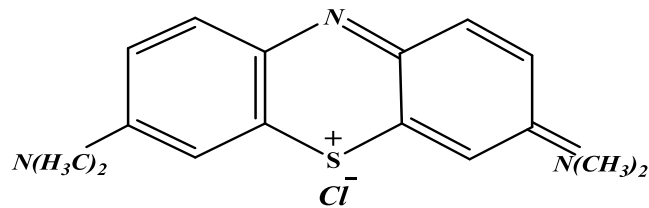


Figure II-6: Structure moléculaire du bleu de méthylène [123].

Tableau II-1 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [123,124].

Propriétés/Composé	Bleu de méthylène
Formule brut	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$
Masse molaire	$319.86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	50 g/L (20 °C)
Point de fusion	180 °C
λ_{max} (nm)	664 nm
pH (T=25°C, C=5 mg/L)	6.2
Nom technique	Bleu de méthylène
Nom scientifique	3,7-bis(Diméthylamino)-Phénazathionium chloride Tetramethylthionine chloride, Trihydrate

II.4.1. Détermination de la longueur d'onde du bleu de méthylène

La détermination de la longueur d'onde du bleu de méthylène est une étape préliminaire. Le spectre en UV-visible de la concentration de 4 mg/L est obtenu par un balayage spectral de 280 à 800 nm (figure II-7).

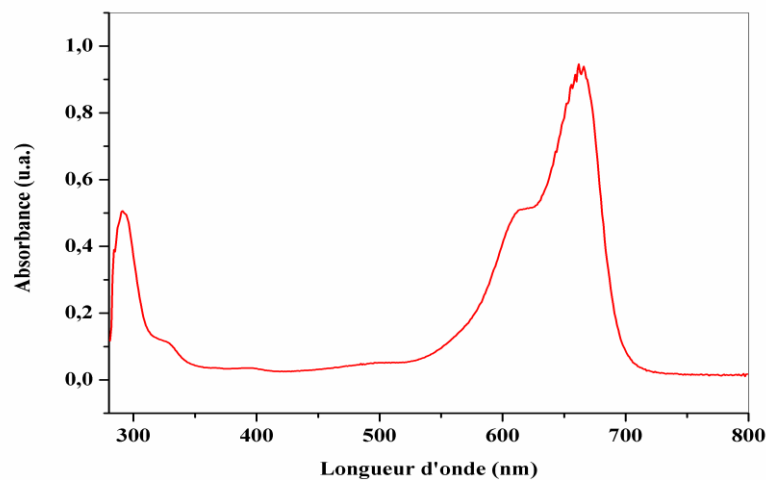


Figure II-7: Détermination de la longueur d'onde et l'absorption maximale de l'UV-visible du bleu de méthylène de concentration, $C = 4 \text{ mg/L}$, $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$.

II.4.2. Détermination de la concentration en bleu de méthylène en solution

La solution du bleu de méthylène a été préparée en utilisant l'eau distillée pour avoir une solution mère de concentration 20 mg/L . Cependant, pour une bonne reproductibilité des résultats de la photocatalyse, des solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir de la solution mère. Les concentrations du bleu de méthylène ont été analysées en mesurant leur absorbance à 664 nm . Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en bleu de méthylène est obtenue en employant des solutions comprises entre 1 mg/L et 10 mg/L à pH naturel (6.2). La concentration en bleu de méthylène est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$C \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{A-b}{a} \quad \text{II.2}$$

Où A est l'absorbance, a et b sont respectivement la pente et l'origine.

II.5. Cinétique de dégradation

Le processus de dégradation photocatalytique est un mécanisme complexe et il est difficile de déterminer la cinétique des réactions à partir des étapes élémentaires. Toutefois, le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est le plus utilisés pour décrire la dégradation photocatalytique.

La description des cinétiques de dégradation des colorants est donnée par l'équation ci-dessous [125,126], et dans la plupart des cas, la cinétique de dégradation de la

photocatalyse de nombreuses molécules organiques est défini comme des réactions de pseudo premier-ordre avec une vitesse de dégradation donnée selon l'équation suivante :

$$V = \frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad \text{II.3}$$

Avec : V : Vitesse de dégradation (mg/L·h)

k_{app} : Constante apparente de dégradation (h^{-1})

C : Concentration de solution en colorant (mg/L)

t : Temps d'irradiation (h)

L'intégration de cette équation conduit à l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t \quad \text{II.4}$$

Le traçage de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ en fonction de temps (t) est linéaire avec k_{app} présente la constante de la vitesse apparente de la réaction du premier-ordre, C_0 est la concentration d'équilibre des catalyseurs après l'adsorption.

II.6. Caractérisations physico-chimique

II.6.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

La quantification des éléments dans la solution liquide est réalisée par la spectroscopie d'absorption. Cette méthode permet de déterminer et d'identifier une substance chimique et une concentration en solution. L'absorbance A d'une solution est défini par la loi de Beer Lambert [127,128] :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad \text{II.5}$$

Avec I_0 et I sont des intensités d'un chromophore, ϵ_λ : Coefficient d'extinction molaire, l est la longueur de l'échantillon en cm et C la concentration molaire d'une substance absorbante.

Conditions expérimentales : Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour les mesures est de type UV-1700 UV-visible. Les spectres sont présentés dans la partie expérimentale. Les analyses ont été répétées deux fois au minimum pour chaque mesure.

II.6.2. Mesure de la surface spécifique BET

En 1938, Brunaur, Emmett, Teller (BET) ont développés Les surfaces spécifiques (m^2/g) [129] en utilisant la surface occupée par monocouche de gaz inerte à la surface d'un échantillon microporeux dans les domaines de $0.035 < \frac{P}{P_0} < 0.05$. La méthode de BET est basée sur certaines hypothèses :

L'adsorption s'effectue en monocouche et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées, et valable juste pour des pressions relatives plus élevées. Il existe un équilibre permanent entre le nombre des molécules qui s'adsorbent et désorbent. Néanmoins, la méthode BET reste sans conteste la plus utilisée pour déterminer la valeur de la surface spécifique. La relation de BET est donnée par :

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m} \quad \text{II.6}$$

Avec : V (cm^3/g): Le volume adsorbé à la pression d'équilibre. V_m : Volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire. C : l'énergie constante de Langmuir qui est donnée par :

$$C = \text{Exp} \left(\frac{E_1 - E_l}{RT} \right) \quad \text{II.7}$$

Où E_1 et E_l sont respectivement la chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide et la chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée. R : Constante des gaz parfaits. T : Température absolue.

Le paramètre C et la surface S_{BET} peuvent se déduire à partir des isothermes d'adsorptions par : $\frac{P}{V(P-P_0)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ dans le domaine de pression $0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35$, la droite obtenue présente une ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$ et une pente $\frac{C-1}{V_m C}$ permettant de déduire V_m . Connaissant V_m permet de calculer la surface spécifique par l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{aV_m N}{mV_M} \quad \text{II.8}$$

Avec : a : surface occupée par une molécule de vapeur. N : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). m : la masse de l'échantillon (g). V_M : volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

Le volume poreux total est déterminé par la règle de Gurvitche. Cette règle considère la quantité adsorbée entre la pression relative dans laquelle se termine la courbe d'adsorption et la valeur de $\left(\frac{P}{P_0}\right) = 0$, en général en utilisant a_{\max} pour $\left(\frac{P}{P_0}\right) = 0.95$.

Pour estimer la taille des pores, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [130] ont proposés en 1938 l'équation de Kelvin. Cette équation est défini par le diamètre apparent des pores lors de la condensation capillaires en utilisant la branche de désorption (point par point). Les calculs ont été effectués à partir des courbes de désorption et le tracé $\frac{dv}{dw} = f(d)$ donne la courbe de distribution poreuse. Les différents types d'isothermes les plus rencontrées sont regroupées dans six catégories selon la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (figure II-8).

Type I : Basé sur l'augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivi par un palier horizontal jusqu'à la pression de la vapeur saturante, en général, ce type est attribué à l'adsorption sur une surface microporeuse. Le type II est plus rencontré en caractérisant des surfaces poreuses, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. Les isothermes de type III sont assez rares et caractérisent des faibles attractions adsorbat-adsorbant et par des fortes attractions entre molécules adsorbées.

Le type IV est identique à celui de type II et il correspond aux milieux mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaires avec hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption. L'isotherme de type V est rarement rencontrée, elle est la même isotherme que le type IV mais dans ce cas les interactions du milieu gaz/solide adsorbées sont faibles. Le type VI : Cette isotherme correspond de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue à un milieu poreux couche par couche qui se forme les unes après les autres.

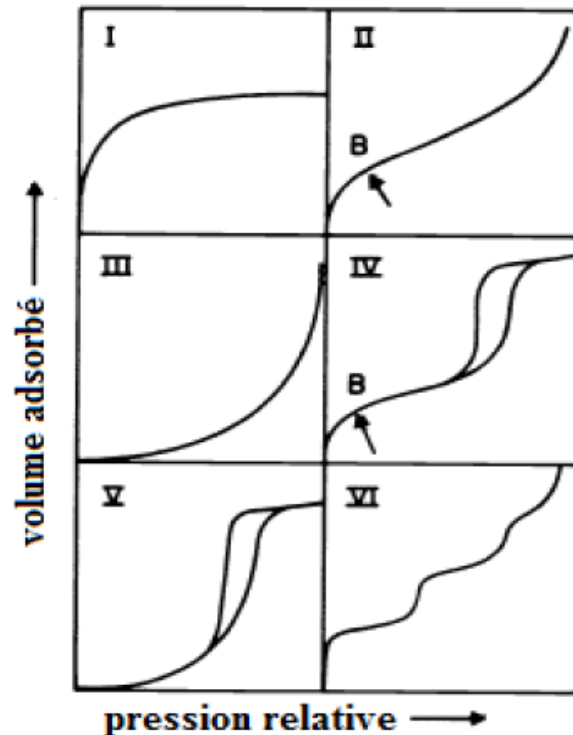


Figure II-8 : Isothermes d'adsorption selon la classification de IUPAC [131].

Conditions expérimentales : La précision de la surface spécifique des échantillons est mesurée par Quadrasorb SI Surface Analyser. Tous les échantillons ont été mesurés par physisorption N_2 à 77 K et préalable sont dégazés sous vide à 423 K pour 5 h. La masse de l'échantillon a été mesurée avant et après l'analyse. Le volume total est calculé dans le point $\left(\frac{P}{P_0}\right) = 0.95$. Tandis que la taille des pores est calculée par la méthode BJH en utilisant la branche de désorption fondée sur la condensation capillaire dans les mésopores.

II.6.3. Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique basée sur la diffraction des rayons X sur une matière cristalline (figure II-9). Les diffractions sont données par la loi de Bragg : $2d \sin \theta = n\lambda$. Où d_{hkl} est la distance interplanaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l), θ l'angle d'incidence, n ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau incident [132].

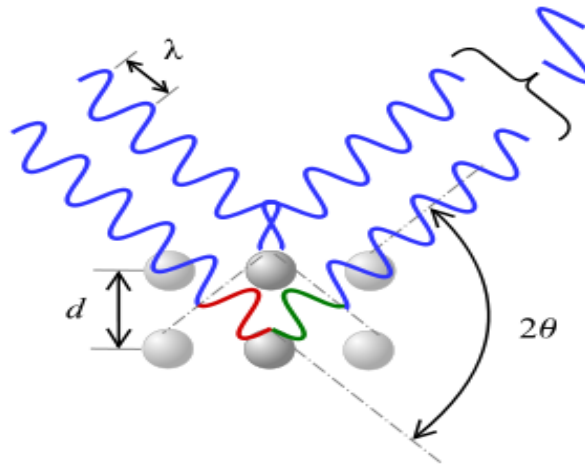


Figure II-9. Représentation schématique d'un faisceau de rayon X diffracté par un réseau cristallin [132, 133].

Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller et la distance interplanaire, et lorsqu'un faisceau des rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde frappe les plans hkl sous un certain angle d'incidence θ_{hkl} , il y a diffraction du faisceau. Les rayons X interfèrent entre eux et l'intensité devient observable [133]. La DRX est une méthode très utile sur l'identification des phases de TiO_2 (anatase et rutile) et de TiO_2 modifié par le graphène et par les nanoparticules Au-Ag.

Par ailleurs, la méthode de Rietveld est utilisée pour calculer la taille des cristallites des catalyseurs de TiO_2 supporté sur l'oxyde de graphène. Cette méthode est définie par la relation de Wilson [134].

$$(D)_v = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{II.9}$$

Avec : $(D)_v$: La quantité pondérée en volume, $\beta = \frac{A}{I_0}$ où A l'aire du pic, et I_0 la hauteur du profile de la ligne observée.

Conditions expérimentales : Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens D 5000 Bragg Brentano pour focaliser la géométrie et vertical θ - θ goniomètre avec une diffractions angulaire de 2θ dans l'intervalle 5° - 70° . Le rayonnement incident est donné par la raie $K\alpha$ de cuivre ($\lambda = 1.54098 \text{ \AA}$) à 80 kV. Les échantillons ont été dispersés sur Si(510) porte échantillon à faible background. Les diffractogrammes ont été collectés avec un domaine d'angulaire de 0.03° à 5s pas par pas. La teneur en phase et la taille des cristallites sont calculées par le programme TOPAS travaillant sous le mode de

programmation (launch mode) par mode de lancement avec les routines local. La teneur en phase est calculée par la méthode de Rietveld.

Dans cette expérience, considérant juste les phases cristallines des différents échantillons et les tailles des cristaux sont calculées par la méthode largeur intégral au lieu de la méthode de largeur à mi-hauteur (FWHM). Cette méthode permet de réduire l'effet de la distribution de la taille cristalline.

II.6.4. Microscope électronique à transmission (MET)

C'est une technique très locale permettant d'obtenir différents types d'informations comme la morphologie, la distribution de taille et le contraste chimique dans les nanoparticules pouvant être données dans l'image du MET. Le principe de MET est exprimé comme suivant [135] : Un canon à électron émet un faisceau électronique, ensuite, ces électrons sont accélérés par une différence potentielle variant de 100 kV jusqu'à quelques millions de volts. L'image de l'échantillon ou la figure de diffraction peut être projetée de façon très agrandie sur un écran fluorescent observable par l'utilisateur. Ces images sont obtenues à partir des électrons traversant des nanoparticules du solide. L'analyse du MET se fait sur nanoparticules de moins de 50 nm.

Conditions expérimentales : Le microscope électronique à transmission utilisé est de type JEOL JEM-2100 avec une tension d'accélération de 80 kV. Dans cette étude la microscopie a été utilisée pour voir la morphologie, l'homogénéité, et la taille des catalyseurs. Les échantillons doivent être préparés soigneusement puis dispersés dans l'éthanol par ultrasons ensuite les mettre dans un standard de 3 mm d'une grille de cuivre afin de laisser l'évaporation de l'éthanol à une température ambiante. Cette grille permet d'introduire l'échantillon dans l'enceinte du microscope. De plus, les tailles des particules sont estimées par l'exploitation d'environ 50 images afin de prendre la moyenne pour chaque échantillon.

II.6.5. Microscope électronique à transmission à haute résolution (METHR)

Cette technique permet de caractériser la nature des défauts physiques d'interface et les facteurs chimiques mis en jeu pour accommoder les réseaux cristallins. Cette technique est considérée comme un outil incontournable pour la compréhension du système. Le principe de METHR est de former une image avec plusieurs faisceaux interférant entre eux et par conséquent, les contrastes observés dans ce mode sont principalement dus aux différences de phase de ces faisceaux [136].

Conditions expérimentales : Le microscope à haute résolution est un JEOL 2010F fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV et source d'émission de champ. La résolution de point par point est 0.19 nm, et la résolution entre les lignes est 0.14 nm. Les échantillons sont dispersés dans l'éthanol suivis d'une désagrégation dans un bain à ultrasons, ensuite une goutte surnageante a été ajoutée sur une grille de cuivre permettant d'introduire l'échantillon dans l'enceinte du microscope. Les images obtenues ne sont pas filtrées ou traitées numériquement.

II.6.6. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS)

La DRS peut mesurer la quantité des photons réfléchis d'une façon diffuse sur la surface d'un solide. La DRS permet de quantifier l'absorption des photons du solide et connaître le domaine d'absorbance des nanoparticules afin de calculer leur bande interdite dans une gamme spectrale allant de 0 jusqu'à 900 nm. Les valeurs de réflectance sont reliées à l'absorbance du solide et sont données par la méthode de Kubelka-Munk [137] :

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{II.10}$$

Avec : R : coefficient de réflectance, α : coefficient de réflexion.

L'énergie de la bande interdite est calculée par l'équation de Planck : $E = \frac{hc}{\lambda}$

Conditions expérimentales : Les analyses de DRS sont obtenues par Shimadzu (Spectroscopie UV-3600 avec l'accessoire de Harrick Mantis) et l'absorbance recalculée par l'équation de Kubelka-Munk. Tous les échantillons sont dilués par KBr.

II.6.7. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique microscopique basée sur le principe d'interaction électrons-matière. Cette interaction peut engendrer des émissions de particules et de rayonnements. Les différentes émissions permettent d'étudier la topographie, la microstructure, et la composition chimique (figure II-10). Le mode microscopie électronique à balayage environnemental permet de caractériser les éléments chimiques par spectrométrie d'émission des rayons X.

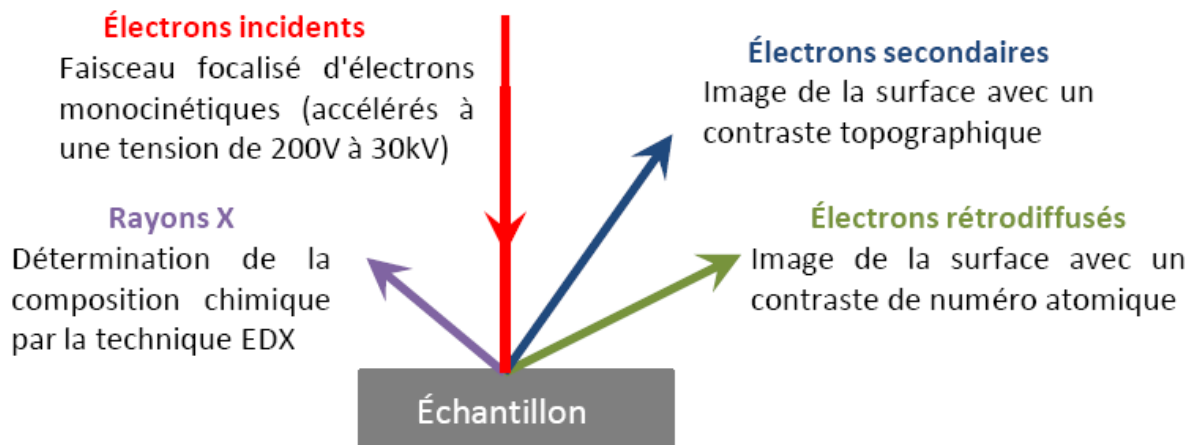


Figure II-10 : Schéma explicatif du principe de la microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE).

Par ailleurs, les échantillons peuvent être observés à l'état brut et sans traitement de déshydratation ou de métallisation préalable [138], pour cela le principe de détection des électrons est différent du MEB classique.

Conditions expérimentales : Le microscope utilisé est couplé avec un spectromètre à énergie dispersive (EDX). Les résultats de MEB et MEBE sont obtenus respectivement par Quanta-200 (Philips) et FI Quanta 600 avec INCA microanalyse de l'instrument d'Oxford fonctionnant sous vide à une intensité d'accélération de 20 kV et distance d'analyse de 6.6 mm. Les images en cartographies élémentaires permettent de voir la distribution des éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon [139].

II.6.8. Spectroscopie de photoluminescence à rayons X (XPS)

C'est l'énergie suffisante des rayons X qui permet d'arracher les électrons du cœur des atomes qui constituent un solide, c'est l'effet photoélectrique [135]. Les électrons éjectés sont analysés en fonction de leur énergie cinétique et l'énergie de liaison de l'électron donnée par la relation suivante :

$$El = h\nu - E_{cin} \quad \text{II.11}$$

Avec $h\nu$: l'énergie des photons excitateurs, et E_{cin} l'énergie cinétique des photoélectrons. Les informations obtenues par cette technique sont principalement :

- L'identification des atomes présentes en surface grâce aux déplacements à la spécificité des énergies de liaisons des électrons de cœur.
- L'identification de l'environnement chimique des atomes grâce au déplacement chimique des niveaux de cœur.

La technique XPS sonde la surface des échantillons, jusqu'à une profondeur de 10 nm. Les photoélectrons émis en profondeur dans la matière vont perdre leur énergie cinétique par collision inélastique et ne pourront pas sortir du matériau.

Les analyses ont été réalisées sur un appareil de système SPECS équipé avec l'anode Al de source XL50 fonctionnant à 150 mW et un détecteur Phoibos MCD-9. L'énergie de passage de l'analyseur hémisphérique est fixée à 25 eV et le pas énergétique à 0.1 eV. La pression dans la chambre d'analyse est maintenue au-dessous 10^{-7} Pa. Le traitement des données a été performé par le programme Casa XPS (Casa software Ltd., UK). Les fractions atomiques ont été calculées en utilisant zone de pic normalisée sur une base de paramètres d'acquisitions après soustraction de fond, facteurs de sensibilité expérimentaux et facteurs de transmission fournis par le fabricant [140].

II.6.9. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [140]

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés [141]. Les ondes infrarouges sont des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les micro-ondes. Cette technique sensible aux liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption où ces bandes sont caractéristiques aux liaisons de vibration. Ces vibrations peuvent être de deux types : élongation ou rotation. Le premier consiste en un mouvement le long de la liaison chimique de telle manière que la distance interatomique varie. La seconde fait intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome.

Conditions expérimentales : Les mesures de spectroscopie d'absorption IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier de type Perkin Elmer FTIR Spectrometer. Les échantillons ont été analysés dans la gamme de fréquence 500-4500 cm^{-1} . L'analyse des échantillons est faite par une mesure directe au niveau de l'appareil.

II.6.10. Analyses thermogravimétriques (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique permettant de suivre un comportement d'un échantillon donné en fonction de la température [142]. Typiquement, le catalyseur est pesé dans un creuset contenant 10-15 mg et inséré dans l'appareil afin de fixer la température et la vitesse de chauffage. Les analyses thermogravimétriques

consistent à utiliser deux appareils : Q50 thermobalance et Perking Elmer PyriSS STA 6000 appartus, la vitesse de chauffage est $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$.

II.6.11. Spectroscopie de RAMAN

En spectrométrie RAMAN, analysant par l'excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : où la radiation incidente étant diffusée élastiquement sans changement d'énergie. Le deuxième correspond à des photons en nombre très limités pouvant interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations de Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur les photons renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée [143].

De plus, les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues:

- Identification des phases ou des composés chimiques.
- Caractérisation des matériaux.
- Détermination de la structure moléculaire.
- Etude des systèmes amorphes et cristallins.

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes, et permettant de caractériser aussi bien l'ordre structural à courte, qu'à moyenne ou grande distance, ainsi que le type de liaison d'un composé et sa structure cristalline.

Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée. La mesure Raman est recordée en utilisant de T64000 Jobin Ivon spectromètre. Approximativement, 10 mg de chaque échantillon est excité par laser Ar au 514 nm avec 2 mW de puissance.

II.7. Conclusion

Le chapitre II a pour objectif de présenter la partie matériel et méthodes utilisée dans cette étude tels que : sources d'irradiations, photo-réacteurs, et protocoles expérimentaux. Les méthodes de caractérisation physico-chimiques sont présentées en détail avec leurs conditions expérimentales comme : la spectroscopie UV-visible, les mesures de surface

spécifique BET, la diffraction des rayons X DRX, la microscope électronique à transmission et à haute résolution, la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse, la spectroscopie de photoluminescence à rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, l'analyse thermogravimétriques, et la spectroscopie Raman. L'interprétation des résultats obtenus de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène est basée sur les données des caractérisations physico-chimiques de chaque catalyseur.

Les chapitres III et IV seront focalisés sur la modification du TiO_2 par le charbon actif, l'oxyde de graphène et par les nanoparticules bimétalliques Au-Ag afin de caractériser et présenter l'activité photocatalytique des différents catalyseurs.

Chapitre III : Composites de TiO₂/Charbon et TiO₂/Graphène

III.1. Introduction

Le chapitre III présente la préparation des composites à base de TiO₂, charbon actif et oxyde de graphène en utilisant différentes méthodes de préparations. Dans un premier temps, les différents échantillons préparés sont caractérisés par plusieurs méthodes comme : BET, DRX, ATG, FTIR, Raman, MET, METHR, XPS, UV-vis, MEB, MEBE et EDX. Ensuite, des tests de dégradation photocatalytique ont été réalisés sous la lumière UV (naturelle ou artificielle). Les catalyseurs à base de TiO₂/Charbon sont présentés dans la première partie de ce chapitre, tandis que la deuxième partie montre les composites à base de TiO₂/Graphène préparés par sol-gel et hydrothermale. Les mécanismes de TiO₂/Charbon et TiO₂/Graphène expliquent les dégradations photocatalytiques et le piégeage des électrons de la bande de conduction de TiO₂. Finalement, les résultats obtenus seront comparés avec les travaux de la littérature.

Partie 1 : Synthèse des composites de TiO₂/Charbon

III.2. Préparation des catalyseurs

Une solution de TiCl₃ est préparée par dissoudre 2.8 g de poudre de métal Ti de pureté 99.7% dans 100 mL de HCl avec une dilution de 1 : 1, puis chauffé sous reflux. Ensuite, sous agitation, 20 g de charbon actif granulé sont imprégnés par 40 mL de TiCl₃ sous pression atmosphérique et température ambiante afin de laisser le mélange sous agitation pendant 3 h, cette méthode a été inspirée par le travail de Omri et *al.* [144]. Le produit obtenu est lavé par l'eau distillée puis centrifugé et séché à 110 °C pendant 6 h. Ce matériau (noté par TiO₂/C) a soumis à la calcination sous l'air atmosphérique à 500 °C pour 3 h. Le composite obtenu est noté par TiO₂/C-500. Le TiO₂ anatase commercial (TiO₂ A) est mixé avec charbon actif (C-TiO₂, avec un rapport massique de 1 : 1), ces deux catalyseurs sont utilisés comme matériaux de références dans cette étude.

III.3. Caractérisation

III.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les résultats thermogravimétriques de C et TiO₂/C sont présentés sur la [figure III-1](#), où le charbon commence à brûler à partir de 300 °C, tandis que dans l'échantillon TiO₂/C, le charbon subi à une extension jusqu'à approximativement 400 °C résultant que le précurseur de TiCl₃ protège de plus en plus le charbon et une quantité de 15% du charbon (C) a été éliminée par rapport au TiO₂/C.

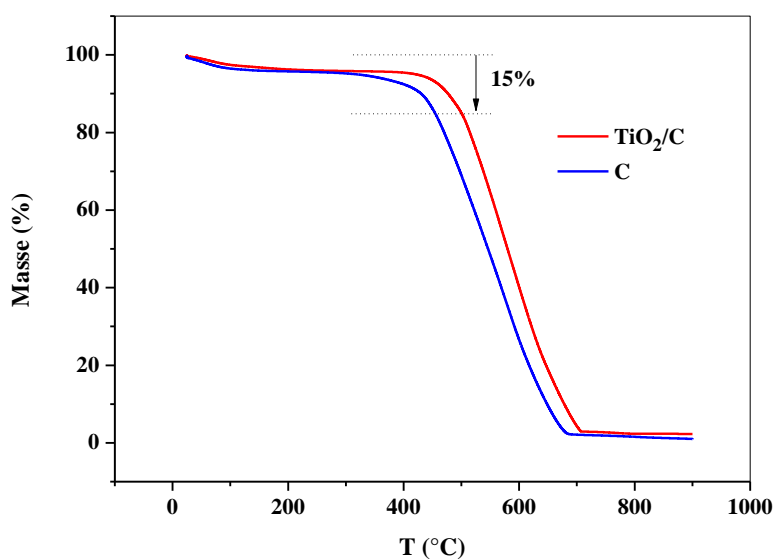


Figure III-1 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de C et TiO_2/C .

III.3.2. Surface spécifique BET

Les mesures adsorption-désorption du Nitrogène ont été exploitées pour calculer les surfaces spécifiques de C, TiO_2/C et $\text{TiO}_2/\text{C}-500$. Les données des isothermes et les valeurs de la surface spécifique BET sont présentées sur la [figure III-2](#) et dans le [tableau III-1](#). Des valeurs similaires sont observées de la surface BET des échantillons C, TiO_2/C et $\text{TiO}_2/\text{C}-500$ qui correspondent respectivement aux 593, 598 et 584 m^2/g , tandis que TiO_2 A montre une faible valeur de BET qui ne dépasse pas 9 m^2/g (figure non présentée). Par ailleurs, la distribution de la taille des pores et les micropores de volume sont déterminés respectivement par les méthodes BJH et t-plot. Ces deux mesures donnent des résultats similaires pour les échantillons C, TiO_2/C et $\text{TiO}_2/\text{C}-500$. Cependant, l'incorporation de TiCl_3 puis calcination ne montrent aucune influence sur les catalyseurs préparés. De plus, les isothermes des trois échantillons C, TiO_2/C et $\text{TiO}_2/\text{C}-500$ sont de type I et de type IV avec des boucles hystérésis montrant que les trois catalyseurs sont mésoporeux et dans le cas de TiO_2/C est plus étroite pour la boucle hystérésis présentant moins de porosité.

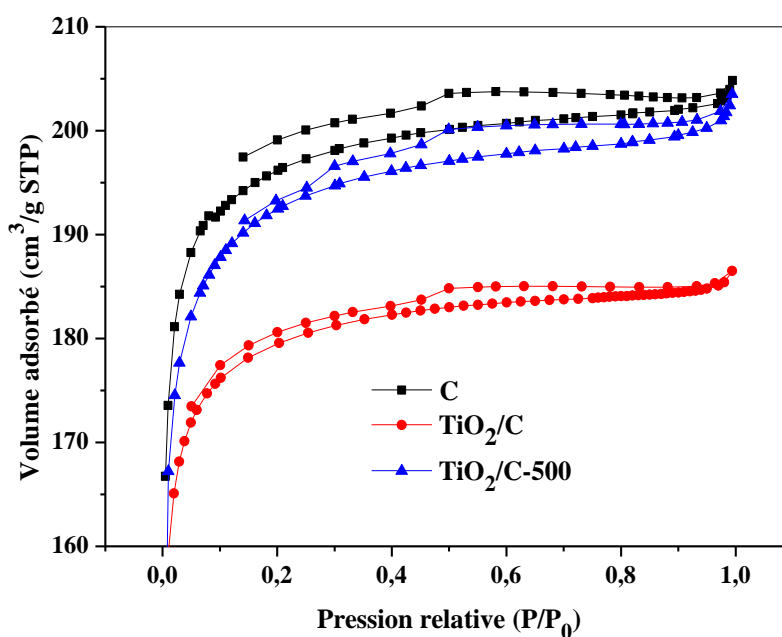


Figure III-2 : Propriétés structurales par adsorption-désorption de N_2 sur les différents échantillons.

Tableau III-1 : Caractéristiques structurale des différents échantillons.

Echantillon	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{T} (cm^3g^{-1}) ^a	V_{Micro} (cm^3g^{-1}) ^b	D_{p} (nm) ^c
TiO_2 A	9	0.029	0.002	13.4
C	593	0.315	0.270	2.1
TiO_2/C	598	0.300	0.279	1.9
$\text{TiO}_2/\text{C-500}$	584	0.312	0.254	2.1

^a Volume total des pores du point singulier à $P/P_0 = 0.98$

^b Méthode de t-plot

^c Diamètres moyens des pores de désorption

III.3.3. Microscopie électronique à balayage

Les images de microscope électronique à balayage (MEB) de C, TiO_2/C et $\text{TiO}_2/\text{C-500}$ sont présentées sur la [figure III-3](#). Les échantillons de C et TiO_2/C montrent différents aspects à une faible magnification et le charbon actif a une superficie plus lisse, tandis que le TiO_2/C semble rigoureux ([figures III-3a et III-3b](#)). De plus, la [figure III-3c](#) présente le catalyseur $\text{TiO}_2/\text{C-500}$ en montrant un aspect général similaire aux autres matériaux, des agglomérations des micro-tailles sur toute la surface sont déterminées par des contrastes plus élevés et les particules sont irrégulières en forme mais avec une dispersion plus

homogène par rapport au catalyseur TiO_2/C . Par ailleurs, Beak et al. [145] ont trouvés des résultats de MEB comparables de la superficie sur le matériau $ZnO-TiO_2$ /bamboo charcoal.

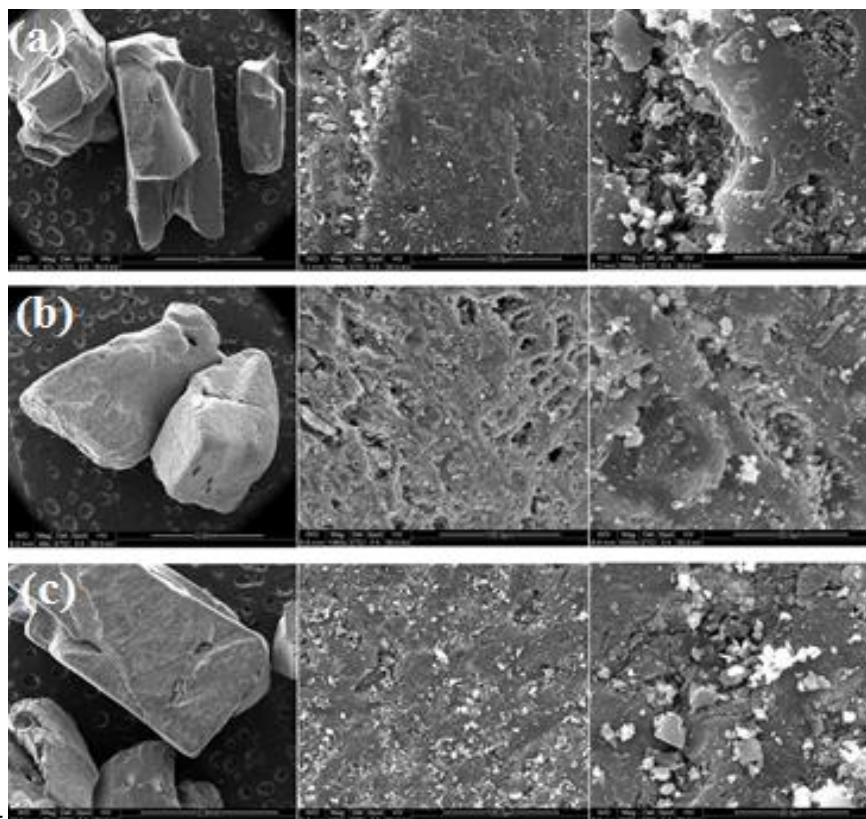


Figure III-3 : Images de microscope électronique à balayage des échantillons : C (a), TiO_2/C (b) et $TiO_2/C-500$ (c).

Les spectres EDS sont enregistrés en mode spot pour les zones encerclées sur l'image des particules a1 et a2 (figure III-4). L'analyse chimique de l'EDS présente les variations des éléments chimiques en masse (%) entre TiO_2 et charbon actif par haut et faible contraste de a1 : C = 62.5%, Ti = 19.2% et a2 : C = 26.4%, Ti = 48.1%. Les images de b1 et c1 sont des cartographies EDS titanium (en couleur violet) pour les images de MEB correspondent aux catalyseurs TiO_2/C et $TiO_2/C-500$. La technique de cartographie de l'EDS est utilisée pour déterminer l'homogénéité sur la surface du charbon actif. Cependant, le traitement par calcination conduit à des bonnes dispersions et distributions homogènes de TiO_2 sur l'échantillon $TiO_2/C-500$.

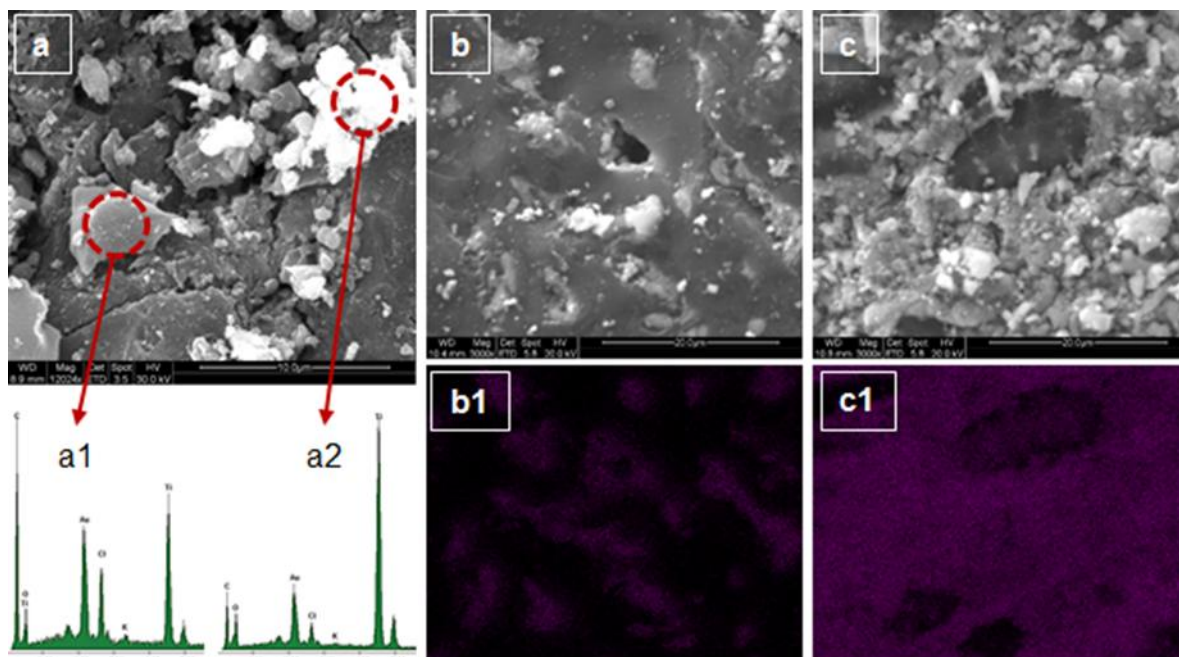


Figure III-4 : Images de spectroscopie des rayons X à dispersion énergétique correspond aux TiO_2/C -500 (a et c) et TiO_2/C (b).

III.4. Activité photocatalytique sous UV

La dégradation photocatalytique du bleu de méthylène est effectuée sous l'irradiation ultraviolette. Les suspensions des catalyseurs sont agitées pendant 180 minutes à l'obscurité pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption. La photolyse du bleu de méthylène sans catalyseur montre que la concentration du bleu de méthylène reste constante pendant 4 heures d'irradiation. Durant l'irradiation, les catalyseurs : TiO_2 A, TiO_2/C , C- TiO_2 et TiO_2/C -500 génèrent des bandes interdites créées par les particules de TiO_2 où les électrons (e^-) et les trous (h^+) sont réagis avec le bleu de méthylène en présence de O_2 et H_2O et par conséquent produisant des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) par oxydation et $O_2^\bullet^-$ par réduction à la surface de TiO_2 . Ces deux éléments peuvent détruire et minéraliser la molécule du bleu de méthylène en CO_2 , H_2O et en d'autres produits de dégradations [146,147].

Selon la figure III-5A, le rendement d'adsorption du charbon actif présente une adsorption rapide en comparaison avec les autres catalyseurs, tandis que TiO_2 A présente une adsorption lente à cause de sa faible surface spécifique. Le catalyseur C- TiO_2 montre une mixture physique entre ces deux matériaux et présente une activité photocatalytique plus rapide par rapport aux catalyseurs TiO_2 A et TiO_2/C et les rendements de la photocatalyse

des matériaux C- TiO_2 , TiO_2 /C et TiO_2 A sont donnés respectivement comme suivant : 49.8, 34.5 et 13.2%.

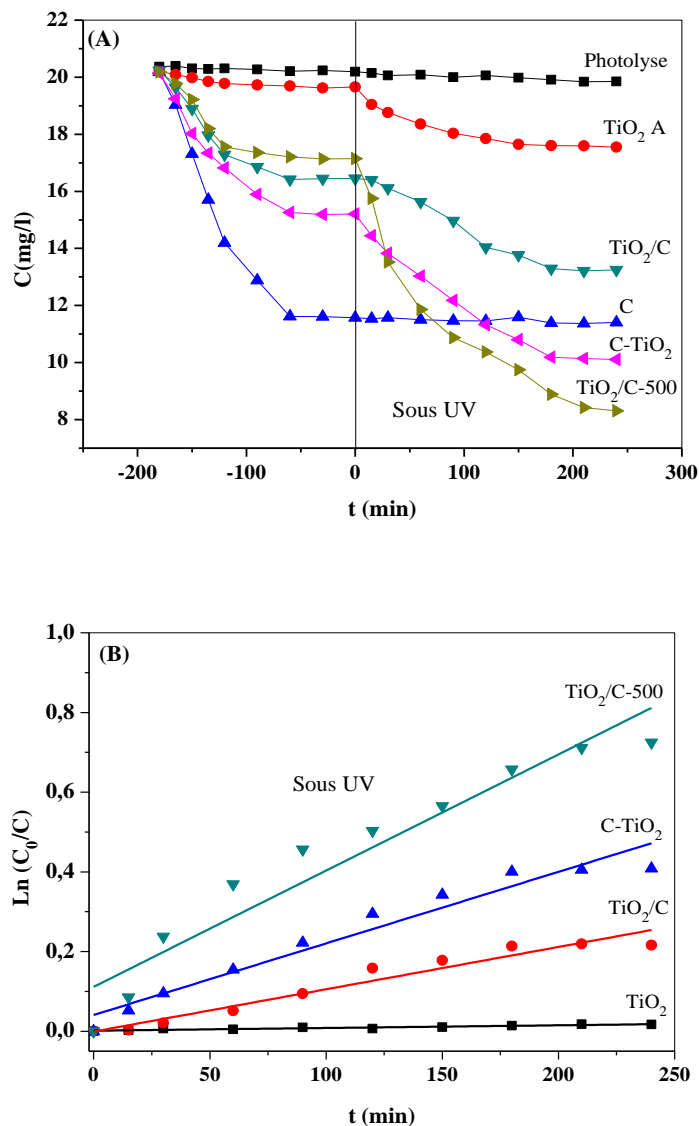


Figure III-5 : (A) Dégradation photocatalytique de TiO_2 A, C, TiO_2 /C, C- TiO_2 et TiO_2 /C-500. (B) Cinétique de la photo-dégradation de TiO_2 , TiO_2 /C, C- TiO_2 et TiO_2 /C-500. Conditions expérimentales : Irradiation UV ($\lambda = 365$ nm), concentration 20 mg/L avec volume de 200 mL et 100 mg du masse du catalyseur.

L'activité photocatalytique de TiO_2 /C-500 présente une très rapide photo-dégradation par rapport à tous les catalyseurs (TiO_2 A, TiO_2 /C et C- TiO_2) avec rendement égal 58.8%. Les surfaces spécifiques de TiO_2 /C et TiO_2 /C-500 sont presque identiques (tableau III-1), tandis que TiO_2 A a une faible surface spécifique ($9 \text{ m}^2/\text{g}$). L'incorporation de TiO_2 sur le charbon actif conduit à une activité plus rapide à cause de ses propriétés telles que :

surface spécifique et piégeage des électrons de la bande interdite de TiO_2 en présentant une réduction de la recombinaison électron/trou. La cinétique de dégradation des catalyseurs est présentée sur la [figure III-5B](#) utilisant le modèle du premier ordre de Langmuir-Hinshelwood. L'activité photocatalytique du bleu de méthylène de catalyseur $\text{TiO}_2/\text{C-500}$ est déterminée par la constante apparente de dégradation résultant une valeur plus élevée par rapport aux autres catalyseurs ([tableau III-2](#)). Ces valeurs suivent l'ordre : $\text{TiO}_2/\text{C-500} > \text{C-TiO}_2 > \text{TiO}_2/\text{C} > \text{TiO}_2 \text{ A}$.

Tableau III-2 : Valeurs des cinétiques de dégradation du bleu de méthylène par différents catalyseurs.

Catalyseurs	$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$
$\text{TiO}_2 \text{ A}$	$0.675 \cdot 10^{-4}$
TiO_2/C	0.00106
C-TiO_2	0.0018
$\text{TiO}_2/\text{C-500}$	0.00292

III.5. Mécanisme proposé de l'activité photocatalytique sous UV

Le mécanisme possible de la dégradation photocatalytique de $\text{TiO}_2/\text{Charbon}$ est représenté sur la [figure III-8](#). Les particules TiO_2 peuvent absorber la lumière dans le domaine UV. L'excitation de TiO_2 facilite le déplacement des électrons de la bande de conduction (porteurs de charges) vers le charbon actif. Ces électrons peuvent réagir avec la molécule du bleu de méthylène par les réactions de réductions de O_2 . Par ailleurs, le contact $\text{TiO}_2/\text{Charbon}$ permet de réduire la recombinaison électron/trou de TiO_2 [63].

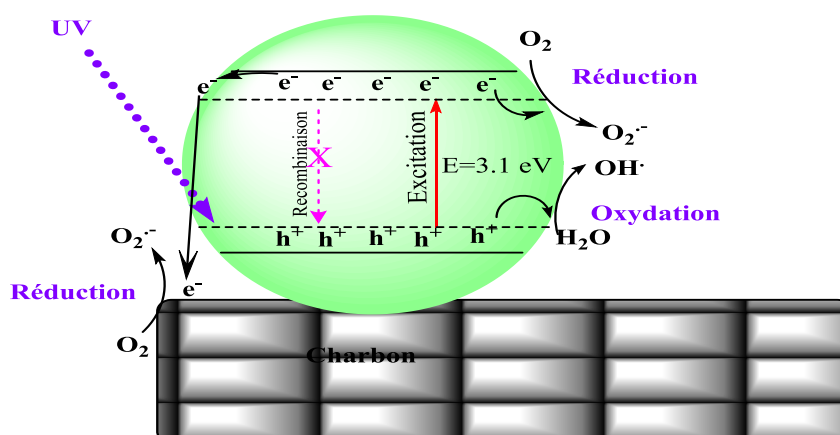


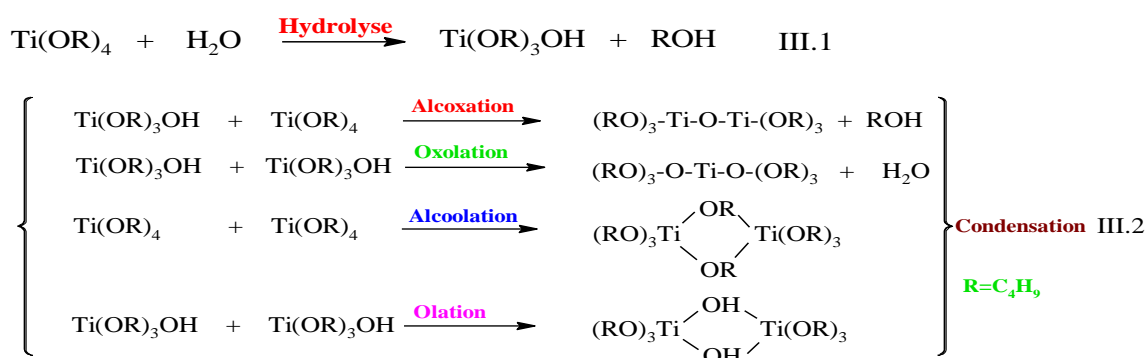
Figure III-6 : Mécanisme proposé de la structure de $\text{TiO}_2/\text{Charbon}$ au cours de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous UV.

Partie 2 : Synthèse des composites de TiO₂/Graphène

III.1. Synthèse des catalyseurs

III.1.1. Préparation des nanoparticules TiO₂

Les nanoparticules de TiO₂ sont préparées par la méthode sol-gel [148] en utilisant : Précurseur Ti(OC₄H₉)₄ (Tokyo Chemical Industry), Ethanol absolu (Panreac, 99.5%), Eau Distillée, HNO₃ (70%). Typiquement, 20 g du précurseur de butoxyde de titane (IV), Ti(OC₄H₉)₄ sont dissous dans 80 mL d'éthanol (C₂H₅OH) suivis par une agitation vigoureuse (500 tr/min) pendant 30 minutes à une température ambiante et à l'obscurité (solution A). De l'acide nitrique (HNO₃ concentré) a été ajouté à 200 mL d'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH = 1.5 (solution B). La solution B est ajoutée goutte à goutte dans la solution A sous une agitation intense (700 tr/min). Le mélange obtenu est agité pendant 24 h afin de pousser l'hydrolyse et la condensation du précurseur Ti(OC₄H₉)₄ (figure III-7). Les réactions d'hydrolyses du précurseur sont données par les équations d'hydrolyse et de condensation [149,150] :



Le précipité obtenu, oxyde de titane nanométrique, TiO₂, est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée puis centrifugé. Finalement, les nanoparticules de l'oxyde de titane (TiO₂) sont séchées durant une nuit à 105 °C puis calcinées à 500 °C sous l'air pendant 3 h.

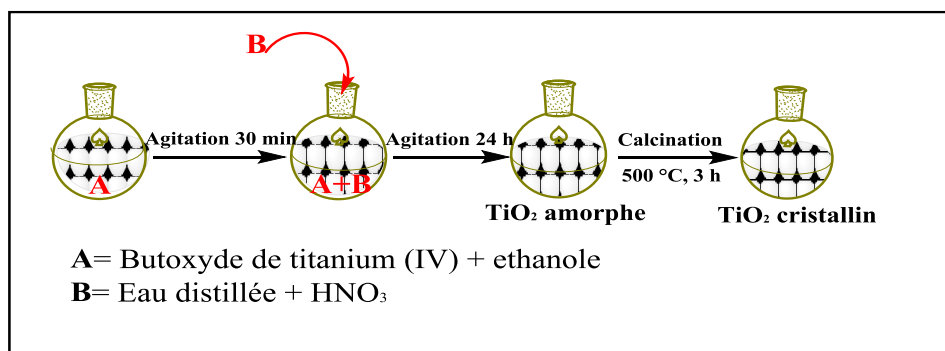


Figure III-7 : Processus de préparation TiO₂ par la méthode sol-gel.

III.1.2. Préparation de l'oxyde de graphène (GO)

L'oxyde de graphène est préparé à partir de la poudre de graphite (carbone, 99.8%, -325 mesh) en utilisant la méthode de Hummer [86]. En bref, sous une agitation magnétique intense, et une température au-dessous de 20 °C, 5 g de poudre de graphite et 2.5 g de $NaNO_3$ sont mélangés avec 115 mL de H_2SO_4 concentré, ensuite 15 g de $KMnO_4$ (98%, Alfa Aesar) sont additionnés graduellement au mélange précédent. Le mélange est agité pendant 30 min à 35 °C, suivi d'une dilution avec 230 mL d'eau déminéralisée, la température du mélange réactionnel atteint aux alentours de $98 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$, suivi d'une autre dilution avec l'eau distillée après 40 min d'agitation afin d'obtenir 700 mL de solution. Pour compléter la réaction, 15 mL de H_2O_2 (30%) sont ajoutés. Le mélange régénère une grande production de bulles au sein du mélange réactionnel avec un changement de la couleur du système réactionnel du marron au jaune brillant. Enfin, le mélange est filtré puis lavé avec HCl à 5% pour éliminer surtout les ions métalliques puis lavé avec l'eau distillée et l'acétone pour neutraliser l'acide. Après centrifugation, le produit obtenu est séché durant toute une nuit à 60 °C.

III.1.3. Préparation des composites TiO_2 /Graphène par la méthode sol-gel

Les catalyseurs nanocomposites (T/G) à base des nanoparticules de l'oxyde de titane (TiO_2) et de l'oxyde de graphène réduit, RGO, sont obtenus par la méthode sol-gel avec différents pourcentages massiques ($x = 5, 10$ et 20% en gardant la masse de TiO_2 constante) de GO. Le précipité obtenu par la méthode sol-gel est directement suivi par un traitement hydrothermique. Auparavant, 4.5 g de précurseur de titane sont dispersés sous agitation dans 18 mL d'éthanol pendant 1 h (solution A). Les différentes quantités de GO sont dispersées dans 50 mL d'eau distillée acidifiée avec l'acide nitrique ($pH = 1.5$) sous agitation pendant 1 h puis par ultrasonication à température ambiante durant 1 h (solution B). La solution B est ajoutée goutte à goutte dans la solution A sous ultrasonication de 15 minutes suivi d'une agitation magnétique intense 500 tr/min pendant 5 h. Les solutions obtenues sont transférées dans un autoclave en téflon scellé (100 mL) chauffées pendant 5 h à 120 °C afin d'assurer la réduction totale de l'oxyde de graphène. Ensuite, les produits obtenus sont filtrés, lavés par l'eau distillée et par l'éthanol et enfin séchés à 60 °C durant une nuit. Les produits obtenus sont broyés et tamisés puis calcinés pendant 5 h sous un gaz inerte, Argon 50 mL/min avec une vitesse de chauffe de 2 °C/min (temps de chauffe avant l'obtention de température fixe 500 °C est de 240 minutes). Les différents catalyseurs sont notés par : T/G-5, T/G-10, et T/G-20.

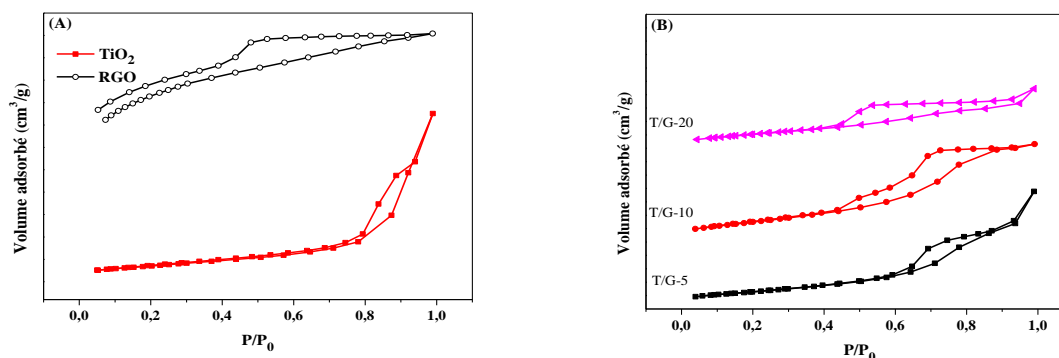
III.1.4. Préparation des composites TiO_2 /Graphène par la méthode hydrothermale

Cette préparation concerne trois échantillons différents. La préparation de TiO_2 avec GO a été réalisée par la méthode hydrothermale [151] en variant le pourcentage massique entre TiO_2 et GO avec $x = 5, 10$ et 20% par rapport à la masse de TiO_2 . Cette préparation consiste à exploiter le traitement hydrothermique en utilisant différente quantité de GO dans un 50 mL d'eau distillée à $\text{pH} = 1.5$, suivis d'une agitation pendant 1 h et ultrasonication pour 1 h à une température ambiante ($\approx 25^\circ\text{C}$). Ensuite, les suspensions sont agitées pendant 2 h suivis par ultrasonication pendant 2 h et les différents produits sont transférés dans un téflon autoclave scellé (100 mL) et maintenus à 120°C dans le four pendant 5 h, permettant la déposition d'oxyde de titane et la réduction de l'oxyde de graphène. Finalement, les produits obtenus sont filtrés, lavés par l'eau distillée et l'éthanol. Après la purification, les différents produits sont séchés durant la nuit à 60°C et broyés jusqu'à l'obtention des poudres homogènes. Finalement, les échantillons ont soumis à la calcination sous l'Argon avec un flux 50 mL/min avec un taux de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ à 500°C pendant 5 h. Les catalyseurs obtenus sont notés par: T/GS-5, T/GS-10 et T/GS-20. L'oxyde de graphène réduit (RGO) est préparé par la même méthode sans l'ajout de TiO_2 .

III.2. Caractérisation

III.2.1. Surface spécifique BET

Les mesures d'adsorption-désorption du N_2 sont performées pour calculer la surface spécifique par la méthode BET. Les isothermes d'adsorption-désorption des différents nanocomposites sont présentées sur la [figure III-8](#), et les valeurs texturales sont présentées dans le [tableau III-3](#). Les formes d'isothermes des différents nanocomposites aussi bien que TiO_2 sont des matériaux méso-poreux, tandis que, RGO suggère la présence des micropores et mésopores ([figure III-8A](#)).



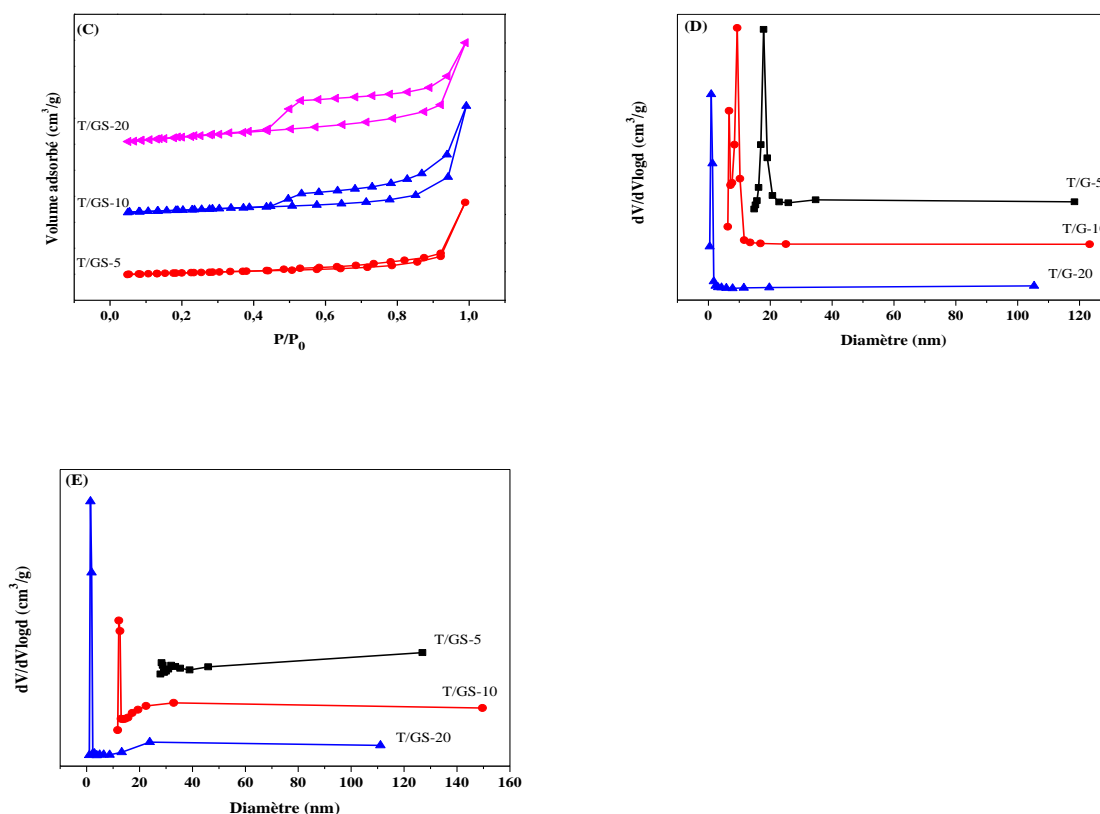


Figure III-8 : Isothermes adsorption-désorption de : TiO_2 et RGO (A), nanocomposites T/G (B) et nanocomposites T/GS (C). Distribution de la taille des pores : nanocomposites de T/G (D) et nanocomposites de T/GS (E).

D'après les résultats de BET des nanocomposites de T/G, les surfaces spécifiques sont considérablement plus grandes que les nanocomposites de T/GS et ses valeurs augmentent avec l'augmentation de la quantité de RGO dans les nanocomposites des deux séries de préparations à une maximum valeur $105.7 \text{ m}^2/\text{g}$ et $68.9 \text{ m}^2/\text{g}$ correspondent respectivement aux T/G-10 et T/GS-20 (figure III-8B et III-8C). Ces résultats montrent que la méthode de préparation a une influence importante sur la surface spécifique et sur les tailles des particules. Par ailleurs, la comparaison entre deux nanocomposites présentant les meilleures activités photocatalytiques $S_{\text{BET}}(\text{T/G-10}) = 134.0 \text{ m}^2/\text{g}$ et $S_{\text{BET}}(\text{T/GS-10}) = 28.8 \text{ m}^2/\text{g}$ montre une grande différence entre les surfaces spécifiques. De plus, les nanocomposites de T/G-20 indiquent une diminution de la surface spécifique accompagnée par une diminution du volume poreux et du diamètre moyen des pores (figures III-8D et III-8E). Ces résultats sont en accord avec les données des tailles des cristaux trouvées par le DRX.

Tableau III-3 : Caractéristiques chimiques et structurales des différents échantillons.

Echantillon	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ /g) ^a	D _p (nm) ^b	Contenu anatase ^c	Contenu rutile ^c	Taille des cristaux (nm) ^d	Contenu de RGO (%) ^e
RGO	333.9	1.46	3.68	-	-	-	-
TiO ₂	32.4	0.99	11.66	90.3	9.7	28.4(10)	-
T/G-5	94.0	1.85	6.43	100	-	9.01(30)	4
T/G-10	134.0	1.61	6.42	100	-	8.6(31)	12
T/G-20	105.7	1.02	3.82	100	-	9.4(40)	20
T/GS-5	18.5	0.77	3.69	n.d	n.d	n.d	4
T/GS-10	28.8	1.14	3.79	75.8	24.2	37.7(16)	9
T/GS-20	68.9	1.16	3.78	95.4	4.5	29.2(10)	19

^a Volume total de pore du point singulier à P/P₀ = 0.95.

^b BJH, Diamètre moyen des pores de la branche de désorption.

^c Référé seulement à la phase cristalline.

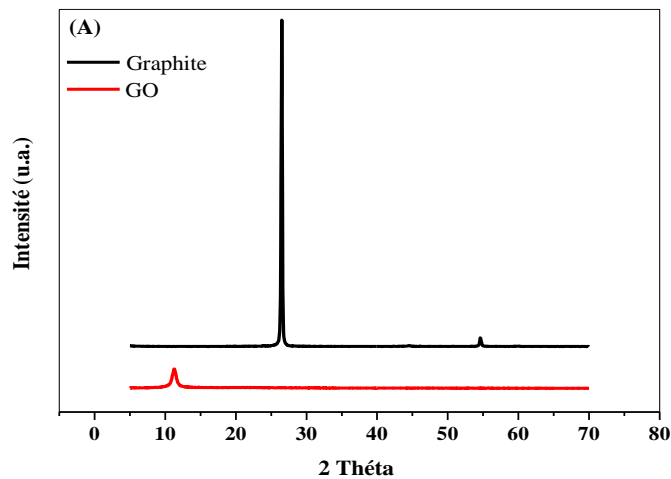
^d Référé à la phase anatase.

^e Contenu de graphène calculé par TGA.

III.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La technologie de diffraction des rayons X (DRX) est investie pour les structures cristallographiques des nanocomposites de T/G et T/GS. D'après la [figure III-9A](#), les deux pics à 26.4° et à 54.64° sont correspondent aux pics de carbone graphitique. Le pic de GO est donné à 11.3°(001) où les pics de graphite sont disparus à cause de la conversion de graphite à l'oxyde graphène. [Figures III-9B et III-9C](#), montre les phases et les formes cristallographiques de TiO₂, et des nanocomposites de : T/G et T/GS. L'apparition de la phase anatase est correspond aux pics et plans : 25.4° (101), 37.6° (004), 48.0° (200), 53.7° (105), 55.0° (221), 62.8° (204) et 68.7°(116), tandis que, la phase rutile est apparait dans les pics suivants : 27.3° (110), 36.1° (101) et 42.2° (111). Les nanocomposites de T/G confirment la présence que la phase anatase, signifiant que la méthode de préparation joue un rôle indispensable à la disparition de la phase rutile. De plus, les nanocomposites de T/G sont plus larges et moins intenses en comparaison avec les nanocomposites de T/GS et les nanoparticules de TiO₂. Par ailleurs, les tailles des cristaux de T/G ont des valeurs moyennes de 9 nm, tandis que celles de T/GS sont plus grandes entre 29 et 38 nm. Comme

prévu, l'intensité des pics de TiO_2 diminuent avec l'augmentation de la quantité de RGO. Remarquant dans les cas de T/GS-10, les pics de diffractions de la phase rutile à l'angle de 2 θ : 27.3° , 36.1° et 41.2° correspondent respectivement aux plans (110), (101) et (111), ces pics deviennent plus intense, et changent le rapport anatase : rutile trouvé dans les nanoparticules de TiO_2 , tandis que, les autres nanocomposites gardent le même rapport anatase : rutile (tableau III-3). La différence entre les deux rapports peut être expliquée par la formation et croissance des cristaux de rutile durant la méthode hydrothermale (en milieu acide), et la dépense des cristaux de l'anatase par le mécanisme dissolution-précipitation [152] ou par condensation de petites particules de l'anatases par mûrissement leur facettes (112) est produite, et par conséquent, c'est le changement de la contrainte locale à la zone de contact permettant la modification de la phase anatase à la phase rutile. Les pics caractéristiques d'oxyde graphène sont absents dans tous les nanocomposites des deux méthodes de préparations signifiant la réduction totale de l'oxyde graphène durant le traitement hydrothermique par la perte de ses débris d'oxydations. En résumé, l'ensemble des résultats de DRX montrent l'influence de la méthode de préparation et de la teneur relative en TiO_2 et l'oxyde de graphène sur les caractéristiques structurales des nanocomposites préparés.



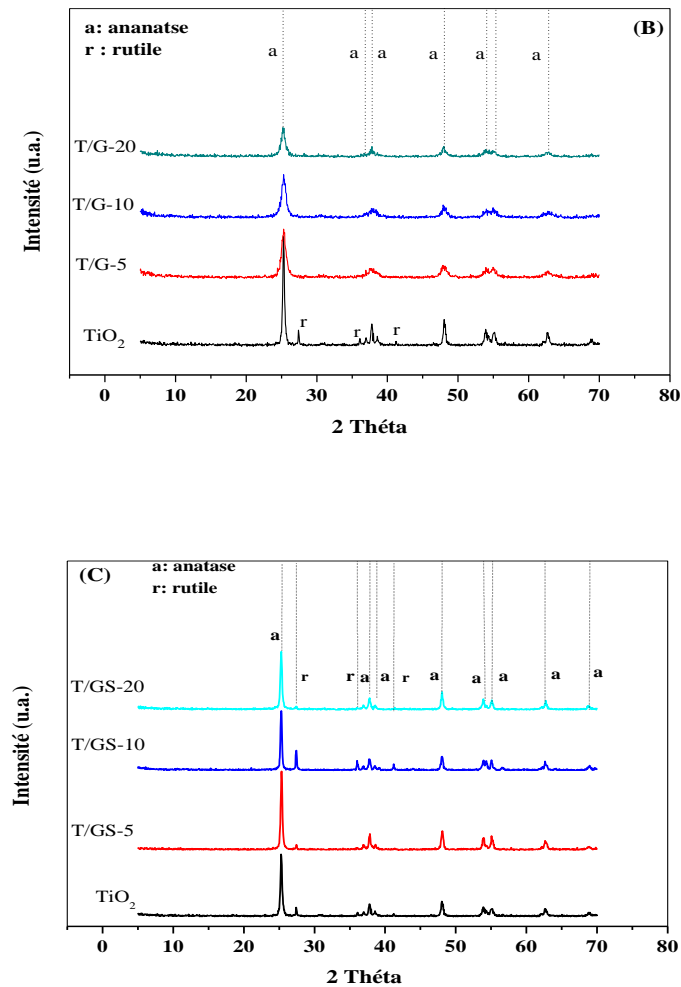


Figure III-9 : Diffraction des rayons X des nanocomposites de : graphite et GO (A), nanocomposites de T/G (B) et nanocomposites de T/GS (C).

III.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure III-10 présente les résultats thermogravimétrique des échantillons de T/G et T/GS. Cette technique consiste à mesurer la variation de masse en fonction de l'augmentation de la température [11]. L'élévation thermique des différents catalyseurs est effectuée de la température ambiante jusqu'à 900 °C suivant une vitesse de rampe égale 10°C/min (figures III-10A et III-10B). La perte de masse est commencée vers 450 °C pour tous les matériaux analysés, le profil de perte de masse est varié selon la quantité de graphène utilisée où 5% de quantité donne environ 4% dans les deux méthodes de préparations, tandis que 10% présente 12% pour la méthode sol-gel et que 9% pour la méthode hydrothermale, ces valeurs sont strictement reliées à la méthode de préparation.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est mesurée sur une plage de longueur d'onde allant de $4500\text{-}200\text{ cm}^{-1}$. Le spectre d'analyse par infrarouge des différents matériaux est présenté sur les figures III-11C et III-11D. Le TiO_2 présente une bande d'absorption vers 400 cm^{-1} correspond à la liaison de vibration Ti–O. La bande d'absorption comprise entre $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ correspond aux élongations –OH d'oxyde de graphène [153] et le pic d'absorption vers 1618 cm^{-1} relié aux résonances d'élongations C–C et l'absorption des groupes hydroxyles [154], tandis que le pic 1720 cm^{-1} présente la vibration C=O de carboxylates ou carbonyle cétones. Par ailleurs, les bandes 1225 et 1045 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations C–O–C et C–O [155].

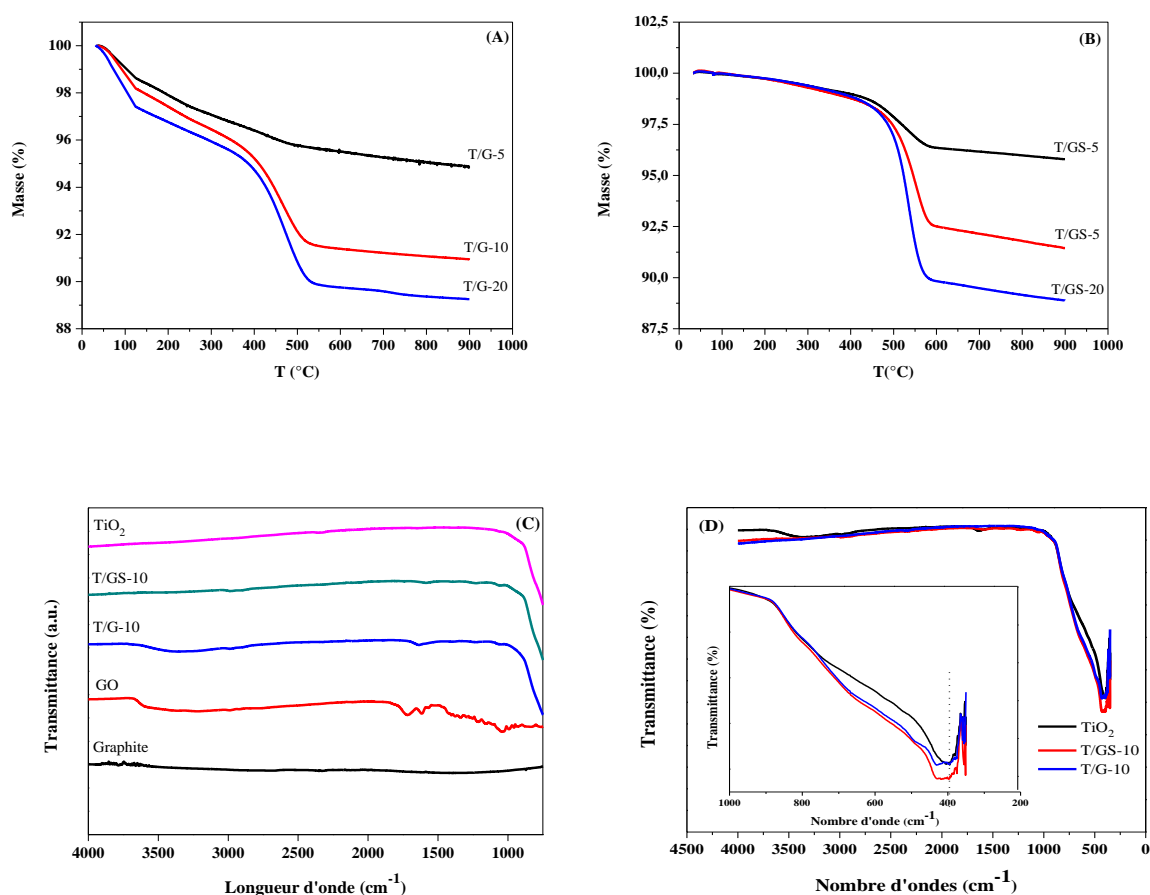


Figure III-10 : ATG des catalyseurs : T/G (A) et T/GS (B) et FTIR (C et D) de GO, TiO_2 , T/G-10 et T/GS-10.

Les bandes correspondent au graphène dans le cas de T/G-10 et T/GS-10 sont beaucoup plus faibles à cause de la réduction du graphène au cours de chaque préparation. Zhang et *al.* [156] ont reportés que la connexion entre TiO_2 et graphène peut être évaluée par le FTIR à une bande d'absorption au dessous de 1000 cm^{-1} correspondant aux liaisons de Ti–

O–Ti. Ils ont observés un changement à une valeur plus grande de nombre d’ondes dans à la bande de TiO_2 dans le cas d’addition de graphène, où ils ont attribués la combinaison des deux liaisons Ti–O et Ti–C. De plus, les échantillons T/G–10 et T/GS–10 présentent un changement des bandes de FTIR vers des nombres d’ondes plus grandes par rapport au TiO_2 , confirmant par Zhang *et al.*, cependant, l’élargissement des bandes entre 400 et 600 cm^{-1} est remarquable après l’addition de graphène suggérant aussi l’interaction entre TiO_2 et RGO dans les nanocomposites par la formation des liaisons Ti–C/Ti–O–C.

III.2.4. Spectroscopie de Raman

La figure III-11 montre le spectre de la mesure Raman au $\lambda = 514$ nm des catalyseurs TiO_2 , GO, T/G-10 et T/GS-10. Cinq points ont été mesurés pour chaque échantillon pour identifier toute hétérogénéité des matériaux nanocomposites. Tous les échantillons présentent deux bandes caractéristiques environ 1350 cm^{-1} (bande D) et 1604 cm^{-1} (bande G) assignées respectivement aux défauts structuraux et aux diffusions de premier ordre de mode E_{2g} observé du domaine de carbone sp^2 [157,158]. Ainsi, l’intensité du rapport I_D/I_G des bandes D et G est une mesure largement utilisée pour quantifier la quantité des défauts et les désordres dans les matériaux graphitiques.

Le rapport d’intensité I_D/I_G de T/G-10 (0.94) et de T/GS-10 (0.88) sont plus larges que celle de l’oxyde graphène ($I_D/I_G = 0.83$) indiquant le désordre structurel de graphène sur l’incorporation de TiO_2 avec l’oxyde de graphène réduit (tableau III-4). De plus, les bandes anatase présentées dans TiO_2 sont environ 142 ($E_g(1)$), 397 ($B_{1g}(1)$), 637 ($E_g(3)$) et 516 ($A_{1g} + B_{1g}(2)$) aussi bien que dans les cas des nanocomposites T/G-10 et T/GS-10, où indiquent que les nanoparticules de TiO_2 dans les nanocomposites présentent un ordre de cristallinité plus large. Comme prévu, les intensités relatives des bandes d’anatase diminuent dans les composites TiO_2 /Graphène en comparaison avec les nanoparticules de TiO_2 .

Néanmoins, l’intensité des bandes apparue plus faible dans l’échantillon T/G-10 (préparé par la méthode sol-gel) en comparaison avec T/GS-10 (préparé par la méthode hydrothermale) avec des quantités massiques similaires au RGO, environ respectivement 12 et 9% déterminées par ATG (tableau III-5). Par ailleurs, le mode de Raman le plus intense de TiO_2 à environ 142 cm^{-1} ($E_g(1)$) décalé vers le domaine du bleu dans les nanocomposites de T/G-10 de Raman E_g et l’augmentation de la largeur du pic est attribuée aux petites tailles des particules dans l’échantillon T/G-10 en confirmant par les analyses de MET et METHR.

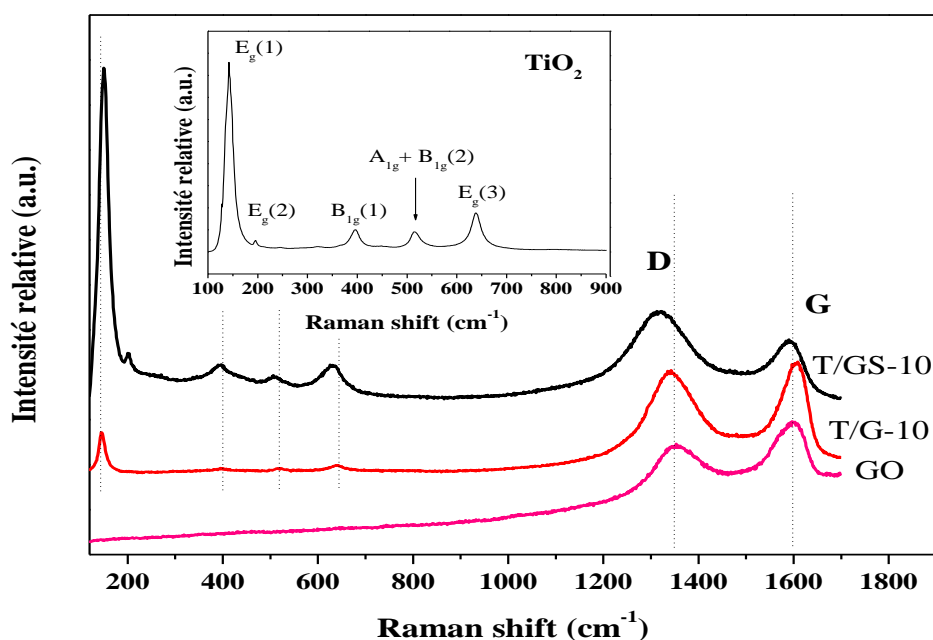


Figure III-11 : Spectre Raman des échantillons GO, T/G-10, T/GS-10, et TiO_2 (inséré).

Tableau III-4 : Valeurs de Raman des nanoparticules : GO, TiO_2 et des nanocomposites : T/G-10 et T/GS-10.

Echantillon	Eg(1)	B _{1g} (1)	A _{1g} , B _{1g} (2)	Eg(3)	D	G	I _D /I _G
GO	-	-	-	-	1349	1603	0.83
TiO_2	142	397	516	637	-	-	-
T/G-10	145	395	518	639	1343	1606	0.94
T/GS-10	150	394	509	636	1320	1595	0.88

III.2.5. Microscope électronique à transmission (MET) et à haute résolution (METHR)

Le principe de microscope électronique à transmission repose sur l'identification des nanoparticules et leurs dispersions sur d'autres matériaux. La [figure III-12](#) illustre la morphologie des nanocomposites : T/G-10 et T/GS-10, et les nanoparticules : TiO_2 et GO. Le TiO_2 est identifié facilement à cause de son contraste plus élevé par rapport à RGO. L'échantillon T/G-10 présente une très bonne dispersion des nanoparticules de TiO_2 sur la surface de RGO, tandis que T/GS-10 présente une morphologie hétérogène observable avec des particules plus grandes et agglomérées. L'étude de METHR ([figure III-13](#)) présente l'image fringe de treillis avec les images de transformée de Fourier (TF) dans les zone sélectionnées. D'après la [figure III-13A](#), une seule cristallite d'anatase est incorporée

dans l'oxyde de graphène sur l'échantillon de T/G-10. Le Crystal d'anatase est identifié par les spots à 2.43 Å et 2.38 Å dans l'image de TF correspond aux plans cristallographiques d'anatases de (103) et (004). Ainsi, il est nécessaire de noter que l'ordonné apparent augmente entre TiO_2 et l'oxyde de graphène, exemplifiant par l'alignement des plans cristallographiques de l'oxyde graphène (002) et de TiO_2 (004). Cet ordre est clair sur la [figure III-13B](#) où les couches d'oxyde de graphène sont adaptées à la surface des particules d'anatases. Les mesures des spots de TF à 3.52 Å correspondent aux plans cristallographiques de l'anatase au (101) et le cercle de 3.70 Å relié aux plans (002) de la structure de l'oxyde graphène, indiquant une croissance directe de la phase anatase sur l'oxyde de graphène résultant un fortement interaction du matériau, où un contact intime entre la structure de TiO_2 et RGO se produit lorsque le catalyseur est préparé par la méthode sol-gel. Par ailleurs, dans l'échantillon de T/GS-10 de la méthode hydrothermale, les particules de TiO_2 sont considérablement plus larges que de T/G-10, dans ce cas, TiO_2 présente des facettes cristallographiques bien précisées, et selon ces résultats, les particules de TiO_2 présentent hautes cristallinités avec des tailles de particules plus larges (30-50 nm) en comparaison avec T/G-10 (~20 nm) suivant la [figure III-12D](#). L'image représentative de METHR ([figure III-13C](#)) correspond au T/GS-10 démontrent l'absence des relations structurelles apparentes entre les cristaux de TiO_2 et l'oxyde de graphène, et ils sont en contact mais ne présente aucune relation morphologique apparente. Les spots de 2.38 Å et 1.70 Å correspondent aux plans cristallographiques d'anatases aux : (004) et (105), tandis que, environ 3.8 Å correspond à l'oxyde de graphène réduit.

Les micrographes de MET démontrent que lors de l'augmentation de la teneur d'oxyde de graphène, les deux méthodes de préparations suivent la même tendance avec les petites nanoparticules de TiO_2 dispersées sur la surface de l'oxyde de graphène réduit dans le cas des catalyseurs de T/G et plus larges nanoparticules avec une distribution hétérogène de TiO_2 sur RGO dans le cas des catalyseurs de T/GS. Les résultats de METHR assurent que la méthode de préparation a une influence significative sur la structure et la morphologie des nanocomposites, où sont déjà confirmées par les résultats de DRX et les isothermes adsorption-désorption de N_2 .

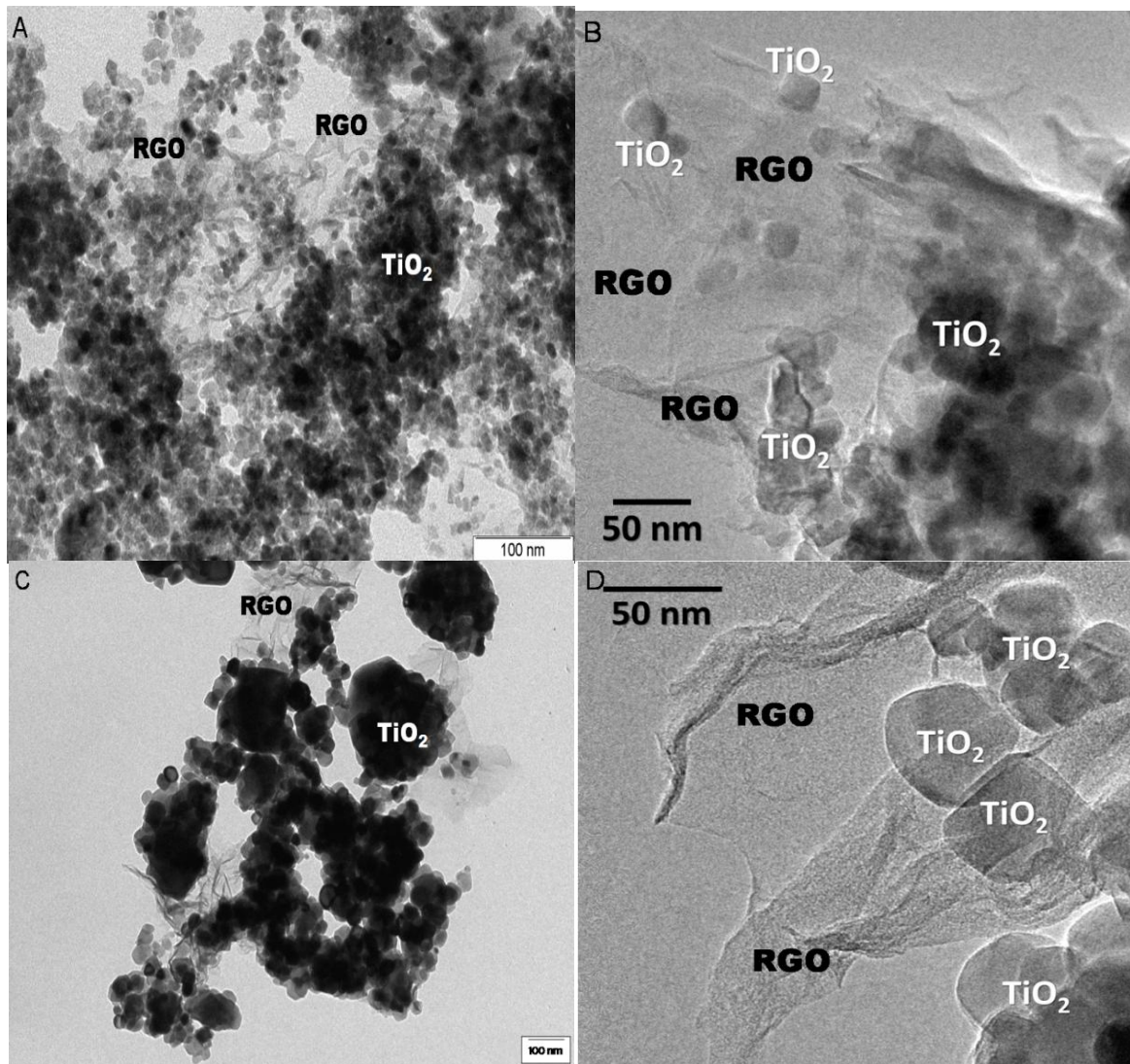
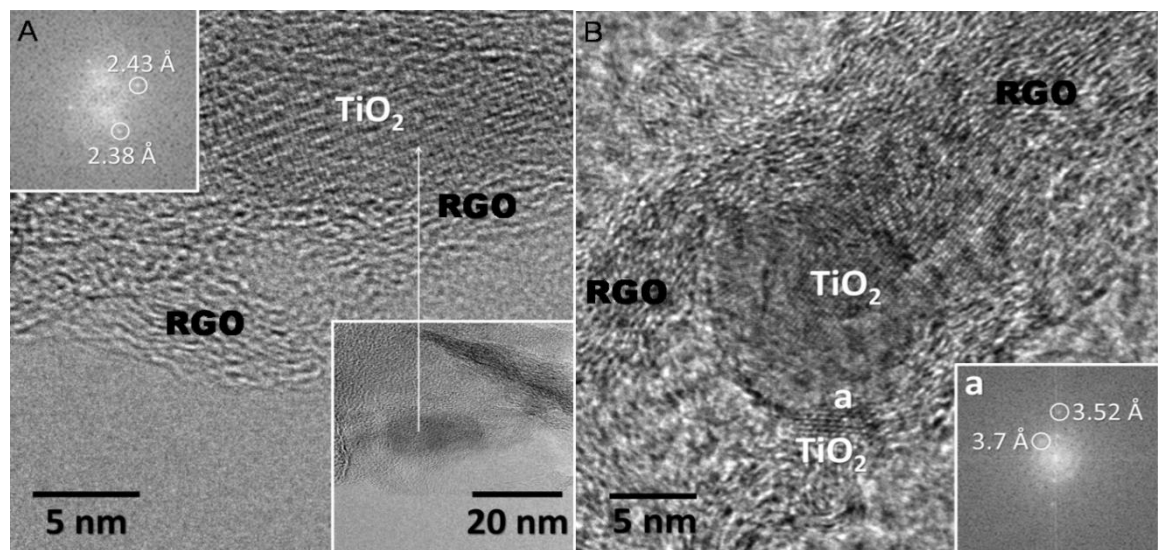


Figure III-12 : Micrographes de MET : T/G-10, (A et B) et T/GS-10 (C et D).



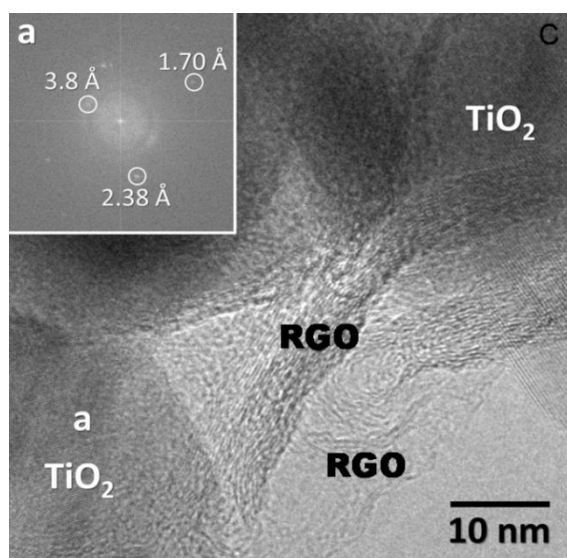


Figure III-13 : Micrographes de METHR de T/G-10 (A et B) et T/GS-10 (C).

III.2.6. Spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS)

Les analyses XPS des échantillons de TiO_2 /Graphène sont présentées par le pic de C1s (RGO), Ti2p (TiO_2), et O1s de GO et TiO_2 . Particulièrement, la valeur de la surface C/Ti est élevée par rapport à la quantité observée par TGA et EDX, indiquant une très haute dispersion de RGO. Le rapport de la surface C/Ti est légèrement plus grand dans le catalyseur T/G-10 par rapport à T/GS-10, suggérant que les nanoparticules de TiO_2 donnent une bonne dispersion des feuilles de RGO sur la matrice de TiO_2 . Les spectres dans le domaine de C1s XPS sont nettement différents entre les deux méthodes de préparations, sol-gel et hydrothermale. Ainsi, l'oxyde de graphène apparaît clairement plus réduit dans le catalyseur T/G-10 que T/GS-10, comme il est indiqué par les contributions des bandes pour les énergies de liaisons supérieures, qui sont plus intenses dans le catalyseur T/GS-10, (figures III-14A et III-14B). Il est clair que les caractéristiques des surfaces de deux catalyseurs sont différentes expliquant l'influence de la méthode de préparation sur les surfaces des produits finals. De même observation dans le spectre O1s XPS qui présente une différence de caractéristique des surfaces entre les deux catalyseurs, T/G-10 et T/GS-10 (figures III-14C et III-14D).

Dans le catalyseur T/G-10, le spectre T/G-10 présente deux bandes intenses, une à faible énergie de liaison (environ 530 eV) est attribuée aux treillis oxygène dans le TiO_2 , tandis que la liaison de l'énergie supérieur (environ 532.5 eV, tableau III-5), est attribuée aux groupes de surface d'oxygène comme l'hydroxyle.

En revanche, la bande à énergie de liaison supérieure sur le spectre O1s du catalyseur T/GS-10 est très faible en comparaison par rapport à la bande d'oxygène en treillis. En outre, cette bande présente un changement de +0.3 eV dans le catalyseur T/G-10 par rapport au T/GS-10, suggérant un environnement d'oxygène différent, mais aucun signe de liaison observé entre TiO_2 et RGO. METHR révélé que l'échantillon préparé par sol-gel (dans ce cas T/G-10) est consisté au composite fortement mélangé avec un ordre évident entre les deux matériaux. Par conséquent, ce changement peut être attribué à l'interaction entre la surface d'oxygène de GO et TiO_2 durant le processus d'hydrolyse et de condensation, où les oxygènes liés à la surface d'oxyde de graphène peuvent être contribués à la croissance et nucléation des nanoparticules de TiO_2 .

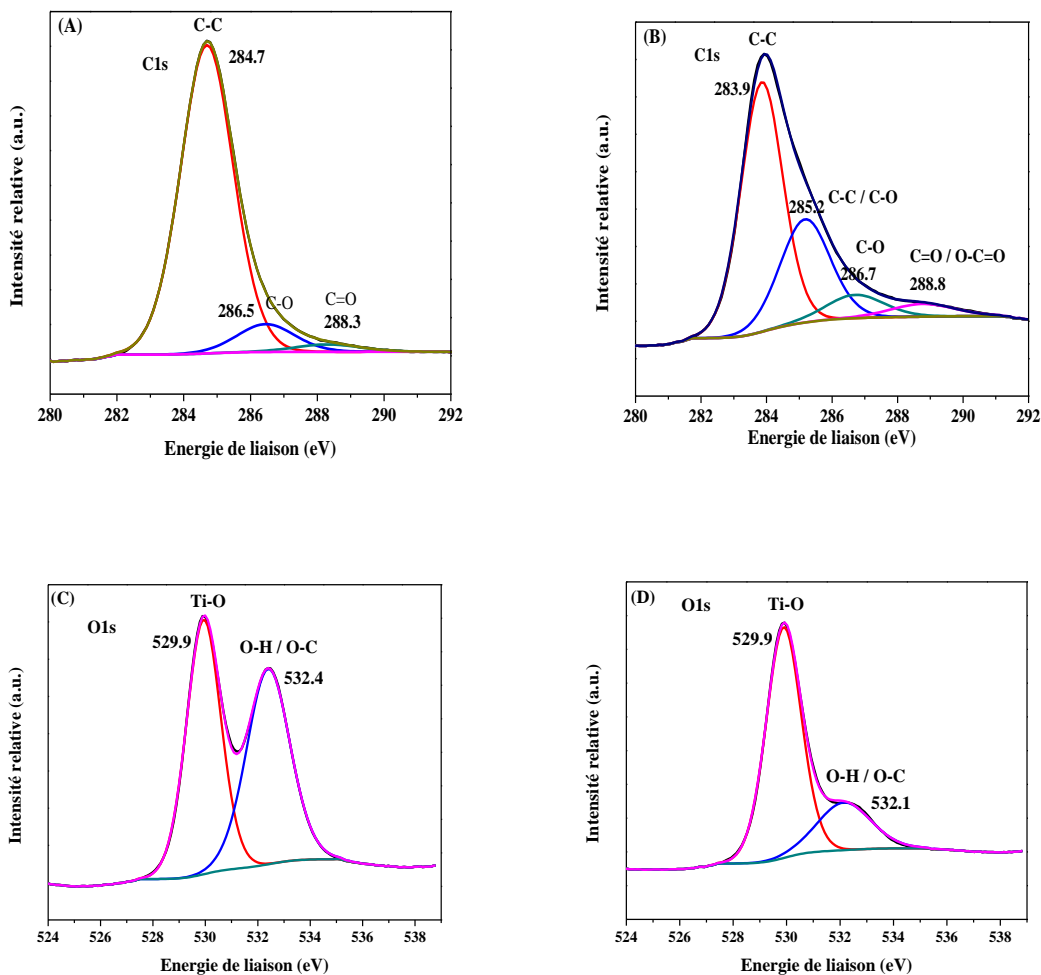


Figure III-14 : Spectre de niveau central C1s de : T/G-10 (A) et T/GS-10 (B), et spectre de niveau central O1s de : T/G-10 (C) et T/GS-10 (D).

Tableau III-5 : Positions de XPS des nanocomposites de T/G-10 et T/GS-10.

Echantillon	Liaison	Nom	Position (eV)	FWHM	%Conc. At.
T/G-10	O 1s (Ti–O)	O 1s	529.93	1.551	50.8
	O 1s (O–H/C–O)	O 1s	532.4	1.954	49.2
	C 1s (C–C)	C 1s	284.69	1.857	88.6
	C 1s (C–O)	C 1s	286.45	2.021	8.7
	C 1s (C=O)	C 1s	288.3	2.3	2.6
	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{3/2}	458.67	1.408	100
T/GS-10	O 1s (Ti–O)	O 1s	529.89	1.549	76.2
	O 1s (O–H/C–O)	O 1s	532.15	2.343	23.8
	C 1s (C–C)	C 1s	283.86	1.5	58.7
	C 1s (C–C/C–O)	C 1s	285.18	1.8	29.1
	C 1s (C=O)	C 1s	286.7	2.067	7.6
	C 1s (C=O/O–C=O)	C 1s	288.77	2.3	4.6
	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{3/2}	458.67	1.401	100

III.2.7. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS)

L'étude de la spectroscopie DRS permettant de déterminer l'absorption de la lumière et de calculer la bande interdite des différents nanocomposites. Les figures III-15A et III-15B présentent les résultats d'absorptions obtenus par le DRS en conduisant de déviser les spectres en trois types. Le premier, explique l'absorption de la lumière UV par TiO_2 entre 200 nm et 380 nm avec une bande interdite à 3.26 eV.

Le deuxième type concerne un red-shift observé après l'addition d'oxyde de graphène réduit (de 380 nm à 400 nm) des nanocomposites de T/G-10 et T/GS-10 en favorisant les réduction des énergies de bandes interdites jusqu'à 3.10 eV (tableau III-6). Ces réductions sont produites par l'interaction entre les atomes de carbone et titanium durant la synthèse et facilitant de réduire la recombinaison générée par les photons des paires e^-/h^+ [63]. Le dernier type regroupe les nanocomposites des quantités de graphène plus élevée de T/G-20

et T/GS-20 qui présentent des faibles absorptions de la lumière à cause d'un excès d'oxyde de graphène qui couvre la surface de TiO_2 .

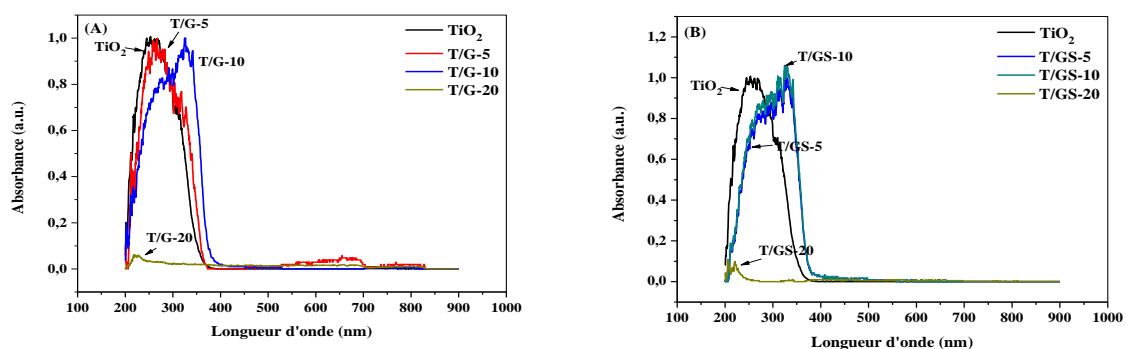


Figure III-15 : UV-visible DRS des catalyseurs : (A) T/G (préparé par la méthode sol-gel) et (B) T/GS (préparé par la méthode hydrothermale).

Tableau III-6 : Longueur d'onde et énergies des bandes interdites des catalyseurs de TiO_2 , T/G et T/GS.

Echantillon	Longueur d'onde (nm)	Bande interdite (eV)
TiO_2	381	3.26
T/G-5	383	3.26
T/G-10	400	3.10
T/G-20	-	-
T/GS-5	400	3.10
T/GS-10	400	3.10
T/GS-20	-	-

III.2.8. Microscope électronique à balayage environnemental (MEBE)

Le microscope électronique à balayage environnemental a la capacité d'identifier la composition chimique sur la surface des matériaux.

La [figure III-16](#) présente les images de MEBE des nanocomposites T/G-10 et T/GS-10 permettant par la suite de donner une dispersion énergétique des rayons X (EDX) de ces deux matériaux.

Les résultats obtenus confirment que la teneur des nanocomposites en pourcentage dépend de la quantité de l'oxyde de graphène ajoutée durant la synthèse, ces résultats sont approximativement et dépendent de l'environnement choisis, où le catalyseur T/G-10

montre des concentrations atomiques de carbone et de titanium plus élevées par rapport au catalyseur T/GS-10 (tableau III-7). La différence des résultats entre T/G-10 et T/GS-10 peut être exprimée aussi par la taille des particules et la méthode de préparation.

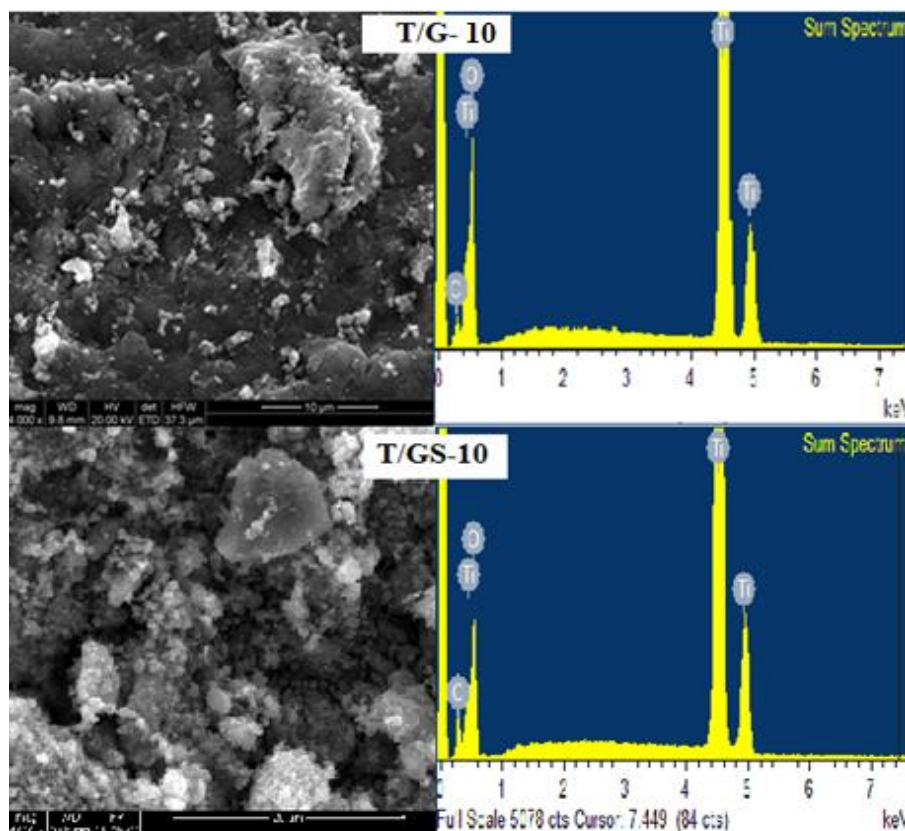


Figure III-16 : ESEM et EDX des T/G-10 et T/GS-10.

Tableau III-7 : Surface et analyse chimique en masse de l'EDX.

Echantillon	Nom	FWHM	%At Conc	C/Ti	%At Conc ^a
T/G-10	C 1s	1.928	44.9		3.5
	O 1s	1.774	45.5	4.7	40.6
	Ti 2p 3/2	1.431	9.6		55.9
T/GS-10	C 1s	2.077	51.0		5.5
	O 1s	1.631	37.4	4.4	38.8
	Ti 2p 3/2	1.429	11.6		55.7

^aMasse observé par EDX

III.3. Activité photocatalytique

III.3.1. Activité photocatalytique sous UV

Les propriétés photocatalytiques des deux séries de nanocomposites ont été testés par la décoloration/dégradation du bleu de méthylène sous l'irradiation UV à $\lambda = 365$ nm

(protocole 1) en utilisant réacteur photocatalytique de l'UV. La [figure III-17](#) présente les performances photocatalytiques de C/C₀ en fonction de temps d'irradiation, où le TiO₂ est utilisé comme une référence sous les mêmes conditions des nanocomposites de T/G et de T/GS. Durant la dégradation du bleu de méthylène, les différents nanocomposites sont excités et les porteurs de photo-générés sont transférés aux molécules de bleu de méthylène les plus proches pour participer aux réactions d'oxydations-réductions et conduisent à la décomposition du bleu de méthylène aux produits minéraux comme CO₂ et H₂O [159]. Les résultats de photocatalyse interviennent à la surface de TiO₂ présentent plusieurs phénomènes : production des paires électron/trou où le contenu énergétique des photons est supérieur à l'énergie de la bande interdite du catalyseur, formation des radicaux hydroxyles OH[•] avec pouvoir fortement oxydant et réactions entre les radicaux hydroxyles et les molécules du bleu de méthylène. Le changement de la concentration temporelle du bleu de méthylène durant les réactions est calculé par la mesure de l'absorbance dans chaque aliquote à 664 nm à un intervalle de temps donné. Le test à blanc de dégradation (sans catalyseur) indique que la photolyse est négligeable, et l'adsorption du bleu de méthylène sur tous les catalyseurs ne dépasse pas 60 minutes pour assurer l'équilibre adsorption-désorption, cette période confirme que l'adsorption des nanocomposites de la méthode sol-gel est plus grande que celle de la méthode hydrothermale avec un rendement maximal égal 43% et 35%, respectivement ([tableau III-8](#)). La différence de la quantité d'adsorption entre deux méthodes de préparations est liée à la texture des matériaux et à la valeur de la surface spécifique. La partie de réaction à l'obscurité permet de mettre en évidence que l'adsorption des nanocomposites dépend aussi de la teneur de l'oxyde de graphène réduit. Après l'équilibre d'adsorption-désorption, l'influence du dosage d'oxyde de graphène sur la photocatalyse est étudiée. Les tests photocatalytiques sous l'irradiation UV permet d'étudier aussi la cinétique photocatalytique ([figures III-17A et III-17B](#)). D'autre part, Les nanoparticules de TiO₂ présentent une faible activité à cause de la recombinaison rapide de photo-généré électron/trou [63]. Après l'irradiation sous l'UV, il est clair que l'augmentation de la quantité de RGO au-delà de 10% pour sol-gel et 10% pour hydrothermale diminue la vitesse de dégradation photocatalytique. De plus, Le bleu de méthylène adsorbé sur le graphène est bénéfique pour l'activité photocatalytique où les molécules du bleu de méthylène sont plus proches au TiO₂ [160]. L'incorporation de TiO₂ sur l'oxyde de graphène présente une augmentation observable dans la dégradation photocatalytique, mais l'efficacité des nanocomposites dépendent de la teneur de RGO en déterminant la quantité optimale dans les deux séries de préparations. Lorsque la quantité

de graphène est élevée peut empêcher les molécules du bleu de méthylène de passer pour participer à la dégradation photocatalytique avec TiO_2 comme dans les cas de T/G-20 et T/GS-20. Par ailleurs, les rendements de dégradations des composites de la méthode sol-gel sont plus élevés que ceux de la méthode hydrothermale, et suivent l'ordre suivant : $TiO_2 < T/GS-20 < T/G-20, T/GS-5 < T/G-5 < T/GS-10 < T/G-10$, ces résultats sont confirmés par différents facteurs tels que : l'homogénéité et les tailles des nanocomposites, la vitesse de recombinaison électron/trou [151], l'absorption de la lumière, les phases et les tailles des cristaux, la valeur de la bande interdite et la surface spécifique. En tout particulièrement, l'effet d'oxyde de graphène sur la dégradation du bleu de méthylène est plus clair avec les catalyseurs : T/G-10 et T/GS-10 qui sont correspondent respectivement à $C/C_0 = 0.07$ (93%) et $C/C_0 = 0.18$ (82%) en présentant des valeurs élevées de rendement pour chaque méthode de préparation. Ces résultats confirment les données trouvés dans l'étude BET, DRX, MET, METHR, et UV-Visible solide. D'autre part, l'application de l'oxyde de graphène dans la photocatalyse joue un rôle d'un matériau accepteur à cause de sa structure de conjonction π et son excellente conductivité avec ses planaires dimensionnelles qui permettent : une séparation effective des charges, transport rapide de porteur de charge et réduire la vitesse de recombinaison [89].

La cinétique de la photo-dégradation du bleu de méthylène est étudié suivant le model Langmuir-Hinshelwood. La cinétique des catalyseurs présentés sur les figures III-17C et III-17D, où T/G-10 et T/GS-10 montrent des constantes apparentes plus élevées avec des valeurs $1.12 \cdot 10^{-2}$ et $4.78 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivement. Effectivement, les quantités de graphène sont similaires sur les échantillons T/GS-10 et T/G-10, et présentant des meilleures performances dans tous les tests photocatalytiques performés. La différence entre les deux nanocomposites est reliée principalement à la méthode de préparation de TiO_2 /Graphène qui a un effet important sur les propriétés de surfaces.

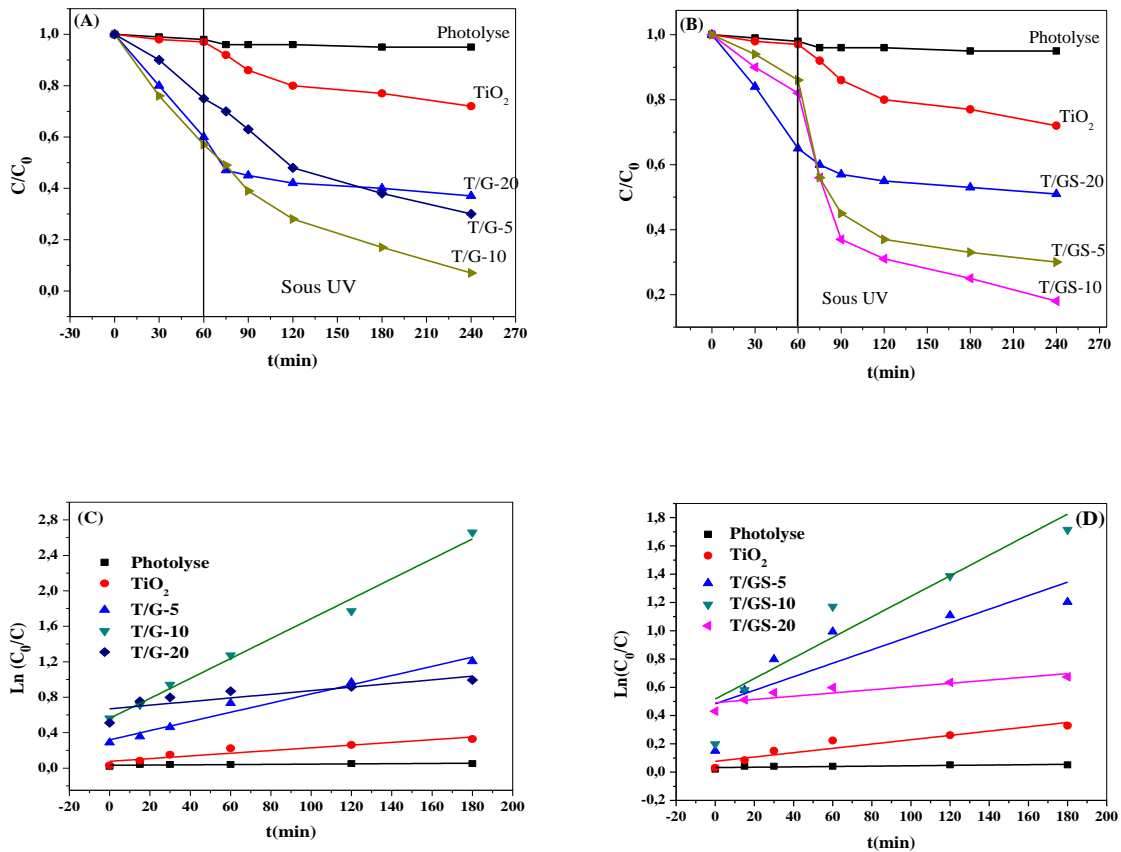


Figure III-17 : Dégradation photocatalytique sous UV : T/G (A) et T/GS (B). Cinétique de photo-dégradation de T/G (C) et T/GS (D). Conditions expérimentales : Irradiation UV ($\lambda=365$ nm), 10 mg/L concentration du bleu de méthylène, 100 mg de masse du catalyseur, 200 mL de volume du réacteur.

III.3.2. Activité photocatalytique sous soleil

Les tests expérimentaux sous l'irradiation solaire ont été réalisés à la région de Sétif en utilisant pour chaque test : 100 mg du solide, 200 mL volume du bleu de méthylène avec concentration 10 mg/L à une température ambiante. La [figure III-18](#) et le [tableau III-8](#) présentent la dégradation photocatalytique des catalyseurs : TiO_2 , T/G-10, T/GS-10. Le principe de choisir ces catalyseurs est basé sur l'étude photocatalytique sous l'irradiation UV qui assure que ces deux nanocomposites (T/G-10 et T/GS-10) sont les plus actifs. Il est nécessaire de prendre en considération que l'absorption de la lumière par les catalyseurs est effectuée dans le domaine UV ($\lambda < 400$ nm), ce domaine ne constitue que 4-5% dans toute la gamme de la lumière solaire. Les nanoparticules de TiO_2 présente une très faible activité photocatalytique à cause de faible absorption de la lumière dans le domaine de proche du visible. Par ailleurs, selon les résultats de UV-visible DRS, l'absorption de la lumière par T/G-10 et T/GS-10 présente une bande vers 400 nm, cette absorption est plus

proche dans le domaine de visible, et assurant que l'absorption de la lumière est plus grande que celle des nanoparticules de TiO_2 et conduisant à une amélioration importante sur la dégradation photocatalytique. Sous le soleil, les rendements des nanocomposites T/G-10 et T/GS-10 sont respectivement : 71% et 66%. Ces valeurs de dégradation sont reliées principalement à la réduction de la bande interdite et la recombinaison électron/trou [63].

La cinétique de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène est estimée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. D'après la [figure III-18B](#), les courbes de la cinétique de dégradation montrent que T/G-10 et T/GS-10 ont respectivement les constantes apparentes de $1.02 \cdot 10^{-4}$ et $8.9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ([tableau III-8](#)). Ces valeurs présentent des performances photocatalytiques importantes par rapport aux nanoparticules de TiO_2 ($1.56 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). De plus, T/G-10 présente une constante apparente de dégradation plus élevée que T/GS-10 à cause de la méthode de préparation, la morphologie observée par MET et la surface spécifique BET.

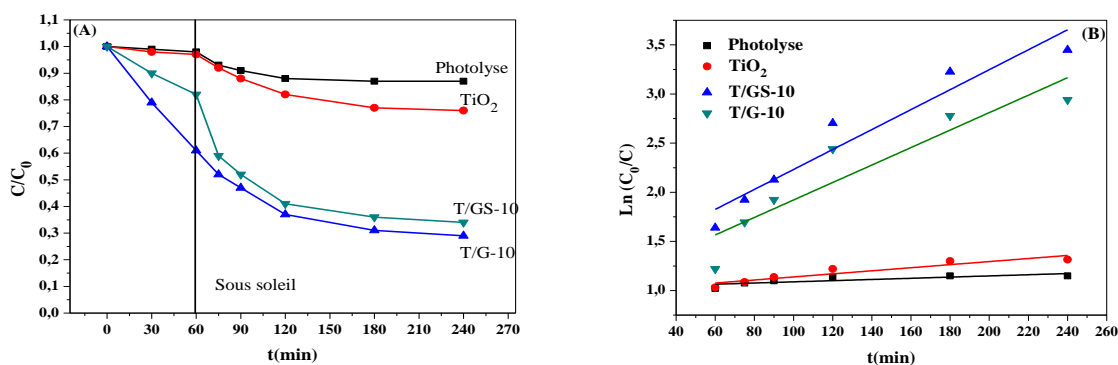


Figure III-18 : Dégradation photocatalytique sous soleil (A). Cinétique de photo-dégradation (B).
Conditions expérimentales : Irradiation solaire, concentration du bleu de méthylène (10 mg/L), masse du catalyseur (100 mg/L), volume de la solution (200 mL).

Tableau III-8 : Résultats du rendement de dégradation du bleu de méthylène.

Echantillon	Adsorption		Dégradation photocatalytique					
			Sous UV			Sous soleil		
	C/C ₀	R(%)	C/C ₀	R(%)	k _{app} (min ⁻¹)	C/C ₀	R(%)	k _{app} (min ⁻¹)
Photolyse	0.98	2	0.95	5	1.29 10 ⁻⁴	0.87	13	6.03 10 ⁻⁴
TiO ₂	0.97	3	0.72	18	1.53 10 ⁻³	0.76	24	1.56 10 ⁻⁴
T/G-5	0.75	25	0.30	70	5.18 10 ⁻³	-	-	-
T/G-10	0.57	43	0.07	93	1.12 10⁻²	0.29	71	1.02 10 ⁻²
T/G-20	0.60	40	0.37	23	2.04 10 ⁻³	-	-	-
T/GS-5	0.86	14	0.30	70	4.78 10 ⁻³	-	-	-
T/GS-10	0.82	18	0.18	82	7.27 10⁻³	0.34	66	8.9 10 ⁻³
T/GS-20	0.65	35	0.51	49	1.140 ⁻³	-	-	-

Conditions expérimentales : 10 mg/L de concentration du bleu de méthylène, masse du catalyseur (100 mg/L), 200 mL du volume du mélange réactionnel.

III.4. Mécanisme proposé de l'activité photocatalytique sous UV

Le mécanisme de dégradation photocatalytique de TiO_2 /Graphène est représenté sur la figure III-19. En bref, les particules de TiO_2 sont exposées à la lumière UV (4-5% de la lumière incidente) où les sites actifs peuvent créer des bandes interdites, des trous dans la bande de valence et des électrons dans la bande de conduction. Les électrons seront captés par la surface de graphène et permettant de supprimer la recombinaison électron/trou et réduire la bande interdite de 3.26 à 3.10 eV en créant des niveaux énergétiques inférieurs [67]. Cette réduction conduit à améliorer la dégradation photocatalytique dans les deux catalyseurs T/G-10 et T/GS-10. La décomposition du bleu de méthylène conduit à la minéralisation en différents produits dont CO_2 et H_2O [159]. La production des radicaux hydroxyles est proportionnelle à la cinétique de dégradation indiquant que moins de recombinaison, plus de dégradation. De plus, l'addition de graphène facilite le piégeage des électrons à cause de sa structure de jonction et son excellente conductivité avec ses plans dimensionnels qui permettent la séparation des charges, transport rapide du porteur de charge et réduire la vitesse de recombinaison électron/trou. Dans ce cas, les réactions de réduction de O_2 sont à la surface de TiO_2 et du graphène.

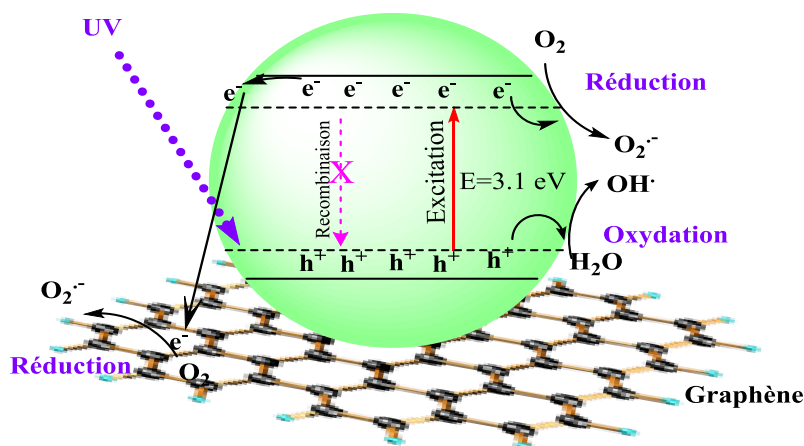


Figure III-19 : Mécanisme proposé de la structure de TiO_2 /Graphène sous UV.

III.5. Etude comparative de la photocatalyse

Les dégradations photocatalytiques de cette étude avec d'autres résultats de la littérature sont attribuées dans le tableau III-10. La comparaison avec d'autres échantillons est basée sur la composition, le polluant, la source d'irradiation, le temps et la dégradation photocatalytique. L'activité photocatalytique avec des matériaux similaires avec cette étude (TiO_2 /Charbon et TiO_2 /Graphène) est liée aux conditions expérimentales.

Cependant, Maruthamani et *al.* montrent des nanocomposites de TiO_2 /RGO préparés par la méthode solvothermale pour la dégradation de Rhodamine B obtenant $C/C_0 = 0.05$ sous l'irradiation du visible mais après 5 h. Fenj-Jun et *al.* rapportent que l'activité photocatalytique de l'acide orange 7 sous l'irradiation du visible est $C/C_0 = 0.25$ après 1 h. Les échantillons T/G-10 et T/GS-10 présentent respectivement $C/C_0 = 0.18$ et 0.07 après 3 h d'irradiation, ces valeurs sont comparables avec les catalyseurs à base de TiO_2 /RGO. De plus, Sun et *al.* ont montrés que, la dégradation du bleu de méthylène par nanorods de TiO_2 /RGO est $C/C_0 = 0.18$ sous le visible dans la même gamme que T/GS-10 (10% de graphène) après 100 min. Par ailleurs, Ma et *al.* ont développés le catalyseur CNT/Fe-Ni/ TiO_2 préparé par la méthode hydrothermale, et l'irradiation sous la lumière ultraviolette (250 W, 420 nm) présente une dégradation de $C/C_0 = 0.10$. Mao et *al.* ont raportés des catalyseurs à base de TiO_2 /Charbon en montrant une dégradation de : $C/C_0 = 0.12$.

III.6. Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la préparation des composés à base de charbon où les catalyseurs préparés sont étudiés en détail par des caractérisations physico-chimiques telles que : ATG, BET et MEB. La vitesse de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sur TiO_2 /C-500 est plus élevée que les autres composites (TiO_2 /C, TiO_2 A, et C- TiO_2). Tandis que la deuxième partie de ce chapitre s'est focalisée sur la préparation des nanocomposites préparés par sol-gel et hydrothermale. Sous l'UV, les catalyseurs de la méthode sol-gel présentent des dégradations photocatalytiques plus rapides que ceux de la méthode hydrothermale où les catalyseurs T/G-10 (sol-gel) et T/GS-10 (hydrothermale) ont des vitesses de dégradations plus rapides avec des rendements allant respectivement aux 93 et 82%. La différence entre les deux méthodes de préparations a été démontrée par plusieurs caractérisations physico-chimiques telles que : BET, DRX, ATG, FTIR, Raman, MET, METHR, XPS, UV-vis, MEB, MEBE et EDX. Sous le soleil, T/G-10 montre une activité plus grande par rapport au T/GS-10. Ces deux nanocomposites peuvent être considérés comme des matériaux efficaces pour l'élimination des polluants organiques. Les mécanismes proposés des deux parties de ce chapitre jouent le même rôle, en piégeant les électrons de la bande de conduction pour réduire la recombinaison électron/trou.

Tableau III.10. Comparaison de la photocatalyse avec les travaux de la littérature.

Structure	Méthode de préparation	Polluant	Irradiation	Temps et dégradation photocatalytique	Références
TiO ₂ /RGO	Solvothermale	Rhodamine B (RhB)	Lampe à Mercure 8 W (365 nm)	t = 5 h C/C ₀ = 0.05	[161]
RGO/TiO ₂ nanorods	Hydrothermale	Bleu de méthylène	Lampe au Xénon, 500 W, 420 nm	t = 100 min C/C ₀ = 0.18	[162]
TiO ₂ /CB (CB: carbon black)	Sol-gel	Méthyle orange	Lampe à Mercure, 100 W, 365 nm	t = 60 min C/C ₀ = 0.12	[163]
CNT/Fe-Ni/TiO ₂ (CNT: carbon nanotubes)	Dépôt chimique en phase vapeur	Bleu de méthylène	Lampe à Mercure, 150 W, 365 nm	t = 180 min C/C ₀ = 0.10	[164]
CNT/P-TiO ₂	Hydrothermale	Méthyle orange	250 W, 420 nm	t = 100 min C/C ₀ = 0	[165]
Ag-CNT/TiO ₂	Traitement thermique	Acide Orange 7	Lampe à Mercure, 20 W, 365 nm	t = 60 min C/C ₀ = 0.25	[166]
TiO ₂ /RGO	Sol-gel	Bleu de méthylène	Lampe à Mercure 24 W 365 nm	t = 180 min C/C ₀ = 0.07	Cette étude
TiO ₂ /RGO	Hydrothermale	Bleu de méthylène	Lampe à Mercure 24 W 365 nm	t = 180 min C/C ₀ = 0.018	Cette étude

Chapitre IV : Nanocomposites de Au-Ag/TiO₂ et Au-Ag/TiO₂/Graphène

IV.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, les nanocomposites à base de Au-Ag/TiO₂ et de Au-Ag/TiO₂/Graphène sont préparés puis caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques telles que : Surface spécifique BET, diffraction des rayons X, microscope électronique à transmission et UV-visible DRS. L'activité photocatalytique est étudiée sous les lumières UV, visible ou solaire. La première partie de ce chapitre est consacrée sur la préparation des nanocomposites Au-Ag/TiO₂. Les nanoparticules bimétalliques Au-Ag sont préparées et caractérisées par différentes méthodes physico-chimiques. Ces nanoparticules sont destinées à préparer Au-Ag/TiO₂ par deux méthodes (imprégnation et hydrothermale). Les catalyseurs préparés ont été utilisés aux dégradations photocatalytiques sous : UV, visible ou soleil. Tandis que, la deuxième partie est abordée à étudier les nanocomposites de Au-Ag/TiO₂/Graphène par la méthode hydrothermale. Le contact entre ces trois matériaux est exprimé par différentes méthodes de caractérisations. Les dégradations photocatalytiques de chaque catalyseurs sont effectuées sous : UV, visible ou soleil. Enfin, les mécanismes de Au-Ag/TiO₂ et de Au-Ag/TiO₂/Graphène ont été proposés selon la nature du matériau et le domaine d'irradiation.

Partie 1 : Synthèse des nanocomposites Au-Ag/TiO₂

IV.2. Nanoparticules bimétalliques Au-Ag

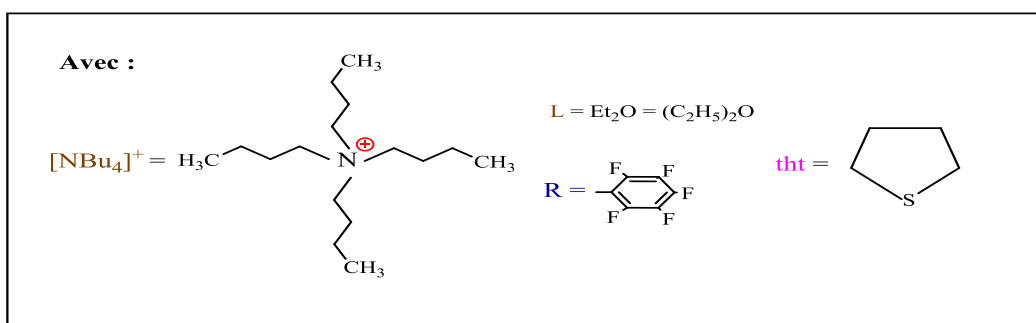
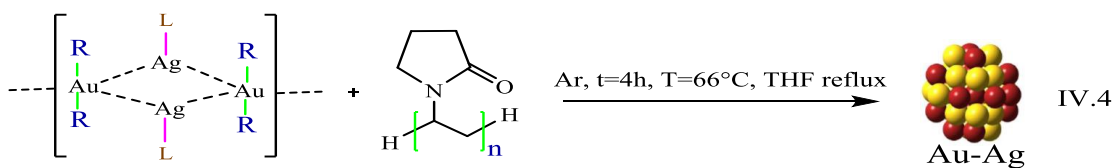
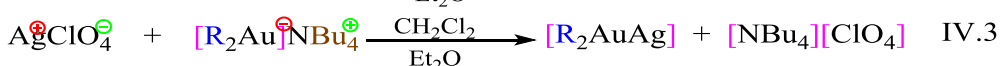
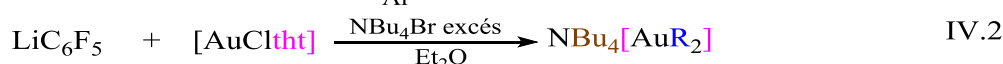
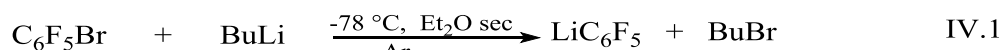
IV.2.1. Préparation du complexe organométallique Au-Ag

Le complexe bimétallique à base de Au-Ag est préparé suivant trois étapes réactionnelles IV.1, IV.2 et IV.3. Sous agitation magnétique intense et sous l'Argon, un rapport molaire de 1/1 entre bromopentafluorobenzène et Butyle lithium (BuLi) est mélangé avec 100 mL d'éther diéthylique. Cette réaction est exothermique et nécessite une température très basse allant jusqu'à -78 °C (réaction IV.1, [figure IV-1A](#)), ensuite, le BuLi est ajouté goutte à goutte sous une agitation pendant 2 h. 3.2 g de chloro-(tetrahydrothiophène)Or(I) (AuCl(C₄H₈S)), est ajouté au pentafluorophényl lithium (LiC₆F₅) formé dans la réaction IV.1 puis avec un excès de tetrabutylammonium Bromide [NBu₄]Br (4g), le mélange obtenu est agité pendant une nuit (réaction IV.2) [167]. Par ailleurs, l'élimination des sels de bromure et de lithium est possible en utilisant l'eau distillée, puis l'éther diéthylique. Cette étape nécessite aussi un certain volume de n-hexane pour éliminer l'eau qui reste dans le mélange, ensuite, dans un autre flacon, le solide est dissout avec 80 mL de CH₂Cl₂. Enfin, une certaine quantité de sulfate de magnésium anhydre (MgSO₄) est ajoutée pour

enlever l'eau distillée restée dans le mélange réactionnel. Ce mélange est filtré pour enlever MgSO₄ et puis l'évaporation de la plus part du volume de solvant et l'addition de l'éther diéthylique conduit à la précipitation du complexe d'Or, NBu₄[Au(C₆F₅)₂]. La réaction IV.3 présente la synthèse du complexe organométallique de Au-Ag. Typiquement, le perchlorate d'Argent (AgClO₄) est dissout dans 20 mL de l'éther diéthylique afin d'ajouter le complexe Au formé dans la réaction IV.2 avec un rapport molaire de 1/1. Enfin, le CH₂Cl₂ est additionné avec un rapport molaire de 1/2 en respectant avec l'éther diéthylique. Ces deux solvants sont additionnés pour séparer le complexe et le composé NBu₄ClO₄ où ce composé est soluble dans le Cl₂H₂. Le solide obtenu est agité pendant 2 h jusqu'à l'obtention d'un complexe de couleur orange ([AuAg(C₆F₅)(Et₂O)]₂) (figures IV-1C et IV-1D).

IV.2.2. Préparation des particules Au-Ag-polyvinylpyrrolidone

Typiquement, 500 mg de polyvinylpyrrolidone (PVP) ont été ajoutés en excès avec 100 mg de [AuAg(C₆F₅)(Et₂O)]₂. L'objectif de l'addition PVP est de stabiliser et contrôler la taille et la forme des nanoparticules Au-Ag. La réaction IV.4 a été réalisée dans un flacon sombre contient 80 mL de tétrahydrofurane (THF) sous agitation en présence d'un gaz inerte (Ar) et une température atteint 66 °C durant 4 h avec reflux. Le produit obtenu est un solide marron foncé (figure IV-1B). Finalement, l'évaporation de ce produit conduit aux nanoparticules Au-Ag.



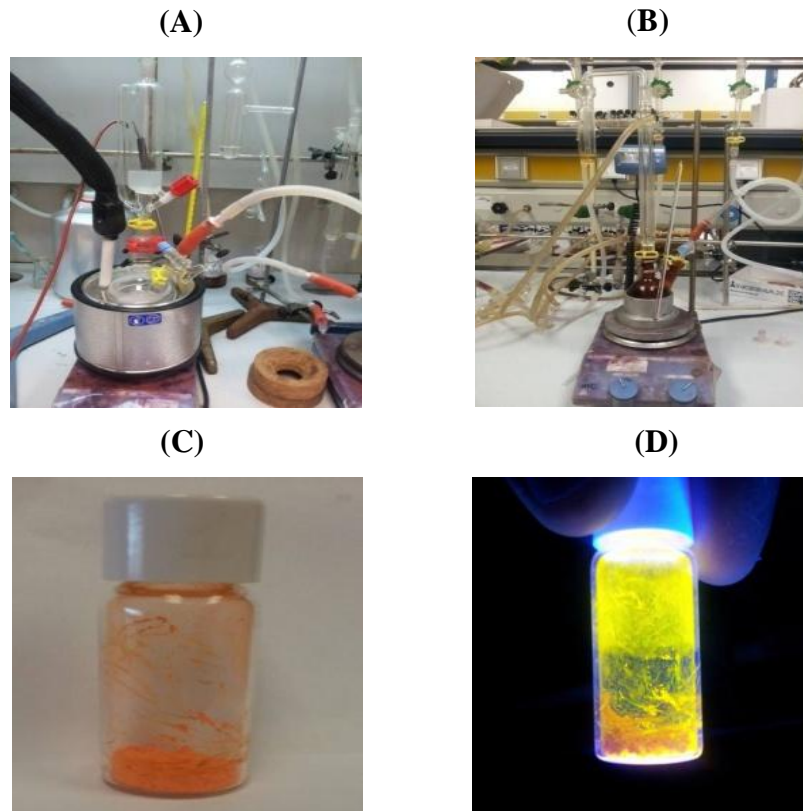


Figure IV-1 : Montage de préparation C₆F₅Br (A), Montage de préparation Au-Ag (B), Complexe [Au-Ag(C₆F₅)(Et₂O)₂] (C), Complexe [Au-Ag(C₆F₅)(Et₂O)₂] sous UV (D).

IV.2.3. Caractérisation des nanoparticules Au-Ag

La [figure IV-2A](#) présente les spectres UV-visible de la formation des bandes de LSPR des nanoparticules bimétalliques Au-Ag. La cinétique de la formation de Au-Ag est obtenue par la mesure de l'absorbance de la longueur d'onde des différents échantillons durant toutes la réaction. Considérant que la bande de LSPR de Ag vers 400 nm et Au vers 530 nm [168], selon la réaction IV.4 de la formation des nanoparticules Au-Ag, la bande LSPR commence à se former après 60 minutes où la quantité de Ag est majoritaire avec $\lambda = 450$ nm (vers le domaine du bleu). Après 4 h, la bande LSPR se déplace vers le domaine du rouge avec $\lambda = 490$ nm, cette valeur présente un alliage des deux particules Au et Ag.

Les diffractions des rayons X des nanoparticules bimétalliques Au-Ag sont présentées sur la [figure IV-2B](#). Le pic Au-Ag est donné à $2\theta = 38.2^\circ$ avec le plan (111), ce pic confirme la présence des particules Au-Ag. La morphologie de Au-Ag est de forme sphérique avec des tailles comprises entre 2-6 nm ([figure IV-2C](#)).

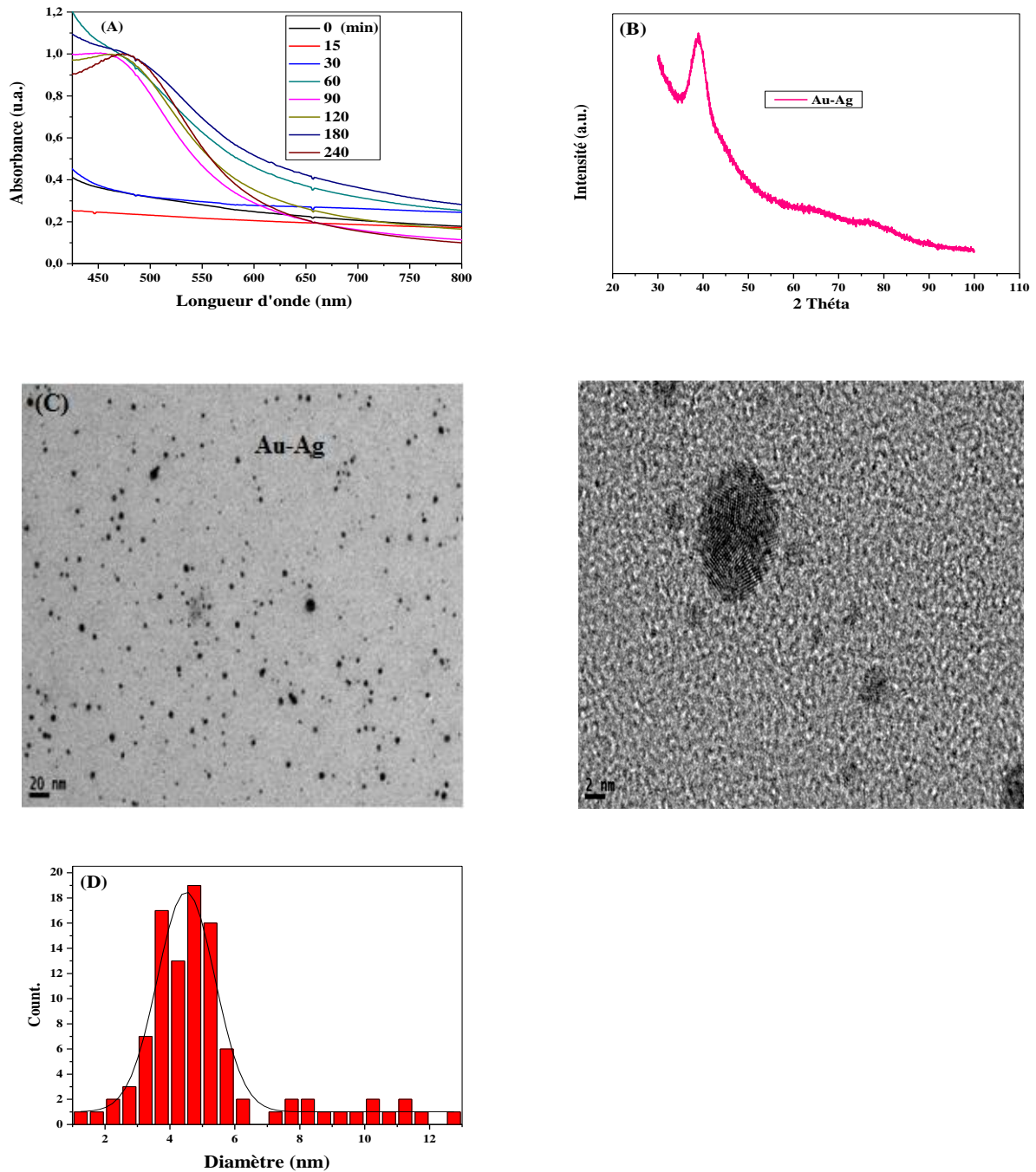


Figure IV-2 : Caractérisation des nanoparticules bimétalliques Au-Ag : Cinétique de formation des nanoparticules (A), Diffraction des rayons X (B), microscope électronique à transmission et histogramme (C et D).

IV.3. Nanocomposites de Au-Ag/TiO₂

IV.3.1. TiO₂ Degussa de type P25 (commercial)

Le catalyseur P25 (TiO₂) choisi (produit par Sigma-Aldrich) est utilisé comme un catalyseur de référence dans le domaine de la photocatalyse. Le catalyseur TiO₂ est constitué de 71% de la phase anatase, 14% phase rutile et 7% phase amorphe. Les propriétés physico-chimiques de TiO₂ sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau IV-1 : Propriétés physico-chimique du TiO₂ (P25).

Propriétés	Valeur typique	Unité
BET	20	m ² /g
Diamètre moyen	21	Nm
Densité de la poudre (25°C)	4.26	g/mL
Pureté	99.5	% massique

IV.3.2. Préparation Au-Ag/TiO₂ par la méthode imprégnation

Cette préparation concerne trois différents échantillons où les catalyseurs nanocomposites à base de TiO₂ sont obtenus par la méthode imprégnation. Typiquement, 500 mg de TiO₂ sont imprégnés avec différentes quantités de Au-Ag par les pourcentages ($x = 1, 2$ et 5% par rapport au TiO₂), ensuite, ces mélanges sont dissous dans l'eau distillée puis agités pour quelques minutes suivis par 5 minutes d'ultrasonication à une température ambiante (25°C), afin de laisser le mélange sous l'agitation durant une nuit. Les produits finaux sont lavés trois fois par l'eau distillée et enfin séchés à 60°C pendant 12 h. Les composés obtenus sont broyés jusqu'à l'obtention des nanoparticules homogènes. Les différents catalyseurs sont notés par 1T, 2T et 5T.

IV.3.3. Préparation Au-Ag/TiO₂ par la méthode hydrothermale

Typiquement, différentes quantités de Au-Ag sont ajoutées aux 500 mg de TiO₂ ($x = 1, 2$ et 5% de Au-Ag par rapport au TiO₂), ces mélanges sont dissous ensuite dans l'eau distillée puis agités pour quelques minutes suivis par 5 minutes d'ultrasonication afin de laisser les mélanges sous une agitation magnétique intense 500 tr/mn durant une nuit. Les solutions sont transférées dans un autoclave scellé en téflon (50 mL) et maintenues à 120 °C dans le four pendant 3 h. Les produits sont lavés trois fois par l'eau distillée puis séchés à 60 °C durant 12 h, ensuite broyés et tamisés jusqu'à l'obtention des nanoparticules homogènes. Les catalyseurs préparés sont notés : 1TH et 2TH.

IV.4. Caractérisation de Au-Ag/TiO₂

IV.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractions des rayons X de TiO₂, 2T et 2TH sont présentées sur la [figure IV-3](#). Tous les pics de DRX correspondent aux phases anatases et rutiles et ces pics sont identiques dans tous les catalyseurs. Le pic Au-Ag correspond au 38.2°(111), ce pic est superposé avec le pic d'anatase à 37.8° (112). L'apparition de la phase anatase est liée aux pics et plans : 25.4° (101), 37.6° (004), 48.0° (200), 53.8° (105), 55.0° (221), 62.8° (204), 68.8° (116). Tandis que, la phase rutile correspond aux pics : 27.3° (110), 36.1° (101) et 41.2° (111). De plus, les catalyseurs TiO₂, 2T et 2TH confirment que la méthode de préparation n'a pas d'influence sur les diffractions des rayons X et les phases cristallographiques de TiO₂.

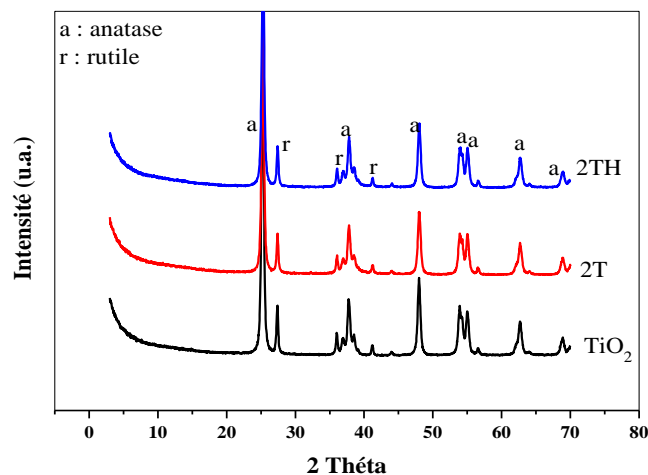
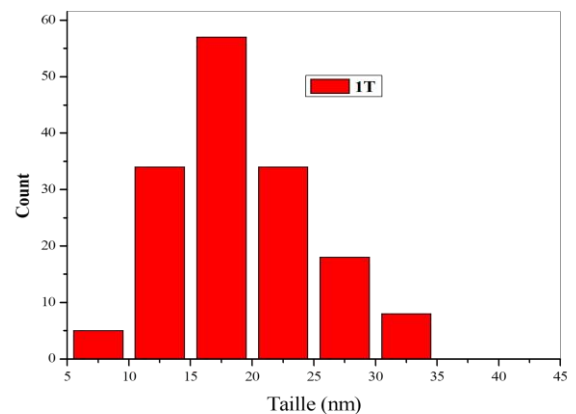
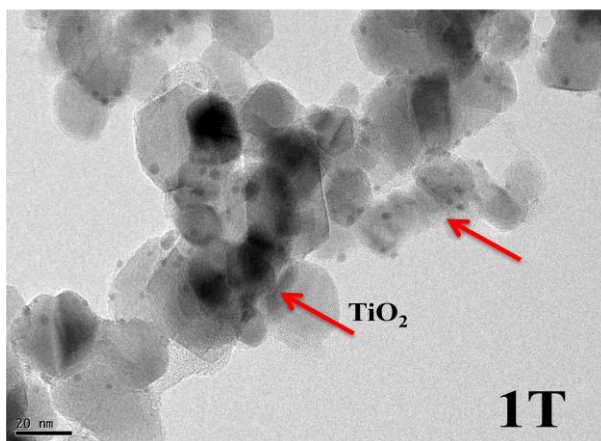
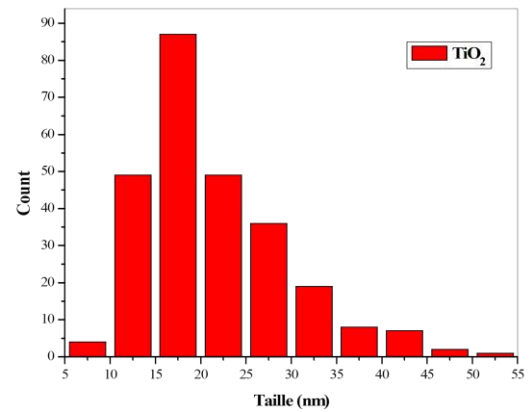
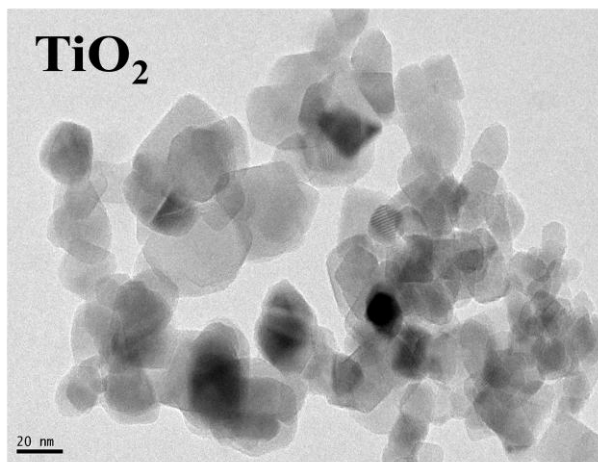


Figure IV-3 : Diffractions des rayons X des catalyseurs : TiO₂, 2T et 2TH.

IV.4.2. Microscope électronique à transmission (MET)

La [figure IV-4](#) présente la morphologie des nanocomposites TiO₂, 1T et 2T. Les nanoparticules TiO₂ sont facilement observables à cause de ses tailles par rapport aux nanoparticules bimétalliques Au-Ag et au contraste de Au-Ag qui est plus élevé. D'après les images, les nanoparticules Au-Ag démontrent une bonne distribution sur TiO₂, où il n'y a pas des interactions entre nanoparticules bimétalliques adjacentes. La taille des nanoparticules Au-Ag est comprise entre 2 et 6 nm, et par conséquent, la taille et la forme sont contrôlés par PVP durant la synthèse de Au-Ag. La déposition de Au-Ag sur TiO₂ est similaire pour les deux nanocomposites 1T et 2T et démontrent l'absence des agglomérations dans tous les échantillons. De plus, le catalyseur TiO₂ montre que la plus part des nanoparticules comprises entre 10 et 30 nm, ces tailles sont les mêmes après l'addition de Au-Ag. Par ailleurs, les morphologies des catalyseurs TiO₂, 1TH et 2TH sont présentés sur la [figure IV-4](#). Les nanoparticules de Au-Ag sont facilement observables sur

les images de MET par ses contrastes plus élevés. La déposition des nanoparticules de Au-Ag sur TiO₂ est réussite par la méthode hydrothermale et les images des nanocomposites de cette méthode sont plus claires par rapport à la méthode d'imprégnation, cela est due probablement au traitement hydrothermique où la quantité de PVP, qui est plus faible. La distribution de Au-Ag sur TiO₂ est identique par rapport celle des nanocomposites préparés par la méthode imprégnation. La taille et la forme des nanoparticules sont contrôlés par le polymère PVP durant la synthèse de Au-Ag et par conséquent, le traitement hydrothermique n'a pas une influence sur les particules bimétalliques Au-Ag. Par ailleurs, l'histogramme des nanocomposites de la méthode hydrothermale montre des tailles identique que celles de la méthode imprégnation.



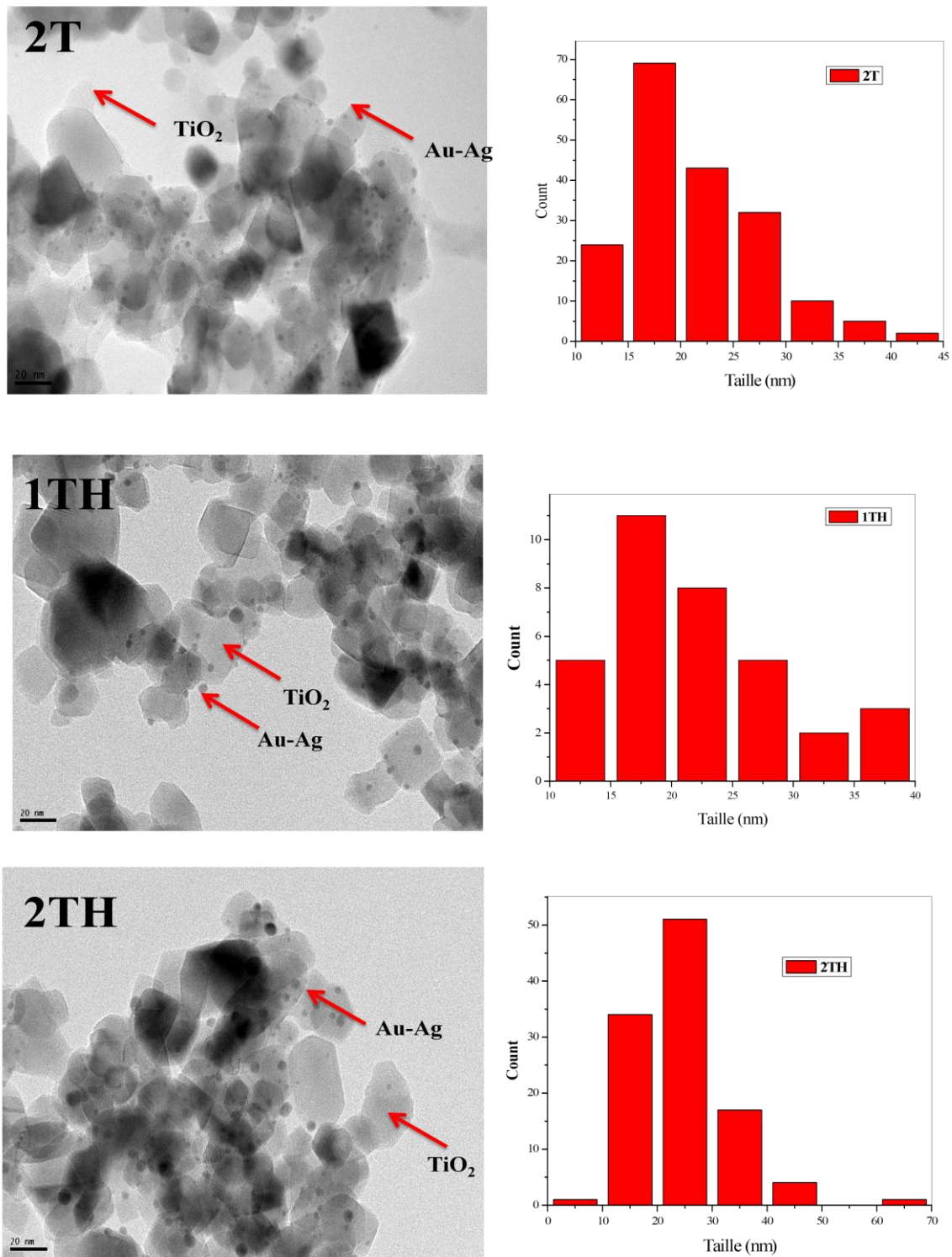


Figure IV-4 : Micrographes (MET) et histogrammes de : TiO₂, 1T, 2T, 1TH et 2TH.

IV.4.3. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS)

La figure IV-5 et le tableau IV-2 présentent les résultats d'absorption et la bande interdite des différents catalyseurs. Les résultats d'absorption sont calculés par la transformation de Kubelka-Munk et les bandes interdites sont données par l'équation de Plank [30].

L'addition des nanoparticules Au-Ag permet de créer une absorption plasmonique dans tous les catalyseurs entre 400 et 700 nm. Ce plasmon est créé à cause de la vibration des nanoparticules d'un alliage Au-Ag, et par conséquent, un red-shift entre 20-40 nm est observé après l'ajout de Au-Ag dans tous les catalyseurs avec une bande interdite égale 3.10 eV pour 1T et 2T et 2.95 pour 5T. Par ailleurs, 1TH et 2TH présentent même valeur de la bande interdite : 3.10 eV. La réduction de la bande interdite est liée à l'interaction Au-Ag avec TiO₂ en permettant de réduire la recombinaison électron/trou sur la surface de TiO₂ sous l'irradiation UV et au même temps créer les phénomènes de LSPR et la jonction de Schottky sous l'irradiation visible et en conduisant principalement à une amélioration de l'activité photocatalytique [102]. L'intensité du plasmon augmente avec l'augmentation de la quantité Au-Ag déposée sur les particules de TiO₂. De plus, les résultats de 1T et 2T sont similaires à ceux de 1TH et 2TH expliquant que la méthode de préparation n'a aucun effet sur la bande interdite des catalyseurs.

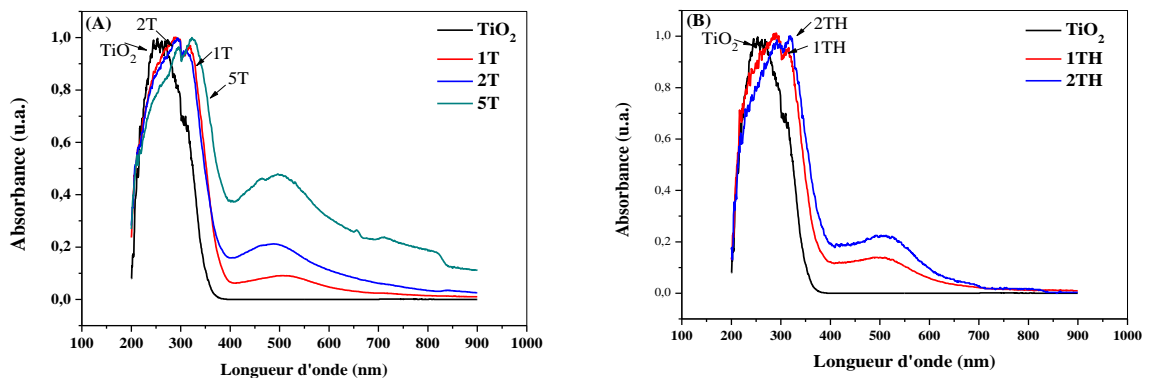


Figure IV-5 : UV-Visible DRS des catalyseurs : A) catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation et B) catalyseurs préparés par la méthode hydrothermale.

Tableau IV-2 : Longueur d'onde et énergie de bande interdite des différents catalyseurs.

Echantillon	Longueur d'onde (nm)	Energie de bande interdite (eV)
TiO ₂	380	3.26
1T	400	3.10
2T	400	3.10
5T	420	2.95
1TH	400	3.10
2TH	400	3.10

IV.5. Activité photocatalytique

IV.5.1. Activité photocatalytique sous UV

L'activité photocatalytique des différents catalyseurs a été testée par l'élimination du bleu de méthylène sous l'irradiation ultraviolette ($\lambda = 365$ nm, 15W) utilisant 40 mg de masse, 75 mL de volume et 5 mg/L concentration du bleu de méthylène. L'analyse a été effectuée par spectroscopie UV-visible à $\lambda_{\text{max}} = 664$ nm où les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés et sont séparés par filtration. Les figures IV-6A et IV-6B présentent les dégradations photocatalytiques de C/C_0 en fonction de temps d'irradiation où le TiO₂ a été utilisé comme un élément de référence par rapport aux nanocomposites de Au-Ag supporté sur TiO₂. Durant l'irradiation UV, les nanocomposites sont excités et les électrons de la bande de conduction seront déplacés vers les nanoparticules bimétalliques Au-Ag en jouant le rôle des pièges de charges et conduisant à minimiser la recombinaison électron/trou.

Durant la dégradation photocatalytique, le test blanc du bleu de méthylène (sans catalyseur) indique que la photolyse est négligeable. Ainsi, tous les catalyseurs présentent une faible adsorption durant une heure à l'obscurité pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption. La dégradation photocatalytique des catalyseurs est presque la même après 4 h d'irradiation avec une petite différence de rendement observé entre TiO₂ (86%), 1T (89%) et 2T (91%). La différence de 2% de rendement entre 1T et 2T est peut être liée à la quantité de Au-Ag supportée sur le TiO₂ ou à la réduction de la bande interdite de 3.26 à 3.10 eV, et par conséquent, réduction de la recombinaison électron/trou. Lorsque l'addition du bimétallique Au-Ag est élevée, il peut empêcher les molécules du bleu de méthylène de passer pour participer à la dégradation avec TiO₂ comme dans le cas de 5T ($C/C_0 = 0.29$, $R = 71\%$).

L'élimination du bleu de méthylène par adsorption est très lente à cause de la faible surface spécifique dans tous les catalyseurs. Tandis que sous l'UV, 2TH présente une dégradation plus rapide par rapport aux autres catalyseurs avec des rendements de dégradations : $R = 86, 92$ et 100% (tableau IV-3) qui correspondent respectivement aux catalyseurs TiO₂, 1TH et 2TH. L'amélioration sur l'activité photocatalytique est liée à l'addition des nanoparticules Au-Ag et à la réduction de la recombinaison photo-générée de e^-/h^+ à cause de la diminution de la bande interdite de 3.26 jusqu'à 3.10 eV. Les valeurs de la dégradation photocatalytique de la méthode hydrothermale sont plus élevées que celles de la méthode imprégnation. Ces résultats sont confirmés par les images du microscope où les

nanocomposites de la méthode hydrothermale sont plus claires. La cinétique de photodégradation du bleu de méthylène est mesurée par l'application du modèle Langmuir-Hinshelwood [14] (figures IV-6C et IV-6D). Le catalyseur 2TH montre une valeur élevée de k_{app} en comparaison avec les autres catalyseurs, et cette valeur atteint $1.22 \cdot 10^{-2} \text{ (min}^{-1}\text{)}$. La méthode de préparation et la quantité de Au-Ag déposée sur TiO₂ jouent un rôle indispensable sur la vitesse de dégradation et sur la constante apparente de dégradation de 2TH. Tandis que, 1T, 1T et 2T présentent des valeurs de k_{app} plus élevées que TiO₂ seul.

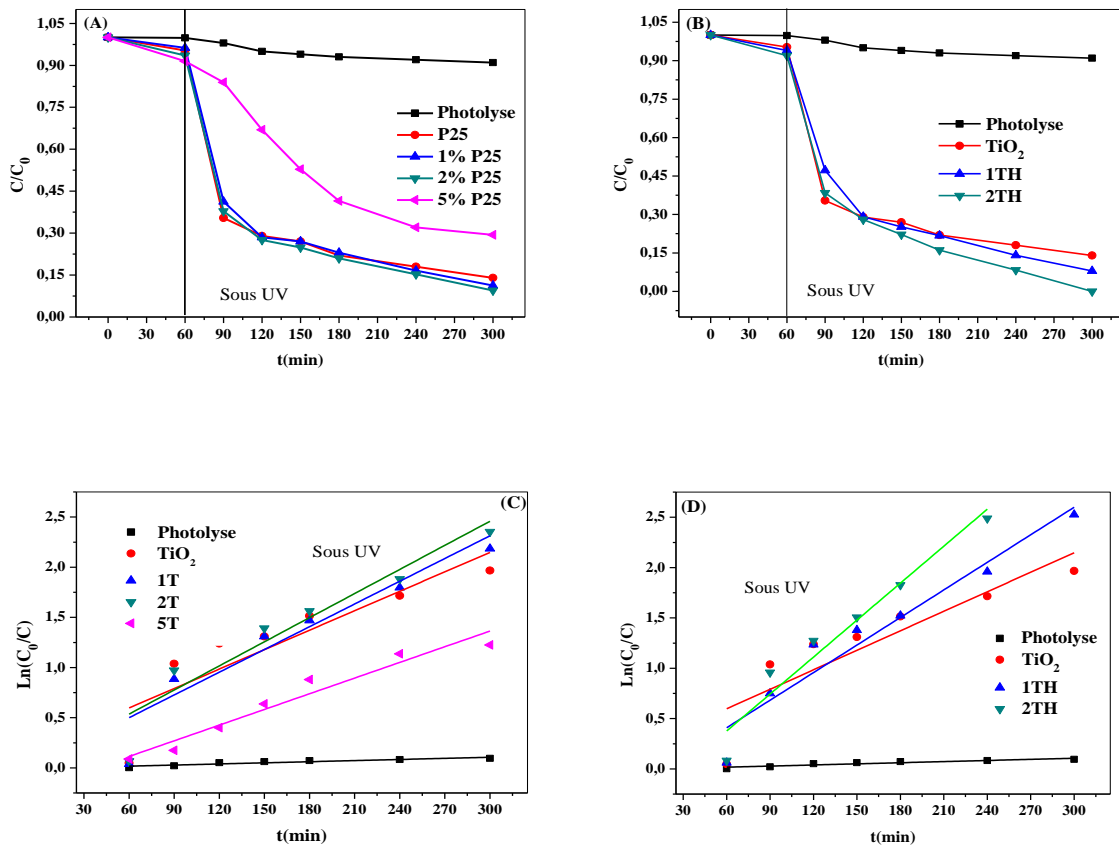


Figure IV-6 : Dégradation photocatalytique sous UV (A et B) et Cinétique de dégradation (C et D).

Conditions expérimentales : 40 mg masse du catalyseur, 75 mL volume du réacteur et 5 mg/L concentration du bleu de méthylène.

IV.5.2. Activité photocatalytique sous visible

La dégradation photocatalytique est illustrée sur la figure IV-7 où les différents nanocomposites ont été testés sous l'irradiation visible de LED avec un spectre d'illumination varie entre 400-750 nm, en utilisant pour chaque test : 40 mg du solide, 75 mL du bleu de méthylène avec une concentration 5 mg/L à une température ambiante. Le contact Au-Ag avec TiO₂ conduit à la création du phénomène de résonance de plasmon de

surface localisée (LSPR) et de la jonction de Schottky permettant de forcer les électrons et les trous de déplacer dans différentes directions, où la partie métallique joue le rôle de centre de piège et accueillir les charges les plus actives pour la photo-réaction [102]. Ces électrons excités peuvent participer à la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène. Durant l'irradiation sous visible, la photolyse présente une dégradation non négligeable allant jusqu'à $C/C_0 = 0.59$ (41%) à cause de l'absorption du bleu de méthylène de la lumière visible (figure IV-7A). Les catalyseurs de 1T, 2T et 5T correspondent respectivement aux dégradations 0.38 (68%), 0.27 (73%) et 0.42 (58%), ces dégradations montrent des rendements plus élevés par rapport au TiO₂ (tableau IV-3). La dégradation photocatalytique du bleu de méthylène est effectuée sur les échantillons : TiO₂, 1TH et 2TH et les rendements photocatalytiques sont présentés dans le tableau IV-3. D'après les résultats obtenus, le catalyseur 2TH montre une dégradation plus rapide que les autres catalyseurs et atteint jusqu'à $C/C_0 = 0.17$ qui correspond à $R = 83\%$. Tandis que, le catalyseur TiO₂ assure que l'activité est plus lente à $C/C_0 = 0.51$ avec $R = 49\%$.

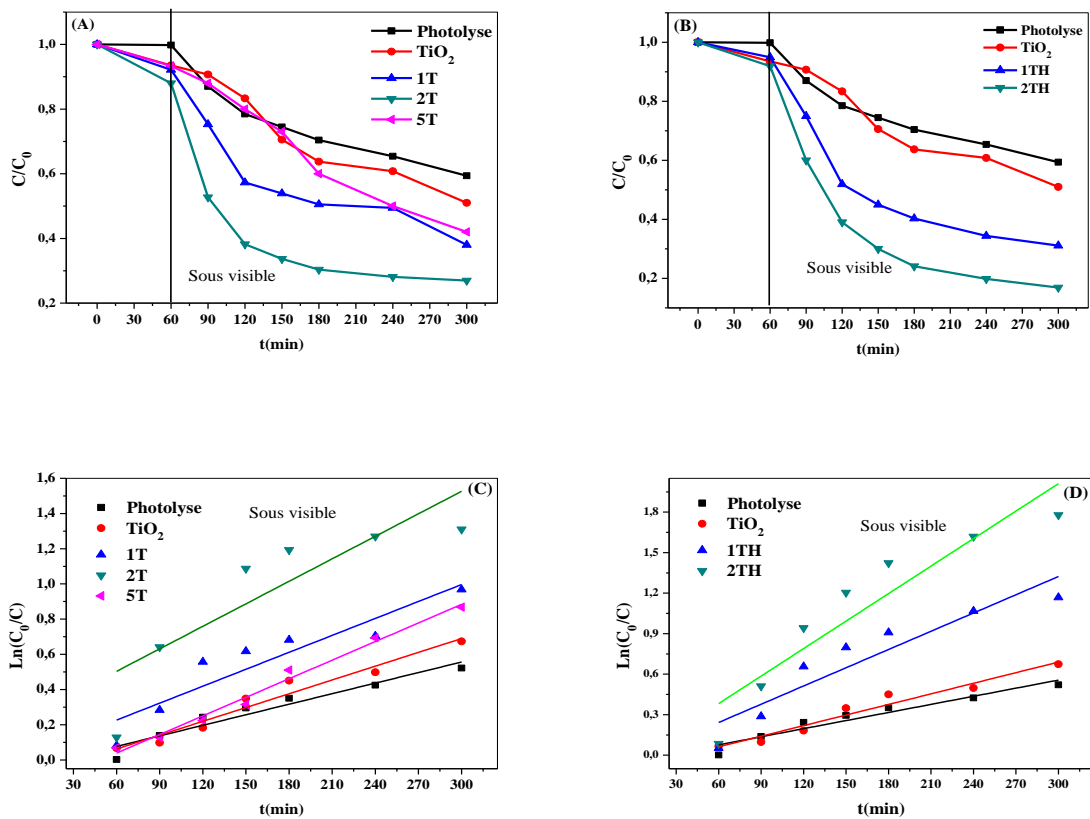


Figure IV-7 : Dégradation photocatalytique sous visible (A et B) et Cinétique de dégradation (C et D).

Conditions expérimentales : 40 mg masse du catalyseur, 75 mL volume du réacteur et 5 mg/L concentration du bleu de méthylène.

L'amélioration après l'addition de Au-Ag pour les nanocomposites des deux méthodes se manifeste par : les phénomènes du plasmon et la jonction de Schottky et la réduction de la bande interdite de 3.26 à 3.10 eV et par conséquent réduction de la recombinaison électron/trou. Les catalyseurs préparés par la méthode hydrothermale montrent une activité photocatalytique plus rapide que ceux de la méthode imprégnation à cause probablement à la haute pression et température au niveau du traitement hydrothermique. Les micrographes de MET confirment ces résultats où les nanocomposites de la méthode hydrothermale sont plus claires que celles de la méthode imprégnation. Les figures IV-7C et IV-7D présentent les cinétiques de photo-dégradation du bleu de méthylène en utilisant le modèle de Langmuir-Hinshelwood [14]. La constante apparente de dégradation du catalyseur 2TH est $6.7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ tandis que, la constante apparente de 2T est $4.2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

IV.5.3. Activité photocatalytique sous soleil

L'absorption de la lumière solaire présente un défi et une importance pour la dégradation photocatalytique des colorants organiques. L'utilisation de la radiation solaire est devenue de plus en plus intéressantes dans ces dernières années grâce à son faible coût et présente une énergie renouvelable propre [169]. Les tests photocatalytiques sous l'irradiation solaire ont été réalisés durant le mois de May de 10:00 h à 14:00 h à la région de Sétif (Algérie). Les différents résultats obtenus sont présentés sur les figures IV-8A et IV-8B. La photolyse atteint une dégradation $C/C_0 = 0.45$ (55%), tandis que, les autres catalyseurs donnent une dégradation totale (100%) au bout de 4 h. Après 90 minutes d'irradiation, les dégradations photocatalytiques C/C_0 de TiO₂, 1T, 2T et 5T égales respectivement : 0.39 (61%), 0.20 (80%), 0.01 (99%) et 0.42 (58%) (tableau IV-3). L'absorption de la lumière visible par le plasmon de Au-Ag est significative dans l'activité photocatalytique où elle est efficace dans le cas de 2T.

En outre, La partie ultraviolette est absorbée par les particules de TiO₂ [63] et par Au-Ag, tandis que, la partie visible est absorbée par Au-Ag [102]. Le contact entre Au-Ag et TiO₂ est responsable aux phénomènes de LSPR et à la jonction de Schottky [102,103]. Les électrons sont déplacés vers différentes directions pour séparer les paires e-/h+, afin de piéger ces électrons pour participer aux réactions d'oxydations de H₂O qui sont situées généralement à la surface des nanoparticules Au-Ag. Les catalyseurs 1TH et 2TH montrent des dégradations photocatalytiques totales (100%) au bout de 4 h d'irradiation. Après 90 minutes d'irradiation, les dégradations photocatalytiques C/C_0 de TiO₂, 1TH et 2TH égales respectivement : 0.39 (61%), 0.11 (89%) et 0.03 (97%). D'autre part, la dégradation

photocatalytique des catalyseurs de la méthode hydrothermale présente une cinétique plus rapide que les catalyseurs de la méthode imprégnation. La partie de la lumière UV (~4%) absorbée par le catalyseur TiO₂ montre une dégradation élevée à cause de la haute intensité lumineuse par le soleil et une amélioration importante après l'ajout des nanoparticules bimétalliques Au-Ag par rapport au seul TiO₂. Cette amélioration correspond à la lumière visible absorbée (~43%) par le plasmon des nanoparticules Au-Ag [120]. La cinétique de photo-dégradation du bleu de méthylène sous l'irradiation solaire est illustrée sur les figures IV-8C et IV-8D. Les vitesses des dégradations sous la lumière solaire est plus rapide par rapport aux radiations UV et visible (LED). Le modèle Langmuir-Hinshelwood présente de hautes valeurs des constantes apparentes atteignant $4.55 \cdot 10^{-2}$ et $3.6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ qui correspondent respectivement aux catalyseurs 2T et 2TH. De plus, les catalyseurs 1T (1.65 min^{-1}) et 1TH ($2.3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) présentent des constantes apparentes plus faible (tableau IV-3) en comparaison avec 2T et 2TH.

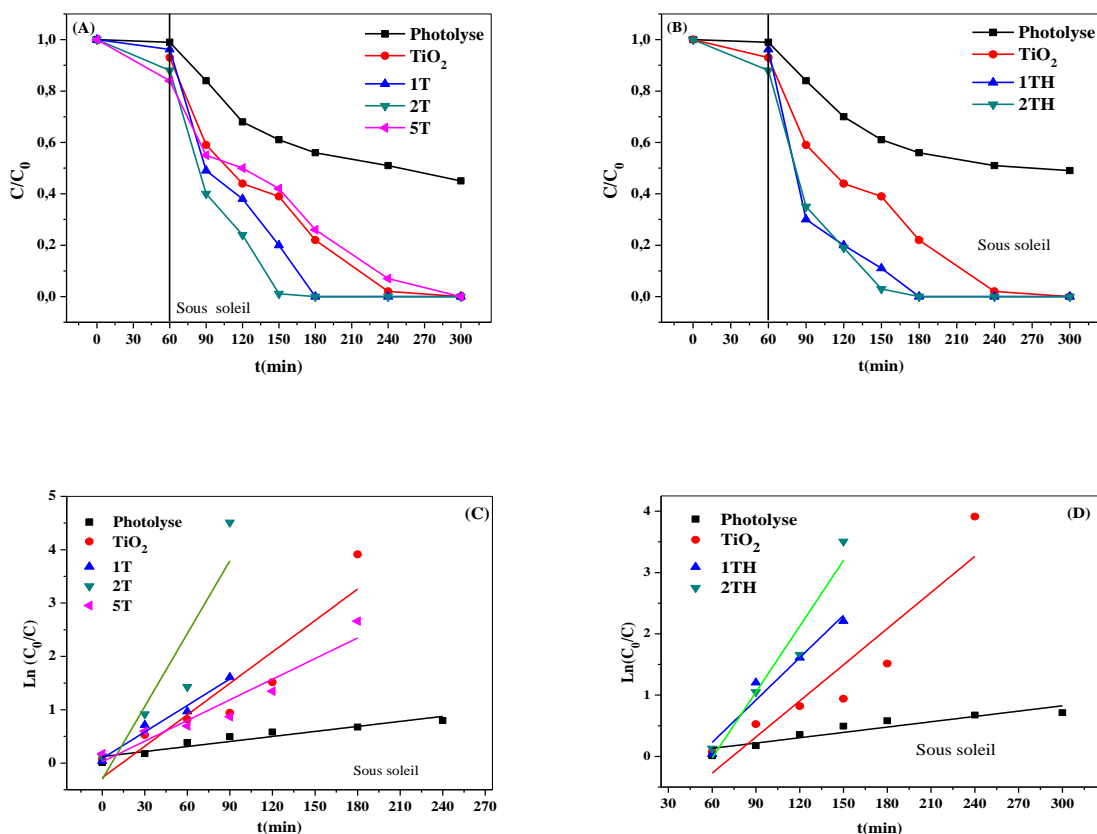


Figure IV-8 : Dégradation photocatalytique sous soleil (A et B). Cinétique de photo-dégradation (C et D). Conditions expérimentales : 40 mg masse du catalyseur, 75 mL volume du réacteur et 5 mg/L concentration du bleu de méthylène.

Tableau IV-3 : Résultats du rendement de dégradation du bleu de méthylène.

Echantillon	Adsorption		Dégradation photocatalytique								
			Sous UV (t = 4 h)			Sous visible (t = 4 h)			Sous soleil (t = 90 min)		
	C/C ₀	R(%)	C/C ₀	R(%)	K _{app} (min ⁻¹)	C/C ₀	R(%)	K _{app} (min ⁻¹)	C/C ₀	R(%)	K _{app} (min ⁻¹)
Photolyse	0.99	1	0.90	10	3.71 10 ⁻⁴	0.59	41	2 10 ⁻³	0.60	40	3.13 10 ⁻³
TiO ₂	0.95	5	0.14	86	6.46 10 ⁻³	0.51	49	2.6 10 ⁻³	0.42	58	1.97 10 ⁻²
1T	0.96	4	0.11	89	7.55 10 ⁻³	0.38	62	3.2 10 ⁻³	0.39	61	1.65 10 ⁻²
2T	0.94	6	0.09	91	8.01 10⁻³	0.27	73	4.2 10⁻³	0.20	80	4.55 10⁻²
5T	0.91	9	0.29	71	5.21 10 ⁻³	0.42	58	3.5 10 ⁻³	0.43	57	1.28 10 ⁻²
1TH	0.95	5	0.08	92	9.13 10 ⁻³	0.31	69	4.5 10 ⁻³	0.11	89	2.30 10 ⁻²
2TH	0.92	8	0	100	1.22 10⁻²	0.17	83	6.7 10⁻³	0.03	97	3.6 10⁻²

Conditions expérimentales : 40 mg masse du catalyseur, 75 mL volume du réacteur et 5 mg/L concentration du bleu de méthylène.

IV.5.4. Mécanisme proposé de l'activité photocatalytique Au-Ag/visible

Le mécanisme de l'activité photocatalytique sous UV/Visible de Au-Ag/TiO₂ est représenté sur la [figure IV-9](#). Les particules de TiO₂ exposées à l'irradiation absorbent le domaine UV de la lumière solaire (~4%), tandis que, les nanoparticules Au-Ag sont actifs les domaines UV et visible de la lumière solaire [120]. Les particules de TiO₂ peuvent créer une bande interdite des deux phases anatase et rutile. L'addition de Au-Ag aux particules TiO₂ permet de créer une nouvelle bande à 3.10 eV. Sous l'irradiation UV, le mécanisme photocatalytique est basé sur l'excitation photonique des particules TiO₂ où le contenu énergétique de ces photons est supérieur à la bande interdite [60]. Durant l'excitation sous UV, les électrons du bimétallique peuvent absorber l'irradiation où les électrons de la bande de conduction de TiO₂ peuvent se déplacer vers Au-Ag et par conséquent augmentent l'activité photocatalytique en diminuant la recombinaison électron/trou et réduire la bande interdite [103]. Tandis que sous l'irradiation visible, le contact entre TiO₂ et Au-Ag donne la possibilité de créer des phénomènes de résonance du plasmon de surface localisée (LSPR) et la jonction de Schottky [102]. Dans ce cas, les électrons de Au-Ag peuvent se déplacer vers la partie TiO₂ et participent aux réactions de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par oxydation de H₂O et réduction de O₂. De plus, l'utilisation de la lumière solaire permet de partager deux domaines : UV et visible, cet avantage implique les deux mécanismes au même temps et conduit à une dégradation photocatalytique plus efficace du bleu de méthylène.

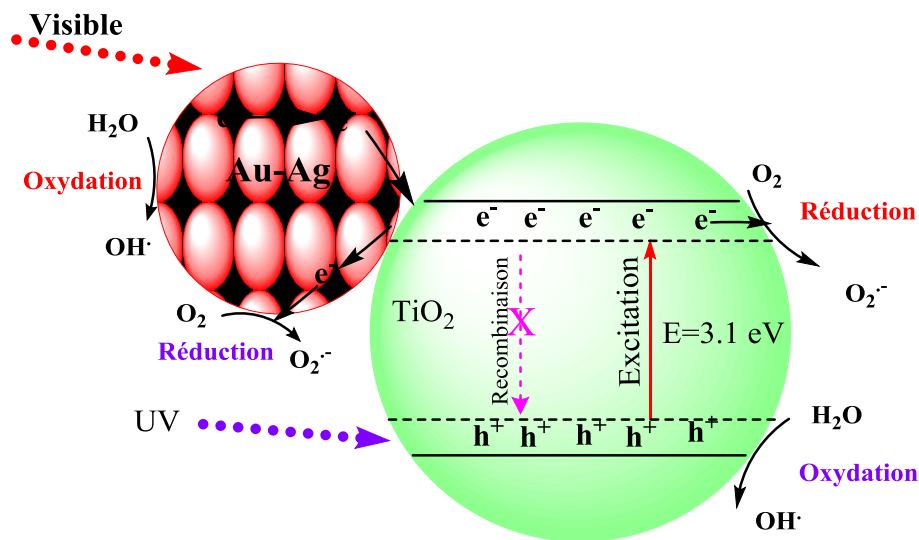


Figure IV-9 : Mécanisme proposé de l'activité photocatalytique sous UV et visible de la structure Au-Ag/TiO₂.

Partie 2 : Nanocomposites Au-Au/TiO₂/Graphène

IV.1. Préparation de Au-Ag/TiO₂/Graphène

La préparation des catalyseurs à base de Au-Ag/TiO₂/Graphène passe premièrement par la préparation de Au-Ag/TiO₂ par la méthode hydrothermale. En bref, différentes quantités de Au-Ag (1 et 2% par rapport au TiO₂) ont été ajoutées aux 500 mg de TiO₂. Ces deux mélanges sont dissous dans l'eau distillée sous agitation pendant 5 minutes suivis par ultrasonication entre 5 et 10 minutes afin de laisser les mélanges sous une agitation magnétique intense 500 tr/min durant une nuit. Les solutions sont transférées dans un autoclave scellé en téflon (50 mL) et maintenues à 120 °C dans le four pendant 3 h. Les produits ont été lavés trois fois par l'eau distillée puis séchés à 60 °C durant 12 h ensuite broyés et tamisés afin d'avoir des nanoparticules homogènes. Les nanocomposites préparés à base de Au-Ag/TiO₂ sont ajoutés à l'oxyde de graphène (GO) avec un pourcentage de 5% par rapport au Au-Ag/TiO₂. Ces composés sont dissous dans 20 mL de l'eau distillée puis agités pour 1 h suivis par 1 h d'ultrasonication et une agitation intense durant une nuit. Finalement, les mélanges sont transférés dans un autoclave scellé en téflon (50 mL) et maintenus à 150 °C pendant 5 h. Après lavage et séchage, les produits obtenus sont broyés et tamisés jusqu'à l'obtention des particules homogènes. Les nouveaux catalyseurs préparés sont notés par : 1TH/G et 2TH/G.

IV.2. Caractérisation

IV.2.1. Surface spécifique BET

Les mesures adsorption-désorption du Nitrogène ont été exploitées pour calculer la surface spécifique de : 1TH/G et 2TH/G. Les données d'isothermes et les valeurs de la surface spécifique BET sont présentées sur la [figure IV-10](#) et dans le [tableau IV-8](#). Des valeurs similaires sont observées de la surface BET des catalyseurs 1TH/G et 2TH/G qui correspondent respectivement aux 51.894 m²/g et 54.906 m²/g. D'après les résultats de BET, les catalyseurs 1TH/G et 2TH/G sont considérablement plus grandes que le catalyseur TiO₂ (20 m²/g). L'addition d'oxyde de graphène permet d'augmenter l'adsorption du bleu du méthylène à l'obscurité à cause de l'augmentation de la surface spécifique.

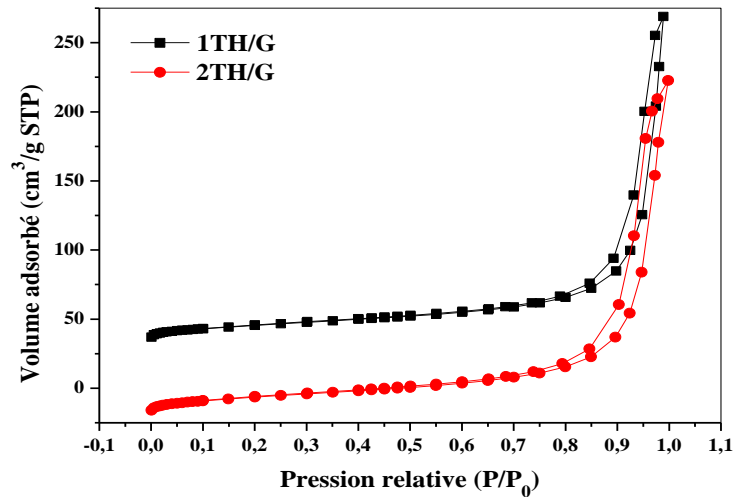


Figure IV-10 : Isotherme adsorption-désorption de 1TH/G et 2TH/G.

IV.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractions des rayons X de GO, TiO₂ et 1TH/G sont présentées sur la [figure IV-11](#). Le pic d'oxyde de graphène est donné à $2\theta = 11,3^\circ$ (001), ce pic est disparu après le traitement hydrothermique à cause de la haute température et pression dans l'autoclave scellé, suggérant que les groupes fonctionnels de l'oxyde de graphène sont totalement réduits en graphène réduit. D'autre part, tous les pics de TiO₂ et 1TH/G correspondent aux phases anatases et rutiles. Le pic à $38,2^\circ$ (111) de Au-Ag est superposé sur la figure avec le pic d'anatase à $37,8^\circ$ (112). L'apparition de la phase anatase est reliée aux pics et plans : $25,4^\circ$ (101), $37,6^\circ$ (004), $48,0^\circ$ (200), $53,8^\circ$ (105), $55,0^\circ$ (221), $62,8^\circ$ (204), $68,8^\circ$ (116). Tandis que, la phase rutile correspond aux pics : $27,3^\circ$ (110), $36,1^\circ$ (101) et $41,2^\circ$ (111). Par ailleurs, les pics de 1TH/G sont identiques aux pics de 2TH signifiant que l'intercalation de TiO₂ dans l'oxyde de graphène ne change pas les phases actives d'anatases et de rutiles.

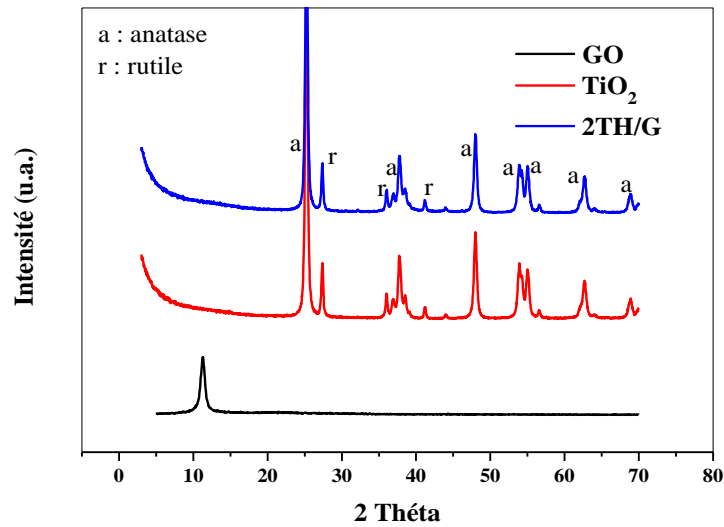


Figure IV-11 : Diffraction des rayons X des catalyseurs de GO, TiO₂ et 2TH/G.

IV.2.3. Microscope électronique à transmission (MET)

La [figure IV-12](#) illustre la morphologie des catalyseurs TiO₂, 1TH/G et 2TH/G. L'oxyde de graphène réduit est facilement identifié à cause de ses larges nano-feuilles, tandis que, les nanoparticules Au-Ag sont observables autant que ses tailles sont plus petites (2-6 nm) en comparaison avec TiO₂. La dispersion de Au-Ag sur TiO₂ est homogène avec l'absence des agglomérations et par conséquent, facilitant l'intercalation dans les nano-feuilles d'oxyde de graphène réduit et indiquant des fortes interactions des matériaux. De plus, l'addition de Au-Ag puis l'intercalation dans l'oxyde de graphène réduit ne changent pas les tailles et les formes de chaque matériau. Les histogrammes des catalyseurs 1TH/G et 2TH/G sont similaires aux 1TH et 2TH avec des tailles comprises entre 10 et 30 nm de TiO₂.

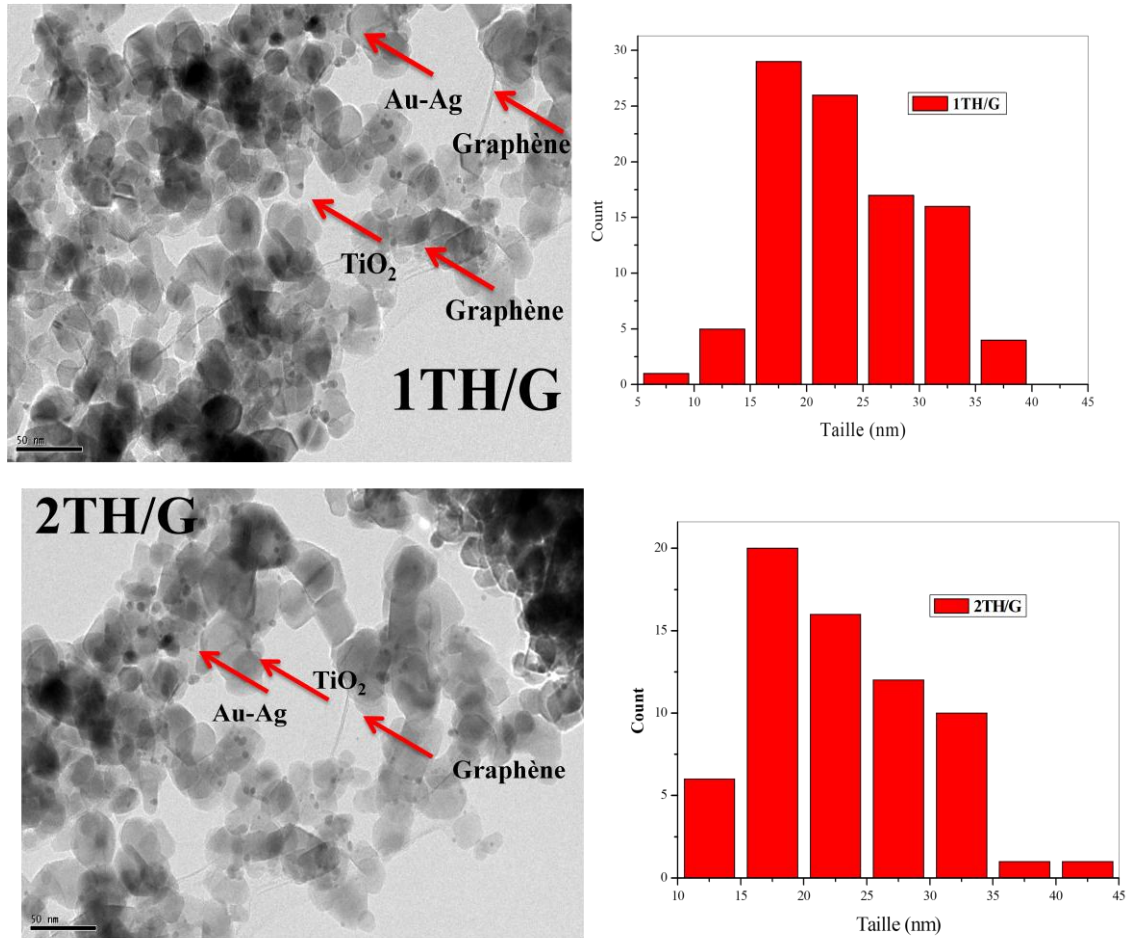


Figure IV-12 : Micrographes (MET) et histogrammes de : 1TH/G et 2TH/G.

IV.2.4. Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (DRS)

L'étude de la spectroscopie UV-Visible DRS conduit à déterminer l'absorption de la lumière et calculer les bandes interdites de 1TH/G et 2TH/G. La [figure IV-13](#) et le [tableau IV-4](#) présentent les résultats d'absorption et les bandes interdites des différents catalyseurs. La vibration des nanoparticules Au-Ag permet de créer un plasmon vers 480-500 nm. L'addition de Au-Ag conduit à réduire la bande interdite de 3.26 à 3.10 eV et un red-shift observé de 380 à 400 nm sur les deux catalyseurs 1TH/G et 2TH/G et par conséquent, suppression de la recombinaison électron/trou et absorption plus de lumière entre 380 et 400 nm. L'utilisation de Au-Ag et de graphène facilite de plus en plus le piégeage des électrons de la bande de conduction de TiO₂ en augmentant l'activité photocatalytique sous l'UV et le visible. La diminution de l'intensité de 1TH/G et de 2TH/G par rapport aux 1TH et 2TH est liée aux nano-feuilles d'oxyde de graphène réduit (RGO) mais la valeur d'absorption de cette bande est toujours constante (490 nm). Cette diminution est

probablement rattachée à la couverture des feuilles de graphène et/ou aux interactions entre les trois matériaux : Au-Ag, TiO₂ et GO.

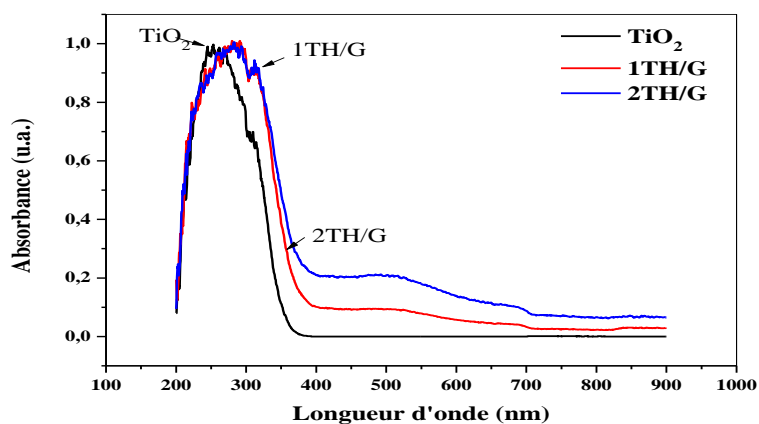


Figure IV-13 : UV-Visible DRS de TiO₂, 1TH/G et 2TH/G.

Tableau IV-4 : Longueur d'onde et énergie de la bande interdite de TiO₂, 1TH/G et 2TH/G.

Echantillon	Longueur d'onde (nm)	Energie de la bande interdite (eV)
TiO ₂	380	3.26
1TH/G	400	3.10
2TH/G	400	3.10

IV.3. Activité photocatalytique

IV.3.1. Activité photocatalytique sous UV

La dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous UV a été réalisée par les catalyseurs : TiO₂, 1TH/G et 2TH/G. Les conditions expérimentales sont données comme suivant : 15 mg du catalyseur, 75 mL du volume de réacteur, 5 mg/L concentration du bleu de méthylène, 15 W intensité lumineuse de lampe UV. La [figure IV-14A](#) présente les dégradations photocatalytiques de C/C_0 en fonction du temps d'irradiation. La composition de Au-Ag, TiO₂ et graphène peut produire les phénomènes suivants : absorption de la lumière UV en créant la bande interdite des deux phases actives anatases et rutiles, absorption de la lumière UV par Au-Ag, réduction de la bande interdite et adsorption du bleu de méthylène en augmentant l'activité photocatalytique sur les sites d'adsorption. Le catalyseur TiO₂ est considéré comme une référence par rapport aux 1TH/G et 2TH/G. Durant la dégradation photocatalytique sous UV, les particules TiO₂ de chaque catalyseur

sont excitées et les électrons déplacent vers Au-Ag et vers le graphène en minimisant la recombinaison électron/trou et améliorant la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par la formation des radicaux hydroxyles (OH^{*}) [69]. Au cours de l'irradiation, le test photolyse montre une activité photocatalytique négligeable. Tandis que, l'adsorption de 1TH/G et 2TH/G durant 60 minutes présente des valeurs allant jusqu'à $C/C_0 = 0.62$. Cette adsorption est reliée principalement à la surface spécifique de l'oxyde de graphène dans les deux catalyseurs avec $S_{\text{BET}}(1\text{TH/G}) = 51.894 \text{ m}^2/\text{g}$ et $S_{\text{BET}}(2\text{TH/G}) = 54.906 \text{ m}^2/\text{g}$. La différence de la quantité adsorbée entre 1TH/G et 2TH/G est liée au contenu de Au-Ag déposé sur TiO₂. De plus, l'adsorption favorise de plus en plus la dégradation photocatalytique où les molécules du bleu de méthylène sont plus proche aux particules TiO₂ et conduisent aux dégradations en CO₂ et en H₂O [24,33]. Après l'équilibre adsorption-désorption, les nanoparticules de TiO₂ présente des faibles activités photocatalytiques à cause de ses fortes recombinaisons électron/trou [21,63]. Les dégradations et les rendements de 1TH/G et 2TH/G atteignent respectivement aux $C/C_0 = 0.03$ (97%) et $C/C_0 = 0.06$ (94%), ces valeurs sont très efficaces par rapport au seul TiO₂ ($C/C_0 = 0.80$, R = 20%). Ces résultats confirment les phénomènes criés par les matériaux Au-Ag, TiO₂ et graphène. La cinétique de photo-dégradation a été mesurée par le modèle Langmuir-Hinshelwood [14]. Le catalyseur 1TH/G présente une valeur plus élevée de k_{app} (0.058 min^{-1}) en comparaison avec 2TH/G ($9.10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Tandis que, TiO₂ montre une faible valeur ne dépasse pas $6.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (figure IV-14B). La différence des valeurs entre 1TH/G et 1TH/G est reliée principalement à la quantité de dégradation de chaque catalyseur.

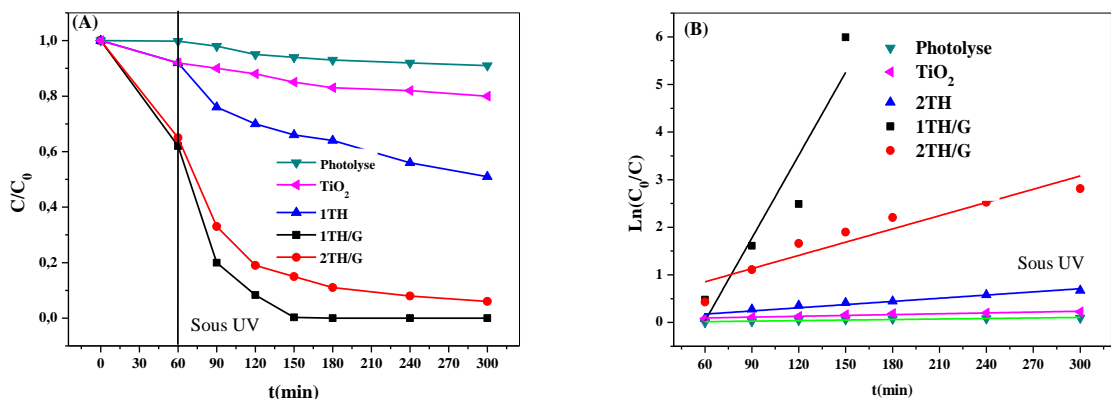


Figure IV-14 : (A) Dégradation photocatalytique sous UV et (B) cinétique de photo-dégradation.

Conditions expérimentales : 15 mg masse du catalyseur, 75 mL volume du réacteur et 5 mg/L concentration du bleu de méthylène.

IV.3.2. Activité photocatalytique sous visible

La dégradation photocatalytique sous visible est présentée sur la [figure IV-15A](#). Les conditions opératoires de la photocatalyse sont données comme suivant : 15 mg de masse du solide, 75 mL volume de la solution, et 5 mg/L volume du bleu de méthylène. Durant l'irradiation sous le visible, la photolyse présente une dégradation non négligeable allant jusqu'à $C/C_0 = 0.53$ (47%). Tandis que, les catalyseurs TiO₂, 1TH/G et 2TH/G montrent des dégradations : 0.51 (49%), 0.12 (R%) et 0.18 (82%), respectivement. Les valeurs de dégradations de 1TH/G et 2TH/G sont plus élevées par rapport au seul TiO₂ ([tableau IV-5](#)). La vitesse de dégradation de 1TH/G et 2TH/G est reliée globalement à la surface spécifique, la jonction de Schottky et LSPR, le piégeage des électrons par Au-Ag et par le graphène. La cinétique de dégradation selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood ([figure IV-15B](#)) montre des valeurs plus élevées de k_{app} allant jusqu'à $6.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour 1TH/G et $5.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour 2TH/G.

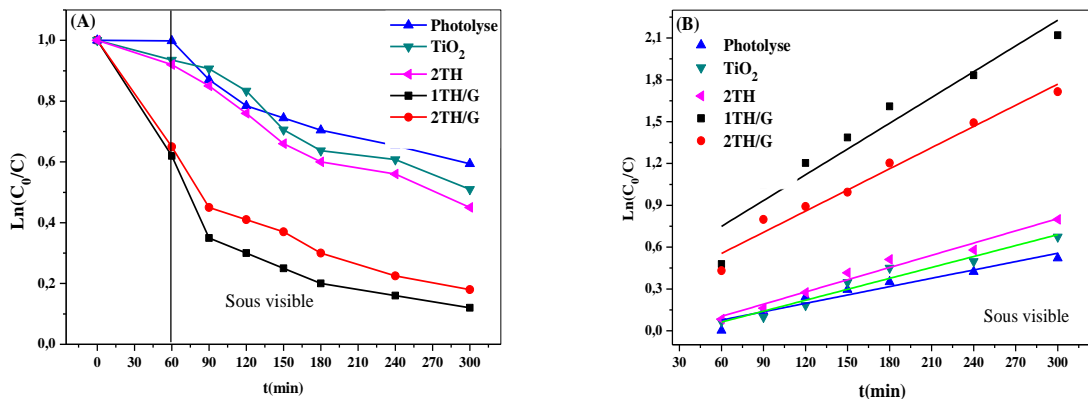


Figure IV-15 : (A) Dégradation photocatalytique sous visible et (B) Cinétique de photo-dégradation.

Conditions expérimentales : 15 mg masse du catalyseur, 75 mL volume du réacteur et 5 mg/L concentration du bleu de méthylène.

IV.3.3. Activité photocatalytique sous soleil

Les testes photocatalytiques sous l'irradiation solaire ont été effectués durant le mois de May de 10 : 00 h à 14 : 00 h dans la région de Sétif (Algérie). L'utilisation de la lumière solaire présente plusieurs avantages dans la photocatalyse comme : irradiation par deux lumières au même temps (UV et visible), faible coût, énergie renouvelable et propre [169]. La [figure IV-16A](#) montre les résultats obtenus, où le nanocomposite 1TH/G donne une dégradation totale (100%) au bout 60 min, mais dans le cas de 2TH/G, le rendement estimé est $R = 93\%$ à $t = 60 \text{ min}$ ([tableau IV-5](#)). L'addition du graphène améliore le rendement de

la photocatalyse jusqu'à 23% entre les nanocomposites : 2TH et 1TH/G. Par ailleurs, les vitesses des dégradations sous l'irradiation solaire sont plus rapides que sous l'UV et le visible. Le graphène dans ce cas joue le rôle d'un matériau accepteur d'électron à cause de sa structure de conjugaison π et une excellente conductivité avec ses plans dimensionnelle [89]. Le catalyseur de référence TiO₂ montre une faible dégradation photocatalytique ($C/C_0 = 0.47$) à cause de sa forte recombinaison électron/trou et absorbe seulement la lumière UV [21]. La figure IV.16B présente la cinétique de photo-dégradation des différents catalyseurs où le catalyseur 1TH/G a une constante apparente plus élevée que les autres catalyseurs avec une valeur atteinte 0.068 min⁻¹. La préparation des nouveaux catalyseurs de 1TH/G et 2TH/G permet d'ouvrir une nouvelle prospective dans le domaine de la photocatalyse hétérogène sous UV et visible. Ces catalyseurs peuvent être utilisés dans différents domaines tels que : énergie solaire et production d'électricité, production d'hydrogène, et traitement de l'air.

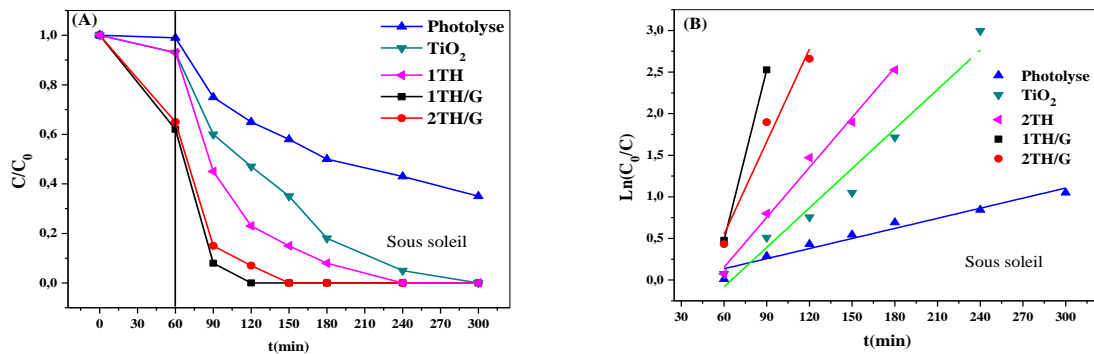


Figure IV-16 : (A) Dégradation photocatalytique sous soleil et (B) Cinétique de photo-dégradation.

Conditions expérimentales : 15 mg masse du catalyseur, 75 mL volume du réacteur et 5 mg/L concentration du bleu de méthylène.

Tableau IV-5 : Résultats du rendement (R) de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène.

Echantillon	Adsorption		Dégradation photocatalytique								
	C/C ₀	R(%)	Sous UV (t = 4 h)			Sous visible (t = 4 h)			Sous soleil (t = 60 min)		
			C/C ₀	R(%)	K _{app} (min ⁻¹)	C/C ₀	R(%)	K _{app} (min ⁻¹)	C/C ₀	R(%)	K _{app} (min ⁻¹)
Photolyse	0.99	1	0.91	9	4 10 ⁻⁴	0.53	47	2.0 10 ⁻³	0.65	35	0.016
TiO ₂	0.93	7	0.80	20	6 10 ⁻⁴	0.51	49	2.6 10 ⁻³	0.47	53	0.020
2TH	0.92	8	0.50	50	2 10 ⁻³	0.45	55	2.9 10 ⁻³	0.23	77	0.037
1TH/G	0.62	38	0.03	97	0.058	0.12	88	6 10⁻³	0	100	0.068
2TH/G	0.65	35	0.06	94	9 10 ⁻³	0.18	82	5 10 ⁻³	0	93	0.040

Conditions expérimentales : 15 mg masse du catalyseur, 75 mL volume du réacteur et 5 mg/L concentration du bleu de méthylène.

IV.3.4. Mécanisme proposé de l'activité photocatalytique de Au-Ag/TiO₂/Graphène sous UV et visible

Le mécanisme photocatalytique sous UV/visible de Au-Ag/TiO₂/GO est représenté sur la figure IV-17. Le rôle des nanoparticules Au-Ag est d'absorber la lumière UV et visible, tandis que le TiO₂ absorbe la lumière UV. L'interaction entre ces deux matériaux peut créer plusieurs phénomènes tels que : la jonction de Schottky, LSPR, piégeage des électrons et réduction de la bande interdite [102]. L'addition de graphène peut améliorer l'activité photocatalytique grâce de ses propriétés en piégeant de plus en plus les électrons de la bande de conduction de TiO₂ et par conséquent, augmenter l'activité photocatalytique du catalyseur. D'après les résultats de 1TH/G et 2TH/G, la vitesse de dégradation est plus rapide en comparaison avec les autres catalyseurs à base de Au-Ag/TiO₂. Le rendement photocatalytique de 1TH/G et 2TH/G est effectif sous UV, visible et soleil signifiant que ces nouveaux catalyseurs sont actifs dans les deux domaines : UV et visible avec grande efficacité photocatalytique. Sous UV, le processus photocatalytique peut supprimer ou réduire la recombinaison électron/trou par le transfert des électrons de TiO₂ vers Au-Ag. Les matériaux Au-Ag et graphène jouent le rôle des piègeages des électrons de la bande de conduction. Tandis que sous visible, le contact TiO₂ et Au-Ag permet de créer LSPR et la jonction de Schottky et les électrons excités de Au-Ag peuvent se déplacer vers la bande de conduction pour favoriser les réactions de réductions de O₂. Par contre, les réactions d'oxydations de H₂O sont à la surface du bimétallique Au-Ag [170]. L'utilisation de la lumière solaire permet de partager deux domaines : UV et visible, cet avantage implique les deux mécanismes au même temps et conduit à une dégradation photocatalytique plus efficace du bleu de méthylène.

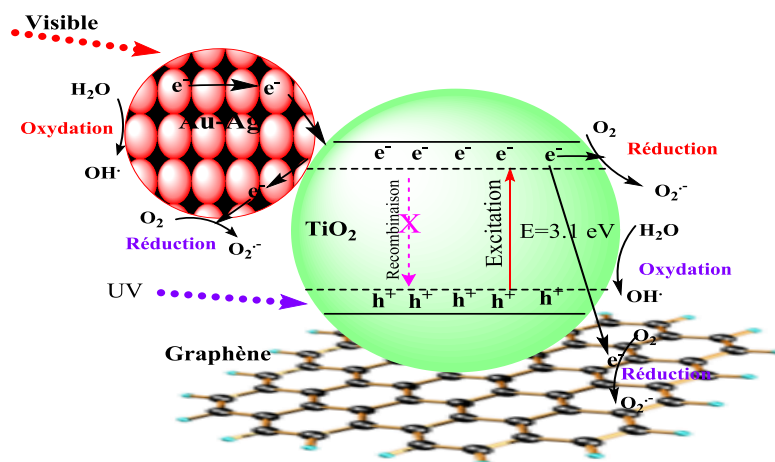


Figure IV-17 : Mécanisme proposé de l'activité photocatalytique de Au-Au/TiO₂/Graphène sous UV et visible.

IV.4. Etude comparative de la photocatalyse

Le [tableau IV.6](#) montre la comparaison de la dégradation photocatalytique des différents travaux de la littérature avec les résultats de cette étude. Les catalyseurs 2T, 2TH et 1TH/G présentent les meilleures performances photocatalytiques pour chaque méthode de préparation sous UV, visible ou soleil.

Par ailleurs, Juan et *al.* [171] démontrent des dégradations photocatalytiques totales (100%) de Ag/TiO₂ préparés par la méthode déposition-précipitation au bout de 30 minutes du bleu de méthylène. De plus, Yuhao et *al.* [172] et Dangguo et *al.* [173] présentent des résultats photocatalytiques de 35% et 20% au bout de 120 minutes sous la lumière visible. Tandis que, Yanyuan et *al.* [174] donne une dégradation totale à 60 minutes. D'autre part, sous la lumière solaire, les performances photocatalytiques des catalyseurs 1TH/G et 2TH préparé par la méthode hydrothermale atteignent respectivement des dégradations 100% et 77% au bout de 60 minutes. Sous l'irradiation de l'UV, les catalyseurs 1TH/G et 2TH présentent des dégradations totales (100%) au bout de 4 h. Tandis que sous soleil, le catalyseur 1TH/G atteint une dégradation totale au bout de 60 minutes. Tout cela montre que les résultats obtenus de cette étude sont comparables avec les résultats de la littérature. L'amélioration de la dégradation photocatalytique du nouveau catalyseur 1TH/G est basée sur plusieurs paramètres tels que : méthode de préparation, teneur entre Au-Ag/TiO₂/Graphène et la taille des nanoparticules bimétalliques Au-Ag.

Tableau IV-6 : Comparaison de la photocatalyse avec des travaux de la littérature.

Structure	Méthode de préparation	Polluant	Irradiation	Temps et photocatalytique dégradation	Références
Ag-TiO ₂ /Graphène	Hydrothermale	Bleu de méthylène	Lampe à Halogène 500W ($\lambda > 410$ nm)	t = 60 min, C/C ₀ = 0	[174]
Ag-TiO ₂ /Graphène	Micro-ondes assistés réduction chimique	Bleu de m éthylène	Xenon lampe ($\lambda > 400$ nm)	t = 120 min, C/C ₀ = 0.65	[172]
Pd@TiO ₂	Hydrothermale	Rhodamine B	Xenon lampe 300W ($\lambda > 400$ nm)	t = 105 min, C/C ₀ = 0	[175]
Ag/TiO ₂	Déposition-précipitation	Ciprofloxacine	Halogène lampe, 15W ($\lambda = 254$ nm)	t = 30 min, C/C ₀ = 0	[171]
Ag/TiO ₂	Photo-déposition	Orange de méthyle	Xenon lampe ($\lambda > 400$ nm)	t = 120 min, C/C ₀ = 0.80	[173]
2T	Imprégnation	Bleu de méthylène	Lampe à Mercure 4 W 365 nm,	t = 4 h, C/C ₀ = 0.09	Cette étude
2TH	Hydrothermale	Bleu de méthylène	Lampe à Mercure 4 W 365 nm, solaire	t = 4 h, C/C ₀ = 0 t = 1 h, C/C ₀ = 0.23 (soleil)	Cette étude
1TH/G	Hydrothermale	Bleu de méthylène	Lampe à Mercure 4 W 365 nm, solaire	t = 4h, C/C ₀ = 0.03 t = 1h, C/C ₀ = 0 (soleil)	Cette étude

IV.5. Conclusion

Les compositions Au-Ag/TiO₂ et Au-Ag/TiO₂/Graphène permettent d'obtenir des catalyseurs actifs sous les domaines UV et visible. Les échantillons à base de Au-Ag/TiO₂ sont présentés dans la première partie de ce chapitre. Les nanocomposites des méthodes imprégnation (1T, 2T et 5T) et hydrothermale (1TH et 2TH) ont permis de préparer des catalyseurs adaptés pour la dégradation du bleu de méthylène à cause de ses caractérisations physico-chimiques comme : DRX, MET et DRS UV-visible. L'activité photocatalytique sous UV assure que 2T et 2TH ont des vitesses de dégradations plus rapides que les autres catalyseurs (TiO₂, 1T, 5T, 1TH) avec des rendements de dégradations allant respectivement aux 91 et 100%. Sous le visible, les nanocomposites 2T et 2TH montrent des dégradations plus rapides en comparaison avec TiO₂, 1T et 1TH. Après 4 h d'irradiations, les rendements sont donnés comme suivant : 2T (73%) et 2TH (83%). Tandis qu'après 90 minutes sous le soleil, 2T et 2TH présentent des rendements 80 et 97%, respectivement. La deuxième partie est consacrée sur la préparation des nanocomposites à base de Au-Ag/TiO₂/Graphène. Ces nanocomposites ont subis les mêmes conditions de la caractérisation et de la dégradation que les nanocomposites Au-Ag/TiO₂. Sous soleil, les catalyseurs 1TH (R = 100%) et 2TH/G (R = 97%), présentent des dégradations photocatalytiques plus rapides au bout de 60 minutes par rapport au TiO₂ seul. L'amélioration de la dégradation photocatalytique par : 2TH, 1TH/G et 2TH/G est reliée principalement aux : diminution de la bande interdite de 3.26 à 3.10 eV, réduction de la recombinaison électron/trou, absorption de la lumière visible par Au-Ag et la quantité optimale de Au-Ag déposé sur TiO₂. Le mécanisme proposé présente le processus général du Au-Ag/TiO₂ avec les réactions d'oxydations/réductions mises en jeu sous UV et visible. D'autre part, le mécanisme proposé de Au-Ag/TiO₂/Graphène donne un processus similaires au Au-Ag/TiO₂ avec piégeage des électrons par l'oxyde de graphène réduit en favorisant de plus en plus les réactions de réductions.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse, a pour objectif d'étudier la photocatalyse hétérogène pour l'élimination d'un colorant (bleu de méthylène) en utilisant le dioxyde de titane, cet élément n'est actif que sous la lumière ultraviolette avec rapide recombinaison électron/trou de la bande interdite. La modification du comportement de TiO_2 nécessite des matériaux ayant des grandes surfaces spécifiques tels que le charbon actif et le graphène, qui sont capables de piéger les électrons de la bande de conduction de TiO_2 et par conséquent, augmentant la durée de vie des paires électrons/trous. De plus, l'addition des métaux nobles en très faibles concentrations sur la surface du matériau photocatalytique (TiO_2) ouvre la possibilité d'absorber la lumière visible par les propriétés du plasmon de surface de résonance localisée (LSPR). Les électrons excités des métaux nobles sont responsables de l'absorption de la lumière incidente du visible. Sachant que ces métaux nobles peuvent aussi absorber dans le domaine UV. Le composite TiO_2 /métal noble (structure hétérogène) permet d'absorber la lumière UV par TiO_2 et la lumière visible par métal noble. Par ailleurs, l'irradiation solaire contient ~5% UV et ~43% visible, ces deux parties peuvent être absorbées par des nanocomposites synthétisés au niveau du laboratoire.

Dans un premier temps, la déposition de TiO_2 sur le charbon actif et sur l'oxyde de graphène a été réalisée à cause de leurs grandes surfaces spécifiques et leurs propriétés physico-chimiques. Le catalyseur TiO_2 /C-500 synthétisé dans notre laboratoire montre une dégradation plus rapide que les autres catalyseurs utilisés (TiO_2 /C, C- TiO_2 et TiO_2 A) à cause de la grande surface spécifique ($585 \text{ m}^2/\text{g}$) et de l'homogénéisation de la composition de TiO_2 avec le charbon actif. La déposition de TiO_2 sur les nano-feuilles d'oxyde de graphène a été réalisée après l'exfoliation de ce dernier. La préparation des nanocomposites TiO_2 /Graphène est réalisée par deux méthodes : sol-gel et hydrothermale. Les catalyseurs selon ces deux méthodes sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques telles que : Surface spécifiques, diffraction des rayons X, microscope électronique à transmission, UV-visible en réflexion diffuse etc. Les meilleurs rendements photocatalytiques du bleu de méthylène sont obtenus avec les catalyseurs synthétisés par la méthode sol-gel à cause principalement : aux grandes surfaces spécifiques, la présence uniquement la phase anatase, et aux petites tailles des nanocomposites de la méthode sol-gel. Les nanocomposites contenant 10% d'oxyde de graphène (T/G-10 et T/GS-10) synthétisés par les deux techniques donnent les meilleurs rendements photocatalytique par

rapport aux autres nanocomposites (T/G-5, T/GS-5, T/G-20 et T/G-20), soit T/G-10 (93%) et T/GS-10 (82%), tandis que, le TiO₂ seul donne un résultat plus faible (49%). La dégradation du bleu de méthylène avec l'énergie solaire montre que le rendement photocatalytique de T/G-10 (71%) est supérieur que T/GS-10 (66%). Dans ce cas, ces deux catalyseurs absorbent seulement la partie ultraviolette de la lumière solaire incidente (~5%) par les nanoparticules de TiO₂. L'amélioration de la dégradation photocatalytique est liée principalement aux : la quantité d'oxyde de graphène déposée sur TiO₂, le piégeage des électrons de la bande de conduction de TiO₂ et par conséquent et diminution de la recombinaison électron/trou et réduction de la bande interdite de 3.26 à 3.10 eV. La différence majeure entre les catalyseurs T/G-10 et T/GS-10 est correspond à la dispersion des nanoparticules de TiO₂, à la surface de l'oxyde de graphène, à la taille des nanocomposites, à l'homogénéité et à la propriété structurale. Ces deux catalyseurs peuvent être prometteurs dans le domaine de la photocatalyse hétérogène sous l'irradiation UV.

D'autre part, la déposition des nanoparticules bimétallique Au-Ag en présence du polymère PVP donne des nanoparticules bimétalliques de forme sphérique ayant des tailles comprises entre 2-6 nm. Les images de MET des nanocomposites de la méthode hydrothermale (1TH et 2TH) sont plus claires que ceux de la méthode imprégnation (1T et 2T) à cause du traitement hydrothermique. La réduction de la recombinaison e⁻/h⁺ et le piégeage des électrons sont confirmés par l'analyse UV-visible solide DRS qui montre que la bande interdite a été diminuée de 2.36 eV à 3.10 eV pour tous les composites synthétisés. Les meilleurs dégradations photocatalytiques sont obtenus par les nanocomposites 2T et 2TH qui sont correspondent respectivement aux rendements de 100% et 91% (sous UV), 83% et 73% (sous visible), après 4 h d'irradiation. Tandis que, sous l'irradiation solaire, les catalyseurs 2T et 2TH donnent des rendements de dégradations : 80% et 97%, respectivement, après seulement 90 minutes. L'amélioration de la dégradation photocatalytique sous le soleil est probablement reliée à l'effet synergique des énergies émises (UV et visible) et/ou à l'intensité lumineuse du soleil.

Les nanocomposites de Au-Ag/TiO₂/Graphène sont préparées par la méthode hydrothermale où les matériaux de cette composition (1TH/G et 2TH/G) présente des nouveaux catalyseurs synthétisés au niveau du laboratoire. Les diffractions des rayons X montrent que l'addition du graphène n'a aucune influence sur les phases anatases et rutilés

et les surfaces spécifiques de 1TH/G et 2TH/G sont très proches et correspondent respectivement aux : 51.894 m²/g et 54.906 m²/g. Les images des microscopes de 1TH/G et 2TH/G présentent une homogénéité de la composition Au-Ag/TiO₂ sur la surface de graphène. Les valeurs de la bande interdites sont égales à 3.1 eV pour les deux nanocomposites mais les intensités du plasmon (490 nm) sont diminuées à cause probablement aux nano-feuilles de graphène qui n'absorbe pas la lumière dans toute la gamme (200-700 nm). La dégradation photocatalytique de 1TH/G sous UV et visible montre des valeurs plus élevées par rapport aux : 2TH/G et TiO₂, ces valeurs atteignent 97% (UV) et 88% (visible) après 4 h d'irradiation. Tandis que sous le soleil, le rendement de dégradation est total (100%) au bout de 60 minutes pour 1TH/G et 93% pour 2TH/G. Par conséquent, l'addition du graphène améliore significativement la dégradation sous UV, visible ou solaire.

L'augmentation de la dégradation photocatalytique des nanocomposites de : 2T, 2TH, 1TH/G et 2TH/G est reliée principalement aux : la diminution de la bande interdite, la réduction de la recombinaison électron/trou et par conséquent favorisant les réactions d'oxydation de H₂O et les réactions de réduction de O₂, l'absorption de la lumière visible par Au-Ag, le piégeage de plus en plus les électrons par le graphène, les phénomènes de plasmon et la jonction de Schottky criés par le contact TiO₂/métal noble.

La préparation des nanocomposites de 1TH/G, 2TH/G, 2T et 2TH permettant d'ouvrir une nouvelle prospective dans le domaine de la photocatalyse hétérogène sous UV et visible. Ces catalyseurs peuvent être utilisés dans différents domaines tels que : l'énergie solaire et production d'électricité, la production d'hydrogène, et le traitement de l'air. L'utilisation de la lumière solaire montre une élimination efficace d'un colorant organique qui ne dépasse pas 60 minutes. De plus, parmi les avantage la lumière solaire : irradiation par deux domaines au même temps (UV et visible), faible coût, énergie renouvelable et propre.

Suite aux résultats obtenus pour les différents nanocomposites, plusieurs perspectives sont dégagées dans le traitement de l'eau :

- Synthèse du mélange des semi-conducteurs de nature différentes dans laquelle on déposera des matériaux solides bimétalliques et enfin sur le même matériau on ajout des feuilles de nanotubes de graphène et tester leurs efficacités dans la dégradation photocatalytique des produits organiques dans les domaines UV, visible ou solaire.

Références bibliographiques

- [1] S.D. Dalt, A.K. Alves, C.P. Bergmann, *Mat. Res. Bull.* 48 (2013) 1845–1850.
- [2] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Photochem. Proces. Water-Treat. Chem. Rev.* 93(2) (1993) 671–698.
- [3] D. Sánchez-Martínez, A. Martínez-de la Cruz, E. López-Cuéllar, *Mat. Res. Bull.* 48 (2013) 691–697.
- [4] Y. Lin, C. Ferronato, N. Deng, J.-M. Chovelon, *Appl. Catal. B Environ.* 104 (2011) 353–360.
- [5] X. Zhang, Y. Sun, X. Cui, Z. Jiang, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 811–815.
- [6] Helali Sihem, *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)*, Thèse de doctorats, Université Claude Bernard Lyon 1 (2012).
- [7] D. Grosso, C. Boissiere, L. Nicole, C. Sanchez, *J. Sol-gel Sci. Techn.* 40 (2006) 141–154.
- [8] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1–35.
- [9] D. Dumitriu, A.R. Bally, C. Ballif, P.E. Schmid, R. Sanjines, F. Lévy, V.I. Parvulescu, *Appl. Catal. B : Environ.* 25 (2000) 83–92.
- [10] K.I. Suzuki, D.F. Ollis, H.A.-E. Eds, Elsevier Science Publishers, Amsterdam 21 (1993) 421–434.
- [11] Benamraoui Faouzia, *Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*, Thèse de Magistère, Université Ferhat Abbas Sétif-1 (2014).
- [12] N. Barka. *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté*, Thèse doctorat,

- Université Ibn Zohr Agadir (2008).
- [13] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique (1999).
- [14] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. J. Environ. Chem. Eng. 1 (2013) 629–64.
- [15] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson 114 (1998) 38–41.
- [16] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, Mutation Research, 465 (2000) 11-26.
- [17] C. Chen, W. Ma, J. Zhao, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 4206–4219.
- [18] J.L. Lopez, F.S. Garcia, M.C. González, A.L. Capparelli, E. Oliveros, T. M. Hashem, A. J. Braun, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 137 (2000) 177–184.
- [19] T. Oppenländer, Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts, Weinheim, Wiley-VCH (2003).
- [20] M.V.M. Sarria, Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for wastewater treatment, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (2003).
- [21] E.Z. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée (2004).
- [22] J.M. Herrmann, Cata. Today 53 (1999) 115–129.
- [23] A. Mills, S.L. Hunte, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 108 (1997) 1–35.
- [24] P.S. Devipriya, S. Yesodharan, J. Environ. Biol. 31(3) (2010) 247–249.
- [25] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, J. Environ. Sci. Health, Part A 34 (1999) 1829–1838.
- [26] S. Feng, J. Zhao, Z. Zhu, Mat. Sci. Eng. : B 150 (2008) 116–120.
- [27] M. Qamar, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, Cata. Commun. 10 (2009) 1980–1984.

- [28] J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernández-Alba, *Cata. Today* 54 (1999) 353–367.
- [29] J.M. Herrmann, M.N. Mozzanega, P. Pichat, *J. Photochem.* 22 (1983) 333–343.
- [30] S. Cheewita, W. Sumpun, *Appl. Catal. A : Gen.* 338 (2008) 87–99.
- [31] Olivier Rosseller, *Dépollution et décontamination de l'air en environnement confinés par photocatalyse d'oxydation*, Thèse de doctorat, Ecole doctorale des sciences chimiques de Strasbourg (2010).
- [32] S. Malato, *Solar Photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water*. Editorial CIEMAT, Madrid, Spain, (1999) 54.
- [33] J. M. Herrmann, C. Guillard, *Comptes Rendus* 3 (2000) 417–422.
- [34] A. Topalov, D. Molnár-Gábor, B. Abramovic, S. Korom, D. Pericin, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 160 (2003) 195–201.
- [35] G.K.C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 460–467.
- [36] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 183–194.
- [37] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, *Electrochimica Acta.* 84 (2012) 103–111.
- [38] S. Malato, P. Fernandez-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Cata. Today*, 147 (2009) 1–59.
- [39] C.H. Kwon, H. Shin, J.H. Kim, W.S. Choi, K.H. Yoon, *Mat. Chem. Phys.* 86 (2004) 78–82.
- [40] S.B. Kim, S.C. Hong, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2002) 305–315.
- [41] T.H. Lim, S.M. Jeong, S.D. Kim, J. Gyenis, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 134 (2000) 209–217.

- [42] Y. Paz, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 448–460.
- [43] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, *Thin Solid Films*. 351 (1999) 260–263.
- [44] J.M. Herrmann, J.M. Guillard, M. Arguello, A. Aguera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernandez-Alba. *Cata. Today* 54 (1999) 353–367.
- [45] Alex Manuel Jimenez Romero, Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud (2013).
- [46] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* 259(1) (2003) 43–52.
- [47] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, *Nano Energy* 2 (2013) 1031–1045.
- [48] R.C.J. Mehrotra, *Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 165.
- [49] W. Yanyuan, D. Hanming, S. Yongkui, *Nanoscale*, 3 (2011) 4411–4417.
- [50] S. Andersson, A.D. Wadsley, *Nature* 211 (1966) 581–583.
- [51] T.A. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, D.W. Bahnemann, *Chem. Mater.* 22 (2010) 2050–2060.
- [52] M. Addamo, M. Bellardita, A.D. Paola, L. Palmisano, *Chem. Commun.* 97 (2006) 4943–4945.
- [53] M. Landmann, E. Rauls, W.G. Schmidt, *J. Phys. Condes. Mat.* 24 (2012). 195503–195508.
- [54] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229.
- [55] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson, J.V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3639–3646.
- [56] A. Lotnyk, S. Senz, D. Hesse, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3439–3447.
- [57] M.P. Finnegan, H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 1962–1968.

- [58] A. Venezia, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 364–368.
- [59] A. Sclafani, J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13655–13661.
- [60] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5851–5858.
- [61] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications* BKC, Tokyo (1999)
- [62] S.D. Mo W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 51(1995) 13023–13032.
- [63] D. Maruthamani, D. Divakar, M. Kumaravel, *J. Ind. Eng. Chem.* 30 (2015) 33–43.
- [64] Piscopo Antoine, *Chimie solaire et traitement des eaux polluées : application aux traitements sélectifs et exemple d'utilisation de catalyseurs supportés*. Thèse de Doctorat, Université de Metz (2002).
- [65] A. MILLS, S.-K. LEE, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1–35.
- [66] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, E. Pelizzetti, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16655–16661.
- [67] S. Yamazaki, S. Matsunaga, K. Hori, *Water Res.* 35(4) (2001) 1022–1028.
- [68] M. Trillas, J. Peral, X. Donèch. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 67 (1996) 237–242.
- [69] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M.A. Malati, *Appl. Cata. B: Environ.* 37 (2002) 91–105.
- [70] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 134 (2000) 139–142.
- [71] K.I. Konstantinou, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, *Appl. Cata. B: Environ.* 34 (2001) 227–239.
- [72] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catal. Today* 53 (1999) 51–59.

- [73] M. Millet. *Bios* 23 (1992) 67–70.
- [74] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- [75] A.L. Hoang, L.T. Linh, C. Sungmin, J. Jongsoo, *Powder Technol.* 225 (2012) 167–175.
- [76] D.M. Chen, Q. Zhu, Z.J. Lv, X.T. Deng, F.S. Zhou, Y.X. Deng, *Mat. Res. Bull.* 47 (2012) 3129–3134.
- [77] M.X. Sun, X.Y. Zhang, J. Li, X.L. Cui, D.L. Sun, Y.H. Lin, *Electrochem. Commun.* 16 (2012) 26–29.
- [78] H. Lee, M.Y. Song, J. Jurng, Y.K. Park, *Powder Technol.* 214 (2011) 64–68.
- [79] R. Thapa, S. Maiti, T.H. Rana, U.N. Maiti, K.K. Chattopadhyay, *J. Mol. Cata. A: Chem.* 364 (2012) 223–229.
- [80] Y.V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, *Appl. Cata. B: Environ.* 54 (2004) 51–58.
- [81] C.-C. Tsai, J.-N. Nian, H. Teng, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1898–1902.
- [82] M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, et al. *J. Molecular Cata. A: Chem.* 217 (2004) 203–210.
- [83] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. *Waste Management* 27 (2007) 1129–1138
- [84] Qizhen Liang, preparation and properties of thermally/electrically conductive material architectures based on graphene and other nanomaterials, Doctoral Thesis, Georgia Institute of Technology, 2011.
- [84] Qizhen Liang, preparation and properties of thermally/electrically conductive material architectures based on graphene and other nanomaterials, Doctoral Thesis, Georgia Institute of Technology, 2011.
- [85] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* 6 (2007) 183–191.
- [86] S. William, J. Hummers, E. Richard, J. Offeman, *Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339–1339.
- [87] T. Szahó, O. Berkesi, P. Fergo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dekany, I.

- Chem. Mater. 18 (2006) 2740–2749.
- [88] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, P.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, Nano Lett. 8 (2008) 36–41.
- [89] L. Dayu, C. Can, H. Haihua, W. Yaping, X. Sheng, Y. Beili, L. Peigang, L. Bingqing, S. Honglei, J. alloys compd. 582 (2014) 236–240.
- [90] J. Li, S. L. Zhou, G.-B. Hong, C.-T. Chang, Chem. Eng. J. 219 (2013) 486–491.
- [91] A.A. Ismail, R.A. Geioushy, H. Bouzid, S.A. Al-Sayari, A. Al-Hajry, W.D. Bahnemann, Appl. Cata. B : Environ. 129 (2013) 62–70.
- [92] O. Oluwafunmilola, M. Mercedes, M. Valer, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 24 (2015) 16–42.
- [93] H. Gerischer, A. Heller, J. phys. Chem. 95 (1991) 5261–5267.
- [94] B. Sun, P.G. Sminiorstis, P. Boolchand, Langmuir 21 (2005) 11397–11403.
- [95] N. Zhang, S. Liu, X. Fu, Y.-J. Xu, J. phys. Chem. 115 (2011) 9136–9145.
- [96] D.S. Muggli, J.J. McCue, J.L. Falconer, J. Cata. 173 (1998) 470–483.
- [97] H.H. Lee, Chem. Eng. Sci. 39 (1984) 859–864.
- [98] S. Yang, Y. Wang, Q. Wang, R. Zhang, B. Ding, Colloids surf. A: Physicochemical Eng. Asp. 301 (2007) 174–183.
- [99] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, G. Scari, J. Cata. 211 (2002) 464–469.
- [100] D. Xueming, X. Zhang, Z. Lu, Z. Yang, X. Dong, X. Zhang, C. Ma, H. Ma, M. Xue, F. Shi, J. Nanoparticles Res. 16 (2014) 2215–2222.
- [101] S. Sahthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, Water Res. 38 (2004) 3001–3008.
- [102] S. Sarina, R.E. Waclawik, H. Zhu, Green Chem. 15 (2013) 1814–1833.
- [103] Z. Huaiyong, C. Xi, Z. Zhanfeng, K. Xuebin, J. Esa, Z. Jincai, G. Cheng, X.

- Tengfeng W. Dejun, *Chem. Commun.* 48 (2009) 7524–7526.
- [104] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4943–4950.
- [105] Xuming Zhang, Yu Lim Chen, R.-S. Liu, D.P. Tsai, *Rep. Prog. Phys.* 76 (2013) 46401–46442.
- [106] J.R. Lombardi, R.L. Birke, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5605–5617.
- [107] K. Prashant, I. Jain, H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, *Nanotoday* 2 (2007) 18–29.
- [108] Z.M. Adriana, M. Martyna, D. Magdalena, G. Ewelina, *Adv. Colloid Interface Sci.* 229 (2016) 80–107.
- [109] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, *Nano Lett.* 3 (2003) 1049–1051.
- [110] X. Chen, Z.F. Zheng, X.B. Ke, E. Jaatinen, T.F. Xie, D.J. Wang, C. Guo, J.C. Zhao H. Y. Zhu, *Green Chem.* 12 (2010) 414–419.
- [111] S.N. Khadzhiev, K.M. Kadiev, G.P. Yampolskaya, M.K. Kadieva. *Adv. Colloid Interface Sci.* 197 (2013) 132–145.
- [112] Y. Zhang, C. Erkey. *J. Supercrit Fluids* 38 (2006) 252–67.
- [113] N. Asmathunisha, K. Kathiresan. *Colloids Surf. B Biointerfaces.* 103 (2013) 283–287.
- [114] A. Knauer, A. Thete, S. Li, H. Romanus, A. Csaki, W. Fritzsche, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 1164–1169.
- [115] S. Mandal, P. Selvakannan, R. Pasricha, M. Sastry, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8440–8451.
- [116] K. Bankura, D. Maity, M.M.R. Mollick, D. Mondal, B. Bhowmick, I. Roy, *Carbohydr. Polymer* 107 (2014) 151–157.
- [117] K.M. Meena, J. Jacob, D. Philip. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* (2014).

- [118] N.R. Khaled, Z. Hong, E. Ahemd, Y. Zhang, H. Chan, M. Ahmed, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5827–5834.
- [119] Zekai Sen, *Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques*, Springer, (2008) 47.
- [120] P. Miguel, N.T. Nolan, S.C. Pillai, K. Michael, S.P. Falaras, G. Athanassios. K. Patrick, S.M. Dunlop, W.J. Jeremy, Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, H. Mohammad, E. Dionysios, D. Dionysiou, *Appl. Cata. B: Environ.* 125 (2012) 331–349.
- [121] C. Sarici-Ozdemir, *Particulate Sci. Technol.* 32(3) (2014) 311–318.
- [122] H. Atout, A. Bouguettoucha, D. Chebli, J.M. Gatica, H. Vidal, M. Pilar Yeste, A. Amrane, *arab. J. Sci. Eng.* 42 (2016) 1475–1486.
- [123] M. Auta, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 237 (2014) 352–361.
- [124] H.A. Al-Husseiny, *J. Babylon Univ./Eng. Sci.* 22 (2014) 296–310.
- [125] J. Xu, *Powder Technol.* 210 (2011) 1–5.
- [126] B. Wojciech, A. Ewa, M. Andrzej, *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 242–248.
- [127] Layaly Ghannoum Obeid, *Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2014).
- [128] Ménana Haddou, *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2010).
- [129] S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [130] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [131] W.J.J. WEBER, *Environ. Eng.* 110 (1984) 899–917.
- [132] R. Jenkins, R.L. Snyder, *introduction to X-ray diffractometry*, John and Whily (1996) 391.

- [133] J.P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Ed. Dunod (1989).
- [134] S. Vives, E. Gaffet, C. Meunier, *Mat. Sci. Eng. A* 366 (2004) 229–238.
- [135] Lafjah Mama, *Matériaux photocatalytiques à base de TiO₂ et de zéolithe Béta*, Thèse de Doctorat, Université d'Oran (2011).
- [136] Magali Macé, *Membranes d'alumine nano-poreuses pour l'élaboration de nanostructures*, thèse de Doctorat, Université Aix Marseille (2010).
- [137] E.L. Simmons, *Appl. Opt.* 14(6) (1975) 1380–1386.
- [138] Joseline Ntienoue, *Etude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens*, Thèse de doctorat, Université des Antilles et des Guyane (2013).
- [139] H. Paqueton, J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage. Principe et équipement*, Techniques de l'Ingénieur, P865 V2 (2006).
- [140] R.M. Silverstein, F.X. Webster, Sixth edition, John Wiley & Sons, Inc. (1998) 71–143.
- [141] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. *J. Saudi Chem. Soc.* 28(1) (2011) 149–155.
- [142] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. *Chem. Eng. J.* 189-190 (2012) 203–212.
- [143] P.Y. Yu, M. Cardona. *S.-V. Heidelberg, Solid State Commu.* 76 (2005) 133.
- [144] A. Omri, S.D. Lambert, J. Geens, F. Bennamour, M. Benzina, *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 894–902.
- [145] M.H. Baek, W.C. Jung, J.W. Yoon, J.S. Hong, Y.S. Lee, J.K. Suh, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 469–477.
- [146] A.A. Vega, G.E. Imoberdorf, M. Mohseni, *Appl. Catal. A : Gen.* 405 (2011) 120–128.

- [147] S. Ahmed, S.M.G. Rasul, S. Brown, M.A. Hashib, *Manager* 92 (2011) 311–330.
- [148] C. Wang, M. Cao, P. Wang, Y. huiAo, J. Hou, J. Qian, *Appl. Cata. A: General* 473 (2014) 83–89.
- [149] J. Livage, *Actual Chim.* 10 (1997) 4–10.
- [150] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 259–341.
- [151] X. Zhang, H. Li, X. Cui, Y. Lin, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 2801–2806.
- [152] M. Kondo, K. Shinozaki, R. Ooki, N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 102 (1994) 742–746.
- [153] K. Kryshnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, S.-J. Kim, *Carbon* 53 (2013) 38–49.
- [154] S.H. Hsieh, W.J. Chen, C.T. Wu, *Appl. Surf. Sci.* 340 (2015) 9–17.
- [155] Y. Cong, M. Long, Z.W. Cui, X.K. Li, Z.J. Dong, G.M. Yuan, J. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 400–407.
- [156] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, J. Li, *ACS Nano* 4 (2009) 380–386.
- [157] A.C. Ferrari, *Solid state com.* 143 (2007) 47–57.
- [158] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1276–1290.
- [159] L.C.A. Oliveira, C.V.Z. Coura, I.R. Guimaraes, M. G. Alves, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1094–1099.
- [160] D. Liang, C. Cui, H. Hu, Y. Wang, S. Xu, B. Ying, P. Li, B. Lu, H. Shen, *J. Alloys Com.* 582 (2014) 236–240.
- [161] D. Maruthamani, D. Divakar, M. Kumaravel, *J. Ind. Eng. Chem.* 30 (2015) 33–43.
- [162] M. Sun, W. Li, S. Sun, J. He, Q. Zhang, Y. Shi, *Mat. Res. Bull.* 61 (2014) 280–286.
- [163] C. Mao, H. Weng, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 744–749.

- [164] L. Ma, A. Chen, J. Lu, Z. Zhang, H. He, C. Li, *Particuology* 14 (2014) 24–32.
- [165] S. Wang, S. Zhou, *J. Hazard. Mat.* 185 (2011) 77–85.
- [166] Z. Feng-jun, C. Ming-liang, O. Won-chun, N. Carbon *Mat.* 25(5) (2010) 348–356.
- [167] E.J. Fernandez, M.C. Gimeno, A. Laguna, J.M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pyykkö, D. Sundholm, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7287–7292.
- [168] J. Crespo, A. Falqui, J. García-Barrasa, J.M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, M. Sestu, K. Soulantica, *J. mat. chem. C* 2 (2014) 2975–2984.
- [169] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, I.D. Somma, *Appl. Cata. B: Environ.* 170-171 (2015) 90–123.
- [170] S.M. Yoo, S.B. Rawal, J.E. Lee, J. Kim, H.-Y. Ryu, D.-W. Park, W.I. Le, *Appl. Catal. A: Gen.* 499 (2015) 47–54.
- [171] C. Juan, D. Álvarez, E. Avella, R.M. Ramírez-Zamora, R. Zanella, *Cata. Today* 266 (2015) 175–187.
- [172] Y. Yang, E. Liu, H. Dai, L. Kang, H. Wu, J. Fan, X. Hu, H. Liu, *Inter. J. Hydrog. energy* 39 (2014) 7664–7671.
- [173] D. Gong, W.C.J. Ho, Y. Tang, Q. Tay, Y. Lai, J. George, Z. Chen, *J. Solid State Chem.* 189 (2012) 117–122.
- [174] Y. Wen, H. Ding, Y. Shan, *Nanoscale* 3 (2011) 4411–4417.
- [175] N. Zhang, S. Liu, X. Fu, Y.-J. Xu, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 9136–9145.