REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE JIJEL



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de DOCTORAT EN SCIENCES Spécialité : Physique

Option : Physique des matériaux

Par

Khen Adel

Thème :

Dépôt de nanocomposites à base de graphène par électrophorèse.

Soutenue le : 20/06/2022

Devant le jury :

Présidente :	Zehani Fouzia	Prof	Univ.	Jijel	
Rapporteur :	Hadjersi Toufik	Direct	eur de	recherche	CRTSE-Alger
Co-Rapporteur :	Brihi Noureddine	Prof	Univ	. Jijel	
Examinateurs :	Meriche Faiza	Prof	Univ	. Jijel	
	Drouiche Nadjib	Directe	eur de 1	recherche	CRTSE-Alger.
	Moulaï Fatsah	M.C.A	A A	Univ. Béja	iïa

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) en collaboration avec l'Institut de Recherche Interdisciplinaire-IRI de Lille et le laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanomatériaux (LPMCN) de l'université Mohammed Seddik Ben Yahia-Jijel.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à Monsieur Toufik Hadjersi, directeur de recherche au CRTSE-Alger pour avoir accepté de diriger ce travail de thèse. Je le remercie pour ses conseils, ses compétences, ses encouragements, sa compréhension et sa patience tout au long de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur le professeur Noureddine Brihi, Co-Directeur de thèse pour ses conseils, son soutien moral et ses grandes qualités humaines.

Mes remerciements vont également à Monsieur Rabah Boukherroub, Directeur de recherche l'Institut de Recherche Interdisciplinaire de Lille pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie vivement madame Zehani Fouzia professeure à l'université de Jijel qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail.

Mes remerciements vont à Monsieur Drouiche Nadjib, Directeur de recherche CRTSE-Alger, Madame Meriche Faiza Professeur à l'université de Jijel et Moulaï Fatsah maitre de conférences à l'université de Béjaïa d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

Je voudrais remercier madame fellahi Ouarda, Mr Ifires Madjid et madame Naama Sabrina pour leur contribution à la réalisation de ce travail de thèse.

Je remercie également tous mes collègues du CRTSE pour leur aide et leur soutien plus particulièrement Mr Kezzoula Faouzi, Mme Kaci Samira, Elyes, Abd Elmonaim, walid, Abderrahmane et mon ami Badiss.

Mes remerciements chaleureux s'adressent à mes parents qui ont été toujours derrière mes réussites, à ma femme, à mes sœurs et mes frères qui ont contribué, chacun à sa façon, à la concrétisation de ce travail.

Merci à tous ceux qui ont participé et qui m'ont aidé de près ou de loin durant ma thèse.

Merci à tous.

Tout vient à point à qui sait attendre

Résumé

Dans cette présente étude, des nanocomposites à base de graphène ont été élaborés en vue de développer un catalyseur efficace pour application environnementale. Les nanofils de silicium (SiNFs) ont été synthétisés par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes. L'oxyde de graphène (GO) décoré par des nanoparticules d'argent (AgNPs) et de cuivre (CuNPs) a été déposé sur les nanofils de silicium par la méthode de dépôt électrophorétique. Les résultats MEB et SIMS montre que les feuillets de graphène décorés par les CuNPs et AgNPs sont localisés sur la partie supérieure des nanofils. Les mesures de réflectance diffuse montrent que les SiNFs et SiNFs modifiés par l'oxyde de graphène réduit (rGO) et les nanoparticules de Cu et Ag ont faible réflectance par apport au silicium massif. La spectroscopie Raman a confirmé la réduction de l'oxyde de graphène durant le processus électrophorétique. Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont montré le rôle de rGO et des nanoparticules de Cu dans le transfert et la séparation des charges photogénérées.

Les catalyseurs obtenus ont été utilisés pour la photodégradation de la ciprofloxacine (CIP) sous irradiation de lumière visible. Le catalyseur SiNFs/rGO/CuNPs a présenté une activité photocatalytique supérieur à celle de SiNFs/rGO et SiNFs/rGO/AgNPs en dégradant 75% de CIP pendant 200 min d'irradiation sous lumière visible. Le couplage de SiNFs/rGO/CuNPs avec du peroxymonosulfate (PMS) a amélioré considérablement le taux de dégradation et réduit le temps de réaction où 95.78 % de CIP a été dégradé pendant 40 min seulement. Le catalyseur a été réutilisé plusieurs fois sans perdre son efficacité. Les résultats MEB et DRX ont montré que la morphologie et la structure du catalyseur n'ont pas subi de changement indiquant sa bonne stabilité.

Les résultats des tests de piégeage des espèces réactives montrent que les trous h^+ et les radicaux $O_2^{\bullet-}$, $SO_4^{\bullet-}$, OH^{\bullet} sont impliqués à la dégradation de CIP. Un mécanisme possible de dégradation du CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs et PMS sous lumière visible a été discuté.

Mots clés : SiNFs, graphène, électrophorèse, photocatalyse, PMS

Abstract

In this study, graphene-based nanocomposites were prepared to develop an effective catalyst for environmental application. The silicon nanowires (SiNWs) were synthesized by two-step metal-assisted chemical etching. The graphene oxide (GO) decorated by silver (AgNPs) and copper (CuNPs) nanoparticles was deposited on the silicon nanowires by the electrophoretic deposition method. The SEM and SIMS results show that the graphene sheets decorated with CuNPs and AgNPs are localized on the top of the nanowires. Diffuse reflectance measurements show that SiNWs and SiNWs modified by reduced graphene oxide (rGO) and Cu and Ag nanoparticles have low reflectance compared to bulk silicon. Raman spectroscopy has confirmed the reduction of graphene oxide during the electrophoretic process. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results showed the role of rGO and Cu nanoparticles in the transfer and separation of photogenerated charges.

The obtained catalysts were used for the photodegradation of ciprofloxacin (CIP) under visible light irradiation. The SiNWs/rGO/CuNPs catalyst exhibited superior photocatalytic activity than SiNWs/rGO and SiNWs/rGO/AgNPs degrading 75% of CIP during 200 min of irradiation under visible light. Coupling of SiNFs/rGO/CuNPs with peroxymonosulfate (PMS) has dramatically improved the degradation rate and reduced the reaction time where 95.78% of CIP was degraded during only 40 min. The catalyst was reused several times without losing its efficiency. SEM and XRD results showed that the morphology and structure of the catalyst did not change indicating its good stability.

The results of radical trapping tests show that h^+ , $O_2^{\bullet-}$, $SO_4^{\bullet-}$ and OH^{\bullet} are involved in CIP degradation process. A possible mechanism of CIP degradation in the presence of SiNWs and PMS was discussed

Keywords: SiNWs, graphene, electrophoresis, photocatalysis, PMS

ملخص:

تهدف هذه الدراسة لتحضير المركبات النانوية اساسها الجرافين لتطوير محفز ضوئي فعال لتطبيقه في المجال البيئي. تم تحضير أسلاك السليسيوم النانوية (SiNWs) عن طريق الحفر الكيميائي عبر خطوتين بمساعدة معدن الفضة. أكسيد الجرافين (GO) المزين بجزيئات الفضة (AgNPs) والنحاس (CuNPs) تم ترسيبه بطريقة الترسيب الكهربي. تظهر نتائج المجهر الإلكتروني (SEM) ومطياف الكتلة الأيونية الثانوية (SIMS) أن صفائح الجرافين المزينة بجسيمات الفضة المجهر الإلكتروني (SEM) ومطياف الكتلة الأيونية الثانوية (SIMS) أن صفائح الجرافين المزينة بجسيمات الفضة المجهر الإلكتروني (AgNPs) ومطياف الكتلة الأيونية الثانوية (SIMS) أن صفائح الجرافين المزينة بحسيمات الفضة وAgNPs) والنحاس (SEM) النانوية متواجدة في الجزء العلوي من الأسلاك النانوية. تُظهر قياسات الانعكاس المنتشر أن SiNWs وSiNWs المعدلة بو اسطة أكسيد الجرافين المرجع (rGO) والجسيمات النانوية معلية الترسيب الكهربي. أظهرت مقارنة بالسليسيوم السائب. أكد التحليل الطيفي Raman ارجاع أكسيد الجرافين (GO) أثناء عملية الترسيب الكهربي. أظهرتا نتائج التحليل الطيفي للمعاوقة الكهر وكيميائية (EIS) دور الجسيمات النانوية لـ GO والنحاس في نقل وفصل الشحنات

تم استخدام المحفزات المحضرة للتحلل الضوئي للمضاد الحيوي السيبروفلوكساسين (CIP) تحت إشعاع الضوء المرئي. أظهر المحفز SiNWs/rGO/CuNPs نشاطًا تحفيزيًا ضوئيًا اعلى من محفزات SiNWs/rGO وSiNWs/rGO/AgNPs حيث تم تحلل 75 ٪ من CIP خلال 200 دقيقة تحت الضوء المرئي. أدى اقتران SiNWs/rGO/CuNPs مع بيروكسيمونوسلفات (PMS) إلى تحسين معدل التحلل بشكل كبير وتقليل مدة التحلل حيث تم تحليل SiNWs/rGO/CuNPs مع بيروكسيمونوسلفات (PMS) إلى تحسين معدل التحلل بشكل كبير وتقليل مدة التحلل حيث تم تحليل SiNWs/rGO/CuNPs مع بيروكسيمونوسلفات (PMS) إلى تحسين معدل التحلل بشكل كبير وتقليل مدة التحلل حيث تم المجهر الالكتروني (SEM) وتقنية انعراج الاشعة السينية (XRD) أن وشكل وبنية المحفز لم يتغيرا مما يؤكد إلى استقراره الجيد.

بينت نتائج اختبارات كبح الجذور الحرة أن الثقوب (h^+) والجذور O_2^{-} ، O_2^{+} ، O_4^{-} ، O_2^{+} عملية تحلل CIP. كما تشارك في عملية تحل SiNWs/rGO/CuNPs وبيروكسيمونوسلفات تحت الضوء المرئي.

كلمات مفتاحية: أسلاك السليسيوم النانوية، الجر افين، الترسيب الكهربي، المحفزات الضوئية، بير وكسيمونو سلفات.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique	4
1.1 Introduction	5
1.2 Polluants émergents	5
1.2.1 Les antibiotiques en tant que polluants émergents	7
1.2.1.1 Ciprofloxacine	7
1.2.2 Les procédés utilisés pour l'élimination des antibiotiques	8
1.3 Photocatalyse hétérogène	11
1.3.1 Définition et historique	11
1.3.2 Mécanisme de la photocatalyse hétérogène	12
1.3.3 Facteurs influençant l'activité photocatalytique	14
1.3.3.1 La concentration du catalyseur	14
1.3.3.2 La concentration initiale du polluant	15
1.3.3.3 L'intensité de la lumière	16
1.3.3.4 La température	16
1.3.3.5 Le pH du milieu réactionnel	16
1.3.3.6 Les agents oxydants	17
1.3.3.6.1 Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	17
1.3.3.6.2 Peroxymonosulfate (PMS)	18
1.3.4 Semi-conducteurs en tant que photocatalyseurs	19
1.3.5 Méthodes d'amélioration de l'activité photocatalytique	21
1.3.5.1 Dopage des semi-conducteurs	21
1.3.5.1.1 Dopage métallique	21
1.3.5.1.2 Dopage non métallique	23
1.3.5.2 Couplage avec un autre semi-conducteur (hétérostructures)	24
1.3.5.3 Couplage avec un colorant absorbant dans le visible	25
1.3.5.4 Couplage avec des matériaux ayant une structure pi-conjuguée	26
1.4 Nanofils de silicium	28
1.4.1 Silicium	28
1.4.2 Propriétés des nanofils de silicium	29
1.4.3 Elaboration des nanofils de silicium :	30
1.4.3.1 Gravure chimique assistée par un métal :	31

1.4.4	Nanof	ïls de silicium en tant que photocatalyseur	32
1.5	Graphène		33
1.5.1	Struct	ure cristalline de graphène	34
1.5.2	2 Métho	de de synthèse du graphène	35
1.5.3	Graph	ène en photocatalyse	35
1.6	Dépôt élec	ctrophorétique	37
1.6.1	Princip	pe du dépôt électrophorétique	37
1.6.2	Param	ètres contrôlant le dépôt électrophorétique	
1.0	6.2.1 Pa	aramètres de suspension	40
	1.6.2.1.1	Solvant	40
	1.6.2.1.2	Taille des particules	40
	1.6.2.1.3	Conductivité de la suspension	41
	1.6.2.1.4	Stabilité de la suspension	41
	1.6.2.1.5	Potentiel zêta	41
1.7	Conclusio	n	43
1.8	Référence	s :	44
Chapitre 2	2 : Expérin	nentation et méthodes de caractérisation	49
2.1	Introducti	on	50
2.2	Réactifs e	t substrats	50
2.3	Elaboratic	on des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un	métal :.50
2.3.1	Prépar	ation et nettoyage des échantillons :	50
2.3.2	e Gravu	re chimique des nanofils de silicium :	51
2	3.2.1 D	épôt de nanoparticules d'argent :	51
2	3.2.2 G	ravure chimique (etching) :	51
2.4	Dépôt élec 51	ctrophorétique de GO et de GO décoré par des nanoparticules m	étalliques
2.5	Essais de	la photodégradation de la ciprofloxacine	54
2.5.1	Teste	de piégeage des espèces réactives en photodégradation	55
2.6	Technique	es de caractérisation	56
2.6.1	Diffra	ction des rayons X (DRX)	56
2.6.2	2 Micro	scope électronique à balayage	57
2.6.3	S Spectr	oscopie Raman	59
2.6.4	Spectr	oscopie infrarouge à transformée de Fourier	60
2.6.5	5 Spectr	ométrie de masse des ions secondaires	60

2.6.	6 Spectroscopie UV-Visible	61
2.6.	7 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS)	62
2.6.	8 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	64
2.7	Conclusion	67
2.8	Références :	68
Chapitre	3 : Résultats et discussion	69
3.1	Introduction	70
3.2	Morphologies des nanofils de silicium	71
3.1	Dépôt de l'oxyde de graphène réduit sur les SiNFs	74
3.1.	Caractérisation de la solution de l'oxyde de graphène	74
3.1.2	2 Morphologie de rGO déposé sur SiNFs et composition chimique (EDS)	75
3.1.	3 Analyse Raman	77
3.1.4	4 Analyse SIMS	78
3.1.	5 Diffraction des rayons X	79
3.1.	6 Mesure de réflectance diffuse	80
3.1.	7 Impédance électrochimique	81
3.2	Dépôt de rGO décoré par des nanoparticules d'argent	82
3.2.	1 Observation MEB	82
3.2.2	2 Analyse SIMS	85
3.2.	3 Diffraction des rayons X	86
3.2.	3 Mesure de réflectance diffuse	87
3.3	Dépôt de rGO décoré par les nanoparticules de cuivre	90
3.3.	1 Observation MEB	90
3.	3.1.1 Effet des concentrations initiales de GO et CuSO ₄	92
3.3.2	2 Analyse SIMS	93
3.3.	3 Diffraction des rayons X	94
3.3.4	4 Analyse Raman	95
3.3.	5 Analyse FTIR	96
3.3.	6 Mesure de réflectance diffuse	97
3.3.2	7 Impédance électrochimique	99
3.3	Conclusion	101
3.4	Références :	102
Chapitre	4 : Application photocatalytique	104

	4.1	Int	roduction	105
	4.2	Ph	otocatalyseur utilisés pour la dégradation de la CIP	105
	4.3	Ph	otodégradation de CIP	107
	4.	3.1	Photolyse de la CIP	107
	4.4	Dé	gradation de la CIP en présence des photocatalyseurs	109
	4.	.4.1	Dégradation de CIP en présence H-SiNFs	109
	4.	.4.2	Dégradation de CIP en présence de SiNWs/rGO	110
	4.	.4.3	Dégradation de la CIP en présence de SiNWs/rGO/AgNPs	112
	4.	.4.4	Dégradation de CIP en présence de SiNWs/rGO/CuNPs	113
	4.5	Ef	fet de la nature d'irradiation	115
	4.6	Inf	luence des paramètres de dépôt électrophorétique sur la photodégradation	116
	4.	.6.1	Effet des concentrations initiales	116
	4.	.6.2	Effet de la tension de polarisation appliquée	118
	4.	.6.3	Effet du temps de dépôt électrophorétique	119
	4.	.6.4	Influence de la longueur des nanofils	120
	4.7	Ré	utilisation des photocatalyseurs	121
	4.8	Ef	fet du peroxyde d'hydrogène	122
	4.9	Ef	fet du peroxymonosulfate sur la photodégradation de CIP	123
	4.	9.1	Effet de concentration de PMS	124
	4.10) Ré	utilisation du système photocatalyseur/PMS	125
	4.11	Etu	ude du mécanisme de photodégradation de CIP	127
	4.	.11.1	Rôle des espèces réactives	127
	4.	.11.2	Mécanisme de la photodégradation	128
	4.	.11.3	Les sous-produits et les voies de la photodégradation de CIP	130
	4.12	Co	nclusion	132
	4.13	Ré	férences :	134
С	onclu	sion g	générale	139

Liste des figures

Fig. 1-1. Structure moléculaire de la ciprofloxacine	8
Fig. 1-2. Evolution du nombre d'articles sur la photocatalyse de 1981 au 2019	12
Fig. 1-3. Schéma illustrant le mécanisme de la photocatalyse hétérogène	14
Fig. 1-4. Energies des bandes interdites de quelques semi-conducteurs et leurs positions p	ar
rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes.	21

Fig. 1-5. Illustrations des transitions électroniques entre un métal et un semi-conducteur : (A	A)
la séparation de charge induite par les plasmons et (B) la séparation de charge via la barrièr	re
de Schottky à partir de l'excitation des électrons.	22
Fig. 1-6. Différents types d'hétérojonctions de semi-conducteurs.	25
Fig. 1-7. Illustration de la sensibilisation de surface par des pigments organiques.	26
Fig. 1-8. Maille élémentaire du silicium monocristallin (à gauche) et diagramme des bandes	S
d'énergie dans le silicium massif (à droite).	29
Fig. 1-9. Diagramme des bandes d'énergie dans le silicium massif (à gauche) dans un	
nanocristal de silicium.	30
Fig. 1-10. Les deux approches d'élaboration de nanostructures.	31
Fig. 1-11. Quelques formes allotropiques du carbone.	33
Fig. 1-12. Structure cristalline du graphène (a) et diagramme schématique des liaisons σ da	ins
le plan de graphène et des orbitales π perpendiculaire à ce plan.	34
Fig. 1-13. Montage de dépôt électrophorétique.	38
Fig. 1-14. Schéma illustrant les approximations de Hückel et Smoluchowski utilisées pour	la
conversion de la mobilité électrophorétique en potentiel zêta.	42
Fig. 2-1. Cellule électrochimique de dépôt électrophorétique : (a) Vue d'ensemble, (b)	
électrode de travail (porte échantillon)	52
Fig. 2-2. Montage de dépôt électrophorétique	53
Fig. 2-3. Expérience de la photocatalyse	55
Fig. 2-4. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl).	57
Fig. 2-5. Diffractomètre de type D8 ADVANCE	57
Fig. 2-6. Microscope électronique à balayage JSM-7610FPlus	58
Fig. 2-7. Spectromètre Raman (HR 800 Horiba)	59
Fig. 2-8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR/ATR) Thermo Nicolet	
NEXUS 670	60
Fig. 2-9. Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) Cameca IMS4FE	61
Fig. 2-10. Spectrophotomètre UV-visible Cary 500	64
Fig. 2-11. Représentation de Bode pour le circuit de la fig. 2.13 : a) déphasage, b) module	65
Fig. 2-12. Représentation de Nyquist pour le circuit de la fig. 2.13	66
Fig. 2-13. Circuit équivalent pour décrire le transfert de charge à une interface	
électrochimique	66
Fig. 2-14. Potentiostat : PGSTAT128N- AUTOULAB	67
Fig. 3-1. Image MEB des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique en deux étapes	s à
différent temps de gravure. En plan (a (10min), c (20min), e (30min), g (40min) et i (60min	1))
et en section (b, d, f, h, i)	73
Fig. 3-2. Variation de la longueur des SiNFs en fonction du temps de gravure chimique	74
Fig. 3-3 Spectre d'absorbance UV-Vis de GO d'une concentration massique égale à 0.05	
mg.ml ⁻¹	75
Fig. 3-4. Images MEB de rGO déposé sut SiNFs à différent grossissement :	76
Fig. 3-5. Spectre EDX du rGO déposé sur	77
Fig. 3-6. Spectres Raman de GO et rGO déposés sur les SiNFs par · Spin-coating et FPD	78
Fig. 3-7. Profile SIMS du dépôt de rGO (0.30 mg/ml) sur SiNFs par EPD	79
Fig. 3-8. Diffractogramme de rGO sur SiNFs	80
	50

Fig. 3-9. Réflectance diffuse de Si massif, SiNFs et rGO/SiNFs	81
Fig. 3-10. Diagramme Nyquist de SiNFs et rGO/SiNFs	82
Fig. 3-11. Image MEB de dépôt de rGO décoré par nanoparticules de Ag : en plan (a,c,	e),et
en section (b,d,f)	84
Fig. 3-12. Spectre EDX du rGO décoré par les nanoparticules d'Ag	85
Fig. 3-13. Profile SIMS du dépôt de rGO décoré par les AgNPs sur SiNFs	86
Fig. 3-14. Diffractogramme de rGO décoré par AgNPs sur SiNFs	87
Fig. 3-15. Réflectance diffuse de SiNFs et SiNFs/rGO/AgNPs	89
Fig. 3-16. Diagramme de Tauc de SiNFs et Ag ₂ O	89
Fig. 3-17. Image MEB de dépôt de rGO décoré par des nanoparticules de Cu : en plan (a et c)
et en section (b et d) : $[CuSO_4] = 0.15 \text{ mg.ml}^{-1}$, $[GO] = 0.5 \text{ mg.ml}^{-1}$	91
Fig. 3-18. Spectre EDX du rGO décoré par CuNPs	91
Fig. 3-19. Images de cartographie EDX de CuNPs et rGO sur SiNWs et cartographies	
élémentaires de : a) C (violet), b) Cu (ambre), c) O (vert) et d) Si (bleu) :	92
Fig. 3-20. Image MEB de dépôt de rGO décoré par nanoparticules de Cu : en plan (a et	c) en
section (b et d) : $[CuSO_4] = [GO] = 0.5 \text{ mg.ml}^{-1}$	93
Fig. 3-21. Profile SIMS du dépôt de rGO décoré par les CuNPs sur SiNFs :	94
Fig. 3-22. Diffractogramme de rGO décoré par CuNPs sur SiNFs :	95
Fig. 3-23. Spectres Raman de GO, rGO et rGO/CuNPs déposés sur les SiNFs :	96
Fig. 3-24. Spectres IR-TF de SiNFs, SiNFs/rGO et SiNFs/rGO/CuNPs :	97
Fig. 3-25. Réflectance diffuse de SiNFs, SiNFs/CuNPs et SiNFs/rGO/CuNPs :	98
Fig. 3-26. Diagramme de Tauc de SiNFs et CuO	99
Fig. 3-27. Diagramme Nyquist de SiNFs, SiNFs/CuNPs et SiNFs/rGO/CuNPs :	100
Fig. 4-1. Spectre d'absorbance UV-vis de la ciprofloxacine à $C_0=10$ mg.l ⁻¹	107
Fig. 4-2. Spectre d'absorbance UV-vis de la CIP (10 mg.l ⁻¹) en absence de photocatalys	eur, en
fonction du temps d'irradiation sous lumière visible.	108
Fig. 4-3. Activité (a) et cinétique (b) de la photolyse de CIP sous lumière visible	109
Fig. 4-4. Spectre d'absorption UV-Vis de CIP en fonction du temps d'irradiation en pré	sence
des H-SiNFs	110
Fig. 4-5. Activité photocatalytique (a) et Cinétique de la photodégradation de CIP sous	
lumière visible en présence de H-SiNFs (b)	110
Fig. 4-6. Spectre d'absorption UV-Vis de CIP en fonction du temps d'irradiation en pré	sence
des SiNFs/rGO	111
Fig. 4-7. Activité photocatalytique (a) et Cinétique de la photodégradation de CIP sous	
lumière visible en présence de SiNFs/rGO (b)	112
Fig. 4-8. Spectre d'absorption UV-Vis de CIP en fonction du temps d'irradiation en pré	sence
des SiNFs/rGO/AgNPs	113
Fig. 4-9. Activité photocatalytique (a) et Cinétique de la photodégradation de CIP sous	-
lumière visible en présence de SiNFs/rGO/AgNFs (b)	113
Fig. 4-10. Spectre d'absorption UV-Vis de CIP en fonction du temps d'irradiation en pr	ésence
des SiNFs/rGO/CuNPs	114
Fig. 4-11. Activité photocatalytique (a) et Cinétique de la photodégradation de CIP sous	s -
lumière visible en présence de SiNFs/rGO/CuNPs (b)	115
Fig. 4-12. Activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs sous lumière visible et	116

Fig. 4-13. Activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs préparés à différentes	
concentrations de GO et CuSO4 (C1, C2, C3, C4) sous lumière visible	118
Fig. 4-14. Activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs obtenus à différentes tensions de	e
polarisation sous lumière visible	119
Fig. 4-15. Activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs obtenus à différents temps de	
dépôt	120
Fig. 4-16. Activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs avec différentes longueurs des	
nanofils de silicium	121
Fig. 4-17. Effet de réutilisation des photocatalyseurs SiNFs/rGO/AgNPs/ (a) et	
SiNFs/rGO/CuNPs (b) sur la dégradation de CIP	122
Fig. 4-18. Cinétique de dégradation de CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs avec et sans	;
H2O2 sous lumière visible	123
Fig. 4-19. Cinétique de dégradation de CIP en présence de différents catalyseurs avec [PMS	S]=
0.6 M : à l'abri de lumière (a) sous lumière visible (b)	124
Fig. 4-20. Cinétique de dégradation de CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs à différentes	5
concentrations de PMS sous lumière visible	125
Fig. 4-21. Effet de réutilisation du système SiNFs/rGO/CuNPs/PMS sur la dégradation de G	CIP
	126
Fig. 4-22. Diffractogramme de SiNFs/rGO/CuNPs avant et après la réaction photocatalytiq	ue.
	126
Fig. 4-23. Images MEB de SiNFs/rGO/CuNPs avant (a) et après (b) la quatrième test	
photocatalytique	127
Fig. 4-24. Effet de différents inhibiteurs sur la cinétique de photodégradation de CIP en	
présence de SiNFs/rGO/CuNPs sans (a) avec (b) PMS	128
Fig. 4-25. Mécanisme de photodégradation de CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs et PM	MS.
	130
Fig. 4-26. Schéma représentant les voies et les et sous-produits de la photodégradation de C	CIP
[39]	132

Liste des tableaux :

Tableau. 1-1. Différents types de polluants émergents	6
Tableau. 1-2. Potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans	le
domaine du traitement des eaux	10
Tableau. 2-1. Paramètres de dépôt électrophorétique	54
Tableau. 2-2. Concentrations de différents inhibiteurs	56
Tableau. 3-1. Analyse chimique EDX de rGO déposé sur SiNFs	77
Tableau. 3-2. Analyse chimique EDX de rGO décoré AgNPs	85
Tableau. 3-3. Analyse chimique EDX de rGO décoré par CuNPs	91
Tableau. 4-1. Les différentes concentrations de GO et CuSO4 utilisé pour l'élaboration du	
SiNFs/rGO/CuNPs	116

Liste des abréviations

- POA : Procédés d'oxydation avancée
- SiNFs : Nanofils de silicium
- NPs : Nanoparticules
- AgNPs : Nanoparticules d'argent
- CuNPs : Nanoparticules de cuivre
- GO : Oxyde de graphène
- rGO : Oxyde de graphène réduit
- SC : Semi-conducteur
- BC : Bande de conduction
- BV : Bande de valence
- E_{BC} : Energie de bande de conduction
- E_{BV} : Energie de bande de valence
- Eg : Energie de bande interdite
- (e⁻, h⁺) : Paire électron-trou
- $\boldsymbol{\lambda}$: Longueur d'onde
- UV : Ultraviolet
- EPD : Dépôt électrophorétique
- V : Tension
- t: Temps
- m : Masse
- CIP : Ciprofloxacine
- n-Si : Silicium de type n
- HF: Acide fluorhydrique
- H₂SO₄: Acide sulfurique
- HNO₃ : Acide nitrique
- H₂O₂: Peroxyde d'hydrogène

- PMS : Peroxymonosulfate
- CuSO₄ : Sulfate de cuivre
- AgNO₃ : Nitrate d'argent
- EDTA-Na2 : Ethylène diamine tétra acétique disodique
- BQ : p-Benzoquinone
- IPA : Isopropanol
- MeOH : Méthanol
- NHE : Electrode normale d'hydrogène
- MEB : Microscope électronique à balayage
- DRX : Diffraction des rayons X
- FT-IR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- SIMS : Spectrométrie de masse d'ions secondaires
- DRS : Spectroscopie en réflectance diffuse
- SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique
- $SO_4^{\bullet-}$: Radicaux sulfates
- $O_2^{\bullet-}$: Radicaux superoxydes
- OH•: Radicaux hydroxyles
- TiO₂ : Oxyde de titane
- ZnO : Oxyde zinc
- g-C₃N₄ : Carbone graphitique
- PANI : Polyaniline
- PPy : Polypyrrole
- CDs : Carbon dots.

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à la vie, sans elle il n'y aurait aucune vie possible sur terre. Bien que cette source couvre plus de 70 % de la surface de la terre, l'accès à l'eau douce est limité. Selon les estimations de l'organisation mondiale de la santé (OMS), plus de deux milliards de personnes vivent dans des pays qui sont en stress hydrique. La pénurie de l'eau potable est due à la croissance de la population humaine et à la pollution. En effet, l'intensification des activités industrielles et agricoles ont conduit au rejet de divers contaminants dans les milieux aquatiques y compris des polluants dits ''émergents''.

Les polluants émergents regroupement les contaminants chimiques ou biologiques, sans statut réglementaire clairement défini. Il s'agit bien souvent de molécules, pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement identifiées grâce au développement des techniques d'analyse et de détection. Parmi ces polluants émergents sont notamment concernés des médicaments soumis ou non à prescriptions médicales (antibiotiques, pharmaceutiques, hormones) à usage humain ou vétérinaire, des produits d'usage quotidien (détergents, désinfectants, antioxydants...) et des produits d'origine industrielle (retardateurs de flamme, nanoparticules). Ces polluants ont des effets néfastes sur la faune et la flore ainsi que sur l'homme, malgré leurs niveaux de concentration très faibles. Par exemple, l'exposition prolongée aux antibiotiques entraine des microbes pathogènes résistants.

Face à cette situation, plusieurs traitements sont utilisés pour la dégradation de ces polluants tels que les traitements physiques, comme la décantation, la filtration, ou encore l'adsorption sur du charbon actif ; biologiques, par certaines bactéries ; chimiques, par l'oxydation à l'ozone ou au chlore. Toutefois, ces procédés impliquent une mise en œuvre complexe, un coût élevé, et surtout un certain manque d'efficacité. Il est donc primordial de trouver des méthodes de traitement plus adaptées (moins coûteuses et plus efficaces) pour éliminer ce type de polluants.

Au cours de ces dernières années, les procédés d'oxydation avancée (POA), apparaissent comme des techniques très intéressantes et efficaces pour la dégradation, voire la minéralisation de molécules non biodégradables. Parmi ces POA, la photocatalyse hétérogène s'est largement développée comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées. Cette technique a montré son efficacité quant à la dégradation complète en phase aqueuse ou gazeuse de la majorité des polluants organiques. Via la formation d'espèces radicalaires résultant de l'action de catalyseurs photosensibles, les polluants organiques sont minéralisés et transformés en H₂O, CO₂ et autres composés minéraux. Le

principe de cette technique consiste à activer un matériau semi-conducteur par rayonnement lumineux en engendrant selon l'énergie de la bande interdite, la création des paires (électrontrou) qui génèrent des radicaux oxydants. En raison de leur pouvoir oxydant très élevé, ces derniers permettent la minéralisation des polluants organiques adsorbés sur la surface du photocatalyseur.

Les photocatalyseurs couramment utilisés sont des oxydes métalliques tels que le TiO_2 et ZnO en raison de leur stabilité chimique et leur faible coût. Cependant, ces matériaux ayant une énergie de gap élevé, donc ils ne sont sensibles qu'aux rayonnements ultra-violets, qui représentent 5 % de l'énergie émise par le soleil. En outre, la recombinaison des charges photogénérées réduit l'activité photocatalytique. Par conséquent, le développement de nouveaux matériaux efficace fonctionnant dans le domaine visible est nécessaire.

Plusieurs approches ont été adoptées pour améliorer l'activité photocatalytique des matériaux dans le visible y compris l'utilisation des semi-conducteurs à Faible largeur de la bande interdite, le dopage, la combinaison avec un autre semi- conducteur pour obtenir des hétérostructures et le couplage avec des matériaux à base de carbone tels que le graphène.

Les nanofils de silicium semblent être intéressant en tant que photocatalyseur en raison de leur grande surface spécifique, leur excellente absorption de la lumière, leur faible gap et de la modification facile de leur surface. Grâce à ses propriétés exceptionnelles telles que la mobilité rapide des électrons, la conductivité électrique élevée, la grande surface spécifique et la bonne transmittance optique, le graphène a été largement utilisé pour améliorer l'activité photocatalytique des semi-conducteurs. Le graphène joue le rôle d'un accumulateur électronique qui accepte et transporte les électrons à travers sa structure bidimensionnelle conductrice. Il améliore également la capacité d'adsorption des polluants dans les composites graphène/semi-conducteur. Les nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent ont été largement étudiées pour modifier les semi-conducteurs. Particulièrement, pour améliorer l'activité photocatalytique des nanofils de silicium où ils jouent le rôle des piégeurs des électrons photogénérés.

Dans cette optique, l'objectif de ce travail, consiste à élaborer de nouveaux photocatalyseurs sous forme de nanofils de silicium modifiés par des nanocomposites à base de graphène et des nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent en exploitant les propriétés intéressantes de graphène et des nanoparticules métalliques. La technique choisie pour l'élaboration de nos photocatalyseurs est celle de dépôt par électrophorèse en raison de sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût, en outre elle permet d'obtenir des couches avec une bonne adhérence par rapport aux autres techniques utilisées. L'efficacité photocatalytique des catalyseurs élaborés sera testée pour la dégradation d'un polluant organique (la ciprofloxacine) sous lumière visible.

La structure de ce manuscrit de thèse se compose de quatre chapitres déclinés ci-dessous :

Le premier chapitre constitue une revue bibliographique subdivisée en trois parties principales. La première partie du chapitre est consacrée la description des polluants émergents et la technique de photocatalyse hétérogène en énumérant les paramètres influant le rendement photocatalytique ainsi que les méthodes d'amélioration de l'activité photocatalytique. La deuxième partie est réservée à la présentation des matériaux utilisés pour la synthèse de nos photocatalyseurs. Elle aborde les nanofils de silicium, le graphène, leurs méthodes de synthèse et leurs utilisations en photocatalyse. La troisième partie décrit la méthode de dépôt électrophorétique.

Le deuxième chapitre s'attache à présenter les aspects expérimentaux et se divise en deux parties. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des méthodes de synthèse des matériaux en se focalisant sur le protocole de synthèse des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par métal et les conditions de dépôt de l'oxyde de graphène décoré par les nanoparticules de cuivre et d'argent sur les nanofils de silicium par voie électrophorétique. La deuxième section sera réservée à la présentation des différentes méthodes d'analyse et le principe de chaque méthode utilisée pour caractériser les matériaux obtenus.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes caractérisations structurales, morphologiques et optiques effectuées sur les nanofils de silicium modifiés par l'oxyde de graphène et les nanoparticules de cuivre et d'argent avec différents paramètres de dépôt, en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB), une spectrométrie de masse par émission d'ions secondaires (SIMS), une spectrométrie Raman, une diffraction des rayons X (DRX), un spectrophotomètre UV/Visible, une spectroscopie infrarouge à transformé Fourier (IR-TF) et une spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Le quatrième chapitre présente les résultats d'évaluation des activités photocatalytiques des nanofils de silicium modifiés par l'oxyde de graphène (rGO) et rGO décorés par les nanoparticules de cuivre et d'argent pour l'élimination de la ciprofloxacine (CIP) en milieu

aqueux sous lumière visible. L'influence des paramètres de dépôt électrophorétique sur l'activité photocatalytique sera détaillée ainsi que l'ajout du peroxymonosulfate (PMS) et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

Enfin, la conclusion générale de ce manuscrit apporte un récapitulatif global sur l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1 Introduction

La forte amélioration du niveau de vie depuis la révolution industrielle du XIX^{ème} siècle, emmenée par l'intensification de l'industrie et de l'agriculture, a conduit à l'apparition d'un grand nombre de contaminants dans l'environnement. Vue les effets néfastes de ces polluants sur l'environnement et sur l'être vivant, il est essentiel de trouver des procédés efficaces pour la remédiation de l'environnement. La photocatalyse l'une des procédés d'oxydation avancée basée sur génération des radicaux oxydants suite à l'absorption d'un rayonnement liminaux par un semi-conducteur est considérée comme une nouvelle alternative très prometteuse pour éliminer différents types de polluants.

Ce chapitre est une présentation des notions de base nécessaires à la compréhension du travail réalisé dans le cadre de cette thèse. Dans la première partie du chapitre, nous décrivons brièvement les polluants émergents puis nous abordons de manière détaillée la technique de photocatalyse hétérogène en énumérant les paramètres influant le rendement photocatalytique ainsi que les méthodes d'amélioration de l'activité photocatalytique.

La deuxième partie est consacrée à la présentation des matériaux utilisés pour la synthèse de nos photocatalyseurs. Nous décrivons en premier lieu les nanofils de silicium, leurs méthodes d'élaboration et leur utilisation en photocatalyse. Nous exposons ensuite le graphène en abordant ses méthodes de synthèse et son utilisation en photocatalyse.

Enfin, la troisième partie est dédiée à la description de la méthode de dépôt électrophorétique

1.2 Polluants émergents

La croissance démographique et le développement industriel sont les principales causes de l'apparition de grandes quantités de polluants dans différents états de la matière qui se retrouvent généralement dans l'atmosphère, le sol, ainsi que dans les rivières, les océans, les eaux souterraines et l'eau potable.

Les polluants émergents sont définis comme des composés chimiques (synthétisés ou naturel) et des micro-organismes qui ne sont pas couramment surveillés dans l'environnement. La présence de ces polluants dans l'environnement peut causer des effets néfastes connus ou suspectés sur l'écologie et (ou) la santé de l'être humaine. Dans certains cas, la libération de nouveaux produits chimiques ou de contaminants microbiens dans l'environnement se produit probablement depuis longtemps, mais ne peut pas avoir été reconnue jusqu'au développement des techniques. Dans d'autres cas, la synthèse de nouveaux produits chimiques ou

les changements dans l'utilisation et l'élimination des produits chimiques existants peuvent créer de nouvelles sources de ces contaminants. Un polluant peut également être "émergent" en raison de la découverte d'une nouvelle source ou d'une nouvelle voie de pénétration dans l'organisme humain [1].

Les polluants émergents renferment principalement des produits pharmaceutiques, des produits de soins personnels, des plastifiants, des additifs alimentaires, des surfactants, des détergents, des désinfectants, des retardateurs de flamme, des pesticides et des hormones naturelles et synthétiques. Le tableau 1-1 montre quelques exemples de ces polluants **[2]**.

Polluant émergent	Exemple	
Produits pharmaceutiques		
Antibiotiques	Ciprofloxacine, triméthoprime, érythromycine, lincomycine, sulfaméthoxazole	
Analgésiques, anti-inflammatoires	Codéine, ibuprofène, acétaminophène, aspirine, diclofénac, fénoprofène	
Médicaments psychotiques	Diazépam	
Régulateurs de lipide	Bézafibrate, acide clorifibrique, acide fénofibrique	
B-bloquants	Métoprolol, propanolol, timolol	
Stéroïdes et hormones	Estradiol, œstrone, ostiole, diéthylstilbestrol	
Produits à usage ménager		
Parfums	Polycyclique, macrocyclique	
Produits solaires	Benzophénone, méthylbenzylidène	
Insecticides	N,N-diéthyltoluamide	
Antiseptiques	Triclosan, chlorophane	
Les tensioactifs et leurs métabolites	Ethoxylates d'alkylphénol, 4-nonylphénol, 4- octylphénol, carboxylates d'alkylphénol	
Retardateurs de flamme	Ethers diphényliques polybromés,	
	tétrabromobisphénol A	
Additifs industriels	Agents chélatant (EDTA), sulfate aromatique	
Additifs d'essence	Dialkyl d'éther, méthyl-ter-butyl éther (MTBE)	

Tableau. 1-1. Différents types de polluants émergents

1.2.1 Les antibiotiques en tant que polluants émergents

Les antibiotiques sont des médicaments ayant la capacité de détruire les cellules bactériennes ou d'inhiber leur multiplication. Ils sont utilisés pour la prévention et le traitement de maladies provoquées par des micro-organismes dans la médecine humaine et vétérinaire. Le rejet des antibiotiques dans l'environnement même à faible concentrations peut induire des problèmes tels que le développement des populations microbiennes résistantes incluant des organismes pathogènes, l'altération de la structure des populations microbiennes naturelles et de la physiologie des microorganismes induisant des perturbations des cycles biogéochimiques et les impacts toxicologiques. La plupart des antibiotiques ne sont pas complètement métabolisés dans l'organisme, ils peuvent ainsi être excrétés dans les urines ou les selles en molécule-mère ou sous une forme métabolisée. Les principales sources de pollution par les antibiotiques sont les rejets directs des eaux usées urbaines et hospitalières, les rejets des eaux traitées, l'épandage des déjections animales (fumier, lisier) comme fertilisants à la surface des terres agricoles et l'industrie pharmaceutique.

1.2.1.1 Ciprofloxacine

La ciprofloxacine (CIP) est un antibiotique appartenant au groupe des fluoroquinolones utilisée dans le traitement d'un certain nombre de pathologies d'origine bactérienne en raison de son large spectre. Ce bactéricide est un médicament à usage humain ou vétérinaire qui n'est pas complètement assimilé dans l'organisme, il peut ainsi être secrété dans les urines ou les selles en molécule-mère ou sous une forme métabolisée, Il peut donc rester actif et présenter des risques pour l'environnement [3].

Formule chimique : C₁₇H₁₈FN₃O₃

Nom IUPAC: 1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-piperazin-1-ylquinoline-3-carboxylic acid

Classe thérapeutique : antibiotique, fluoroquinolone

Masse molaire : $331,3415 \pm 0,0164$ g/mol



Fig. 1-1. Structure moléculaire de la ciprofloxacine

La CIP fait partie des polluants émergeants souvent réfractaires qui ne sont pas biodégradables qui résistent à l'oxydation par l'ozone « l'oxydant le plus fort utilisé à ce jour », alors leur élimination devient une préoccupation qui attire l'attention des chercheurs à cause de leur résistance aux traitements conventionnels.

1.2.2 Les procédés utilisés pour l'élimination des antibiotiques

Différentes méthodes ont été utilisées pour éliminer les antibiotiques qui peuvent être classées en six groupes ; les procédés chimiques, l'adsorption, les traitements biologiques, les procédés membranaires, et méthodes physicochimiques. Chaque méthode comporte plusieurs techniques [4].

Les procédés chimiques dont la méthode de coagulation-floculation est la plus importante et peuvent être appliqués à différentes étapes du traitement de l'eau y compris le prétraitement des effluents industriels avant leur entrée dans les réseaux municipaux, le traitement primaire des eaux usées urbaines, le traitement tertiaire des eaux usées urbaines et stations de traitement de l'eau potable. Des études ont été effectuées sur la détection des produits pharmacologiques dans les usines d'eau potable et l'élimination des antibiotiques pendant le traitement primaire des eaux usées.

L'adsorption par charbon actif est un processus de traitement avancé qui peut éliminer un grand nombre de produits pharmacologiques qui sont habituellement détectés dans les eaux usées. Des recherches ont été menées sur l'élimination des antibiotiques dans les eaux usées et les eaux usées hospitalières en utilisant du charbon actif en poudre et en granulaire. Une autre option d'adsorption consiste à utiliser des membranes en cellulose et qui a permis de dégrader 27 % de la ciprofloxacine **[5]**. Il y a également des études qui ont utilisé des zéolites pour l'adsorption de la ciprofloxacine **[6]**.

Les traitements biologiques peuvent être classés en méthodes aérobies, anaérobies et méthodes combinées aérobie et anaérobies [7]. Le système à filtre biologique est le plus important pour les procédés aérobies, il est utilisé pour le traitement des eaux usées qui combine l'oxydation et la filtration par contact biologique. Il comprend une phase solide pour favoriser la croissance microbienne, une phase liquide pour immerger le matériau solide et une phase gazeuse pour introduire de l'air. Les méthodes anaérobies et les digesteurs anaérobies à flux ascendant. Les méthodes combinées aérobie et anaérobies regroupent les réacteurs discontinus séquentiels et bioréacteur à membrane. Ce dernier combine les méthodes de séparation par membrane et les méthodes biologiques présentant un long temps de rétention des boues, de fonctionnement flexible et une haute performance de nitrification. Ses inconvénients sont sa forte consommation d'énergie et ses coûts élevés d'exploitation.

Les procédés membranaires permettent de séparer les composés chimiques à l'aide de membranes synthétiques. Ils sont considérés comme une technologie essentielle pour la séparation des polluants des sources contaminées et pour la purification des eaux. Dans ce procédé, les polluants sont captés lorsque les eaux usées passent à travers les petits pores de la membrane. Les différents types des procédés membranaires comportent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Il faut noter que les technologies de filtration membranaire ont été testées à l'échelle réelle, dans des installations pilotes et au niveau du laboratoire pour éliminer les produits pharmaceutiques (y compris les antibiotiques) de différents types d'eaux.

Les méthodes physicochimiques (Procédés d'oxydation avancées) sont considérées comme une technologie efficace pour éliminer les composés organiques récalcitrants et non biodégradables. Ces procédés permettent la minéralisation totale des polluants en CO₂, H₂O et en composés inorganiques non toxiques. Leur mécanisme repose sur la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) et plus particulièrement sur la génération de radicaux hydroxyles (OH[•]). Ces radicaux libres ont un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants conventionnels (tableau 1) **[8]**, ils sont capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques. Les procédés d'oxydation avancées peuvent être subdivisés en six groupes **[9]** :

- Les procédés d'oxydation avancée basés sur l'ozonation (O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV)
- Les procédés d'oxydation avancée basés sur la photolyse (UV, UV/H₂O₂)
- Les procédés d'oxydation avancée basés sur la réaction de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂, Fe³⁺/H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂/UV)
- Les procédés d'oxydation avancée basés sur l'utilisation des semi-conducteurs (photocatalyse, ex : TiO₂/UV)
- > Les procédés d'oxydation électrochimique (oxydation anodique et électro-Fenton)
- Les procédés d'oxydation sonochimique.

 Tableau. 1-2. Potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux

Couple redox	Potentiel (V/ENH)
$OH^{\bullet} + e^{-} \rightarrow OH^{-}$	2.80
$SO_4^{\bullet-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2.6
$SO_5^{\bullet-} + e^- \to SO_5^{2-}$	1.10
$HSO_5^- + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow HSO_4^- + 2H_2O$	1.82
$HSO_5^- + H^+ + 2e^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + H_2O$	1.75
$SO_5^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2e^- + OH^-$	1.22
$S_2 O_8^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	2.01
$S_2 O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2HSO_4^{2-}$	2.12
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.78
$O_3 + 2H_2O + 2e^- \leftrightarrow O_2 + 2HO^-$	1.24

Dans ce travail de thèse, la photocatalyse hétérogène mettant en œuvre des photocatalyseurs à base des nanocomposites de graphène est abordée. Ainsi, la partie de l'étude bibliographique suivante détaille le principe photocatalytique et se focalise plus particulièrement sur les facteurs influençant la réaction photocatalytique et méthodes d'amélioration de l'activité photocatalytique.

1.3 Photocatalyse hétérogène

1.3.1 Définition et historique

La photocatalyse est l'une des procédés d'oxydation avancée (POAs) qui peut être décrite comme un processus catalytique d'une réaction photochimique. Dans ce processus, un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Le catalyseur ne doit pas être consommé à la fin de la réaction. Le terme hétérogène signifie que le catalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants.

La photocatalyse est généralement employée pour minéraliser les composés organiques en phase liquide ou gazeuse. Elle peut être utilisée dans le traitement des eaux, de l'air, pour la désodorisation et comme agent antibactérien. Elle est utilisée aussi pour la production d'hydrogène.

Historiquement, la première utilisation du terme photocatalyse remonte à 1910 par le russe J. Plotnikow. Trois ans plus tard (1913), le français M. Landau a cité le terme photocatalyse dans ses travaux de recherche rapportant le pouvoir photocatalytique des sels d'uranium sur la dégradation de l'acide oxalique [10]. Entre 1918 et 1927, Baur et al. ont montré l'oxydation et/ou la réduction de substrat (AgNO₃) par une suspension de ZnO irradiée sous lumière solaire [11]. En 1956, Mashio et al. ont observé l'autooxydation d'alcools et la formation de H₂O₂ dans un milieu contenant du TiO₂ [12].

La première évocation de la photocatalyse hétérogène date de 1970 grâce aux travaux du groupe de Teichner portant sur l'oxydation des paraffines et des oléfines sous irradiation UV [13], l'oxydation partielle et complète des hydrocarbures [14, 15] et les mécanismes de formation d'intermédiaires lors de la dégradation du méthylbutanol [16]. En 1972, un grand tournant dans l'histoire de la photocatalyse survient avec les travaux de Fujishima et Honda sur la photolyse de l'eau pour la production d'hydrogène [17]. Les travaux de recherche de Frank et Bard portant sur la décomposition des cyanures ont également marqué l'évolution de la photocatalyse [18]. Depuis ce temps, le nombre de publications sur la photocatalyse subit une croissance rapide. La figure 1-1 représente un graphique montrant l'évolution du nombre de publications scientifiques relatives à la photocatalyse.



Fig. 1-2. Evolution du nombre d'articles sur la photocatalyse de 1981 au 2019

1.3.2 Mécanisme de la photocatalyse hétérogène

Lorsqu'un semi-conducteur est irradié avec des photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de sa bande interdite. Les électrons (e^{-}) seront excités à partir de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (CB) laissant des trous chargés positivement (h^{+}) dans la bande de valence BV.

$$SC + h\nu \rightarrow e^- + h^+$$
 1-1

Les électrons réduisent les molécules d'oxygène adsorbées pour former des radicaux superoxydes (O_2^{-}) capables de participer à des réactions d'oxydation :

$$e^- + \mathbf{0}_2 \to \mathbf{0}_2^{--} \qquad \qquad 1-2$$

Les radicaux O_2^- peuvent réagir avec l'eau pour former des éléments comme H_2O_2 , OH^- et O_2 selon l'équation ci-après :

$$20^{-}_{2} + H_{2}O \rightarrow H_{2}O_{2} + 2OH^{-} + O_{2}$$
 1-3

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) peut réagir à son tour avec des électrons selon l'équation suivante :

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + OH^- \qquad 1-4$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^{-1}$$

La protonation de O_2^{-} peut générer le radical hydroperoxyle (HO_2^{-}) en produisant H_2O_2 selon les réactions ci-dessous :

$$O_2^{-} + H^+ \to HO_2^{-}$$
 1-6

$$HO_2^{-} + HO_2^{-} \to H_2O_2 + O_2$$
 1-7

Cependant, les trous réagissent avec les donneurs d'électrons tels que l'eau $(H_2 0)$ et les anions hydroxyles (OH^-)

$$h^+ + H_2 0 \to 0H^+ + H^+$$
 1-8

$$h^+ + OH^- \to OH^-$$
 1-9

Les radicaux OH, O_2^- et HO_2^- peuvent oxyder la grande majorité des molécules organiques adsorbées à la surface du semi-conducteur pour former des intermédiaires qui réagiront euxmêmes jusqu'à la minéralisation totale en formant des produits de dégradation tels que CO_2 et H_2O .

$$OH^{\cdot} + O_2^{\cdot-} + HO_2^{\cdot-} + molécules organiques \rightarrow produits intermédiares \rightarrow CO_2 + H_2O_2^{\cdot-}$$

Les trous h^+ peuvent également contribuer à la dégradation des polluants selon la réaction suivante :

$$h^+$$
 + molécules organiques \rightarrow produits intermédiares $\rightarrow CO_2 + H_2O$ 1-10

Il est important de considérer la réaction de recombinaison des charges photogénérées. En effet, les pairs e^{-}/h^{+} peuvent être piégées dans les sites proches de la surface et se recombinent. L'électron et le trou peuvent également être piégés dans le volume et se recombiner en libérant l'énergie absorbée sous forme d'émission de lumière (photoluminescence) ou sous forme de chaleur.



$$e^+ + h^+ \rightarrow chaleur (photoluminescence)$$
 1-11

Fig. 1-3. Schéma illustrant le mécanisme de la photocatalyse hétérogène

1.3.3 Facteurs influençant l'activité photocatalytique

Les réactions photocatalytiques sont des processus complexes impliquant plusieurs éléments, telles que l'eau, le polluant organique, le catalyseur et la lumière. Ainsi, il est clair que les paramètres opérationnels liés à chacun de ces facteurs influencent l'efficacité du processus photocatalytique. La vitesse de réaction photocatalytique peut être affectée par, la charge du catalyseur, la concentration du polluant organique, l'intensité de la lumière, la pression de l'oxygène et le pH du milieu.

1.3.3.1 La concentration du catalyseur

Dans le processus photocatalytique, la vitesse de réaction est proportionnelle à la masse du photocatalyseur sous forme poudre. Cependant, l'augmentation de la masse du photocatalyseur au-delà d'une valeur optimale entraine une diminution de la vitesse de dégradation. Cette

diminution est à l'excès de particules qui font écran à leurs voisines limitant la pénétration de lumière dans la solution.

1.3.3.2 La concentration initiale du polluant

Généralement, l'efficacité de dégradation dans une réaction photocatalytique diminue avec l'augmentation de la concentration du polluant. Cette diminution est due à l'absence de sites actifs disponibles à la surface du semi-conducteur nécessaires pour la formation des radicaux hydroxyles responsables de la dégradation des polluants.

La cinétique de dégradation des polluants suit souvent le modèle de Langmuir-Hinshelwood **[19]**. Ce modèle est utilisé pour le suivi de la vitesse de dégradation d'un polluant à différentes concentrations après vérification de quelques hypothèses :

- A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est constant
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Dans le cas où ces hypothèses sont respectées, la vitesse de dégradation V est proportionnelle au taux de recouvrement θ de la surface du catalyseur par le polluant [20] :

$$V = K\theta = \frac{k \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$$
 1-12

Où :

V : La vitesse de réaction (µmol/L/min)

- θ : Le taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le polluant.
- k : La constante cinétique de dégradation (µmol/L/min).
- K : La constante d'adsorption du substrat (L/mmol).
- Ce: La concentration à l'équilibre du polluant (mmol/L).
- En milieu dilué : $(C < 10^{-3}M), K. C_e <<< 1$

La vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration de polluant, la réaction est du premier ordre

Quand K. $C_e >>> 1$, la vitesse de réaction atteint son maximum, et la réaction est d'ordre 0

1.3.3.3 L'intensité de la lumière

L'absorption de la lumière par un photocatalyseur semi-conducteur entraine la création des paires électron/trou qui à leur tour génèrent des radicaux libres capables de dégrader les polluants organiques. Ainsi, la vitesse de la réaction de photodégradation est influencée par l'intensité de lumière. L'augmentation de l'intensité du rayonnement incident peut améliorer la probabilité d'excitation des électrons créant ainsi plus de paires e^-/h^+ [21]. De nombreuses études ont montré que la vitesse de la réaction varie linéairement avec l'intensité de la lumière pour des valeurs inférieures à 25 mW/cm². Au-delà de cette valeur elle évolue en racine carrée de l'intensité lumineuse. Cependant, à des intensités lumineuses élevées, la vitesse de dégradation est indépendante de l'intensité lumineuse [22].

1.3.3.4 La température

Généralement, le système photocatalytique fonctionne à température ambiante. Cependant, en raison de la libération d'énergie pendant la réaction de dégradation et de la recombinaison des paires électrons/trous, la température de la réaction augmente. Ainsi, la vitesse de dégradation augmente régulièrement en fonction de la température jusqu'à 80 °C [22]. Au-delà de cette température une diminution de la vitesse de la photodégradation est observée à cause de l'augmentation du phénomène de recombinaison des paires e⁻/h⁺ et l'adsorption défavorisée des polluants organiques [23]. Un milieu réactionnel à température très basse ralentit l'activité photocatalytique en raison de l'augmentation de l'énergie d'activation apparente [24]. Par conséquent, la température optimale de fonctionnement lors d'une réaction photocatalytique étant comprise entre 20 °C et 80 °C.

1.3.3.5 Le pH du milieu réactionnel

Le pH du milieu réactionnel affecte significativement la vitesse de photodégradation des polluants. Le pH de la solution influence la charge de surface, le degré d'ionisation, l'agglomération, le potentiel d'oxydation de la bande de valence du photocatalyseur et l'adsorption du polluant [25-27]. Chaque photocatalyseur a un pH pour lequel les charges positives égalent aux charges négatives (charge totale nulle) de la surface appelé point de zéro charge (PZC) ou le point isoélectrique (PIE). Quand le pH de la solution est supérieur à la valeur

du pH_{PZC} une charge négative est générée à la surface du photocatalyseur favorisant l'adsorption des polluants cationiques. Inversement, à des valeurs de pH inferieur à pH_{PZC} la surface du photocatalyseur est protonée et une charge positive est générée. Dans ce cas, l'adsorption des polluants anioniques est favorisée [28]. L'augmentation de pH entraine une concentration d'ions hydroxyles élevée qui réagissent avec les trous pour former des radicaux hydroxyles améliorant ainsi la photodégradation. Cependant, l'efficacité de la photodégradation diminue généralement à un pH trop élevé (pH > 11), car la production d'ions hydroxyle en excès entre en compétition avec les polluants pour s'adsorber sur la surface du catalyseur et/ou neutralise les sites acides [29, 30].

1.3.3.6 Les agents oxydants

La réaction photocatalytique peut être améliorée en diminuant la recombinaison des paires électron/trou photogénérées. L'ajout des oxydants en tant que accepteurs d'électrons irréversibles tels que H₂O₂, PMS (SO_5^-), K₂S₂O₄, Na₂S₂O₈, KBrO₃ et (NH₄)S₂O₈ dans le milieu réactionnel permet de piéger les électrons de la bande conduction réduisant ainsi la recombinaison des e⁻/h⁺ et de générer des radicaux oxydants capables d'améliorer l'activité photocatalytique [**31-33**].

1.3.3.6.1 Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est l'oxydant le plus étudié pour améliorer la dégradation photocatalytique des contaminants organiques dans les milieux aquatiques. L'ajout de H_2O_2 augmente la concentration des radicaux oxydants selon le mécanisme suivant [34] :

 H_2O_2 réagit avec les électrons photogénérés de la bande de conduction pour produire les radicaux hydroxyles et les anions hydroxyde. Il peut réagir également avec anion superoxyde pour former radicaux hydroxyles, les anions hydroxyde et la molécule d'oxygène. Le H_2O_2 se décompose par la photolyse pour produire les radicaux hydroxyles

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + OH^- \qquad 1-13$$

$$H_2O_2 + O_2^- \to OH^- + OH^- + O_2$$
 1-14

$$H_2O_2 + h\nu \to OH^2 + OH^2 \qquad 1-15$$

Par conséquent, l'augmentation de la concentration de H_2O_2 produit davantage de radicaux hydroxyles qui augmentent la vitesse des réactions photocatalytiques. Cependant, lorsque la quantité de H_2O_2 augmente au de-là de la concentration optimale, l'activité photocatalytique diminue car cet oxydant se comporte comme un piégeur des radicaux hydroxyles et des trous comme le montrent les équations suivantes [**35**] :

$$H_2O_2 + h^+ \to O_2 + 2H^+$$
 1-16

$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2^- + H_2O$$
 1-17

$$HO_2^- + OH \rightarrow H_2O + O_2$$
 1-18

Ainsi, une optimisation de la concentration de H_2O_2 est nécessaire afin d'avoir une meilleure efficacité photocatalytique.

1.3.3.6.2 Peroxymonosulfate (PMS)

La photocatalyse combinée avec des radicaux sulfates (SO_4^-) est une méthode efficace pour améliorer considérablement le rendement de la photodégradation. Les radicaux sulfates ont un potentiel d'oxydation élevé (2,6-3,1 V) par rapport aux radicaux hydroxyles OH^- (1,9-2,7 V) et une durée de vie (30-40 µs) plus longue que celle des radicaux hydroxyles (20 ns) **[36]**.

Le peroxymonosulfate (PMS, SO_5^-) est plus utilisé que le peroxodisulfate ($S_2O_8^-$) en raison de sa grande disponibilité industrielle, de sa stabilité et de son aspect environnemental. Les paires électron/trou photogénérées sont piégées par le PMS pour produire les radicaux sulfate, les radicaux peroxymonosulfate et les radicaux hydroxyles selon les équations suivantes [**37**, **38**] :

$$SC + h\nu \rightarrow e^- + h^+$$
 1-19

$$HSO_5^- + e^- \to OH^- + SO_4^- \text{ ou } OH^+ + SO_4^{2-}$$
 1-20

$$HSO_5^- + h^+ \to SO_5^- + H^+$$
 1-21

Les radicaux sulfate peuvent être produits par la réaction de SO_5^- avec lui-même d'après l'équation :

$$SO_5^- + SO_5^- \to 2SO_4^- + O_2$$
 1-22

L'addition du PMS augmente la production de radicaux sulfate ce qui se traduit par une augmentation de la vitesse des réactions photocatalytiques. Cependant, un excès de PMS produit un grand nombre des radicaux actifs et peut conduire à la recombinaison des radicaux (eq 18-20). En outre, le PMS peut réagir avec OH^{\cdot} et SO_4^{-} pour produire des oxydants moins réactifs tels que SO_5^{-} et HO_2^{-} (eqs. 1-27-1-29)

$$SO_4^- + SO_4^- \to S_2O_8^{2-}$$
 1-23

$$\boldsymbol{OH}^{\boldsymbol{\cdot}} + \boldsymbol{OH}^{\boldsymbol{\cdot}} \to \boldsymbol{H}_2 \boldsymbol{O}_2 \qquad \qquad 1-24$$

$$SO_4^- + OH^- \rightarrow HSO_4^- + \frac{1}{2}O_2$$
 1-25

$$HSO_5^- + OH^- \rightarrow SO_5^- + OH^-$$
 1-26

$$HSO_5^- + SO_4^- \to SO_5^- + SO_4^{2-} + H^+$$
 1-27

$$HSO_{5}^{-} + OH^{-} \rightarrow HO_{2}^{-} + SO_{4}^{2-} + H^{+}$$
 1-28

$$HSO_{5}^{-} + SO_{4}^{-} + H_{2}O \rightarrow HO_{2}^{-} + 2SO_{4}^{2-} + 2H^{+}$$
 1-29

1.3.4 Semi-conducteurs en tant que photocatalyseurs

Plusieurs matériaux semi-conducteurs ont été testés en photocatalyse hétérogène, nous pouvons citer parmi eux : les oxydes métalliques tels que TiO₂, ZnO, BiVO₄, WO₃ et Fe₂O₃, les sulfures métalliques comme CdS, ZnS et WS₂, les séléniures métalliques tels que CdSe.

Un photocatalyseur idéal doit être fortement photo-actif, stable, non toxique, et peu coûteux. La position des bandes d'énergie du semi-conducteur est un critère très important dans le choix du photocatalyseur **[39]**. En effet, la génération des radicaux hydroxyles durant le processus photocatalytique implique que le potentiel redox des trous dans la bande de valence du semi-conducteur doit être plus positif que celui du couple H₂O/OH[•]. Cependant, le potentiel redox

des électrons dans la bande de conduction doit être plus négatif que celui du couple $O_2/O_2^{\bullet-}$ pour produire les radicaux superoxydes.

La figure 1-4 représente les positions des bandes d'énergie de quelques semi-conducteurs par rapport au potentiel redox de certains couples tels que H₂O/H₂, $O_2/O_2^{\bullet-}$, H₂/H⁺, O₂/OH⁻, O₂/H₂O₂, O₂/H₂O et H₂O/OH[•] **[40]**. L'oxyde de titane TiO₂ et l'oxyde de zinc ZnO ont des positions des bandes de valence et de conductions plus favorable que les autres semi-conducteurs, ce qui permet la génération des radicaux oxydants comme les hydroxyles et superoxydes impliqués dans le processus de dégradation des polluants organique. Ils peuvent être utilisés pour la réduction des molécules et la production d'hydrogène **[41]**. L'inconvénient principal ces deux photocatalyseurs est qu'ils ne sont pas actifs que dans le domaine ultraviolet en raison de leurs grandes énergies des bandes interdites. En effet, le domaine ultraviolet représente environ 4 % du spectre solaire ce qui rend le procédé de la photocatalyse onéreux. Les semi-conducteurs ayant des bandes interdites étroites tels que WO₃, BiVO₄, Fe₂O₃ et Ag₃PO₄ sont active sous lumière visible mais présentent certaines limites à savoir la recombinaison rapide des charges photogénérées, la surface spécifique faible et la photocorrosion **[42-45]**.

Ainsi, les photocatalyseurs à matériau unique ne peuvent pas satisfaire à tous les critères d'un photocatalyseur idéal.


Fig. 1-4. Energies des bandes interdites de quelques semi-conducteurs et leurs positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes.

1.3.5 Méthodes d'amélioration de l'activité photocatalytique

Le principal défi dans la tendance actuelle pour concevoir des photocatalyseurs efficaces est l'amélioration de l'exploitation de l'énergie solaire tout en facilitant la séparation des charges et leur transport et en prenant en compte de leur faible toxicité ainsi que de leurs propriétés physiques et chimiques. Diverses méthodes ont été adoptées afin d'améliorer l'activité photocatalytique tels que le dopage, la formations des hétérostructures, la sensibilisation aux colorants et le couplage avec des matériaux non semi-conducteurs.

1.3.5.1 Dopage des semi-conducteurs

Le dopage d'un semi-conducteur est associé à l'introduction des impuretés dans le réseau cristallin dans le but de modifier la bande interdite et d'améliorer la photoactivité. Lorsque des résultats similaires sont obtenus mais sans introduction d'impuretés externes, le processus est souvent appelé auto-dopage. Il existe deux types du dopage selon la nature des matériaux introduits, le dopage métallique et non métallique.

1.3.5.1.1 Dopage métallique

Le dopage métallique des semi-conducteurs conduit à la diminution de l'énergie de la bande interdite, ce qui entraîne une augmentation de l'activité de la lumière visible, une amélioration de l'absorption de surface, une amélioration de la conductivité électrique et une meilleure séparation des porteurs de charges photogénérées en raison de la barrière de Schottky formée à l'interface entre le métal et le semi-conducteur.

La figure 1-3 illustre le mécanisme de séparation des charges proposé, dans lequel les électrons du métal peuvent migrer vers le CB du semi-conducteur de type n après l'absorption de la lumière dont l'énergie dépasse le potentiel de bande. Après la transition des électrons, la particule métallique est oxydée de M⁰ à M⁺ (Fig. 1-4 B), ce qui conduit à une éventuelle réponse indirecte du semi-conducteur de type n à la lumière visible provenant de la résonance plasmonique de surface (SPR) du métal. Après la photo excitation des électrons du semi-conducteur (Fig. 1-4 B), ces derniers sont capables de se transférer aux particules métalliques via la barrière Schottky et d'initier des processus de réduction, tandis que les trous peuvent migrer vers des semi-conducteurs de type n [**46**].



Fig. 1-5. Illustrations des transitions électroniques entre un métal et un semi-conducteur : (A) la séparation de charge induite par les plasmons et (B) la séparation de charge via la barrière de Schottky à partir de l'excitation des électrons.

Différents métaux (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Fe, Ru, Au, Ag et Pt) ont été utilisés pour modifier les catalyseurs à base d'oxyde métallique afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique. Le type de métal dopant et sa concentration influencent les propriétés de surface de l'oxyde métallique, y compris son point de charge nulle. L'efficacité photocatalytique des catalyseurs modifiés dépend de la technique de dépôt et de l'interaction entre le métal et la surface du semiconducteur. Les métaux les plus utilisés pour le dopage du TiO₂ sont l'or (Au) et l'argent (Ag) en raison de leur capacité à absorber la lumière visible à travers l'effet plasmonique. Cependant, des inconvénients ont également été rapportés tels que la formation des nanoparticules chargées négativement, ce qui pourrait augmenter le taux de recombinaison des charge photogénérées et la concentration élevée de nanoparticules qui pourrait provoquer une accumulation en surface du TiO₂, diminuant l'absorption de la lumière ainsi que l'efficacité photocatalytique. Les photocatalyseurs à base d'oxyde métalliques ZnO et TiO_2 présentent une faible efficacité de production photocatalytique d'hydrogène en raison de la recombinaison rapide des paires électron- trou et du surpotentiel élevé pour la production d'hydrogène. La présence d'un cocatalyseur métallique est nécessaire pour une activité raisonnable de production d'hydrogène dans la plupart des réactions photocatalytiques à base de semi-conducteurs. Le rôle du métal est d'abaisser le surpotentiel de dégagement d'hydrogène et d'améliorer les réactions de surface pour le dégagement d'hydrogène.

Les métaux nobles, tels que Pt, Pd, Rh et Au se sont avérés être des co-catalyseurs efficaces pour faciliter les réactions de dégagement d'hydrogène. Un taux de production d'hydrogène élevé estimé de 20 à 40 m.mol. g⁻¹.h⁻¹ dans les systèmes alcool-eau a été rapporté.

Récemment, des efforts ont été faits pour remplacer les métaux nobles par des métaux de transition moins coûteux et plus abondants, tels que Ni, Cu, Co, et des oxydes métalliques, qui ont montré dans certains cas une activité supérieure à celle de certains systèmes à base de titane et de métaux nobles.

1.3.5.1.2 Dopage non métallique

Le dopage non métallique est un autre type dopage qui a été fréquemment utilisé pour réduire l'énergie de la bande interdite du photocatalyseur et améliorer ses performances dans le domaine visible. Il a été signalé que cette technique est plus efficace que le dopage métallique en raison de la réduction de la formation de sites de recombinaison. L'azote (N) et le carbone (C) sont les plus utilisés pour le dopage des nanomatériaux d'oxydes métalliques. Le TiO₂ dopé à l'azote a trouvé des applications dans la photodégradation de divers polluants organiques et dans la production photocatalytique d'hydrogène. Le dopage à l'azote substitutif et interstitiel a été rapporté comme étant efficace pour réduire la largeur de la bande interdite du TiO₂. En comparant la contribution des atomes de N et de C, Sakthivel et Kisch ont constaté que le TiO₂ dopé au C présente une activité cinq fois plus élevée dans la dégradation du 4-chlorophénol par rapport à celui dopé à N **[47]**. En outre, certains auteurs suggèrent que les espèces résiduelles contenant du C pourraient contribuer à la réduction de la largeur de la bande interdite. Le dopage au carbone joue un rôle important dans la stabilisation de la phase anatase, l'amélioration de l'adsorption des polluants organiques et l'augmentation de la conductivité du TiO₂.

Cependant, des problèmes liés au dopage métallique ont été rapportés tels que la formation de lacunes d'oxygène pouvant agir comme sites de recombinaison et problèmes liés aux méthodes

de préparation, notamment traitement à haute température, temps de préparation long, libération de produits gazeux toxiques et de précurseurs toxiques et coûteux.

1.3.5.2 Couplage avec un autre semi-conducteur (hétérostructures)

Cette méthode consiste à coupler deux semi-conducteurs ayant des structures de bandes électroniques différentes. L'interface entre ces deux matériaux est appelée hétérojonction. Selon la position de la bande interdite des semi-conducteurs, les hétérostructures peuvent être classées en trois types : type I, type II et type III **[48]**.

Dans une hétérojonction de type I, la bande de valence (BV) du semi-conducteur B est inférieur à celle du semi-conducteur A, et la bande de conduction (BC) du semi-conducteur B est supérieur à la CB du semi-conducteur A. Comme les électrons et les trous gagnent de l'énergie en se déplaçant respectivement vers le bas et vers le haut, les électrons photoexcités peuvent être transférés de BC (B) à BC (A), tandis que les trous peuvent être transférés de BV (B) à BV (A) lorsque le contact entre les deux matériaux est suffisant. Ainsi, tous les porteurs de charge sont accumulés sur le semi-conducteur A, ce qui ne permet aucune amélioration de la séparation des porteurs de charge, et donc aucune amélioration de l'activité photocatalytique. Néanmoins, ce type d'hétérojonction est assez répandu tels que le système GaAs-AlGaAs.

Une hétérojonction de type II permet d'obtenir les positions des bandes optimales pour une séparation efficace des porteurs de charge, ce qui conduit à une meilleure activité photocatalytique. Les électrons photoexcités sont transférés de BC (B) à BC (A). La question de savoir si le transfert des électrons se produit directement par transfert d'électrons entre les semi-conducteurs en raison de l'énergie favorable des positions relatives des BC, ou en raison de la courbure des bandes à l'interface induisant un champ électrique interne, est encore en débat. Les trous sont transférés simultanément de BV (A) à BV (B). Ainsi, les électrons et les trous photogénérés sont spatialement séparés les uns des autres, ce qui réduit considérablement la probabilité de recombinaison et augmente la durée de vie des électrons, ce qui peut être prouvé par des techniques spectroscopiques transitoires.

En outre, un semi-conducteur excité par les UV (tels que TiO₂, ZnO, ZnWO₄) couplé à un semiconducteur excité par la lumière visible (un semi-conducteur à bande interdite étroite tels que CdS, CdSe, CdSSe, g-C₃N₄) peut améliorer efficacement son efficacité d'utilisation de l'énergie solaire car l'absorption synergique de deux semi-conducteurs avec des bandes interdites différentes étend la gamme de réponse à la lumière à l'ensemble du spectre solaire. Il y a deux conditions préalables à la préparation d'une hétérostructure de type II fonctionnant à la lumière visible : le matériau de l'enveloppe extérieure doit avoir une forte absorption de la lumière visible (photosensibilisateur) et position des bandes à l'interface entre le matériau de l'enveloppe extérieure et le noyau intérieur doit satisfaire aux conditions des hétérostructures de type II. Plusieurs hétérojonctions de type II fonctionnant dans le domaine visible ont été rapportées tels que CdS/TiO₂, CdS/ZnO, ZnSe/ZnO, ZnS/ZnO, ZnO/TiO₂/CuO, et SnO₂/CdS.

Enfin, dans les hétérojonctions de type III, le transfert des porteurs de charge est le même que dans les hétérostructures type II, mais les positions des bandes sont encore plus décalées.







La photosensibilisation des semi-conducteurs à large bande interdite par des sensibilisateurs appropriés est une méthode simple et intéressante pour récolter efficacement la lumière visible. La photosensibilisation par des colorants est l'une des méthodes les plus prometteuses pour élargir la réponse photonique dans la région visible.

Lorsque le semi-conducteur sensibilisé par un colorant est excité par lumière visible, les électrons du colorant sont rapidement injectés dans la BC du semi-conducteur grâce au potentiel plus négatif de la LUMO (orbite moléculaire inoccupé le plus bas). Les électrons injectés peuvent être ensuite utilisés dans des réactions de surface. Une meilleure performance photocatalytique implique un transfert rapide des électrons vers le semi-conducteur et une faible recombinaison. Comme l'injection d'électrons en quelques femtosecondes et le début de la recombinaison des paires de trous d'électrons en quelques nanosecondes ou millisecondes, les réactions réversibles sont lentes. Ainsi cette méthode est fiable pour la modification des surfaces et la formation de photocatalyseurs sensibles à la lumière visible.

La modification de la surface du TiO₂ avec des colorants organiques a été largement étudiée y compris l'érythrosine B **[49]**, l'éosine **[50]** et d'autres molécules organiques **[51]**. Les nanoparticules de TiO₂ modifiées par un pigment de dopamine ancré sur un support polymère ont montré une meilleure activité photocatalytique pour la dégradation des colorants, ainsi que pour la production d'hydrogène en utilisant une illumination solaire ou de lumière visible **[52]**. Les travaux de recherches de Nedeljkovic et al. **[53]** ont montré que la modification de la surface d'un isolant typique, Al₂O₃, avec une bande interdite supérieure à 6 eV, en utilisant des molécules organiques incolores, peut entraîner la formation d'un complexe de transfert de charge avec absorption de la lumière visible. Il a été observé que le composite hybride acide 5-aminosalicylique/Al₂O₃ synthétisé présente une activité photocatalytique dans la réaction de dégradation du bleu de méthylène sous irradiation de lumière solaire simulée et de lumière visible. Grätzel et al **[54]**. ont fabriqué des cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC) avec une efficacité de conversion de la lumière en électricité de 10 %. Le rendement élevé des DSSC était partiellement dû à l'utilisation d'électrolytes à base d'iodure. Wang et al. **[55]** ont obtenu la plus grande efficacité de DSSC avec un électrolyte sans iodure.



Fig. 1-7. Illustration de la sensibilisation de surface par des pigments organiques.

1.3.5.4 Couplage avec des matériaux ayant une structure pi-conjuguée

Ces dernières années, la combinaison des photocatalyseurs avec des matériaux ayant une structure π -conjuguée devient une approche intéressante pour améliorer l'activité photocatalytique dans le domaine lumière visible.

Les photocatalyseurs y compris ceux ayant des énergies de gap élevées tels que ZnO et le TiO₂ ont présenté des rendements photocatalytiques importants dans le visible après une combinaison appropriée avec du graphène, du fullerène (C₆₀), du carbone graphitique (g-C₃N₄), de la polyaniline (PANI) et du polypyrrole (PPy). Ces matériaux sont prometteurs pour modifier les propriétés des semi-conducteurs inorganiques dans le domaine visible en raison de la présence de leurs systèmes électroniques π -conjugués, de la grande mobilité des porteurs de charge, des coefficients d'absorption élevés dans le visible et la bonne stabilité environnementale. En outre, de nombreux matériaux à structure conjuguée ont également été identifiés comme des transporteurs d'électrons photogénérés efficaces lors de l'excitation par la lumière visible. En photocatalyse, le graphène (ainsi que l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit (rGO) joue le rôle d'un support idéal pour élaborer des composites photocatalytiques.

Le nitrure de carbone de type graphite (g-C₃N₄), l'un des matériaux à structure pi-conjuguée, a récemment été étudié pour son activité photocatalytique dans le traitement des eaux usées sous irradiation de lumière visible. Ce matériau est un polymère souple qui peut facilement se déposer sur la surface d'un photocatalyseur, facilitant la création de structures cœur-écorce. Sun et al. [56] ont synthétisé des photocatalyseurs composites g-C₃N₄-ZnO avec différents dosages de ZnO par la méthode de calcination où le bord d'absorption s'est déplacé vers la région d'énergie inférieure et les longueurs d'onde plus longues par rapport à celui du ZnO pur et du g-C₃N₄. L'activité photocatalytique remarquable du composite g-C₃N₄-ZnO pour la photodégradation du méthyl orange et du p-nitrophénol sous irradiation de lumière visible pourrait être attribuée principalement à l'amélioration de la séparation des paires électron-trou à l'interface de ZnO et g-C₃N₄.

La modification avec des polymères conjugués est l'une des méthodes les plus prometteuses pour rendre le TiO₂ actif sous lumière visible. Dans le système combiné d'un polymère conjugué et d'un semi-conducteur, il est thermodynamiquement possible de transférer les électrons du polymère conjugué vers le la bande de conduction de TiO₂ sous l'irradiation de la lumière visible du fait que le LUMO du polymère conjugué est énergétiquement plus élevé que le bord de la bande de conduction de TiO₂. Par conséquent, le transfert et la séparation de charge interfaciale entre le polymère conjugué et le semi-conducteur garantit la réponse photonique à la lumière visible. Li et al. [57] ont préparé un matériau TiO₂ modifié par PANI en utilisant la méthode de polymérisation oxydative in situ, où l'activité photocatalytique améliorée à la lumière visible pour la dégradation du phénol est due à l'effet synergique entre PANI et TiO₂. Deng et al. **[58]** et Luo et al. **[59]** ont obtenu des résultats similaires en ce qui concerne l'amélioration des performances photocatalytiques du TiO_2 en étudiant le système PPy-PANI-TiO₂ et le système TiO_2 modifié au polyisoprène, respectivement.

1.4 Nanofils de silicium

1.4.1 Silicium

Le silicium est l'élément chimique le plus abondant de notre planète après l'oxygène avec un taux de 25,7% de sa masse. Il fait partie de la quatrième colonne du classement périodique des éléments chimiques. Il se caractérise par sa forte affinité chimique avec l'oxygène à haute température et il cristallise dans une structure zinc-blende (Fig. 1-7).

La structure de maille élémentaire est similaire à celle du diamant avec une distance interatomique légèrement élevée (2.352 Å). Cette structure engendre un potentiel périodique dans le cristal créant une différence d'énergie représentée par deux bandes : bande de valence et bande de conduction. Cette différence de bande d'énergie est appelée la bande interdite (gap) déterminant l'échange des porteurs entre les bandes en fonction des différentes excitations extérieures (température, polarisation, dopage, etc...). Le passage d'une bande à une autre se fait par processus d'absorption ou dégagement d'énergie par les électrons associant le plus souvent des photons ou des phonons.

Le diagramme des bandes d'énergie illustré sur Fig. 1-6 montre que les le passage d'une bande à autre ne se fait pas directement. Ainsi, le silicium est un semi-conducteur avec un gap indirect estimé à 1.12 eV [60].



Fig. 1-8. Maille élémentaire du silicium monocristallin (à gauche) et diagramme des bandes d'énergie dans le silicium massif (à droite).

1.4.2 Propriétés des nanofils de silicium

Un nanofil est une structure cylindrique pleine dont le diamètre est généralement submicronique. La longueur n'est pas limitée mais est généralement de l'ordre de quelques microns. Les nanofils faisant partie des nanostructures présentent des propriétés physiques différentes de celle du matériau massif. Il s'agit des propriétés quantiques et l'effet de surface/ volume (rapport surface/ volume élevé).

A l'échelle du nanométrique, des phénomènes quantiques apparaissent provoquant des modifications dans la structure des bandes d'énergie. Le comportement des porteurs de charge change car la taille des cristaux est de l'ordre de grandeur de la fonction d'onde des porteurs, ce qui a pour effet de discrétiser l'énergie des états électroniques conduisant à une quantification des énergies dans le système.

Ce confinement a une conséquence sur la conservation du vecteur d'onde due au principe d'incertitude de Heisenberg qui s'écrit :

$$\Delta x. \, \Delta p \ge \frac{h}{4\pi}$$
 1-30

La diminution de la taille spatiale des cristaux (Δx) augmente l'incertitude de la quantité du mouvement (Δp) et donc les transitions de bande à bande peuvent exister sans la participation de phonon (Fig. 1-8)



Fig. 1-9. Diagramme des bandes d'énergie dans le silicium massif (à gauche) dans un nanocristal de silicium.

1.4.3 Elaboration des nanofils de silicium :

Il existe deux approches de base pour élaborer des nanofils de silicium : l'approche descendante (top-down) et l'approche ascendante (bottom-up) (fig. 1-9). *L'approche top-down* consiste à graver directement dans un massif de silicium le nanofil désiré tandis que l'approche bottom-up correspond à l'assemblage unidimensionnel des atomes pour former le nanofil [61].

Parmi les méthodes existantes de la proche descendante, nous pouvons citer la lithographie par faisceau d'électrons, la lithographie optique, la gravure électrochimique, la lithographie par nano-impression et la gravure chimique assistée par un métal.

Dans ce travail nous avons choisi la gravure chimique assistée par un métal, qui est une méthode simple et peu coûteuse pour la nanostructuration du silicium. Elle offre la possibilité de contrôler divers paramètres tels que la longueur, l'orientation, le type de dopage et le niveau de dopage. Presque toutes les procédures peuvent être accomplies au niveau d'un laboratoire de chimie classique sans avoir besoin de matériel coûteux.



Fig. 1-10. Les deux approches d'élaboration de nanostructures.

1.4.3.1 Gravure chimique assistée par un métal :

La technique de gravure chimique assistée par un métal nécessite le dépôt en surface du substrat de particules métalliques ou le dépôt d'un film métallique. La métallisation peut être effectuée par différents procédés tels que : la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, le dépôt chimique ou le dépôt électrochimique. Ensuite, le substrat de silicium recouvert de particules métalliques (ou de film métallique mince) est plongé dans une solution de fluorure (généralement du HF) contenant un agent oxydant comme : H₂O₂, K₂Cr₂O₇, ou KMnO₄. Après gravure, les particules métalliques sont enlevées par immersion directe des échantillons dans une solution de HNO₃ concentré **[61]**. Dans cette technique nous distinguons deux types de gravure :

- Gravure chimique assistée par un métal en une seule étape, où l'attaque chimique et le dépôt se font en même temps dans la même solution ;
- Gravure chimique assistée par un métal en deux étapes, dans ce cas une première étape permettant le dépôt métallique suivi d'une deuxième étape qui est la gravure chimique.

1.4.4 Nanofils de silicium en tant que photocatalyseur

Le silicium ayant une bande d'énergie interdite étroite peut être actif dans le domaine visible. Néanmoins, sa bande de valence n'est suffisamment positive (Fig. 1-3) pour oxyder les polluants organiques ce qui limite son application à la dépollution de l'environnement. La nanostructuration du silicium peut faire de lui un bon catalyseur en raison de ses propriétés intéressantes. Il est connu que l'efficacité photocatalytique dépend du taux de recombinaison des paires électrons-trous photogénérées et de l'adsorption. Les nanofils de silicium permettent de réduire le taux de recombinaison des paires photogénérées grâce à leur forme de surface et leur structure électronique. En plus, leur grande surface spécifique assure une adsorption forte des réactives et par conséquent une meilleure efficacité photocatalytique.

Shao et al. **[62]** ont attribué l'efficacité des nanofils de silicium hydrogénés au déficit électronique des atomes d'hydrogène dans les terminaisons (Si-Hx) en surface. Les atomes d'hydrogène peuvent servir de pièges d'électrons et permettent d'accélérer la séparation de la paire électron-trou, ce qui augmente l'activité photocatalytique des nanofils de silicium hydrogéné. Ces auteurs ont trouvé également que la décoration des nanofils par des nanoparticules d'or, de platine, de palladium, d'argent et de rhodium améliore l'activité photocatalytique. L'efficacité photocatalytique dépend du travail de sortie des nanoparticules. Les nanoparticules dans ce cas-là jouent le rôle d'un piégeur d'électrons qui améliore la séparation des charges photogénérés.

Les nanofils de silicium ont également été modifiés par des oxydes métalliques tel que l'oxyde de cuivre (Cu₂O) pour former des hétérostructures qui améliorent la séparation des charges photogénérées **[63]**. LiYao al. **[64]** ont élaboré des hétérostructures Co₃O₄/SiNFs de type Z-scheme pour la photodégradation de la CIP sous lumière visible assistée par le peroxymonosulfate. Le système photocatalytique a montré des hautes performances avec un taux de dégradation de 93.51% pendant 60 min sous lumière visible et en présence de PMS.

Gaidi et al. **[65]** ont modifiés les nanofils de silicium par l'oxyde de graphène pour améliorer le processus de la photodégradation du bleu de méthylène sous lumière UV et en présence du peroxyde d'hydrogène. L'amélioration de la photodégradation a été attribuée à la séparation des charges photogénérées par l'oxyde de graphène.

1.5 Graphène

Le graphène est un arrangement bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique disposés suivant un réseau en nid d'abeilles. Ce matériau bidimensionnel le plus fin dans la nature a été obtenu pour la première fois en 2004 par Novoselov et Geim en utilisant la technique d'exfoliation mécanique où le graphène est retiré du graphite par micro-clivage en appliquant un ruban adhésif sur ce dernier **[66]**. Avant son identification, le graphène était connu comme un matériau de base des formes de nanocarbone (figure 1-10).

Le graphène possède des propriétés exceptionnelles tels que la mobilité rapide des électrons à température ambiante (200000 cm² V⁻¹ s⁻¹), la conductivité électrique enlevée (~ 2.02×10^2 S cm⁻¹) et la conductivité thermique élevée (5000 W m⁻¹ K⁻¹), la surface spécifique assez large (2620 m² g⁻¹), la bonne transmittance optique (~97,7%) et la grande résistance mécanique (module d'Young d'environ 1100 GPa) **[67]**. Ces propriétés font de lui un candidat pour plusieurs applications dans différents domaines y compris la médecine, l'électronique, l'optique, l'énergie et l'environnement.



Fig. 1-11. Quelques formes allotropiques du carbone.

1.5.1 Structure cristalline de graphène

La structure cristallographique du graphène est composée d'une cellule unitaire hexagonale avec deux atomes de carbone. La distance entre atomes de carbone est 1.42 Å et la norme des vecteurs de base ($\overrightarrow{a_G}$ et $\overrightarrow{b_G}$) du réseau sont exprimées par $a_G = b_G = 2.46$ Å

Les positions des atomes de carbone dans la cellule unitaire sont : $\vec{r_1} = (0,0)$ et

 $\vec{r_2} = (1/3) \vec{a_G} + (2/3) \vec{b_G}$. En tenant compte des atomes de carbone dans cette cellule, la densité planaire n_G des atomes de carbone dans une monocouche de graphène est :

$$n_G^C = \frac{2 \text{ atomes}}{\left[\frac{a_G^2 \sqrt{3}}{2}\right]} = 0.382 \text{ atomes/Å}$$
¹⁻³¹

Chaque atome de carbone dans le graphène est lié de façon covalente à trois autres atomes à travers des liaisons σ (chevauchement frontal) d'orbitales hybrides sp² (Fig. 1-11 (b)), ces liaisons sont très fortes. Les orbitales p_z (chevauchement latéral) perpendiculaires au plan du graphène, forment des liaisons π qui sont responsables de la conduction électronique parallèlement au plan du graphène **[68]**.



Fig. 1-12. Structure cristalline du graphène (a) et diagramme schématique des liaisons σ dans le plan de graphène et des orbitales π perpendiculaire à ce plan.

1.5.2 Méthode de synthèse du graphène

Il existe différentes méthodes de préparation de graphène, certaines méthodes permettent de produire des films de graphène de très bonne qualité mais en faible quantité. C'est le cas des méthodes dites « bottom-up », telles que la CVD (dépôt chimique en phase vapeur), la décomposition thermique de carbure de silicium ou la synthèse chimique à partir d'assemblages moléculaires. Ces procédés utilisent des précurseurs carbonés pour faire croître des couches de graphène, généralement à très haute température. La préparation de feuillets de graphène est aussi possible directement à partir du graphite par exfoliation micromécanique, électrochimique, thermique ou chimique. Dans le dernier cas, différentes méthodes existent pour faciliter l'exfoliation en solution dont la modification chimique et l'utilisation de composés d'intercalation, de surfactants ou de solvants adéquats [69, 70].

La voie chimique est une alternative qui s'est fortement développée pour produire du graphène à l'échelle industrielle et à bas coût. Elle repose sur l'oxydation du graphite en oxyde de graphite par traitement acide et en présence d'oxydant fort, puis la dispersion de cet oxyde en solution par ultrason ou agitation magnétique. Les principales méthodes d'oxydation du graphite ont été développées par Hummers et Offeman [69] Brodie [70], et Staudenmaier [71], impliquant différents niveaux d'oxydation. Brodie et Staudenmaier [72, 73], utilisent un mélange d'acide nitrique et de chlorure de potassium, tandis que Hummers et offeman proposent une combinaison d'acide sulfurique, de nitrate de sodium et de permanganate de potassium. Ces méthodes permettent d'obtenir de l'oxyde de graphène (GO) qui peut être réduit pour avoir l'oxyde de graphène réduit (rGO). La réduction de GO peut se faire par les traitements thermiques, chimiques (hydrazine, acide ascorbique) et photochimiques (UV).

1.5.3 Graphène en photocatalyse

La majorité des photocatalyseurs présentent une faible efficacité sous lumière visible, une recombinaison rapide des charge photogénérées et une photocorrosion ce qui limitent leur applications pratiques. L'une des stratégies pour pallier ces problèmes consiste à associer les photocatalyseurs avec le graphène en raison de ses propriétés exceptionnelles tels que la mobilité rapide des électrons et la grande surface spécifique.

Le graphène et ses dérivés y compris l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO) peuvent être servi comme médiateur de transfert d'électrons. Le rôle le plus reconnu du graphène est celui d'accumulateur électronique qui accepte et transporte les électrons à travers

sa structure bidimensionnelle conductrice. Le niveau de Fermi calculé du graphène est de - 0,08 V par rapport à une électrode d'hydrogène standard qui est plus positif que la bande de conduction de la plupart des semi-conducteurs. Par conséquent, le niveau de Fermi du graphène est inférieur à la bande de conduction d'un semi-conducteur, les électrons de ce dernier peuvent être transférés au graphène réduisant la recombinaison des paires é/h⁺. A titre d'exemple, les électrons sont transférés du TiO₂ au rGO, car le BC du TiO₂ (-0.24 V) est plus négatif que celui du rGO [74]. En outre, due à la mobilité rapide des électrons à température ambiante (200000 cm² V⁻¹ s⁻¹) dans le graphène, les électrons du semi-conducteur peuvent être facilement transférés dans le réseau de graphène. De nombreux efforts ont été déployés pour combiner les semi-conducteurs avec le graphène afin de prolonger la durée de vie des porteurs de charge photogénérés. Par exemple, l'amélioration significative du photo-courant dans le système rGO-BiVO₄ est attribuée à la capture et au transport des électrons de BiVO₄ par le rGO [75]. L'étude réalisée par Liu et al. a également montré que le rGO accélère le transfert d'électrons de Ag₃PO₄ vers Ag et le rGO en diminuant la recombinaison des électrons et des trous [76]. Dans le système à Z-scheme CdS/rGO/BiOI élaboré par Ma et ses collaborateurs [77], le rGO a été utilisé comme médiateur d'électrons pour transmettre les trous de CdS et les électrons de BiOI, ce qui a conduit à la séparation et à l'accumulation des électrons de CdS et des trous de BiOI.

L'adsorption des réactifs sur le photocatalyseur est une condition préalable à la dégradation photocatalytique. Il est donc essentiel d'améliorer la capacité d'adsorption du photocatalyseur car les réactions ont principalement lieu à la surface du photocatalyseur. Un dosage approprié de graphène qui possède une large surface spécifique est bénéfique pour améliorer la capacité d'adsorption des réactifs dans les composites graphène/semiconducteur. Néanmoins, une concentration élevée de graphène peut faire écran à la surface du catalyseur et réduit la pénétration de la lumière à travers la solution réactionnelle tout en couvrant les sites actifs sur les surfaces semi-conductrices. En outre, l'excès de graphène peut augmenter le risque de collision entre les électrons et les trous, ce qui diminue la réactivité catalytique des composites. Ainsi, le dosage du graphène joue un rôle important dans la performance des composites et doit être optimisé à une valeur optimale [78].

L'introduction d'un dosage modéré de graphène dans un semi-conducteur peut étendre la gamme d'absorption de lumière du semi-conducteur. En choisissant des méthodes de synthèse appropriées, un contact interfacial suffisant peut être réalisé pour les composites graphène/semiconducteur, et dans certains cas, la liaison chimique entre les semi-conducteurs

et le graphène peut être formée. Cela permet par conséquent d'étendre le bord et l'intensité d'absorption de la lumière pour les composites graphène/semiconducteur. Lin et al. ont synthétisé des composites TiO₂-rGO avec différentes proportions de graphène, les bandes interdites de TiO₂, TiO₂-rGO (1.4%) et TiO₂-rGO (2.7%) sont 3.20, 3.05 et 2.85 eV. L'augmentation de l'intensité d'absorption de la lumière et la réduction de la bande interdite ont démontré que le rGO a amélioré l'efficacité de l'utilisation de la lumière visible **[79]**.

La bande interdite du GO peut être ajustée en modifiant son niveau d'oxydation. Elle est fortement corrélée au nombre de sites oxydés et au niveau d'oxydation. Le GO et rGO ayant des bandes interdites étroite peuvent être utilisés comme photosensibilisateurs macromoléculaires pour étendre la longueur d'onde d'absorption de la lumière du composite dans le domaine visible. Par exemple, Zhang et al. ont rapporté que le rGO a joué le rôle d'un photosensibilisateur macromoléculaire dans les composites rGO/ZnS pour la première fois [**80**].

Des nanocomposites SrTiO₃/rGO ont été élaborées pour la dégradation photocatalytique des colorants sous une lumière visible. Le SrTiO₃ ayant une large bande interdite (3.2 eV) n'est pas actif que dans le domaine UV. Cependant, les nanocomposites SrTiO₃/rGO (1%) ont montré une dégradation photocatalytique de 100% du colorant sous lumière visible **[81]**.

1.6 Dépôt électrophorétique

1.6.1 Principe du dépôt électrophorétique

Le terme "électrodéposition" regroupe le dépôt électrolytique (ELD) et le dépôt électrophorétique (EPD). Le principe des deux processus est basé sur la migration d'espèces chargées lors de l'application d'un champ électrique mais diffèrent par la nature de la suspension. Le premier est basé sur une suspension d'espèces ioniques, tandis que le second est basé sur une suspension de particules chargées [82].

Dans l'EPD, les particules chargées sont en suspension dans un milieu liquide (aqueux ou organique), et migrent vers l'électrode de signe opposé sur laquelle elles sont déposées. Une installation EPD conventionnelle est composée de deux électrodes connectées à une alimentation électrique, l'une agissant comme contre-électrode (CE) et l'autre comme électrode de travail (ET) (fig. 1-12)



Fig. 1-13. Montage de dépôt électrophorétique.

La première utilisation de l'électrophorèse remonte à 1740 par le scientifique indien Bose, dans l'expérience de siphon liquide. Plus tard, en 1807, Reuss a décrit le mouvement de particules d'argile dans une suspension aqueuse sous l'application d'un champ électrique. 133 ans plus tard, Hamaker a mené une étude fondamentale sur le processus de dépôt, aboutissant à l'équation de Hamaker **[83]**.

De nos jours, l'EPD s'applique dans plusieurs domaines en raison de la grande variété de dimensions en termes d'épaisseur du dépôt et de la réalisation des dépôts sur des formes complexes en utilisant des matériaux divers. La rapidité du dépôt, l'applicabilité à tout solide disponible sous forme de poudre fine ou de suspension colloïdale chargée et la simplicité de l'équipement requis font d'EPD un procédé rentable, simple et polyvalent.

1.6.2 Paramètres contrôlant le dépôt électrophorétique

Le processus de dépôt électrophorétique nécessite des particules chargées en suspension dans un milieu liquide adéquat et leur migration ultérieure lors de l'application d'un champ électrique. Ainsi, le succès de l'EPD est déterminé par deux types de paramètres ; ceux liés au processus EPD, et ceux physicochimiques liés à la suspension utilisée. Pour une EPD réussie, il n'existe pas de règle empirique ou de valeurs générales et fixes à prendre en compte, mais chaque système doit être étudié individuellement.

Le premier modèle utilisé pour décrire le processus EPD a été proposé par Hamaker, qui a relié la masse déposée (m) au champ électrique appliqué (E), à la mobilité électrophorétique (µe), à

la surface de l'électrode (S) et à la concentration massique des particules dans la suspension (Cs) [83].

$$m = C_s. \, \mu e. \, S. \, E. \, t \qquad 1-32$$

Où t est le temps de dépôt

Plus tard, Sarkar et Nicholson [84] ont reconsidéré l'équation de Hamaker et ont discuté de son applicabilité pour des temps de dépôt longs. Dans l'équation 1-32, la masse déposée est considérée directement proportionnelle au temps de dépôt en supposant que C_s , μ e, S et E sont des constantes. Ceci est vrai seulement pour μ e et S mais Cs et E varient au fur et à mesure du processus. La variation de la concentration en particules est due à la masse de poudre consommée lors du dépôt. Alors que la variation de E est due à l'augmentation de la résistance électrique du dépôt par rapport à la suspension provoquant une baisse du potentiel du champ électrique qui diminue le mouvement des particules chargées empêchant ainsi la poursuite du dépôt.

Ainsi, la variation de la masse pour un temps de dépôt court, où elle est égale à 0 lorsque le dépôt commence et varie ensuite avec le temps selon l'expression :

$$m(t) = m_0(1 - e^{-Kt})$$
 1-33

Où m_0 est la masse initiale de la poudre en suspension (g), le paramètre cinétique K est défini comme le volume de la suspension, tandis que V est considéré comme une constante.

$$K = \frac{V}{\mu eSE}$$
 1-34

Par conséquent, pour un temps de dépôt court, l'équation de Hamaker est directement utilisée sans tenir compte de la variation de C et E pendant l'EPD. L'équation de Hamaker peut alors être exprimée en fonction de l'épaisseur z au lieu de la masse :

$$m = \rho. S. z \qquad 1-35$$
$$z = \frac{(C_s. \ \mu e. E. \ t)}{\rho} \qquad 1-36$$

Où ρ est la densité du dépôt.

Selon l'équation 1-36 lorsque le champ électrique, Cs et μ e sont des constantes, l'épaisseur z est considérée comme directement proportionnelle au temps de dépôt t. Ainsi, ρ peut être déterminée en traçant la pente du graphe z en fonction de t

1.6.2.1 Paramètres de suspension

Les paramètres des caractéristiques de la suspension comprennent des paramètres liés au type de suspension, à la stabilité, au potentiel zêta, à la conductivité et à la charge solide des particules chargées.

1.6.2.1.1 Solvant

Deux types de solvants peuvent être utilisés comme milieu de suspension, organique ou aqueux. Les suspensions organiques donnent des revêtements de haute qualité en raison de leur faible conductivité, une bonne stabilité chimique et une large fenêtre électrochimique. Mais ils présentent des inconvénients tels que leur coût élevé, leur volatilité, leur inflammabilité, leur faible constante diélectrique (des champs électriques élevés sont nécessaires). Par ailleurs, les suspensions aqueuses ont un coût faible, une pollution moindre et un constant diélectrique élevé, ce qui ne nécessite pas un champ électrique élevé. L'inconvénient majeur des milieux aqueux est l'électrolyse de l'eau qui induit des revêtements de mauvaise qualité en raison de la libération de bulles de gaz H_2 et O_2 respectivement à la cathode et à l'anode.

1.6.2.1.2 Taille des particules

Pour un certain nombre de systèmes céramiques et argileux, un bon dépôt a été observé dans la gamme de 1-20 μ m, mais le principal problème pour les particules plus grandes est qu'elles ont tendance à se précipiter en raison de leur gravité. Cependant, les dix dernières années ont connu une augmentation significative des domaines d'applications dans lesquels l'EPD est utilisé avec des avantages techniques importants pour la manipulation des nanoparticules, des nanotubes de carbone et autres nanostructures. Les particules doivent avoir une charge de surface significative et rester bien dispersées et stables pour obtenir un dépôt homogène. D'autre part, la taille des particules a une influence importante sur le contrôle de la fissuration du dépôt pendant le séchage. En effet, la fissuration des films déposés à partir de nanoparticules des oxydes mixtes de baryum, de cuivre et d'yttrium (YBCO) ayant une taille de 0,06 μ m a été réduite par rapport à celle des particules de taille ayant une taille 3 μ m [85].

1.6.2.1.3 Conductivité de la suspension

Dans une suspension trop conductrice, le mouvement des particules est très faible puisque le courant sera principalement porté par les ions présents dans le milieu. Ce qu'ont signalé Ferrari et Moreno [86]. Si la suspension est trop résistive, les particules se chargent électroniquement et la stabilité est perdue. Ainsi, pour un EPD réussi, la stabilisation électrostatique ou électrostérique de la suspension doit être obtenue en maintenant une faible concentration ionique permettant aux particules en suspension d'être les principaux porteurs de courant.

1.6.2.1.4 Stabilité de la suspension

La stabilité de la suspension est caractérisée par le taux de sédimentation et la tendance à subir ou à éviter la floculation. Une suspension stable ne présente aucune tendance à la floculation, se sédimente lentement et permet de former des dépôts denses et fortement adhérents. Cependant, si la suspension est trop stable, le champ électrique appliqué ne peut pas vaincre les forces répulsives entre les particules et le dépôt n'aura pas lieu. Paradoxalement, la suspension doit être stable dans le volume mais instable au voisinage de l'électrode pour donner une performance EPD satisfaisante.

1.6.2.1.5 Potentiel zêta

Le potentiel zêta des particules est un paramètre essentiel de l'EPD. Il est directement lié à la mobilité électrophorétique par l'équation d'Henry **[87]**.

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} f(kr)$$
 1-37

Où $\boldsymbol{\varepsilon}$ est la constante diélectrique du milieu de dispersion, η la viscosité du solvant, ζ est le potentiel zêta de la suspension et f(kr) est le coefficient de Henry.

f(kr) dépend de la relation entre l'épaisseur de la double couche (1/k) et le rayon du noyau (r) de la particule. Pour un milieu non polaire f(kr) > 1 le cas de Hückel-Onsager. Tandis que pour un milieu polaire f(kr) < 1.5. Les coefficients de Helmholtz et Smoluchowski sont 1.5 et 1, respectivement (fig. 1-13) **[88, 89]**.



Fig. 1-14. Schéma illustrant les approximations de Hückel et Smoluchowski utilisées pour la conversion de la mobilité électrophorétique en potentiel zêta.

Pour les particules dans les milieux polaires, l'approximation de Smoluchowski est utilisée avec f(kr) = 1.5. Alors que pour les milieux non polaires, le calcul se réfère à l'approximation de Huckel avec f(kr) = 1.

La mobilité électrophorétique est inversement proportionnelle à la viscosité de la suspension. Au fur et à mesure que η augmente, μ diminue abaissant le mouvement des particules chargées dans la suspension et par conséquent la valeur ζ .

La constante diélectrique a un effet direct sur la cinétique du dépôt. Les suspensions à trop faible constante diélectrique ne permettent pas générer un dépôt en raison d'un pouvoir dissociatif insuffisant et, par conséquent, les particules ne migrent lors de l'application d'un champ électrique. En outre, une constante diélectrique élevée réduit la taille de la région de la double couche et par conséquent la mobilité électrophorétique en raison de la concentration ionique élevée dans le liquide.

En résumé, Si toutes les particules en suspension ont un grand potentiel zêta absolu (ζ), elles se repousseront les unes les autres en raison de l'interaction électrostatique et les particules auront moins tendance à s'agréger. Cependant, si les particules ont des valeurs de ζ faibles, aucune force n'empêchera les particules de s'assembler et de se floconner, en raison de l'interaction attractive de Van der Waals. Il n'existe pas de règle générale concernant la grandeur de ζ pour considérer qu'une suspension convient à l'EPD. La plupart des références indiquent

que les particules ayant un potentiel zêta plus positif que +30 mV ou plus négatif que -30 mV sont souvent stables **[90]**.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté des notions pour aider à la compréhension des chapitres qui suivent.

La photocatalyse hétérogène est une technique intéressante pour éliminer les polluants émergents en raison de son efficacité, sa simplicité et son faible coût en exploitant la lumière du jour. Plusieurs paramètres influencent l'efficacité de cette technique tels que l'intensité et la nature de la lumière et l'ajout des agents oxydants y compris le PMS et H₂O₂. L'activité photocatalytique des semi-conducteurs peuvent être améliorée par le couplage avec un autre semi-conducteur en formant des hétérostructures, le dopage et le couplage avec matériaux ayant une structure pi-conjuguée tels que le graphène. Les nanofils de silicium sont considérés comme photocatalyseurs prometteurs grâce à leur surface spécifique élevé, leur bande interdite étroite et leur facile modification par des matériaux améliorant la séparation des charges photogénérées. Le graphène, un matériau bidimensionnel ayant des propriétés uniques à savoir la conductivité électrique élevée et la grande surface spécifique est utilisé largement pour améliorer l'activité photocatalytique. Il joue le rôle d'accumulateur électronique qui accepte et transporte les électrons à travers sa structure bidimensionnelle conductrice, améliore la capacité d'adsorption des polluants et élargie la gamme d'absorption de lumière du semi-conducteur. Enfin, la méthode de dépôt par voie électrophorèse est une technique simple et efficace permettant d'obtenir des dépôts avec une bonne adhérence. Les solutions colloïdales utilisées pendant le dépôt sont influencées par le solvant, la taille des particules, la conductivité et la stabilité de la suspension.

1.8 Références :

- [1] R. A. Roca, "Determination Of Emerging Contaminants In Environmental Matrices". Thèse de doctorat, université de Madrid, 2016.
- [2] V. M. Mboula, "Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatylitique sous irradiation solaire". Thèse de doctorat, université de Nantes Angers Le Mans, 2012.
- [3] X. X. Zhang, R. Li, M. Jia, S. Wang, Y. Huang, and C. Chen, "Degradation of ciprofloxacin in aqueous bismuth oxybromide (BiOBr) suspensions under visible light irradiation: A direct hole oxidation pathway," *Chem Eng J*, vol. 274, pp. 290–297, Aug. 2015.
- [4] M. S. de Ilurdoz, J. J. Sadhwani, and J. V. Reboso, "Antibiotic removal processes from water & wastewater for the protection of the aquatic environment a review," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 45. Elsevier, p. 102474, Feb. 01, 2022.
- [5] B. C. Sulbarán Rangel, A. E. Madrigal Olveira, V. H. Romero Arellano, and C. A. Guzmán González, "Nanomateriales celulósicos para la adsorción de contaminantes emergentes," *Tecnura*, vol. 23, no. 62, pp. 13–20, Dec. 2019.
- [6] R. I. Meneau-hernández, "Adsorción de ciprofloxacina en materiales zeolíticos Ciprofloxacin," *Rev Cuba Quím*, vol. 33, no. 1, pp. 167–190, 2021.
- [7] M. S. de Ilurdoz, J. J. Sadhwani, and J. V. Reboso, "Antibiotic removal processes from water & wastewater for the protection of the aquatic environment a review," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 45. Elsevier, p. 102474, Feb. 2022.
- [8] Y. Cherifi, "Elaboration et caractérisation de nano-composites et leurs applications anvironnementales pour traitement des eaux". Thèse de doctorat, université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2019.
- [9] T. H. Pham, H. M. Bui, and T. X. Bui, "Advanced oxidation processes for the removal of pesticides," in *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier, pp. 309–330, 2020.
- [10] M. Landau, "Action of ultraviolet rays on lactic acid," *Comptes Rendus Chim*, vol. 152, pp. 1894–1896, 1912.
- [11] B. E. and A. Perret, "The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide," *Helv Chem acta*, vol. 7, pp. 910–915, 1924.
- [12] F. M. S. Kato, "No Title," Abtr B Annu Meet Chem Soc Japan, p. 223, 1956.
- [13] F. M. and T. S.J, "Partial oxidation of paraffins and olefins by heterogeneous photocatalysis," vol. 2, pp. 1011–1023, 1973.
- [14] T. S. J. Walker. A, "Heterogeneous photocatalysis: Photooxidation of methyl butanol," *J Catal*, pp. 237–243, 1977.
- [15] T. J. S. Djeghri. N, "Heterogeneous photocatalysis: the photooxidation of 2-methyl butane," *J Catal*, vol. 62, pp. 99–106, 1980.
- [16] N. Serpone, A. V. Emeline, S. Horikoshi, V. N. Kuznetsov, and V. K. Ryabchuk, "On the genesis of heterogeneous photocatalysis: A brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s," *Photochemical and Photobiological Sciences*, vol. 11, no. 7. The Royal Society of Chemistry, pp. 1121–1150, Jun. 21, 2012.
- [17] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [18] S. N. Frank and A. J. Bard, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders," *J Phys Chem*, vol. 81, no. 15, pp. 1484–1488, 1977.
- [19] J. M. Herrmann, "Environmental photocatalysis: Perspectives for China," in Science

China Chemistry, vol. 53, no. 9, pp. 1831–1843, Sep. 2010.

- [20] A. Fernández *et al.*, "Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification," *Appl Catal B, Environ*, vol. 7, no. 1–2, pp. 49–63, Dec. 1995.
- [21] R. Gusain, N. Kumar, and S. S. Ray, "Factors Influencing the Photocatalytic Activity of Photocatalysts in Wastewater Treatment," in *Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, Wiley, pp. 229–270, 2020.
- [22] R. Saravanan, F. Gracia, and A. Stephen, "Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis," Springer, Cham, pp. 19–40, 2017.
- [23] P. R. Gogate and A. B. Pandit, "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions," *Adv Environ Res*, vol. 8, no. 3–4, pp. 501–551, 2004.
- [24] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115– 129, Oct. 1999.
- [25] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, B. Arabindoo, and V. Murugesan, "Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by Zr⁴⁺ doped nano TiO₂," *J Mol Catal A Chem*, vol. 266, no. 1–2, pp. 158–165, Apr. 2007.
- [26] N. Kumar, H. Mittal, S. M. Alhassan, and S. S. Ray, "Bionanocomposite Hydrogel for the Adsorption of Dye and Reusability of Generated Waste for the Photodegradation of Ciprofloxacin: A Demonstration of the Circularity Concept for Water Purification," ACS Sustain Chem Eng, vol. 6, no. 12, pp. 17011–17025, Dec. 2018.
- [27] F. Li, S. Sun, Y. Jiang, M. Xia, M. Sun, and B. Xue, "Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO₂ supported by natural porous mineral," *J Hazard Mater*, vol. 152, no. 3, pp. 1037–1044, Apr. 2008.
- [28] C. Karunakaran and R. Dhanalakshmi, "Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight," *Sol Energy Mater Sol Cells*, vol. 92, no. 11, pp. 1315–1321, Nov. 2008.
- [29] H. R. Pouretedal, A. Norozi, M. H. Keshavarz, and A. Semnani, "Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes," *J Hazard Mater*, vol. 162, no. 2–3, pp. 674–681, Mar. 2009.
- [30] H. R. Rajabi, O. Khani, M. Shamsipur, and V. Vatanpour, "High-performance pure and Fe³⁺-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation," *J Hazard Mater*, vol. 250–251, pp. 370– 378, Apr. 2013.
- [31] N. Mukwevho, E. Fosso-Kankeu, F. Waanders, N. Kumar, S. S. Ray, and X. Yangkou Mbianda, "Photocatalytic activity of Gd₂O₂CO₃·ZnO·CuO nanocomposite used for the degradation of phenanthrene," *SN Appl Sci*, vol. 1, no. 1, Jan. 2019.
- [32] Y. Wang and C. S. Hong, "Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions," *Water Res*, vol. 33, no. 9, pp. 2031–2036, Jun. 1999.
- [33] L. K. Weavers, I. Hua, and M. R. Hoffmann, "Degradation of triethanolamine and chemical oxygen demand reduction in wastewater by photoactivated periodate," *Water Environ Res*, vol. 69, no. 6, pp. 1112–1119, Sep. 1997.
- [34] I. Poulios and I. Aetopoulou, "Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions," *Environ Technol (United Kingdom)*, vol. 20, no. 5, pp. 479–487, May 1999.
- [35] N. Sobana, K. Selvam, and M. Swaminathan, "Optimization of photocatalytic

degradation conditions of Direct Red 23 using nano-Ag doped TiO₂," *Sep Purif Technol*, vol. 62, no. 3, pp. 648–653, Sep. 2008.

- [36] M. Kohantorabi, S. Giannakis, G. Moussavi, M. Bensimon, M. R. Gholami, and C. Pulgarin, "An innovative, highly stable Ag/ZIF-67@GO nanocomposite with exceptional peroxymonosulfate (PMS) activation efficacy, for the destruction of chemical and microbiological contaminants under visible light," *J Hazard Mater*, vol. 413, p. 125308, Jul. 2021.
- [37] C. Jin, J. Kang, Z. Li, M. Wang, Z. Wu, and Y. Xie, "Enhanced visible light photocatalytic degradation of tetracycline by MoS₂/Ag/g-C₃N₄ Z-scheme composites with peroxymonosulfate," *Appl Surf Sci*, vol. 514, p. 146076, Jun. 2020.
- [38] M. Ahmadi, F. Ghanbari, and M. Moradi, "Photocatalysis assisted by peroxymonosulfate and persulfate for benzotriazole degradation: Effect of ph on sulfate and hydroxyl radicals," *Water Sci Technol*, vol. 72, no. 11, pp. 2095–2102, Dec. 2015.
- [39] M. B. Tahir, T. Iqbal, M. Rafique, M. S. Rafique, T. Nawaz, and M. Sagir, "Nanomaterials for photocatalysis," in *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*, Elsevier, pp. 65–76, 2020.
- [40] Z. Chehadi, "Nanostructures hybrides Au/Semi-conducteur : investigation des effets plasmoniques en catalyse sous lumière visible". Thèse de doctorat, université de Technologie de Troyes, 2017.
- [41] Z. Zhang, L. Bai, Z. Li, Y. Qu, and L. Jing, "Review of strategies for the fabrication of heterojunctional nanocomposites as efficient visible-light catalysts by modulating excited electrons with appropriate thermodynamic energy," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 18. Royal Society of Chemistry, pp. 10879–10897, 2019.
- [42] W. Zhao *et al.*, "A novel Z-scheme Ag₃VO₄/BiVO₄ heterojunction photocatalyst: Study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism," *Appl Catal B Environ*, vol. 245, pp. 448–458, May 2019.
- [43] W. Zhu, F. Sun, R. Goei, and Y. Zhou, "Construction of WO₃-g-C₃N₄ composites as efficient photocatalysts for pharmaceutical degradation under visible light," *Catal Sci Technol*, vol. 7, no. 12, pp. 2591–2600, Jun. 2017.
- [44] O. F. S. Khasawneh, P. Palaniandy, P. Palaniandy, M. Ahmadipour, H. Mohammadi, and M. R. Bin Hamdan, "Removal of acetaminophen using Fe₂O₃-TiO₂ nanocomposites by photocatalysis under simulated solar irradiation: Optimization study," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 1, p. 104921, Feb. 2021.
- [45] V. G. Deonikar, P. V. Rathod, A. M. Pornea, and H. Kim, "Superior decontamination of toxic organic pollutants under solar light by reduced graphene oxide incorporated tetrapods-like Ag₃PO₄/MnFe₂O₄ hierarchical composites," *J Environ Manage*, vol. 256, p. 109930, Feb. 2020.
- [46] M. Hadnadjev-Kostic, T. Vulic, J. Dostanic, and D. Loncarevic, "Design and application of various visible light responsive metal oxide photocatalysts," in *Handbook of Smart Photocatalytic Materials*, Elsevier, pp. 65–99, 2020.
- [47] S. Sakthivel and H. Kisch, "Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide," *Angew Chemie Int Ed*, vol. 42, no. 40, pp. 4908–4911, Oct. 2003.
- [48] R. Marschall, "Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity," *Adv Funct Mater*, vol. 24, no. 17, pp. 2421–2440, May 2014.
- [49] P. V. Kamat and M. A. Fox, "Photosensitization of TiO₂ colloids by Erythrosin B in acetonitrile," *Chem Phys Lett*, vol. 102, no. 4, pp. 379–384, Nov. 1983.
- [50] T. Puangpetch, P. Sommakettarin, S. Chavadej, and T. Sreethawong, "Hydrogen production from water splitting over Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled perovskite titanate nanocrystal photocatalysts under visible light irradiation," *Int J*

Hydrogen Energy, vol. 35, no. 22, pp. 12428–12442, Nov. 2010.

- [51] B. Milićević, V. Doradević, D. Lončarević, S. P. Ahrenkiel, M. D. Dramićanin, and J. M. Nedeljković, "Visible light absorption of surface modified TiO₂ powders with bidentate benzene derivatives," *Microporous Mesoporous Mater*, vol. 217, pp. 184–189, Nov. 2015.
- [52] I. Vukoje *et al.*, "Photocatalytic Ability of Visible-Light-Responsive TiO₂ Nanoparticles," *J Phys Chem C*, vol. 120, no. 33, pp. 18560–18569, Aug. 2016,
- [53] V. Đorđević *et al.*, "Hybrid visible-light responsive Al₂O₃ particles," *Chem Phys Lett*, vol. 685, pp. 416–421, Jan. 2017.
- [54] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, Oct. 1991.
- [55] M. Wang *et al.*, "An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells," *Nat Chem*, vol. 2, no. 5, pp. 385–389, Apr. 2010.
- [56] J. X. Sun *et al.*, "Fabrication of composite photocatalyst g-C₃N₄-ZnO and enhancement of photocatalytic activity under visible light," *Dalt Trans*, vol. 41, no. 22, pp. 6756–6763, May 2012.
- [57] X. Li, D. Wang, G. Cheng, Q. Luo, J. An, and Y. Wang, "Preparation of polyanilinemodified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination," *Appl Catal B Environ*, vol. 81, no. 3–4, pp. 267–273, Jun. 2008.
- [58] F. Deng, L. Min, X. Luo, S. Wu, and S. Luo, "Visible-light photocatalytic degradation performances and thermal stability due to the synergetic effect of TiO₂ with conductive copolymers of polyaniline and polypyrrole," *Nanoscale*, vol. 5, no. 18, pp. 8703–8710, Aug. 2013.
- [59] Q. Luo, L. Bao, D. Wang, X. Li, and J. An, "Preparation and strongly enhanced visible light photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles modified by conjugated derivatives of polyisoprene," *J Phys Chem C*, vol. 116, no. 49, pp. 25806–25815, Dec. 2012.
- [60] F. Demami "Synthèse de nanofils de silicium par la méthode des espaceurs". Thèse de doctorat, université de Rennes 1, 2020.
- [61] O. Fellahi, "Élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal : caractérisation et application en photocatalyse hétérogène de l'oxyde de graphène, du chrome (VI) et de la rhodamine B". Thèse de doctorat, université de Sétif 1, 2014.
- [62] M. Shao, L. Cheng, X. Zhang, D. D. D. Ma, and S. T. Lee, "Excellent photocatalysis of HF-treated silicon nanowires," *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 49, pp. 17738–17739, Dec. 2009.
- [63] C. Yang, J. Wang, L. Mei, and X. Wang, "Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B by Cu₂O coated silicon nanowire arrays in presence of H₂O₂," *J Mater Sci Technol*, vol. 30, no. 11, pp. 1124–1129, Nov. 2014.
- [64] L. Yao *et al.*, "Efficient degradation of ciprofloxacin by Co₃O₄/Si nanoarrays heterojunction activated peroxymonosulfate under simulated sunlight: Performance and mechanism," *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 3, p. 107397, Jun. 2022.
- [65] M. Gaidi, K. Daoudi, S. Columbus, A. Hajjaji, M. A. El Khakani, and B. Bessais, "Enhanced photocatalytic activities of silicon nanowires/graphene oxide nanocomposite: Effect of etching parameters," *J Environ Sci (China)*, vol. 101, pp. 123–134, Mar. 2021.
- [66] K. S. Novoselov *et al.*, "Two-dimensional atomic crystals," *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, Jul. 2005.
- [67] Y. Hu *et al.*, "Recent advance of graphene/semiconductor composite nanocatalysts: Synthesis, mechanism, applications and perspectives," *Chemical Engineering Journal*, vol. 414. Elsevier, p. 128795, Jun. 15, 2021.
- [68] J. A. Morán Meza, "Propriétés structurelles et électroniques du graphène sur SiC (0001)

étudiées par microscopie combinée STM/AFM" Thèse de doctorat, université de Parissud, 2013.

- [69] A. O'Neill, U. Khan, P. N. Nirmalraj, J. Boland, and J. N. Coleman, "Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents," *J Phys Chem C*, vol. 115, no. 13, pp. 5422–5428, Apr. 2011.
- [70] M. Lotya *et al.*, "Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions," *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 10, pp. 3611–3620, Mar. 2009.
- [71] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J Am Chem Soc*, vol. 80, no. 6, p. 1339, Mar. 1958.
- [72] L. Staudenmaier, "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure," *Berichte der Dtsch Chem Gesellschaft*, vol. 31, no. 2, pp. 1481–1487, May 1898.
- [73] "XIII. On the atomic weight of graphite," *Philos Trans R Soc London*, vol. 149, pp. 249–259, Dec. 1859.
- [74] Y. Hu *et al.*, "Recent advance of graphene/semiconductor composite nanocatalysts: Synthesis, mechanism, applications and perspectives," *Chemical Engineering Journal*, vol. 414. Elsevier, p. 128795, Jun. 2021.
- [75] H. L. Tan *et al.*, "Interfacing BiVO₄ with Reduced Graphene Oxide for Enhanced Photoactivity: A Tale of Facet Dependence of Electron Shuttling," *Small*, pp. 5295– 5302, Oct. 2016.
- [76] Y. Liu, D. Yang, T. Xu, Y. Shi, L. Song, and Z. Z. Yu, "Continuous photocatalytic removal of chromium (VI) with structurally stable and porous Ag/Ag₃PO₄/reduced graphene oxide microspheres," *Chem Eng J*, vol. 379, p. 122200, Jan. 2020.
- [77] N. Ma, A. Chen, Z. Bian, Y. Yang, and H. Wang, "In situ synthesis of a cadmium sulfide/reduced graphene oxide/bismuth Z-scheme oxyiodide system for enhanced photocatalytic performance in chlorinated paraben degradation," *Chem Eng J*, vol. 359, pp. 530–541, Mar. 2019.
- [78] Y. J. Yuan *et al.*, "Facile fabrication of 'green' SnS₂ quantum dots/reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic performance," *Chem Eng J*, vol. 313, pp. 1438–1446, Apr. 2017.
- [79] L. Lin, H. Wang, and P. Xu, "Immobilized TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites on optical fibers as high performance photocatalysts for degradation of pharmaceuticals," *Chem Eng J*, vol. 310, pp. 389–398, Feb. 2017.
- [80] Y. Zhang, N. Zhang, Z. R. Tang, and Y. J. Xu, "Graphene transforms wide band gap ZnS to a visible light photocatalyst. the new role of graphene as a macromolecular photosensitizer," *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 9777–9789, Nov. 2012.
- [81] M. Ahmadi, M. S. Seyed Dorraji, M. H. Rasoulifard, and A. R. Amani-Ghadim, "The effective role of reduced-graphene oxide in visible light photocatalytic activity of wide band gap SrTiO₃ semiconductor," *Sep Purif Technol*, vol. 228, p. 115771, Dec. 2019.
- [82] S. Shehayeb, "Electrophoretic deposition of nanoparticles for controlled optical properties". Thèse de doctorat, université de Montpellier, 2017.
- [83] H. C. Hamaker, "Formation of a deposit by electrophoresis," *Trans Faraday Soc*, vol. 35, no. 0, pp. 279–287, Jan. 1940.
- [84] P. Sarkar and P. S. Nicholson, "Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics," *J Am Ceram Soc*, vol. 79, no. 8, pp. 1987–2002, Aug. 1996.
- [85] N. Sato, M. Kawachi, K. Noto, N. Yoshimoto, and M. Yoshizawa, "Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited YBCO films," *Phys C Supercond its Appl*, vol. 357–360, pp. 1019–1022, 2001.
- [86] R. Moreno and B. Ferrari, "Nanoparticles Dispersion and the Effect of Related Parameters in the EPD Kinetics," Springer, New York, NY, pp. 73–128, 2012.
- [87] "The cataphoresis of suspended particles. Part I.—The equation of cataphoresis," Proc

R Soc London Ser A, Contain Pap a Math Phys Character, vol. 133, no. 821, pp. 106–129, Sep. 1931.

- [88] H. Negishi, H. Yanagishita, and H. Yokokawa, "Electrophoretic deposition of solid oxide fuel cell material powders," *Proc Electrochem Soc Electrophor Depos Fundam Appl*, pp. 214–2021, 2002.
- [89] R. W. Powers, "The Electrophoretic Forming of Beta-Alumina Ceramic," *J Electrochem Soc*, vol. 122, no. 4, pp. 490–500, Apr. 1975.
- [90] M. Zarbov, I. Schuster, and L. Gal-Or, "Methodology for selection of charging agents for electrophoretic deposition of ceramic particles," in *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 3, pp. 813–817, Feb. 2004.

Chapitre 2 : Expérimentation et méthodes de caractérisation

2.1 Introduction

En photocatalyse, de nombreux procédés utilisant différents types de matériaux sont testés pour l'élimination de la ciprofloxacine présent dans des milieux aquatiques. Dans ce travail, nous avons choisi d'élaborer des matériaux à base de nanofils de silicium modifiés par l'oxyde de graphène et par les nanoparticules de cuivre et d'argent qui jouent le rôle d'un photocatalyseur.

Ce chapitre est organisé en deux sections. La première section est consacrée à la description des méthodes de synthèse des matériaux en se focalisant sur le protocole de synthèse des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par métal et les conditions de dépôt de l'oxyde de graphène décoré par les nanoparticules de cuivre et d'argent sur les nanofils de silicium par voie électrophorétique. La deuxième section est dédiée à la présentation des différentes méthodes d'analyse et le principe de chaque méthode utilisée pour caractériser les matériaux obtenus.

2.2 Réactifs et substrats

Les réactifs utilisés pour la synthèse des nanofils de silicium, le dépôt de rGO/CuNPs (rGO/AgNPs) et les tests de photodégradation sont utilisés sans aucune purification supplémentaire. Les solutions ont été préparées avec l'eau désionisée de résistivité $r = 18.2 \text{ M}\Omega$ cm, obtenue à l'aide d'un système Millipore Simplicity 185

Ethanol (99.8 %), acétone (98 %), acide sulfurique (H₂SO₄, 97 %), méthanol (99.8 %), isopropanol (IPA, 99.8 %), peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, 30%), acide fluorhydrique (HF, 48%), acide nitrique (HNO₃, 69%), nitrate d'argent (AgNO₃), sulfate de cuivre pentahydraté (CuSO₄.5H₂O, 99.99%), p-Benzoquinone (BQ), éthylène diamine tétra acétique disodique (EDTA-Na₂), Sulfate de sodium (Na₂SO₄), peroxymonosulfate (PMS), ciprofloxacine (CIP) sont achetés de Sigma Aldrich, n-Si(100) wafers sont fournis par Siltronix, l'oxyde de graphène est acheté de Graphitene.

2.3 Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal :

2.3.1 Préparation et nettoyage des échantillons :

Les substrats utilisés sont des substrats de silicium monocristallin de type n découpés en carrés $(1,5\times1,5 \text{ cm}^2)$ avec une orientation cristallographique (100) et une résistivité de 5 - 10 Ω .cm⁻¹.

En premier lieu, les substrats subissent un nettoyage organique (pré-dégraissage) dans l'acétone puis dans l'éthanol sous ultrasons pendant 10min chacun. Ensuite, les substrats sont rincés abondamment (3 fois) à l'eau désionisée.

Après cette opération ils subissent un autre nettoyage au piranha (H_2SO_4 (96%) : H_2O_2 (30%), 3:1 v/v) pendant 25 min, afin d'éliminer toute trace organique puis rincés à l'eau désionisée et séchés sous un flux d'azote sec.

Après, Ils sont désoxydés dans du HF dilué à 10% (afin d'éliminer la couche d'oxyde native formée en surface). Enfin, ils sont immergés dans la solution d'attaque tout en respectant les conditions expérimentales, puis rincés à l'eau désionisée, séchés sous un flux d'azote sec.

2.3.2 Gravure chimique des nanofils de silicium :

Les nanofils de silicium sont élaborés par gravure chimique assistée par l'argent en deux étapes selon la procédure suivante :

2.3.2.1 Dépôt de nanoparticules d'argent :

Le dépôt des nanoparticules d'argent en surface du substrat de silicium se fait par immersion de ce dernier dans la solution aqueuse suivante : 4.8M HF+5mM AgNO₃, pendant 60 s à température ambiante. Les échantillons sont ensuite rincés et séchés sous un flux d'azote sec.

2.3.2.2 Gravure chimique (etching) :

Après le dépôt des nanoparticules d'argent, les substrats sont immergés dans une seconde solution aqueuse : 4.8M HF+ 0.6M H₂O₂, pendant 60 min à température ambiante. A la fin du processus de gravure chimique, et afin d'éliminer l'argent déposé en surface, les échantillons sont plongés dans du HNO₃ concentré pendant 5 min.

2.4 Dépôt électrophorétique de GO et de GO décoré par des nanoparticules métalliques :

Le dépôt électrophorétique de l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène décoré par les nanoparticules métalliques **[1]** sur les nanofils de silicium a été réalisé à l'aide d'une cellule électrochimique en téflon conçue spécialement pour ce procédé. Les deux électrodes (porte substrat et contre électrode en platine) sont placées parallèles (Voir ci-dessous Fig. 2.1).



Fig. 2-1. Cellule électrochimique de dépôt électrophorétique : (a) Vue d'ensemble, (b) électrode de travail (porte échantillon)

Dans ce procédé de dépôt électrophorétique, nous parlons de dépôt anodique : quand il s'agit de dépôt de l'oxyde de graphène sur la surface des nanofils de silicium (sachant que le silicium de type (n) présente l'anode), et de dépôt cathodique : quand il s'agit de déposer de l'oxyde de graphène décoré par les nanoparticules métallique (et dans ce cas-là nous inversons la polarisation). La contre électrode utilisée pour l'ensemble des expériences est une électrode de platine (plate 1.5x1.5 cm²), et la distance qui sépare les deux électrodes est fixée à un centimètre. Un générateur de tension continu DC (marque Philips) permet de fournir une tension constante variant entre (0 et 150V).

La figure 2. 2 représente le montage de dépôt électrophorétique.



Fig. 2-2. Montage de dépôt électrophorétique

Le protocole expérimental utilisé est rapporté ci-dessous :

- Préparation de la solution colloïdale homogène de l'oxyde de graphène avec deux concentrations massiques différentes (Voir ci-dessous le tableau II.1) dans un bac à ultrason pour une durée de 2 h ;
- Préparation des solutions aqueuses à base de sels métalliques de AgNO₃ et de CuSO₄ à différentes concentrations massiques (tableau II.1) en ajoutant ces sels métalliques à la solution colloïdale homogène de l'oxyde de graphène et le mélange soumis aux ondes ultrason pour une durée de 30 min ;
- Les deux électrodes sont introduites parallèlement dans la cellule et séparées par une distance de 1 cm pendant toute notre étude
- Un volume de 25 mL de la solution est ajouté dans la cellule (la solution colloïdale de GO seul ou un mélange de GO+ le sel métallique) ;
- Une tension électrique constante est appliquée entre les deux électrodes ;
- Après le dépôt, un rinçage des échantillons est effectué à l'eau désionisée et un séchage sous un flux d'azote sec des échantillons est effectué.

Le tableau II.1 ci-dessous résume les différents paramètres de dépôt étudiés

ncentratio massique (mg/ml)	GO	0.05, 0.15, 0.25, 0.5
	AgNO ₃	0.05, 0.15, 0.25, 0.5
n CO	CuSO ₄	0.05, 0.15, 0.25, 0.5
Tension (V)		10, 50, 100
Temps (min)		2, 5, 10

Tableau. 2-1. Paramètres de dépôt électrophorétique

2.5 Essais de la photodégradation de la ciprofloxacine

Afin de tester l'efficacité photocatalytique des échantillons SiNFs/rGO/CuNPs et SiNFs/rGO/AgNPs, nous avons choisi la ciprofloxacine (un antibiotique), considéré comme polluant émergent récalcitrant.

L'expérience de la photodégradation a été réalisée dans une cuve en quartz par immersion de l'échantillon (photocatalyseur) dans un volume de 4 mL de ciprofloxacine en solution aqueuse à une concentration initiale de $C_0=10$ mg.l⁻¹. Cette dernière est irradiée sous lumière visible à des intervalles de temps réguliers à température ambiante. L'irradiation de la cuve se fait par un générateur de la lumière visible type HAMAMATSU : de puissance 2 Watt (fig. 2-3)

La cinétique de dégradation a été déterminée par la variation de l'intensité d'absorption en fonction du temps d'irradiation à la longueur d'onde λ =276 nm qui correspond au pic d'absorption caractéristique de la ciprofloxacine. L'absorption est proportionnelle à la concentration de la solution. Les variations de la concentration au cours de la dégradation photocatalytique sont suivies par un spectrophotomètre UV-visible.

Les constantes de vitesse de la dégradation de CIP sont estimées à partir de la cinétique apparente du premier ordre. Cette cinétique est en accord avec le modèle général de Langmuir-Hinshelwood [2] :

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{\beta kC}{(1+\beta C)}$$
 2-1

Où r : est la vitesse de dégradation du réactif, C : est la concentration du réactif, t : est le temps d'irradiation, β : est le coefficient d'absorption du réactif et k : est la constante de vitesse de la réaction. Si la concentration du réactif est très faible, l'équation ci-dessus devient :

$$-\ln^{C_t}/C_0 = Kkt = k_{app}t$$
²⁻²



Fig. 2-3. Expérience de la photocatalyse

2.5.1 Teste de piégeage des espèces réactives en photodégradation

Afin de déterminer les espèces réactives impliquées dans la dégradation des polluants organiques, une série des réactions en présence des inhibiteurs (piégeurs) a été effectuée. Le rôle des espèces intermédiaires oxydatives possibles telles que h^+ , O_2^- , OH^- et SO_4^- dans le processus de dégradation de CIP, a été évalué à l'aide d'un piégeur (quencher) approprié à ces espèces. Ethylène diamine tétra acétique disodique (EDTA-Na₂), p-Benzoquinone (BQ), isopropanol (IPA), méthanol (MeOH) ont été utilisés comme inhibiteurs des trous (h^+), des radicaux superoxydes (O_2^-), des radicaux hydroxyles (OH^-), et des radicaux sulfate (SO_4^-) respectivement. Une concentration déterminée de chaque piégeur est ajoutée à la solution initiale de CIP avant l'ajout de catalyseur. Le tableau ci-après montre les concentrations de différents piégeurs. La concentration de chaque inhibiteur dépend de sa constante de vitesse de réaction.
Piégeur (inhibiteur)	Concentration (mM)
EDTA-Na ₂ (h^+)	01
$BQ(O_2^{-})$	01
IPA (<i>OH</i> ·)	10
MeOH (SO_4^{-})	10

Tableau. 2-2. Concentrations de différents inhibiteurs

2.6 Techniques de caractérisation

Nous présentons ci-après les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude. Nous nous intéressons aux techniques dédiées aux caractérisations des propriétés de la morphologie et de la surface ainsi que de la composition chimique des particules. La majorité de ces analyses a été réalisée au CRTSE.

2.6.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive utilisée pour caractériser les matériaux cristallisés (en poudre, massifs, en couche minces). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains [3].

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle Θ par rapport au faisceau incident (fig. 2.4). La diffraction a lieu lorsque la loi de Bragg est vérifiée :

$$2.d_{(hkl)}.\sin\Theta = n.\lambda \qquad 2-3$$

d_(hkl): distance interréticulaire.

 Θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

 λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.



Fig. 2-4. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl).

Les analyses DRX des matériaux synthétisés ont été effectuées en utilisant un diffractomètre de type D8 ADVANCE équipé d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension nominale de 45 kV (Fig. 2.5), le courant nominal étant de 35 mA. Ce faisceau électronique interagissant avec la matière génère des radiations caractéristiques du cuivre, de longueur d'onde $\lambda(K_{\alpha})=1,544~059$ 8 Å utilisées dans les expériences de diffraction,



Fig. 2-5. Diffractomètre de type D8 ADVANCE

2.6.2 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique couramment utilisée pour caractériser la taille et la morphologie des matériaux. Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron généré par un "canon à électrons" et la surface de l'échantillon à analyser. Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et les rayonnements X générés sont orientés vers les détecteurs adéquats [4].

Chapitre 2 : Expérimentation et méthodes de caractérisation

Les électrons secondaires sont de faibles énergies et proviennent de la surface externe de l'échantillon. Ainsi, ils donnent des informations sur la topographie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés, provenant d'une profondeur sous la surface un peu plus importante, sont beaucoup plus énergétiques que les électrons secondaires. Ils apportent une cartographie du contraste chimique selon le numéro atomique Z et donc de l'homogénéité chimique de l'échantillon.

Quant à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), les électrons du faisceau incident interagissent avec les électrons de cœur des atomes de l'échantillon et quand un atome est ionisé, une désexcitation radiative très rapide se produit. Un électron des couches supérieures de l'atome rejoint la couche inférieure inoccupée. Les couches inférieures ont une énergie supérieure. Afin de conserver un bilan énergétique global, un photon X est émis simultanément. L'énergie de ce photon est caractéristique de l'atome ionisé. Le spectre d'émission X est donc représentatif des constituants chimiques du matériau.

La taille et la morphologie des particules ont été caractérisées d'une part à l'aide d'un mini microscope électronique à balayage de type TM300 (HITACHI) et d'autre part à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JSM-7610FPlus (JEOL) (Fig. 2.6).



Fig. 2-6. Microscope électronique à balayage JSM-7610FPlus

2.6.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse non destructive permet de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Elle s'appuie sur le phénomène de diffusion de la lumière. Dans cette technique le matériau à analyser est irradié par une lumière monochromatique intense (laser) de fréquence v_i. Une grande partie de la lumière est diffusée élastiquement, c'est-à-dire sans changement de fréquence. C'est de la diffusion Rayleigh. Une autre partie est diffusée inélastiquement avec un changement de longueur d'onde, il s'agit de la diffusion Raman. Les changements de fréquences observés sont principalement liés à la création ou l'annihilation d'une vibration atomique (phonon dans un cristal). Ce processus est appelé diffusion Stokes dans le cas où la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident et diffusion anti-Stokes dans le cas contraire [**5**].

Dans la spectroscopie Raman, les longueurs d'ondes des rayonnements incidents et diffusés se situent dans le domaine du visible ou proche de l'infrarouge. Statistiquement et thermodynamiquement, la population du niveau énergétique le plus bas est la plus grande. Ainsi, les raies Stokes sont celles utilisées dans la détection Raman puisqu'elles sont plus intenses et donc plus faciles à détecter.

Les analyses FT-Raman ont été effectuées sur un spectromètre H RAMAN HR 800 Horiba (Fig. 2.7), équipé d'un laser 633 nm en tant que lumière incidente



Fig. 2-7. Spectromètre Raman (HR 800 Horiba)

2.6.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique qui permet d'identifier les fonctions chimiques présentes dans un matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

Le principe de cette technique est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (4000-400 cm⁻¹) par le matériau à analyser. Lorsque la fréquence portée par le faisceau incident est voisine de la fréquence de vibration de la molécule, celle-ci absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. La diminution de l'énergie du rayonnement conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'ensemble des bandes recueillies forme un spectre permettant d'identifier le matériau analysé **[6]**.

Les spectres FTIR ont été enregistrés sur un appareil de type Thermo Nicolet NEXUS 670 (Fig. 2.8)



Fig. 2-8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR/ATR) Thermo Nicolet NEXUS 670

2.6.5 Spectrométrie de masse des ions secondaires

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) est une technique d'analyse permet de quantifier la composition chimique du matériau à analyser. Dans cette technique, un faisceau d'ions $(Cs^+, Ar^+, O_2^+ ...)$ est focalisé sur l'échantillon [7]. L'énergie de ces ions est suffisamment grande pour arracher les atomes du matériau. L'échantillon est ainsi pulvérisé et

Chapitre 2 : Expérimentation et méthodes de caractérisation

une partie de ces atomes sont ionisés. Un spectromètre de masse analyse alors les atomes arrachés à la surface ce qui permet de connaître la composition chimique du matériau. Le bombardement ionique et la détection des ions émis sont réalisés en même temps ; ainsi l'analyse de la couche en fonction de la profondeur peut être réalisée. Le faisceau d'ions peut balayer également la surface de l'échantillon point par point afin d'avoir une cartographie en deux dimensions des éléments chimiques. Afin de remonter à la profondeur abrasée, on mesure la profondeur de la zone bombardée (généralement au profilomètre) ce qui permet de faire correspondre le temps d'abrasion avec la profondeur sondée.

Les différentes analyses SIMS ont été réalisées avec un spectromètre (IMS 4FE7-cameca). L'énergie des ions primaires (Cs+ ou Cs-), d'environ 10 KeV d'énergie (Fig. 2.9).



Fig. 2-9. Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) Cameca IMS4FE

2.6.6 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode permettant d'étudier les propriétés optiques d'une substance chimique dans le domaine de l'ultraviolet (200 - 400 nm), du visible (400 - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 - 1400 nm). Les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir des transitions électroniques. Chacune des transitions (ou saut d'énergie), nécessite l'absorption d'un quantum d'énergie et si cette énergie provient d'une radiation électromagnétique, il y aura une relation directe entre la longueur d'onde et la transition particulière qu'elle génère.

Lorsqu'un rayon lumineux d'intensité I_0 traverse une solution, une partie de ce rayonnement sera absorbée et une autre sera transmise avec une intensité I

La loi de Beer-Lambert est utilisée pour présenter la relation entre l'absorbance, la transmittance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes **[8]**.

$$A = \log^{I_0}/I_{I} = -\log T = \varepsilon lC$$
²⁻⁴

Où :

A : L'absorbance

I : Intensité de la lumière transmise

Io : Intensité de la lumière incidente

T(%) : Transmittance

 ε : Coefficient d'absorption molaire ou d'extinction (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

1 : la distance traversée par la lumière (Epaisseur de la cuve en cm)

C : la concentration des espèces absorbantes (mol⁻¹.l)

Cette technique est utilisée pour suivre la cinétique de photodégradation des polluants étudiés (CIP) en fonction du temps d'irradiation.

2.6.7 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS)

La spectroscopie en réflectance diffuse est une technique similaire à la spectroscopie UV-Vis. Elle s'applique généralement aux matériaux sous forme poudres car les mesures en absorption sur ces particules en suspension sont délicates et ne peuvent être réalisées à cause de l'instabilité des agrégats qui donnent lieu à des phénomènes de diffusion dans la solution.

Les spectres de réflectance mesurés peuvent être transformés en spectres d'absorption en appliquant la fonction de Kubelka-Munk **[9, 10]**.

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$
 2-5

Où : $R_{\infty} = \frac{R_{\acute{e}chantillon}}{R_{standard}}$ est la réflectance d'un échantillon ayant une épaisseur infinie, K et S sont les coefficients d'absorption et de diffusion, respectivement

Où :

La bande interdite du semi-conducteur (E_g) est reliée au coefficient d'absorption effectif a et l'énergie du photon absorbé (hv) par la relation de Tauc **[10]** :

$$(\alpha . h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g)$$
 2-6

Où :

a : coefficient d'absorption

h : constante de Planck

v : la fréquence du photon

B : constante dépendant du type de matériau

Eg : la bande d'énergie interdite du matériau.

n : valeur dépend de la nature des transition électroniques, (n=1/2 pour la transition directe et n=2 pour la transition indirecte)

L'énergie de la bande interdite est estimée en supposant que les valeurs de F(R) sont proportionnelles aux coefficients d'absorption α .

La bande interdite peut donc être obtenue graphiquement en traçant les courbes de $(ahv)^{1/2}$ ou de $(ahv)^2$ en fonction de (hv). L'intersection entre l'axe des abscisses (hv) et la droite tangente à la partie linéaire de la courbe correspond à $E_a = hv$.

Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre UV-visible Cary 500 doté de deux détecteurs ; l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm² de surface (fig. 2.10). Il est équipé de deux sources lumineuses ; une lampe à arc au deutérium pour les UV et une lampe halogène de tungstène (Visible – PIR).



Fig. 2-10. Spectrophotomètre UV-visible Cary 500

2.6.8 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de caractérisation puissante largement utilisée dans les domaines de l'énergie, de l'électrocatalyse et de la médecine.

Cette technique repose sur l'application d'une tension sinusoïdale V(t) superposée à la tension nominale en fonction de la fréquence (f) et l'analyse de l'amplitude et du déphasage φ du courant de réponse I(t) [11].

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t)$$
 2-7

$$\overline{V}(t) = V_0 exp(j\omega t)$$
 2-8

 V_0 : L'amplitude et ω : la pulsation ($\omega = 2\pi f$)

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \varphi)$$
 2-9

$$\bar{I}(t) = I_0 exp(j(\omega t - \varphi))$$
 2-10

L'impédance $Z(\omega)$ correspond au rapport de la tension sinusoïdale imposée sur le courant résultant, Il est généralement de coutume de l'exprimer sous forme complexe :

$$\overline{Z} = \frac{\overline{V}(t)}{\overline{I}(t)} = \frac{V_0}{I_0} exp(j\varphi) = Z(\cos\varphi + j\sin\varphi) = \overline{Z} + \overline{\overline{Z}}$$
2-11

Où la partie réelle de l'impédance complexe $Re(Z) = Z(\cos \varphi)$ représente la résistance, et la partie imaginaire $Im(Z) = Z(\sin \varphi)$ représente la réactance du système.

Deux représentations sont classiquement utilisées pour l'impédance électrochimique. La représentation de Bode qui consiste à tracer le logarithme décimal du module de l'impédance et le déphasage (fig. 2.11), en fonction du logarithme décimal de la fréquence :

 $\log(Z) = F(\log(\omega))$ et $\varphi = F(\log(\omega))$



Fig. 2-11. Représentation de Bode pour le circuit de la fig. 2.13 : a) déphasage, b) module

La seconde représentation consiste à tracer dans le plan complexe, le vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement la partie réelle et l'opposé de la partie imaginaire (fig. 2.12). Cette représentation, appelée diagramme de Nyquist, est une représentation paramétrique en fréquence. En électrochimie, on préfère représenter -Im(Z) en fonction de Re(Z) plutôt que Im(Z) en fonction de Re(Z) car la plupart des systèmes ont une réponse capacitive



Fig. 2-12. Représentation de Nyquist pour le circuit de la fig. 2.13

Les résultats des mesures peuvent être reliés aux propriétés physiques et chimiques du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électrique composés de résistances, condensateurs et des inductances, traduisant le caractère résistant et capacitif du matériau.



Fig. 2-13. Circuit équivalent pour décrire le transfert de charge à une interface électrochimique

Les mesures d'impédance des échantillons préparés sont obtenues en utilisant un potentiostat (PGSTAT128N- AUTOULAB). La fréquence appliquée est variée de 10 mHz à 10⁵ Hz avec une tension de polarisation de 0.5 V (fig. 2-14).



Fig. 2-14. Potentiostat : PGSTAT128N- AUTOULAB

2.7 Conclusion

Ce chapitre expose les différentes procédures choisies pour l'élaboration de nos échantillons et les essais de photodégradation de la ciprofloxacine. La méthode de gravure chimique assistée par le métal d'argent en deux étapes a été utilisée pour l'élaboration des nanofils de silicium avec différentes longueurs. Le dépôt de l'oxyde de graphène décoré par des particules de cuivre et d'argent a été effectué par la méthode électrophorèse en variant plusieurs paramètres à savoir le temps dépôt, la tension de polarisation appliquée et les concentrations initiales de l'oxyde de graphène, de nitrate d'argent et de sulfate de cuivre. La photodégradation de la ciprofloxacine a été effectué sous lumières visible. Les inhibiteurs des radicaux libres ont été utilisés pour déterminer le mécanisme de la photodégradation.

Pour les besoins de nos travaux, le principe de base des différentes techniques de caractérisation utilisées et les conditions de travail de chaque équipement ont été détaillées.

2.8 Références :

- Q. Wang, Q. Wang, M. Li, S. Szunerits, and R. Boukherroub, "Preparation of reduced graphene oxide/Cu nanoparticle composites through electrophoretic deposition: Application for nonenzymatic glucose sensing," *RSC Adv*, vol. 5, no. 21, pp. 15861–15869, Feb. 2015.
- [2] K. V. Kumar, K. Porkodi, and F. Rocha, "Langmuir-Hinshelwood kinetics A theoretical study," *Catal Commun*, vol. 9, no. 1, pp. 82–84, Jan. 2008.
- [3] M. Gholipour, "Nanocomposites à base de g-C₃N₄ et ZnxCd1-xS comme photocatalyseurs pour la production d'hydrogène à partir de l'eau sous la lumière solaire". Thèse de doctorat, université de Laval, 2018.
- [4] J. Marteau, "Caractérisation multi-échelle et analyse par essai d'indentation instrumentée de matériaux à gradient générés par procédés mécaniques et thermochimiques de traitement de surface". Thèse de doctorat, université de Technologie de Compiègne, 2013.
- [5] C. Daher, "Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications". Thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie, 2012.
- [6] A. El Yacoubi, "Proprietes structurales d'hydroxyapatites silicatees et elaboration des systemes composites a base d'orthophosphate d'argent/hydroxyapatite en vue d'applications photocatalytiques et antibacteriennes". Thèse de doctorat, université d' Ibn Tofaïl, 2018.
- [7] D. Kohen, "Etude des nanofils de silicium et de leur intégration dans des systèmes de récupération d'énergie photovoltaïque". Thèse de doctorat, université de Grenoble, 2013.
- [8] V. I. Merupo, "Synthesis and characterization of metal doped BiVO₄ nanostructured materials for photocatalytic applications". Thèse de doctorat, université du Maine, 2016.
- [9] Z. Frontistis *et al.*, "Photodegradation of ethyl paraben using simulated solar radiation and Ag₃PO₄ photocatalyst," *J Hazard Mater*, vol. 323, pp. 478–488, Feb. 2017.
- [10] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," *Journal*

of Physical Chemistry Letters, vol. 9, no. 23. American Chemical Society, pp. 6814–6817, Dec. 06, 2018.

[11] H. Bozetine and B. Hakima, "Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications Devant". Thèse de doctorat, université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2017.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1 Introduction

L'un des solutions pour améliorer les différentes propriétés des matériaux est de réduire leurs dimensions. Plusieurs études ont montré que les nanomatériaux présentent des propriétés physicochimiques plus intéressantes que celles des matériaux massifs. Parmi les nanomatériaux, les nanofils de silicium sont considérés comme des matériaux prometteurs pour différentes type d'applications grâce à leur grande surface spécifique, leur énergie de bande interdite autour de 1.1 eV, leurs excellentes propriétés électroniques due aux phénomènes de confinement et modification facile leur surface par divers matériaux.

Dans ce travail nous présentons pour la première fois la modification des nanofils de silicium par l'oxyde de graphène réduit et les nanoparticules de cuivre et d'argent en utilisant la méthode de dépôt électrophorétique. Les nanofils obtenus seront utilisés en dépollution photocatalytique (appliquées en tant que photocatalyseurs pour la dégradation de la CIP).

Les propriétés physico-chimiques et morphologiques des nanocomposites sont fortement liées aux paramètres de synthèse. Ainsi, des caractérisations structurales et physico-chimiques des systèmes élaborés sont indispensables pour comprendre les performances photocatalytiques et mettre en évidence l'influence des conditions d'élaboration.

Dans ce chapitre nous allons aborder uniquement les résultats de caractérisation des photocatalyseurs par différentes techniques d'analyse ; microscope électronique à balayage (MEB), spectrométrie de masse par émission d'ions secondaires (SIMS), spectrométrie Raman, diffraction des rayons X (DRX), spectrophotomètre UV/Visible, spectroscopie infrarouge à transformé Fourier (IR-TF) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Les résultats d'évaluation des activités photocatalytiques de ces différents photocatalyseurs seront exposés dans le quatrième chapitre

3.2 Morphologies des nanofils de silicium

La Fig. 3-1 illustre les images MEB des nanofils de silicium (SiNFs) élaborés par gravure chimique assistée par l'argent en deux étapes à différents temps d'attaque chimique selon les conditions citées au deuxième chapitre.

L'observation en plan révèle que les surfaces du substrat sont uniformément couvertes de nanofils et que la gravure est homogène sur l'ensemble des surfaces. Les extrémités des nanofils sont regroupées formant des bouquets sous l'effet de la force d'attraction de Van der Waals [1]. La coupe transversale montre que les nanofils obtenus sont perpendiculaires à la surface du substrat. La longueur des nanofils augmente avec le temps d'attaque chimiques.

La Fig. 3-2 montre la variation de la longueur des nanofils en fonction du temps d'attaque chimique. Une dépendance quasi-linéaire entre la profondeur des nanofils et le temps de gravure. Ce résultat est en accord avec les études précédentes où l'augmentation du temps de gravure augmente la longueur des nanofils **[2]**. En effet, des longueurs de 10 μ m, 14 μ m, 21 μ m, 27 μ m et 43 μ m sont obtenus respectivement après 10 min, 20min, 30min, 40min et 60 min d'attaque chimique. La vitesse de gravure est estimée à 0.67 μ m/min, elle dépend de plusieurs facteurs tels que la température, la concentration de H₂O₂ et la concentration de HF. La longueur des nanofils est un paramètre qui peut influencer l'activité photocatalytique. En effet, Gaidi et al. ont étudié l'influence de la longueur des nanofils modifié par l'oxyde de graphène (GO) sur la photodégradation du bleu de méthylène **[3]**. Ils ont trouvé que la longueur optimale des nanofils est de 18 μ m pour avoir une meilleure activité photocatalytique. Au-delà de cette longueur la vitesse de dégradation diminue.

Dans notre étude, une longueur de 21µm des SiNFs correspondant à un temps d'attaque chimique de 30 min a été choisie comme longueur optimale car les SiNFs avec cette longueur donnent une meilleure photodégradation de la ciprofloxacine.





Fig. 3-1. Image MEB des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique en deux étapes à différent temps de gravure. En plan (a (10min), c (20min), e (30min), g (40min) et i (60min)) et en section (b, d, f, h, j)



Fig. 3-2. Variation de la longueur des SiNFs en fonction du temps de gravure chimique

3.1 Dépôt de l'oxyde de graphène réduit sur les SiNFs

L'oxyde de graphène (GO) a été déposé sur les SiNFs par la méthode dépôt électrophorétique détaillé dans le deuxième chapitre. La concentration massique utilisée est de 0.05 mg.ml⁻¹.

3.1.1 Caractérisation de la solution de l'oxyde de graphène

Une solution colloïdale de GO a été obtenue après agitation aux ultrasons d'une concentration massique égale à 0.05 mg/ml dans une solution de 25 ml d'EDI et 75 ml d'éthanol pendant deux heures.

La Fig. 3-3 représente le spectre d'absorbance UV-Vis de la solution colloïdale de l'oxyde de graphène. L'oxyde de graphène (GO) est caractérisé par une forte absorbance centrée à ~ 230 nm et un épaulement à ~ 300 nm [4]. La bande à 230 nm et l'épaulement à 300 nm sont attribués respectivement aux transitons π - π * de la liaison aromatique C=C et aux transitions n- π * de la liaison C=O [5].

La structure exacte de l'oxyde de graphene (GO) est encore soumise à des débats intenses, on suppose que pour le GO, le réseau aromatique de graphène est interrompu par des groupes époxyde (C-O-C), hydroxyle (-OH), carbonyle (C=O) et carboxyle (COOH). Le modèle le plus

admis est celui de Lerf et Klinowski [6], où l'on suppose que l'oxyde de graphite fortement oxygéné contient des groupes fonctionnels hydroxyles et époxy en plans, et des groupes carbonyle et carboxyle situés sur les bords. Ces fonctions le rendent soluble dans des solvants organiques polaires ainsi que dans l'eau.



Fig. 3-3. Spectre d'absorbance UV-Vis de GO d'une concentration massique égale à 0.05 mg.ml⁻¹

3.1.2 Morphologie de rGO déposé sur SiNFs et composition chimique (EDS)

Les images MEB en plan (Fig. 3-4) de rGO déposé sur les SiNFs par électrophorèse en utilisant une concentration massique initiale de GO égale à 0.05 mg.ml⁻¹ révèlent que les feuillets de graphène recouvrent partiellement la surface des nanofils. Les images révèlent également que feuillets de rGO sont très fins avec une grande transparence permettant l'incidence de lumière qui peut être utilisée par les SiNFs. Les images en coupe transversale montres que le dépôt de rGO est perpendiculaire aux nanofils et localisé essentiellement au sommet des nanofils c.-à-d. qu'il recouvre essentiellement les extrémités des nanofils [7].

Le spectre EDX de rGO déposé sur les SiNFs présente trois pics représentant les éléments suivants : le silicium, le carbone et l'oxygène (Fig. 3-5). Le silicium est attribué à la matrice des SiNFs. Cependant, le carbone est dû au dépôt de rGO. La présence de l'oxygène indique que la suppression des groupes d'oxygène n'est pas complète pendant le processus électrophorétique **[8]**. Comme, il peut provenir de l'oxyde natif formé sur les nanofils de silicium. Le tableau. 3-1 représente la concentration massique et atomique des trois éléments.

Nous constatons que la concentration du carbone est faible. Ce résultat en accord avec les observations MEB où le dépôt de rGO a recouvert essentiellement les extrémités des nanofils.



Fig. 3-4. Images MEB de rGO déposé sut SiNFs à différent grossissement :

En plan (a, c) et en section (b, d)



Tableau. 3-1. Analyse chimique EDX de rGO déposé sur SiNFs

Element	Raie	%	% At
		massique	
Si	K	93.13	86.21
0	K	2.02	3.27
С	K	4.86	10.51

Fig. 3-5. Spectre EDX du rGO déposé sur

3.1.3 Analyse Raman

La spectroscopie Raman est une méthode appropriée pour caractériser les matériaux à base de carbone, car les doubles liaisons conjuguées de carbone donnent des intensités Raman élevées [9]. L'oxyde de graphène a été déposé sur SiNFs par la méthode de spin-coating afin de le comparer avec celui déposé par la méthode de dépôt électrophorétique (Fig. 3-6). Les deux spectres présentent deux pics caractéristiques D et G. le pic D situé à 1332 cm⁻¹ est issu des défauts ou désordres sur la structure [10], il est associé aux vibrations de respiration des phonons du point K avec une symétrie A_{1g} [11]. Lorsque le graphène est de haute qualité cristalline, ce pic n'apparait pas. Le pic G correspond à la diffusion de premier ordre du mode vibrationnel E_{2g} dans les anneaux aromatiques des atomes de carbone sp² [12].

Le rapport de l'intensité entre la bande D et la bande G (I_D/I_G) permet de déterminer la densité des défauts contenus dans l'échantillon à analyser. Le rapport I_D/I_G est de 1.27 pour GO déposé par la méthode spin-coating et de 1.75 pour rGO déposé par électrophorèse. Ainsi, la densité des défauts contenant dans rGO est plus importante que celle contenant dans GO. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la suppression des groupes fonctionnels d'oxygène durant le processus électrophorétique (EPD) provoque la suppression des atomes de carbone créant ainsi des défauts dans le réseau de graphène [13-15].



Fig. 3-6. Spectres Raman de GO et rGO déposés sur les SiNFs par : Spin-coating et EPD

3.1.4 Analyse SIMS

La Fig. 3-7 représente le profil SIMS du dépôt de l'oxyde de graphène réduit sur les nanofils de silicium (rGO/SiNFs). Le profil du SIMS contient trois signaux représentant les éléments suivants : le silicium, le carbone et l'oxygène. Nous remarquons que le signal représentant le silicium, présente deux régions en raison des états de surface condensés. La première région montre une augmentation du signal de silicium sur une profondeur de 1 µm, puis le signal atteint une valeur quasi stationnaire, indiquant que la concentration de l'élément est constante.

Cependant, les deux signaux représentant le carbone et l'oxygène diminuent en fonction de la profondeur. Les deux signaux représentant le profil SIMS du carbone et de l'oxygène ont la même allure, ce qui signifie que les deux éléments sont fortement liés **[6]**, et que la concentration atomique des deux éléments diminue en fonction de la profondeur suite au dépôt surfacique de l'oxyde de graphène.



Fig. 3-7. Profile SIMS du dépôt de rGO (0.30 mg/ml) sur SiNFs par EPD

3.1.5 Diffraction des rayons X

Le diffractogramme de dépôt de rGO sur les SiNFs (Fig. 3-8) révèle des pics situés à 25.24°, 33.89°, 50.41°, 52.86° et 72.91° correspondant aux plans cristallographiques (110), (102), (212), (220) et (214) de SiO₂, respectivement (JCPDS 01-082-1557). La présence de ces pics peut être attribuée à l'oxydation des nanofils de silicium pendant le procédé de dépôt électrophorétique **[16]**. Ce résultat en accord avec les analyses EDX qui révèlent la présence de l'oxygène.

Le pic situé à 56.26° correspondant au plan cristallographique (311) de si. L'apparition du pic (311) au lieu de (100) ne signifie pas que l'orientation cristallographique des nanofils de silicium est différente de celle du substrat de silicium massif, mais peut être expliquée par le fait que l'analyse DRX en incidence rasante permet d'analyser seulement la partie supérieure des nanofils inclinés, ce qui empêche les rayons X incidents d'être diffractés par les plans (100).

Un autre pic situé à 77°.9 est observé, celui-ci correspond au plan cristallographique (311) de l'argent, (ICDD 00-003-0921). Ce dernier révèle la présence des particules d'Ag, qui n'ont pas été complètement éliminées à la fin du processus de gravure chimique.

L'absence des pics de diffraction de rGO peut être due à la faible cristallinité et à la faible quantité de rGO [17-19].



Fig. 3-8. Diffractogramme de rGO sur SiNFs

3.1.6 Mesure de réflectance diffuse

L'activité photocatalytique des semi-conducteurs est fortement liée à leurs propriétés d'absorption optique. La réflectance diffuse du dépôt de rGO sur SiNFs est comparée avec celle SiNWs et de silicium massif. Sur l'ensemble des spectres représentés sur la Fig. 3-9, nous pouvons distinguer deux zones importantes, la première s'étend de 400 nm à 1100 nm et la deuxième de 1100 nm – 1400 nm.

Dans la gamme spectrale variant entre [400-1100] nm, la réflectance du silicium massif est relativement élevée (>35%). Cependant, la réflectance est moins importante pour les rGO/SiNFs et SiNWs. Ceci, peut-être dû au faible indice de réfraction effective ainsi que la faible efficacité des réflexions multiples. Ainsi, la gravure chimique est méthode efficace pour réduire la réflectance des plaquettes de silicium.

En ce qui concerne la seconde gamme spectrale variant entre [1100-1400] nm, la réflectance de rGO/SiNFs est nettement faible par rapport à celle des SiNFs ainsi que celle du silicium massif. Ceci qui peut être attribué à l'augmentation de l'effet d'absorption des photons par le corps noir qui est l'oxyde de graphène réduit (rGO) déposé sur la surface des SiNFs [7].



Fig. 3-9. Réflectance diffuse de Si massif, SiNFs et rGO/SiNFs

3.1.7 Impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est utilisée pour étudier la résistance de transfert de charge et l'efficacité de séparation entre les électrons et les trous photogénérées. Les spectres EIS ont été enregistrés dans la gamme de fréquence 10⁻²-10⁵ Hz. Les diagrammes Nyquist de SiNFs et rGO/SiNFs illustrés sur la Fig. 3-10 présentent deux demi-cercles. L'un dans le domaine des hautes fréquences attribué à la résistance de transfert de charge, le second est dans le domaine des basses fréquences associé à processus diffusif [20]. Généralement, le plus petit diamètre du demi-cercle correspond à un transfert de charge plus efficace à l'interface solide/ électrolyte [21]. Nous remarquons que le diamètre du demi-cercle correspond au rGO/SiNFs est inférieur à celui correspond au SiNWs indiquant que le rGO peut faciliter le transfert de charges et réduire la recombinaison des charges photogénérées.



Fig. 3-10. Diagramme Nyquist de SiNFs et rGO/SiNFs

3.2 Dépôt de rGO décoré par des nanoparticules d'argent

3.2.1 Observation MEB

L'oxyde de graphène décoré par les nanoparticules d'argent est déposé sur les SiNFs par la méthode électrophorèse en appliquant une tension de 50 V. la concentration massique de GO et AgNO₃ sont respectivement 0.05 et 0.15 mg.ml⁻¹.

Les images MEB en plan de rGO décoré par nanoparticules d'argent déposé sur les SiNFs (Fig. 3-11) révèlent que les particules d'argent sont attachées aux feuillets de graphène recouvrant partiellement la surface des nanofils. Les feuillets de graphene sont un peu épais par rapport à ceux qu'ils ne sont pas modifiés par les particules d'Ag. Ceci peut être expliqué par le fait que l'ajout des particules métalliques dans la solution colloïdale de GO augmente la vitesse de dépôt de rGO [22]. Les images en coupe transversale montres que feuillets de graphène décorés par les nanoparticules d'Ag sont localisés essentiellement au sommet des nanofils.

Le spectre EDX du rGO décoré par nanoparticules d'argent représenté sur la Fig. 3-12 indique la présence des éléments suivants ; le silicium, l'argent, le carbone et l'oxygène. Le silicium est attribué à la matrice des SiNFs. Cependant, le carbone et l'argent sont associés au dépôt de rGO et nanoparticules d'argent. Quant à l'oxygène, il est attribué aux oxydes d'argent ou bien au

rGO si sa réduction n'est pas complète ou à la formation de l'oxyde natif sur les nanofils de silicium. Le tableau. 3-2 représente la concentration massique et atomique des quatre éléments. Nous constatons que concentration atomique du carbone et de l'oxygène est supérieur à celle obtenue dans Le cas du dépôt de rGO seul, ceci est dû aux nanoparticules d'argent qui augmentent la vitesse de dépôt.



Fig. 3-11. Image MEB de dépôt de rGO décoré par nanoparticules de Ag : en plan (a,c, e),et en section (b,d,f)



Fig. 3-12. Spectre EDX du rGO décoré par les

nanoparticules d'Ag

3.2.2 **Analyse SIMS**

La Fig. 3-13 représente le profil SIMS du dépôt de l'oxyde de graphène réduit décoré par les nanoparticules d'argent sur les nanofils de silicium (SiNFs/rGO/AgNPs). Le profil du SIMS contient quatre signaux représentant les éléments suivants : le silicium, le carbone, l'argent et l'oxygène. Le signal représentant le silicium présente deux régions en raison des états de surface condensés. La première région montre une augmentation du signal de silicium sur une profondeur de 1 µm, puis le signal atteint une valeur quasi stationnaire, indiquant que la concentration de l'élément est constante.

Cependant, les trois signaux représentant le carbone, l'argent et l'oxygène correspondent aux rGO et aux AgNPs diminuent en fonction de la profondeur indiquant que le rGO et les AgNPs sont localisés principalement au sommet des nanofils. Ce résultat est en concordance avec les observations MEB.

Tableau. 3-2. Analyse chimique EDX de rGO décoré AgNPs

Elément	Raie	%	% At
		massique	
Si	Κ	80.89	76.65
С	Κ	5.40	11.97
Ag	L	8.06	1.99
0	Κ	5.65	9.39



Fig. 3-13. Profile SIMS du dépôt de rGO décoré par les AgNPs sur SiNFs

3.2.3 Diffraction des rayons X

Le diffractogramme du dépôt rGO décoré par AgNPs sur SiNFs (Fig. 3-14) révèle l'apparition de nouveaux pics liés à la présence de l'argent et l'oxyde d'argent. Les pics situés à 38.23°, 44.57°, 64.76° et à 77.86° correspondant aux plans cristallographiques de l'argent (111), (200), (220) et (311). Cependant, les deux pics situés à 34.02° et à 72.89° sont associés aux plans cristallographiques de l'oxyde d'argent (100) et (112).

Le diffractogramme montre également des pics situés à 25.24° , 50.41° , et à 52.86° correspondant aux plans cristallographiques (110), (212), et (220) de SiO₂, respectivement (JCPDS 01-082-1557). Le pic situé à 56.26° correspondant au plan cristallographique (311) de si.

L'absence des pics de diffraction de rGO peut être due à la faible cristallinité et à la faible quantité de rGO.



Fig. 3-14. Diffractogramme de rGO décoré par AgNPs sur SiNFs

3.2.3 Mesure de réflectance diffuse

La réflectance diffuse du dépôt de rGO décoré par les nanoparticules d'Ag sur SiNFs est comparée avec celle SiNWs (Fig. 3-15). Dans la gamme spectrale variant entre [400-1100] nm, la réflectance du SiNFs/rGO/AgNPs est proche de celle de SiNFs (< 10%). En ce qui concerne la seconde gamme spectrale variant entre [1100-1400] nm, la réflectance de SiNFs/rGO/AgNPs est inférieure à celle des SiNFs. Ceci peut être attribué à l'augmentation de l'effet d'absorption des photons par l'oxyde de graphène réduit (rGO) déposé sur la surface des SiNFs [**7**].

L'énergie de la bande interdite est obtenue en utilisant la méthode de Kubelka-Munk où la réflectance R est liée à l'absorbance par l'équation suivante :

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$
 3-1

Où : $R_{\infty} = \frac{R_{\acute{e}chantillon}}{R_{standard}}$ est la réflectance d'un échantillon ayant une épaisseur infinie, K et S sont les coefficients d'absorption et de diffusion, respectivement

La bande interdite du semi-conducteur (Eg) est reliée au coefficient d'absorption effectif a et l'énergie du photon absorbé (hv) par la relation de Tauc :

$$(\alpha. h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_q) \qquad 3-2$$

Où :

h : constante de Planck

v : la fréquence de photon

B : constante dépendant du type de matériau

Eg : la bande d'énergie interdite du matériau.

 α : coefficient d'absorption

n : valeur dépend de la nature des natures des transition électroniques, (n=1/2 pour la transition directe et n=2 pour la transition indirecte)

L'énergie de la bande interdite est estimée en supposant que les valeurs de F(R) sont proportionnelles aux coefficients d'absorption α .

Les énergies des bandes interdites de SiNFs et Ag₂O peuvent donc être obtenues graphiquement en traçant les courbes de $(\alpha h \mathbf{v})^{1/2}$ et $(\alpha h \mathbf{v})^2$ en fonction de (hu) en prenant n= 2 pour les SiNFs car ils ont un gap indirect et n=1/2 pour Ag₂O car il a un gap direct.

L'intersection entre l'axe des abscisses X (hu) et la droite tangente à la partie linéaire de la courbe correspond à Eg=h \mathbf{v} . Elles sont estimées à 1.02 eV et à 3.07 eV pour SiNFs et Ag₂O, respectivement (Fig. 3-16).



Fig. 3-15. Réflectance diffuse de SiNFs et SiNFs/rGO/AgNPs



Fig. 3-16. Diagramme de Tauc de SiNFs et Ag₂O

3.3 Dépôt de rGO décoré par les nanoparticules de cuivre

3.3.1 Observation MEB

L'oxyde de graphène et les nanoparticules de cuivre sont déposés sur les SiNFs par la méthode électrophorèse en appliquant une tension de 50 V. la concentration massique de GO et $CuSO_4$ sont 0.05 et 0.15 mg.ml⁻¹, respectivement.

Les images MEB en plan de dépôt de rGO et les nanoparticules sur les SiNFs (Fig. 3-17) révèlent que les nanoparticules de Cu sont attachées aux feuillets de graphène sous forme de sphère et de dendrites recouvrant partiellement la surface des nanofils. Les feuillets de graphène sont toujours un peu épais par rapport à ceux de dépôt de GO seul ce qui peut être expliqué par le fait que l'ajout des particules métalliques dans la solution colloïdale de GO augmente la vitesse de dépôt de rGO. Les images en coupe transversale montres que feuillets de graphène décorés par les nanoparticules de Cu sont localisés essentiellement à la partie supérieure des nanofils et leur densité décroie en profondeur.

Le spectre EDX de rGO décoré par nanoparticules de Cu indique la présence du silicium, de cuivre, du carbone et de l'oxygène (Fig. 3-18). Le silicium est attribué à la matrice des SiNFs. Cependant, le carbone et le cuivre sont associés au dépôt de rGO et nanoparticule de cuivre. Quant à l'oxygène, il est attribué aux oxydes cuivre ou bien au rGO s'il est partiellement réduit Et/ou à l'oxyde natif formé sur les nanofils de silicium. Le tableau.3-3 représente la concentration massique et atomique des quatre éléments. Nous constatons que la concentration atomique de cuivre de et du carbone est très faible par rapport à celle de silicium indiquant que le rGO et les CuNPs sont déposés en petite quantité.

Les images de la cartographie EDX illustrés sur la Fig. 3-19 indique la présence de cuivre, de carbone et d'oxygène confirmant le de dépôt de rGO modifié par les nanoparticules de cuivre.


Fig. 3-17. Image MEB de dépôt de rGO décoré par des nanoparticules de Cu : en plan (a et c) et en section (b et d) : [CuSO₄] = 0.15 mg.ml⁻¹, [GO] = 0.5 mg.ml⁻¹



Fig. 3-18. Spectre EDX du rGO décoré par CuNPs

Tableau. 3-3. Analyse chimique EDX de rGO décoré par CuNPs

Elément	Raie	%	% At
		massique	
Si	K	94.91	93.58
C	K	0.95	2.19
Cu	L	2.27	0.99
0	K	1.87	3.24



Fig. 3-19. Images de cartographie EDX de CuNPs et rGO sur SiNWs et cartographies élémentaires de : a) C (violet), b) Cu (ambre), c) O (vert) et d) Si (bleu) : [CuSO₄] = 0.15 mg.ml⁻¹, [GO] = 0.5 mg.ml⁻¹

3.3.1.1 Effet des concentrations initiales de GO et CuSO₄

La Fig. 3-20 représente les images MEB de dépôt de rGO décorés par les CuNPs en appliquant une tension de 50 V avec des concentrations massiques de CuSO₄ et GO égalent à 0.5 mg.ml⁻¹. Nous constatons une agglomération des nanoparticules de cuivre sous forme de dendrites. Les feuillets de graphène sont épais empêchant la pénétration de lumière incidente pour être utilisée par les nanofils de silicium. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature, Sansone et al. ont mentionné que l'augmentation de la concentration des feuilles de GO en suspension (~1 mg.mL⁻¹) affecte négativement la qualité des films, les agglomérats en solution perturbent la couverture de la surface du substrat et introduisent des grumeaux dans le dépôt **[23]**.



Fig. 3-20. Image MEB de dépôt de rGO décoré par nanoparticules de Cu : en plan (a et c) en section (b et d) : [CuSO₄] = [GO] = 0.5 mg.ml⁻¹

3.3.2 Analyse SIMS

La Fig. 3-21 représente le profil SIMS du dépôt de l'oxyde de graphène réduit décoré par les CuNPs sur les nanofils de silicium (SiNFs/rGO/CuNPs). Le profil du SIMS contient quatre signaux représentant les éléments suivants : le silicium, le carbone, le cuivre et l'oxygène. Le signal représentant le silicium présente deux régions en raison des états de surface condensés. La première région montre une augmentation du signal de silicium sur une profondeur de 1 μ m, puis le signal atteint une valeur quasi stationnaire, indiquant que la concentration de l'élément est constante.

Cependant, les trois signaux représentant le carbone, le cuivre et l'oxygène diminuent en fonction de la profondeur indiquant que le rGO et les CuNPs se trouvent principalement à la partie supérieure des nanofils. Ce résultat est en concordance avec les observations MEB.



Fig. 3-21. Profile SIMS du dépôt de rGO décoré par les CuNPs sur SiNFs : $[CuSO_4] = 0.15 \text{ mg.ml}^{-1}, [GO] = 0.5 \text{ mg.ml}^{-1}$

3.3.3 Diffraction des rayons X

La Fig. 3-22 représente le diffractogramme du dépôt rGO décoré par CuNPs sur SiNFs. Il révèle des pics situés à 28.67, 47.55, 56.40° et à 69.70° correspondant aux plans cristallographiques (111), (220), (311) et (400) de silicium respectivement (JCPDS : 01-080-0018). Cependant, les pics situés à 52.58° et à 53.82° sont associés aux plans cristallographiques (004) et (221) de SiO₂.

L'absence des pics de diffraction de rGO peut être due à la faible cristallinité et à la faible quantité de rGO. Les pics de diffraction correspondant aux nanoparticules de cuivre ne sont pas détectés également, ce qui peut être attribué à la faible quantité de Cu déposée (2,27 % en masse) ou bien à la faible cristallinité.



Fig. 3-22. Diffractogramme de rGO décoré par CuNPs sur SiNFs : [CuSO₄] = 0.15 mg.ml⁻¹, [GO] = 0.5 mg.ml⁻¹

3.3.4 Analyse Raman

Le spectre Raman de dépôt de rGO décoré par les CuNPs illustré sur la Fig. 3-23 révèle les des bandes caractéristiques de graphène. Le pic D situé à 1332 cm⁻¹ est lié aux défauts ou bien aux désordres dans la structure. Cependant, Le pic G situé à 1598 cm⁻¹ est associé à la diffusion de premier ordre du mode vibrationnel E_{2g} dans les anneaux aromatiques des atomes de carbone sp². L'intensité du signal est plus élevée par apport celui de dépôt rGO ce qui peut être attribué à la quantité de rGO déposée en présence des CuNPs. Le rapport de l'intensité entre la bande D et la bande G (I_D/I_G) est de 1.67 proche de celle de dépôt de rGO prouvant que la réduction de GO durant le processus électrophorétique à travers la suppression des groupes fonctionnels d'oxygène qui provoque la suppression des atomes de carbone.



Fig. 3-23. Spectres Raman de GO, rGO et rGO/CuNPs déposés sur les SiNFs : [CuSO₄] = 0.15 mg.ml⁻¹, [GO] = 0.5 mg.ml⁻¹

3.3.5 Analyse FTIR

Les compositions chimiques de la surface de SiNFs, SiNFs/rGO et SiNFs/rGO/CuNPs ont été étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et les résultats sont présentés sur la Fig. 3-24. Le spectre de SiNFs montre des pics situés à 630 cm⁻¹ et à 1220 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'étirement de Si-O-Si et Si-O respectivement [24]. Les spectres de SiNFs/rGO et SiNFs/rGO/CuNPs révèlent un intense pic situé à 1090 cm⁻¹ et un pic de faible intensité situés à 1633 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'étirement des liaisons (C-O-C) et (C=C), respectivement indiquant le dépôt de rGO [10, 25-27]. Ils montrent également des pics attribués aux vibrations d'étirement de Si-O-Si et Si-O.



Fig. 3-24. Spectres IR-TF de SiNFs, SiNFs/rGO et SiNFs/rGO/CuNPs : [CuSO₄] = 0.15 mg.ml⁻¹, [GO] = 0.5 mg.ml⁻¹

3.3.6 Mesure de réflectance diffuse

La Fig. 3-25 représente la réflectance diffuse de SiNFs, SiNFs/CuNPs et SiNFs/rGO/CuNPs. Dans la gamme spectrale variant entre [400-1100] nm, la réflectance de SiNFs et SiNFs/rGO/CuNPs est proche de celle de SiNFs (< 10%). En ce qui concerne la seconde gamme spectrale variant entre [1100-1400] nm, la réflectance de SiNFs/rGO/CuNPs est nettement inférieure à celle des SiNFs. Ce qui peut être attribué à l'augmentation de l'effet d'absorption des photons par l'oxyde de graphène réduit (rGO) déposé sur la surface des SiNFs [7]. Comme le cuivre s'oxyde progressivement dans l'atmosphère et dans les milieux aqueux, les oxydes de cuivre peuvent être formés [28, 29].

Les énergies des bandes interdites de SiNFs et CuO sont obtenues graphiquement en traçant les courbes de $(\alpha h \mathbf{v})^{1/2}$ et $(\alpha h \mathbf{v})^2$ en fonction de (hu) en prenant n= 2 pour les SiNFs car ils ont un gap indirect et n=1/2 pour CuO car il a un gap direct. Elles sont estimées à 1.04 eV et à 1.75 eV

pour SiNFs et CuO, respectivement (Fig. 3-26). D'après la littérature ces valeurs correspondent aux bandes interdites de Si et CuO **[30, 31]**.



Fig. 3-25. Réflectance diffuse de SiNFs, SiNFs/CuNPs et SiNFs/rGO/CuNPs : [CuSO₄] = 0.15 mg.ml⁻¹, [GO] = 0.5 mg.ml⁻¹



Fig. 3-26. Diagramme de Tauc de SiNFs et CuO

3.3.7 Impédance électrochimique

Les spectres EIS ont été enregistrés dans la gamme de fréquence 10⁻²-10⁵ Hz. Les diagrammes Nyquist de SiNFs, SiNFs/rGO et SiNFs/rGO/CuNPS (Fig. 3-27) présentent deux demi-cercles. L'un dans le domaine des hautes fréquences attribué à la résistance de transfert de charge, le second est dans le domaine des basses fréquences associé au processus diffusif **[20]**. Nous constatons que le diamètre du demi-cercle correspond au SiNFs/rGO/CuNPs est inférieur à ceux correspondent aux SiNWs et SiNFs/CuNPs. Cela indique que le rGO et CuNPs peuvent faciliter le transfert de charges et réduire la recombinaison des charges photogénérées.



Fig. 3-27. Diagramme Nyquist de SiNFs, SiNFs/CuNPs et SiNFs/rGO/CuNPs : [CuSO₄] = 0.15 mg.ml⁻¹, [GO] = 0.5 mg.ml⁻¹

3.3 Conclusion

Les principaux résultats d'analyse de dépôts de l'oxyde de graphène décoré par des nanoparticules métalliques de Cu et d'Ag par voie électrophorétique sur les nanofils de silicium sont résumés comme suit :

L'observation par le MEB révèle que les nanofils sont formés de manière uniforme et que la gravure est homogène sur toute la surface du substrat. La longueur des nanofils augmente avec le temps d'attaque chimique.

L'observation MEB et l'analyse SIMS montre que les feuillets de graphène décorés par les nanoparticules de Cu et d'Ag sont localisés principalement à la partie supérieure des nanofils et leur densité décroie en fonction de la profondeur. L'augmentation des concentrations massiques de CuSO₄ et GO à 0.5 mg.ml⁻¹ a entrainé une agglomération des nanoparticules de cuivre sous forme de dendrites. En outre, Les feuillets de graphène devient épais empêchant la pénétration de lumière incidente pour être utilisée par les nanofils de silicium.

La spectroscopie Raman et la spectroscopie IR-FT ont confirmé la réduction de l'oxyde de graphène durant le processus électrophorétique en comparant les spectres de GO déposé sur SiNFs par la méthode spin-coating avec ceux obtenus par électrophorèse.

Les mesures de réflectance diffuse montrent que les SiNFs et SiNFs modifiés par rGO et les nanoparticules de Cu et Ag ont une faible réflectance par rapport au silicium massif dans la gamme [400-800 nm]. La réflectance de SiNFs modifiés par rGO et les nanoparticules de Cu et Ag est inférieure à celle de SiNFs dans le demain [1100-1400 nm] en raison de l'absorption des photons par le corps noir (rGO).

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de SiNFs, SiNFs/rGO et SiNFs/rGO/CuNPs ont montré le rôle bénéfique de rGO et des nanoparticules de Cu dans le transfert et la séparation des charges photogénérées.

3.4 Références :

- [1] Z. Guo *et al.*, "Optical properties of silicon nanowires array fabricated by metal-assisted electroless etching," in *Next Generation (Nano) Photonic and Cell Technologies for Solar Energy Conversion*, vol. 7772, p. 77721C, Aug. 2010.
- [2] B. Moumni and A. Ben Jaballah, "Correlation between oxidant concentrations, morphological aspects and etching kinetics of silicon nanowires during silver-assist electroless etching," *Appl Surf Sci*, vol. 425, pp. 1–7, Dec. 2017.
- [3] M. Gaidi, K. Daoudi, S. Columbus, A. Hajjaji, M. A. El Khakani, and B. Bessais,
 "Enhanced photocatalytic activities of silicon nanowires/graphene oxide nanocomposite: Effect of etching parameters," *J Environ Sci (China)*, vol. 101, pp. 123–134, Mar. 2021.
- [4] L. Q. Xu, W. J. Yang, K. G. Neoh, E. T. Kang, and G. D. Fu, "Dopamine-induced reduction and functionalization of graphene oxide nanosheets," *Macromolecules*, vol. 43, no. 20, pp. 8336–8339, Oct. 2010.
- [5] B. Zahed and H. Hosseini-Monfared, "A comparative study of silver-graphene oxide nanocomposites as a recyclable catalyst for the aerobic oxidation of benzyl alcohol: Support effect," *Appl Surf Sci*, vol. 328, pp. 536–547, Feb. 2015.
- [6] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, "Structure of graphite oxide revisited," J Phys Chem B, vol. 102, no. 23, pp. 4477–4482, Jun. 1998.
- [7] H. Meng, K. Fan, J. Low, and J. Yu, "Electrochemically reduced graphene oxide on silicon nanowire arrays for enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution," *Dalt Trans*, vol. 45, no. 35, pp. 13717–13725, Aug. 2016.
- [8] E. T. Sayed *et al.*, "Electrophoretic deposition of graphene oxide on carbon brush as bioanode for microbial fuel cell operated with real wastewater," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 8, pp. 5975–5983, Jan. 2021.
- K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, and R. Car, "Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets," *Nano Lett*, vol. 8, no. 1, pp. 36–41, Jan. 2008.
- [10] E. C. Vermisoglou *et al.*, "Effect of hydrothermal reaction time and alkaline conditions on the electrochemical properties of reduced graphene oxide," in *Applied Surface*

Science, vol. 358, pp. 100–109, Dec. 2015.

- [11] X. Yu *et al.*, "Enhanced photocatalytic activity of Ag–ZnO/rGO nanocomposites for removal of methylene blue," *J Mater Sci Mater Electron*, vol. 29, no. 10, pp. 8729–8737, Mar. 2018.
- [12] A. Soam, P. Kavle, A. Kumbhar, and R. O. Dusane, "Performance enhancement of micro-supercapacitor by coating of graphene on silicon nanowires at room temperature," *Curr Appl Phys*, vol. 17, no. 2, pp. 314–320, Feb. 2017.
- [13] J. Wang, X. Yu, X. Fu, Y. Zhu, and Y. Zhang, "Accelerating carrier separation of Ag₃PO₄ via synergetic effect of PANI and rGO for enhanced photocatalytic performance towards ciprofloxacin," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 121, Jan. 2021.
- [14] M. Wang *et al.*, "Large-area, conductive and flexible reduced graphene oxide (rGO) membrane fabricated by electrophoretic deposition (EPD)," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 1747–1753, Feb. 2014.
- [15] C. M. Chen *et al.*, "Annealing a graphene oxide film to produce a free standing high conductive graphene film," *Carbon N Y*, vol. 50, no. 2, pp. 659–667, Feb. 2012.
- [16] P. A. Fritz, S. C. Lange, M. Giesbers, H. Zuilhof, R. M. Boom, and C. G. P. H. Schroën, "Simultaneous Silicon Oxide Growth and Electrophoretic Deposition of Graphene Oxide," *Langmuir*, vol. 35, no. 10, pp. 3717–3723, Mar. 2019.
- [17] X. Yang, H. Cui, Y. Li, J. Qin, R. Zhang, and H. Tang, "Fabrication of Ag₃PO₄-graphene composites with highly efficient and stable visible light photocatalytic performance," *ACS Catal*, vol. 3, no. 3, pp. 363–369, Mar. 2013.
- [18] J. Huang, W. Chen, X. Yu, X. Fu, Y. Zhu, and Y. Zhang, "Fabrication of a ternary BiOCl/CQDs/rGO photocatalyst: The roles of CQDs and rGO in adsorptionphotocatalytic removal of ciprofloxacin," *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*, vol. 597, p. 124758, Jul. 2020.
- [19] J. Chen, X. Xiao, Y. Wang, M. Lu, and X. Zeng, "Novel AgI/BiOBr/reduced graphene oxide Z-scheme photocatalytic system for efficient degradation of tetracycline," *J Alloys Compd*, vol. 800, pp. 88–98, Sep. 2019.
- [20] N. Rachedi, T. Hadjersi, F. Moulai, N. Dokhane, A. Manseri, and S. Bouanik, "Effect of

Electrolyte Type on Properties of Diamond - like Carbon Films Electrodeposited onto N-Type Si Substrate, Application as Electrode for Supercapacitors," *Silicon*, vol. 12, no. 10, pp. 2445–2453, Oct. 2020.

- [21] Y. Bao and K. Chen, "Novel Z-scheme BiOBr/reduced graphene oxide/protonated g-C
 3 N 4 photocatalyst: Synthesis, characterization, visible light photocatalytic activity and mechanism," *Appl Surf Sci*, vol. 437, pp. 51–61, Apr. 2018.
- [22] M. Diba, D. W. H. Fam, A. R. Boccaccini, and M. S. P. Shaffer, "Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamentals," *Progress in Materials Science*, vol. 82. Pergamon, pp. 83–117, Sep. 01, 2016.
- [23] L. Sansone *et al.*, "Nanochemical fabrication of a graphene oxide-based nanohybrid for label-free optical sensing with fiber optics," *Sensors Actuators B Chem*, vol. 202, pp. 523–526, Oct. 2014.
- [24] M. Mahmoudi, O. Bouras, T. Hadjersi, M. Baudu, and S. Aissiou, "Synthesis of CuOmodified silicon nanowires as a photocatalyst for the degradation of malachite green," *React Kinet Mech Catal*, vol. 134, no. 2, pp. 971–987, Nov. 2021.
- [25] X. Yu, J. Shi, L. Feng, C. Li, and L. Wang, "A three-dimensional BiOBr/rGO heterostructural aerogel with enhanced and selective photocatalytic properties under visible light," *Appl Surf Sci*, vol. 396, pp. 1775–1782, Feb. 2017.
- [26] F. C. Romeiro *et al.*, "rGO-ZnO nanocomposites for high electrocatalytic effect on water oxidation obtained by microwave-hydrothermal method," *Appl Surf Sci*, vol. 423, pp. 743–751, Nov. 2017.
- [27] B. Su, Y. Dong, Z. Jin, Q. Wang, and Z. Lei, "Enhanced photocatalytic performance of ZnO/rGO composite materials prepared via an improved two-steps method," *Ceram Int*, vol. 42, no. 6, pp. 7632–7638, May 2016.
- [28] S. Amdouni, Y. Coffinier, S. Szunerits, M. A. Zaïbi, M. Oueslati, and R. Boukherroub, "Catalytic activity of silicon nanowires decorated with silver and copper nanoparticles," *Semicond Sci Technol*, vol. 31, no. 1, Oct. 2015.
- [29] K. Pan, H. Ming, H. Yu, H. Huang, Y. Liu, and Z. Kang, "Copper nanoparticles modified silicon nanowires with enhanced cross-coupling catalytic ability," *Dalt Trans*, vol. 41,

no. 9, pp. 2564–2566, Mar. 2012.

- [30] X. Lin, S. H. Li, K. Q. Lu, Z. R. Tang, and Y. J. Xu, "Constructing film composites of silicon nanowires@CdS quantum dot arrays with ameliorated photocatalytic performance," *New J Chem*, vol. 42, no. 17, pp. 14096–14103, Aug. 2018.
- [31] S. Paul, J. Sultana, A. Bhattacharyya, A. Karmakar, and S. Chattopadhyay, "Investigation of the comparative photovoltaic performance of n-ZnO nanowire/p-Si and n-ZnO nanowire/p-CuO heterojunctions grown by chemical bath deposition method," *Optik (Stuttg)*, vol. 164, pp. 745–752, Jul. 2018.

Chapitre 4 : Application photocatalytique

4.1 Introduction

Le développement de nouvelle génération de photocatalyseurs, sous forme de matériaux nanostructurés et/ou nanocomposites, efficaces sous irradiation dans le domaine visible permettrait d'utiliser de manière plus rationnelle l'énergie solaire et d'apporter ainsi des solutions à de nombreux problèmes environnementaux. Dans ce chapitre nous présentons les résultats d'évaluation des activités photocatalytiques des nanofils de silicium modifiés par l'oxyde de graphène (rGO) et rGO décorés par les nanoparticules de cuivre et d'argent pour l'élimination de la ciprofloxacine (CIP) en milieu aqueux sous lumière visible. L'influence des paramètres de dépôt électrophorétique sur l'activité photocatalytique sera détaillée ainsi que l'ajout du peroxymonosulfate (PMS) et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

4.2 Photocatalyseur utilisés pour la dégradation de la CIP

Des différents types de photocatalyseurs ont été utilisés pour la dégradation de la CIP sous lumière visible ou ultraviolette, avec ou sans PMS dont on site les plus appropriés ci-dessous.

Assani et al. [1] ont préparé par des nanoparticules de TiO_2 sur de la montmorillonite pour la dégradation de la CIP. Le catalyseur obtenu a dégradé 67 % de la CIP après 120 min d'irradiation sous lumière ultraviolette. Mukherjee et al. [2] ont incorporé de carbone dots dans les nanostructures de ZnO afin d'obtenir un photocatalyseur. Ces nanocomposites ZnO/CDs ont permis de décomposer 97 % de la CIP pendant 135 min sous lumière du jour.

Chen et al. **[3]** ont synthétisé des catalyseurs de BiVO₄ sous forme de nanofeuillets. Les résultats obtenus indiquent que le BiVO₄ seul présente une faible activité photocatalytique envers la dégradation de la CIP sous lumière visible en raison de la recombinaison rapide des paires électron/trou photo-induites. Cependant, l'introduction du PMS (1.56 mM) a stimulé la photodégradation en obtenant un taux de dégradation égale à 94 % pendant 40 min d'irradiation visible. Ces résultats montrent le rôle du PMS dans l'amélioration de la photodégradation de la CIP.

Jing Deng et al. [4] ont élaboré des α -MnO₂ avec différentes morphologies (nanoparticules, nanofleurs et nano-bâtonnets) pour application à la photodégradation de la CIP. Ils ont trouvé que α -MnO₂ seul ne dégrade que 7 % de la CIP pendant 60 min d'irradiation sous lumière visible. Cependant, l'ajout de 1 mM de PMS a augmenté la dégradation à 93.68 %, 71.33 % et 61.97 % en présence respectivement des nanofleurs, des nanobâtonnets et des nanoparticules de α -MnO₂, pour la même durée d'irradiation.

Yang et al. **[5]** ont synthétisé une nouvelle hétérostructure plasmonique de type Ag/AgCl/Ag₂O par croissance in situ d'Ag/AgCl sur la surface des nanoparticules d'Ag₂O pour la photodégradation de la (CIP). L'efficacité photocatalytique a été nettement améliorée par rapport à celles obtenues pour les cas des nanoparticules d'Ag₂O et Ag/AgCl seules. Ceci peut être attribué à la structure Ag/AgCl qui pourrait protéger efficacement les nanoparticules d'Ag₂O de la photo-corrosion et d'améliorer par conséquent la séparation et le transfert des paires électron-trou photoinduites. Pengwei Huo et al. **[6]** ont également synthétisé des hétérostructures de type ZnWO₄-CdS par une méthode hydrothermale, cette hétérostructure a permis d'améliorer la dégradation photocatalytique sous lumière visible de la (CIP) en facilitant le transfert de charge et réduire la recombinaison des électrons-trous photo-générés, en comparaison au cas des nanoparticules de ZnWO₄ et CdS.

Cui Lai et al. **[7]** ont fabriqué des photocatalyseurs à hétérojonction binaire CuS/BiVO₄ (040) de type p-n pour dégrader la CIP. Les résultats de leurs travaux ont montré que la formation de l'hétérojonction a améliorée la photodégradation de la CIP en réduisant la recombinaison des paires é/h⁺ photogénérées. En effet, BiVO₄ et CuS ont des taux de dégradation égalent respectivement à 54.1% et 8.1%, respectivement contre 86.7 % obtenu par CuS/BiVO₄ pour un temps d'irradiation de 90 min. Nascimento Costa et al. **[8]** ont également élaboré des hétérostructures TiO₂/SnO₂ pour la photodégradation de CIP sous lumière UV. Le taux de dégradation obtenu est estimé à 98 % pendant 120 min d'irradiation.

Chun-Hui Shen et al. **[9]** ont synthétisé un photocatalyseur CeO_2/Co_3O_4 à hétérojonction p-n pour la décomposition de la CIP sous lumière visible assisté par PMS. La photodégradation sous lumière visible en absence et en présence du PMS est estimée à 43 % et à 87.8 % pendant 50 min, respectivement.

Yan Yan et al. **[10]** ont utilisé l'oxyde de graphène dans la synthétise par micro-onde des photocatalyseurs sous forme de nanocomposites de type rGO-BiVO₄ pour la dégradation de la CIP sous irradiation de lumière visible. Les nanocomposites rGO-BiVO₄ ont donné un taux de photodégradation plus élevé (68,2%) en 60 min d'irradiation par rapport à celui obtenu pour les particules de BiVO₄ pur (22,7%). Cette amélioration peut être attribuée à la séparation efficace des paires électron-trou par l'oxyde de graphène réduit.

Des nanocomposites g-C₃N₄/BiOCOOH ont été élaborés par Haijin Liu et al. **[11]** pour la dégradation de la CIP assistée par PMS. Le catalyseur a dégradé 72.1 % de la CIP après 120

min d'irradiation sous lumière visible en présence du PMS et 27 % seulement sans l'ajout du PMS.

Xin Wang et al. **[12]** ont élaboré des nanocomposites β -FeOOH@g-C₃N₄ pour l'oxydation des contaminants émergents par activation photocatalytique du peroxymonosulfate sous irradiation solaire. Les résultats obtenus indiquent que le système β -FeOOH@g-C₃N₄ /PMS a un taux dégradation élevé. En effet, 95 % de la CIP a été dégradé pendant 55 min.

Sur la base de ces travaux la modification des nanofils de silicium par l'oxyde de graphène et les nanoparticules de cuivre de d'argent serait bénéfique pour obtenir un photocatalyseur efficace en exploitant les propriétés exceptionnelles de graphène des nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent. En autre, l'ajout du PMS améliorait encore l'efficacité de la photodégradation.

4.3 Photodégradation de CIP

La cinétique de dégradation a été déterminée par la variation de l'intensité d'absorbance en fonction du temps d'irradiation à la longueur d'onde λ =276 nm qui correspond au pic caractéristique de la ciprofloxacine (Fig. 4-1).



Fig. 4-1. Spectre d'absorbance UV-vis de la ciprofloxacine à C₀=10mg.l⁻¹

4.3.1 Photolyse de la CIP

La Fig. 4-2 présente le spectre d'absorbance UV-vis de la CIP (10 mg.l⁻¹) en absence de photocatalyseur, en fonction du temps d'irradiation sous lumière visible. Le pic d'absorbance

caractéristique diminue lentement avec le temps d'irradiation. Le taux de dégradation après 200 min d'irradiation est très faible indiquant que la photolyse de CIP est négligeable.



Fig. 4-2. Spectre d'absorbance UV-vis de la CIP (10 mg.l⁻¹) en absence de photocatalyseur, en fonction du temps d'irradiation sous lumière visible.

L'efficacité photocatalytique est déterminée à partir de la variation de C_t/C_0 en fonction de temps d'irradiation. Le taux dégradation de CIP sous lumière visible est estimé à 8 % après 200 min (fig. 4.3).

La constante de vitesse de la réaction photocatalytique est déterminée à partir de la Fig. 4-4 en calculant la pente de la variation linéaire de $\ln \frac{C_0}{C_t}$ en fonction en du temps. Elle est estimée à 0.34 10⁻³ min⁻¹.



Fig. 4-3. Activité (a) et cinétique (b) de la photolyse de CIP sous lumière visible

4.4 Dégradation de la CIP en présence des photocatalyseurs

4.4.1 Dégradation de CIP en présence H-SiNFs

La Fig. 4-4 montre le spectre d'absorbance UV-vis de la CIP en présence des nanofils de silicium hydrogéné (H-SiNFs) sous irradiation visible. La hauteur du pic caractéristique de CIP à 276 nm diminue progressivement avec le temps d'irradiation. Cette diminution s'accompagne d'un décalage vers les longueurs d'ondes inferieures due au phénomène de cycloréversion et à l'élimination des sous-produits **[5]**.

Le taux de dégradation est estimé à 36% après 200 min d'irradiation sous lumière visible (Fig. 4-5). La constante de vitesse de la réaction photocatalytique calculée à partir de la figure 4-5b est égale à 1.46 10⁻³ min⁻¹

Cette amélioration photocatalytique est attribuée à la présence de liaisons d'hydrogènes (Si-Hx) en surface de nanofils de silicium, qui ont accéléré la séparation des électrons et des trous photo-induits [13]. D'autre part, les trous photogénérées peuvent réagir avec l'eau pour générer les espèces actives OH[•] capables de dégrader la CIP. En effet, l'efficacité de dégradation photocatalytique des nanofils de silicium a été étudié et prouvé dans des travaux ultérieurs tels que : la réduction de la rhodamine (B) [14], la réduction de l'oxyde de graphène sous UV [15].



Fig. 4-4. Spectre d'absorption UV-Vis de CIP en fonction du temps d'irradiation en présence des H-SiNFs



Fig. 4-5. Activité photocatalytique (a) et Cinétique de la photodégradation de CIP sous lumière visible en présence de H-SiNFs (b)

4.4.2 Dégradation de CIP en présence de SiNWs/rGO

La Fig. 4-6 présente le spectre d'absorbance UV-vis de la CIP en présence des SiNFs/rGO sous irradiation visible. La diminution de hauteur du pic caractéristique de CIP s'accompagne d'un décalage vers les longueurs d'ondes inferieures. Le taux de dégradation atteint 46.5 % après 200 min d'irradiation sous lumière visible avec une constante de vitesse égale à 3.1 .10⁻³ min⁻¹ (Fig. 4-7).

L'amélioration de l'activité photocatalytique de SiNFs/rGO par rapport à celle de SiNFs est attribuée à la séparation efficace des charges photogénérées par rGO **[16, 17]**. En effet, la présence de rGO permet aux électrons photogénérés de sauter ou traverser facilement les feuillets de rGO due à sa haute conductivité en assurant la séparation des paires électron-trou. Ce résultat est en accord avec les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) qui montrent que le rGO peut faciliter le transfert de charges et réduire la recombinaison des charges photogénérées.



Fig. 4-6. Spectre d'absorption UV-Vis de CIP en fonction du temps d'irradiation en présence des SiNFs/rGO



Fig. 4-7. Activité photocatalytique (a) et Cinétique de la photodégradation de CIP sous lumière visible en présence de SiNFs/rGO (b)

4.4.3 Dégradation de la CIP en présence de SiNWs/rGO/AgNPs

La Fig. 4-8 montre le spectre d'absorbance UV-vis de la CIP en présence de SiNFs/rGO/AgNPs sous irradiation visible. Nous constatons une diminution rapide de la hauteur du pic caractéristique de CIP par rapport aux spectres d'absorbance en présence de SiNFs et SiNFs/rGO avec un décalage vers longueurs d'onde inférieures.

Le taux de dégradation atteint 66.8 % après 200 min d'irradiation sous lumière visible avec une constante de vitesse égale à 5.2 .10⁻³ min⁻¹ (Fig. 4-9).

L'augmentation de l'activité photocatalytique de SiNFs/rGO/AgNPs est due à la séparation efficace des charges photogénérées par rGO d'une part et par AgNPs d'autre part. Il a été prouvé ultérieurement, que la présence des nanoparticules d'argent améliore l'effet photocatalytique en augmentant le taux de piégeage des électrons photogénérés en réduisant ainsi le taux de la recombinaison avec les trous **[14]**.

La contribution d'Ag₂O dans l'amélioration de l'efficacité photocatalytique ne peut pas être exclue, car Ag₂O a été détectée dans l'analyse DRX. Dans ce cas, la séparation des charges à l'hétérojonction Si/Ag₂O peut contribuer à l'amélioration de la dégradation photocatalytique des polluants organiques **[18]**.



Fig. 4-8. Spectre d'absorption UV-Vis de CIP en fonction du temps d'irradiation en présence des SiNFs/rGO/AgNPs



Fig. 4-9. Activité photocatalytique (a) et Cinétique de la photodégradation de CIP sous lumière visible en présence de SiNFs/rGO/AgNFs (b)

4.4.4 Dégradation de CIP en présence de SiNWs/rGO/CuNPs

La Fig. 4-10 présente le spectre d'absorbance UV-vis de la CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs sous irradiation visible. Nous constatons une diminution rapide de la hauteur du pic caractéristique de CIP par rapport aux spectres d'absorbance en présence de SiNFs, SiNFs/rGO et SiNFs/rGO/AgNPs avec toujours un décalage vers longueurs d'onde inférieures.

Le taux de dégradation atteint 75.55 % pour une durée de 200 min d'irradiation sous lumière visible avec une constante de vitesse égale à $7.3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Fig. 4-11).

L'amélioration de l'activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs est attribuée à la séparation efficace des charges photogénérées par rGO et par CuNPs. Les électrons photogénérés de la bande de conduction de Si peuvent être transférés aux feuillets de graphène se déplacer facilement sur le réseau de graphène en raison de sa haute conductivité électronique **[19, 20]**.

Le cuivre s'oxyde progressivement dans l'atmosphère et les milieux aquatiques par rapport à l'argent et des oxydes de cuivre peuvent être formés **[21]**. Dans ce cas les électrons de la bande de conduction de Si migrent vers la bande de conduction ou de valence de CuO (ceci dépend de type d'hétérostructures formée) en assurant une séparation des charges photogénérées. Ce résultat est en accord avec les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) qui montrent que le rGO et CuNPs facilitent le transfert de charges et réduire la recombinaison des charges photogénérées.



Fig. 4-10. Spectre d'absorption UV-Vis de CIP en fonction du temps d'irradiation en présence des SiNFs/rGO/CuNPs



Fig. 4-11. Activité photocatalytique (a) et Cinétique de la photodégradation de CIP sous lumière visible en présence de SiNFs/rGO/CuNPs (b)

4.5 Effet de la nature d'irradiation

L'effet de la nature de la lumière d'irradiation sur la photodégradation de la CIP a été étudié en utilisant le catalyseur SiNFs/rGO/CuNPs. Les concentrations initiales de GO et CuSO₄ sont respectivement 0.05 et 0.15 mg.ml⁻¹. La Fig. 4-17 présente la cinétique de dégradation de la CIP sous lumière visible et ultraviolette. Nous constatons que l'activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs est plus efficace dans le domaine visible que dans l'ultraviolet. En effet, le taux de la photodégradation sous lumière ultraviolette est égal à 73.56 % contre 75.55% sous lumière visible. Ce résultat peut être attribué aux propriétés optiques du catalyseur SiNFs/rGO/CuNPs qui absorbe la lumière visible plus que la lumière ultraviolette. En effet, l'efficacité photocatalytique dépend de la quantité charges photogénérées suite à l'absorbance de lumière.



Fig. 4-12. Activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs sous lumière visible et

4.6 Influence des paramètres de dépôt électrophorétique sur la photodégradation

L'activité de dégradation photocatalytique dépend de la taille, de la forme et de la densité des nanoparticules **[4, 10]**. Pour effectuer cette étude nous avons choisi, le catalyseurs SiNFs/rGO/CuNPs en variant les concentrations de GO et CuSO₄, la tension de polarisation appliquée et le temps de dépôt.

4.6.1 Effet des concentrations initiales

Différentes concentrations de GO et $CuSO_4$ ont été choisies pour étudier leurs effets sur les performances de dégradation photocatalytique de la CIP en présence SiNFs/rGO/CuNPs tout en fixant la tension appliquée et le temps de dépôt. Le tableau 4-1 montre les différents paramètres de dépôt :

Concentrations	[GO]	[CuSO ₄]	Tension (V)	Temps (min)
	(mg.ml ⁻¹)	(mg.ml ⁻¹)		
C1	0.05	0.05		
C2	0.05	0.5	50	2
C3	0.15	0.15		
C4	0.05	0.15	-	

Tableau. 4-1. Les différentes concentrations de GO et CuSO₄ utilisé pour l'élaboration du SiNFs/rGO/CuNPs

La Fig. 4-12 représente l'activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs préparés dans les conditions illustrées dans le tableau 1. Nous constatons que le catalyseur SiNFs/rGO/CuNPs préparé à faible concentrations de GO et CuSO4 (C1) a une faible activité photocatalytique qui correspond à un taux de dégradation égale à 50.8 % après 200 min d'irradiation sous lumière visible. L'augmentation de la concentration de CuSO₄ à 0.15 mg.ml⁻¹ en maintenant celle de GO à 0.05 mg.ml⁻¹ (C4) a permis d'améliorer l'activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuSiNFs pour obtenir un taux de dégradation égale à 75.55 % après 200 min d'irradiation sous lumière visible.

L'augmentation de la concentration de CuSO₄ encore à 0.5 mg.ml⁻¹ (C2) entraine la diminution de l'activité photocatalytique en obtenant un taux de dégradation de 62.63 % après 200 min d'irradiation sous lumière visible. Cette diminution peut être attribuée à la grande quantité des nanoparticules de Cu déposées sur les nanofils ce qui réduit la pénétration de la lumière pour être utilisée par ces derniers. Ce résultat est en concordance avec les observations MEB (Chapitre 3). L'augmentation de la concentration de GO à 0.15 mg.ml⁻¹ en maintenant celle de CuSO₄ à 0.15 mg.ml⁻¹ (C3) a conduit une légère diminution de l'activité photocatalytique (70 %). Ceci peut être expliqué par le fait que le dépôt d'une quantité élevée de rGO a pour effet de réduire l'intensité de lumière arrivant à la surface des nanofils [**10**]. En effet, les images MEB montrent que les feuillets de rGO avec une concentration initiale élevée de GO (0.5 mg.ml⁻¹) sont épais. Ainsi, les concentrations 0.05 mg.ml⁻¹ et 0.15 mg.ml⁻¹ sont choisies respectivement comme valeurs optimales de GO et CuSO₄.



Fig. 4-13. Activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs préparés à différentes concentrations de GO et CuSO4 (C1, C2, C3, C4) sous lumière visible

4.6.2 Effet de la tension de polarisation appliquée

Trois différentes tensions de polarisation ont été expérimentées (10 V, 50 V et 100 V) pour étudier leur effet sur les performances de dégradation photocatalytique de la CIP en présence SiNFs/rGO/CuNPs tout en fixant les concentrations de GO et de CuSO₄ à 0.05 et à 0.15 mg.ml⁻¹, respectivement. Le temps de dépôt est fixé à 2 min.

La Fig. 4-13 montre l'activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs préparés avec différentes tensions de polarisation. Nous remarquons que le catalyseur SiNFs/rGO/CuNPs préparé avec une tension de 10 V donne un faible taux de de dégradation 50.23 % après 200 min d'irradiation sous lumière visible. L'augmentation de la tension appliquée à 50 V a conduit à l'amélioration de l'activité photocatalytique du catalyseur où un taux de dégradation de 75.55 est obtenu. L'augmentation plus de la tension appliquée à 100 V a entrainé une diminution du taux de dégradation à 66.65 % après 200 min d'irradiation sous lumière visible.

Il est bien connu que le principe du dépôt électrophorétique est basé sur la migration de particules chargées en suspension, générée par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes. En effet, L'activité photocatalytique peut être améliorée par le choix approprie d'une tension de

polarisation qui permet de déposer une quantité suffisante de rGO et CuNPs. Cependant, un dépôt excessif peut entrainer un effet inverse comme observé dans notre cas.

Par conséquent, une tension de 50 V est choisie comme valeur optimale pour le dépôt électrophorétique.



Fig. 4-14. Activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs obtenus à différentes tensions de polarisation sous lumière visible

4.6.3 Effet du temps de dépôt électrophorétique

Trois différents temps de dépôt ont été choisis (20 s, 2 min et 5 min) pour étudier leur effet sur les performances de dégradation photocatalytique de la CIP en présence SiNFs/rGO/CuNPs tout en fixant les concentrations de GO et CuSO₄ respectivement à 0.05 et 0.15 mg.ml⁻¹. La tension appliquée pendant le dépôt est de 50 V.

La Fig. 4-14 montre l'activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs élaborés à différents temps de dépôt. Nous constatons que l'augmentation du temps de dépôt de 20 s à 2 min a conduit à une légère amélioration de l'activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs. Ce résultat montre que l'augmentation du temps dépôt permet de déposer une quantité suffisante de rGO et CuNPs sur les nanofils de silicium ce qui améliore l'activité photocatalytique. Le catalyseur élaboré avec un temps de dépôt de 5 min montre une activité photocatalytique très proche à celui préparé avec un temps de dépôt de 2 min.

En prenant en considération l'efficacité photocatalytique du catalyseur, un temps de 2 min est choisi comme valeur optimale de dépôt électrophorétique.



Fig. 4-15. Activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs obtenus à différents temps de dépôt4.6.4 Influence de la longueur des nanofils

Pour étudier l'influence de la longueur des nanofils sur l'activité photocatalytique, nous avons choisi le catalyseur SiNFs/rGO/CuNPs. Les concentrations initiales de GO et CuSO₄ sont respectivement 0.05 et 0.15 mg.ml⁻¹. Le temps de dépôt et la tension appliquée sont 2 min et 50 V, respectivement.

La Fig. 4-15 présente l'activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs élaborés avec différentes longueurs des nanofils (10 μ m, 14 μ m, 21 μ m, 27 μ m et 43 μ m). Nous constatons que l'activité photocatalytique des catalyseurs avec des longueurs de nanofil de 10 μ m de 14 μ m est la plus élevée dans l'intervalle 0-120 min d'irradiation sous lumière visible, au-delà de 120 min elle ralentit. Le catalyseur avec une longueur de 21 μ m montre la meilleure activité photocatalytique pour une durée d'irradiation de 200 min. L'augmentation de la longueur des nanofils à 27 μ m et à 43 μ m a réduit l'activité photocatalytique des catalyseurs. Ainsi, une longueur de 21 μ m est prise comme une valeur optimale pour la synthèse des nanofils.

Gaidi et al. ont étudié l'influence de la longueur des nanofils modifié par l'oxyde de graphène (GO) sur la photodégradation du bleu de méthylène. Ils ont trouvé que la longueur optimale des nanofils pour avoir une meilleure activité photocatalytique est de 18 µm. Au-delà de cette longueur, la vitesse de dégradation a diminué **[22]**.



Fig. 4-16. Activité photocatalytique de SiNFs/rGO/CuNPs avec différentes longueurs des nanofils de silicium

4.7 Réutilisation des photocatalyseurs

La stabilité et la réutilisabilité du catalyseur sont des facteurs importants pour son application pratique. Parmi les avantages de la nouvelle génération de photocatalyseurs figure la possibilité de sa réutilisation, ce qui permet de réduire le coût de la dépollution de l'eau et de l'environnement.

Dans le but de s'assurer que le photocatalyseur garde son activité photocatalytique durant le processus de dégradation et la possibilité de sa réutilisation, plusieurs tests de dégradation photocatalytique de la ciprofloxacine (10mg.l⁻¹) ont été réalisés sur les photocatalyseurs SiNFs/rGO/AgNPs et SiNFs/rGO/CuNPs. Le photocatalyseur est rincé à l'eau désionisée et séché sous azote à la fin de chaque cycle. Les résultats donnés sur la Fig. 4-16 montrent que les photocatalyseurs peuvent être utilisés plusieurs fois avec une légère diminution de l'efficacité. Le photocatalyseur SiNFs/rGO/CuNPs est plus stable que SiNFs/rGO/AgNPs. En effet, après le deuxième cycle SiNFs/rGO/CuNPs maintient son activité photocatalytique. Cependant SiNFs/rGO/AgNPs a subi une légère diminution de l'activité photocatalytique.



4.8 Effet du peroxyde d'hydrogène

L'effet de l'ajout de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur la photodégradation de la CIP a été étudié en utilisant le catalyseur SiNFs/rGO/CuNPs. Les concentrations initiales de GO et CuSO₄ sont respectivement 0.05 et 0.15 mg.ml⁻¹. Le temps de dépôt et la tension appliquée sont 2 min et 50 V, respectivement. Le volume ajouté à la solution de CIP est égal à 50 µL.

Comme le montre la figure Fig. 4-18, l'ajout H_2O_2 a accéléré nettement la photodégradation de CIP. En effet, un taux de dégradation de 63,6 % a été obtenu pendant 40 min seulement d'irradiation sous lumière visible. Le taux de dégradation après 200 min d'irradiation est estimé à 82.34 % contre 75.55 % sans l'ajout de H_2O_2 . Cette amélioration est attribuée à l'augmentation de la concentration des radicaux oxydants selon le mécanisme suivant **[23]** :

 H_2O_2 réagit avec les électrons photogénérés de la bande de conduction pour produire des radicaux hydroxyles et des anions hydroxyde. Il peut réagir également avec les radicaux superoxydes pour former radicaux hydroxyles, les anions hydroxyde et la molécule d'oxygène. Le H_2O_2 se décompose par la photolyse pour produire les radicaux hydroxyles.

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + OH^- \qquad 4-1$$

$$H_2O_2 + O_2^- \rightarrow OH^- + OH^- + O_2 \qquad 4-2$$

$$H_2O_2 + h\nu \to OH^- + OH^- \qquad 4-3$$



Fig. 4-18. Cinétique de dégradation de CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs avec et sans H2O2 sous lumière visible

4.9 Effet du peroxymonosulfate sur la photodégradation de CIP

Afin d'améliorer la photodégradation de CIP est réduire le temps de réaction, du peroxymonosulfate (PMS) a été ajouté. La Fig. 4-19 présente la cinétique de dégradation de CIP en présence de différents catalyseurs et du PMS avec une concentration égale à 0.6 M à l'abri de lumière et sous irradiation visible. La dégradation de CIP en présence SiNFs, SiNFs/rGO, SiNFs/CuNPs et SiNFs/rGO/CuNPs est faible à l'obscurité. Cependant, une amélioration de la dégradation de CIP est observée sous lumière visible **[24]**. En effet, Les catalyseurs SiNFs, SiNFs/rGO, SiNFs/CuNPs ont permis d'obtenir des taux de dégradation respectivement de 58.25%, 74.41% et 80.21% pendant 80 min d'irradiation visible. Une amélioration remarquable de l'activité de photodégradation a été obtenue en utilisant SiNWs/rGO/CuNPs où un taux de dégradation de 95,78% a été atteint après 40 minutes seulement. Ces résultats confirment que le système Photocatalyseur/PMS peut efficacement promouvoir la réaction de photocatalyse.



Fig. 4-19. Cinétique de dégradation de CIP en présence de différents catalyseurs avec [PMS]= 0.6 M : à l'abri de lumière (a) sous lumière visible (b)

4.9.1 Effet de concentration de PMS

Généralement, la dégradation du polluant dépend de la concentration de PMS. La Fig. 4-20 présente la cinétique de dégradation de CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs à différentes concentrations de PMS sous lumière visible. Une faible concentration de PMS (0.1 M) a une faible influence sur l'activité photocatalytique. Cependant, l'ajout de 0.3 M de PMS accélère la réaction photocatalytique en obtenant un taux de dégradation de 77 % après 40 min. L'augmentation de la quantité de PMS à 0.6 mM a considérablement amélioré le taux de dégradation du CIP atteignant 95,78 % après 40 minutes d'irradiation. L'ajout de 1 mM de PMS a conduit à une légère diminution de l'efficacité photocatalytique ce qui peut être attribué à l'excès du PMS qui peut conduire à la recombinaison des radicaux selon l'équations (4-6-4-8) [**25**]. En outre, le PMS peut réagir avec OH et SO_4^- pour produire des oxydants moins réactifs tels que SO_5^- et H₂O₂ (équations 4-9-4-12) [**26**].

$$SO_4^{-} + SO_4^{-} \to S_2O_8^{2-}$$
 4-4

$$SO_4^- + OH^- \rightarrow HSO_4^- + \frac{1}{2}O_2$$
 4-6

$$HSO_5^- + OH^- \rightarrow SO_5^- + OH^-$$
$$HSO_{5}^{-} + SO_{4}^{-} \rightarrow SO_{5}^{-} + SO_{4}^{2-} + H^{+}$$
 4-8

$$HSO_{5}^{-} + OH \rightarrow HO_{2} + SO_{4}^{2-} + H^{+}$$
 4-9

$$HSO_5^- + SO_4^- + H_2O \rightarrow HO_2^- + 2SO_4^{2-} + 2H^+$$
 4-10

En prenant en considération l'efficacité photocatalytique du système photocatalyseur/PMS, la concentration 0.6 mM est choisie comme valeur optimale du PMS.



Fig. 4-20. Cinétique de dégradation de CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs à différentes concentrations de PMS sous lumière visible

4.10 Réutilisation du système photocatalyseur/PMS

Afin de s'assurer que le système photocatalyseur/PMS maintient son activité photocatalytique durant le processus de dégradation et la possibilité de sa réutilisation, plusieurs tests de dégradation photocatalytique de CIP (10mg.l⁻¹) ont été réalisés dans les mêmes conditions sur le même photocatalyseur SiNFs/rGO/CuNPs en présence de 0.6 mM de PMS. Le photocatalyseur est rincé à l'eau désionisée et séché sous azote à la fin de chaque cycle.

L'activité photocatalytique a légèrement diminué au cours des expériences de cyclage (Fig. 4-21). En effet, le taux de dégradation du CIP reste supérieur à 93% après quatre cycles indiquant que le système est bien réutilisable.



Fig. 4-21. Effet de réutilisation du système SiNFs/rGO/CuNPs/PMS sur la dégradation de CIP L'analyse DRX (Fig. 4-22) et l'observation MEB (Fig. 4-23) du SiNWs/rGO/CuNPs ont été réalisées après le quatrième cycle pour confirmer sa stabilité. Les résultats montrent que la structure et la morphologie du catalyseur n'ont subi pas de changement clair.



Fig. 4-22. Diffractogramme de SiNFs/rGO/CuNPs avant et après la réaction photocatalytique.



Fig. 4-23. Images MEB de SiNFs/rGO/CuNPs avant (a) et après (b) la quatrième test photocatalytique

4.]

4.11.1 Rôle des espèces réactives

Afin de déterminer le rôle des espèces réactives impliquées dans la dégradation CIP avec et sans PMS, une série des réactions en présence et en absences des inhibiteurs (scavenger) a été effectuée. La formation des espèces intermédiaires oxydatives possibles telles que h^+ , OH^{\bullet} , $O_2^{\bullet-}$ et $SO_4^{\bullet-}$ et leur rôle dans le processus de dégradation de CIP, ont été évalués à l'aide d'un piégeur (quencher) approprié à ces espèces. Dans cette étude, nous avons utilisé quatre inhibiteurs des radicaux : Ethylène diamine tétra acétique disodique (EDTA-Na2, 1 mM), p-Benzoquinone (BQ, 1 mM), isopropanol (IPA, 10 mM), méthanol (MeOH, 10 mM) comme piégeurs des trous (h^+), des radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$), des radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}), et des radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$), respectivement [**27**].

L'effet des inhibiteurs sur la cinétique de dégradation de CIP est illustré sur la Figure 4-24. En absence de PMS, la dégradation de CIP a diminué de 80.48% à 44.53%, 39.07% et à 37.09% lorsque IPA, EDTA et BQ ont été ajoutés respectivement. Cela suggère que les radicaux ($O_2^{\bullet-}$, OH^{\bullet}), et trous (h^+) contribuent à la dégradation du CIP (Fig. 4-24 (a)). Le rôle de ces espèces impliquées dans le processus de dégradation suit l'ordre suivant : $O_2^{\bullet-} > h^+ > OH^{\bullet}$.

Cependant, en présence de PMS (Fig. 4-24 (b)), la dégradation du CIP a diminué de 97% à 56,39%, 54,03%, 53,36% et 29,37% lorsque IPA, MeOH, BQ et EDTA ont été ajoutés, respectivement, indiquant que h^+ , $O_2^{\bullet-}$, $SO_4^{\bullet-}$ et OH^{\bullet} participent à dégradation du CIP. Nous constatons également que les h^+ jouent un rôle plus important que $SO_4^{\bullet-}$, $O_2^{\bullet-}$ et OH^{\bullet} dans le processus de dégradation,

contrairement au cas précédent (sans PMS) où $O_2^{\bullet-}$ a joué un rôle principal. Cela implique que le PMS a amélioré la séparation des porteurs photogénérés en réagissant avec des électrons [28].



Fig. 4-24. Effet de différents inhibiteurs sur la cinétique de photodégradation de CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs sans (a) avec (b) PMS

4.11.2 Mécanisme de la photodégradation

Pour comprendre le mécanisme de photodégradation de CIP, nous allons déterminer les bandes d'énergie des semi-conducteurs. Les énergies de la bande de valence (E_{BV}) et de la bande de conduction (E_{BC}) sont calculés à partir des équations suivantes **[29]** :

$$E_{BV} = X - E^e + 05E_g$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g$$

$$4-11$$

$$4-12$$

Où :

X : est l'électronégativité des atomes, elle prenne la valeur de 4.55 eV et 5.82 eV pour respectivement Si et CuO [30, 31].

E^e : est l'énergie des électrons libres sur l'échelle de l'hydrogène (environ 4,5 eV).

Eg : Energie de la bande interdite qui égale à 1.04 eV pour SiNWs et à 1.75 eV pour CuO (Chapitre 3).

Les E_{VB} des SiNFs et du CuO sont 0.57 eV et 2.19 eV, respectivement. Tandis que les E_{CB} des SiNFs et du CuO sont – 0.47 eV et 0.44 eV, respectivement.

La combinaison des résultats obtenus et ceux de la littérature **[32]** permet de proposer un mécanisme de la photodégradation de CIP en présence SiNFs/rGO/CuNPs et du PMS comme illustré dans la Fig. 4-25.

Lorsque le catalyseur est irradié par la lumière visible, les SiNFs et les nanoparticules de CuO sont excités et génèrent des pairs électron-trou. Si le transfert des paires électron-trou photoexcitées se produit selon le système hétérojonction (type II), les électrons photogénérés dans la bande de conduction (BC) des SiNWs migrent vers la BC du CuO tandis que les trous photogénérés dans la bande de valence (BV) du CuO migrent vers la BV des SiNWs. Ainsi, les électrons dans la BC du CuO ne peuvent pas réduire O_2 en $O_2^{\bullet-}$ car le potentiel de la BC du CuO est moins négatif que le potentiel standard de réduction de l'oxygène (-0.33 eV) [**33, 34**]. Ceci n'est pas en accord avec les résultats des expériences de piégeage des radicaux qui montrent que $O_2^{\bullet-}$ est un oxydant prédominant de la dégradation de CIP.

Cependant, si le transfert des paires électron-trou photogénérées suit le chemin d'un système à schéma Z, les électrons photogénérés dans le BC du CuO réagissent avec les trous dans le BV des SiNWs à travers le rGO, ce qui favorise la séparation des paires électron-trou photogénérées [35, 36]. Les électrons photoexcités dans le BC des SiNWs se déplacent vers les rGO pour activer le PMS et réduisent O₂. Ils peuvent être également piégés par les nanoparticules de cuivre CuNPs ce qui assure encore la séparation des charges photogénérées. Les trous photoexcités dans la BV du CuO peuvent directement décomposer le CIP ou oxyder OH^- en produisant OH^{\bullet} car le potentiel VB du CuO est plus positif que celui OH^-/OH^{\bullet} (1.99 eV) [37]. Les radicaux OH^{\bullet} peuvent être générés par $SO_4^{\bullet-}$ et $O_2^{\bullet-}$ selon les équations 4-19 et 4-20.

La photodégradation du CIP est résumée selon les étapes suivantes :

$$SiNFs/rGO/CuNPs + h\nu \rightarrow e^- + h^+$$
 4-13

$$\mathrm{HSO}_{5}^{-} + \mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{SO}_{4}^{-} + \mathrm{OH}^{-}$$
 4-15

$$OH^- + h^+ \rightarrow OH^-$$
 4-16

$$O_2^{-} + H^+ \to OH^- \tag{4-17}$$

$$SO_4^- + H_2O \to HSO_5^- + OH^+ + H^+$$
 4-18

$$h^{+} + O_{2}^{-} + SO_{4}^{-} + OH^{-} + CIP \rightarrow CO_{2} + H_{2}O + NO_{3} + F$$
 4-19



Fig. 4-25. Mécanisme de photodégradation de CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs et PMS.

4.11.3 Les sous-produits et les voies de la photodégradation de CIP

D'après la littérature **[38]**, il y a trois voix possibles pour la photodégradation de la CIP comme illustré dans la figure 4-26 :

Voie 01 : La pipérazine est rompue pour former la CIP 1. Par la suite, la CIP 1 élimine deux groupes -CO et se transforme en CIP 4. La CIP 4 peut être encore oxydée en CIP 5 à m/z 291.

Enfin, la CIP 7 peut être obtenue par la décarboxylation et la décarbonylation de la CIP 5. Ainsi, La pipérazine de CIP est complètement détruite.

Voie 02 : Elle comprend principalement la défluoration, la destruction des fragments de quinolone et des cycles benzéniques, et la perte du cycle pipérazine. Les fragments de quinolone dans la fluoroquinolone peuvent être attaqués par des groupes actifs sur la double liaison carbone-carbone adjacente au groupe acide carboxylique **[39]**.

En conséquence, la CIP 9 avec des formes protonées à m/z 362 est générée et suivi par la CIP 10 qui se forme à nouveau avec la perte du groupe -CO. Par la suite, le cycle benzénique de CIP 11 est également susceptible d'être ouvert et de conduire à la formation de CIP 12. La CIP 13 est générée à partir de CIP 12 par la perte du cycle pipérazine. La voie 2 permet la destruction complète de la structure de CIP.

Voie 03 : est un processus d'hydroxylation. La CIP est soumises à divers degrés d'hydrolyse et génère la CIP 14, CIP 15 et la CIP 16. Ensuite, le cycle quinolone est rompu, ce qui entraîne la formation de CIP 17. De plus, la CIP 8, CIP 13 et la CIP 17 peuvent également subir une série de réactions telles que le fractionnement des cycles quinolone et/ou pipérazine, l'hydroxylation et la décarboxylation, et sont finalement minéralisés en CO_2 , H_2O , NO_3 et F.



Fig. 4-26. Schéma représentant les voies et les et sous-produits de la photodégradation de CIP [39]

4.12 Conclusion

Les nanofils de silicium modifiés par l'oxyde de graphène réduit et par l'oxyde de graphène décoré par des nanoparticules métalliques de Cu et d'Ag ont été utilisés entant que photocatalyseur pour la photodégradation de la ciprofloxacine (CIP) sous irradiation de lumière visible en présence et en absence du peroxymonosulfate.

Un taux de photodégradation de la CIP en présence des nanofils de silicium hydrogénés (H-SiNFs) de 36 % est obtenu après 200 min d'irradiation sous lumière visible. La décoration des nanofils de silicium par rGO (SiNFs /rGO) a permis d'augmenter le taux de la dégradation à 46.5 % sous lumière visible. Cependant, les photocatalyseurs SiNFs/rGO/AgNPs et SiNFs/rGO/CuNPs ont présenté une meilleure activité photocatalytique où des taux de dégradation égaux à 66.8 et 75.55 % ont été obtenus, respectivement. Les essais de réutilisation

des catalyseurs ont montré que le catalyseur SiNFs/rGO/CuNPs est plus stable que SiNFs/rGO/AgNPs.

L'étude de l'influence des paramètres de dépôt électrophorétique sur l'activité photocatalytique a montré que les valeurs optimales des concentrations initiales de GO et CuSO₄ sont 0.05 mg.ml⁻¹ et 0.15 mg.ml⁻¹, respectivement. Pareillement, les valeurs optimales du temps de dépôt et la tension de polarisation appliquée sont 20 min et 50 V, respectivement. Une valeur optimale de la longueur optimale des nanofils de silicium de 21 µm correspondant à un temps d'attaque chimique de 30 min a été trouvée. Cependant, il a été constaté que l'activité photocatalytique SiNFs/rGO/CuNPs sous lumière ultraviolette est inférieure à celle sous lumière visible.

Il a été montré que l'ajout du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) améliore le taux de dégradation de CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs où un taux de dégradation de 63,6 % est obtenu après 40 min d'irradiation sous lumière visible. Néanmoins, le couplage de SiNFs/rGO/CuNPs avec le peroxymonosulfate (PMS) a amélioré considérablement le taux de dégradation et réduit le temps de réaction où 95.78 % de CIP a été dégradé pendant 40 min seulement.

Le catalyseur SiNFs/rGO/CuNPs a été réutilisé plusieurs fois en présence du PMS sans perdre son efficacité. Les résultats MEB et DRX ont montrés que le catalyseur n'a pas subi de changement de la morphologie et de la structure indiquant sa bonne stabilité.

Les résultats des tests de piégeage des espèces réactives montrent que les trous h^+ et les radicaux $O_2^{\bullet-}$, $SO_4^{\bullet-}$, OH^{\bullet} sont impliqués dans le processus de la dégradation de CIP. Un mécanisme possible de dégradation du CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs et du PMS sous lumière visible a été discuté.

4.13 Références :

- A. Hassani, A. Khataee, and S. Karaca, "Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling," *J Mol Catal A Chem*, vol. 409, pp. 149–161, Dec. 2015.
- [2] I. Mukherjee, V. Cilamkoti, and R. K. Dutta, "Sunlight-Driven Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin by Carbon Dots Embedded in ZnO Nanostructures," ACS Appl Nano Mater, vol. 4, no. 8, pp. 7686–7697, 2021.
- [3] F. Chen *et al.*, "Catalytic degradation of ciprofloxacin by a visible-light-assisted peroxymonosulfate activation system: Performance and mechanism," *Water Res*, vol. 173, p. 115559, Apr. 2020.
- [4] J. Deng *et al.*, "Degradation of ciprofloxacin using γ-MnO₂ activated peroxymonosulfate process: Effect of water constituents, degradation intermediates and toxicity evaluation," *Chem Eng J*, vol. 330, pp. 1390–1400, Dec. 2017.
- [5] S. Yang, D. Xu, B. Chen, B. Luo, and W. Shi, "In-situ synthesis of a plasmonic Ag/AgCl/Ag₂O heterostructures for degradation of ciprofloxacin," *Appl Catal B Environ*, vol. 204, pp. 602–610, May 2017.
- [6] P. Huo *et al.*, "Fabrication of ZnWO₄-CdS heterostructure photocatalysts for visible light induced degradation of ciprofloxacin antibiotics," *J Ind Eng Chem*, vol. 37, pp. 340–346, May 2016.
- [7] C. Lai *et al.*, "Fabrication of CuS/BiVO₄ (0 4 0) binary heterojunction photocatalysts with enhanced photocatalytic activity for Ciprofloxacin degradation and mechanism insight," *Chem Eng J*, vol. 358, pp. 891–902, Feb. 2019.
- [8] L. N. Costa, F. X. Nobre, A. O. Lobo, and J. M. E. de Matos, "Photodegradation of ciprofloxacin using Z-scheme TiO₂/SnO₂ nanostructures as photocatalyst," *Environ Nanotechnology, Monit Manag*, vol. 16, p. 100466, Dec. 2021.
- [9] C. H. Shen, X. J. Wen, Z. H. Fei, Z. T. Liu, and Q. M. Mu, "Visible-light-driven activation of peroxymonosulfate for accelerating ciprofloxacin degradation using CeO₂/Co₃O₄ p-n heterojunction photocatalysts," *Chem Eng J*, vol. 391, p. 123612, Jul.

2020.

- [10] Y. Yan *et al.*, "Microwave-assisted in situ synthesis of reduced graphene oxide-BiVO₄ composite photocatalysts and their enhanced photocatalytic performance for the degradation of ciprofloxacin," *J Hazard Mater*, vol. 250–251, pp. 106–114, Apr. 2013.
- [11] H. Liu *et al.*, "Peroxymonosulfate-assisted photocatalysis with g-C₃N₄/BiOCOOH nanocomposites for the synergistic removal of organic pollutants," *J Water Process Eng*, vol. 38, p. 101580, Dec. 2020.
- [12] X. Wang, W. Lu, Z. Zhao, H. Zhong, Z. Zhu, and W. Chen, "In situ stable growth of β -FeOOH on g-C₃N₄ for deep oxidation of emerging contaminants by photocatalytic activation of peroxymonosulfate under solar irradiation," *Chem Eng J*, vol. 400, p. 125872, Nov. 2020.
- [13] M. Shao, L. Cheng, X. Zhang, D. D. D. Ma, and S. T. Lee, "Excellent photocatalysis of HF-treated silicon nanowires," *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 49, pp. 17738–17739, Dec. 2009.
- [14] N. Megouda, Y. Cofininier, S. Szunerits, T. Hadjersi, O. ElKechai, and R. Boukherroub,
 "Photocatalytic activity of silicon nanowires under UV and visible light irradiation," *Chem Commun*, vol. 47, no. 3, pp. 991–993, Dec. 2011.
- [15] O. Fellahi *et al.*, "Reduction of Cr(VI) to Cr(III) using silicon nanowire arrays under visible light irradiation," *J Hazard Mater*, vol. 304, pp. 441–447, Mar. 2016.
- [16] A. Mishra *et al.*, "Rapid photodegradation of methylene blue dye by rGO-V₂O₅ nano composite," *J Alloys Compd*, vol. 842, p. 155746, Nov. 2020.
- [17] C. C. Wang, F. S. Shieu, and H. C. Shih, "Enhanced photodegradation by rGO/ZnO coreshell nanostructures," *J Environ Chem Eng*, vol. 8, no. 1, Feb. 2020.
- [18] R. Ghosh, J. Ghosh, R. Das, L. P. L. Mawlong, K. K. Paul, and P. K. Giri, "Multifunctional Ag nanoparticle decorated Si nanowires for sensing, photocatalysis and light emission applications," *J Colloid Interface Sci*, vol. 532, pp. 464–473, Dec. 2018.
- [19] Y. Li, X. Xiao, and Z. Ye, "Fabrication of BiVO₄ /RGO/Ag₃PO₄ ternary composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance," *Appl Surf Sci*, vol. 467–468, pp. 902–911, Feb. 2019.

- [20] G. Xu *et al.*, "A novel Ag-BiOBr-rGO photocatalyst for enhanced ketoprofen degradation: Kinetics and mechanisms," *Sci Total Environ*, vol. 678, pp. 173–180, Aug. 2019.
- [21] S. Naama, T. Hadjersi, H. Menari, G. Nezzal, L. B. Ahmed, and S. Lamrani, "Enhancement of the tartrazine photodegradation by modification of silicon nanowires with metal nanoparticles," *Mater Res Bull*, vol. 76, pp. 317–326, Apr. 2016.
- [22] M. Gaidi, K. Daoudi, S. Columbus, A. Hajjaji, M. A. El Khakani, and B. Bessais,
 "Enhanced photocatalytic activities of silicon nanowires/graphene oxide nanocomposite: Effect of etching parameters," *J Environ Sci (China)*, vol. 101, pp. 123–134, Mar. 2021.
- [23] I. Poulios and I. Aetopoulou, "Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions," *Environ Technol (United Kingdom)*, vol. 20, no. 5, pp. 479–487, May 1999.
- [24] X. Chen *et al.*, "Degradation of tetracycline hydrochloride by coupling of photocatalysis and peroxymonosulfate oxidation processes using CuO-BiVO₄ heterogeneous catalyst," *Process Saf Environ Prot*, vol. 145, pp. 364–377, Jan. 2021.
- [25] R. Khaghani, B. Kakavandi, K. Ghadirinejad, E. Dehghani Fard, and A. Asadi, "Preparation, characterization and catalytic potential of γ-Fe₂O₃@AC mesoporous heterojunction for activation of peroxymonosulfate into degradation of cyfluthrin insecticide," *Microporous Mesoporous Mater*, vol. 284, pp. 111–121, Aug. 2019.
- [26] F. Ghanbari, J. Wu, M. Khatebasreh, D. Ding, and K. Y. A. Lin, "Efficient treatment for landfill leachate through sequential electrocoagulation, electrooxidation and PMS/UV/CuFe₂O₄ process," *Sep Purif Technol*, vol. 242, p. 116828, Jul. 2020.
- [27] Y. Huang, S. Kou, X. Zhang, L. Wang, P. Lu, and D. Zhang, "Facile fabrication of Z-scheme Bi₂WO₆/WO₃ composites for efficient photodegradation of bisphenol a with peroxymonosulfate activation," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 4, p. 724, Apr. 2020.
- [28] C. Jin, J. Kang, Z. Li, M. Wang, Z. Wu, and Y. Xie, "Enhanced visible light photocatalytic degradation of tetracycline by MoS₂/Ag/g-C₃N₄ Z-scheme composites with peroxymonosulfate," *Appl Surf Sci*, vol. 514, p. 146076, Jun. 2020.
- [29] S. K. Ray, D. Dhakal, and S. W. Lee, "Rapid degradation of naproxen by AgBr-A-

NiMoO₄ composite photocatalyst in visible light: Mechanism and pathways," *Chem Eng J*, vol. 347, pp. 836–848, Sep. 2018.

- [30] X. Lin, S. H. Li, K. Q. Lu, Z. R. Tang, and Y. J. Xu, "Constructing film composites of silicon nanowires@CdS quantum dot arrays with ameliorated photocatalytic performance," *New J Chem*, vol. 42, no. 17, pp. 14096–14103, Aug. 2018.
- [31] M. Rafieezadeh and A. H. Kianfar, "Synthesis and characterization of the magnetic submicrocube Fe₃O₄/TiO₂/CuO as a reusable photocatalyst for the degradation of dyes under sunlight irradiation," *Environ Technol Innov*, vol. 23, p. 101756, Aug. 2021.
- [32] H. Li, Z. Su, S. Hu, and Y. Yan, "Free-standing and flexible Cu/Cu₂O/CuO heterojunction net: A novel material as cost-effective and easily recycled visible-light photocatalyst," *Appl Catal B Environ*, vol. 207, pp. 134–142, Jun. 2017.
- [33] X. Ren, K. Wu, Z. Qin, X. Zhao, and H. Yang, "The construction of type II heterojunction of Bi₂WO₆/BiOBr photocatalyst with improved photocatalytic performance," *J Alloys Compd*, vol. 788, pp. 102–109, Jun. 2019.
- [34] F. Guo *et al.*, "Study on highly enhanced photocatalytic tetracycline degradation of type
 II AgI/CuBi2O4 and Z-scheme AgBr/CuBi₂O₄ heterojunction photocatalysts," J Hazard Mater, vol. 349, pp. 111–118, May 2018.
- [35] D. Ma, J. Wu, M. Gao, Y. Xin, T. Ma, and Y. Sun, "Fabrication of Z-scheme g-C₃N₄/rGO/Bi₂WO₆ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity," *Chem Eng J*, vol. 290, pp. 136–146, Apr. 2016.
- [36] X. Liu *et al.*, "Integrating the Z-scheme heterojunction into a novel Ag₂ O@rGO@reduced TiO₂ photocatalyst: Broadened light absorption and accelerated charge separation co-mediated highly efficient UV/visible/NIR light photocatalysis," J Colloid Interface Sci, vol. 538, pp. 689–698, Mar. 2019.
- [37] S. M. Lam, J. C. Sin, A. Z. Abdullah, and A. R. Mohamed, "Sunlight responsive WO₃/ZnO nanorods for photocatalytic degradation and mineralization of chlorinated phenoxyacetic acid herbicides in water," *J Colloid Interface Sci*, vol. 450, pp. 34–44, Jul. 2015.
- [38] X. J. Wen, C. G. Niu, L. Zhang, C. Liang, H. Guo, and G. M. Zeng, "Photocatalytic

degradation of ciprofloxacin by a novel Z-scheme CeO₂–Ag/AgBr photocatalyst: Influencing factors, possible degradation pathways, and mechanism insight," *J Catal*, vol. 358, pp. 141–154, Feb. 2018.

[39] D. Ding *et al.*, "Mechanism insight of degradation of norfloxacin by magnetite nanoparticles activated persulfate: Identification of radicals and degradation pathway," *Chem Eng J*, vol. 308, pp. 330–339, Jan. 2017. **Conclusion générale**

Conclusion générale

Le principal défi dans la tendance actuelle pour concevoir des photocatalyseurs efficaces est l'amélioration de l'exploitation de l'énergie solaire tout en facilitant la séparation des charges et en prenant en compte de leur faible toxicité ainsi que de leurs propriétés physiques et chimiques. Diverses méthodes ont été adoptées afin d'améliorer l'activité photocatalytique tels que le dopage, la formations des hétérostructures, la sensibilisation aux colorants et le couplage avec des matériaux à base de carbone.

Cette étude a porté sur l'élaboration des photocatalyseurs à base des nanofils de silicium (SiNFs) modifiés par l'oxyde de graphène réduit (rGO), et par l'oxyde de graphène décoré par des nanoparticules métalliques d'argent et de cuivre en vue de leur utilisation pour la dégradation d'un polluant émergent sous la lumière du jour.

L'élaboration des nanofils de silicium a été réalisée par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes. Le dépôt de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène décoré par des nanoparticules de cuivre et d'argent a été effectué par électrophorèse.

L'observation par le MEB révèle que les nanofils sont formés de manière uniforme et que la gravure est homogène sur toute la surface du substrat. La longueur des nanofils augmente avec le temps d'attaque chimique. L'observation MEB et l'analyse SIMS montrent que les feuillets de graphène décorés par les nanoparticules de Cu et d'Ag sont localisés principalement dans la partie supérieure des nanofils et leur densité diminue en fonction de la profondeur. L'augmentation des concentrations massiques de CuSO₄ et GO à 0.5 mg.ml⁻¹ a entrainé une agglomération des nanoparticules de cuivre sous forme de dendrites. En outre, Les feuillets de graphène deviennent épais empêchant la pénétration de lumière incidente pour être absorbée par les nanofils de silicium.

La spectroscopie Raman et la spectroscopie IR-FT ont confirmé la réduction de l'oxyde de graphène durant le processus électrophorétique en comparant les spectres de GO déposé sur SiNFs par la méthode spin-coating avec ceux obtenus par électrophorèse.

Les mesures de réflectance diffuse montrent que les SiNFs et les SiNFs modifiés par rGO et les nanoparticules de Cu et Ag ont une faible réflectance par rapport au silicium massif dans la gamme [400-800 nm]. La réflectance de SiNFs modifiés par rGO et les nanoparticules de Cu et Ag est inférieure à celle de SiNFs dans le demain [1100-1400 nm] en raison de l'absorption des photons par le corps noir (rGO).

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de SiNFs, SiNFs/rGO et SiNFs/rGO/CuNPs ont montré le rôle bénéfique de rGO et des nanoparticules de Cu dans le transfert et la séparation des charges photogénérées.

Les SiNFs modifiés par rGO et par rGO décoré par des nanoparticules métalliques de Cu et d'Ag ont été utilisés entant que photocatalyseurs pour la photodégradation de la ciprofloxacine (CIP) sous irradiation de lumière visible en présence et en absence du peroxymonosulfate.

Un taux de photodégradation de la CIP en présence des nanofils de silicium hydrogénés (H-SiNFs) de 36 % est obtenu après 200 min d'irradiation sous lumière visible. La décoration des nanofils de silicium par rGO (SiNFs /rGO) a permis d'augmenter le taux de la dégradation à 46.5 %. Cependant, les photocatalyseurs SiNFs/rGO/AgNPs et SiNFs/rGO/CuNPs ont présenté une meilleure activité photocatalytique où des taux de dégradation égaux respectivement à 66.8 et 75.55 % ont été obtenus. Les essais de réutilisation des catalyseurs ont montré que le catalyseur SiNFs/rGO/CuNPs est plus stable que SiNFs/rGO/AgNPs.

L'étude de l'influence des paramètres de dépôt électrophorétique sur l'activité photocatalytique a monté que les valeurs optimales des concentrations initiales de GO et CuSO₄ sont respectivement 0.05 mg.ml⁻¹ et 0.15 mg.ml⁻¹. Pareillement, les valeurs optimales du temps de dépôt et de la tension de polarisation appliquée sont respectivement 20 min et 50 V. Une valeur optimale de la longueur des nanofils de silicium de 21 μ m correspondant à un temps d'attaque chimique de 30 min a été trouvée. Cependant, il a été constaté que l'activité photocatalytique SiNFs/rGO/CuNPs sous lumière ultraviolette est inférieure à celle sous lumière visible.

L'ajout du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) a amélioré le taux de dégradation de CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs où un taux de dégradation de 63,6 % est obtenu après 40 min d'irradiation sous lumière visible. Néanmoins, le couplage de SiNFs/rGO/CuNPs avec le peroxymonosulfate (PMS) a amélioré considérablement le taux de dégradation et réduit le temps de réaction où 95.78 % de CIP a été dégradé pendant 40 min seulement.

Le catalyseur SiNFs/rGO/CuNPs a été réutilisé plusieurs fois en présence du PMS sans perdre son efficacité. Les résultats MEB et DRX ont montrés que le catalyseur n'a pas subi de changement de la morphologie et de la structure indiquant sa bonne stabilité.

Les résultats des tests de piégeage des espèces réactives montrent que les trous h^+ et les radicaux $O_2^{\bullet-}$, $SO_4^{\bullet-}$, OH^{\bullet} sont impliqués dans le processus de la dégradation de CIP. Un mécanisme

possible de dégradation du CIP en présence de SiNFs/rGO/CuNPs et du PMS sous lumière visible a été discuté.

En perspective, nous envisageons à poursuivre ce travail par l'étude d'autres polluants émergeants. Il serait intéressant de faire des analyses XPS pour confirmer encore le dépôt de rGO et les nanoparticules de cuivre. Etant donné l'importance du thème traité, il serait intéressant, d'approfondir et d'élargir l'investigation entrepris dans ce travail en vue d'application à la production d'hydrogène.