

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

L'université SAAD DAHLEB BLIDA 01

Faculté de technologie

Département de Génie des procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE DES PROCEDES DES MATERIAUX

**Traitement et modification de surface des
microparticules de SiC issus des rejets de découpe
des plaquettes de silicium : application à la
photocatalyse**

Présenté par :

- **LAMRAOUI SADJIA**
- **HAMZI DOUNIA**

Encadrées par:

- **Dr AOUDJ SALAHEDDINE**
- **Dr HECINI MOUNA**

Année universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENTS

Tous d'abord, Nous remercions notre créateur « Allah », le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la santé, la patience et la volonté pour réaliser ce Modeste travail.

Nous tenons à remercier notre encadreur Monsieur AOUDJ SALAHEDDINE, professeur à USDBI pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour ses orientations et ses conseils.

Notre remerciement à Mlle HECINI MOUNA (Co-promotrice), pour son aide pratique et son soutien moral et ses encouragements. Merci pour sa gentillesse.

Nous remercions également, Les membres du jury de nous avoir fait l'honneur de juger ce mémoire. Veuillez accepter l'expression de notre vive gratitude.

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique « C.R.T.S.E ». Nous souhaitons remercier Mr ABDELHAK BENKRID directeur du C.R.T.S.E pour son accueil.

Nos remerciements à tous les membres du laboratoire de C.R.T.S.E pour les aides techniques.

Enfin, nous remercions, tous les amis et les collègues, toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de notre travail.

HAMZI DOUNIA

LAMRAOUI SADJIA

Dédicace

*A mes chers parents **HAMZI ABDELGHANI** et **OUZZANI NADIA***

Tous les mots ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance pour ton dévouement et tes sacrifices, vous avez toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'épauler. Je te dédie cette thèse, je puisse que vous trouvez le fruit de tes efforts.

*A mon mari **OUZZANI YOUCEF** avec tout mon amour je te remercie pour ton soutien inconditionnel durant cette année d'études.*

Ton amour et ton affection remplissent mes jours de bonheur.

A mon petit bébé encore fœtus je te remercie d'avoir été gentil et patient durant mes nuits d'études. Ta présence me tenait compagnie, chacun de tes petits mouvements m'apportait joie et bonheur.

*A mon frère **MOHAMED IYED** Tu as rempli mes moments de joie et de bonheur. Je te souhaite tout ce qu'il y a de meilleur.*

*A mes chères et adorables sœurs que j'aime profondément. **LINA, RADJA**, en témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout-puissant que vos protège et vous gardez.*

*À mes chers petits-neveux et nièces **MELINA, MERALE, OUAISS**. Puisse Dieu vous garder, éclairer votre route et vous aider à réaliser à votre tour vos vœux les plus chers.*

*A ma grande mère **AICHA HACEN** Qui m'a accompagné par ses prières, sa douceur, puisse Dieu lui prêter longue vie et beaucoup de santé et de bonheur dans les deux vies.*

*A ma belle famille ; mon beau père **OUZZANI ABDELKADER** et ma belle mère **MOULOUDI GHANIA** Je vous remercie tout particulièrement pour votre soutien et affection. Puissiez-vous trouver dans ce travail le témoin de mon affection et estime.*

A mes tantes et mes oncles ; mes cousins et mes cousines.

*A mes amies ; A ma chère amie **LAMRAOUI SADJIA** avant d'être binôme ; **OUZZANI MANEL***

En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

Et tous ceux que je connais qui m'ont souhaité la réussite et à toute la promotion 2020 de génie des procédés, à qui je souhaite un bon parcours.

HAMZI DOUNIA

Dédicaces

C'est avec respect et gratitude que je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma sympathie à :

Ma très chère mère *FAOUZIA*, quoi que je fasse ou que je dise je ne saurai point te remercier comme il se doit, ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles, que le bon dieu leurs accorde toute une longue vie.

Mon très chère père *MOHAMED*, pour ses encouragements, son soutien surtout pour son sacrifice, que le bon dieu leurs accorde toute une longue vie.

Mes chères sœurs *LOUISA* et son mari *SAIFEDDIN*, *AMINA* et son mari *ALI*, *MOUNIA* et son mari *MOHAMED*, *MERJEM*.

Mon chère frère *ABDELMALEK ANIS*

Mes chères petits neveux et nièces : *MOHAMED TAHAR*, *ANFAL MARWA*, *AFNAN YESMINE*, *ABD ELRAOUF MOHAMED*.

Mes cousins et cousines

Mon très chère binôme *DOUNIA* qui je souhaite tout le bonheur et la belle vie avec sa famille.

Toutes mes amies surtout *FATIMA* et *KARIMA* pour notre amitié et tous les bons moments que nous avons vécu ensemble.

SADJIA

Résumé

L'objectif de ce mémoire concerne l'étude de développement des photo-catalyseurs, le carbure de silicium SiC récupéré d'un rejet « slurry » de l'industrie PV. Ce rejet est un composant toxique qui pose un grand problème pour l'environnement ; donc la valorisation de ce dernier à un effet environnemental. Le carbure de silicium récupéré est un semi-conducteur avec une excellente stabilité chimique et optique, mais en raison de sa faible surface spécifique ses applications sont limitées. Des modifications et des traitements vont permettre l'augmentation de la surface spécifique et l'amélioration l'activité photocatalytique pour le procédé de la photocatalyse hétérogène. Une synthèse bibliographique sur quelques travaux sur la modification de SiC par plusieurs procédés a montré que ces derniers peuvent améliorer sensiblement son activité photocatalytique.

Abstract

The objective of this dissertation concerns the study of the development of photocatalyst, the silicon carbide recovered from a "slurry" reject of the PV industry. This rejection is a toxic component poses a great problem for the environment therefore the valuation of the latter has an environmental effect. The recovered silicon carbide is a semi-conductor with excellent chemical and optical stability, but due to its low specific surface its applications are limited, which limits its applications, therefore modifications and treatments will allow the increase of the specific surface and the improvement photocatalytic activity by the method of heterogeneous photo catalysis. So we did a study on bibliographic syntheses of some work on the modifications of SiC by several processes. These modifications show to be beneficial for the improvement of photocatalytic activity.

ملخص

يتعلق الهدف من هذه المذكرة بدراسة تطوير المحفز الضوئي، كربيد السيليكون المسترجع من مخلفات "slurry" من صناعة الكهروضوئية. تعتبر هذه المخلفات عنصر سام يشكل مشكلة كبيرة للبيئة ؛ لذلك فإن تقييم الأخير له تأثير بيئي. كربيد السيليكون المسترجع عبارة عن شبه موصل يتمتع باستقرار كيميائي وبصري ممتاز ، ولكن نظراً لسطحه المنخفض النوعي ، فإن تطبيقاته محدودة. ستؤدي التعديلات والمعالجات إلى زيادة مساحة السطح وتحسين نشاط التحفيز الضوئي لعملية التحفيز الضوئي غير المتجانسة. أظهرت مراجعة الأدبيات الخاصة ببعض الأعمال المتعلقة بتعديل SiC من خلال العديد من العمليات أن هذه يمكن أن تحسن بشكل كبير من نشاط التحفيز الضوئي.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 01 : La photocatalyse	
Introduction.....	3
1.1. La photocatalyse.....	3
1.1.1. Photocatalyse hétérogène.....	3
1.1.2. Principe de la catalyse hétérogène.....	4
1.2. La photocatalyse pour préserver les solutions polluantes.....	6
1.2.1. Polluants inorganiques.....	6
1.2.2. Polluants organiques.....	7
1.3. Domaines d'applications de la photocatalyse.....	7
1.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	8
1.4.1. La masse du catalyseur.....	8
1.4.2. La longueur d'onde.....	8
1.4.3. La concentration initiale du polluant.....	9
1.4.4. La température.....	10
1.4.5. Le flux lumineux.....	10
1.5. Mise en œuvre des photocatalyseurs.....	10
1.6. Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	11
1.6.1. Avantages de la photocatalyse.....	11
1.6.2. Les limitations de la photocatalyse.....	11
Conclusion.....	12

Chapitre 02 : Rejet de l'industrie photovoltaïque

Introduction.....	13
2.1. Définition de la photovoltaïque.....	13
2.1.1. Energie photovoltaïque.....	13
2.1.2. La cellule photovoltaïque.....	14
2.1.3. Fabrication des cellules solaires	14
2.2. Fluide de coupe de Slurry neuf au slurry usagé.....	15
2.3. Différent rejets produit par les industries photovoltaïques.....	15
2.4. Le carbure de silicium comme rejet recyclable et valorisable	16
2.4.1. Développement d'un système de valorisation des déchets de slurry pour la récupération du SiC.....	16
2.4.2. Etude d'un exemple de la récupération de SiC.....	17
2.4.3. Méthode de récupération des déchets de slurry.....	18
2.4.4. Résultat de la récupération.....	18
2.5. Domaine d'application de SiC récupéré.....	19
Conclusion.....	19

Chapitre 03 : Carbure de silicium SiC et ses applications

Introduction.....	21
3.1. Description et propriété générale.....	21
3.1.1. Le carbure de silicium SiC.....	21
3.1.2. Les propriété du carbure de silicium.....	22
3.1.2.1. Propriétés structurales du carbure de silicium.....	22
3.1.2.2. Propriétés mécaniques et thermiques du carbure de silicium.....	23

3.2. La structure des grains et la morphologie du SiC.....	25
3.3. Les applications de carbure de silicium SiC.....	26
3.4. Modifications chimiques et/ou électroniques.....	26
3.4.1. Le dopage.....	26
3.4.2. Le traitement chimique des surfaces.....	27
3.4.3. Couplage de semi-conducteurs.....	27
3.4.4. L'association ou le couplage avec un colorant absorbant dans le visible.....	27
3.4.5. Taille des particules.....	27
3.5. Modifications structurales.....	27
3.5.1. Morphologie et auto-assemblage.....	28
3.5.2. Mise en forme et fixation.....	28
Synthèse bibliographique de quelques travaux sur la modification de SiC.....	29
Les conditions de travail et les résultats des synthèses bibliographiques.....	38
Conclusion.....	43
Chapitre 04 : Partie expérimental	
Matériels et méthodes	
Objectif.....	44
4.1. Présentation de la région d'étude.....	44
4.2. Produits utilisés.....	44
4.3. Synthèse de catalyseur SiC.....	45
4.4. Dispositif expérimental.....	46
4.5. Etude de l'influence des principaux paramètres contrôlant la réaction d'oxydation de colorant.....	47

4.5.1. Procédure expérimentale.....	48
4.5.2. Préparation de la solution synthétique.....	48
4.5.3. Méthodes d'analyse.....	49
4.5.3.1. Effet de masse de catalyseur SiC_{pur}	49
4.5.3.2. Effet de la concentration en H_2O_2	49
4.5.3.3. Effet du pH de la solution.....	49
4.5.4. Préparation des réactifs.....	49
4.5.4.1. Solution mère BM.....	49
4.5.4.2. Solutions d'étalonnages.....	49
4.5.4.3. Solution synthétique.....	49
Résultats et discussion	
4.6 Effet de la masse de catalyseur SiC_{pur}	50
4.7. Effet de la concentration en H_2O_2	50
4.8. Effet du pH de la solution.....	51
Conclusion générale.....	52
Références bibliographique	

Liste des figures et des tableaux

Figure 1.1	Visualisation des étapes en catalyse hétérogène.....	4
Figure 1.2	Principaux processus apparaissant après activation photonique d'un semi-conducteur.....	5
Figure 1.3	Prototype solaire autonome de potabilisation d'eau.....	8
Figure 1.4	Influence des différents paramètres sur la vitesse de réaction.....	10
Figure 2.1	Cellule photovoltaïque.....	14
Figure 2.2	Principales étapes de fabrication des plaquettes de Silicium multicristallin.....	15
Figure 2.3	Rejet (slurry) de l'industrie Photovoltaïque	16
Figure 2.4	Organigramme pour l'élimination des métaux et considérablement SiC de plus grande taille	17
Figure 2.5	Processus de filtration.....	18
Figure 2.6	Photo comparative entre Les déchets de slurry et le huile lubrifiante récupérée.....	18
Figure 2.7	Photo des différents poudrent (résultat de la récupération).....	19
Figure 3.1	Diagramme de phase binaire des éléments silicium et carbone	22
Figure 3.2	Configuration tétraédrique du carbure de silicium	23
Figure 3.3	Images au microscope électronique à balayage (SEM)	25
Figure 3.4	Spectre de transmission FTIR des nanoparticules de b-SiC.....	29
Figure 3.5	(a) Schéma illustrant le couplage de deux semi-conducteurs. (b) Photo-excitation et transfert de charge simultané procédés pour le couple semi-conducteur TiO ₂ – SiC.....	30
Figure 3.6	Activité photocatalytique du photocatalyseur composite ternaire, WO ₃ / SiC –TiO ₂	31
Figure 3.7	Schéma de principe du mécanisme photocatalytique pour la production de H ₂ sur Pt ₃ Co-SiC.....	32
Figure 3.8	(a) Performances de dégagement d'hydrogène photocatalytique; (b) des expériences cycliques de nanofil Pt ₃ Co-SiC sur la division de l'eau.....	32
Figure 3.9	Courbes de photodégradation du bleu de méthylène.....	33
Figure 3.10	Courbes photocatalytiques de dégradation du carmin d'indigo.....	33

Figure 3.11	Illustration du mécanisme photocatalytique pour la production d'hydrogène sur Au / SiC-L.....	34
Figure 3.12	Evolution photocatalytique de l'hydrogène en fonction du temps.....	34
Figure 3.13	$(Ah\nu)^2$ vs $h\nu$ pour la détermination la bande interdite de ZnO / SiC....	35
Figure 3.14	Images SEM en mode électronique secondaire mettant en évidence le concept SMS.....	36
Figure 3.15	Illustration schématique de la synthèse des nanosphères 3C-SiC / ZnS.....	37
Figure 3.16	Dispositif photocatalytique expérimental.....	38
Figure 4.1	Elimination des fragments métallique.....	44
Figure 4.2	Le processus de filtration récupérée.....	45
Figure 4.3	l'huile lubrifiante.....	45
Figure 4.4	Résultat de la filtration (poudre à sécher).....	45
Figure 4.5	Dispositif expérimental du procédé photocatalytique.....	46
Figure 4.6	Courbe d'étalonnage de BM à 580nm.....	47
Figure 4.7	cinétique de dégradation de BM effet de la masse de SiC _{pur}	49
Figure 4.8	La cinétique de dégradation de BM effet de la concentration en H ₂ O ₂	50
Figure 4.9	La cinétique de dégradation de BM effet du pH de la solution.....	50
Tableau 3.1	Donne les propriétés principales du silicium, des trois principaux polytypes de SiC et de son concurrent le GaN, autre matériau grand gap.....	24
Tableau 3.2	comparaison des différent synthèses bibliographiques étudiés.....	39
Tableau 4.1	Produits chimiques utilisés avec leur formule et emploi.....	44

Liste des abréviations

BM	: Bleu de méthylène.
CB	: Bande de conduction.
CO	: Monoxyde de Carbone.
CRTSE	: Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'énergétique.
CVD	: Dépôt <i>Chimique</i> en phase Vapeur.
DL	: Dark Liquid.
DS	: Dark sludge.
Ec	: Champ de claquage
Ed	: L'énergie de déplacement des atomes
Eg	: L'énergie de gap
FTIR	: Fourier Transform InfraRed spectroscopy.
GaAs	: L'arséniure de gallium.
GaN	: Le nitrure de gallium.
HAP	: hydro- carbures aromatiques polycycliques.
MEB	: Microscopie électronique à balayage.
MOSFET	: Metal Oxide Silicon Field Effect Transistor or Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor.
ni	: La concentration intrinsèque
PCB	: polychlorobenzènes.
PV	: Panneaux photovoltaïques.
SEM	: Scanning Electron Microscopy.
SiC	: Carbure de Silicium.
SMS	: Smithsonian Marine Station.

UV : Ultra violet.

VB : Bande de valence.

Vsat : La vitesse de saturation

XPS : Spectrométrie photoélectronique X.

λ_{therm} : La conductivité thermique

Références

- [1] : TAHAR TAFICHT, « Analyse et commande d'un système hybride photovoltaïque éolien », thèse de doctorat L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES, décembre 2006, page 01.
- [2] : Hellel el kadi, « Fiabilité des systèmes énergétique multi-sources », thèse de doctorat UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, le 07 octobre 2019, page 1, 3.
- [3] : Salaheddine Bensalem, « Effets de la température sur les paramètres et caractéristiques des cellules solaire », université Farhat Abbas- Setif, mémoire de magister, 2011.
- [4] : M.ATOUT HICHAM, « Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée : synthèse des matériaux photocatalytique », thèse de doctorat de UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1, 25 janvier 2018, page 05.
- [5] : Thomas Martinez, « revêtement photocatalytique pour matériaux de construction », thèse de doctorat de L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, le 03/02/2012, page 13.28.29
- [6] : BERKA ,N, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté ».thèse de doctorat ,Ibn zohr university Agadir,2008
- [7] : K.Ganibardi « Traitement d'un colorant de l'industrie textile par couplage de procédés d'adsorption et de photocatalyse ».mémoire de master de USDB1 BLIDA, 2018, page 6.
- [8] : Guillaume VINCENT« Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique : application aux COVs» thèse de doctorat, Nancy-Université, septembre 2008
- [9] : Amalric L., Guillard C., Blanc-Brude E., Pichat P., “Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electro density, hydrophobicity and polarizability properties”, Wat Research, 1996, 30, p. 1137

- [10]: L.maziz ; M. meziane , « traitement des effluents du prossus PV par un procédé photocatalytique », mémoire de master de USTHB ALGER, 28 juin 2016, page 22.
- [11] : S. bouhadoun, « Syntèse de nanoparticule de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application on photocatalyse », thèse de doctorat de L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY, le 01/10/2015, page 42.43.44.
- [12] : K.M. Schindler, M. Kunst, “Charge - carrier dynamics intitania powders”, The Journal of Physical Chemistry 94 (1990) 8222-8226”.
- [13]: Yoneyama H., Yamashita Y., Tamura H., “Heterogeneous photocatalytic reduction of dichromate on n-type semiconductor catalysts”, Nature, 1979, 282, p. 817.
- [14] : Nadjib Drouiche, Patricia Cuellar, Abdenour Lami, Salaheddine Aoudj, « Recovery of valuable products from kerf slurry waste – case of photovoltaic industry», Desalination and Water Treatment, 69 (2017) 308–315.
- [15] : BEDDEK SAMIA, « RECUPERATION DU SILICIUM CRISTALLIN GRAD SOLAIRE ISSU DE LA DECOUPE DES PLAQUETTES DE DE SILICIUM POUR DES APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES », mémoire de master université de BLIDA,
- [16] : Yu Zhang, Yu Hu, Hongmei Zeng, Lin Zhong, Kewei Liu, Hongmei Cao, Wei Li, Hongjian Yan, “Silicon carbide recovered from photovoltaic industry waste as photocatalysts for hydrogen production”, Journal of Hazardous Materials
- [17] : MAHDJOUB SAADIA ; « Elaboration et Etude des Couches Minces du Carbure de Silicium », H. Round, Electrical World 19, 309 (1907).
- [18]: Lin Y-C, Wang T-Y, Lan C-W, Tai CY, “Recovery of silicon powder from kerf loss slurry by centrifugation”. Powder Technol 200:216–223. (2010)
- [19] : Tomono K, Miyamoto S, Ogawa T et al, “Recycling of kerf loss silicon derived from diamond-wire saw cutting process by chemical approach”. Sep Purif Technol 120:304–309.

[20] : K. Hachichi¹ & H. Zemmouri¹ & A. Tara² & N. Drouiche³ & H. Ait Amar¹ & O. Jbar, « Separation of Si and SiC from Photovoltaic Industry Waste. Recycling of SiC in Production of Cu₂O-SiC Powder », Springer Nature B.V. 2020.

[21] : MAHDJOUR SAADIA ; « Elaboration et Etude des Couches Minces du Carbure de Silicium », H. Round, Electrical World 19, 309 (1907).

[22] : Thibaud Nardin, « Elaboration de SiC poreux et mésoporeux par voie moléculaire », thèse de doctorat de l'université de Montpellier, 02/11/2015, page 05.

[23] : EL HARROUNI Ep.HIDA ILHAM, « Analyse des défauts et des propriétés électroniques du SiC-4H par voie optique », thèse de doctorat L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 7 décembre 2004, page 9 ;13 ;14.

[24] :BRIAC LANFANT, « Élaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone », thèse de doctorat UNIVERSITÉ PARIS SUD, 24/10/2014 page 7 ;8 ;17 ;18

[25] : Baptiste BERENGUIER, « Mesures des propriétés opto-électriques du carbure de silicium par déphasage micro-onde et sensibilité spectrale », thèse de doctorat de AIX-MARSEILLE UNIVERSITE, le 11/12/2015, page 18 ;2.

[26] : Pham-Huu, C., Keller, N., Ehret, G., and Ledoux, “Application of Silicon Carbide in Photocatalysis”, M.J. (2001). J. Catal. 200: 400.

[27] : Yuliang Zhang, Ting Xia, Petra Wallenmeyer, Cindel X. Harris, Appie A. Peterson, Gerald A. Corsiglia, James Murowchick, and Xiaobo Chen, « Photocatalytic Hydrogen Generation from Pure Water using Silicon Carbide Nanoparticles ». J. Wiley online library 2(2014) 183-187

[28] : V. Keller, F. Garin « Photocatalytic behavior of a new composite ternary system WO₃/SiC-TiO₂. Effect of the coupling of semiconductors and oxides in photocatalytic oxidation of methylethylketone in the gas phase ». J. Catalysis Communications 4 (June 2003), 377–383

[29] : Dan Liu, Tao Yang, Junhong Chen , Kuo-Chih Chou and Xinmei Hou, « Pt-Co Alloys-Loaded Cubic SiC Electrode with Improved Photoelectrocatalysis Property ». *J. Materials* 10 (August 2017), 080-955

[30] : Christian Gómez-Solís, Isaías Juárez-Ramírez, Edgar Moctezuma, Leticia M. Torres-Martínez, « Photodegradation of indigo carmine and methylene blue dyes in aqueous solution by SiC–TiO₂ catalysts prepared by sol–gel ». *J. of Hazardous Materials* 217-218 (March 2012) 194-199.

[31] : Da Wang, Lin Huang, Zhongnan Guo, Xue Han, Chunjun Liu, Wenjun Wang, Wenxia Yuan, « Enhanced photocatalytic hydrogen production over Au/SiC for water reduction by localized surface plasmon resonance effect ». *J. Applied Surface Science* 456 (June 2018) 871–875.

[32] : G. Meenakshi, A. Sivasamy, « Nanocomposite Nanorod ZnO / SiC: un catalyseur efficace pour la dégradation d'un perturbateur endocrinien sous UV et lumière visible irradiations », *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 3757–3769. 39-36

[33] : Nicolas Keller, Valérie Keller, François Garin, Marc J. Ledoux, « Un nouveau matériau TiO₂ – β -SiC à utiliser comme photocatalyseur », *Materials Letters* 58 (2004) 970–974.

[34] : J. Zhang, X. L. Wu, L. Z. Liu, L. Yang, Z. X. Gan, and Paul K. Chu, « Nanosphères hétérostructurées 3C-SiC / ZnS avec une activité photocatalytique élevée et mécanisme d'amélioration », *AIP ADVANCES* 5, 037120 (2015).

[35] : Ignace Christian M'Bra, Patricia García-Muñoz, Patrick Drogui, Nicolas Keller, Albert Trokourey, Didier Robert, « Photodégradation hétérogène du pyriméthanol et de son formulation avec TiO₂ immobilisé sur des mousses SiC », *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 368 (2019) 1–6.

Introduction générale

Chapitre 1 :

La photocatalyse

Chapitre 2 :

Rejet de l'industrie photovoltaïque

Chapitre 3 :
Carbure de silicium et
ses applications

Chapitre 4 :

Partie expérimentale

Matériels et méthodes

Résultats et discussions

Introduction générale

La crise de l'énergie et la pollution de l'environnement en raison de l'usage excessif de l'énergie fossile sont les deux défis majeurs que le monde affronte durant le 21^{ème} siècle. Vu la demande croissante en énergie dans le monde, la limitation des ressources énergétiques dans les pays en voie de développement, l'augmentation du coût d'exploitation et de maintenance des énergies classiques, les conséquences environnementales des énergies classiques [1] par l'émission de gaz à effet de serre, principale cause du réchauffement climatique, sont dramatiques. Aussi, par souci de sauvegarder les réserves d'énergies fossiles pour les générations futures et de préserver l'environnement, des solutions alternatives, à savoir le recours aux énergies renouvelables ont été développées. Ces énergies renouvelables offrent plusieurs avantages, elles sont inépuisables et leur impact sur l'environnement est beaucoup plus faible que les sources d'énergie traditionnelles [2].

L'énergie solaire photovoltaïque (PV) est l'une des énergies renouvelables. Elle consiste à convertir directement le rayonnement solaire en électricité. On utilise des cellules photovoltaïques qui représentent l'élément de base [3]. Le processus de la production des cellules PV passe par plusieurs étapes. On peut citer : croissance de lingot, découpe de plaquette de silicium, lavage, gravure, etc. Pendant l'étape de la découpe de lingot de silicium, un fluide « slurry neuf » est utilisé. A la fin de cette opération, un fluide « slurry usagé » est obtenu. C'est un mélange de Si avec des grains de SiC et de polyéthylène glycol PEG et des fragments métalliques. La régénération de ce slurry usagé qui fait l'objet de notre étude est une démarche de grand intérêt. On peut extraire plusieurs composants de ce fluide « rejet » ; parmi ces composants, le carbure de silicium SiC peut être utilisé comme un photocatalyseur dans plusieurs applications environnementales (dégradation des polluants organiques....) et énergétiques telles que la production de l'hydrogène.

Le SiC peut être récupéré avec une très grande pureté. Le SiC est semi-conducteur avec une excellente stabilité chimique et optique. Il a une bande interdite convenable (2.3-3.2 eV) qui absorbe intensément dans le visible. Ceci fait de lui un catalyseur de choix. Cependant, son utilisation dans le domaine de conversion de l'énergie solaire est limitée en raison essentiellement de sa surface spécifique très faible.

L'effet des polluants organiques et inorganiques sur l'environnement et leur impact écologique est devenu de plus en plus néfaste, ce qui conduit au développement d'autres techniques de traitement plus efficaces telles que les procédés d'oxydation avancée. Le

Introduction générale

procédé de la photocatalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancée. C'est une méthode très efficace pour la dégradation des polluants organiques [4]. Ainsi, l'objectif du présent travail est d'abord la récupération du SiC issu du slurry usagé en vue de sa valorisation comme photocatalyseur et puis l'amélioration de l'activité photocatalytique par modification de sa surface et introduction d'autres semi-conducteurs.

Ce mémoire est réparti en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous présenterons les généralités sur la photocatalyse. Nous parlerons tout d'abord sur le principe de la photocatalyse hétérogène ensuite les applications de la photocatalyse.

Le second chapitre sera consacré à l'industrie photovoltaïque et ses rejets.

Dans le troisième chapitre, nous exposons les propriétés du SiC et ses applications. Une synthèse bibliographique abordant quelques travaux sur la modification du SiC termine ce chapitre.

Enfin dans le quatrième chapitre, une partie expérimentale sera consacrée à quelques essais préliminaires sur l'utilisation du SiC comme photocatalyseur.

On termine ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre 1 : La photocatalyse

Introduction

Les questions environnementales sont, plus que jamais, au cœur de la recherche et du développement industriel. Elles ont conduit, dans les années 1980, à l'émergence de la notion de développement durable qui a pour principe de lier le développement économique avec le maintien des équilibres écologiques [5] ce qui conduit au développement des techniques de traitement plus efficaces telles que les procédés d'oxydation avancée. Le procédé de la photocatalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancée ; l'objectif de ce chapitre est d'exposer la définition, les principes et les domaines d'applications de la photocatalyse.

1.1. La photocatalyse

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée. C'est un procédé très efficace pour l'élimination des composés organiques. En particulier, le traitement photocatalytique utilisant le rayonnement solaire est présenté comme étant une technologie de choix [6] car c'est un procédé simple et économique.

La photocatalyse a d'abord été développée pour le traitement de l'eau ou de nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différents tels que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants...etc. [7]

1.1.1. Photocatalyse hétérogène

Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories selon que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel (catalyse homogène) ou ne l'est pas (catalyse hétérogène). Dans ce dernier cas, le catalyseur est généralement solide, le milieu réactionnel gaz ou liquide et la réaction catalytique se produit à la surface du photocatalyseur solide. Toute réaction en catalyse hétérogène implique la chimisorption d'au moins un des réactifs sur le catalyseur sur lequel a lieu la réaction proprement dite, l'essentiel des produits étant dans la phase fluide. Il y a donc une étape de physique de transfert de matière entre la surface active et la phase fluide. Cette étape de transfert est de plus liée à la nature poreuse du catalyseur. Le schéma réactionnel général est donc un processus en 7 étapes [8]:

- Migration diffusionnelle des réactifs de la phase fluide à la surface du grain de catalyseur : diffusion externe ;

Chapitre 1 : La photocatalyse

- Migration diffusionnelle des réactifs dans les pores du grain : diffusion interne ;
- Adsorption des réactifs ;
- Réaction de surface ou superficielle ;
- Désorption des produits de réaction ;
- Diffusion interne des produits ;
- Diffusion externe des produits.

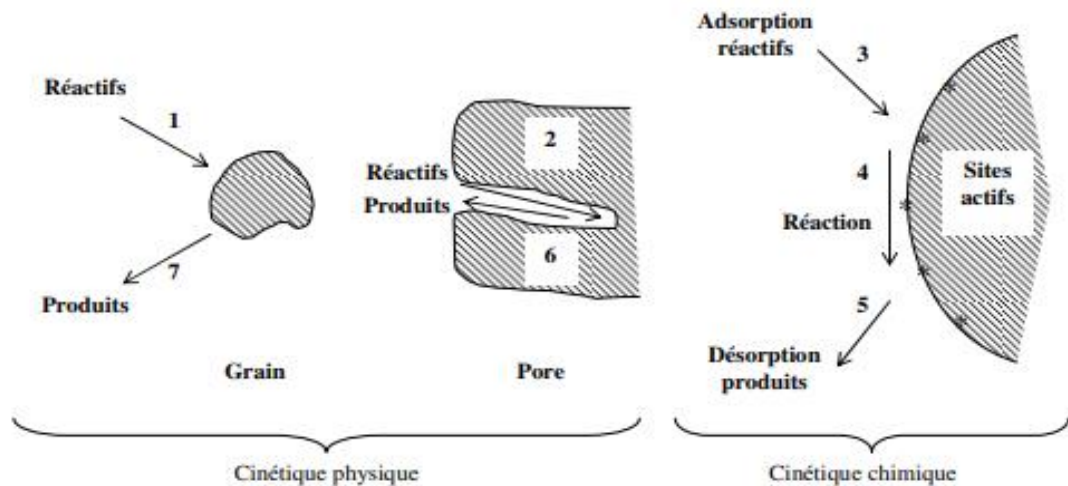


Figure 1.1: Visualisation des étapes en catalyse hétérogène [8]

L'ensemble de ces étapes détermine la cinétique de réaction. On distingue en particulier la cinétique physique caractérisée par les étapes de transfert de matière (1), (2), (6) et (7) et la cinétique chimique déterminée par les étapes de chimisorption et de réaction (3), (4) et (5).

1.1.2. Principe de la catalyse hétérogène

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Nous allons prendre un exemple, celui du plus souvent utilisé : le dioxyde de titane (TiO_2). Le TiO_2 est un semi-conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite (E_g). S'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC) (Fig. 1.2). Il y'a alors création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence et libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction (a). Les électrons et les trous positifs peuvent se recombiner entre eux au sein du cristal (e), soit migrer et se recombiner à la surface (d), ou bien migrer séparément jusqu'à celle-ci. Les charges créées peuvent réagir avec des substances

Chapitre 1 : La photocatalyse

adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ainsi, les électrons pourront réduire un accepteur A_{ads} (c) et les trous positifs pourront oxyder un donneur D_{ads} (b). Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution en photocatalyse.

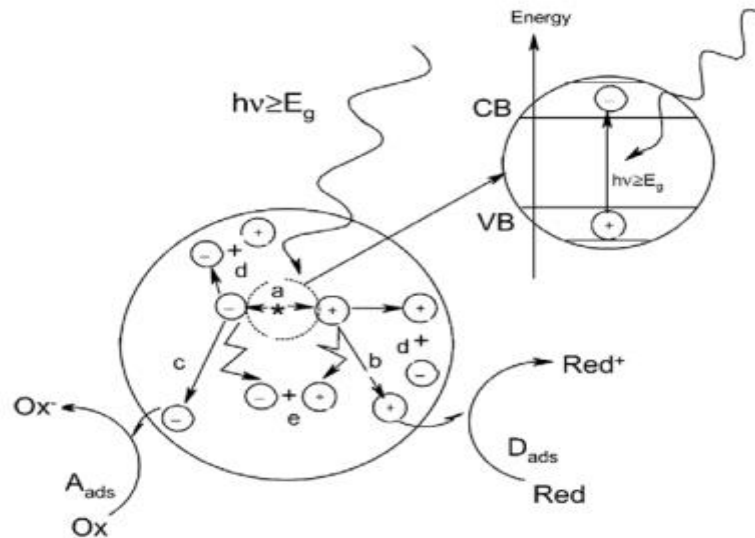
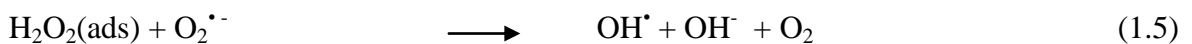
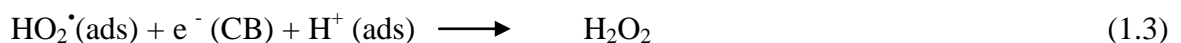


Figure 1.2 : Principaux processus apparaissant après activation photonique d'un semi-conducteur : (a) génération e^-/h^+ ; (b) oxydation d'un donneur (D) ; (c) réduction d'un accepteur (A) ; (d) et (e) recombinaison des paires e^-/h^+ , respectivement, à la surface et au sein du cristal

Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène adsorbé pour former l'anion superoxyde:

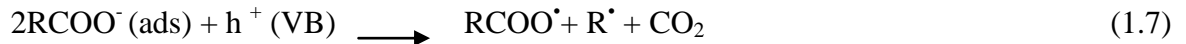
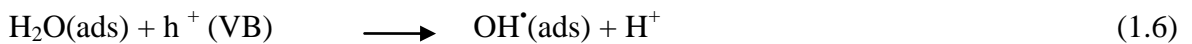


En présence de protons adsorbés, l'anion superoxyde peut être amené à la formation d'un radical hydroperoxyde (HO_2^{\bullet}) puis de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui peut se décomposer à la surface du catalyseur en radical hydroxyle (OH^{\bullet}) sous l'action des radiations ou par réactions avec $O_2^{\bullet -}$:



Chapitre 1 : La photocatalyse

Les trous positifs oxydent certaines espèces adsorbées susceptibles de donner des électrons comme l'eau ou les composés organiques:



A leur tour, les espèces générées (OH^* , $\text{O}_2^{\cdot-}$, R^*) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés sur la surface du semi-conducteur jusqu'à la minéralisation. En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons, on assiste à une réaction de recombinaison des paires e^-/h^+ assez rapide survenant au bout d'environ 100 ns[8].



L'oxygène et la vapeur d'eau jouent un rôle très important dans la limitation du processus de recombinaison en consommant les trous positifs et les électrons issus de l'activation photonique du catalyseur.

1.2. La photocatalyse pour traiter les solutions polluantes

La dépollution est devenue l'un des problèmes majeurs de nos sociétés modernes pour limiter les rejets polluants dans le milieu récepteur. De nombreuses familles de polluants peuvent ainsi être traitées.

1.2.1. Polluants inorganiques

Pour les produits inorganiques, l'élément central sera oxydé à son degré d'oxydation maximal, sous la forme duquel il est en général moins toxique. Une exception concerne l'azote qui à son degré d'oxydation maximal, se trouve sous forme d'ions nitrate, souvent présents en grande quantité dans les effluents. Les produits minéraux soufrés (H_2S , HS^- , S_2^{2-} , SO_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) sont tous oxydés en ions sulfate SO_4^{2-} stables, les phosphites en phosphates, les ions cyanure CN^- en ions isocyanate OCN^- qui sont ensuite hydrolysés en carbonate d'ammonium. En ce qui concerne les métaux, la photocatalyse peut aider à les éliminer. Dans le cas du plomb par exemple, Pb^{2+} est photo-oxydé en PbO_2 qui se dépose sur TiO_2 et peut être récupéré afin de régénérer le catalyseur [13]. L'équation générale de photoréduction des métaux est la suivante :



Chapitre 1 : La photocatalyse

1.2.2. Polluants organiques

La variété des polluants pouvant être minéralisés est très grande car elle porte sur l'ensemble des produits organiques de synthèse, des solvants, des pesticides, des colorants, etc. Les produits contenant un groupement amino sont majoritairement hydrolysés en ammonium dont l'oxydation est inhibée par les protons. Il faut cependant considérer la molécule dans sa globalité. En effet, le groupe amino de l'amélide ($C_3N_3(OH)_2NH_2$) est transformé pratiquement à 100 % en NO_3^- , alors que celui de l'aminophénol est transformé en majorité en ammonium. L'augmentation de la densité électronique sur le cycle aromatique est a priori à l'origine de la plus grande dégradabilité des composés organiques porteurs de groupements donneurs.

Les groupements azoïques $-N=N-$ sont sélectivement transformés en N_2 . Ce résultat est très intéressant car plus de 50 % des colorants sont de type azoïque. Cependant, lorsque la formation de la forme isomère hydrazone est présente, l'azote est transformé en NH_4^+ .

La photocatalyse, comme tous les autres procédés d'oxydations poussées, ne peut ouvrir les cycles triaziniques. En revanche, elle peut les convertir en acide cyanurique $3H_3N_3O_3$, composé inoffensif.

Bien que la photocatalyse permette d'éliminer efficacement le quasi totalité des molécules organiques, il est parfois intéressant, pour des raisons économiques, de la coupler à d'autres procédés, notamment pour le traitement de lixiviats de décharge [9].

1.3. Domaines d'applications de la photocatalyse

Cette technique a trouvé rapidement de multiples applications industrielles, et des systèmes pour la purification de l'air, l'élimination des odeurs, ainsi que des revêtements autonettoyants de surface (vitrage, sol, mur, toiture) sont déjà commercialisés.

D'autres secteurs restent cependant à développer, en particulier dans la limitation de la prolifération bactérienne en milieu médical, et la purification potabilisation de l'eau. Les applications de la purification de l'eau sont encore aujourd'hui au stade de prototype (Figure 1.3).

L'industrialisation de cette technologie reste cependant conditionnée à deux facteurs : l'optimisation de la récolte de la lumière solaire et l'optimisation du contact entre le

Chapitre 1 : La photocatalyse

polluant et le photocatalyseur tout en facilitant la récupération du photocatalyseur après traitement [10].

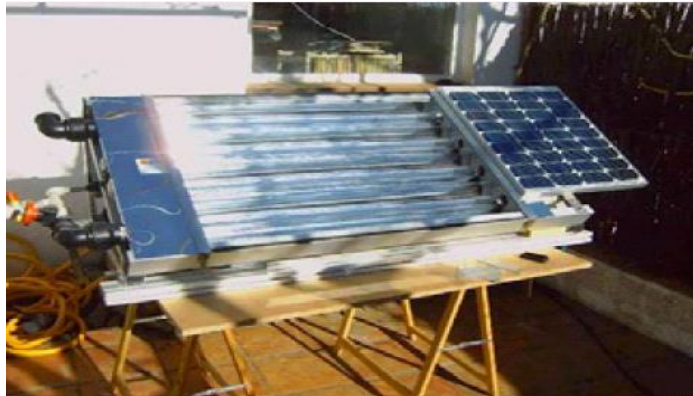


Figure 1.3 : Prototype solaire autonome de potabilisation d'eau[10]

1.4.Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Il existe cinq paramètres influençant la vitesse de réaction en photocatalyse hétérogène ; la figure (1.4) illustre les différents paramètres influençant les conditions expérimentales [11] :

1.4.1. La masse du catalyseur

La vitesse initiale de dégradation est directement proportionnelle à la masse du photocatalyseur (figure 1.4.A). En revanche, après atteinte d'une certaine valeur de masse m , un excès de particules est présent limitant la pénétration du rayonnement UV. Une masse optimale doit donc être choisie selon la géométrie du réacteur utilisé [11].

1.4.2. La longueur d'onde

L'activation du semi-conducteur est directement corrélée avec son spectre d'absorption (figure 1.4.B). Afin d'avoir une activation optimale du catalyseur, les polluants ne doivent pas absorber dans les mêmes gammes de longueurs d'onde [11].

1.4.3. La concentration initiale du polluant

La cinétique de dégradation des polluants suit souvent le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle est utilisé pour le suivi de la vitesse de dégradation d'un polluant à différentes concentrations. Ce modèle est fondé sur les hypothèses suivantes :

- A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption.

Chapitre 1 : La photocatalyse

- Seules les molécules adsorbées à la surface réagissent.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendantes du taux de recouvrement de la surface.

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

$$r = -dC/dt = kc\theta = kc Q_e/Q_{tot} \quad (1.10)$$

La quantité de molécules adsorbées à l'équilibre Q_e dépend de la concentration à l'équilibre C_e :

$$Q_e = K_{ads}.C_e.Q_{tot} / (1+K_{ads}.C_e) \quad (1.11)$$

Le taux de recouvrement s'écrit :

$$\theta = K_{ads}.C_e / (1+K_{ads}.C_e) \quad (1.12)$$

L'équation finale de la vitesse de dégradation s'écrit :

$$r = kc.K_{ads}.C_e / (1+K_{ads}.C_e) \quad (1.13)$$

Où r est la vitesse de réaction ($\mu\text{mol/L/min}$), kc est la constante cinétique de la réaction ($\mu\text{mol/L/min}$), K_{ads} est la constante d'adsorption du polluant (L/mol), et C_e la concentration en polluant à l'équilibre ($\mu\text{mol/L}$).

En milieu dilué ($C < 10^{-3}\text{M}$), $K_{ads}.C_e$ devient négligeable devant 1, la réaction est alors du premier ordre. Quand $K_{ads}.C_e \gg 1$, la vitesse de réaction atteint son maximum, et la réaction est d'ordre 0 (figure 1.4.C) [11].

1.4.4. La température

Généralement, la vitesse de dégradation ne dépend pas de la température du fait que la création de paires (e^-/h^+) se fait par absorption d'un rayonnement lumineux par le semi-conducteur. Néanmoins, à basse température ($-40^\circ\text{C} < T < 0^\circ\text{C}$), la désorption des produits devient une étape limitant. Au-delà d'une température d'environ 80°C , l'adsorption du

Chapitre 1 : La photocatalyse

polluant devient l'étape limitant, ce qui diminue la vitesse de dégradation (figure 1.4.D) [11].

1.4.5. Le flux lumineux

La figure (1.4.E) montre que la vitesse de réaction est proportionnelle au flux ϕ confirmant la nature photo-induite du processus d'activation du semi-conducteur. Cependant, Herrmanna observé qu'au-delà d'une valeur estimée à 25mW/cm^2 la vitesse devient constante due à une élévation du nombre des paires (e^-/h^+) photogénérées augmentant leur recombinaison. Il est donc conseillé de travailler dans le domaine où la proportionnalité est présente [11].

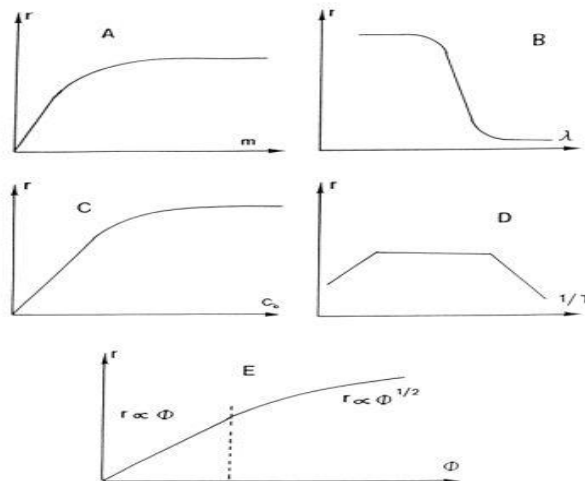


Figure 1.4: Influence des différents paramètres sur la vitesse de réaction [11]

1.5. Mise en œuvre des photocatalyseurs

Le photocatalyseur peut être soit en suspension dans le milieu à traiter soit supporté. Dans le deuxième cas, le photocatalyseur peut être immobilisé sur différents supports comme des plaques de verres, des fibres de verres ou être fixé par un liant. Le terme média photocatalytique est souvent employé lorsqu'on parle de ce type de matériaux. Plusieurs médias sont produits industriellement. Par exemple, le papier non tissé 1049 développé par Ahlstrom est enduit de dioxyde de titane, l'adhésion étant assurée par un liant siliceux. Dans ce cas, la constitution fibreuse du papier permet de bénéficier de hautes surfaces spécifiques. Par ailleurs, plusieurs tentatives d'immobilisation d'un photocatalyseur dans les peintures ont montré des propriétés d'assainissement de l'air ambiant en laboratoire et en situation réelle.

Chapitre 1 : La photocatalyse

Une autre méthode couramment employée consiste en l'immersion du support dans une suspension de TiO_2 (méthode Dip-coating). Le revêtement final est obtenu à l'aide d'un traitement thermique qui permet d'éliminer le solvant et de fixer les particules au support.

Le photocatalyseur peut également être directement employé sous forme d'une suspension aqueuse, la poudre photocatalytique est alors directement dispersée dans le liquide à purifier (par exemple pour le traitement des eaux usées). Cette méthode permet d'offrir une surface spécifique importante mais requiert une étape de filtration et un retraitement du photocatalyseur. Pour cette raison, les suspensions de TiO_2 sont plutôt utilisées pour l'étude de la photocatalyse en laboratoire. Pour éviter ces étapes de retraitement, une autre méthode applicable au traitement des eaux usées consiste à utiliser des billes de verres enduites de TiO_2 . Ces billes sont alors directement ajoutées au milieu à purifier, leur taille permet une récupération aisée à la fin du traitement [5].

1.6. Avantages et limitations de la photocatalyse

1.6.1. Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- Il s'agit d'une technique destructive et non sélective ;
- Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces ;
- Elle se déroule à température et pression ambiantes ;
- Le catalyseur utilisé est non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché ;
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [12].

1.6.2 Les limitations de la photocatalyse

Comme toute technique, la photocatalyse est limitée par :

- Limitation par le transfert de masse ;
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction ;
- Colmatage des filtres;
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée;
- Les eaux usées troubles diminuent l'effet catalytique.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants ;

Chapitre 1 : La photocatalyse

Conclusion

La photocatalyse présente un grand nombre d'avantages pour la dégradation et, dans certaines conditions, la minéralisation de polluants dans l'air ou dans l'eau. Elle est surtout adaptée aux faibles débits / faibles concentrations et peut être utilisée en complément d'autres technologies. Les surfaces photocatalytiques sont en plein développement, avec les vitrages autonettoyants et les matériaux aux propriétés dépolluantes ; désinfectantes, autonettoyantes et antibuée.

De nombreux challenges demeurent pour améliorer l'efficacité des matériaux photocatalytiques. L'un d'entre eux concerne l'optimisation de l'efficacité et de la stabilité sous rayonnement visible des catalyseurs, qui permettrait une meilleure utilisation du spectre solaire ou l'utilisation de lampes sans UV (lampes d'éclairage intérieur), et donc une limitation du coût énergétique de la technologie.

Chapitre 2 : Rejet de l'industrie photovoltaïque

Introduction

Au cours de la dernière décennie, le recyclage de Si et SiC de haute pureté est devenu un challenge important pour l'industrie de la production de cellules solaires. La récupération de Si et SiC pur à partir de modules photovoltaïques (PV) a gagné un intérêt significatif de nombreuses recherches. De plus, le recyclage des déchets de l'industrie PV est capable d'ajouter de la valeur, principalement en termes de la consommation de temps et d'énergie, ainsi que les émissions de CO₂.

2.1. Définition de la photovoltaïque

La conversion photovoltaïque est la transformation directe de la lumière en électricité à l'aide d'une cellule photovoltaïque, la plupart des cellules photovoltaïques utilisent des semi-conducteurs pour récolter les paires électron-trou créées par la collision des photons dans le matériau. La principale source lumineuse inépuisable étant le soleil [13].

2.1.1. Energie photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque se base sur l'effet photoélectrique pour créer un courant électrique continu. Cette source de lumière peut être naturelle (soleil) ou artificielle (une ampoule). Une installation photovoltaïque connectée à un réseau d'électricité se compose généralement de plusieurs panneaux photovoltaïques, leur nombre pouvant varier d'une dizaine à plusieurs milliers. Il existe plusieurs technologies de modules solaires photovoltaïques :

- Les modules solaires monocristallins possèdent le meilleur rendement au m² et sont essentiellement utilisés lorsque les espaces sont restreints et pour optimiser la production d'une centrale photovoltaïque.
- Les modules solaires poly cristallins représentent une technologie proposant des rendements plus faibles que la technologie monocristalline.
- Les modules solaires amorphes sont des panneaux solaires proposant un rendement largement inférieur aux modules solaires cristallins. Cette solution nécessite donc une plus grande surface pour la même puissance installée [14].

Chapitre 2 : Rejets de l'industrie photovoltaïque

2.1.2. La cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui exposé à la lumière (photons), produit de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque. Les cellules sont souvent réunies dans des modules solaires photovoltaïques ou panneaux solaires. La cellule est généralement constituée de deux couches de silicium (Figure 2.1) : l'une (en bleu clair), contenant du phosphore, est riche en électron (en rouge) ; et l'autre (en vert), contenant du bore, présente des « trous d'électron » (en jaune) lorsque la cellule absorbe une partie des photons solaires, les électrons migrent vers la couche du haut ; et les trous, en sens inverse. Un courant électrique est ainsi généré [15].

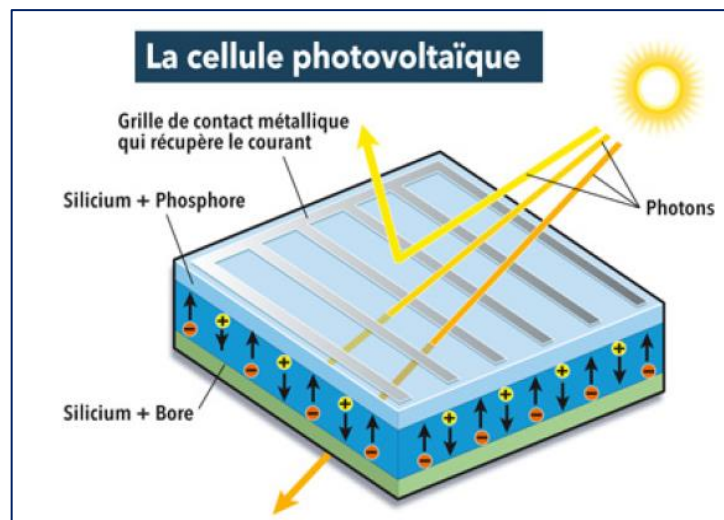


Figure 2.1: Cellule Photovoltaïque[15].

2.1.3. Fabrication des cellules solaires

Son principe consiste, après fusion, à faire croître un lingot de façon directionnelle du bas vers le haut, lui donnant une structure colonnaire multi-cristalline à gros grains. Caractérisé par son rendement énergétique et sa stabilité dans le temps, ce procédé permet de fabriquer une cellule multi-cristalline d'un rendement de conversion de 14 % à partir des plaques les plus minces de l'industrie photovoltaïque (figure 2.2). [15]

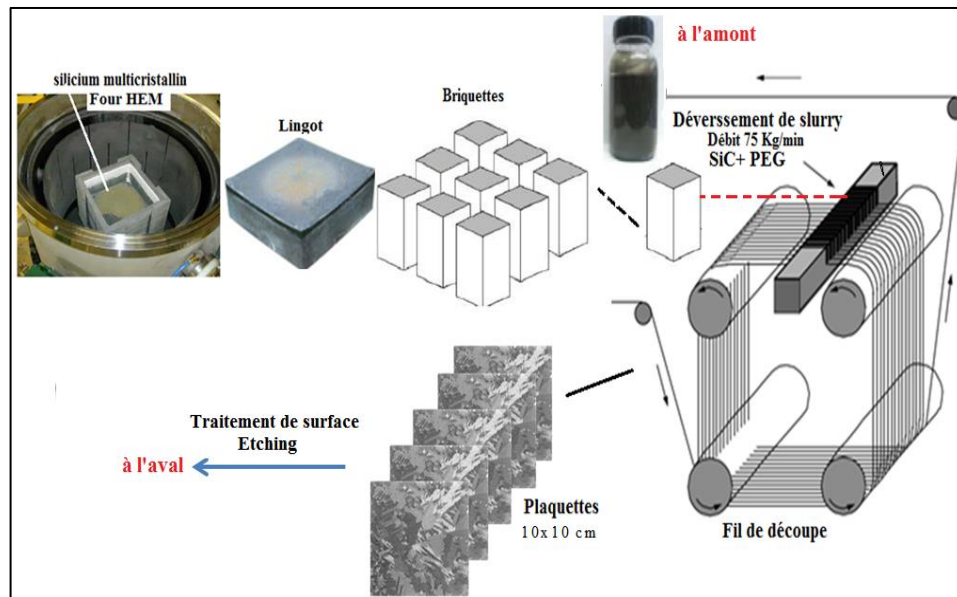


Figure 2.2: Principales étapes de fabrication des plaquettes de Silicium multi-cristallin[15].

2.2. Fluide de coupe : (du Slurry neuf au slurry usagé)

En pratique, le mélange est réalisé dans des bacs dédiés à chaque scie. Le circuit est ensuite fermé pendant la découpe. Le slurry est agité en permanence dans les bacs pour éviter la décantation, entraîné dans le circuit par deux pompes et régulé en température (de l'ordre de 30°C). Lors du processus de sciage, 60% du silicium passe dans le slurry usagé sous forme de fines particules, mélangés avec des grains de SiC difficilement séparables, de PEG et des fragments métalliques (Fe, Zn, Cu...)

Le slurry usagé est devenu un problème environnemental majeur, son recyclage présente de grands avantages du point de vue économique. Néanmoins, des recherches sont toujours en voie de développement pour la régénération et la valorisation du slurry[15].

2.3. Différents rejets produit par les industries photovoltaïques

Les industries photovoltaïques dépendent sur des cellules solaires respectueuses de l'environnement. La technologie de découpage multi-fil a été largement utilisée dans la fabrication de plaquettes de silicium destinées aux cellules solaires, Ce dernier peut entraîner des pertes considérables de matière première qui affecte le coût élevé des installations d'énergie solaire et a un impact négatif sur l'environnement.

Chapitre 2 : Rejets de l'industrie photovoltaïque

2.4. Le carbure de silicium comme rejet recyclable et valorisable

Il est bien connu que le carbure de silicium SiC en vrac est largement utilisé comme structure matériau en raison de sa haute résistance mécanique, haute dureté, faible densité, conductivité thermique élevée, faible coefficient de dilatation thermique, excellentes résistances à l'oxydation et à la corrosion. Par ailleurs, les SiC nanostructures ont plusieurs nouveaux mécanismes mécaniques, électroniques et optiques, en raison de leur taille réduite. Il est donc nécessaire de recycler ou réutiliser le SiC de la suspension (figure 2.3). Au cours des dernières décennies, plusieurs méthodes telles que la centrifugation, flottation en mousse et la filtration, ont été développées avec succès pour récupérer le SiC en raison de la grande taille des particules et la faible pureté [17].

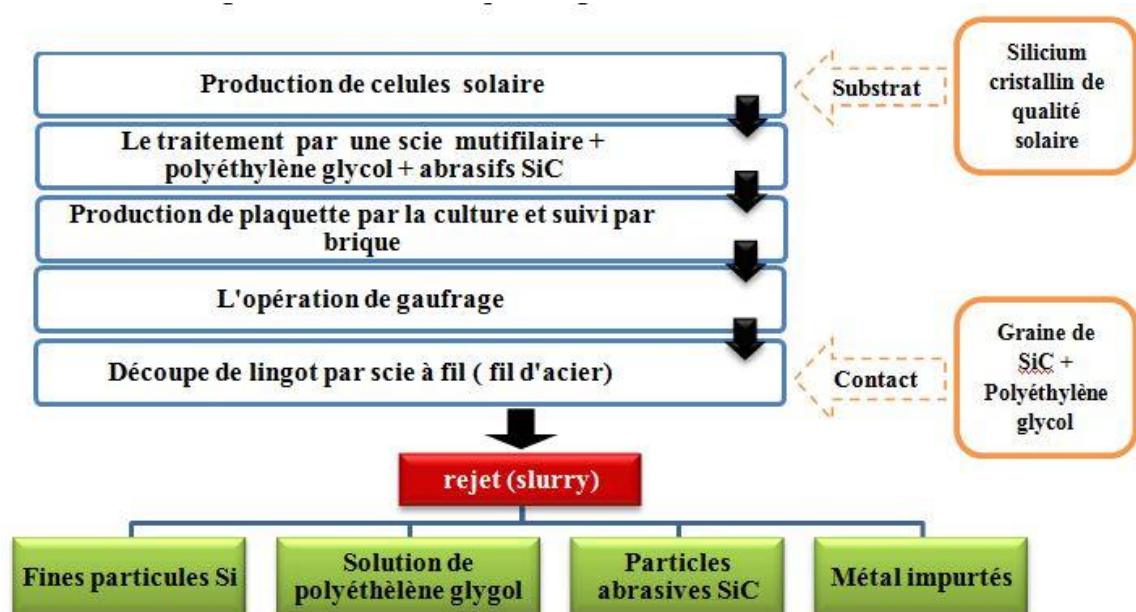


Figure 2.3 : Rejet (slurry) de l'industrie Photovoltaïque[16].

2.4.1. Développement d'un système de valorisation des déchets de slurry pour la récupération du SiC

La récupération du SiC est d'un grand intérêt pour l'industrie photovoltaïque. Ce matériau céramique est largement utilisé comme matériau abrasif pour scier le lingot de silicium en les gaufrettes individuelles. Yang et al [16] Ont développé un système physique et un système de séparation chimique pour la récupération du SiC, la suspension abrasive dérivée après la coupe, le broyage et le processus de polissage. Le système est une technique de recyclage qui élimine les matériaux magnétiques (métaux) et les particules de silicium dispersées dans les déchets de suspension aqueuse en ajoutant l'hydroxyde de sodium et le métasilicate de sodium. Par la suite, le SiC a été récupéré par distribution du

Chapitre 2 : Rejets de l'industrie photovoltaïque

liquide et le séchage de la suspension solide dans un four rotatif. Après le processus de séparation, une poudre fine de haute pureté consistant uniquement en SiC et sans silicium résiduel a été obtenue de manière satisfaisante.

En utilisant aussi la méthode de centrifugation, le SiC et le fluide de coupe ont été séparés d'un échantillon de suspension provenant du découpage des tranches. Après avoir retiré les impuretés organiques de l'échantillon, une «poudre originale» (69,3% en poids de Si, 13,2% en poids de SiC, 17,5% en poids de métaux) a été obtenue (figure 2.4) [16].

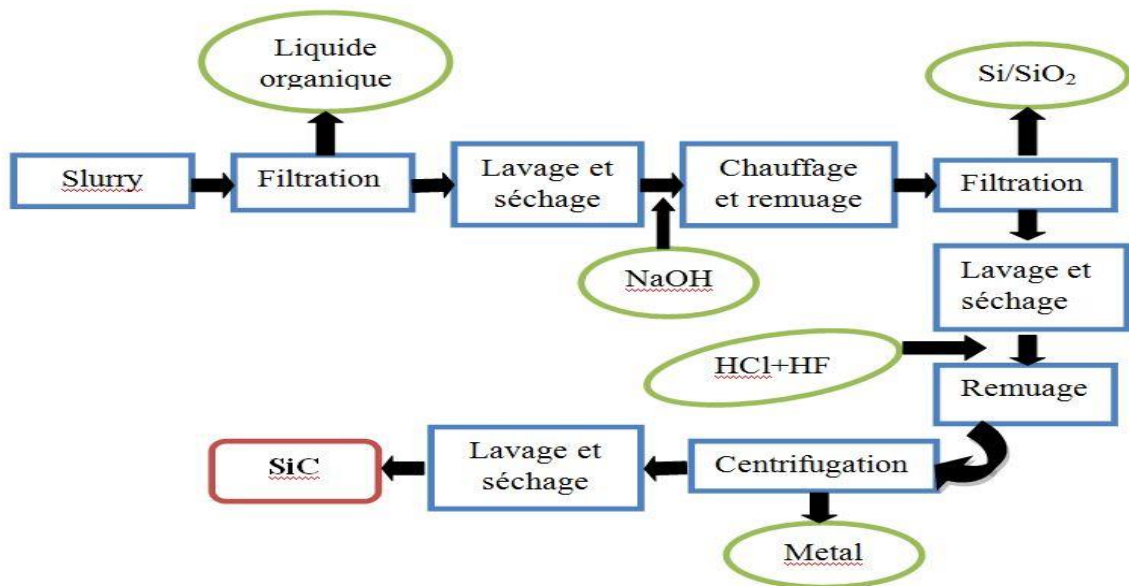


Figure 2.4 : Organigramme pour l'élimination des métaux et considérablement SiC de plus grande taille [16].

2.4.2. Étude d'un exemple la récupération de SiC

La présente étude porte sur la récupération et la séparation du Si et du SiC des boues générées des déchets du processus de coupe de lingot de silicium au niveau du CRTSE (Alger). Pour atteindre cet objectif, différents processus ont été utilisés. Premièrement, une décantation primaire des déchets de slurry a été effectuée pour séparer l'effluent en deux phases différentes à savoir la boue noire (DS) et le liquide noir (DL). Ce traitement a été suivi d'un déshuilage des deux phases utilisant de l'acétone comme solvant organique. Les poudres ainsi obtenues ont été lessivées par l'acide nitrique pour éliminer les métaux lourds et lavé ensuite par de l'eau distillée pour séparer Si et SiC.

Chapitre 2 : Rejets de l'industrie photovoltaïque

2.4.3. Méthode de récupération des déchets de slurry

Après une décantation primaire, une opération de déshuilage utilisant deux solvants organiques différents a été réalisée [18-19]. Pour cela, l'acétone et le chloroforme avec un rapport (slurry / solvant) ont été utilisés. L'efficacité de chaque solvant a été étudiée en déterminant la vitesse de sédimentation des particules en suspension dans la suspension en terme de turbidité du surnageant pour différents temps de sédimentation. Ceci nous informe sur la clarté du fluide. Pour le solvant adéquat et ratio présentant le meilleur taux de décantation, des échantillons de l'extraction liquide a été centrifugée à 5300 tr / min pendant 12 min avec une centrifugeuse. Le surnageant a ensuite été récupéré et soumis à distillation jusqu'à la température d'ébullition du solvant. L'huile lubrifiante liquide résultante a subi une filtration processus pour obtenir ses propriétés d'origine.

L'huile obtenue peut ensuite être réutilisée dans le même processus de découpe de lingots de silicium. Les boues déposées au fond ont été récupérées à la spatule, lavées à l'eau distillée et filtrées sous vide en utilisant l'entonnoir Buchner avec du papier filtre Millipore. Le lavage et la filtration ont été répétés plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une boue propre. Cette dernière a été séchée à 105 ° C jusqu'à l'obtention d'une poudre. Les techniques ci-dessus ont été appliquées pour DL et Phases DS (Figure 2.5 et 2.6) [20].



Figure 2.5 : processus de filtration.



figure 2.6 : photo comparative entre les déchets du slurry et l'huile lubrifiante récupérée.

2.4.4. Résultat de la récupération

La figure (2.7) montre une photo relative aux poudres extraites de Phases DL et DS avant et après élimination des métaux. La couleur de la poudre est gris foncé et gris brun pour DL et DS respectivement. La couleur dans chaque phase dépend des quantités d'éléments trouvées. Les couleurs de DS-1 et DS-2 sont également différentes; c'est gris foncé DS-1 et bleu gris pour DS-2. La couleur du DS-2 se rapproche de la poudre pure SiC avec des particules brillantes tandis que la couleur DS-1 est plus proche de celle de la

Chapitre 2 : Rejets de l'industrie photovoltaïque

poudre DL-A. Selon leurs couleurs, DS-1 et DS-2 contiennent des proportions différentes de poudres de Si et de SiC respectivement. La bonne séparation entre DS riche en Si et riche en poudres SiC dans l'eau et leur récupération à faible pH a été confirmée [20].



Figure 2.7 : Photo des différents poudrent (résultat de la récupération).

2.5. Domaine d'application de SiC récupéré

Différentes voies de valorisation du Si récupéré et les poudres de SiC ont été étudiées dans divers domaines tels que les batteries Li-ion en réutilisant les particules de Si les plus fines comme anode, en composite Al-SiC ou l'utilisation de SiC comme photocatalyseur pour production d'hydrogène. La particule de SiC peut être renforcée avec d'autres photocatalyseurs tels que Cu_2O pour d'autres applications. Par exemple, un composite $\text{Cu}_2\text{O-SiC}$ a été utilisé :

- Dans la réduction photocatalytique du dioxyde de carbone pour produire du méthanol ;
- Comme catalyseur efficace pour le couplage Ullmann de phénols avec des halogénures d'aryle.
- Les particules de SiC servent à renforcer la structure des composites $\text{Cu}_2\text{O-SiC}$ [20].

Conclusion :

Les déchets de slurry, qui ont particulièrement attiré l'attention sur leur réutilisation, résultent de la chaîne de production des panneaux PV et précisément dans l'étape de découpe de lingot par scie à fil (fil en acier). Ce rejet contient des fines particules de Si, du polyéthylène glycol (PEG), des impuretés métalliques et des particules abrasives SiC. L'intérêt est porté à la récupération de Si et SiC. On classe les stratégies de coupure de Si et de SiC en trois points :

Chapitre 2 : Rejets de l'industrie photovoltaïque

- 1) Recyclage des particules de Si comme matière première pour la production de lingots de silicium en utilisant une série de techniques physiques et chimiques ;
- 2) Recycler les particules de SiC comme agent abrasif ou récupération du SiC pour d'autres applications ;
- 3) Réutiliser directement le Si et le SiC sans séparation, par exemple, utilisé pour la fabrication de matériaux céramiques.

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

Introduction

Le carbure de silicium est un matériau rarement présent à l'état naturel sur Terre. Il a été découvert en 1893 par Henri Moissan lors de l'analyse d'une météorite qui contenait ce minéral en abondance. Il est nommé à cette occasion moissanite. La mise au point dès 1891 d'un procédé de fabrication industrielle par Edward Goodrich Acheson a permis la diffusion de ce matériau sous le nom de Carborundum pour des applications abrasives. Ce procédé permet d'obtenir du SiC via la carboréduction de la silice soumise à une forte décharge électrique (3.1) [21].



L'amélioration de la qualité et de la pureté du SiC (notamment le procédé de purification de Lely modifié) et le développement d'autres procédés de fabrication (CVD, pyrolyse...), associés à la maîtrise des procédés de densification des poudres ont permis de mieux apprécier les multiples et remarquables propriétés de ce matériau et d'étendre son utilisation dans de nombreuses applications.

3.1. Description et propriétés générales

3.1.1. Le carbure de silicium SiC

Un composé chimique composé d'une combinaison binaire de carbone avec un deuxième élément chimique moins électronégatif est appelé « carbure ». Les catégories suivantes de carbures sont connues type salin (CaC_2) ; covalent (SiC) ; interstitiel (TiC) ; et carbure possédant des structures complexe (Fe_3C). Les propriétés chimique et physique diffèrent grandement d'une catégorie de carbure à l'autre. A titre d'exemple le carbure de fer Fe_3C est un matériau ferromagnétique à température ambiante alors que le carbure de silicium SiC n'en est pas un ou encore le carbure de titane TiC qui est chimiquement inerte alors que le carbure de calcium Ca_2C est dégradé violemment en présence d'eau pour former de l'acétylène C_2H_2 et de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [22].

Le SiC est un matériau semi-conducteur à grande bande interdite, caractérisé par une forte valeur du champ électrique de claquage, de la vitesse de dérive électronique en régime de saturation, de l'énergie seuil de déplacement des atomes, et de la conductivité thermique [23].

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

3.1.2. Les propriétés du carbure de silicium

Les propriétés de SiC en font un candidat idéal pour des applications électroniques de puissance, des applications hautes fréquences, en environnement hostile (haute température et présence de radiations) ainsi que des détecteurs de radiation de haute énergie comme par exemple les photons UV, rayons X ou les neutrons. L'existence d'un oxyde natif ouvre également la voie à la technologie MOSFET. Les composants en SiC entrent actuellement en stade de production industrielle, citons par exemple le transistor MOSFET de chez ST, les composants redresseurs Schottky de chez infineonet les photodiodes UV de chez SGLux.

3.1.2.1. Propriétés structurales du carbure de silicium

Le seul composé stable de silicium et de carbone est le carbure de silicium, comme peut l'exposer le diagramme de phase binaire de ces éléments présenté en Figure 3.1.

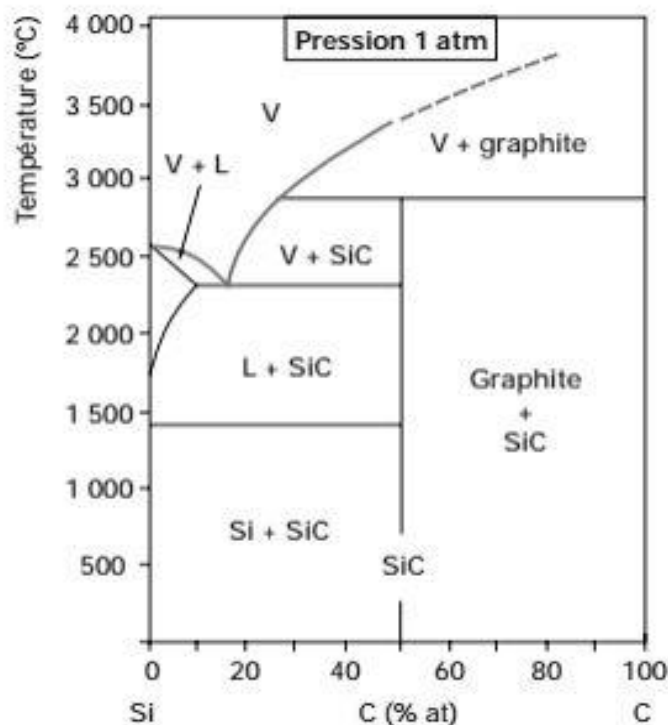


Figure 3.1 : Diagramme de phase binaire des éléments silicium et carbone [24].

Ces deux éléments établissent une liaison covalente à 88%, le caractère ionique de la liaison étant dû à leur différence d'électronégativité. Du point de vue de la structure cristallographique, chaque atome de silicium (ou de carbone) est lié à quatre atomes de

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

carbone (ou de silicium) répartis spatialement selon la configuration sp^3 : les atomes de carbone définissent ainsi le sommet d'un tétraèdre dont la distance silicium-carbone est de $1,89 \text{ \AA}$ (Figure 3.2).

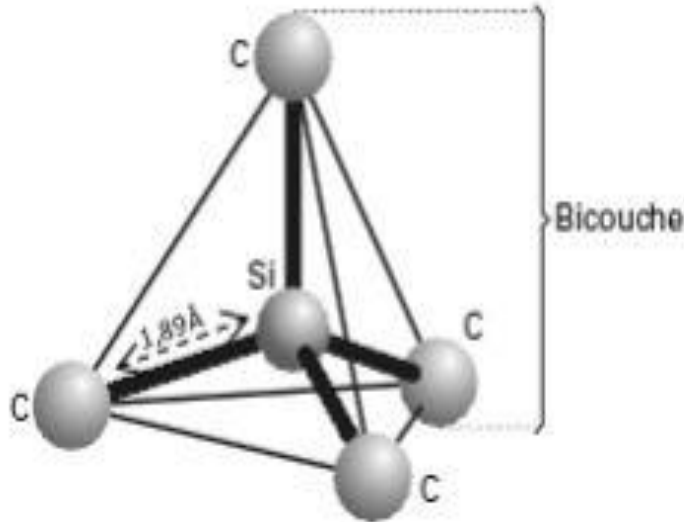


Figure 3.2 : Configuration tétraédrique du carbure de silicium [24].

3.1.2.2. Propriétés mécaniques et thermiques du carbure de silicium :

Une des particularités majeures du SiC est son polytypisme. Le polytypisme est en fait une forme particulière de polymorphisme dans une direction privilégiée. Le polymorphisme étant la possibilité pour un matériau de cristalliser sous différentes formes. En 1915, Braumhauer [1] a été le premier à identifier trois types différents de SiC. Chaque composé cristallographique, ou polytype, est caractérisé par une séquence unique d'empilement de bicouches Si-C [24].

Le SiC est un matériau intéressant pour la micro-électronique. Ces caractéristiques physiques en font un matériau prometteur pour le développement d'une électronique spécifique dans les domaines de la haute température, de la puissance et des hyperfréquences. Afin de mieux nous rendre compte des potentialités électriques des principaux polytypes du SiC, nous dressons sur le tableau (3.1) leurs principales propriétés. Le tableau 3.1 donne les propriétés principales du silicium, des trois principaux polytypes de SiC et de son concurrent le GaN [25].

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

Tableau 3.1 : Principales propriétés de Si, SiC et GaN

Propriété	Si	4H-SiC	6H-SiC	3C-SiC	GaN
E_g (eV)	1.1	3.2	3	2.3	3.4
n_i (cm ⁻³)	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁷	10 ⁻⁵	10	10 ⁻¹⁰
E_c (MV/cm)	0.6	3	3.2	1.8	2-3
V_{sat} (10 ⁷ cm/s)	1	2	2	2.5	2.5
λ_{therm} (W/cmK)	1.3	3-5	3-5	3-5	1.5
E_d (W/cmK)	10	40	30-35	25	25

Remarquons les propriétés semi-conductrices. L'énergie de gap du SiC varie entre 2.3 et 3.2 eV suivant le polytype de SiC contre 3.4 eV pour le GaN. Ce sont des matériaux grands gap. La concentration intrinsèque de porteurs, qui décroît exponentiellement avec le gap, est très faible devant celle du silicium a, ce qui rend possible la réalisation de détecteurs très faible bruit, ou de composants fonctionnant à haute température.

Ces matériaux ont par ailleurs tous une forte permittivité relative, c'est-à-dire un fort indice optique. La réalisation de composants opto-électroniques pourrait nécessiter une couche antireflet. Les valeurs de champ de claquage, de vitesse de dérive en saturation sont beaucoup plus fortes pour les matériaux grand gap b que pour le silicium. La forte valeur du champ de claquage permet l'élaboration de composants résistant à de fortes tensions, et la meilleure vitesse de saturation permet la commutation à plus haute fréquence.

Le GaN, contrairement au SiC, possède un gap direct, ce qui le rend plus efficace dans le domaine de l'émission lumineuse. En revanche le SiC est plus performant dans les applications en environnement hostile, combinant chaleur et radiations. En effet le SiC, en particulier le polytype 4H, se distingue du GaN par une conductivité thermique et une énergie de déplacement des atomes plus fortes. La forte conductivité thermique facilite le refroidissement des composants, tandis que la grande énergie de déplacement des atomes E_d augmente la résistance aux radiations de forte énergie [25].

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

3.2. La structure des grains et la morphologie du SiC

Habituellement, la structure des grains et la morphologie du SiC dépendent largement de la structure et la morphologie des particules de carbone du réactif d'origine dans le carbothermique processus de réduction. Par conséquent, la conversion du carbone poreux à surface spécifique élevée en SiC poreux à surface spécifique élevée grâce à un processus de réduction thermique au carbone est une méthode courante. Parmi eux, l'œuvre la plus représentative est la méthode de synthèse (SMS) proposée par Ledoux et ses collaborateurs [26]. Cette méthode consiste en l'attaque du charbon actif à haute surface spécifique par la vapeur de SiO générée par la réaction à haute température de Si et SiO₂. La surface spécifique élevée est probablement due à la fois à la basse température de la réaction entre SiO et C et à la présence d'un squelette de carbone stable. Avant la réaction, le carbone peut être dopé avec différents additifs pour améliorer l'interaction de surface entre SiC et la phase active imprégnée. Puisque la température du procédé est basse et les atomes de silicium de la phase gazeuse SiO déplacent les atomes de carbone à la surface du carbone poreux, le SiC formé peut maintenir la structure du squelette du carbone poreux. D'autre part, le CO formé par la réaction des atomes d'oxygène dans SiO avec des atomes de carbone s'échappe du système, ce qui est également favorable à la formation de structures poreuses de SiC et à une augmentation de la surface spécifique. En utilisant la méthode SMS, Ledoux et ses collègues ont préparé une série de SiC poreux avec des surfaces spécifiques de 40 à 400 m² g⁻¹ (figures 3.3 a et b) [26].

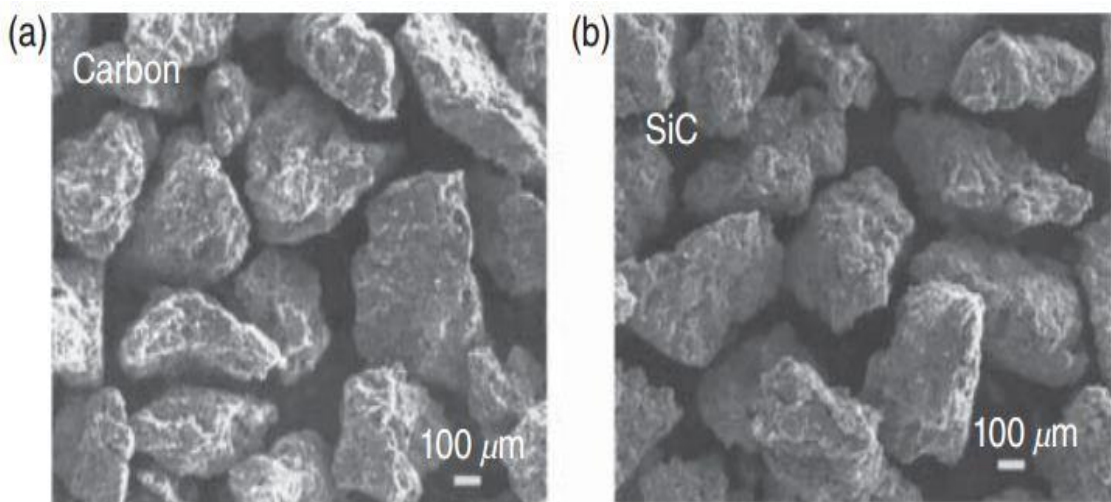


Figure 3.3 : Images au microscope électronique à balayage (SEM) de (a) à partir de charbon actif, et SiC final équivalent à grande surface spécifique (b) par SMS.

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

3.3. Les applications de carbure de silicium SiC

Ce matériau est destiné à des applications électroniques tels que les secteurs militaire et spatial, l'automobile...etc . Parmi ses applications les applications à haute température où la principale grandeur qui caractérise le SiC est la large bande d'énergie interdite. Cette dernière limite la création des porteurs thermiquement ni activés qui sont à l'origine des courants de fuite. Le courant de fuite des dispositifs SiC reste faible à haute température d'où l'intérêt pour ces applications. Il est aussi caractérisé par les applications « haute puissance » et « haute fréquence » où le champ électrique critique du SiC est dix fois plus élevé que dans le Si. Il désigne un seuil à partir duquel le champ électrique entraîne la multiplication de porteurs par phénomène d'avalanche et donc le claquage du dispositif. Pour une même épaisseur de couche active, le SiC est en mesure de bloquer une tension nettement plus élevée que le Si. La vitesse de saturation des porteurs deux fois supérieure à celle du silicium laisse envisager la réalisation de composantes hautes fréquences utilisables particulièrement dans les télécommunications [23].

3.4. Modifications chimiques et/ou électroniques

Les modifications chimiques proviennent du dopage au carbone, à l'azote, au soufre, du dopage par des métaux de transition ou des métaux nobles, du traitement chimique de surface (acidification...) ou du greffage de chromophores. Les modifications électroniques peuvent résulter de la variation de la taille des particules ou du couplage de semi-conducteurs.

3.4.1. Le dopage

L'ajout de faibles quantités d'un métal noble comme le platine permet d'améliorer considérablement les performances d'oxydation de certains polluants en phase gazeuse, que ce soit pour une activation dans l'UV-A ou dans le visible. Il en résulte une augmentation de l'adsorption de certains réactifs sur le photocatalyseur comme le monoxyde de carbone (CO). Mais cet ajout peut également parfois être bénéfique pour la séparation des charges photogénérées : l'interface entre le platine et le catalyseur entraîne que seuls les électrons photogénérés peuvent être transférés aux nanoparticules de platine, les trous demeurant sur les particules d'oxyde. Le dopage par l'hétéro élément azote N semble cependant être l'une des voies les plus prometteuses pour des applications environnementales, en particulier pour le traitement de l'eau et de l'air.

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

3.4.2. Le traitement chimique des surfaces

Les modifications chimiques ou électroniques des photocatalyseurs à base de catalyseur peuvent être adaptées à un polluant ou à une famille de polluants (alcools, cétones, composés aromatiques...) afin d'adapter les propriétés d'adsorption/désorption du photocatalyseur. Ces modifications peuvent ainsi favoriser l'adsorption des réactifs, mais également la désorption d'intermédiaires réactionnels, évitant ou limitant la désactivation du matériau sous flux réactionnel.

3.4.3. Couplage des semi-conducteurs

L'association d'un catalyseur avec un autre semi-conducteur absorbant dans le visible, tel que CdS, Bi₂S₃ ou WO₃, offre plusieurs avantages, à savoir : une extension du domaine d'action dans le visible, et des transferts de charges photogénérées entre le semi-conducteur choisi et le catalyseur pouvant limiter les phénomènes de recombinaison des paires électron-trous.

3.4.4. L'association ou le couplage avec un colorant absorbant dans le visible

Il est possible d'augmenter l'efficacité de l'excitation photonique avec l'utilisation d'un colorant ou sensibilisateur chimisorbé ou physisorbé à la surface du semi-conducteur. C'est un moyen d'élargir la gamme de longueurs d'onde d'irradiation du sensibilisateur dont l'excitation est suivie d'un transfert de charge vers le semi-conducteur, produisant ainsi la forme oxydée du sensibilisateur et un électron de conduction.

3.4.5. Taille des particules

Une autre voie prometteuse consiste à diminuer en la contrôlant la taille des particules de catalyseur afin d'obtenir des photocatalyseurs à forte surface externe dans le dessein d'améliorer les surfaces de contact entre les polluants (et plus généralement les réactifs) et le photocatalyseur. Lorsque cette taille devient inférieure à une valeur critique, variable selon les conditions et les matériaux, on voit apparaître des propriétés intéressantes liées notamment aux effets quantiques [9].

3.5. Modifications structurales

Dans cette optique, il faut englober non seulement les différents types des morphologies des poudres de catalyseur à l'échelle nano- ou micrométrique, les différents types d'auto-

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

assemblage des particules de catalyseur, mais également la mise en forme macroscopique et la fixation sur divers types de substrats (verre, acier...).

3.5.1. Morphologie et auto-assemblage

Il peut être extrêmement intéressant et prometteur de se tourner vers de nouvelles structures unidimensionnelles en un catalyseur. Ces nanostructures permettent de réduire le phénomène de limitation diffusionnelle qui peut concerner à la fois les réactifs et les produits de réaction, tout en conservant une récupération aisée par filtration en fin de procédé photocatalytique. La nanostructuration est un autre exemple de modification structurale. Depuis la découverte de la silice mésoporeuse MCM-41, un effort important s'est porté sur les procédures d'empreinte avec auto-assemblage ou l'utilisation de surfactants amphiphiles pour synthétiser des matériaux mésoporeux non siliciques.

3.5.2. Mise en forme et fixation

Du fait de leur toxicité et/ou des difficultés liées à la filtration des nanomatériaux sous forme pulvérulente, les problèmes de dispersion des nanoparticules de catalyseur en phase liquide imposent le concept de fixation et de mise en forme macroscopique de ces nanoparticules sur un support ou une surface. Les films de polymères incorporant un catalyseur sont actuellement étudiés pour l'obtention de revêtements photocatalytiques bon marché et facilement applicables sur tout type de surface. Outre une mise en forme aisée, le polymère offre une surface d'ancrage importante pour le catalyseur qui permet une bonne dispersion et une bonne accessibilité aux réactifs. L'intégration de catalyseur dans une membrane polymérique présente l'avantage d'éviter la perte d'une partie du photocatalyseur [9].

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

❖ Synthèse bibliographique de quelques travaux sur la modification de SiC

Yuliang Zhang et al [27] se sont intéressés à la génération d'hydrogène photocatalytique à partir d'eau pure en utilisant des nanoparticules de carbure de silicium sous lumière solaire, sans l'aide de réactifs sacrificiels ou semi-catalyseurs de métaux précieux. Ils ont constaté que ces nanoparticules β -SiC présentait la meilleure activité dans l'eau pure. La grande partie de l'activité photocatalytique provenait de l'absorption UV de ces photocatalyseurs. La lumière visible aussi génère de l'hydrogène à partir d'eau désionisée. Cependant, l'activité photocatalytique de ces nanoparticules semblait diminuer au fil du temps, en particulier sous irradiation à la lumière visible. L'ajout de méthanol dans l'eau ou le chargement de Pt des nanoparticules à la surface abaissent leur activité photocatalytique. Ainsi, les nanoparticules SiC peuvent servir de photocatalyseur modèle idéal pour les études futures sur la production d'hydrogène à partir d'eau pure.

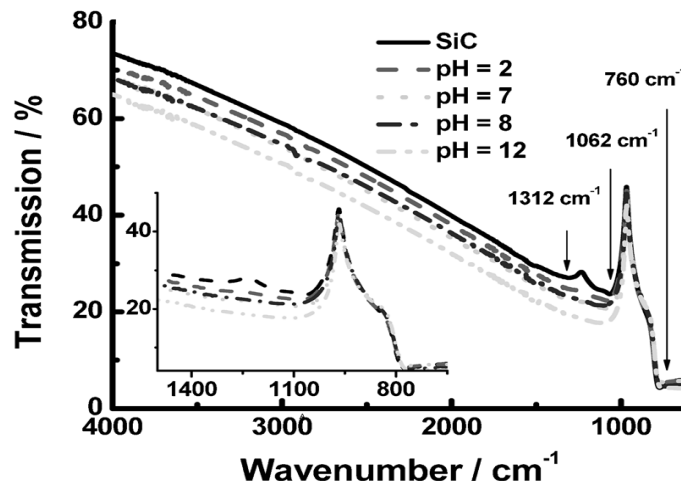


Figure 3.4: Spectre de transmission FTIR des nanoparticules de β -SiC avant et après génération d'hydrogène photocatalytique sous diverses valeurs de pH. L'encart est une partie agrandie du graphique plus grand pour montrer le détail.

Selon V. Keller et F. Garin [28], il a été constaté que l'activité photocatalytique du TiO_2 classique pour la purification des effluents pollués contenant les composés organiques volatils peut être grandement améliorée grâce à l'effet du couplage des semi-conducteurs et les oxydes. Ainsi, un nouveau photocatalyseur mixte a été préparé conduisant à un système ternaire composite, $\text{WO}_3 / \text{SiC} - \text{TiO}_2$. L'augmentation et la synergie de l'activité de photo-oxydation, en comparaison au TiO_2 et aux systèmes binaires à base de TiO_2 , $\text{WO}_3 / \text{TiO}_2$ et $\text{SiC} - \text{TiO}_2$, sont obtenus comme effet de WO_3 et SiC. L'ajout de WO_3 entraîne principalement le retard du processus de recombinaison électron-trou par un effet de

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

piégeage d'électrons de SiC vers TiO₂ et transfert de trous de TiO₂ vers SiC, augmentant la séparation spatiale des charges et empêchant ainsi les recombinaisons de charges, préjudiciable à l'efficacité photocatalytique.

L'énergie requise est fournie par absorption directe de la lumière plutôt que par chauffage thermique. Son énergie de bande interdite est d'environ 3,2 eV, ainsi il peut être photo-activé dans la région du proche UV du spectre. Plusieurs méthodes ont été tentées pour améliorer l'efficacité photocatalytique telle que l'augmentation de la surface externe, générant des défauts dans TiO₂. TiO₂ et SiC sont deux semi-conducteurs, qui peuvent être photo-excités simultanément dans la région UV proche en raison de leur bande interdite d'énergie proche de 3,2 et 3,0 eV, respectivement. De plus, le niveau d'énergie redox de leurs bandes de valence et de conduction correspondantes est disposé de manière appropriée.

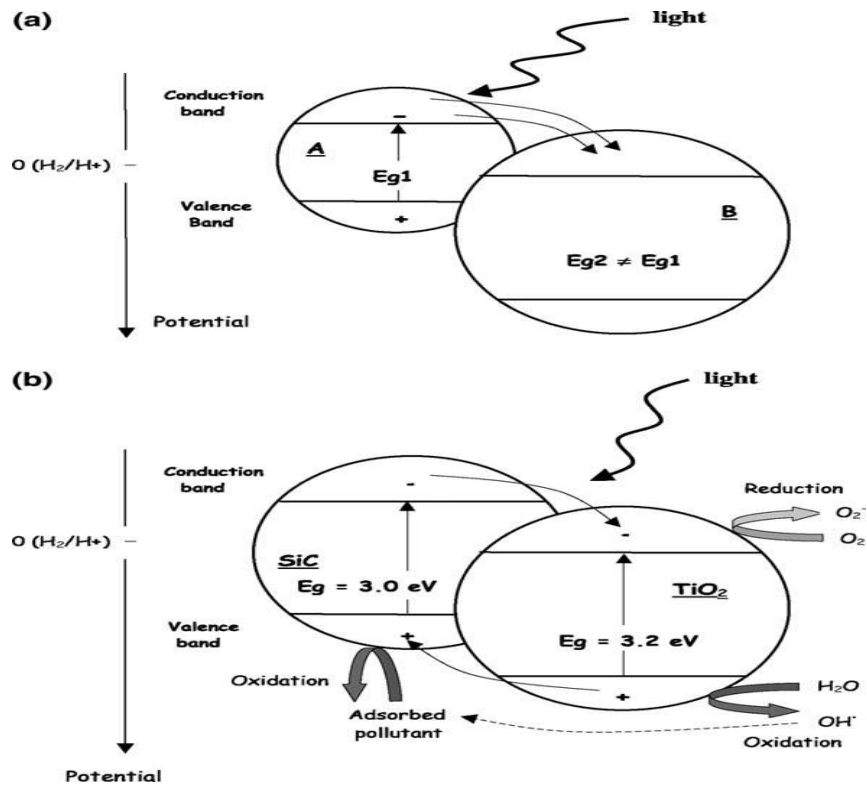


Figure 3.5 : (a) Schéma illustrant le couplage de deux semi-conducteurs dans lequel le transfert d'électrons se produit à partir de la lumière activée semi-conducteur (A) au semi-conducteur non activé(B). (b) Photo-excitation et transfert de charge simultané procédés pour le couple semi-conducteur TiO₂ – SiC. [28].

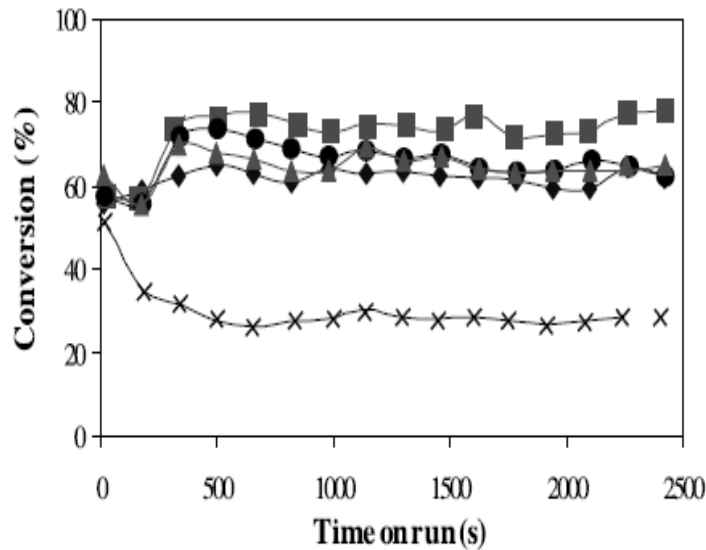


Figure 3.6 : Activité photocatalytique du composite ternaire, $\text{WO}_3 / \text{SiC} - \text{TiO}_2$.

L'Optimisation du contenu de WO_3 et SiC pour la photo-oxydation de 1500 ppm de MEK s'écoulant à $200 \text{ cm}^3 / \text{min}$ à température ambiante pour 50% d'humidité relative (a) Sur 1% $\text{WO}_3 / 20\% \text{SiC} - \text{TiO}_2$ (r). (b) Sur 2% $\text{WO}_3 / 20\% \text{SiC} - \text{TiO}_2$. (N) (c) Sur 3,5% $\text{WO}_3 / 20\% \text{SiC} - \text{TiO}_2$ (j). (ré) Sur 5% $\text{WO}_3 / 20\% \text{SiC} - \text{TiO}_2$ (d). (e) Sur 3,6% $\text{WO}_3 / 30\% \text{SiC} - \text{TiO}_2$ [28].

Pour Dan Liu et al [29], un nouveau photocatalyseur composite a été synthétisé en chargeant 5% en poids de l'alliage platine-cobalt sur nanofils 3C-SiC et en poudre respectivement via une méthode simple de réduction de polyol. Les résultats ont indiqué que des nanoparticules de Pt-Co d'une taille de 2 à 5 nm étaient dispersées de manière homogène dans les nanofils et poudres de SiC. Pour surmonter les limitations, divers métaux ont été adoptés comme Co-catalyseurs supportés sur la surface du semi-conducteur, servant de sites hautement actifs pour la décomposition de l'eau pour l'amélioration de la séparation des charges de semi-conducteur. Par conséquent, les métaux nobles, en particulier le Pt, jouent toujours un rôle irremplaçable dans la réaction de dégagement d'hydrogène photocatalytique principalement parce qu'ils peuvent augmenter la séparation et le transfert de charge, ainsi que réduire l'énergie d'activation [29].

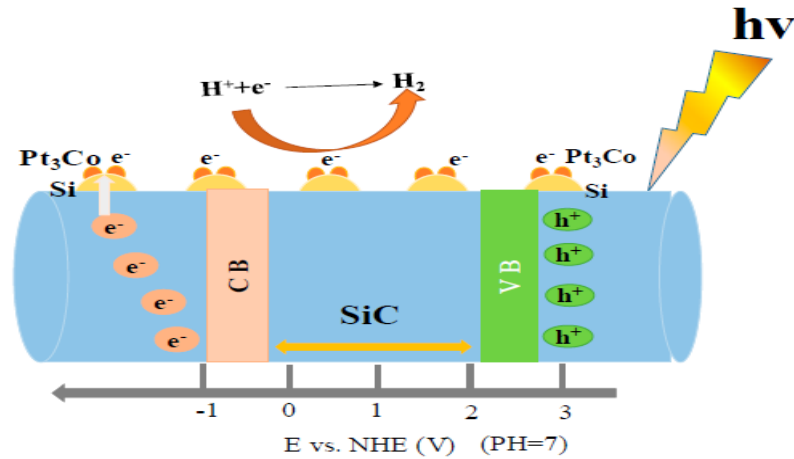


Figure 3.7 : Schéma de principe du mécanisme photocatalytique pour la production de H_2 sur $Pt_3Co-SiC$. [29].

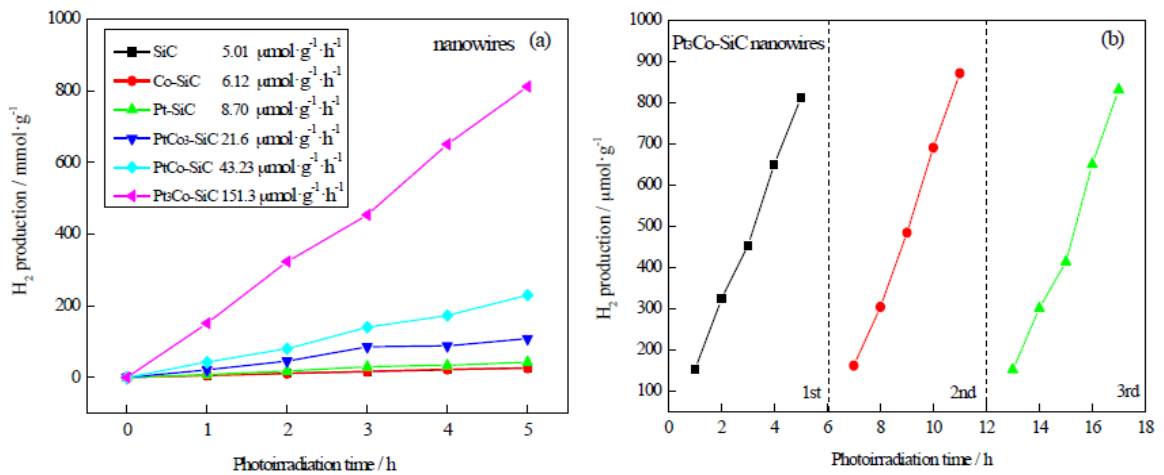


Figure 3.8 : (a) Performances de dégagement d'hydrogène photocatalytique sur: $Pt_3Co-SiC$, $PtCo-SiC$, $PtCo_3-SiC$, $Pt-SiC$, $Co-SiC$, SiC ; (b) des expériences cycliques de nanofil $Pt_3Co-SiC$ sur la division de l'eau. [29].

Pour Christian Gómez-Solís et al [30], les colorants indigo carmin et bleu de méthylène en solution aqueuse ont été photodégradés en utilisant des catalyseurs $SiC - TiO_2$ préparés par la méthode sol – gel. Ces composés ont montré une surface spécifique autour de $22-25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et des valeurs de bande interdite d'énergie proches de $3,05 \text{ eV}$. Les nanoparticules de Fe_2O_3 et TiO_2 ont été déposés sur une surface de SiC présentant une activité photocatalytique élevée pour la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde, l'oxydation de la méthyléthylacétone et la dégradation du 2-propanol. Dans tous les cas, on a observé que la réaction photocatalytique se produisait sur Fe_2O_3 ou TiO_2 mais pas sur des particules

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

de SiC corroborant la stabilité du SiC, mais l'activité photocatalytique n'est pas assez élevée.

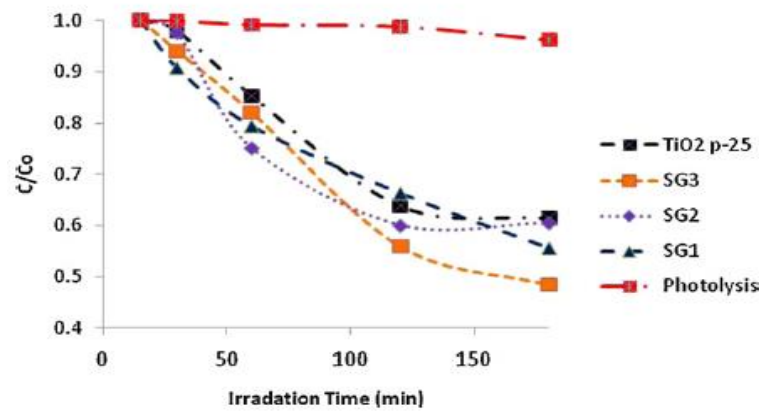


Figure 3.9 : Courbes de photodégradation du bleu de méthylène à l'aide de catalyseurs SiC – TiO₂ préparé par sol-gel et traitement thermique à 450 °C (SG1=20% TiO₂ et 80% SiC ; SG3=80% TiO₂ et 20% SiC)[30]

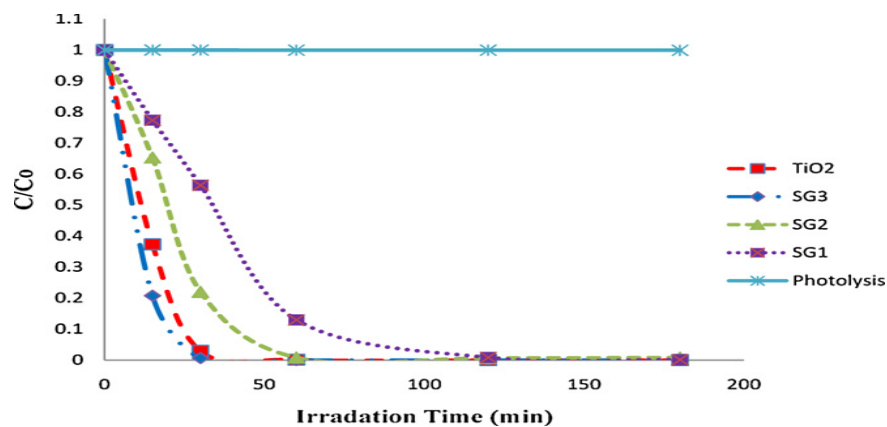


Figure 3.10 : Courbes photocatalytiques de dégradation du carmin d'indigo à l'aide de SiC – TiO₂ préparé par sol – gel et traitement thermique à 450 °C (SG3=80% TiO₂ et 20% SiC) [30]

Da Wang et al [31] ont étudié les performances de l'addition de l'or sur la surface de SiC, dans le cas de la production photocatalytique de l'hydrogène. Une séparation élevée des électrons et des trous photo-excités, conduisant à une vitesse de réaction rapide sur la surface du semi-conducteur, c'est qui déterminé pour le dégagement d'hydrogène par réduction d'eau. La division photocatalytique de l'eau est une approche propre pour la conversion de l'énergie solaire en énergie hydrogène. Dans cette réaction photocatalytique, la vitesse de réaction de surface souhaitée et la séparation efficace des

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

électrons et des trous photogénérés sont deux procédures importantes pour déterminer l'efficacité de la conversion d'énergie. Généralement, pendant les processus photocatalytiques, les électrons et les trous séparés en surface sont abondants. Cette résonance est un mode électromagnétique qui se produit par oscillation collectivement entre les électrons libres métalliques intérieurs et rayonnement électromagnétique, qui peut être adapté universellement en accordant leurs dimensions et leurs formes. De manière significative, cette résonance peut exciter les électrons des nanoparticules d'or devenant «chaudes». Ces électrons chauds ne peuvent transférer que du métal au semi-conducteur sous irradiation lumineuse, qui facilite les réactions chimiques de surface dans des conditions douces. En raison du LSPR effet des particules de nano-Au, la séparation des électrons photogénérés et les trous sont fortement promus à travers l'interface Au -SiC. De manière significative, cet effet favorise le transfert de charge interfaciale et prolonge efficacement la durée de vie des électrons photo-générés. Aussi, le taux de réduction de l'eau à la surface du SiC est accéléré par les électrons chauds.

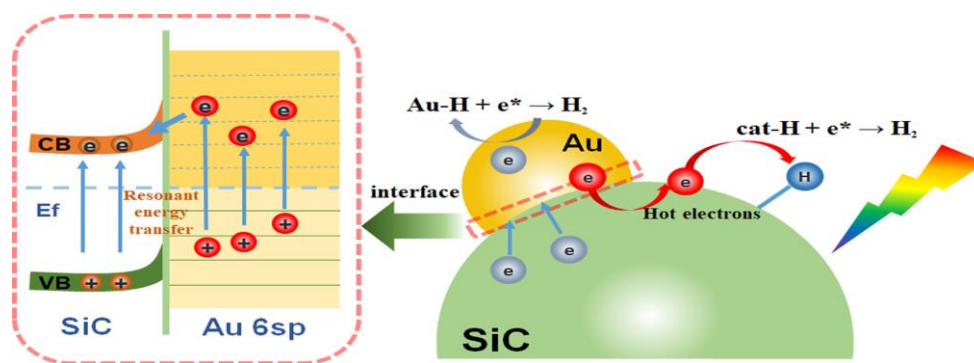


Figure 3.11: Illustration du mécanisme photocatalytique pour la production d'hydrogène sur Au / SiC-L.[31]

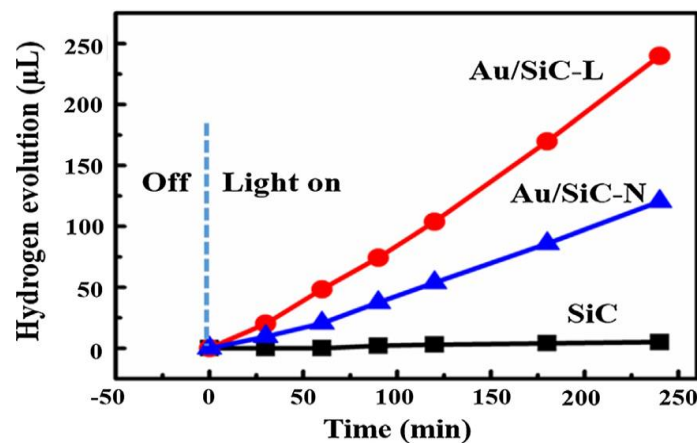


Figure 3.12 : Evolution photocatalytique de l'hydrogène en fonction du temps.[31]

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

G. Meenakshi et al [32] ont étudié le composite ZnO/SiC pour la dégradation photocatalytique de polluants émergents. En effet, des efforts ont été faits pour valoriser l'activité du ZnO dans la région visible par la création des lacunes d'oxygène, du couplage des semi-conducteurs, et modification de surface par incorporation de matières organiques, dopage des métaux et des non-métaux..., Il a été observé que les propriétés souhaitées pouvaient être obtenues si les semi-conducteurs sont préparés sous forme de composites avec matériaux l'utilisation de SiC comme matériau composite pour l'amélioration de l'activité photocatalytique des oxydes métalliques semi-conducteurs très prometteur. Les nanocomposites Nanorod ZnO / SiC ont été synthétisés par un simple procédé sol-gel et présentant une efficacité photocatalytique améliorée aux UV et à la lumière visible. Les résultats expérimentaux ont prouvé que le photocatalyseur préparé était hautement cristallin, nanométrique, a rugosité, a porosité élevé et possède une absorption dans les régions UV et lumière visible. Le processus de dégradation suivait une cinétique de pseudo premier ordre. La dégradation du DEP était supérieure à 90% sous irradiations lumineuses UV et visible en utilisant un nanocomposite de ZnO(nanofil)/ SiC comme photocatalyseur. La stabilité du photocatalyseur a également été testée. Pour sa réutilisabilité, il a été constaté que jusqu'à trois cycles de fonctionnement, le catalyseur conserve son activité. Par conséquent, il est conclu que le photocatalyseur ZnO / SiC préparé est très efficace et rentable sous les irradiations UV et la lumière visible.

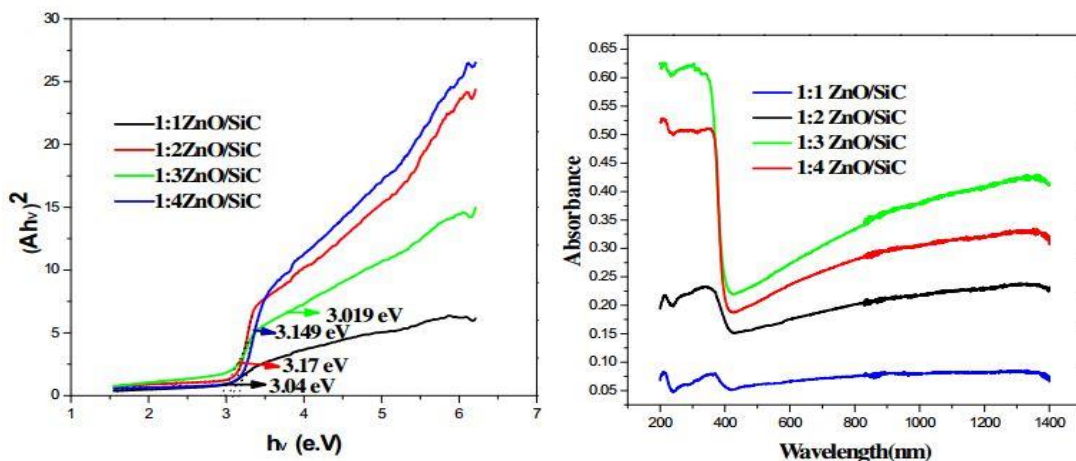


Figure 3.13 : $(Ah\nu)^2$ vs $h\nu$ pour détermination la bande interdite de ZnO / SiC, spectre UV-DRS de ZnO/SiC. [32]

Nicolas Keller et al [33] ont fait une étude sur l'hétérojonction TiO₂/SiC. En effet, l'efficacité photocatalytique du TiO₂ est principalement limitée par la recombinaison de charges photogénérées et les problèmes d'adsorption – désorption des réactifs et de la

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

réaction des produits. La coexistence de deux semi-conducteurs dans le même grain conduit à rendre plus efficace les catalyseurs par rapport à un mélange mécanique des mêmes semi-conducteurs, en raison de contacts plus intimes. Des travaux antérieurs ont montré le rôle bénéfique du semi-conducteur carbure de silicium (SiC) en tant que additif, mélangé mécaniquement avec un TiO_2 conventionnel comme photocatalyseur pour la dégradation de la méthyléthylcétone. De grandes quantités de TiO_2 ont été intimement mélangées avec le $\beta\text{-SiC}$, afin d'augmenter le contact entre les deux phases semi-conductrices, ce qui est un paramètre crucial pour améliorer l'efficacité photocatalytique. La méthode de synthèse à mémoire de forme (SMS) a été utilisée pour synthétiser une nouvelle surface moyenne et un matériau $\text{TiO}_2\text{-}\beta\text{-SiC}$ non microporeux, basé sur la formation de carbures TiC et SiC. Le contact intime entre les deux semi-conducteurs conduit à propriétés photocatalytiques élevées.

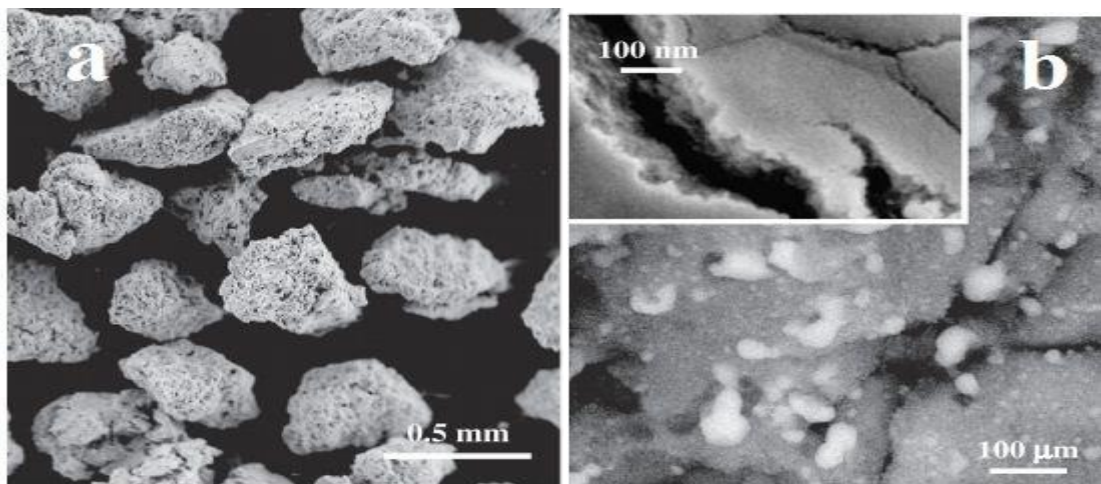


Figure 3.14 : Images SEM en mode électronique secondaire mettant en évidence le concept SMS : (a) le matériau $\text{TiO}_2\text{-}\beta\text{-SiC}$. (b) Image en mode de rétrodiffusion du matériau $\text{TiO}_2\text{-}\beta\text{-SiC}$, présentant une surface rugueuse avec des vides et des fissures [33].

Selon J. Zhang et al [34], Des investigations ont été menées sur l'utilisation de certains matériaux quantiques semi-conducteurs appropriés pour faciliter la séparation des charges et la photocatalyse. Des nanocristaux de carbure de silicium (SiC) ont attiré énorme attention en raison de leur efficacité d'excitation élevée des électrons et des trous sous irradiation et applications répandues aux biocapteurs, à la photocatalyse et aux super condensateurs pour améliorer la performance photocatalytique. Certains catalyseurs composites SiC tels que les nanochains à sphère creuse $\text{SnO}_2 / \text{SiC}$, cubique SiC (3C-SiC) / TiO_2 nanocomposite sont été développés. Ces catalyseurs peuvent séparer efficacement les

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

électrons photoexcités et les trous et produire une bonne activité photocatalytique au moyen d'une hétérostructure. Il y a eu quelques tentatives pour fabriquer des nanocristaux hybrides de ZnS / 3C-SiC. Des nanosphères constituées à la fois de NC 3C-SiC et de ZnS avec une taille moyenne inférieure à 5 nm sont préparés par voie hydrothermale. Les NC 3C-SiC améliorent considérablement l'effet catalytique de ZnS NC parce que la structure de bande appropriée conduit à une séparation efficace des porteurs de charge photogénérés et la bande interdite devient relativement étroite des NC 3C-SiC étendant l'absorption de la lumière. Les résultats démontrent le potentiel des nanosphères hétérostructurées 3C-SiC / ZnS en photocatalyse à haut rendement.

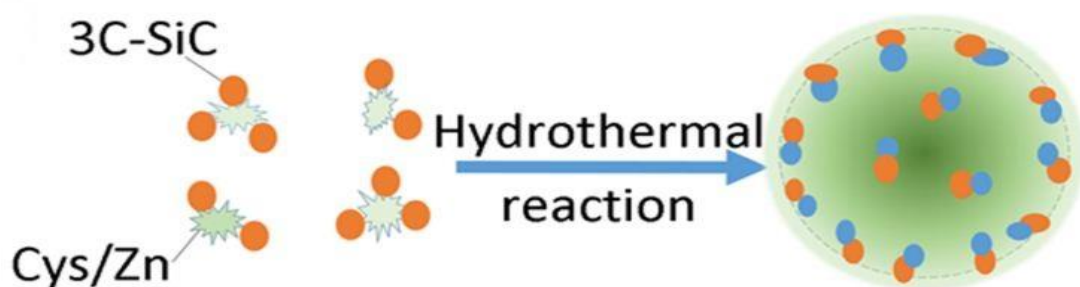


Figure 3.15: Illustration schématique de la synthèse des nanosphères 3C-SiC / ZnS[34].

Ignace Christian M'Bra et al [35] ont développé un support 3D des matériaux dans les mousses de carbure de silicium qui conviennent parfaitement en raison de leur résistance chimique, stabilité thermique exceptionnelle et leur macroporosité assurant une surface interne élevée permettant l'immobilisation de grandes quantités de photocatalyseurs. Cette étude a évalué les influences de certains paramètres importants (pH, C_{TiO_2} , $C_{\text{pyriméthanol}}$,...). La dégradation photocatalytique du pyriméthanol et ses produits commerciaux formulation en solution aqueuse a été étudiée en présence de suspension $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et supporté sur des mousses $\beta\text{-SiC}$ sous irradiation UV-vis. Les résultats sont très encourageants car il n'y a pas nécessaire de filtre pour séparer le catalyseur de l'eau traitée, ce qui est très important pour une utilisation à grande échelle de ce procédé. Enfin, l'utilisation du catalyseur supporté a montré un changement dans la cinétique de minéralisation depuis la réaction qui est plus proche d'un pseudo-zéro que d'un ordre-un.

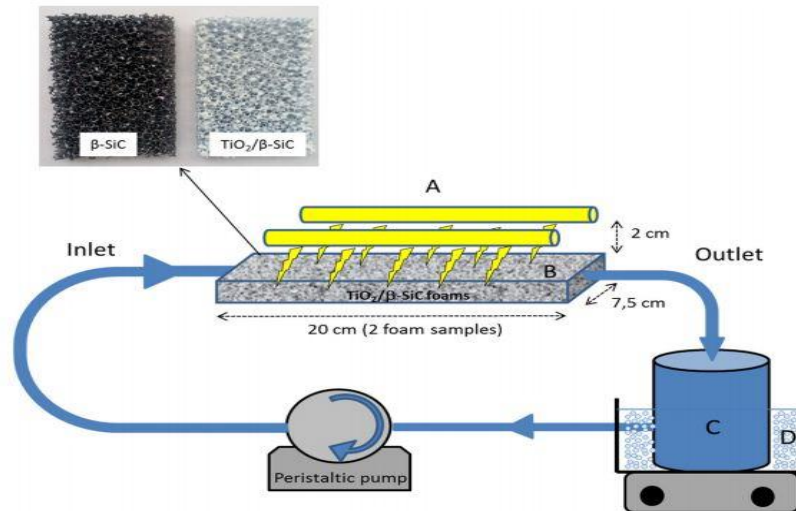


Figure 3.16 : Dispositif photocatalytique expérimental: A (2 lampes UV-A); B (photoréacteur); C (solutions aqueuses de pyriméthanol ou de Scala); D (bain thermostatique)[35].

❖ Les conditions de travail et les résultats des synthèses bibliographiques

Le tableau (3.2) présente les conditions et les résultats des synthèses bibliographiques de quelques travaux sur la modification de SiC présenté au-dessus.

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

Tableau3.2 : comparaison des différentes synthèses bibliographiques étudiées

Auteurs	Dan Liu et al	V. Keller et F. Garin	Yuliang Zhanget al
Procédé de synthèse	réduction de polyol	Couplage	Absorption
Combinaison	Pt-Co-SiC	WO ₃ /SiC-TiO ₂	β-SiC/eau pure
Conditions de travail	<p>$\lambda_{\text{Pt-Co-SiC}} = 573\text{nm}$</p> <p>BI_{Pt-Co-SiC} = 2.08ev</p> <p>V_{éthylène glycol} = 60ml</p> <p>V_{eau désionisée} = 15ml</p> <p>pH = 11, m_{SiC} = 10mg, t = 30 min, T = 200°C</p> <p>H₂PtCl₆ et Co (NO₃)₂ 6H₂O avec un rapport molaire Pt / Co de 1 : 0, 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3, 0 : 1</p>	<p>SiC + TiO₂ (150–250 lm)</p> <p>S_{spécifique TiO₂} = 50 m² / g</p> <p>T = 120°C, t = 30 min</p> <p>SiC variant entre 1 et 10% et 10 et 50% poids</p>	<p>E = 400w</p> <p>$\lambda = 260$ à 400nm</p> <p>$\epsilon = 80\text{mmol/h}$</p> <p>pH = 12 (solution)</p>
Resultats	<p>L'activité photocatalytique maximale a été atteinte lorsque le rapport Pt: Co était de 3: 1. Quant au mécanisme photocatalytique amélioré, Pt₃Co</p>	<p>60% sur TiO₂ pur</p> <p>SiC – TiO₂ à 20% en poids système montre une conversion totale à conversion de l'état d'environ 25%.</p>	<p>β-SiC ont été obtenues avec une pureté de 99.9%</p>

G.Meennakshi et al	Da Wang et al	Christian Gómez-Solís et al
Sol/gel	réduction par effet de résonance plasmonique de surface localisé(LSPR)	sol – gel
Nanocomposite NanordZnO/ SiC	Au/SiC	SiC – TiO ₂
Un dopage de catalyseur de 5mg et 10mg/10ml	$m_{SiC} = 495g$ $V_{HAuCl_4} = 4.3ml$ $V_{lysine} = 20ml (0,53 \text{ mol / L})$ $V_{NaBH_4} = 10ml (0,35 \text{ mol / L})$ $V_{HCl} = 10ml (0.3M)$ $T_{\text{ambiante}}, t = 24h$	$TiO_2 : SG1=20, SG2=50 \text{ et } SG3=80\% \text{ en poids}, V_{\text{éthanol}}=30ml$ (SiC) poudre commerciale, de maille 200–450 $T = 70^\circ C, t = 1h$, un mélange eau / acide acétique (55% en poids ratio), $\Delta_{bm} = 670-620nm, V_{BM \text{ et indigo carmin}} = 150ml$, $m_{\text{catalyseur}} = 150mg, E_{\text{lampe}} = 1.24mw/cm^2, BM(SG1=20\% TiO_2 \text{ et } 80\% SiC/S G3=80\% TiO_2 \text{ et } 20\% SiC), \text{ Carmin d'indigo (SG3=80\% TiO}_2 \text{ et } 20\% SiC)$
La dégradation du phatlate de diéthyle (DEP) était > à 90% sous irradiation UV et lumière visible utilisant nanord ZnO/SiC.	$Au \text{ et } Si = 0,91 \text{ et } 69,51\% \text{ en poids en } Au / SiC-L, Au \text{ et } Si = 0,87 \text{ et } 68,45\% \text{ en poids en } Au / SiC-N, Au / SiC-L = 1,63\% \text{ à } 420 \text{ nm}, Au / SiC-N = 2\text{fois } Au / SiC-L$	$SG3 = 52\% \text{ de dégradation de } BM, SG1 = 45\% \text{ de dégradation de } BM, SG3 = 100\% \text{ de dégradation de Carmin d'indigo } SG1 \text{ et } SG2 \text{ de Carmin d'indigo nécessite } 60 \text{ à } 100 \text{ min pour obtenir le même résultat}$

Ignace Christean M'Bra et al	J.Zhang et al	Nicolas Keller
Processus d'oxydation avancés (la phthcatalyse)	Synthèse de manière hydrothermique	La méthode de synthèse à méniane de forme (SMS)
TiO ₂ sur la mousses β-SiC	3C-SiC/ZnS	TiO ₂ /β-SiC
Les dimensions de la mousse L= 9.5 cm, l=6cm, e=1 cm, la masse de la mousse 20g et calcinée à 1000°C pendant 2h La mousse immergé dans la suspension de TiO ₂ de la masse 10g et le volume de TTIP de 4 ml et le volume de éthanol sec 200 ml, T= 3 min à une vitesse de 5	Taille moyenne des nanocristaux (NC) 3C-SiC est d'environ 4.0nm Le NC 3C-SiC dissoutes d'eau dés ionisée 5mmol d'acétate de Znic déshydratés et 15 mmol de l' cystine pH= 10, Agitation 30 min à une température 100°C pendant 6h	Température 1300°C pendant 7 h sous vide dynamique Une surface de 900m ² /g pH= 9 séchage pendant une nuità 110°C
Après le traitement dans nos condition 88% et 77% de pyriméthanol et Scala on été laminés avec 58% et 47% de minéralisation respectivement	Les résultats démontrent la potentiel des nanosphèrehéterostructures 3C-SiC/ZnS en photocatalyse à haut rendement	Les contacts intime entre les deux semi-conducteurs conduit à propriétés photocatalytique élevée 85%

Chapitre 3 : Carbure de Silicium et ses applications

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le matériau SiC et mis en relief ses propriétés physiques, électroniques et thermiques. Il apparaît notamment que le SiC est particulièrement adapté pour des applications photocatalytiques. Et nous avons cité les techniques de modifications chimiques et/ou électroniques et aussi les modifications structurales. Dans la partie des synthèses bibliographique de quelques travaux sur la modification de SiC, on a présenté différents procédés de combinaisons de SiC, et on a comparé les synthèses dans un tableau complet avec les conditions de travail et les résultats obtenus.

Chapitre 4 : Partie expérimentale

Objectif

Ce travail a pour but le développement des photo-catalyseurs par des traitements et modification chimique et électronique. Dans notre étude nous nous intéressons au carbure de silicium récupéré d'un rejet « slurry » de l'industrie PV.

Ce travail se divise en deux parties :

- Traitement et modification de surface de SiC (Application à la photocatalyse).
- Caractérisation par (FTIR ,UV, XPS, MEB).

Remarque

Nous regrettons notre incapacité à terminer notre travail pour atteindre notre objectif déclaré, nous avons donc partagé avec vous les résultats que nous avons obtenus au cours de la période où nous étions dans le stage.

4.1. Présentation de la région d'étude

L'expérimentation est réalisée au niveau du centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) situé dans la commune d'ELHARRACHE, Wilaya d'Alger.

4.2. Produits utilisés

Le tableau suivant présente les différents produits chimiques utilisés dans les étapes concernant le SiC régénérer et les essais photocatalytiques.

Chapitre 4 : Partie expérimentale

Le tableau 4.3 : Produits chimiques utilisés avec leur formule et emploi

Produit	Formule chimique	Emploi
Slurry	32 Kg PEG +50 Kg SiC	Source de carbure de silicium
Carbure de silicium	SiC	Semi-conducteur
Peroxyde de l'hydrogène	H ₂ O ₂	Oxydant
Hydroxyde de sodium	NaOH	Ajustement de pH
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Ajustement de pH
Acide chlorhydrique	HCl	Elimination des fragments métalliques d'une quantité de slurry
Bleu d'méthylène (chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium)	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	Solution polluante (Colorant chimique)

4.3. Préparation de catalyseur SiC

Notre catalyseur a été préparé à travers un ensemble d'étapes, Les étapes concernant le SiC récupéré (catalyseur) sont:

- ✓ Elimination des fragments métalliques d'une quantité de slurry par une solution de HCl.



Figure 4.1 : Elimination des fragments métalliques

Chapitre 4 : Partie expérimentale

- ✓ Récupération de SiC par une filtration sous vide ou centrifuge.

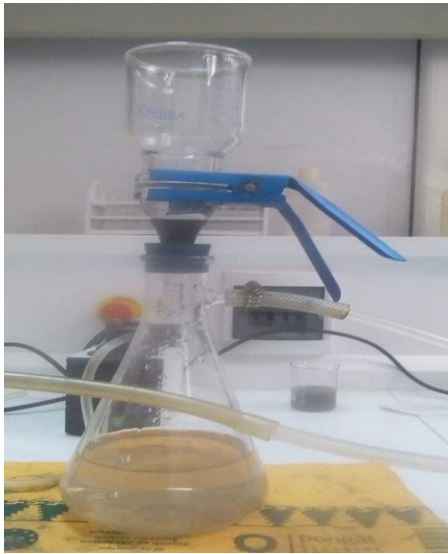


Figure 4.2 : Le processus de filtration

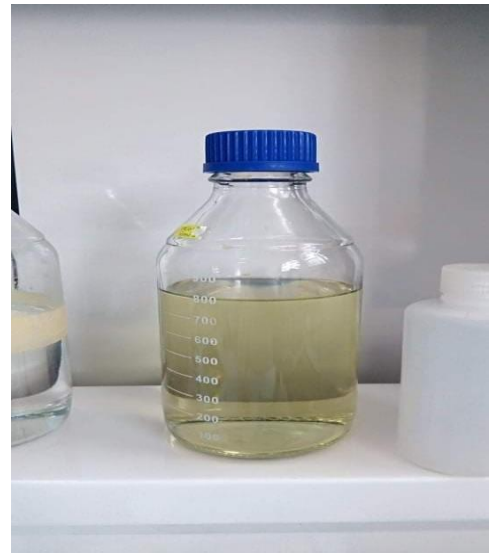


figure 4.3 : l'huile lubrifiante récupérée

- ✓ Lavage plusieurs fois avec filtration puis séchage jusqu'à obtention d'une poudre (la récupérer de SiC).



Figure 4.4 : Résultat de la filtration (poudre à sécher)

4.4. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental du procédé photocatalytique est constitué des éléments suivants :

- Un réacteur en verre
- Une lampe UV, de puissance 10 W, de voltage de 170-240V 50/60 Hz et de longueur 7 cm, La lampe est distante de 15 cm.
- Un support

Chapitre 4 : Partie expérimentale

- Un agitateur

Le photoréacteur est protégé par un carton. Pour les essais dans le visible une lampe a été utilisée.



Figure 4.5 : Dispositif expérimental du procédé photocatalytique.

4.5. Etude de l'influence des principaux paramètres contrôlant la réaction d'oxydation de colorant

Sachant que les principaux facteurs influencent la réaction de l'oxydation de colorant sont les suivants :

La quantité de catalyseur pur ou régénéré (SiC), concentration de H_2O_2 , le pH initial de la solution. Pour y parvenir nous avons maintenu tous les paramètres constants à l'exception du paramètre à optimiser.

L'étude porte sur la détermination de l'efficacité de décoloration qui est donné par l'équation :

$$ED = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

ED : efficacité de décoloration

C_i : concentration initial de la solution

C_f : concentration final de la solution

Chapitre 4 : Partie expérimentale

4.5.1. Procédure expérimentale

On introduit d'abord la solution mère de 1g/L de BM. On trace la courbe d'étalonnage à partir d'une série de solutions étalons qui sont préparées de concentration (10 , 7.5 , 5 , 2.5 , 1 , 0.5 mg/l) par dilution tirées de la solution mère. On mesure l'absorbance des solutions filles par un spectromètre à une longueur d'onde $\lambda_{BM} = 580 \text{ nm}$ et on trace la courbe d'étalonnage $\text{abs} = f(C)$.

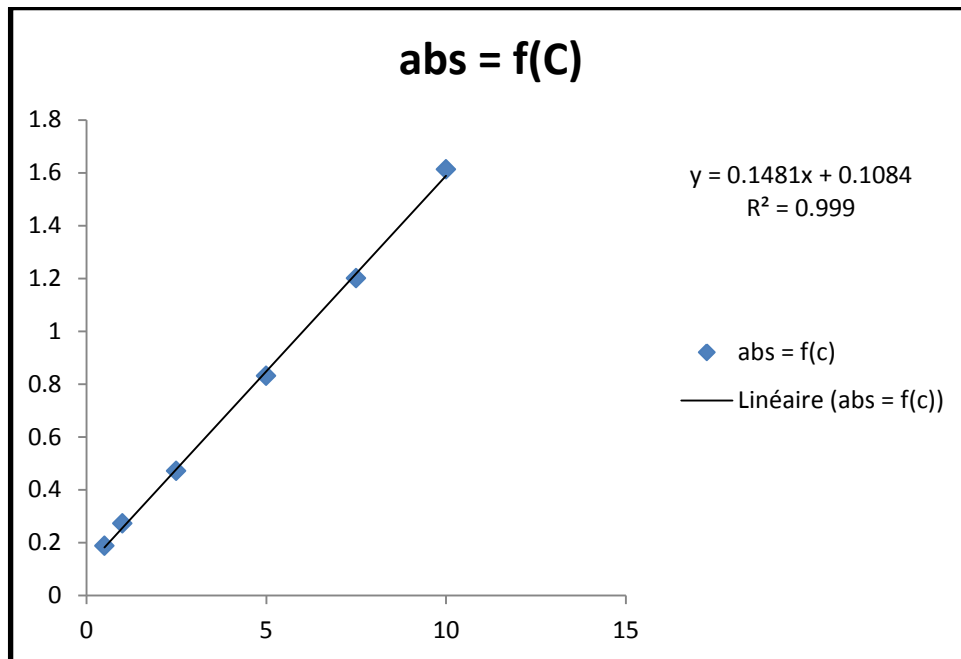


Figure 4.6 : Courbe d'étalonnage de BM à 580nm.

4.5.2. Préparation de la solution synthétique

On prépare une solution de BM de 200ml, on introduit une masse de catalyseur puis un volume de peroxyde d'oxygène H_2O_2 ; le pH de la solution est ajusté à l'aide d'une solution de H_2SO_4 (0.1M) pour le milieu acide et une solution de NaOH (0.1M) pour le milieu basique. La réaction est réalisée à température ambiante et sous une agitation modérée. Pour suivre la cinétique d'oxydation, on procède à un prélèvement d'échantillon à différents instants. La concentration des échantillons est déterminée à partir de la mesure de l'absorbance à l'aide d'un spectromètre et on détermine par la courbe d'étalonnage, à la fin on trace la courbe de cinétique de dégradation de BM $C=f(t)$ de différent essais.

Chapitre 4 : Partie expérimentale

4.5.3. Méthodes d'analyse

4.5.3.1. Effet de la masse de catalyseur SiC_{pur}

Pour trouver la masse optimale du catalyseur on fait une série d'expériences de 3 essais. Nous fixons le volume de peroxyde de l'hydrogène H₂O₂ à 2 ml et on change la quantité de semi-conducteur SiC (0.1 ; 0.2 ; 0.4g).

4.5.3.2. Effet de la concentration en H₂O₂

Pour étudier la concentration optimale de peroxyde de l'hydrogène H₂O₂ on fait une série d'expérience de 3 essais. Nous fixons la quantité de SiC à savoir optimal et on change le volume de H₂O₂ (2 ; 5 ; 8 ml).

4.5.3.3. Effet du pH de la solution

Pour trouver la valeur optimal de pH de la solution on fait une série d'expérience de 2 essais. Nous FIXONS la quantité de SiC et le volume de H₂O₂ (les résultats des essais ci-dessus) et on change la valeur de pH (3 ; 8).

4.5.4. Préparation des réactifs

4.5.4.1. Solution mère BM

Dans une fiole de 1000ml, dissoudre 1g/l de Bleu d'méthylène (chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium)C₁₆H₁₈ClN₃S dans l'eau distillé et compléter jusqu'à le traie de jauge.

4.5.4.2. Solutions d'étalonnages

Dans des fioles de 250ml diluée (10 ; 7.5 ; 5 ; 2.5 ; 1 ; 0.5ml) de la solution mère et on complète avec de l'eau distillé jusqu'à le traie de jauge.

4.5.4.3. Solution synthétique

Dans un bécher de 200ml on introduit 10ppm de la solution mère, on complète la solution avec l'eau distillée, et on ajoute le volume de H₂O₂ et la quantité de SiC et on fixe le pH, nous exposons la solution au rayonnement de la lampe loin du réacteur de 15 cm sous une agitation et à une température ambiante.

Chapitre 4 : Partie expérimentale

4.6. Effet de la masse de catalyseur SiC_{pur} :

Pour trouver la masse optimale du catalyseur donnant une meilleure efficacité de décoloration une série d'expérience à été réalisée.

Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure 4.7 :

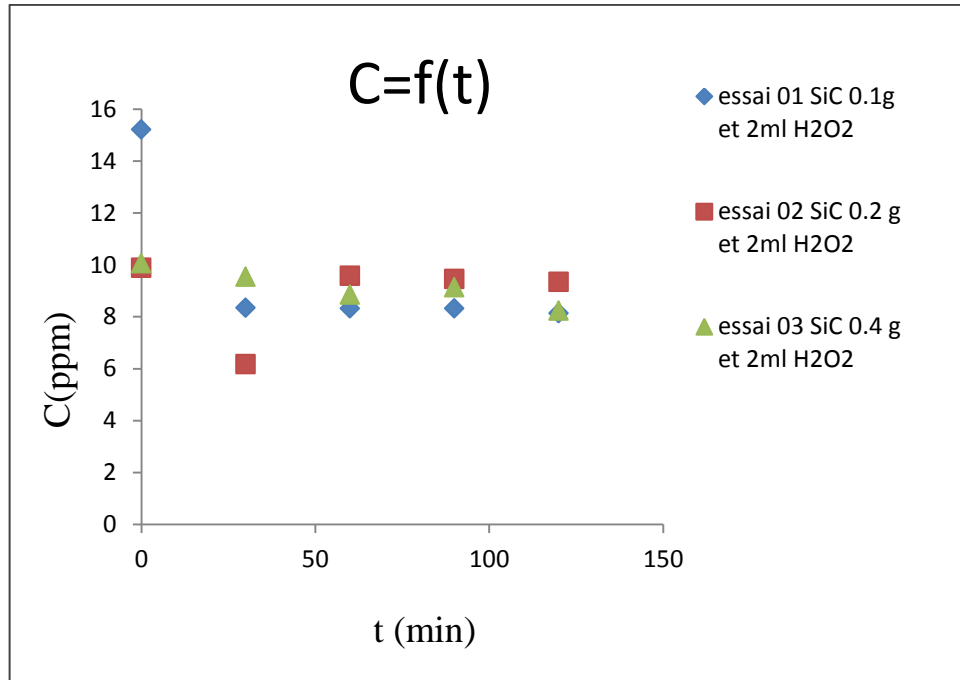


Figure 4.7 : la cinétique de dégradation de BM effet de la masse de SiC_{pur}

D'après la figure 4.7 on constate que l'augmentation de la masse du catalyseur entraîne une amélioration de l'efficacité de décoloration du BM jusqu'à une valeur égale à 0.4g mais l'excès de catalyseur ne semble pas jouer un rôle positif dans le processus de dégradation de BM en utilisant le système $\text{SiC}_{\text{pur}}/\text{H}_2\text{O}_2$

4.7. Effet de la concentration en H_2O_2 :

Pour étudier l'efficacité de la décoloration du colorant BM en fonction de la concentration de H_2O_2 une série de solutions à différentes concentrations en H_2O_2 a été réalisée.

Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure 4.8.

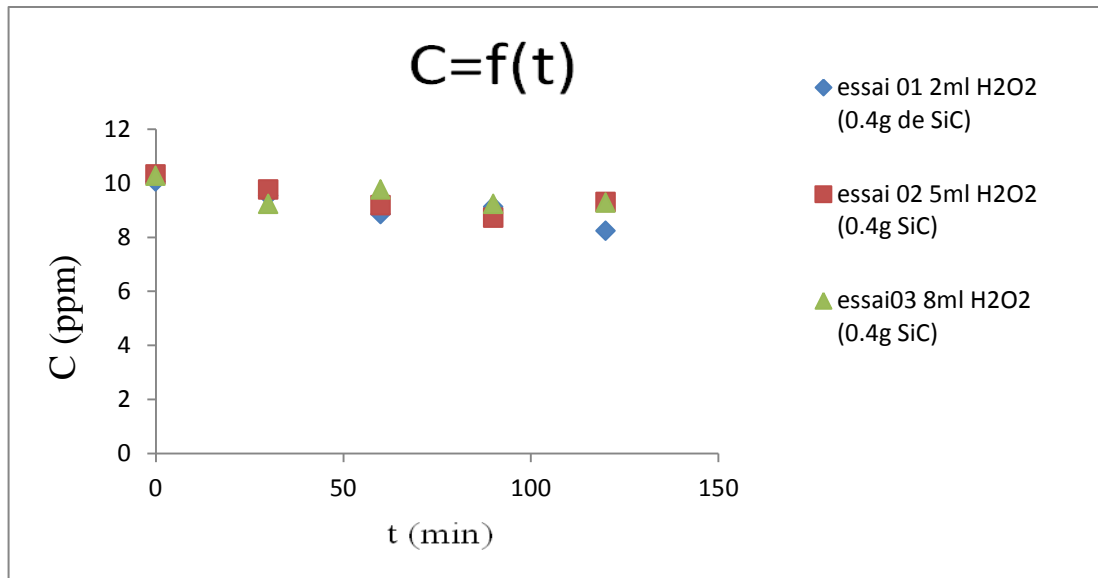


Figure 4.8: La cinétique de dégradation de BM effet de la concentration en H_2O_2

Les résultats présentés dans la figure 4.8 indiquent que la réaction d'oxydation de BM dépend de la concentration en H_2O_2 égale à 2ml.

4.8. Effet du pH de la solution

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de la décoloration de BM, deux expériences ont été réalisées.

Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure 4.9.

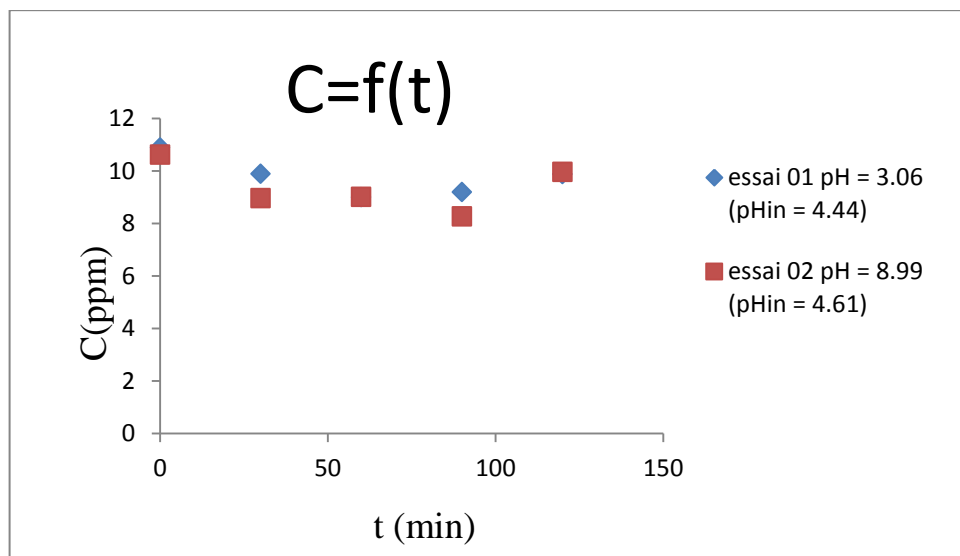


Figure 4.9 : La cinétique de dégradation de BM effet du pH de la solution

La figure 4.9 montre que la réaction d'oxydation est favorisée à $pH = 3.06$

Conclusion générale

Dans la fabrication du PV des plaquettes de silicium destinées aux cellules solaire le découper multi-fil est utilisé, ce dernier peut entrainer des rejets « slurry » qui contient des composants chers en termes de valeurs et de prix. Parmi ces composants on trouve le carbure de silicium SiC. Notre objectif est donc de récupérer et valoriser ce rejet par différents traitements. Le carbure de silicium SiC récupéré est un matériau semi-conducteur d'une bonne stabilité qui absorbe dans le visible. Cependant, son utilisation dans le domaine de conversion de l'énergie solaire est limitée en raison essentiellement de sa surface spécifique très faible. Des traitements et des modifications sont donc faits pour l'augmentation de la surface spécifique du SiC et l'amélioration des propriétés et l'activité photocatalytique par le procédé de la photocatalyse hétérogène.

L'étude bibliographique a montré que des modifications de surface de SiC par addition de métaux nobles (Pt, Co, Au...) ainsi que la fabrication des hétérostructures constituées de semi conducteurs composites : TiO₂/SiC, ZnO/SiC.....augmentent sensiblement son activité photocatalytique et son absorption dans le visible.

A l'issue de ce travail consacré à l'étude de traitement et modification de surface de SiC (Application à la photocatalyse), les résultats obtenus visent la détermination des conditions expérimentales optimales pour la décoloration du BM par H₂O₂ en présence d'un catalyseur SiC_{pur} par le procédé de la photocatalyse hétérogène. Le meilleur rendement de décoloration est d'environ 18% et cela sans modification de SiC. Les conditions opératoires de la solution synthétique favorisant la réaction d'oxydation de BM sont :

- pH de la solution : pH=3.
- Concentration en H₂O₂ : V_{H₂O₂} = 2ml.
- Masse du catalyseur SiC_{pur} : m_{SiC}=0.4g.

Il serait souhaitable de continuer ce travail pour atteindre une bonne modification de surface spécifique de SiC récupéré et aussi pour atteindre les résultats très encourageants ce qui est très important pour une utilisation à grande échelle de ce procédé.