

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Thèse de DOCTORAT

Spécialité : Technologie des Matériaux



**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MATÉRIAUX À POROSITÉ
CONTRÔLÉE ET LEUR APPLICATION EN ÉLECTROCATALYSE**

Présenté par :

Mr. Mohamed RAOUI

Devant le jury composé de :

M ^r . A. KHELIFA	Pr, Université de BLIDA 1	Président
M ^r . S. HANINI	Pr, Université Yahia Farés de Médéa	Examineur
M ^{me} . F. ZERMANE	Pr, Université de BLIDA 1	Examinatrice
M ^{me} . N. BOUCHENAFSA-SAIB	Pr, Université de BLIDA 1	Directrice de thèse
M ^{me} . O. MOHAMMEDI	Pr, Académie Militaire de Cherchell	Co-Directrice de thèse

BLIDA 2021

DÉDICACES

À

MA MÈRE ET MON PÈRE

À

MON FRÈRE ET MES SŒURS

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe de Technologie des Matériaux, laboratoire de chimie physique des interfaces des matériaux appliqués à l'environnement, Faculté de Technologie Université Blida 1.

Je remercie particulièrement ma directrice de thèse la professeure Naima BOUCHENAFSA-SAIB pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Ses compétences dans les domaines de la chimie m'a été d'une aide précieuse. Les conseils, nos discussions, et pour la disponibilité malgré des emplois du temps chargés, et leur soutien durant les périodes les plus difficiles de cette thèse, ont été fructueux pour la finalisation de ce travail.

Je remercie aussi professeure Ourida MOHAMMEDI ma co-directrice d'avoir accepté de codiriger ce travail.

C'est un honneur et un grand plaisir pour moi d'avoir monsieur Abdallah KHELIFA, professeur à l'Université de Blida 1 comme président de jury.

Mes remerciements, les plus sincères, s'adressent à monsieur Salah HANINI, Professeur à l'Université Yahia Farés de Médéa. Ainsi que madame Faiza ZERMANE professeure à l'Université de Blida 1, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je désire grandement remercier Monsieur Boniface Kokoh, Professeur à l'Université de Poitiers (IC₂MP) qui m'a donné l'opportunité de passer un stage de recherche au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC₂MP- UMR CNRS 7285) de l'Université de Poitiers au France.

Je tiens à remercier aussi monsieur Aurélien Habrioux (Maître de conférences-HDR) à l'Université de Poitiers pour le suivi du travail et pour son temps accordé au cours de mon stage.

Je voudrais remercier tout le personnel du département de génie des procédés, pour m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse dans les meilleures conditions.

Enfin j'exprime mes remerciements et ma reconnaissance à tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail.

ملخص

الهدف من الأطروحة هو تصنيع مواد مسامية جديدة واستعمالها في التطبيقات الكهروكيميائية. في الواقع، تم تصنيع ثلاث مجموعات كبيرة من المواد والتي تتمثل في bio-SBA-15 و rGO و TMS. تم تحضير المواد السيلييسية المسامية المنتظمة بطريقتين مختلفتين اعتماداً على سلانف السليكا. الطريقة الأولى هي طريقة كلاسيكية حيث انه استخدمنا مصادر TEOS silice، بينما في الثانية استخدمنا المصادر المعدة في مختبرنا. المصدر الجديد طبيعي، محضر من نخالة الشعير. تم معالجة قشور الشعير كيميائياً باستخراج السليكا التي تم خلطها مع هيدروكسيد الصوديوم لإنتاج سيليكات الصوديوم. هذا الأخير يستخدم مادة أولوية طبيعية لتوليف bio-SBA-15. تم تشخيص Bio-SBA-15 باستخدام تقنيات مختلفة. وتشمل هذه، الامتزاز والامتصاص النيتروجين، والمجهر الإلكتروني للإرسال، وقدرة الامتزاز لصبغة الميثيلين الزرقاء. أظهر Bio-SBA-15 خصائص متطابقة مثل خصائص SBA-15 المركبة مع المصادر التقليدية للسليكا. المجموعة الثانية من المواد المركبة هي أكسيد الجرافين الذي تم تطويره من جزيئات الجرافيت النانوية بواسطة طريقة HUMMERS. تم أكسدة الجرافيت ليحتوي على أكسيد الجرافيت ثم اختزاله بواسطة NaBH_4 كعامل اختزال لتقليل أكسيد الجرافين rGO. المجموعة الثالثة من المواد هي الكبريتيد المعدني الانتقالي TMS مثل NiS و CoS و NiCoS التي تم تطويرها باستخدام طرق هيدروحرارية في مرحلة و مرحلتين من التوليف، ثم التشخيص بـ DRX و MEB. تم استخدام المواد المطورة في تفاعلات التفاعلات التحفيزية الكهروكيميائية وتفاعلات تقليل الأكسجين. لا يُظهر SBA-15 و bio-SBA-15 أي نشاط تحفيزي كهربائي أو استقرار لتفاعلات RDO و RRO. في حين أن المواد الأخرى المقترنة بكبريتيد المعدن الانتقالي TMS مع أكسيد الجرافين المؤكسد NiCOS @ rGO تظهر أداء تحفيزياً أفضل من حيث الفعالية واستقرار التحفيز الكهربائي مقابل تفاعلات الإطلاق والاختزال الأكسجين RDO و ROO.

الكلمات المفتاحية: السليكا، bio-SBA-15، rGO، TMS، المسامية الخاضعة للرقابة، امتزاز الميثيلين الأزرق، التحفيز الكهربائي، OER، ORR.

Résumé

L'objectif de notre travail de thèse consiste à synthétiser de nouveaux matériaux poreux pour des applications énergétiques. En effet, trois grandes familles de matériaux ont été synthétisées telles que la bio-SBA-15, le rGO, et le TMS. Les matériaux siliciques mésoporeux organisés ont été préparés par deux méthodes différentes selon le précurseur de silice. La première méthode est une méthode classique où on a utilisé des sources de silices de TEOS, alors que dans la deuxième on a utilisé des sources préparées au sein de notre laboratoire. La nouvelle source est naturelle, préparée à partir du son d'orge. L'enveloppe d'orge a été traitée par une attaque chimique pour extraire de la silice, cette dernière a été mélangée avec l'hydroxyde de sodium pour produire le silicate de sodium. Ce dernier est utilisé comme un précurseur naturel pour la synthèse des bio-SBA-15. Les bio-SBA-15 ont été caractérisées en utilisant différentes techniques. Parmi celles-ci on cite l'adsorption et la désorption d'azote, la microscopie électronique à transmission, et la capacité d'adsorption du colorant de bleu de méthylène. Le bio-SBA-15 a présenté des propriétés identiques que celles de la SBA-15 synthétisée avec des sources de silice classiques. La deuxième famille de matériaux synthétisée est l'oxyde de graphène qui a été élaboré à partir des nanoparticules de graphite par voie hydrothermale par la méthode de HUMMERS. Le graphite a été oxydé pour avoir l'oxyde de graphite puis réduit par le NaBH_4 comme un agent réducteur pour avoir l'oxyde de graphène réduit rGO. La troisième famille des matériaux est le sulfure de métal de transition TMS tel que NiS, CoS, NiCoS qui ont été élaborés avec des méthodes hydrothermales en une ou deux étapes de synthèse, puis caractérisés par DRX et MEB. Les matériaux élaborés ont été utilisés dans les réactions électrocatalytiques de dégagement et les réactions de réduction de dioxygène. L'SBA-15 et la bio-SBA-15 ne présentent aucune activité ni stabilité électrocatalytique vis-à-vis des réactions RDO et RRO. Tandis que les autres matériaux couplés au sulfure de métal de transition TMS avec l'oxyde de graphène réduit NiCOS@rGO présentent de meilleures performances électrocatalytiques en terme d'activité et de stabilité électrocatalytique vis-à-vis des réactions de dégagement et de réduction du dioxygène RDO et RRO.

Mots clés : silice, bio-SBA-15, le rGO, le TMS, porosité contrôlée, adsorption du bleu de méthylène, RDO, RRO.

Abstract

The objective of our thesis work is to synthesize new porous materials for electrochemical applications. Indeed, three materials families were synthesized, such as bio-SBA-15, rGO, and TMS. The mesoporous silica materials were prepared with two different methods depending on the silica precursor. The first method is a classic method where TEOS silica sources were used, and in the second method, we used sources prepared in our laboratory. The new source is natural; it was prepared from barley bran. The barley bran was treated by a chemical attack to extract a silica powder, which was mixed with sodium hydroxide to produce a sodium silicate solution. The latter is used as a natural precursor for the synthesis of bio-SBA-15. Several techniques were used to characterize bio-SBA-15, It includes adsorption-desorption nitrogen technique, transmission electronic microscopy, and capacity adsorption of the methylene blue dye. The material Bio-SBA-15 exhibited identical properties that SBA-15 synthesized with a conventional silica source. The second family of synthesized materials is graphene oxide. The family of GO material family was developed from the graphite nanoparticles by hydrothermal process using the HUMMERS method. The graphite was oxidized to have graphite oxide then reduced by NaBH_4 as a reducing agent to have reduced graphene oxide rGO. The third material is TMS, transition metal sulfide, such as NiS, CoS, NiCoS that were developed with hydrothermal methods in a one synthesis step, then characterized by DRX and SEM techniques. All developed materials were applied in oxygen evolution reaction OER and oxygen reduction reaction ORR. The SBA-15 and bio-SBA-15 do not exhibit any electrocatalytic activity or stability to OER and ORR reactions. Whereas, other materials coupled with the transition metal sulfide TMS with reduced graphene oxide rGO (NiCOS@rGO) present excellent electrocatalytic activity and stability towards the oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction OER and ORR respectively.

Key words: silica, bio-SBA-15, rGO, TMS, controlled porosity, adsorption of methylene blue, electrocatalysis, OER, ORR.

Table des matières

Introduction générale.....	7
Chapitre I : Partie bibliographique	18
1.1 Introduction.....	18
1.2 Caractéristiques des matériaux poreux	19
1.2.1 Les pores et la porosité	19
1.2.2 Dimension des pores.....	19
1.3 Classification des matériaux poreux	19
1.3.1 Matériaux microporeux	20
1.3.2 Matériaux mésoporeux	20
1.3.3 Matériaux macroporeux.....	20
1.4 Matériaux mésoporeux siliciques	22
1.5 Matériaux mésoporeux siliciques SBA-15	23
1.6 Synthèse des matériaux mésoporeux type SBA-15	25
1.7 Traitement hydro-thermique	26
1.8 Différentes méthodes de modification des silices mésoporeuses SBA-15	26
1.9 Les additifs.....	27
1.9.1 Les sels	27
1.9.2 Les agents gonflants	27
1.9.3 La solution micellaire	28
1.9.4 Les surfactants type pluronics	28
1.10 Les précurseurs de silice	29
1.10.1 Source conventionnelle	30
1.10.2 Les nouvelles sources naturelles.....	30
1.10.3 Les sources naturelles végétales	30
1.11 Généralités sur le son d'orge.....	31
1.12 Extraction de la silice.....	31

1.13	SBA-15 comme supports siliciques	31
1.14	Généralité sur le Graphène.....	32
1.14.1	Synthèse d'oxyde de graphène	34
1.14.2	Les approches ascendantes (Bottom up)	34
1.14.3	Les méthodes descendantes (Top-down).....	34
1.14.4	Méthode de synthèse de graphène réduit (rGO).....	35
1.14.5	Oxyde de graphène comme un support dans les réactions électrochimiques	36
1.15	Sulfures de métaux de transition.....	37
1.15.1	Méthodes de synthèse des sulfures de métaux de transition TMS	38
1.16	Applications des matériaux poreux comme électro-catalyseur dans les réactions RDO et RRO	41
1.16.1	Mécanisme de la réaction de dégagement de dioxygène RDO	42
1.16.2	Mécanisme de la réaction de réduction d'oxygène ORR	43
2	Chapitre 2.....	48
2.1	Partie expérimentale.....	48
2.2	Synthèse des matériaux mésoporeux siliciques	48
2.2.1	Prétraitement du son d'orge.....	48
2.2.2	Préparation d'une solution de silicates de sodium	49
2.3	Préparation du matériau de silice mésoporeuse	49
2.3.1	Synthèse de la silice mésoporeuse type SBA-15.....	49
2.3.2	Synthèse du bio-SBA-15	50
2.4	Synthèse des matériaux à base de graphite	51
2.4.1	Synthèse d'oxyde de graphène	51
2.4.2	Synthèse d'oxyde de graphène réduit (rGO)	51
2.5	Synthèse des sulfures de métaux de transition (TMS).....	51
2.5.1	Synthèse des TMS type NiS	51
2.5.2	Synthèse des TMS type CoS	52

2.5.3	Synthèse des TMS type NiCoS (Co/Ni :2/1).....	52
2.5.4	Synthèse des TMS type NiCoS (Co/Ni :1/2).....	53
2.5.5	Synthèse du composite TMS couplé au rGO (NiCoS@rGO (Co/Ni :2/1)) ..	53
2.5.6	Synthèse des TMS type NiCOS @rGO I (Co/Ni :2/1).....	54
2.6	Caractérisations physico-chimiques des matériaux	57
2.6.1	Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX)	57
2.6.2	Spectroscopie Infrarouge (IRTF).....	57
2.6.3	Spectrophotométrie UV-Visible	58
2.6.4	Analyse thermique gravimétrique (ATG) et différentielle (ATD)	58
2.6.5	Diffraction des rayons X.....	59
2.6.6	Microscopie électronique en transmission (TEM)	60
2.6.7	Microscopie électronique à balayage (MEB)	61
2.6.8	La physisorption d'azote N ₂	62
2.6.9	La spectroscopie Raman.....	66
2.6.10	Propriétés d'adsorption d'un polluant organique	68
2.7	Application électrocatalytique	69
2.8	Matériel électrochimique	69
2.8.1	Cellule électrochimique.....	69
2.8.2	Nettoyage de la verrerie.....	70
2.8.3	Préparation de l'électrode de travail.....	71
2.9	Mesures électrochimiques.....	71
2.9.1	Voltamétrie cyclique.....	71
2.10	Polarisation linéaire	72
2.10.1	Activité catalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement de dioxygène (RDO)	72
2.10.2	Activité catalytique vis-à-vis RRO.....	72
3	Chapitre 3 : Résultats et discussion.....	74

3.1	Caractérisations de la poudre de silice et des matériaux de silice mésoporeuse ..	74
3.1.1	Caractérisations de la poudre de silice	74
3.1.2	Caractérisations de la silice mésoporeuse	78
3.1.3	Caractérisation par adsorption du matériau bio-SBA-15	82
3.2	Résultats de Caractérisations d'oxyde de graphène.....	90
3.3	Résultats de Caractérisations des sulfures de métaux de transition.....	95
3.3.1	Microscope électronique à balayage (MEB)	95
3.3.2	Diffraction des rayons X (DRX)	96
3.4	Mesures électrochimiques.....	98
3.4.1	Tests de voltamétrie cyclique VC des matériaux synthétisés (bi-SBA-15, rGO, et NiCoS).....	98
3.4.2	Tests de voltamétrie cyclique pour les matériaux couplés	100
3.4.3	Test de polarisation linéaire PL	104
4	Conclusion.....	113
5	Références bibliographiques	122

Liste des figures :

Figure 1.1 : Différents types de porosités dans un matériau.....	12
Figure 1.2 : Classification des matériaux poreux selon UICPA.....	13
Figure 1.3 : Modèles de pores des mésostructures avec différentes symétries de (A) p6mm, (B) Ia3hd, (C) Pm3hn, (D) Im3hm, (E) Fd3hm et (F) Fm3hm.....	14
Figure 1.4 : Différentes morphologies de particules de SBA-15, a) feuilles, b) fibres longues, c) Plaquettes, d) petite particules.....	17
Figure 1.5 : Schéma de la synthèse pour un matériau mésoporeux ordonnés type SBA-15....	19
Figure 1.6 : Structuration des micelles type copolymère a bloc.....	19
Figure 1.7 : Structure générale des copolymères à bloc Pluronic.....	21
Figure 1.8 : Schéma explicatif d'utilisation de l'SBA-15 comme support.....	24
Figure 1.9 : Diagramme de plusieurs formes graphitiques, a) Nanotube de carbone, b) Graphite, c) Fullerène, d) Graphène. Geim et Novoselov 2007.....	26
Figure 1.10 : Schéma de synthèse du graphène approche ascendante (bottom up) et approche descendante (top down).....	27
Figure 1.11 : Étapes de synthèse d'oxyde de graphène réduit rGO.....	28
Figure 1.112 : Schéma des modèles structurels des composites oxyde métallique/rGO.....	29
Figure 1.13 : Illustration schématique de la préparation d'un Co – Ni – S ancré sur un hybride d'aérogel d'oxyde de graphène (CNS – NGA).....	31
Figure 1.14 : Illustration schématique de la fabrication de structures creuses M – MoS ₃	32
Figure 1.15 : Proposition de mécanismes de a) RDO , b) RRO en milieu alcalin.....	38
Figure 2.1 : Photographie de prétraitements du son d'orge. A) Ballon équipé d'un condenseur à reflux. B) Son d'orge après l'attaque chimique.....	41
Figure 2.2 : Schéma explicatif de la méthode de synthèse des TMS type NiCoS (Co/Ni :2/1)	45

Figure 2.3 : Schéma explicatif de la méthode de synthèse des TMS@rGO (NiCoS@rGO).....	46
Figure 2.4 : Représentation schématique de la fluorescence des rayons X.....	49
Figure 2.5 : Représentation schématique de la technique UV visible.....	50
Figure 2.6 : Schéma représentatif d'une ATG.....	51
Figure 2.7 : Principe de la loi de Bragg.....	52
Figure 2.8 : Schéma du microscope électronique à balayage	53
Figure 2.9 : Classifications selon l'union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA). A) isothermes d'adsorption. B) Hystérésis d'adsorption.....	55
Figure 2.10 : Schéma de fonctionnement d'un spectroscope Raman.....	59
Figure 2.11 : Photographie. Cellule électrochimique a trois électrodes.....	61
Figure 2.12 : Photographies. A) Électrode tournante, B) Embout en carbone vitreux.....	62
Figure 3.1 : Spectres FT-IR de la poudre de silice extraite.....	67
Figure 3.2 : Images MEB de la poudre de silice a) à 30 μm , b) à 60 μm	68
Figure 3.3 : Spectre EDS des éléments Si et O de la poudre de silice après l'attaque chimique.....	69
Figure 3.4 : Diffractogrammes des matériaux mésoporeux A) SBA-15 et B) bio-SBA-15.....	70
Figure 3.5 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour les matériaux mésoporeux siliciques.....	71
Figure 3.6 : Distribution des tailles des pores des matériaux mésoporeux siliciques.....	72
Figure 3.7 : Images TEM de matériaux mésoporeux, a) SBA-15, et b) bio-SBA-15.....	73
Figure 3.8 : Cinétique d'adsorption sur l'adsorbant bio-SBA-15.....	75
Figure 3.9 : L'effet du pH sur l'adsorption du colorant MB par l'adsorbant bio-SBA-15.....	76
Figure 3.10 : Influence de la quantité de bio-SBA-15 sur la quantité de colorant adsorbé	78

Figure 3.11 : (a) tracé de la cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre, et (b) tracé de la cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre.....	80
Figure 3.12 : Modèles d'isothermes (a) Langmuir, (b) Freundli.....	81
Figure 3.13 : Spectres de IRTF obtenus pour le matériau d'oxyde de graphène.....	82
Figure 3.14 : Spectres de IRTF obtenus pour le matériau d'oxyde de graphène réduit.....	83
Figure 3.14 : Analyse thermique d ATG du GO et rGO.....	84
Figure 3.15 : Spectres Raman. A) oxyde de graphène GO. B) oxyde de graphène réduit rGO.....	84
Figure 3.16 : Images de microscope électronique à balayage MEB des matériaux. A) NiCoS-rGO II (Co/Ni :2/1). B) NiCoS-rGO I (Ni/Co:2/1).C) NiCoS-rGO II (Co/Ni :1/2). D) NiCoS-rGO I (Co/Ni :1/2).....	87
Figure 3.17 : Résultats de DRX des matériaux. A) NiCoS@rGO II (Co/Ni :2/1). B) NiCoS@rGO II (Co/Ni:1/2).....	88
Figure 3.17 : Résultats de DRX des matériaux. C) NiCoS@rGO I (Co/Ni :2/1). D) NiCoS@rGO I (Co/Ni :1/2).....	89
Figure 3.18 : Test de voltamétrie cyclique VC des différents matériaux. A) bio-SBA-15. B) rGO. C NiCoS.....	91
Figure 3.19 : Voltamètre cyclique des matériaux dans un milieu KOH 1M à vitesse 50 mV/s et à une atmosphère de N ₂	93
Figure 3.20 : Voltamétrie cyclique de catalyseur dans un milieu KOH 1M à une vitesse de 50 mV/s et atmosphère de N ₂	95
Figure 3.21 : Courbe de polarisation linéaire de catalyseur NiCoS@rGO II (Co/Ni :2/1) dans un milieu KOH 1M a vitesse 5 mV/s et atmosphère O ₂ . A) RRO. B) RDO a vitesse de 1600 trs/min. C) tracé de la pente de tafel.....	97
Figure 3.22 : Courbe de polarisation linéaire de catalyseur NiCoS@rGO I (Co/Ni :2/1) dans un milieu KOH 1M a vitesse 5 mV/s et atmosphère O ₂ A) RRO, B) RDO a vitesse de 1600 tr/min, C) tracé de la pente de tafel.....	98

Figure 3.23 : Comparaison des courbes de polarisation linéaire da 1600 tr/min. A) RRO. B) RDO des catalyseurs NiCoS@rGO II (Co/Ni :2 /1) et NiCoS@rGO I (Co/Ni :2 /1).	99
Figure 3.24 : Courbe de polarisation linéaire de catalyseur NiCoS@rGO I (Co/Ni :1/2) dans un milieu KOH 1M à vitesse 5 mV/s et une atmosphère O ₂ A) RRO, B) RDO à vitesse de 1600 trs/min, C) tracé de la pente de Tafel.....	101
Figure3.26 : Comparaison des courbes de polarisation linéaire pour une vitesse de rotation de 1600 tr/min. A) RRO. B) RDO des catalyseurs NiCoS@rGO II (Co/Ni :1 /2) et NiCoS@rGO I (Co/Ni :1 /2).....	103
Figure 1.A : Voltamétrie cyclique de catalyseur CoS dans un milieu KOH 1M à une vitesse de 50 mV/s et sous atmosphère de N ₂	109
Figure 2.A : Voltamétrie cyclique de catalyseur NiS dans un milieu KOH 1M à une vitesse de 50 mV/s et sous atmosphère de N ₂	109
Figure :3. A : Comparaison des courbes de polarisation linéaires pour la réaction RDO à 1600 tr/min pour les matériaux couplés et support carboné.....	110
Figure 4.A : Comparaison des courbes de polarisation linéaires pour la réaction RDO pour les quatre matériaux. Solution KOH 1 M saturée en O ₂ , vitesse de 5 mVs ⁻¹ , à 25 ° C et 1600 tr / min.....	110
Figure 5.A : Comparaison des courbes de RRO, Voltammogrammes à balayage linéaire (PL) enregistrés avec les différents électrocatalyseurs Solution KOH 1 M saturée en O ₂ , vitesse de 5 mVs ⁻¹ , à 25 ° C et 1600 tr / min.....	111
Figure 6.A : Tracé de la pente de Tafel.de catalyseur NiCoS@rGO I (Co/Ni :1/2) pour la réaction de réduction de dioxygène RRO.....	111
Figure 7.A : Tracé de la pente de Tafel, de catalyseur NiCoS@rGO II (Co/Ni :2/1) pour la réaction de réduction de dioxygène.....	112
Figure 8.A : Tracé de la pente de Tafel, de catalyseur NiCoS@rGO II (Co/Ni :1/2) pour la réaction de réduction de dioxygène.....	112
Figure 9.A : Tracé de la pente de Tafel, de catalyseur NiCoS@rGO I (Co/Ni :2/1) pour la réaction de réduction de dioxygène.....	113

Listes des tableaux

Tableau 1 Classification des matériaux poreux.....	17
Tableau 2 : Composition chimique du son d'orge.....	66
Tableau 3 : Teneur en différents éléments de la poudre extraite par EDS.....	69
Tableau 4. Différents propriétés du bleu de méthylène.....	74
Tableau 5 ; Paramètres cinétiques pour le colorant bleu de méthylène sur l'adsorbant bio-SBA-15.....	7
8	
Tableau 1.A de paramètres d'activité catalytique des différents catalyseurs vis-à-vis de la réaction de réduction de dioxygènes.....	111
Tableau 2.A de paramètres d'activité catalytique des différents catalyseurs vis-à-vis de la réaction de dégagement de dioxygènes RDO.....	111

Liste des abréviations

CTAB : Bromure de cétyltriméthylammonium.

CVD : physical vapor diposition.

DRX : Diffraction des rayons X.

$E_{1/2}$: le potentiel de demi vague pour RRO.

E_{j10} : potentiel nécessaire pour une densité de courant de 10 mA/cm² pour RDO.

EO: polyethyleneéne.

ERH : électrode de référence réversible à hydrogène.

GO : oxyde de graphène.

H₂SO₄ : acide sulfurique.

H₃PO₄ : *acide phosphorique*.

HCl : acide chlorydrique.

HNO₃ : acide nitrique.

KIT- 6 : Korea Advanced Institute of Science and Technology.

MCF : mousse cellulaire mésostructurée.

MCM-41 : Mobil Composition of Matter No. 41.

MCM-48 : Mobil Composition of Matter No. 48.

MCM-50 : Mobil Composition of Matter No. 50.

Na₂CO₃ : carbonate de sodium.

NaBH₄ : borohydrure de sodium.

NaOH : hydroxyde de sodium.

NH₄ : fluorure d'ammonium.

NH₄OH : ammoniaque.

PEO : poly éthyléne oxyde.

P 123 : pluronic 123.

PEO-PPO-PEO : poly éthyléne oxyde. poly propyléne oxyde.

pH : potentiel d'hydrogène.

RDO : réaction de dégagement de dioxygène.

rGO : oxyde de graphène réduit.

RRO : réaction de réduction de dioxygène.

SBA- 15 : Santa Barbara Amorphous-15.

SMO : silice mésoporeuse organisée.

TEM : microscopie électronique à transmission.

TEOS : tétraméthylorthosilicate.

TMS : sulfure de métaux de transition.

Introduction générale

L'énergie et l'environnement sont les deux enjeux majeurs qui vont conditionner le développement de l'humanité au 21^{ème} siècle. Les liens entre énergie et environnement sont assez nombreux. À ce titre, il y a un impact direct et indirect de l'accroissement de la quantité de CO₂ atmosphérique engendrée par la combustion de carburants et de combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz) sur la déstabilisation de l'écosystème. C'est dans ce contexte que la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique et son stockage apparaissent comme des défis clés [1].

Le développement de ces technologies dépend des catalyseurs à haute performances. Étant donné que les catalyseurs peuvent accélérer les réactions de dégradation ou de transformation, une large gamme des études a été réalisées dans le passé concernant la synthèse des matériaux catalytiques durables, stables, peu coûteux, rentables et efficaces pour le développement de procédés chimiques durables. Les matériaux à porosité contrôlée tels que les silices mésoporeuses organisées (SMO) [2], les supports carbonés (oxyde de graphène réduit) [3], et les sulfures de métaux de transition (TMS) [4], depuis leur découverte, ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs.

L'objectif de ce travail est de synthétiser des matériaux à porosité contrôlée pour les réactions de dégagement et/ou de réduction de dioxygène. Pour cela, il a fallu élaborer de nouveaux matériaux bi-fonctionnels qui donnent des valeurs ajoutées à la science des matériaux. Pour les utiliser dans les applications électrocatalytiques avec une nouvelle voie de synthèse, en comparaison à des matériaux classiques.

Les propriétés morphologiques et structurales des matériaux à porosité contrôlée synthétisés tels que les silices mésoporeuses bio-SBA-15, l'oxyde de graphène réduit rGO, et les sulfures des métaux de transition TMS ont été caractérisés en utilisant différentes techniques telles que la microscopie électronique à transmission TEM, la diffraction des rayons X DRX, la physisorption N₂, propriétés d'adsorption etc.

En effet, les matériaux siliciques mésoporeux bio-SBA-15 ont été synthétisés à partir de la biomasse végétale du son d'orge comme une nouvelle source de silice, ces matériaux ont présenté des caractéristiques identiques aux silices mésoporeuses SBA-15 synthétisées à partir des sources classiques de point de vue : surface spécifique, volume et

taille des pores. Sachant que ces matériaux nous ont donné une mauvaise signature catalytique. On a obtenu les mêmes résultats électrochimiques pour l'oxyde de graphène réduit qui a été élaboré suivant la méthode de HUMMERS.

Par contre pour les sulfures des métaux de transition (TMS) comme NiS, CoS, NiCoS qui ont été synthétisés par une nouvelle méthode, et par voie hydrothermale pour remplacer les métaux nobles, Ils ont présenté des bonnes activités catalytiques dans les applications RDO (réaction de dégagement de dioxygène) et RRO (réaction de réduction de dioxygène) qui fonctionnent dans des milieux fortement alcalins mais avec faible conductivité électrocatalytique.

Ces résultats nous ont conduit à synthétiser des nouveaux catalyseurs bi-fonctionnels (qui fonctionnent dans les deux réaction RDO et RRO) par le couplage des TMS avec des supports carbonés (rGO), hautement conducteurs, cette méthode de couplage permet d'obtenir de nouveaux matériaux hybrides, TMS@rGO (NiCoS@rGO), présentant à la fois une bonne activité catalytique et une conductivité électronique très élevées vis-à-vis des applications électrocatalytiques telles que les réactions, d'oxydation et de réduction, de dioxygène. Cette méthode de synthèse ouvre des perspectives intéressantes pour le développement d'autres matériaux bi-fonctionnels et tri-fonctionnels pour l'électrochimie.

Notre travail est structuré comme suit :

Le premier chapitre résume une étude bibliographique des différents procédés de synthèse et caractérisations des matériaux poreux type SBA- 15, rGO, et sulfure de métaux de transition synthétisés au cours de notre étude.

Le deuxième chapitre comporte la présentation du matériel et méthodes utilisés pour la synthèse des matériaux objet du travail de notre thèse.

Le troisième chapitre présente les résultats et discussion de caractérisation ainsi que les mesures électrochimiques effectuées sur les échantillons d'bio-SBA-15, rGO, et TMS@rGO vis à vis des réactions de dégagement et de réduction de dioxygène RDO et RRO.

Et enfin, on termine par une conclusion générale et des perspectives concernant la suite de cette thèse.

CHAPITRE I:
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Partie bibliographique

1.1 Introduction

Actuellement les enjeux et défis majeurs auxquels nous sommes confrontés sont ceux concernant l'environnement et l'énergie. La plupart de nos besoins énergétiques sont actuellement traités à l'aide de combustibles fossiles. D'une part, l'épuisement progressif des réserves de combustibles fossiles met en avant la nécessité de ressources énergétiques alternatives renouvelables et durables.

D'un autre côté les effets nocifs produits de l'expulsion des gaz à effet de serre et composés organiques volatils inhérent à la combustion des hydrocarbures contenus dans les combustibles fossiles se déroule à grande échelle.

Les technologies capables de lutter contre cette pollution résultant des émissions industrielles et automobiles sont très exigeantes et besoin de beaucoup de temps. Le développement de ces technologies dépend des catalyseurs à haute performances. Étant donné que les catalyseurs peuvent accélérer les réactions de dégradation ou de transformation, une large gamme d'études a été réalisées dans le passé concernant la synthèse des matériaux catalytiques durables, stables, rentables et efficaces pour le développement de procédés chimiques durables [5].

L'objectif de cette thèse de doctorat est de développer de nouveaux matériaux à porosités contrôlées pour diverses applications ainsi que des réactions électrochimiques qui donnent des valeurs ajoutées à la science des matériaux.

La conversion de l'énergie chimique en énergie électrique est réalisée à travers des molécules d'eau en produisant de l'hydrogène comme un gaz à une grande teneur d'énergie propre et de l'oxygène libre dans l'air et sans effets secondaires de la production du CO₂. Dans ce contexte il est nécessaire de synthétiser des nouveaux matériaux avec une structure et texture contrôlée pour des activités électrocatalytiques à haute performance.

1.2 Caractéristiques des matériaux poreux

1.2.1 Les pores et la porosité

Généralement, les matériaux poreux ont une porosité comprise entre 2% et 95% [6]. Les deux types fondamentaux de pores, illustrés dans la **figure 1.1** sont fermés et ouverts [7]. Les pores fermés ont des cavités vides totalement immergées dans des matériaux en vrac, et ces types de matériaux sont utilisés pour l'isolation thermique et sonore. Cependant, les pores ouverts sont associés à la surface du matériau et sont utilisés pour la séparation, l'application catalytique.

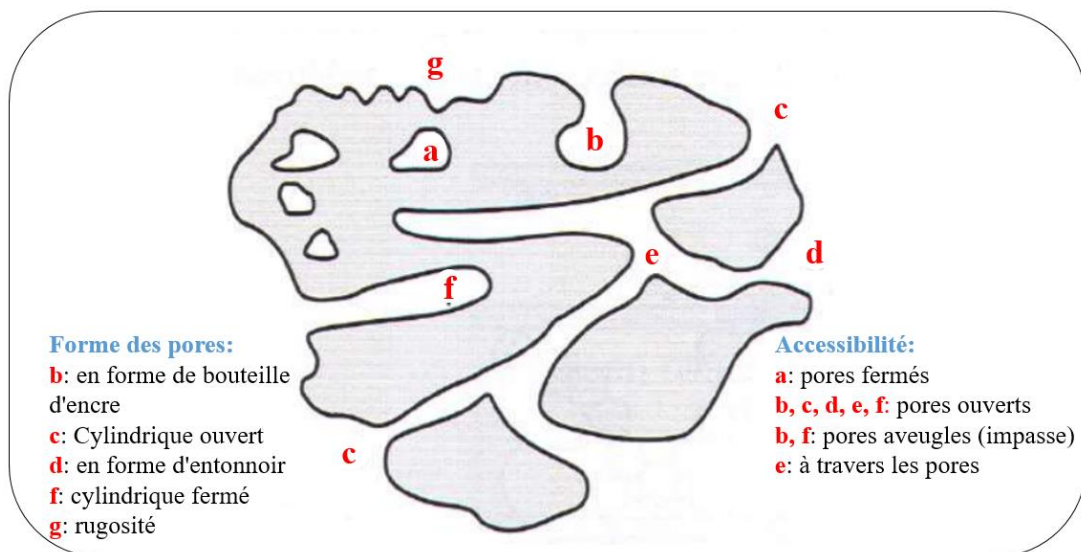


Figure 1.1 : différents types de porosité dans un matériau.

1.2.2 Dimension des pores

Un moyen efficace de classer les matériaux poreux consiste à mesurer la taille du diamètre de leurs pores, car de nombreuses propriétés, telles que l'adsorption et la diffusion qui présentent un intérêt dans les applications, sont déterminées par la taille des pores. Selon la définition de l'Union internationale de chimie pure et appliquée, les matériaux poreux peuvent être classés en trois sous-groupes principaux en fonction de leur dimension de pore comme le montre la **figure 1.2** [8] [9].

1.3 Classification des matériaux poreux

Il existe trois principaux systèmes de classification des matériaux poreux :

1.3.1 Matériaux microporeux

Les matériaux microporeux de diamètre ($d < 2 \text{ nm}$), étant donné la taille des pores est relativement petite, ces pores ne peuvent héberger que de minuscules molécules, telles que des molécules de gaz, et sont généralement utilisés dans les matériaux de stockage de gaz et les membranes filtrantes.

1.3.2 Matériaux mésoporeux

Matériaux mésoporeux de diamètre ($2 < d < 50 \text{ nm}$), la taille des pores de ces matériaux est suffisamment grande pour accueillir de grosses molécules, telles que des biomolécules ou des systèmes aromatiques. Selon la taille des pores, ces matériaux sont généralement utilisés dans des systèmes tels que les systèmes d'adsorption de liquides et de vapeurs ou comme systèmes de catalyseurs en particulier en support.

La cinétique de diffusion dépend de la capillarité et des interactions entre la paroi et les molécules après le remplissage des pores.

1.3.3 Matériaux macroporeux

Matériaux macroporeux de diamètre ($d > 50 \text{ nm}$), les pores de ces matériaux sont très grands, ce qui leur permet d'héberger des molécules plus grandes, telles que des biomolécules et des systèmes polyaromatiques.

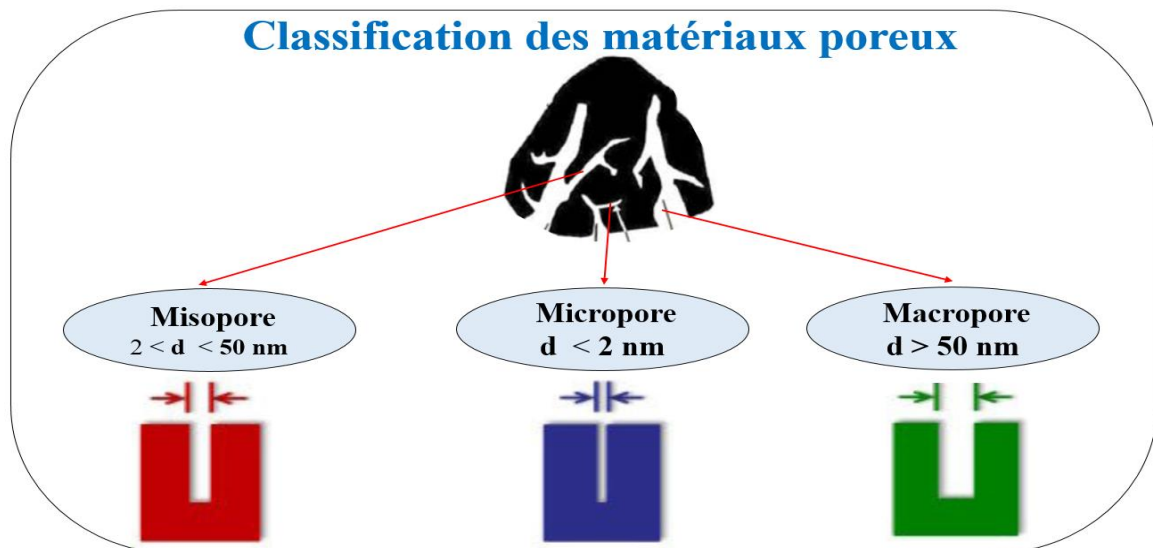


Figure 1.2 : classification des matériaux poreux selon UICPA [8] [9].

Beaucoup de matériaux intéressants dans la nature sont structurés de composants ordinaires qui sont précisément définis avec des fonctions et des propriétés uniques. Par exemple, les zéolithes, sont des catalyseurs les plus utilisés dans l'industrie. Jusqu'à présent, plus de 100 types de zéolithes artificielles ont été synthétisés [10].

Les zéolithes sont des matériaux aluminosilicates cristallins qui sont technologiquement importants pour leurs applications en catalyse (pour la production d'essence), la séquestration d'ions radioactifs, les systèmes de purification (pour l'adoucissement de l'eau) et beaucoup d'autres applications.

Dans les processus catalytiques, ils offrent généralement des activités élevées, mais leurs structures nanoporeuses (pores d'environ 1 nm de diamètre) limitent plutôt leur utilisation aux réactions impliquant des réactifs et des produits volumineux.

Pour surmonter cette limitation de la taille des pores, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la synthèse de solides inorganiques poreux avec une surface spécifique et des pores élevés dans le régime mésoscopique (environ 2 à 50 nm).

Les plus cités au cours de la dernière décennie sont probablement les matériaux mésostructurés à base de surfactants découverts par les scientifiques de Mobil en 1992 [11].

L'assemblage coopératif de tensioactifs avec des silicates a conduit à la synthèse du MCM-41 et de la famille de matériaux mésoporeux M41S7.

Cette découverte a déclenché une décennie de recherches approfondies sur l'assemblage dirigé par un surfactant, l'utilisation du surfactant pour diriger et assembler des blocs de construction en structures ordonnées par mésoscopie.

Plus spécifiquement, les interactions non covalentes entre le surfactant auto-assemblant et la construction de blocs inorganiques déterminent leur organisation spatiale **figure 1.3**.

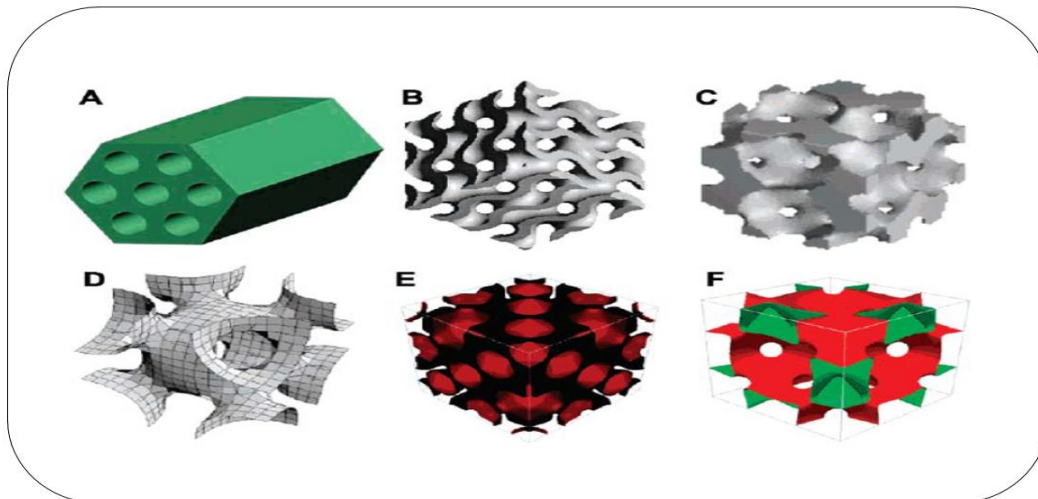


Figure 1.3 : Modèles de pores des mésost-ructures avec différentes symétries de (A) $p6mm$, (B) $Ia3hd$, (C) $Pm3hn$, (D) $Im3hm$, (E) $Fd3hm$ et (F) $Fm3hm$ [12].

Des réactions simultanées (par exemple, une condensation des blocs inorganiques) créent des liaisons covalentes entre les blocs de construction, résultant en un nanocomposite mésostructuré qui peut être vu comme le résultat de la minéralisation du cristal liquide tensioactif.

L'élimination du tensioactif par calcination ou extraction au solvant crée un matériau mésoporeux avec une structure de pores modelée. Ensuite, la taille, la forme et les interactions intermoléculaires du matériau mésoporeux peuvent être réglées pour produire des mésostructures hexagonales, cubiques, lamellaires et autres.

1.4 Matériaux mésoporeux siliciques

Au cours des dernières décennies, les distinctions entre les sciences des matériaux, la chimie et les autres sciences sont devenues de plus en plus indiscernable. Depuis la découverte des tensioactifs organiques dans les méthodes de synthèse des matériaux de silice mésoporeuses tels que MCM-41 [13], MCM-48 [14], SBA [15], MSUn [16], KIT [17] et FSM-16 [18] etc., le domaine des matériaux ordonnés a fait l'objet de recherches approfondies concernant la synthèse, la caractérisation et les applications.

Les matériaux les plus courants et les plus connus sont les zéolithes [19]. Malheureusement, les applications avec des zéolithes sont limitées par la taille des pores relativement petits et l'instabilité thermique. En 1992, une équipe de recherche de la Mobil Oil Company a synthétisé une nouvelle famille de matériaux et présenté un article intitulé "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates". Cette nouvelle famille M41S celle caractérisée avec des taille homogène (approximativement entre 2 nm et 10 nm) et des distributions de pores ordonné et uniforme. Cette famille de M41S également représentée par différents matériaux mésostructurés comme MCM-41 avec un réseau hexagonal [20], MCM-48 cube [14], et MCM-50 avec un matériau structuré lamellaire [21].

La seconde est la famille MMS introduite par Pinnavaia, comme la silice mésoporeuse hexagonale (HMS et MSU) [22], le groupe de Pinnavaia produit du MMS (Tamis moléculaires mésoporeux) en utilisant deux routes neutres basé sur liaison hydrogène et auto-assemblage d'amines primaires non ioniques telles que l'hexadécylamine ou les tensioactifs à base d'oxyde de polyéthylène (OE) et précurseurs de silice oligomère neutre S^{0T^0} . La silice mésoporeuse hexagonale (HMS et MSU) produite par cette technique est moins ordonnée, montrant un trou dans la structure de pores.

Enfin, Stucky et ses collaborateurs ont introduit une nouvelle voie de synthèse impliquant des copolymères amphiphiles à blocs comme agents organique structurant, Ces matériaux, illustrés par SBA-15 (Santa Barbara Amorphous No. 15).

1.5 Matériaux mésoporeux siliciques SBA-15

Ce type de silice mésoporeuse a été signalé pour la première fois en 1998 par Zhao et al. Et nommé SBAX où SBA signifie « Santa Barbara Amorphous » et X signifie différents Structures de pores et tensioactifs [23]. SBA-15 a des pores de structure hexagonal similaire au MCM-41, mais plus large, et avec une stabilité chimique et hygrothermique plus élevée en raison de ses parois plus épaisses. Ces caractéristiques rendent SBA-15 plus populaire par rapport aux autre matériaux [24] [25]. Parmi tous les autres matériaux SBA, le SBA-15 est particulièrement attirant en raison de sa structure très stable offrant une flexibilité dans les conditions de synthèse et possibilités d'affecter les paramètres structuraux tels que la morphologie des particules et la taille des pores sans détruire la structure SBA-15 [26].

Les morphologies de SBA-15 rapportés à ce jour sont sous forme de tiges [27], fibres [28], feuilles [29], sphères [30], sphères creuses [22], et Plaquettes [31] (voir **figure 1.4**). Il a des pores cylindriques avec un diamètre en coupe entre 5-30 nm et des tailles des pores environ de 11 nm [23] [32].

Ses mésopores sont interconnectés avec des micropores, qui peuvent constituer une partie importante du volume total des pores. Par exemple, une microporosité de 50% a été rapportée par Hartmann et al et 15-30% par Björk et.al [26] [31].

Le SBA-15 a été utilisé avec succès dans diverses applications en raison de sa combinaison, de ses caractéristiques intéressantes notamment un gabarit, un support catalytique [33], l'élimination de la pollution pharmaceutique[34][35], la libération de médicament [36][37], condensateurs électrochimiques [38], anode pour batteries lithium-ion [39], et il pourrait être utile comme adsorbant de colorants issus du traitement des eaux contaminées[40] [41].

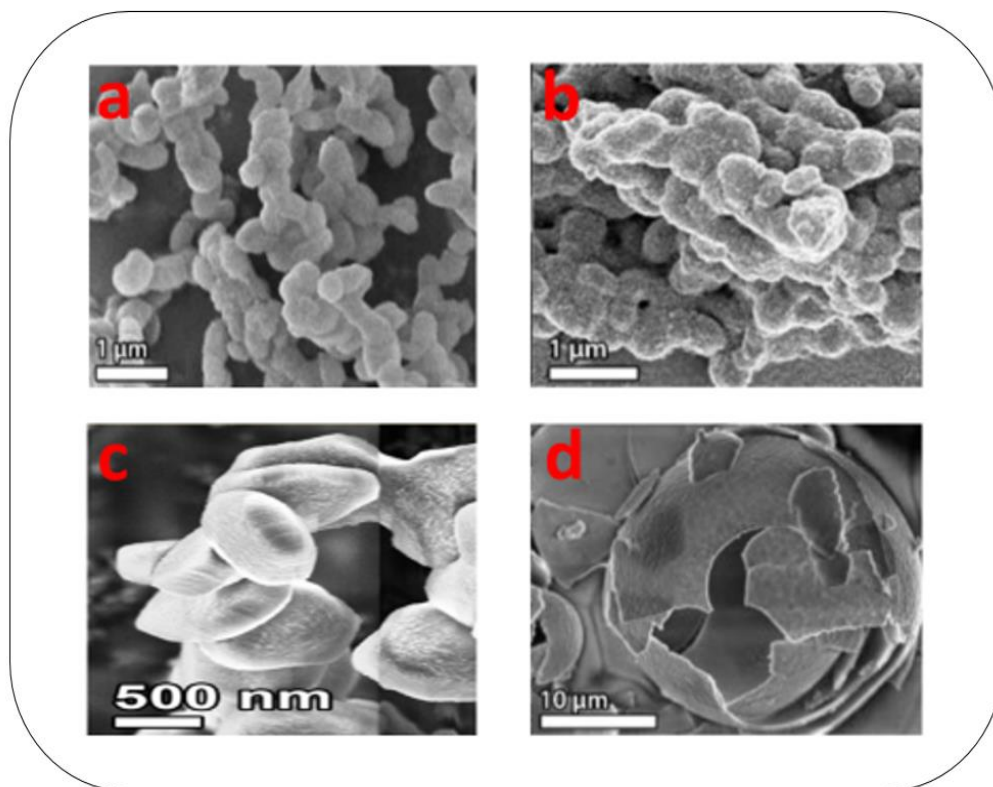


Figure 1.4 : Différentes morphologies de particules de SBA-15, a) petite particules, b) fibres longues, c) Plaquettes, d) feuilles [42].

Tableau 1 : Classification des matériaux poreux.

Type de matériaux	Taille des pores (nm)	Exemples	Gamme de taille de pore (nm)
Macroporeux	> 50	Porous glasses	> 50
Mésoporeux	2-50	Argiles en couches à piliers M41S SBA-15 SBA-16 Diatom biosilica Alumine mésoporeuse	10 2-10 8 - 10 5 2-50 2
Microporeux		Zeolites Charbon actif ZSM-5 Zéolite A Bêta et zéolite modernité Faujasite Cloverite	< 1.42 0.6 0.45-0.6 0.3-0.45 0.6-0.8 0.74 0.6-0.132

1.6 Synthèse des matériaux mésoporeux type SBA-15

Le matériau SBA-15 est généralement synthétisé selon une technique sol-gel où une solution de micelles comme un agent structurant est préparée à un pH convenable, puis mélangé avec un précurseur de silice. En effet, un réseau de silice se forme par une série d'hydrolyse et des réactions de condensation constituant un gel qui se sépare généralement de la solution **figure 1.5**.

Au cours de l'hydrolyse, l'hydrolyse du silicium se transforme en acide silicique puis se condense pour former une charpente Si-O-Si comme le montre l'équations. 1 et 2.



Après condensation, une période de maturation « vieillissement », ce traitement thermique est nécessaire pour le durcissement structural, en fin le matériau obtenu est lavé pour éliminer les micelles formées par le tensioactif. Pour la modification des caractéristiques

morphologiques (pores ou particules), il est aussi possible d'ajouter des sels, en étant des agents gonflant, ce qui engendre une modification morphologique.

1.7 Traitement hydro-thermique

Traitement hydrothermal ou vieillissement (la période de maturation du SBA-15). Le traitement hydrothermal est un post-synthèse de restructuration, généralement nécessaire en cas d'utilisation de tensioactifs oligomères non ioniques, tels que P123. Ce vieillissement à haute température, qui se situe généralement autour de 100 ° C, provoque (dissolution et précipitation) des atomes de Si aux parois formées. Lors de la re-précipitation des espèces de silice, elles sont réarrangées dans une position plus favorable thermodynamiquement minimisant l'énergie de surface, c'est-à-dire, devenir plus lisse [43].

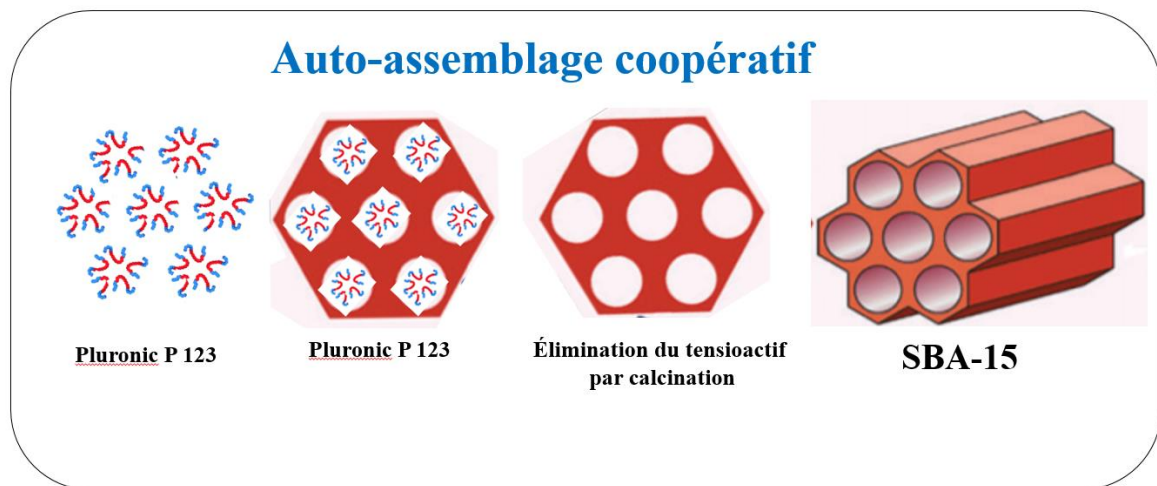


Figure 1.5 : schéma de la synthèse pour un matériau mésoporeux ordonnés type SBA-15.

1.8 Différentes méthodes de modification des silices mésoporeuses SBA-15

La SBA-15 a été modifiée avec de nombreux types d'atomes, molécules et groupes moléculaires comme décrit précédemment. Beaucoup d'études antérieures portant sur la modification d'SBA-15 sont basées sur le mélange physique [44]. Cependant, des procédés avancés peuvent améliorer l'interface entre les différents composants du matériaux hybrides qui favorisent leur activité lors des applications visées[45] [46]. Les méthodes les plus utilisées sont: incorporation in situ [47][48], co-précipitation /dépôt-précipitation [49] [50], post-greffage [51] [52], imprégnation [53] et infiltration [54] [55]. Un problème crucial pour presque toutes ces méthodes est bien d'obtenir une distribution uniforme du modificateur

dans tout le catalyseur. Le choix de la méthode appropriée dépend des caractéristiques souhaitées du catalyseur.

1.9 Les additifs

Les additifs peuvent être utilisés dans la synthèse du SBA-15 et sont généralement des sels ou des huiles. On cite quelques exemples ci-dessous.

1.9.1 Les sels

Un sel peut agir comme catalyseur de la synthèse de la SBA-15 en affectant la vitesse de réaction par la modification du point de trouble. Il peut également diminuer la température critique des micelles. Ceci se produit par le fait qu'un sel peut modifier la solubilité des tensioactifs par son relargage ou salage. Par exemple, lorsqu'un anion, tel que F^- , est libéré dans le milieu de synthèse par dissolution du composé, il démontre un effet de relargage qui conduit à une déshydratation partielle des chaînes d'oxyde d'éthylène OE et provoque un élargissement du noyau hydrophobe à l'intérieur des micelles [56][28]. Les cations ont démontré un effet similaire mais plus faible [28]. L'effet de relargage lors de la synthèse du SBA-15 est généralement atteint avec F^- , Cl^- ou I^- en utilisant des sels de NH_4F ou de NaI et conduit à une augmentation de la taille des pores [57] [58][59].

1.9.2 Les agents gonflants

Les agents gonflants sont des matières organiques telles que les alcanes, les amines ou benzène substitué [60][61], lorsqu'ils sont ajoutés à la solution de synthèse, ils peuvent pénétrer dans les structures micellaires et se déposer dans le centre hydrophobe provoquant un gonflement des micelles. Pendant la synthèse du SBA-15, puisque la taille des micelles détermine la taille des pores, l'ajout d'un agent gonflant peut affecter directement la taille des pores [62][63]. Les alcanes peuvent augmenter la taille des pores à environ 26 nm tout en maintenant l'ordre des pores hexagonal [64], en changeant l'ordre des pores, par exemple, en changeant en MCF (mousse cellulaire mésostructurée), des pores beaucoup plus larges peuvent être obtenus. Il a été également démontré que l'heptane pouvait augmenter la taille des pores au-dessus de 12 nm, lorsqu'il a été utilisé dans une synthèse à basse température de SBA-15 avec du sel NH_4F [31].

1.9.3 La solution micellaire

Une solution micellaire est une solution aqueuse de micelles structurants qui sont basées sur des tensioactifs.

Les tensioactifs sont des matériaux amphiphiliques de faible poids moléculaires, ou des copolymères à blocs possédant un groupe de tête hydrophile (ionique ou non ionique) et une chaîne non polaire hydrophobe. Grâce à cette structure, ils peuvent s'auto-assembler dans une solution aqueuse avec une concentration supérieure à la concentration micellaire critique (voir la **figure 1.6**) dans l'eau.

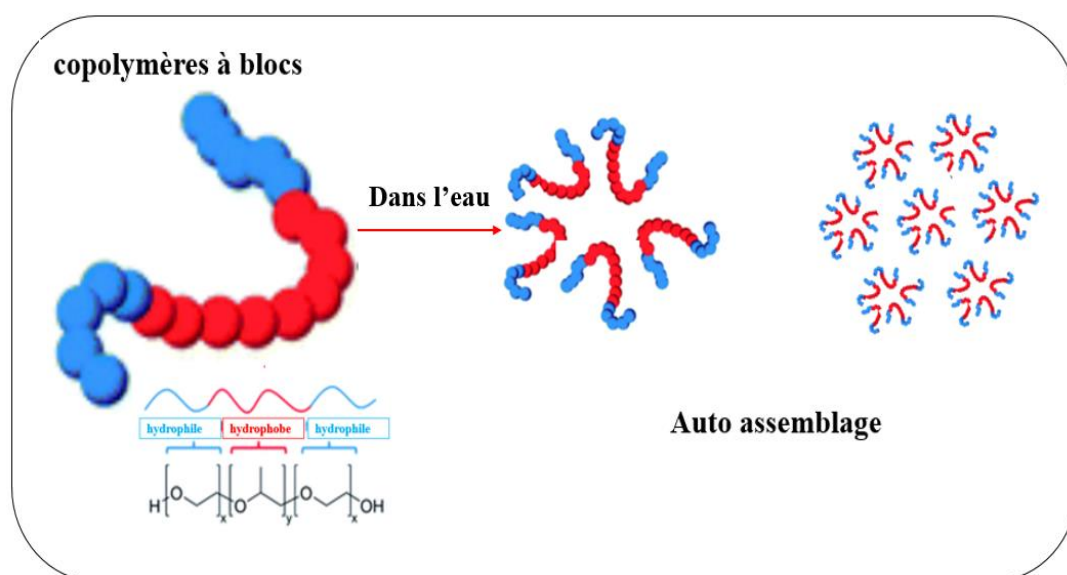


Figure 1.6 : Structuration des micelles type copolymère a bloc.

Cet auto-assemblage forme un cristal liquide à la fin en créant une interfaces eau-huile [65]. Pour la synthèse de SBA-15, les tensioactifs principalement rapportés dans la littérature sont Pluronic, les tensioactifs CTAB et de PEO [66].

1.9.4 Les surfactants type pluronics

Les pluronics, également connus sous le nom de poloxamères de classe des copolymères a blocs synthétiques. Ils sont constitués de poly (oxyde d'éthylène) hydrophile (PEO) et de poly (oxyde de propylène) hydrophobe (PPO) (**figure 1.7**), disposés selon une structure tribloc A-B-A. (PEO-PPO-PEO).

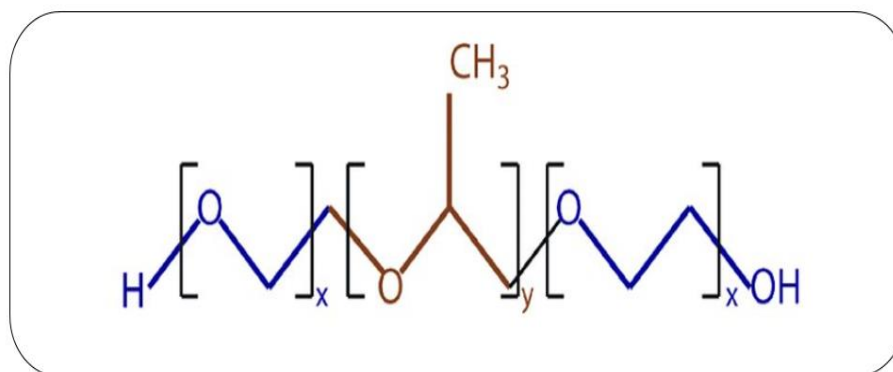


Figure 1.7 : Structure générale des copolymères à bloc Pluronic.

Les pluronics, lorsqu'ils sont mélangés avec des solutions acides forment des micelles sphériques cachant la partie hydrophobe au centre de la sphère et exposant les extrémités hydrophiles à la solution formant une couronne, donc la longueur des chaînes peut affecter la forme et la taille des micelles [67].

Parmi les pluronic, le copolymère à bloc P123 (PEO-PPO-PEO) ont montré une cohérence et une structure solide lors de synthèse du SBA-15 avec différentes morphologies, y compris les plaquettes, les tiges courtes avec des pores facilement accessibles [31]. Des études de synthèse des SBA-15 ont montré que le P123 forme des micelles sphériques qui se transforment ensuite en structures cylindriques au fur et à mesure de la condensation de la silice et en formant des pores cylindriques[68] [69].

1.9.4.1 Élimination des surfactants

L'élimination du tensioactif à partir des SBA-15 peut être effectuée par une méthode d'extraction chimique avec un solvant ou agent oxydant et sous une forte agitation. Cependant, une méthode plus simple et efficace, c'est la calcination où le polymère est décomposé et brûlé avec de l'air à haute température, généralement supérieure à 500 ° C [70].

1.10 Les précurseurs de silice

Il existe beaucoup de précurseurs et de sources de silice classique ou des biosources déjà utilisées pour la préparation de matériaux mésoporeux silicique tel que SBA-15.

1.10.1 Source conventionnelle

Le précurseur de silice conventionnel généralement choisi parmi les alcoxydes, sont principalement le tétraméthylorthosilicate (TMOS) et le tétraéthylorthosilicate (TEOS). Certaines études ont également rapporté que le métasilicate de sodium forme la structure hexagonale de l'SBA-15 [71].

1.10.2 Les nouvelles sources naturelles

De nombreux matériaux siliciques ont été préparés avec différentes source de silice moins couteuses et abondantes dans la nature, comme les minéraux non métalliques. On cite en particulier la montmorillonite [72] et la kaolinite [73]. Il existe aussi les cendres volantes de charbon [74], les roches sédimentaires de type diatomite [75], [76], Les sources naturelles végétales comme les plantes. Ces dernières sont généralement appelés biomasse.

1.10.3 Les sources naturelles végétales

Plusieurs chercheurs ont travaillé sur des sources à faible coût non conventionnels, notamment des matériaux naturels, des déchets issus de l'industrie et de l'agriculture (biomasse) pour l'extraction de la silice et/ou la synthèse des matériaux silicique organisés SMO.

Récemment, une grande attention a été accordée à l'utilisation de la biomasse végétale et les déchets agricoles comme source de silice pour produire des matériaux innovants. La silice est présente dans le sol sous forme d'acides mono- ou poly-siliciques et se présente aussi sous forme de complexes avec des composés organiques ou inorganiques. Cependant c'est sous la forme d'acide mono-silicique (H_2SiO_4) qu'elle est absorbée par les plantes.

Toutes les plantes contiennent du silicium mais certaines plus que d'autres. Parmi les plantes riches en silice et très utilisées comme source de cet élément dans la fabrication du SMO on cite les cendres de la balle de riz, qui est actuellement gérée comme un déchet à Taïwan, [77][78][79], et les prêles (*Equisetum arvense*) [80], la fougère aigle (*Equisetum arvense* L (ptéridophytes)[81], les feuilles de roseau [38]. En plus on note une grande utilisation des enveloppes de céréales comme source de silice tels que, le son de blé [82] et d'autre céréales comme le son d'orge auquel on s'intéresse dans notre présent travail.

1.11 Généralités sur le son d'orge

L'orge, qui sera utilisé ultérieurement dans notre présent travail, est l'un des plus anciennes céréales cultivées sur terre, et représente (12% des cultures totales dans le monde). Il est classé quatrième parmi les céréales après le blé, le riz et le maïs. En Algérie, la culture d'orge est très importante car il est destiné à la consommation humaine et sert de complément fourrager pour les troupeaux.

L'enveloppe de l'orge correspond environ à 25 % de sa masse initiale. Cette enveloppe est considérée comme un déchet agricole en Algérie, elle peut être valorisée en tant que matières premières silicatées contenant de la silice. Cette dernière plus de 50 % de sa masse. Elle peut être utilisée pour la synthèse des matériaux poreux siliciques après un traitement chimique et/ou thermique appelé généralement lessivage.

1.12 Extraction de la silice

De nombreux auteurs ont conclu que le traitement par lessivage chimique des biomasses végétales est très important pour une bonne extraction de la silice. Ce traitement est couramment réalisé en deux étapes en utilisant des solvants, on peut citer HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH ou NH₄OH [83] [84] [85], à des températures de 80 jusqu'à 100 °C. Cette étape est suivie par un lavage avec l'eau ultra pure jusqu'à la neutralisation. Ensuite, la deuxième étape qui s'articule à traiter le mélange obtenu à des hautes températures allant de 500 à 1400 °C pour différents intervalles de temps [86] [87]. Cette méthode d'extraction s'est révélée efficace pour éliminer sensiblement la plupart des métaux et impuretés et produisant de la silice.

1.13 SBA-15 comme supports siliciques

Les méthodes (Template) ont prouvées leurs efficacités pour la nano-structuration des métaux de transition comme le montre la **figure 1.8**. On cite en particulier la méthode de structuration (hard template) qui a eu un grand succès dans la création sulfure-métaux de transition mésoporeux hautement cristallin. Par exemple, Shi et al [88] ont démontrés la synthèse des structures cristallines mésoporeuses ordonnées WS₂ et MoS₂. Yonemoto et ses collaborateurs [89] ont proposé une autre stratégie de sulfure-oxyde métallique en traitant des oxydes métalliques préchargés dans un gabarit de silice type SBA-15 conduisant à un matériaux ordonné mésoporeux FeS₂, CoS₂ et NiS₂ [90].

Nano-structuration par Hard Template

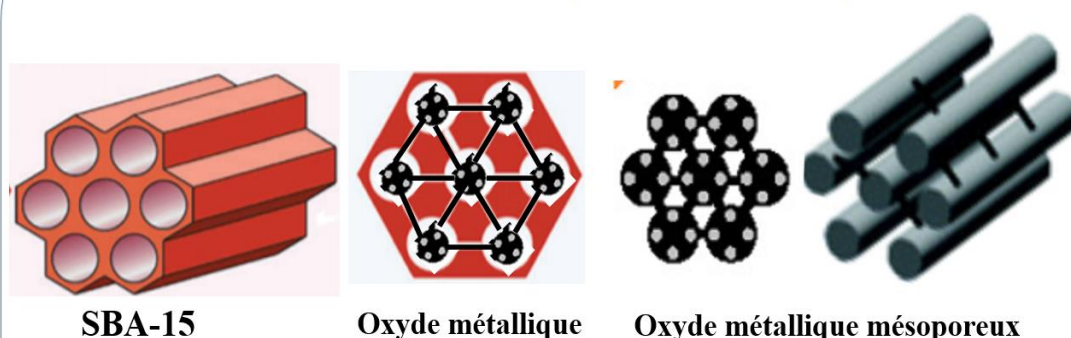


Figure 1.8 : Schéma explicatif d'utilisation de l'SBA-15 comme support.

Les sulfures-métaux de transition (TMS) présentent un important intérêt de recherche pour plusieurs raisons. On cite leurs propriétés intéressantes, leur abondance, possibilité d'applications en stockage d'énergie et conversion, utilisation en catalyse, et enfin utilisation dans les cellules solaires et les capteurs [91] [91].

D'autre méthode d'utilisation des matériaux siliciques mésoporeuse type SBA-15 comme des supports catalytiques pour les matériaux type sulfure des métaux de transition TMS dopé avec l'oxyde de graphène GO. Ces matériaux sont synthétisés par des méthodes hydrothermales avec l'utilisation des sources de sulfure et des chlorures des métalliques comme des précurseurs, et enfin l'ajout de l'SBA-15 pour avoir la structure mésoporeuse ordonnée. Les matériaux type TMS@GO sont généralement utilisés comme des électrocatalyses pour la réaction de dégagement d'oxygène RDO et les réactions de réduction d'oxygène RRO [92].

1.14 Généralité sur le Graphène

La réussite des nouveaux matériaux dans les applications commerciales réside dans la capacité de produire des matériaux de haute qualité sur un plan industriel. Le 21^{ème} siècle est l'époque des nanomatériaux de carbone. De récentes études mettent particulièrement l'accent sur le graphène. Le graphène appartient à une nouvelle classe de nanomatériaux de carbone. Ce sont des matériaux bidimensionnels entièrement composés de carbones en réseau

d'hybride sp^2 disposés dans une structure en nid d'abeille qui ont été isolé avec succès à partir de graphite, avec une qualité cristalline exceptionnelle et des propriétés électroniques remarquable attirant de plus les chercheur domaine de la science des matériaux [93][94].

Il est également connu comme l'élément mère des allotropes de carbone, y compris le graphite, les nanotubes de carbone et les fullerènes [95] La **figure 1.9** illustre le diagramme qui démontre que le graphène est la mère de toutes les formes graphitiques..

Le graphène possède des propriétés uniques différentes des autres matériaux. La résistance mécanique du graphène est la plus élevée parmi les matériaux actuellement trouvés. Sa résistance à la traction est de 130 GPa et le module de Young est aussi élevé que 1 TPa. En termes d'autres caractéristiques physiques, le graphène a une conductivité élevée de $6 \cdot 10^5$ S /m, conductivité thermique de $3000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et surface spécifique de $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ [96].

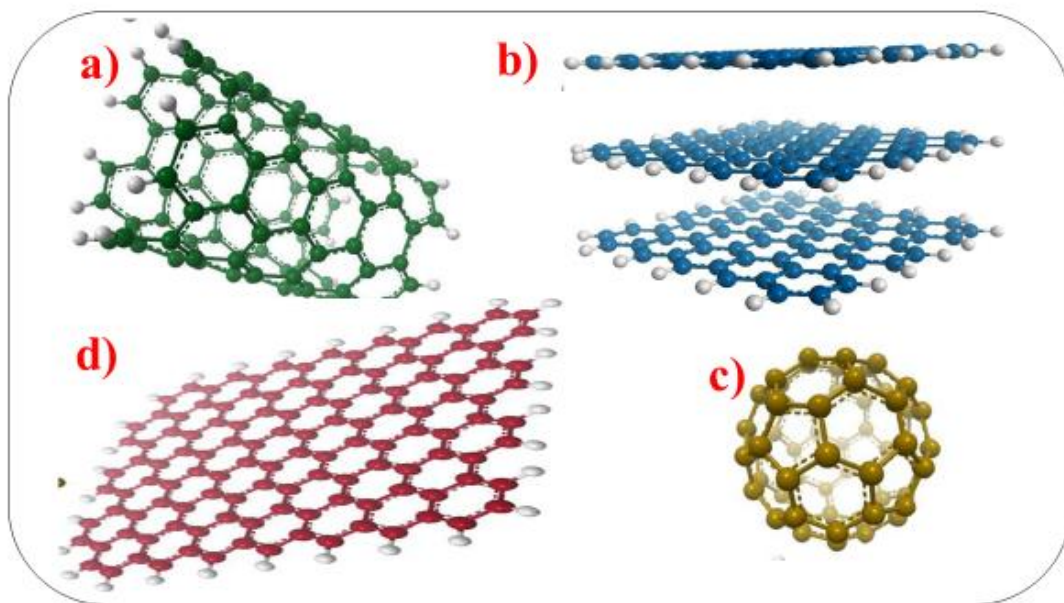


Figure 1.9 : Le diagramme de plusieurs forme graphitique, a) Nanotube de carbone, b) Graphite, c) fullerène, d) graphène. Geim et Novoselov 2007 [97].

Depuis plusieurs années, à la fois, des efforts considérables théoriques et expérimentaux ont été consacrés à la compréhension de la structure de l'oxyde de graphite. L'oxyde de graphite est actuellement le précurseur le plus couramment utilisé pour la synthèse des matériaux en graphène [97][98].

1.14.1 Synthèse d'oxyde de graphène

Les méthodes bien connues utilisées pour la synthèse de l'oxyde de graphène peut être divisée en deux types d'approche différentes, approches descendante (top-down) et approches ascendante (bottom-up) **Figure 1.10**. Les approches descendantes impliquent la séparation des couches empilées de graphite pour produire des feuilles de graphène uniques, alors que les méthodes ascendantes impliquent la synthèse de graphène à partir de sources alternatives contenant du carbone [99].

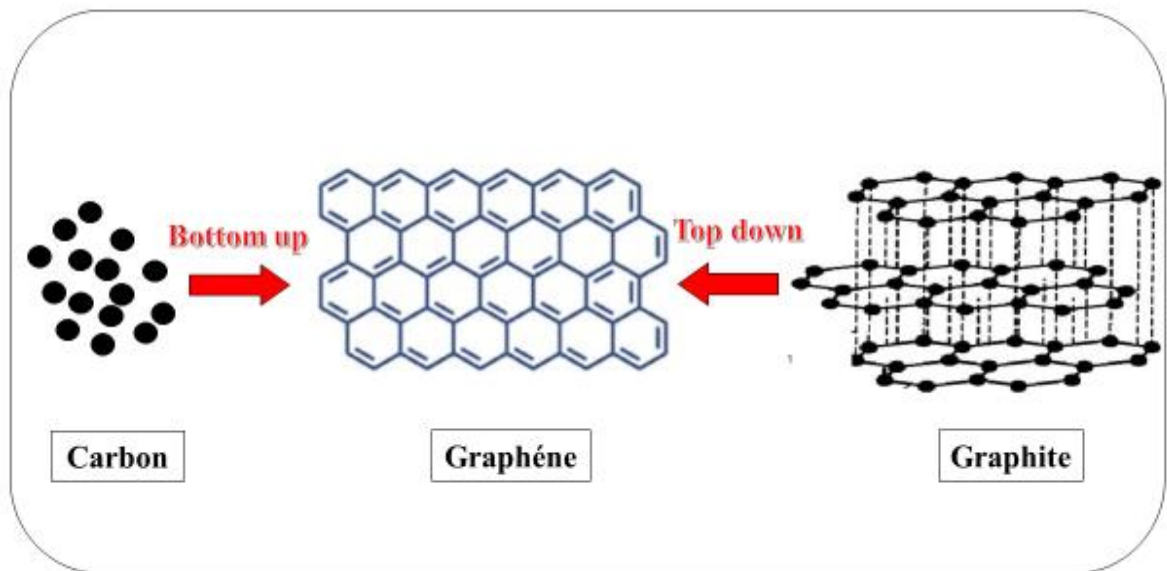


Figure 1.10 : Schéma de synthèse du graphène approche ascendante (bottom up) et approche descendante (top down).

1.14.2 Les approches ascendantes (Bottom up)

Les méthodes les plus utilisés dans cette approche sont la croissance épitaxiale sur carbure de silicium [100], dépôt chimique en phase vapeur CVD qui contient deux grande méthodes tel que la croissance sur les métaux [101][102], et les Substrats libre [103].

1.14.3 Les méthodes descendantes (Top-down)

Parmi les méthodes les plus connue dans ces approches on peut citer, clivage micromécanique appeler aussi 'scotch tape' [104], exfoliation électrochimique [105][106], exfoliation de composés d'intercalation du graphite [107] [108], exfoliation à base des

solvants [109] [110], Décharge d'arc [111] [112], démentiellement des nanotube de carbone [113] [114] et l'exfoliation d'oxyde de graphite. Cette exfoliation d'oxyde de graphite et sa réduction a attirée beaucoup d'attention par les chercheurs qui ont utilisées un mélange d'acides très concentré avec des agents oxydants. Parmi les auteurs qui ont développé cette technique Straudenmaier [115], Brodie [116] et la Hummers [117], sachant que la méthode de Hummers reste le procédé le plus utilisé actuellement dans la synthèse des oxydes de graphène.

1.14.4 Méthode de synthèse de graphène réduit (rGO)

La méthode d'exfoliation chimique de graphite est la méthode prometteuse pour la production d'oxyde de graphène réduit en grande quantité. Cette technique est divisée en trois parties comme illustré dans la **figure 1.11**. La première étape est l'oxydation (intercalation) de la poudre de graphite par la méthode de hummers à l'aide d'un agent oxydant, comme le permanganate de potassium, mélangé avec une solution de H_2SO_4 / H_3PO_4 . La deuxième étape c'est l'étape d'exfoliation des oxydes de graphite produits dans la première étape. L'oxyde de graphite est exfolié une fois mis en solution aqueuse. Enfin, l'étape de réduction chimique d'oxyde de graphène en oxyde de graphène réduit (rGO) avec un agent réducteur généralement utilisé le borohydrure de sodium $NaBH_4$ [118].

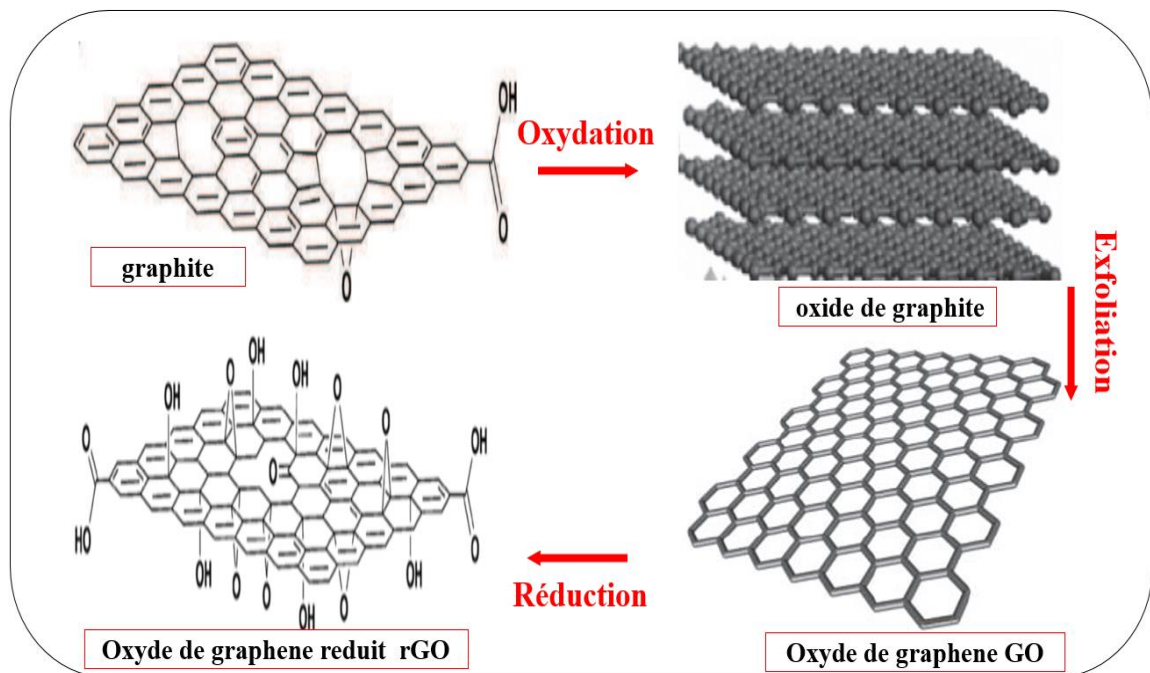


Figure 1.11 : les étapes de synthèse d'oxyde de graphène réduit rGO [118].

1.14.5 Oxyde de graphène comme un support dans les réactions électrochimiques

Comme mentionné précédemment, le graphène a de nombreuses nouvelles attributions, dont toute quantité pourrait être utilisée pour produire des matériaux composites exceptionnels avec des caractéristiques intéressantes parmi elle on cite : la résistance et la conductivité [119]. Le graphène peut être attaché aux métaux, polymères et céramiques pour la fabrication de matériaux composites résistants, sélectif, actif et avec une variété d'applications intéressantes.

L'oxyde de graphène réduit (rGO) et les nanocomposites d'oxyde métallique sont parmi les matériaux les plus prometteurs pour une grande variété d'applications comme le stockage et la conversion d'énergie, la catalyse [120] et l'application de livraison de médicaments [121] car il présente des propriétés uniques grâce à la nouvelle structure. Six modèles structurels décrivant la structure d'un matériau composite oxyde métallique / graphène ont été proposés par Z.S. Wu et ses collègues [122] voir **figure 1.12**. En plus ces composites sont très utilisés comme des électro-catalyseurs, ex : Cobalt-molybdène disulfure dans la réaction HER (réaction d'évolution d'hydrogène), SnO₂ comme supercondensateur [123] et comme des matériaux bi-fonctionnels dans les réactions RDO (réaction de dégagement de dioxygène), RRO (réaction de réduction d'oxygène) [124] [125][126].

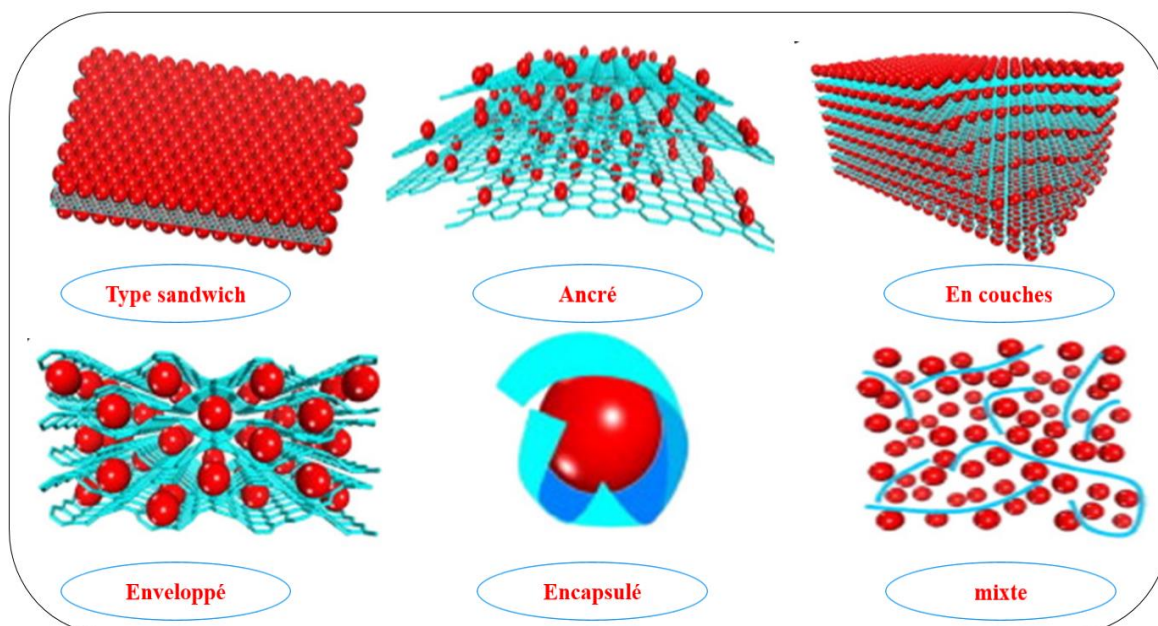


Figure 1.12 : Schéma des modèles structurels des composites oxyde métallique/rGO [122].

De nombreux oxydes métalliques ont été synthétisés avec le support rGO, et les principaux métaux de transition, qui sont fréquemment étudiés, sont TiO_2 , CoO , ZnO , SnO_2 , Cu_2O , Fe_2O_3 , NiO , MnO_2 et ZrO_2 . Les différentes méthodes de synthèse largement utilisées pour la synthèse d'oxyde métallique supporté par rGO sont la méthode hydrothermale et / ou solvothermique [127], l'imprégnation humide [128], et la croissance in situ et le mélange en solution [121]. Ces sont habituellement adoptées pour la synthèse des composites rGO / oxydes métalliques.

1.15 Sulfures de métaux de transition

Actuellement, les métaux nobles (par exemple, Pt, IrO_2 , RuO_2 et Au) sont toujours utilisés dans l'électrocatalyse de pointe. Leur coût prohibitif, leur faible abondance et leur faible durabilité sont de grands obstacles dans la commercialisation à grande échelle. Le développement d'électrocatalyseurs alternatifs avec une activité élevée, une longue stabilité et une large disponibilité basée sur les matériaux abondants dans la nature est nécessaires.

Les électrocatalyseurs hétérogènes basés sur les sulfures de métaux de transition (TMS) sont activement explorés dans la recherche sur les énergies renouvelables car les formes nanostructurées supportent des activités intrinsèques élevées à la fois pour la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) et la réaction de dégagement d'oxygène (RDO).

Parmi les divers types d'électrocatalyseurs en plus abondants sur Terre, les sulfures de métaux de transition (TMS) se sont développés comme une classe prometteuse de catalyseurs pour plusieurs applications en raison de leurs propriétés physiques et chimiques particulières [129].

Les sulfures de métaux de transition (TMS) présentent un intérêt de recherche important en raison de leurs propriétés fascinantes, de leur grande abondance et de leur applications dans le stockage et la conversion d'énergie, la catalyse, les cellules solaires, capteurs, etc [91] [130].

Des efforts considérables ont été consacrés à la nanostructuration des TMS afin d'enrichir leurs sites actifs et ainsi de booster leurs performances. Une série de TMS nanostructurés, tels que des nanoparticules [131] [124], des nanoarrays [132], des nanofeuillets [133] [134]

[135], des nanosphères [136] [137], des nanoplaques [138] [128], des nanoboxes [88] [139] et des nano-objets poreux [140] [141], a été reporté.

1.15.1 Méthodes de synthèse des sulfures de métaux de transition TMS

1.15.1.1 Synthèse des TMS par la méthode de Template dirigée

Les méthodes de Template dirigées utilise les modèles Templates durs et modèles templates souple, sont des stratégies fiables pour fabriquer des matériaux TMS avec des nanoarchitectures bien ordonnées [142].

Dans la méthode de gabarit dur, les matériaux TMS sont développés à la surface de substrat, tels que les nanotubes de carbone (CNT), le graphène, les mousses de nickel (NF) et les papiers en fibre de carbone. En raison des effets interfaciaux uniques et des effets de synergie entre le TMS et le modèle, les matériaux hybrides obtenus présentent généralement de meilleures performances catalytiques que le matériau pur. Par exemple, Han et ses collaborateur [143] ont synthétisés un composite $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ – graphène en ancrant des nanoparticules de Co-Ni-S (CNS) sur le modèle d'aérogel de graphène réduit dopé N (NGA) (CNS-NGA) schématisé dans la **Figure 1.13**.

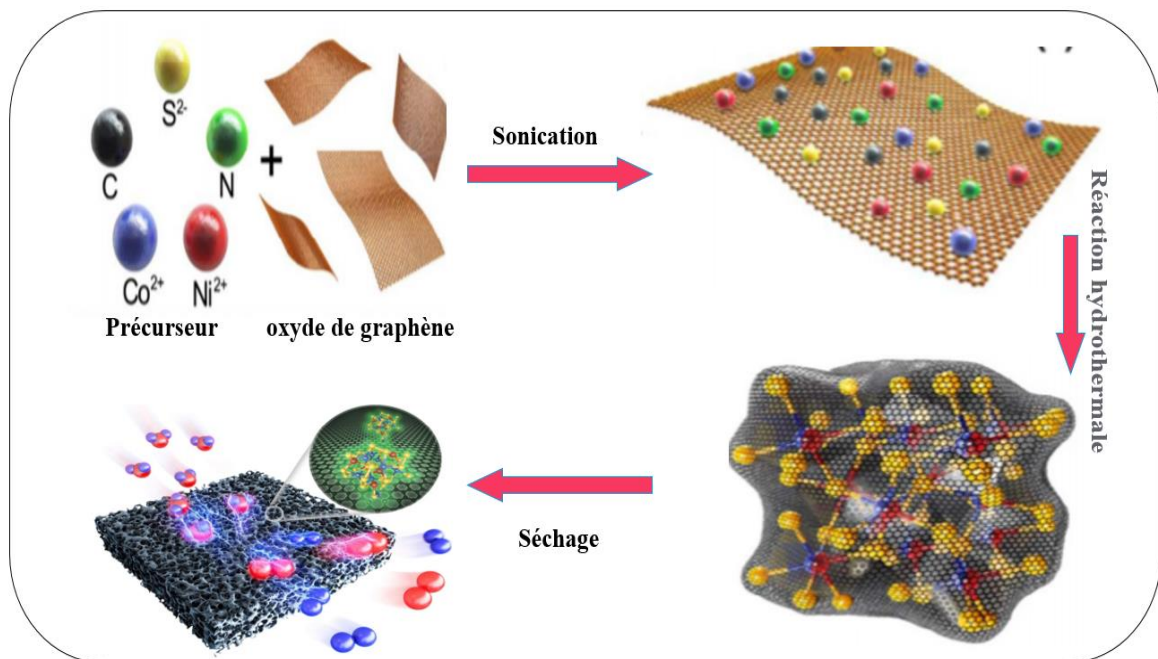


Figure 1.13 : illustration schématique de la préparation d'un Co – Ni – S ancré sur un hybride d'aérogel d'oxyde de graphène (CNS – NGA).

Les méthodes de Template sacrificielles suivent généralement un processus de synthèse en deux étapes dans lequel le précurseur de matrice est initialement préparé puis sulfuré. À l'heure actuelle, de nombreux modèles sacrificiels comprenant des armatures organométalliques [144] [145], analogue du bleu de Prusse [146], oxydes métalliques [147], hydroxyde métallique [148], carbonate métallique [149], hydroxyde de carbonate métallique [150], l'hydroxyde d'acétate métallique [88] et le silicate métallique [151] ont été utilisés pour synthétiser un TMS uniforme. Ces modèles sont utilisés non seulement comme agents de direction de la morphologie mais également comme précurseurs métalliques.

Récemment, le groupe de Lou [152] a développé une nouvelle stratégie générale pour fabriquer divers sulfures à base de molybdène ($M - MoS_3$, $M = Co, Ni$) avec des structures creuses via un processus de sulfuration impliquant un gabarit, suivi d'un traitement de recuit sous N_2 . Comme le montre **la figure 1.14**, la faisabilité et la polyvalence de cette stratégie ont ouvert de nouvelles opportunités pour la synthèse contrôlable de TMS.

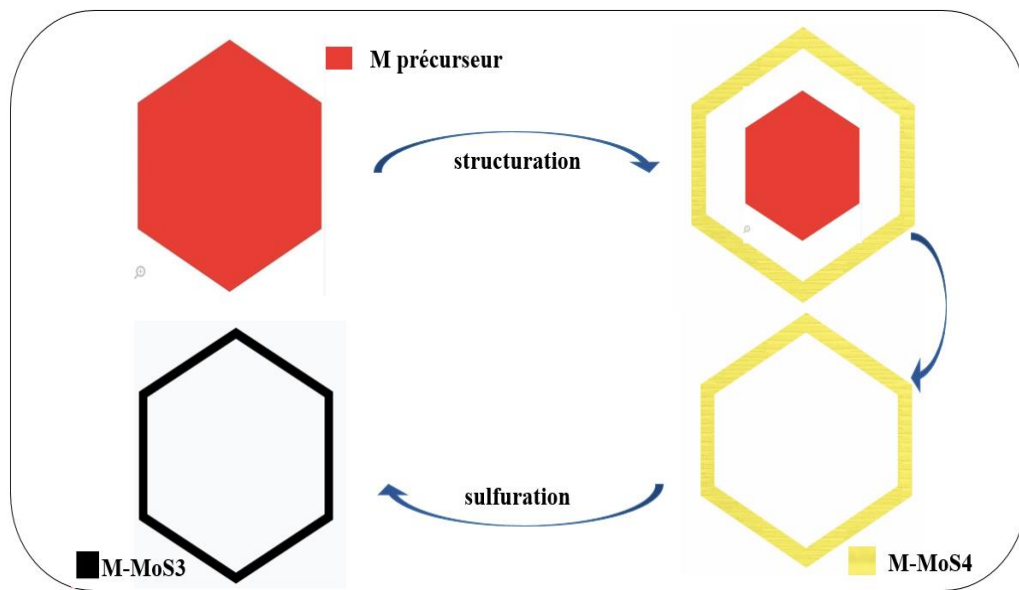


Figure 1.14 : Illustration schématique de la fabrication de structures creuses $M - MoS_3$.

1.15.1.2 Synthèse auto-organisée de TMS en condition hydrothermale

La synthèse hydrothermale est une méthode courante pour préparer le TMS car elle possède des avantages évidents par rapport aux autres méthodes de synthèse, y compris sa simplicité, son universalité et sa flexibilité dans le contrôle des compositions et des morphologies des matériaux.

Une large gamme de TMS a été synthétisée par cette approche [153]. Les sources courantes de soufre utilisées pour synthétiser le TMS comprennent le thioacétamide, le disulfure de carbone, le sulfure de sodium, la L-cystéine et la thiourée. Différents nanostructurés de TMS peuvent être préférentiellement formés en choisissant des précurseurs appropriés (sels métalliques et sources de soufre) et en ajustant les conditions de réaction (temps de réaction, valeur de pH, température, concentration des réactifs, etc.).

1.15.1.3 Synthèse auto-organisée de TMS par un dépôt électrochimique

Le dépôt électrochimique est une méthode qui nécessite un supplément d'électricité pour permettre le dépôt de matériaux sur des substrats conducteurs. Les substrats communs comprennent la mousse de nickel commerciale, le papier carbone et les mailles en acier inoxydable. Récemment, une méthode de dépôt électrochimique a été développée pour synthétiser le TMS pour des applications dans les systèmes de stockage et de conversion d'énergie [154] [155]. Zhang et ses collaborateurs [156] ont conçu un réseau de nanoparticules 3D de sulfures et de nickel-cobalt ternaires en formes de pétales hiérarchique sur de la mousse de graphène poreux (Ni-Co-S /G) via un processus de dépôt électrochimique en une étape.

1.15.1.4 Synthèse de TMS avec la Méthode de sulfuration par gaz

La méthode de sulfuration par gaz implique généralement la préparation de précurseurs métalliques suivie d'un processus de sulfuration sous atmosphère H_2S ou S à une certaine température de recuit. C'est également une approche facile pour synthétiser des TMS, en particulier pour certaines structures uniques qui sont difficiles à obtenir par les procédés mentionnés ci-dessus. Par exemple, la contraction de grand volume et la mauvaise interaction entre le métal et le soufre augmentent généralement la difficulté de préparation du TMS avec des structures interconnectées à pores continus. Yonemoto et coll ont proposé une stratégie générale et facile d'oxyde-sulfure pour préparer des sulfures métalliques mésoporeux ordonnés [90]. Dans la première étape, l'oxyde métallique est formé dans le gabarit de silice mésoporeuse, puis transformé en sulfure métallique avec un traitement de sulfuration sous des vapeurs de soufre H_2S . Grâce à ce procédé de sulfuration de gaz,

plusieurs sulfures métalliques mésoporeux ordonnés, y compris le sulfure de cobalt, le sulfure de fer et le sulfure de nickel ont été fabriqués avec succès.

1.16 Applications des matériaux poreux comme électro-catalyseur dans les réactions RDO et RRO

Avec la diminution des combustibles fossiles, la demande croissante de ressources énergétiques et les préoccupations environnementales croissantes, le développement de systèmes de conversion et de stockage d'énergie propres et durables à haut rendement et à faible coût, tels que les piles à combustible et les batteries métalliques à air, est devenu plus important que jamais.

La réaction de réduction de l'oxygène (**RRO**) et la réaction de dégagement d'oxygène (**RDO**) jouent un rôle crucial dans la conversion et le stockage d'énergie électrochimique, y compris les piles à combustible et les batteries métal-air.

La réaction de réduction de l'oxygène (**RRO**) sur la cathode est une question décisive pour les piles à combustible, tandis que la réaction de dégagement de dioxygène (**RDO**) sur l'anode est la réaction de stockage d'énergie et de la division de la molécule d'eau. Cependant, les deux réactions sont compliquées pour le transfert multiélectronique conduisant à une cinétique lente. Les catalyseurs sont très importants pour faciliter et lubrifier ces processus rigides.

Il est généralement reconnu que les catalyseurs à base de platine (Pt), (platine supporté sur les carbones (Pt / C)), montrent la meilleure performance catalytique vis-à-vis de la réaction d'**RRO** [157] [158] [159], mais son activité **RDO** n'est pas satisfaisante [160]. Bien qu'il souffre toujours de multiples inconvénients, notamment sa sensibilité à la dérive en fonction du temps, au croisement du carburant et aux effets d'empoisonnement au CO [161], et RuO₂ est le catalyseur le plus actif pour les réactions **RDO** [162]. Toutefois le Ru et le Pt sont tous deux des métaux nobles, chers et peu abondants.

De plus, le développement de dispositifs électrochimiques nécessite des électro-catalyseurs ayant une activité catalytique bi-fonctionnelle, qui devraient montrer une grande activité à la fois pour l'**RDO** et l'**RRO**.

Donc, le développement des électrocatalyseurs bifonctionnel pour l'RRO et l'RDO est au cœur de la technologie clé des énergies renouvelables, comme les batteries métal-air [163] et les piles à combustible régénératives unitaires [164].

Les alliages en Pt ont été étudiés comme des bicatalyseurs prometteurs tels que Pt / Ir [165], Pt / Au [114]. Cependant, la faible abondance, le coût élevé et la baisse d'activité posent des défis critiques pour l'utilisation pratique des catalyseurs à base de Pt. Par conséquent, c'est inévitable de rechercher des bicatalyseurs efficaces et robustes à base de métaux non précieux abondants pour les applications répandues.

Divers matériaux non précieux présentent une excellente activité catalytique pour l'RRO [166] ou l'RDO [167]. Tandis que ces matériaux sont rarement signalés comme bi catalyseurs pour l'**RRO** et l'**RDO**.

La première catégorie sont les chalcogénures de métaux de transition qui ont été largement étudiés comme catalyseurs pour la réaction de réduction de l'oxygène **ORR**, comme les oxydes [168], sulfures [169] et sélénures [155]. Mais seuls les oxydes métalliques de transition, ont été étudiés comme bi catalyseurs [170]. En particulier, des oxydes simples ou complexes ont été démontrés comme des bi catalyseurs efficaces dans les électrolytes alcalins tel que Mn [171], Co [170] et Ni [172].

1.16.1 Mécanisme de la réaction de dégagement de dioxygène RDO

La production électrochimique d'oxygène est un processus lent à quatre électrodes, qui implique trois intermédiaires adsorbés en surface (OOH^* , O^* et OH^*) comme illustré dans la **figure 1.15, a**.

Un électrolyseur typique est composé de trois composants : un électrolyte, une cathode et une anode. Pour accélérer la réaction de séparation de l'eau, des catalyseurs dégageant de l'hydrogène et de l'oxygène sont appliqués sur la surface de la cathode et de l'anode, respectivement. Les molécules d'eau sont décomposées en hydrogène et oxygène sous un potentiel appliqué de l'extérieur. En fonction du pH de la solution, la RDO peut se produire dans différentes voies. Dans des conditions acides, l'RDO procède en transformant deux molécules d'eau en protons et en molécule d'oxygène, alors qu'en solution alcaline et neutre, l'RDO implique l'oxydation de quatre ions hydroxyde en eau et en dioxygène [173].

La réaction de dégagement de l'oxygène **RDO** est une réaction anodique en demi-cellule dans laquelle l'oxygène se développe lors de l'oxydation électrochimique de l'eau pendant la séparation de l'eau ou des cellules solaires et des batteries métal-air.

Il s'agit de la réaction inverse à la réaction de réduction de l'oxygène **RRO**, les deux processus étant cinétiquement lents et impliquant un transfert d'électrons couplé à des protons en plusieurs étapes.

La composition chimique, la structure électronique et l'arrangement atomique de surface des catalyseurs influencent les performances des réactions **RDO**, ces réactions sont très sensibles à la surface tandis que l'épaisseur et la morphologie de la couche d'oxyde jouent un rôle très important [174].

Mis à part les métaux nobles et les oxydes de métaux nobles (RuO_2 & IrO_2) qui sont les catalyseurs de **RDO** les plus étudiés en milieu acide ou basique, la recherche est en cours pour trouver un électrocatalyseur d'oxyde de métal efficace, peu coûteux, stable en milieu fortement alcalin et respectueux de l'environnement et surtout avec une activité élevée et stable.

Une grande variété d'oxydes de Fe, Mn, Ni et Co, y compris des oxydes simples tels que Fe_3O_4 , MnO_2 , NiO et Co_3O_4 , ainsi que plusieurs spinelles et pérovskites d'oxydes métalliques mixtes ont été récemment explorés pour leur activité **RDO** [175].

Plusieurs groupes ont mesurés l'activité des **RDO** des nouveaux catalyseurs tel que l'oxyde métallique ternaire comme les nanostructures Mg_2MnO_4 et NiCo_2O_4 en milieu alcalin [176] [177], les spinelles nanocristallines $\text{M}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{etc.}$), les spinelle $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ [178], les oxydes de nickel et du cobalt dopés du graphène NG- NiCo_2O_4 [179].

1.16.2 Mécanisme de la réaction de réduction d'oxygène ORR

La réaction de réduction de l'oxygène (ORR) est une demi réaction cathodique impliquant la réduction de l'oxygène dans les piles à combustible, les batteries métal-air. La réduction implique une forte liaison O=O et nécessite quatre transferts couplés d'électrons et de protons **figure 1.15, b**).

La réaction **ORR** est donc très lente sur le plan cinétique et peut également procéder par un processus à deux électrons pour obtenir du peroxyde d'hydrogène. L' H_2O_2 formé peut encore se réduire en eau ou se décomposer de manière catalytique.

La réduction de l'oxygène est associée à un potentiel positif très élevé, c'est pourquoi nous avons besoin de matériaux qui peuvent fournir un courant élevé sans se dissoudre. Pour cette raison, seuls les métaux nobles et leurs alliages sont largement étudiés pour la **RRO**.

Le platine et les alliages à base de platine sont utilisés comme les meilleurs catalyseurs dans les compartiments cathodiques des dispositifs de piles à combustible. Le coût élevé du Pt en raison de sa rareté et la faible cinétique de transfert d'électrons associée à la réaction cathodique sont les principaux obstacles à la commercialisation. Il existe donc un grand besoin de développer des électrocatalyseurs à base de métaux non précieux pour la **RRO** dans le développement de dispositifs de conversion d'énergie comme les piles à combustible et les batteries métal-aïres.

Les oxydes, sulfures, carbures ou nitrures de métaux de transition tels que Co_3O_4 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO_x , TiO_2 , NbO_2 , Ta_2O_5 , Co_9S_8 , WC et TiN ont été largement étudiés en tant que catalyseurs actifs pour la **RRO**. Les catalyseurs à base de métaux nobles sont actifs pour la **RRO** en milieu acide, tandis que les catalyseurs à base de métaux non précieux sont actifs en milieu alcalin.

Plusieurs oxydes de métaux de transition mixtes tels que AMn_2O_4 ($A = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) ou ACo_2O_4 ($A = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$) sont des candidats potentiels en raison de leur grande abondance, de leur facilité de préparation et de leur remarquable stabilité redox dans les solutions alcalines aqueuses [180] [181].

Souvent, les catalyseurs à base de métaux non nobles et d'oxydes métalliques souffrent de dissolution, de frittage et d'agglomération, ce qui entraîne une dégradation du catalyseur pendant le fonctionnement de la pile à combustible ou les batteries. Pour surmonter ce problème, les oxydes métalliques ont été combinés avec des espèces nanocarbonees telles que le graphène, les nanotubes de carbone (NTC) qui sont de bons catalyseurs **RRO**. La combinaison d'oxydes métalliques et de nanocarbone améliore l'activité électrocatalytique, la durabilité et la stabilité électrochimique grâce à leur excellente conductivité et à leur grande surface. La forte interaction entre le support en nanocarbone et les oxydes métalliques est l'une des principales raisons de renforcée et améliorée l'activité catalytique [182][183].

Zhang et ses collaborateurs [184] ont préparé un hybride $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ en faisant croître du Ni-Co-glycolate à la surface de feuilles d'oxyde de graphène, puis en effectuant un traitement thermique avec des sites de nucléation préférentiels résultant de l'effet de coordination. Dans des conditions alcalines, l'hybride est beaucoup plus actif en termes de **RRO** que les composants individuels de NiO_2O_4 ou de rGO.

Beaucoup d'autres catalyseurs ont été synthétisés et testés, tel que N-rGO- Mn_3O_4 [185], les nanocristaux de spinelle $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ [119], Les catalyseurs à base de métaux non nobles, basés sur des fractions de FeNC (FeNrGO) [186], les nanoparticules Spinnelle Supporté sur l'oxyde de graphène réduit dopé à l'azote $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{N-rGO}$ [187], et les pérovskites à base de La-Mn avec du carbone (C-LaMnO_3) [188] [189], ces derniers ont présenté une bonne activité dans la réaction **RRO**.

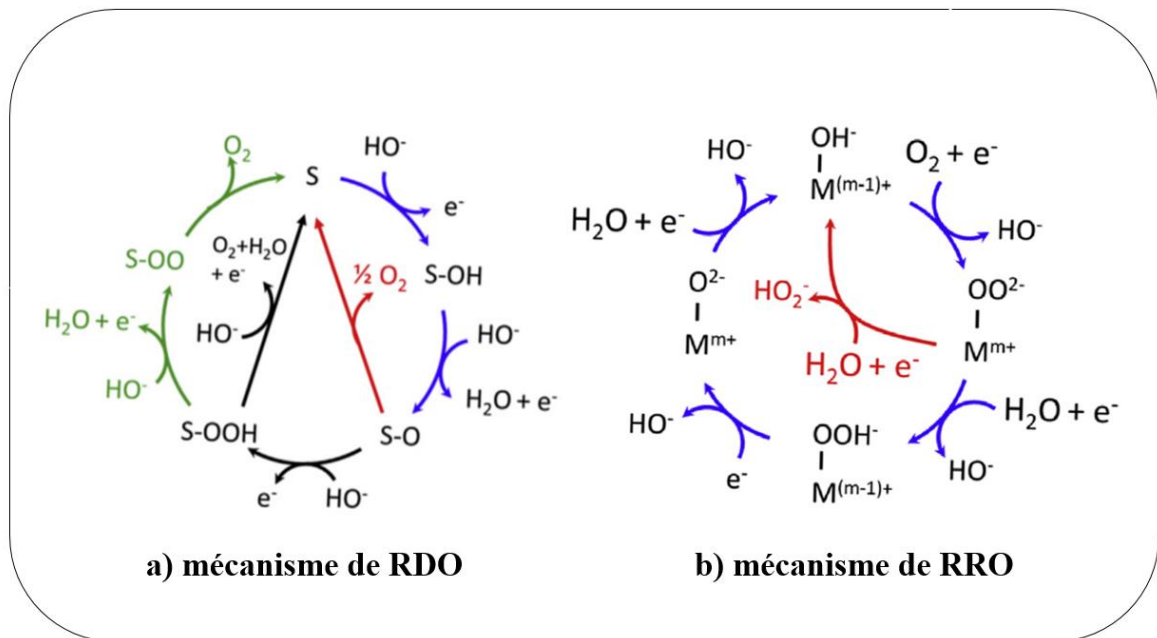


Figure 1.15 : Proposition de mécanismes de a) **RDO** , b) **RRO** en milieu alcalin [190].

Il existe une autre catégorie d'électro-catalyseurs non précieux, les sulfures de métaux de transition (TMS), bi-fonctionnels pour la réduction de l'oxygène RRO et la réaction de dégagement de l'oxygène (RDO) dans un milieu alcalin. Le $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{N/S-rGO}$ a été synthétisé par une stratégie solvothermale en une seule étape [191]. D'autre part, la synthèse générale des nanostructures TMS est une approche simple de nanocasting qui intègre le chargement de précurseurs solides, la sulfuration in situ, et la carbonisation en une seule

étape pour le carbone dopé TMS@N mésoporeux ordonnés (appelés OM-TMS@NCs) avec la méthionine (Met) et les chlorures métalliques comme précurseurs et la silice mésoporeuse (SBA-15) comme Template dure [92].

CHAPITRE II :
PARTIE EXPÉRIMENTALE ET
TECHNIQUE DE CARACTÉRISATIONS

2 Chapitre 2

Dans cette partie de la thèse on présentera les différentes méthodes de synthèse des matériaux poreux, les caractérisations physicochimiques ainsi que l'application électrochimique.

2.1 Partie expérimentale

2.2 Synthèse des matériaux mésoporeux siliciques

Afin de préparer des matériaux méso-structurés, la silice est un précurseur essentiel. Notre étude vise à déterminer une nouvelle source de silice naturelle, moins coûteuse, afin de remplacer la silice commerciale utilisée actuellement.

La récupération et la réutilisation des ressources naturelles conduisent à une économie importante dans la synthèse des matériaux. En effet elle a été principalement axée sur la synthèse des catalyseurs de silice mésoporeuse organisée (OMS) par le procédé sol-gel.

2.2.1 Prétraitement du son d'orge

Le son d'orge constitue une biomasse ayant un potentiel important comme source de silice. Le traitement consiste à laver le son d'orge avec de l'eau distillée pour éliminer la poussière, les impuretés et autres contaminants. Il est ensuite séché pendant 48 heures à température ambiante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

Dans un ballon à fond rond équipé d'un condenseur à reflux comme le montre la **figure 2.1**, s'opère l'attaque chimique préliminaire. À ce titre, on a mis 50 g de son d'orge qui ont été attaqués en premier lieu avec 15 % de HCl, puis avec 35 % de H_2SO_4 , à température de 85°C pendant 2 heures. Le mélange obtenu a été filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH constant de la solution de lavage. Le solide a ensuite été séché à 80°C pendant 12 heures.

Enfin, les échantillons ont été calcinés à 600°C pendant 24 heures avec une montée de température de $5^\circ\text{C} / \text{min}$.

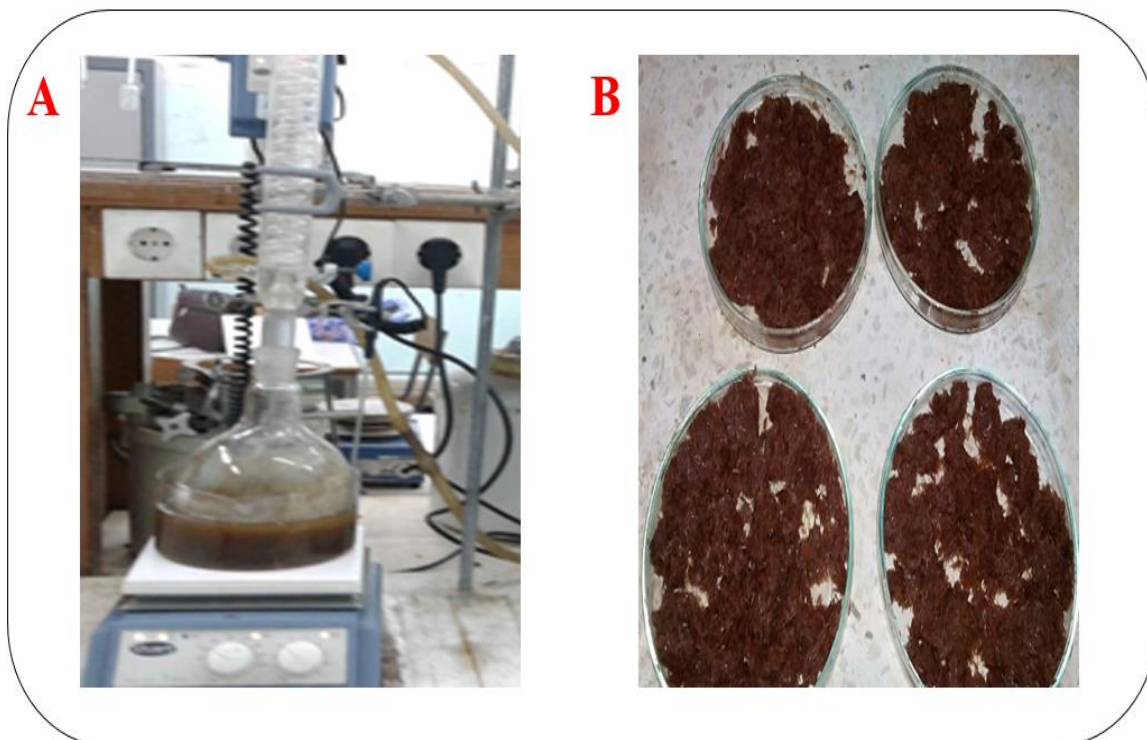


Figure 2.1 : Photographie de prétraitements du son d'orge. A) Ballon équipé d'un condenseur à reflux. B) son d'orge après l'attaque chimique.

2.2.2 Préparation d'une solution de silicates de sodium

Le silicate de sodium est un produit important dans la synthèse des SBA-15 et les MCM. À cet effet il a été préparé par reflux, par mélange avec une solution de NaOH 2M et chauffage à 85°C pendant 4 heures sous agitation rapide et constante. La solution a ensuite été filtrée et stockée jusqu'à son utilisation pour la synthèse des BIO-SBA-15.

2.3 Préparation du matériau de silice mésoporeuse

2.3.1 Synthèse de la silice mésoporeuse type SBA-15

La matrice de silice mésoporeuse ordonnée SBA-15 a été préparée dans des conditions hydrothermales [192]. Une quantité de 3,5 g de copolymère P123 (M_w 45800, Aldrich) a été dissoute dans 112 ml d'eau bi-distillée et 16,5 ml de HCl concentré (37% en poids, Fluka). Le mélange a ensuite été chauffé jusqu'à 40°C et maintenu sous forte agitation pendant 3 heures. Ensuite, 7,43 g de tétraéthylorthosilicate TEOS (98%, Aldrich) ont été ajoutés à la solution et le mélange a été agité à température de 40°C pendant 24 heures. Le mélange ainsi obtenu a ensuite été transféré dans un four et chauffé à 90°C pendant 24 heures.

Enfin, le mélange a été récupéré par centrifugation à 6000 tr/min et lavé à l'eau distillée puis séché à 70°C pendant 48 heures. L'agent de surface a été éliminé par calcination à 500°C pendant 4 heures sous air [193].

2.3.2 Synthèse du bio-SBA-15

Le matériau bio-SBA-15, est le matériau de silice mésoporeuse synthétisé avec la source nature ont été dissoutes dans un mélange de 115 ml d'eau bi-distillée et 5, 8 ml de HCl pur (37% en poids, Fluka). Puis le mélange a subi un traitement thermique à 37°C, sous 600 tours/min d'agitation pendant 3 heures. Une quantité de 26 ml de solution de silicate de sodium a été ajoutée goutte à goutte au mélange, ensuite une nouvelle agitation à 37°C a été effectuée pendant 24 heures. Le mélange a ensuite été chauffé à 90°C pendant 48 heures. Le solide ainsi obtenu a été filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis séché à 90°C. Enfin, la poudre a été calcinée à l'air à 550°C pendant 6 heures.

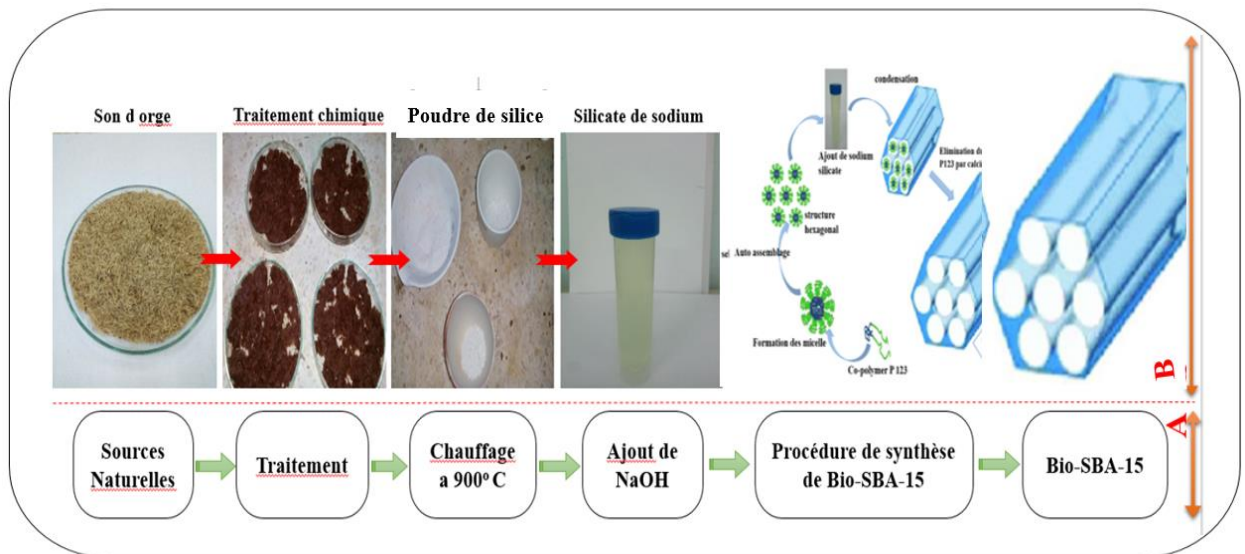


Schéma 1 : Résumé schématique. A) poudre de silice de la biomasse végétale et la procédure de synthèse de la matière siliceuse. B) Méthode de synthèse de la silice mésoporeuse bio - SBA-15.

2.4 Synthèse des matériaux à base de graphite

Dans ce qui suit, nous allons décrire la méthode de synthèse d'oxyde de graphène qui nous permettra par la suite d'aboutir à l'oxyde de graphène réduit.

2.4.1 Synthèse d'oxyde de graphène

La méthode décrite par Hummers [117] a été utilisée pour la synthèse d'oxyde de graphite. À cet effet, 3 g de graphite commercial en poudre (taille de particules < 20 μm , Acros Organics) sont mélangés à 70 ml de solution H_2SO_4 sous agitation. Une quantité de 1,5 g de (NaNO_3 , 90 %, Acros Organics) est ajoutée au mélange puis refroidie dans un bain de glace jusqu'à 0 °C.

La solution obtenue est mélangée avec 9 g de permanganate de potassium puis chauffée à 40°C pendant une demi-heure. L'ajout de 140 ml d'eau ultra pure sous température de 98 °C pendant 15 min est nécessaire pour hydrolyser le mélange. Après refroidissement., 420 ml H_2O et 10 ml de peroxyde d'hydrogène sont ajoutés respectivement pour l'élimination des ions de manganèse. Enfin le solide est récupéré par centrifugation puis mélangé avec l'acide chlorhydrique HCl . Le matériau est récupéré à nouveau puis mis en suspension dans de l'eau pure. Le mélange obtenu est filtré puis séché à 60 °C pendant 12 heures.

2.4.2 Synthèse d'oxyde de graphène réduit (rGO)

La synthèse de l'oxyde de graphène réduit a été réalisée par la dispersion d'oxyde de graphite dans l'eau ultra pure sous ultrasons pendant 90 min et le pH de la solution est ajusté à 9 par l'ajout du carbonate de sodium 0.5 mol/l (Na_2CO_3 , $\geq 99\%$, Aldrich). Ensuite on a ajouté une quantité de borohydrure de sodium (NaBH_4 , $\geq 96\%$, Aldrich) 0,8 wt% en masse. Le mélange obtenu a été maintenu sous agitation vigoureuse à une température de 80 °C pendant 1 h. Enfin le matériau rGO filtré par centrifugation puis lavé plusieurs fois à l'eau ultra pure puis séché à 40 °C pendant 24 h.

2.5 Synthèse des sulfures de métaux de transition (TMS)

2.5.1 Synthèse des TMS type NiS

Le catalyseur de NiS a été préparé sous des conditions hydrothermales. Pour ce faire, une quantité de 3 mmol de nitrate de nickel hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été versée dans 30 ml d'eau miliQ sous une forte agitation. Après dissolution, une quantité de 4 mmol de thio-urée a été ajoutée au mélange, suivie d'une agitation de 30 minutes. La solution obtenue a été

transférée dans un autoclave de 150 ml en téflon pour un traitement hydrothermal à 200 °C pendant 12 h. Le mélange réactionnel obtenu a été laissé refroidir jusqu'à température ambiante. Le solide final obtenu de couleur noire a été lavé à l'eau distillée puis à l'éthanol et enfin séché à 50 °C pendant 6 h.

2.5.2 Synthèse des TMS type CoS

L'échantillon des TMS type CoS a été synthétisé de manière similaire à celui mentionné pour le catalyseur de NiS, où on remplace les nitrates de nickel par les nitrates de cobalt.

2.5.3 Synthèse des TMS type NiCoS (Co/Ni :2/1)

Le catalyseur TMS à base de NiCoS a été synthétisé par un processus en deux étapes. Dans un premier temps, une quantité de 2 mmol de nitrate de cobalt hexahydrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et 1 mmol de nickel hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissoutes dans 60 ml d'eau ultra pure. Ce mélange est maintenu sous forte agitation mécanique pendant 15 min. Une quantité de 4 mmol de thio-urée, servant de source de soufre, a été ajoutée au mélange qui est agité à 600 trs/min pendant 30 min avant d'être transféré dans un autoclave de 150 ml en téflon pour un traitement hydrothermal à 200 °C pendant 12 h. Après refroidissement le solide a été récupéré par centrifugation puis lavé plusieurs fois à l'eau /éthanol (50 :50 (v/v)) puis à l'eau ultra pure. Finalement le matériau obtenu a été récupéré et séché dans une étuve à 60 °C pendant 6 h comme l'illustre la **figure 2.2** suivante.

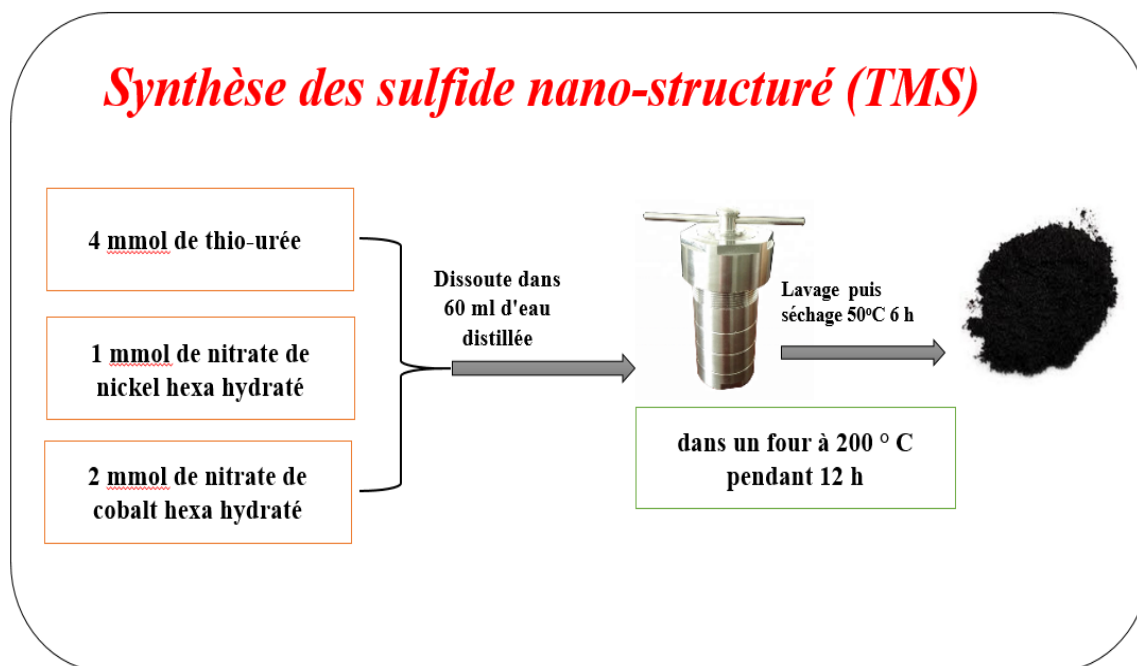


Figure 2.2 : schéma explicatif de la méthode de synthèse des TMS type NiCoS (Co/Ni :2/1).

2.5.4 Synthèse des TMS type NiCoS (Co/Ni :1/2)

La synthèse du matériau sulfure de métaux de transition type NiCoS (Ni : Co) (2 :1) a été réalisée dans les mêmes conditions que les TMS NiCoS (Ni : Co) (1 :2). En bref, une quantité de 2 mmol de nitrate de cobalt hexahydraté, et une quantité de 1 mmol de nickel hexahydraté sont dissoutes dans 60 ml d'eau ultra pure. Au cours d'une agitation vigoureuse pendant 30 min, 4 mmol de thio-urée a été ajoutés à la solution. Le mélange a été transféré dans le réacteur hydrothermal et traité à 200 °C pendant 12 h. Le solide obtenu a été récupéré par centrifugation et lavé puis séché d'une manière identique à celle des particules de NiCoS (Ni : Co) (1 :2).

2.5.5 Synthèse du composite TMS couplé au rGO (NiCoS@rGO (Co/Ni :2/1))

Ce couplage consiste à préparer deux suspensions sous ultrason pendant 60 min comme illustré dans la **figure 2.3**. La première suspension a été préparée par la dispersion d'une quantité de 50 g d'oxyde de Graphene rGO (20 ml, concentration de 0,2 g.L⁻¹) dans 45 ml d'eau ultra pure. Cette dernière a été mélangée avec une deuxième suspension de 50 g de sulfure de métaux de transition NiCoS (Co/Ni :2/1) dissoute dans 45 ml d'eau ultra pure. Le

mélange a été maintenu sous agitation vigoureuse pendant 20 min. Ensuite la solution obtenue a été transférée dans un autoclave en acier revêtu en téflon pour un traitement hydrothermique à température de 200 °C pendant 12 h. Enfin le solide a été filtré puis lavé plusieurs fois à l'eau ultra pure puis séché à 50 °C pendant 6 h.

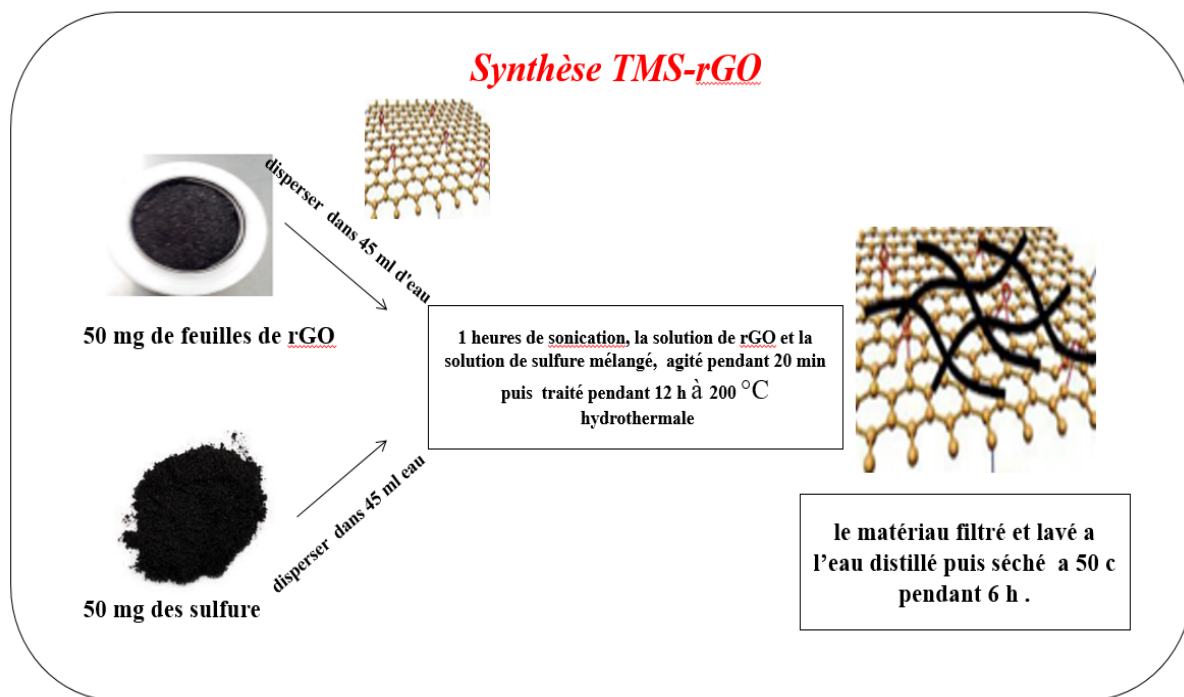


Figure 2.3 : schéma explicatif de la méthode de synthèse des TMS@rGO (NiCoS@rGO).

Le catalyseur type NiCoS @rGO II (Co/Ni :1/2) a été synthétisé dans les mêmes conditions expérimentales que le catalyseur NiCoS @rGO I (Co/Ni :2/1), tout en variant le rapport molaire pour les précurseurs d'oxyde métalliques.

2.5.6 Synthèse des TMS type NiCoS @rGO I (Co/Ni :2/1)

Dans cette procédure de synthèse, le matériau NiCoS @rGO I a été synthétisé par un processus d'une seule étape.

La méthode consiste à mettre sous une forte agitation 2 mmol de nickel hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et 4 mmol de nitrate de cobalt hexahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui ont été dispersés dans 40 ml d'eau milliQ pendant 15 minutes. Ensuite une quantité de 8 mmol de thio-urée a été dispersée dans le mélange précédent.

En second lieu la suspension d'oxyde de graphène réduit rGO a été préparée dans 40 ml d'eau ultra pure sous ultrason pendant 30 min.

Enfin, les deux suspensions ont été mélangées et agitées pendant 10 min puis transférées dans le même autoclave de 150 ml en téflon pour un traitement hydrothermique a 200 ° C pendant une durée de 12 h. Le solide a été récupéré par centrifugation puis séché pendant 6 heures à 60 °C.

Le catalyseur type NiCOS @rGO I (Co/Ni :1/2) a été synthétisé dans les même conditions expérimentales que le catalyseur NiCOS @rGO I (Co/Ni :2/1), tout en variant le rapport molaire pour les précurseurs d'oxyde métalliques.

TECHNIQUES DE
CARACTÉRISATIONS PHYSICO-
CHIMIQUES

2.6 Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Tous les matériaux élaborés ont été caractérisés par différentes techniques physicochimiques telles que la DRX, FX, physisorption d'azote à 77 K Et ce pour pouvoir corrélérer leurs propriétés à leur activité catalytique.

2.6.1 Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX)

Le principe de la spectrométrie de fluorescence X comme le montre la **figure 2.4**, est d'éjecter un faisceau des rayon X sur un échantillon. Les atomes libèrent de l'énergie sous forme de photons qualifiable et quantifiable et chaque atome a une configuration électronique spécifique. Cette analyse élémentaire permet de connaître la nature de la plupart des éléments chimiques qui constituent un échantillon. L'analyse FX permet de donner la concentration massique de quelques ppm à 100% du matériaux globale.

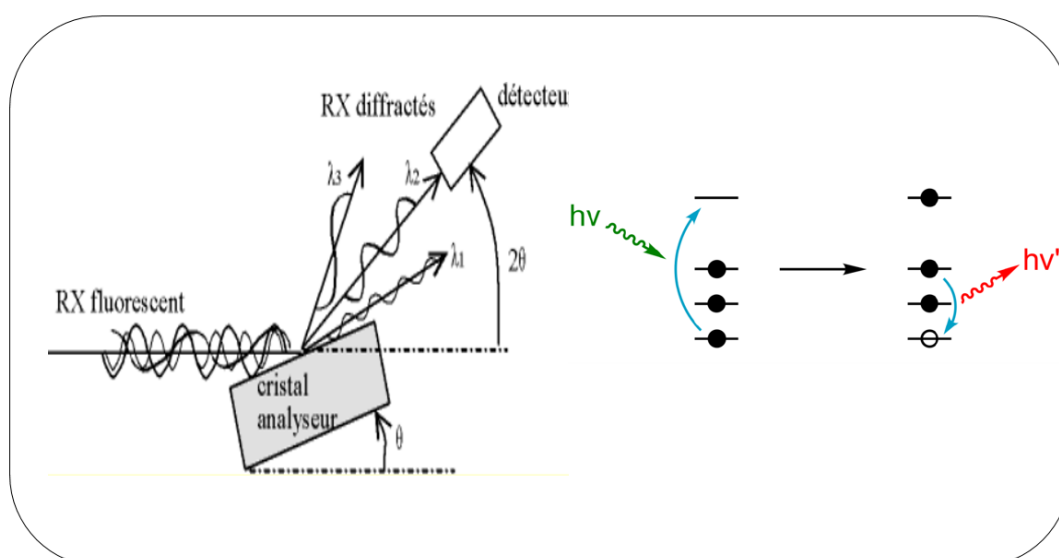


Figure 2.4 : Représentation schématique de la fluorescence des rayons X.

2.6.2 Spectroscopie Infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse chimique qui pourra nous permettre d'étudier la formation des groupements au cours des synthèses des matériaux. Elle peut être utilisée aussi pour identifier des composés chimiques et des groupes de substitutions [194].

Le principe de cette technique se base sur la manière qu'adopte un échantillon pour absorber, la lumière à chaque longueur d'onde. Chaque composé a son propre spectre qui, en quelque

sorte représente une empreinte digitale du composé. Dans le cas des poudres de silices par exemple, le spectre IRTF dans les régions $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, assure des informations sur les détails de la présence du groupements silanols [195].

2.6.3 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV illustrée sur la **figure 2.5**, est une technique analytique permettant de déterminer les propriétés optiques (transmittance, réflectance et absorbance) des liquides et des solides. C'est une méthode efficace pour la détermination des transitions électroniques des molécules organiques et inorganiques. L'UV visible fonctionne dans la plage optique des longueur d'onde comprise entre 175 nm et 3300 nm.

La caractérisation de la poudre de silice extraite (poudre blanche de SiO_2) obtenue après traitement chimique a été réalisée par la spectroscopie UV visible (BRUKER OPUS 7518).

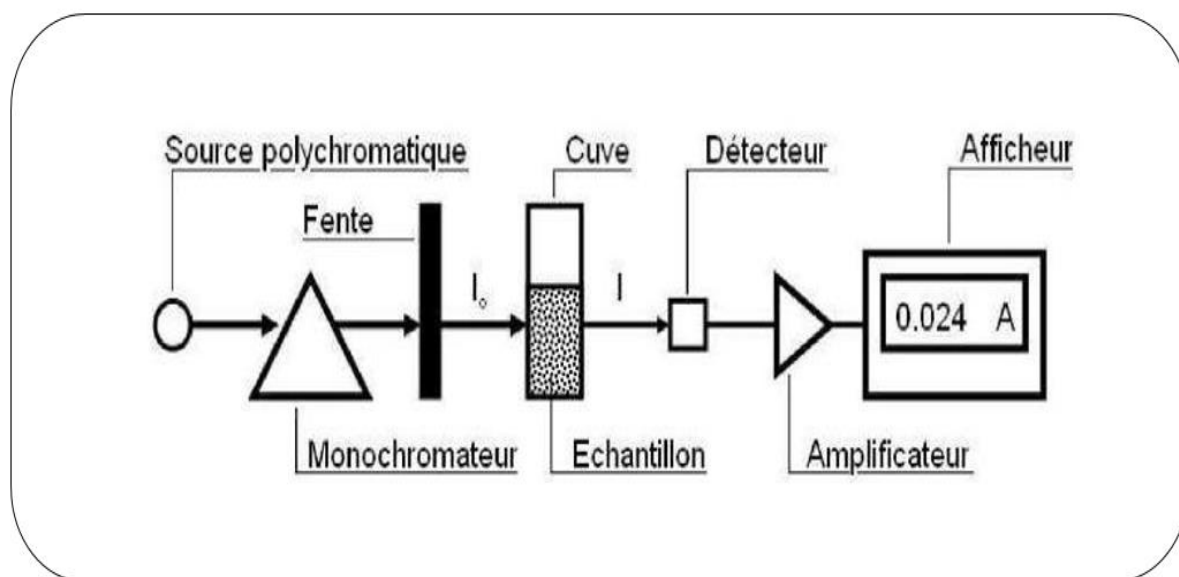


Figure 2.5 : Représentation schématique de la technique UV-visible.

2.6.4 Analyse thermique gravimétrique (ATG) et différentielle (ATD)

Cette analyse permet de mesurer sous une atmosphère contrôlée les pertes en masse en fonction de la montée de température, (voir la **figure 2.6**). L'analyse **ATG** a été effectuée à l'aide d'un thermo-analyseur SDT Q600 (TA instruments). Cette analyse est souvent couplée avec l'analyse thermique d'ATD. Cette dernière est fondée sur l'étude de l'énergie absorbée

ou dégagée par les matériaux synthétisés, ce qui nous permet d'enregistrer des pics endothermiques et/ou exothermiques. Ces pics permettent d'expliquer la décomposition du matériau exprimé généralement par les pertes d'eau et les pertes de la matière organique, qui provoquent un changement d'état des phases.

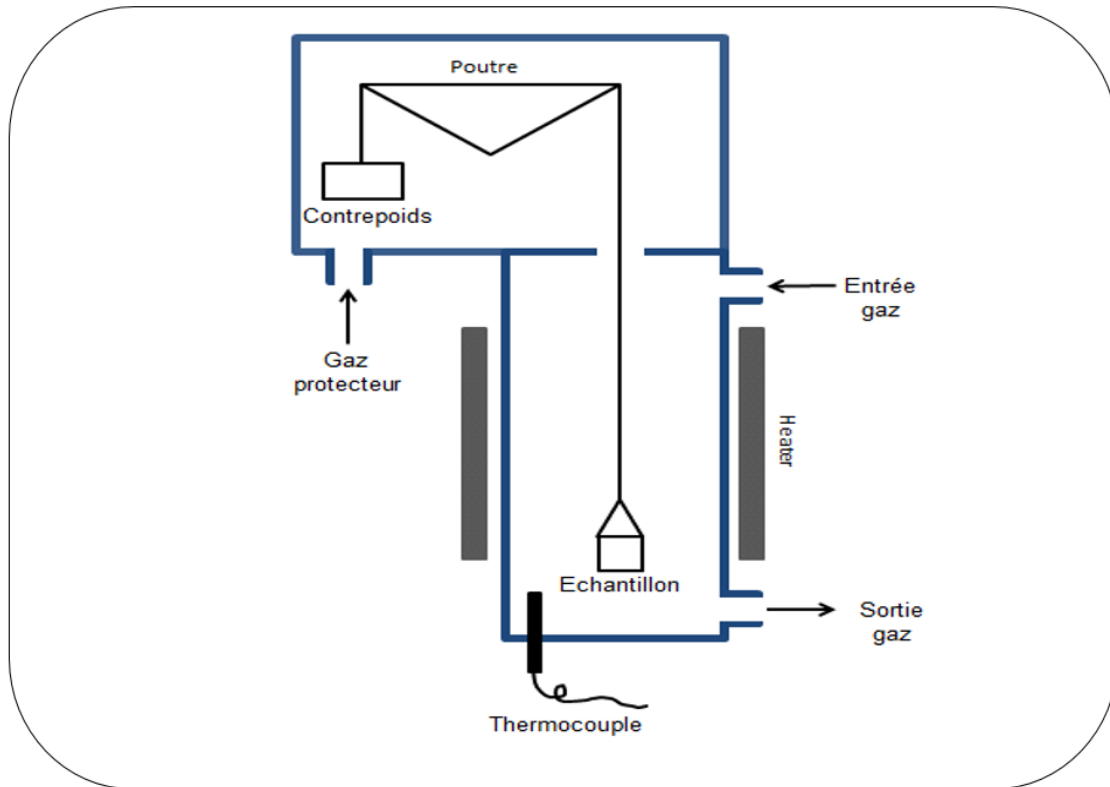


Figure 2.6 : schéma représentatif d'une ATG.

2.6.5 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique d'analyse courante utilisée pour identifier les phases cristallines ainsi que pour révéler les dimensions des cellules unitaires et des informations sur la structure. Elle utilise les rayons X comme source de lumière (voir la **figure 2.7**). L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive et un rayon diffracté lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg équation (1). Ces rayons X diffractés seront comptés et pourraient fournir des informations supplémentaires pour l'analyse de la structure. On enregistre alors un diffractogramme avec des pics. Les types et positions d'atomes déterminent les intensités des pics de diffraction.

Le diffractomètre utilisé pour les matériaux mésoporeux silicique et un diffractomètre à bas angle 2θ , situé entre $0,5$ et 10° , de type Bruker AXS D8 Advance. Concernant les autres matériaux et étant donné que la structure mesostructurée n'est pas recherchée, on a utilisé un diffractomètre des rayons X de type PANAnalytical "Empyrean" de 20 à 120° (2θ).

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta) = k\lambda \quad 2.1$$

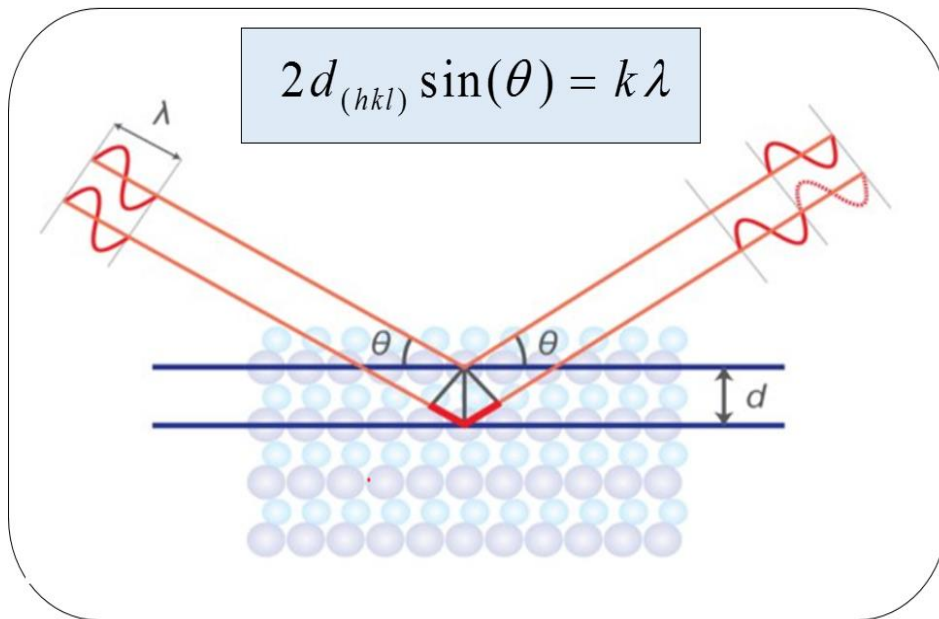


Figure 2.7 : Principe de la loi de Bragg.

2.6.6 Microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission permet d'observer la structure et la taille des pores ainsi que la morphologie des matériaux. Cette technique est basée sur l'interaction entre les électrons et le matériau. Le cliché de la microscopie est obtenu avec un Microscope type (JEOL JEM-2001) équipé d'une source d'électrons avec un accélérateur de 200 kV et une résolution latérale de 0,19 nm maximum.

2.6.7 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique, différente par rapport aux microscopes traditionnels, et utilise des électrons au lieu de la lumière pour former une image. Le MEB présente de nombreux avantages tels qu'une grande profondeur de champ, une résolution très élevée et un meilleur contrôle du degré de grossissement, ceci lui permet d'être utilisé dans la caractérisation des fissures, les études de microstructure, l'évaluation des couches minces et analyse des défaillances des matériaux [196].

Généralement l'image est obtenue, par un faisceau d'électrons à haute énergie qui est produit à partir du canon à électrons dans une colonne sous vide au-dessus de la surface de l'échantillon. Lorsqu'en balayant un faisceau d'électrons se concentrant à la surface d'échantillon, les électrons rétrodiffusés à faible angle interagissent avec les atomes de surface et génèrent une variété de signaux électroniques. La **figure 2.8** montre un schéma d'un microscope électronique à balayage MEB.

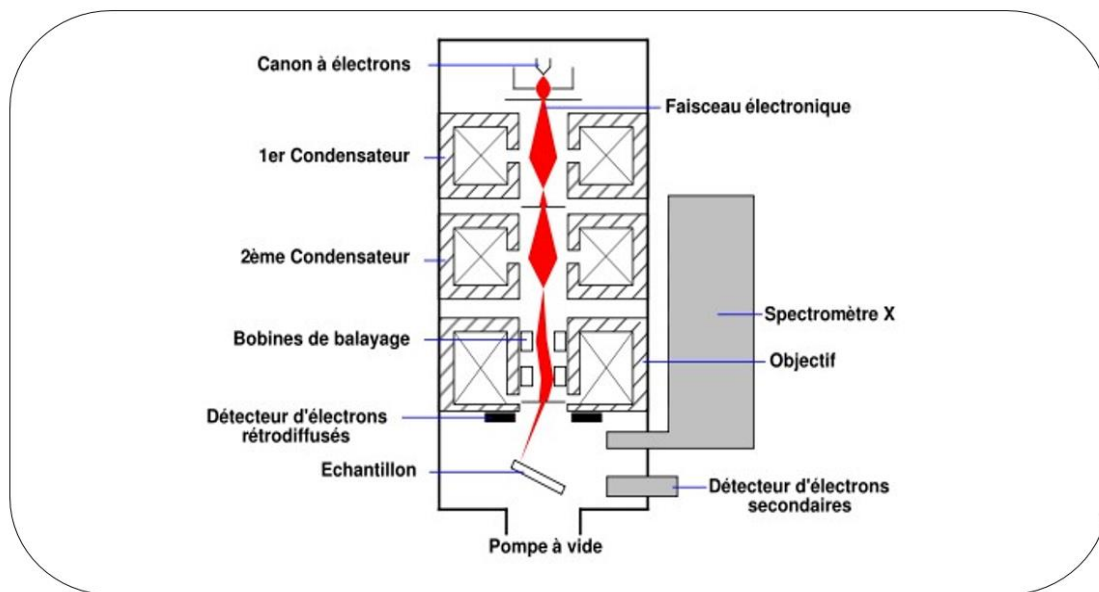


Figure 2.8 : Schéma du microscope électronique à balayage [197].

La images de microstructure et de morphologie des échantillons ont été obtenues par microscopie électronique à balayage (Gemini SEM 300).

2.6.8 La physisorption d'azote N₂

La distribution de la taille des pores et le volume des pores ainsi que la surface spécifique peuvent être mesurés en utilisant l'adsorption physique de l'azote sur le solide poreux (adsorbant) à 77 K. L'isotherme d'adsorption du gaz sur le solide poreux représente la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression.

La forme des isothermes contient des informations sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Selon l'UICPA (Union internationale de chimie pure et appliquée), il a été proposé un classement des tailles de pores et d'isothermes d'adsorption de gaz [198]. La **figure 2.9** montre les six types d'isothermes caractéristiques des adsorbants qui sont type I (microporeux), type II et III (non poreux ou macroporeux) et types IV et V (mésoporeux). Les isothermes IV sont associées à l'apparition de boucles d'hystérésis H₁ ou H₂ qui résultent du remplissage et de la vidange du gaz sur les mésopores par condensation capillaire et évaporation. La boucle d'hystérésis H₁ indique une distribution étroite de mésopores plutôt uniformes avec une géométrie de pores de type cylindrique.

La boucle d'hystérésis H₂ est généralement attribuée à des effets de percolation dans des réseaux de pores complexes, à des effets de blocage des pores ou à des effets de cavitation dans des pores en forme de bouteille d'encre. La surface spécifique est généralement déterminée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [199]. D'après le modèle BET et dans le domaine l'adsorption de la monocouche à des pressions relatives entre 0,05 et 0,35, la surface spécifique est calculée à l'aide de l'équation 1 :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad 2.2$$

Tels que :

V : le volume de gaz adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression P.

V_m : le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche.

P₀ : la pression de saturation de la vapeur de gaz à la température de travail.

P : Pression partielle du gaz.

C : constante caractéristique de la chaleur molaire d'adsorption de la monocouche.

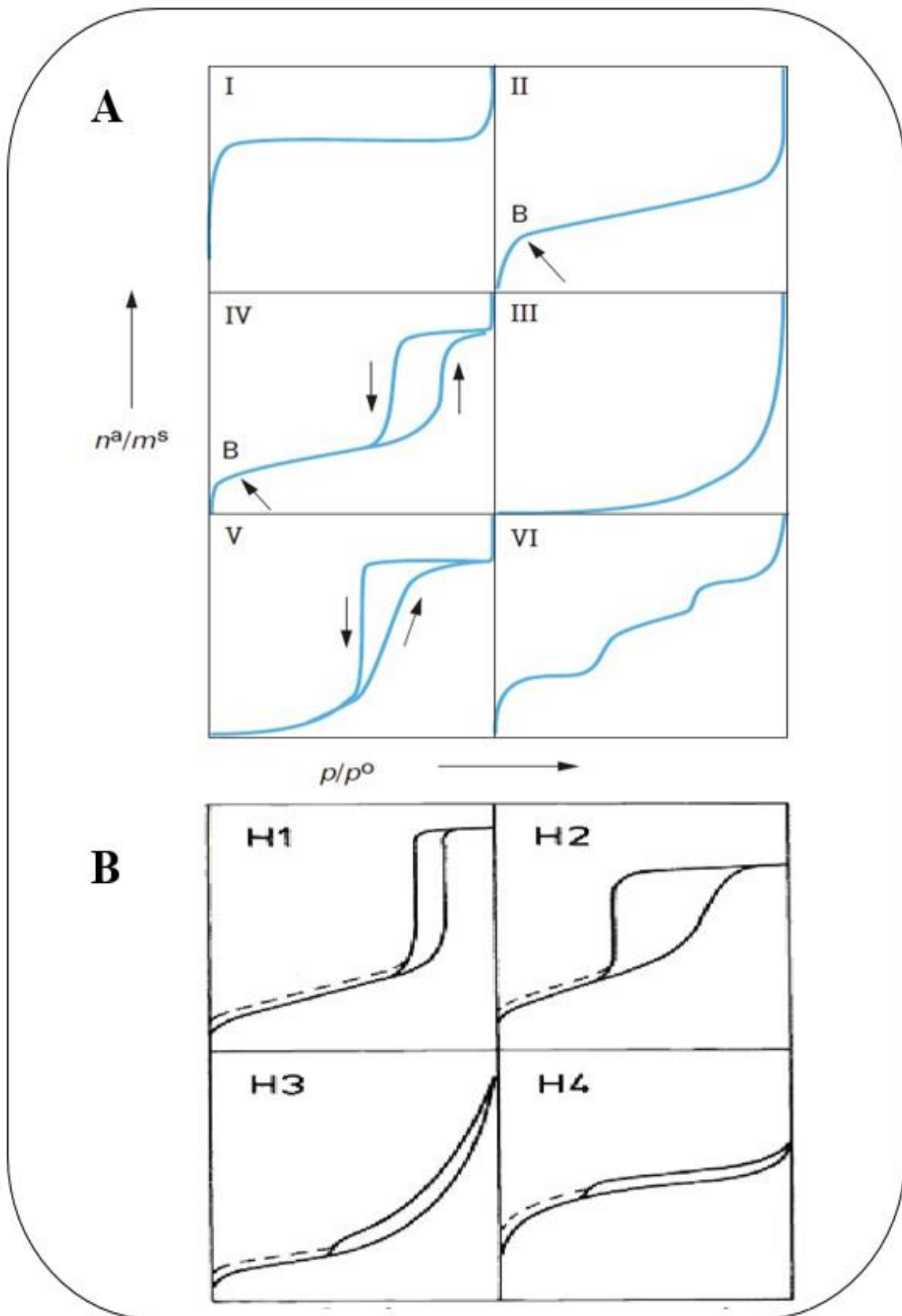


Figure 2.9 : Classifications selon Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA). A) isothermes d'adsorption. B) hystérèses d'adsorption [199].

Dans notre travail les données relatives aux propriétés de texture, telles que la surface spécifique et la distribution de la taille moyenne des pores des matériaux mésoporeux, ont été enregistrées par les méthodes BET et BJH (Barrett, Joyner et Halenda) à - 196°C, respectivement, en utilisant un analyseur de physisorption de N₂ (Micromeritics ASAP 2420).

2.6.8.1 Détermination des volumes poreux

Le volume poreux total est déterminé en convertissant la valeur du volume poreux adsorbé (V_{ads}) lue sur l'isotherme d'adsorption à $P/P_0 = 0,95$ exprimée en $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ en $\text{cm}^3(\text{liquide})/\text{g}$ par l'équation 2 :

$$V_{\text{liquide}} = \frac{P_{\text{gaz}}}{P_{\text{liquide}}} * V_{\text{ads}} = 1.547 * 10^{-3} * V_{\text{ads}} \quad 2.3$$

V_{liquide} : volume d'azote en cm^3 (liquide)/g.

P_{gaz} : masse volumique de l'azote à l'état gazeux.

P_{liquide} : masse volumique de l'azote à l'état liquide.

Le volume microporeux est déterminé en général par la méthode utilisée pour l'analyse des charbons actifs. En effet Dubinin et Radushkevich [162] ont développé une méthode empirique reliant la quantité de gaz adsorbé au potentiel d'adsorption pour une pression relative P/P_0 donnée :

$$\ln \frac{V_{\text{ads}}}{V_{\text{micro}}} = - \left(\frac{RT \ln \frac{P_0}{P}}{\beta * E_0} \right)^2 \quad 2.4$$

E_0 (eV) : l'énergie d'adsorption d'un gaz de référence.

β : la constante d'affinité du gaz d'analyse.

V_{micro} (cm^3/g) : volume microporeux.

À partir de cette formule, il est possible de déterminer le volume microporeux graphiquement par la linéarisation :

$$\ln V_{\text{ads}} = \ln V_{\text{micro}} + \text{constante} * \left(\frac{P_0}{P} \right)^2 \quad 2.5$$

V_{micro} (cm^3/g) : volume microporeux.

V_{ads} (cm^3/g) : volume adsorbé par les micropores.

P_0 : la pression de saturation de la vapeur de gaz à la température de travail.

P : Pression partielle du gaz.

Le graphe de $\ln(V_{\text{ads}})$ en fonction de (P_0/P) est appelé courbe de Dubinin- Radushkevich (courbe DR). Le volume microporeux V_{micro} est déterminé à l'intersection de la courbe DR avec l'axe des ordonnées.

Le volume mésoporeux est égal à la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

2.6.8.2 Détermination des distributions des tailles de pores

2.6.8.2.1 Méthode DFT (Density Functional Theory)

La distribution en tailles des pores est déterminée par la méthode DFT [163]. Cette méthode permet de calculer un ensemble d'isothermes d'adsorption de référence pour un ensemble de pores de tailles différentes. Ensuite, lors de la confrontation à une isotherme expérimentale, on va considérer que les pores se remplissent de façon indépendante les uns des autres. L'isotherme expérimentale correspond donc à une somme pondérée des isothermes individuelles de chaque type de pore présent dans la distribution poreuse.

Cette méthode nécessite de définir une configuration géométrique (pores cylindriques ou en forme de fente) ainsi qu'un potentiel d'interaction pour pouvoir construire une isotherme simulée la plus proche possible de l'isotherme réelle. Dans le cas des répliques carbonées de zéolithe, nous avons choisi d'utiliser le modèle N2-Tarazona NLDFT, $E_{\text{st}}=30,0\text{K}$ pour des pores cylindriques.

2.6.8.2.2 Méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda)

La distribution en taille de pores des échantillons mésoporeux a été déterminée par la méthode BJH appliquée à la courbe de désorption [163]. Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- La texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie.
- L'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une structure plane.

La loi de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores. Elle donne la relation entre la pression P à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure r_K (rayon de Kelvin) du ménisque formé.

La condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement.

On admet généralement que la surface de l'adsorbant déjà recouverte de diazote adsorbé est parfaitement mouillante, c'est-à-dire que l'angle de contact est nul.

2.6.9 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse non destructive permettant de caractériser les modes de vibration d'un matériau. Cette méthode consiste à envoyer une lumière monochromatique sur un échantillon et à analyser la lumière diffusée (**Figure 2.10**) de manière incohérente. Cette lumière diffusée est alors collectée puis analysée par un détecteur. La radiation comporte deux types de signaux. Le premier (très majoritaire), correspond à la diffusion Rayleigh et le second, au phénomène produit par les photons incidents. En effet, les photons peuvent interagir avec la matière, en absorbant ou cédant de l'énergie, produisant ainsi les radiations Stokes ou anti-Stokes.

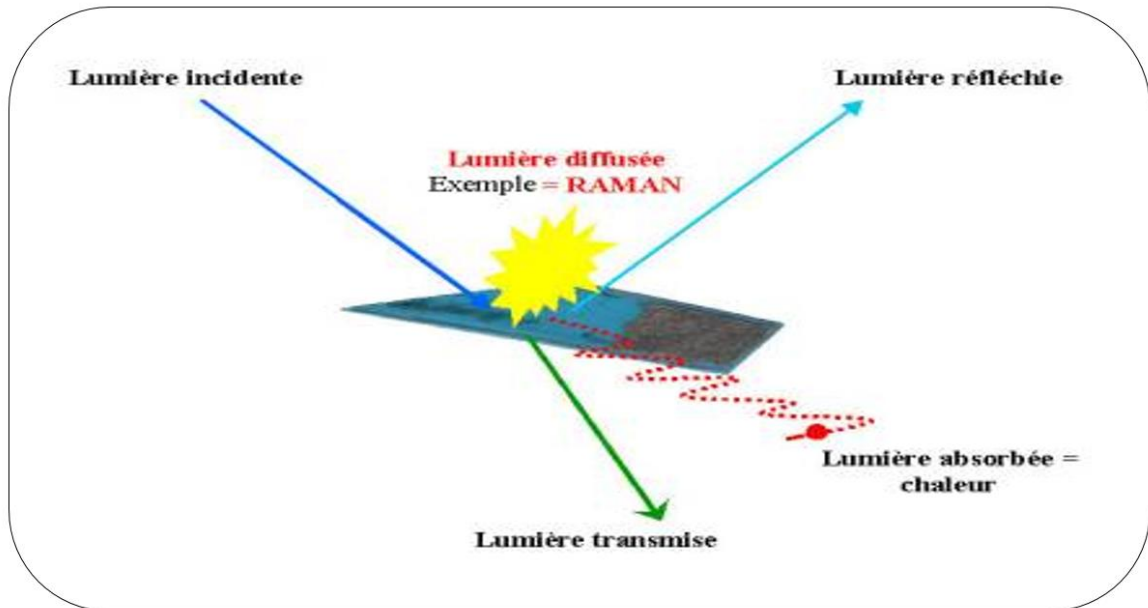


Figure 2.10 : Schéma de fonctionnement d'un spectroscope Raman.

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées à l'aide d'un microscope HORIBA JOBIN YVON Labram HR800UV équipé d'un détecteur CCD. La puissance délivrée par le laser est d'environ 0,04 mW. Le spectromètre est calibré à partir d'un échantillon de silicium, et la résolution spectrale est de 1 cm^{-1} . La surface sondée est d'environ $1 \mu\text{m}^2$.

Au cours de ces travaux, la structure hexagonale du graphite a été étudiée par spectroscopie Raman. L'intérêt est de pouvoir quantifier, grâce aux bandes D et G respectivement centrées à environ 1350 et 1580 cm^{-1} , la quantité de défauts structurels de l'échantillon. En effet, la bande G est caractéristique de la structure graphitique du matériau carboné, tandis que la bande D permet de visualiser les défauts de cette même structure. Grâce à l'équation (20), il est alors possible de déterminer la taille des cristallites graphitiques dans le plan [175].

$$L_a (nm) = 2.4 * 10^{-10} \lambda_{laser}^4 \frac{I_G}{I_D} \quad 2.6$$

Avec :

L_a : taille des domaines graphitiques dans le plan.

λ_{laser} : la longueur d'onde du laser utilisé (514,5 nm).

I_G et I_D : les intensités respectives des bandes G et D.

2.6.10 Propriétés d'adsorption d'un polluant organique

Les expériences de cinétique d'adsorption ont été réalisées en batch et dans des flacons en verre de 250 ml, et à l'aide d'un agitateur de laboratoire (Edmund Bühler GmbH) à 250 trs/min, et à une température ($25 \pm 1^\circ \text{C}$). Chaque flacon contient un volume constant de 20 ml qui contenant des solutions de concentrations de 20 mg/L et une dose de matériau (bio-SBA-15) adsorbant équivalente à 0,04 g.

La cinétique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les matériaux élaborés a été suivie à l'aide du spectrophotomètre UV-VIS (spectrophotomètre UV 1800 Shimadzu) avec une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 639 \text{ nm}$. Les différentes propriétés et la structure du bleu de méthylène sont présentées dans le **tableau 4**. Plusieurs paramètres tels que l'effet du dosage du matériau adsorbant, la concentration initiale du colorant de MB, et le pH ont été étudiés. Les quantités d'élimination et d'adsorption du MB ont été calculées à l'aide des équations suivantes, respectivement :

$$\eta \% = \left[\frac{(C_0 - C)}{C_0} \right] * 100 \quad 2.7$$

$$q_e = \left[\frac{(C_0 - C_e) * V}{W} \right] \quad 2.8$$

C_0 : la concentration initiale.

C_e : la concentration d'équilibre.

V : le volume de la solution.

W : la masse de l'adsorbant.

q_e : la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre.

η : la quantité de colorant adsorbé.

Les résultats de la cinétique d'adsorption sont souvent analysés en appliquant les trois modèles cinétiques les plus utilisés dans la littérature tel que le modèle du pseudo premier ordre, modèle de la cinétique du pseudo-second ordre et le modèle de diffusion.

Le modèle de diffusion a été aussi utilisé pour décrire le mécanisme d'adsorption de plusieurs systèmes solide-liquide. Ce modèle suppose que le processus de la diffusion est l'étape limitative qui contrôle le taux de transfert d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase solide [200].

2.7 Application électrocatalytique

Dans le but de d'évaluer les performances électrocatalytiques des matériaux vis-à-vis des réactions de dégagement de dioxygène et les réactions de réduction de dioxygène, ils ont été caractérisés par des techniques électrochimiques représentées ci-après.

2.8 Matériel électrochimique

2.8.1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique à trois électrodes ainsi que les électrodes des mesures électrochimiques sont présentées dans la **figure 2.11**, et la **figure 2.12**, respectivement.

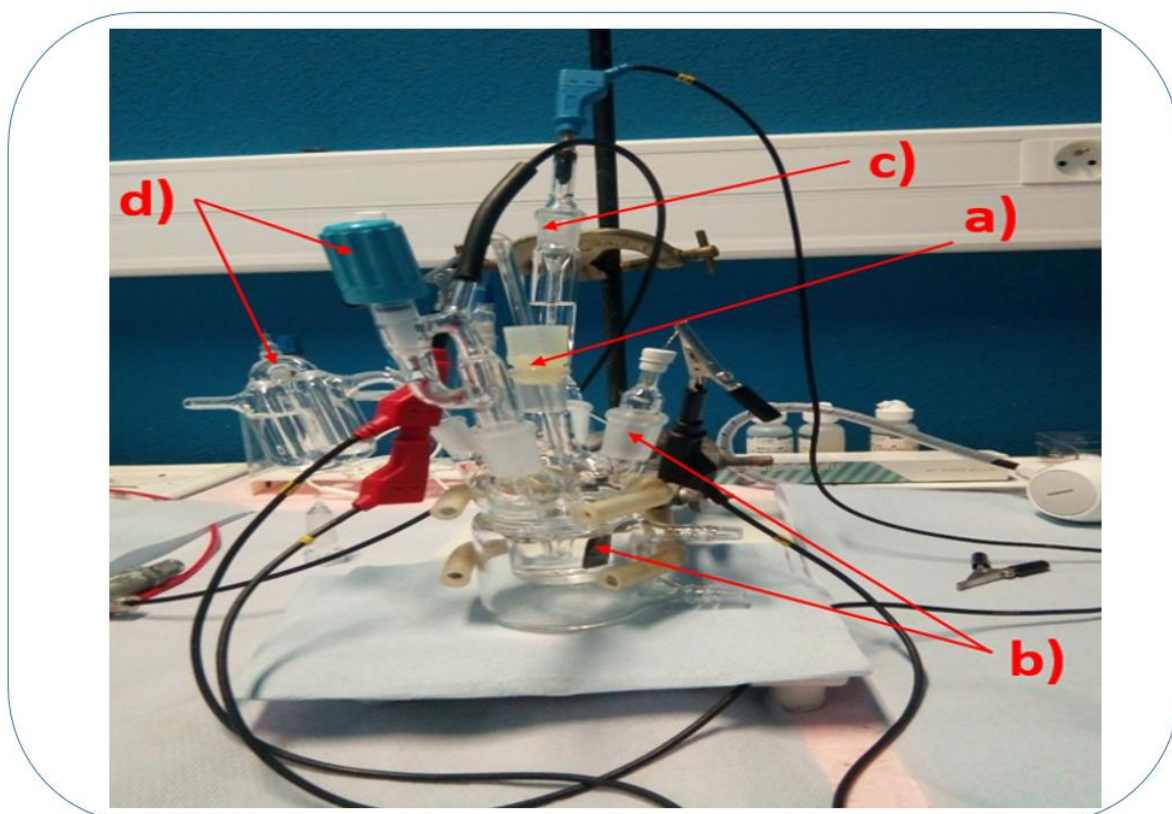


Figure 2.11 : Photographie. Cellule électrochimique a trois électrodes.

Les différents composants de la cellule utilisée sont :

- a) L'électrode de travail (un embout cylindrique de carbone vitreux de 3 mm de diamètre et avec une surface de 0.071 cm^2 sur lequel on fait le dépôt catalytique enrobé du téflon et placé sur une électrode à disque tournant).

- b) La contre électrode (c'est un fil d'or connecté avec une plaque de carbone vitreux avec une surface de 2.25 cm²).
- c) L'électrode de référence (une électrode réversible à hydrogène (ERH) dont le potentiel standard $E^{\circ} \text{Ag} / \text{AgCl}$ est de 0.222 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).
- d) Dégazeur (permet de contrôler l'atmosphère de travail et un bulleur permet la sortie du gaz utilisé pour la confirmation de l'étanchéité de la cellule.



Figure 2.12 : Photographies. A) Électrode tournante, B) Embout en carbone vitreux.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat type (PGSTAT302 Autolab) piloté par le logiciel Nova 3.8. L'ensemble des résultats électrochimiques sont exprimés par rapport à l'électrode de référence réversible à hydrogène ERH.

2.8.2 Nettoyage de la verrerie

Les manipulations d'électrocatalyse exigent une verrerie strictement nettoyée de toute impureté. Pour cela et afin d'éliminer toutes les molécules adsorbées sur les parois de verre, la verrerie a été méticuleusement nettoyée à l'aide d'une solution de permanganate de potassium acidifiée dans laquelle elle y a été plongée pendant 24 h. Ensuite un lavage avec un mélange contenant de l'acide sulfurique, l'eau ultra pure et le peroxyde d'hydrogène a été

effectué pour éliminer l'oxyde de manganèse formé dans l'étape précédente et d'autres impuretés organiques et/ou inorganiques. Et enfin, la verrerie est rincée trois fois avec de l'eau ultra-pure bouillante et froide. Cette dernière étape est réalisée avant chaque manipulation.

2.8.3 Préparation de l'électrode de travail

Un protocole expérimental de mise en forme identique d'électrode de travail, à partir des matériaux synthétisés, a été effectué pour pouvoir obtenir une bonne lecture des résultats électrochimiques.

La préparation de l'électrode de travail est toujours précédée par un nettoyage de l'embout à l'aide d'un polissage en utilisant la poudre d'alumine (0,3 μm) puis un rinçage avec l'acétone et l'eau ultra pure plusieurs fois dans un bain ultrason.

Quant à l'ancre catalytique, 5 mg de catalyseur en poudre a été versé dans un mélange de 60 μL de Nafion® (à 5 % en masse dans une solution alcoolique, Sigma Aldrich), 250 μL d'eau ultra pure, 750 μL d'isopropanol ($\geq 99,8$ %, Sigma -Aldrich). Le mélange obtenu a été dispersé et homogénéisé sous ultrasons pendant 30 min. Ensuite, 3 μL de l'encre préparé, est prélevé puis déposé sur la surface de l'embout en carbone vitreux puis séché sous atmosphère d'azote.

2.9 Mesures électrochimiques

2.9.1 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une technique électrochimique qui consiste à étudier les phénomènes ayant lieu à l'interface comprise entre les matériaux et l'électrolyte sous un champ électrique.

Le principe de la voltamétrie cyclique consiste à appliquer à une électrode de travail à une vitesse constante, une variation linéaire de potentiel $E(t)$ entre deux bornes de potentiel E inférieur (E_{inf}) et E supérieur (E_{sup}) et à enregistrer le courant $I(t)$. Le contrôle est effectué à l'aide d'un potentiostat et la courbe représentant la réponse en courant en fonction du potentiel est appelée voltampérogramme. L'allure dépend toujours de la nature du matériau, de l'électrolyte et des bornes de potentiel. Si le courant enregistré est positif (anodique) donc

on a une réaction d'oxydation et si le courant est négatif (cathodique) donc on a une réaction de réduction.

2.10 Polarisation linéaire

La polarisation linéaire et la voltamétrie cyclique à variation linéaire sont deux techniques ayant le même principe de fonctionnement dans la cellule électrochimique sauf que le potentiel varie d'une borne à l'autre sans faire des répétitions ou de cycles. L'activité electrocatalytique des catalyseurs préparé vis à vis des réactions de dégagement de dioxygène RDO et des réactions de réduction de dioxygène RRO est estimées à l'aide de la polarisation linéaire. Le domaine du potentiel doit être en dehors du domaine de stabilité du matériau ou de l'électrolyte.

2.10.1 Activité catalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement de dioxygène (RDO)

Les courbes de polarisation sont enregistrées dans une gamme de potentiel comprise entre (1,2 et 1,8 V vs. ERH) en milieu saturé en N₂ pour la réaction de d'oxydation du O₂, avec une vitesse de variation du potentiel de 5 mV.S⁻¹ et une vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant de 1600 rpm afin d'éliminer les bulles de dioxygène se formant sur l'électrode au cours des réactions.

2.10.2 Activité catalytique vis-à-vis RRO

Les courbes de polarisation sont enregistrées dans une gamme de potentiel comprise entre (1 et 0,2 V vs. ERH) en milieu saturé en oxygène. Pour l'activité electrocatalytique vis-à-vis les réactions de réduction du dioxygène la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant est successivement fixée à 400, 900, 1600 et 2500 tours/min.

Chapitre III :
Résultats et discussion

3 Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1 Caractérisations de la poudre de silice et des matériaux de silice mésoporeuse

3.1.1 Caractérisations de la poudre de silice

3.1.1.1 Fluorescence des rayons X

Les résultats de fluorescence des rayons X (XRF) du son d'orge avant et après le traitement chimique ont été présentés dans le **tableau 2**. L'attaque chimique du son d'orge a conduit à l'élimination et la réduction des différents éléments initialement présents à savoir le Al_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 .

En contre partie, on assiste l'enrichissement du matériau traité dont le taux passe de 53.51 à 98.43 soit une élévation de 1.84 fois.

Tableau 2 : Compositions chimiques du son d'orge.

Composant (poids)	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
(%) Avant le traitement	0,1678	53,5131	9,2770	5,1170	15,7971	11,3470	0,14480	0,3706	4,2656
(%) Après le traitement	0,4230	98,0613	0,5730	0,0164	0,0754	0,2599	0,0454	0,0025	0,5426

Ce résultat confirme l'efficacité du traitement ainsi que le bon choix de la biomasse comme source de silice.

3.1.1.2 Infrarouge de la transformée de Fourier IRTF

Les spectres infrarouges de la transformée de Fourier (**IRTF**) de la poudre de silice extraite du son d'orge sont illustrés à la **figure 3.1**. Les pics majeurs des groupes de SiO_2 apparaissant à 1123, 788, 476 cm^{-1} sont liés aux vibrations d'extension et de déformation [201]. Tandis que la bande apparaissant à 1645 cm^{-1} , correspond à des groupements Si-OH [202], [203]. Ces données ont confirmé la présence d'une poudre de silice pure, car en effet, il y a absence d'autres pics d'adsorption.

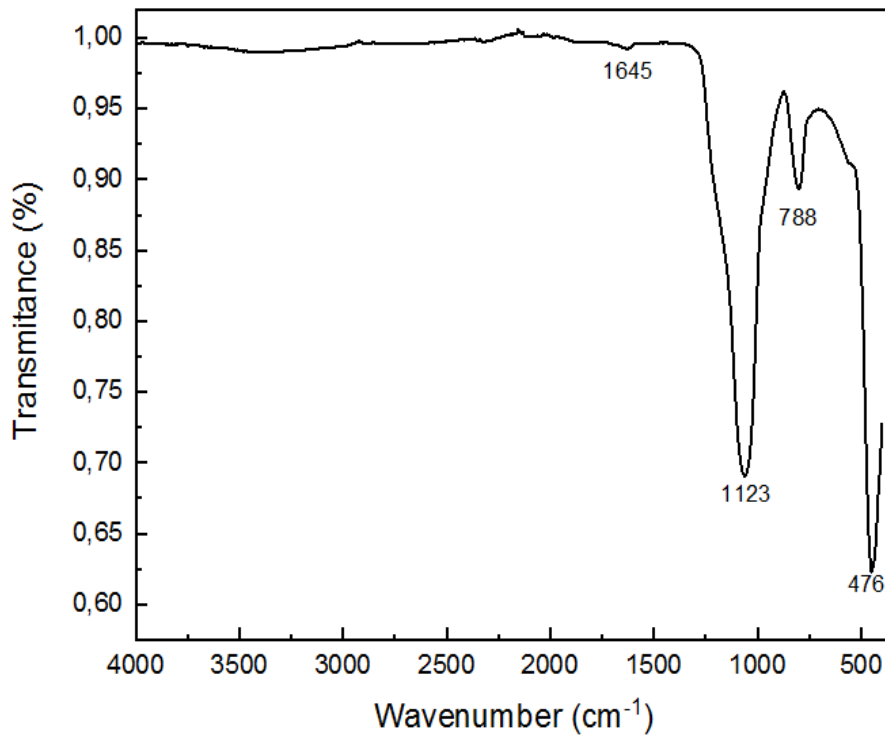


Figure 3.1 : Spectres FT-IR de la poudre de silice extraite.

3.1.1.3 Microscope électronique à balayage MEB

Les images des deux fractions 30 μm et 60 μm de la poudre de silice sont présentés à **la figure 3.2, (a, b)** respectivement. Elles mettent en évidence la morphologie des échantillons, la silice présentée sous forme de particules blanchâtres [22, 23].

La spectroscopie à dispersion d'énergie (**EDS**) associé à l'analyse **MEB** a révélé l'existence de la silice sur la **figure 3.3** à partir de laquelle, les pics intégrés dévoilent des taux élevés en élément Si et O comme le montre le **tableau 3**, cette dernière est une vérification supplémentaire pour une extraction efficace de SiO_2 de source naturelle [201].

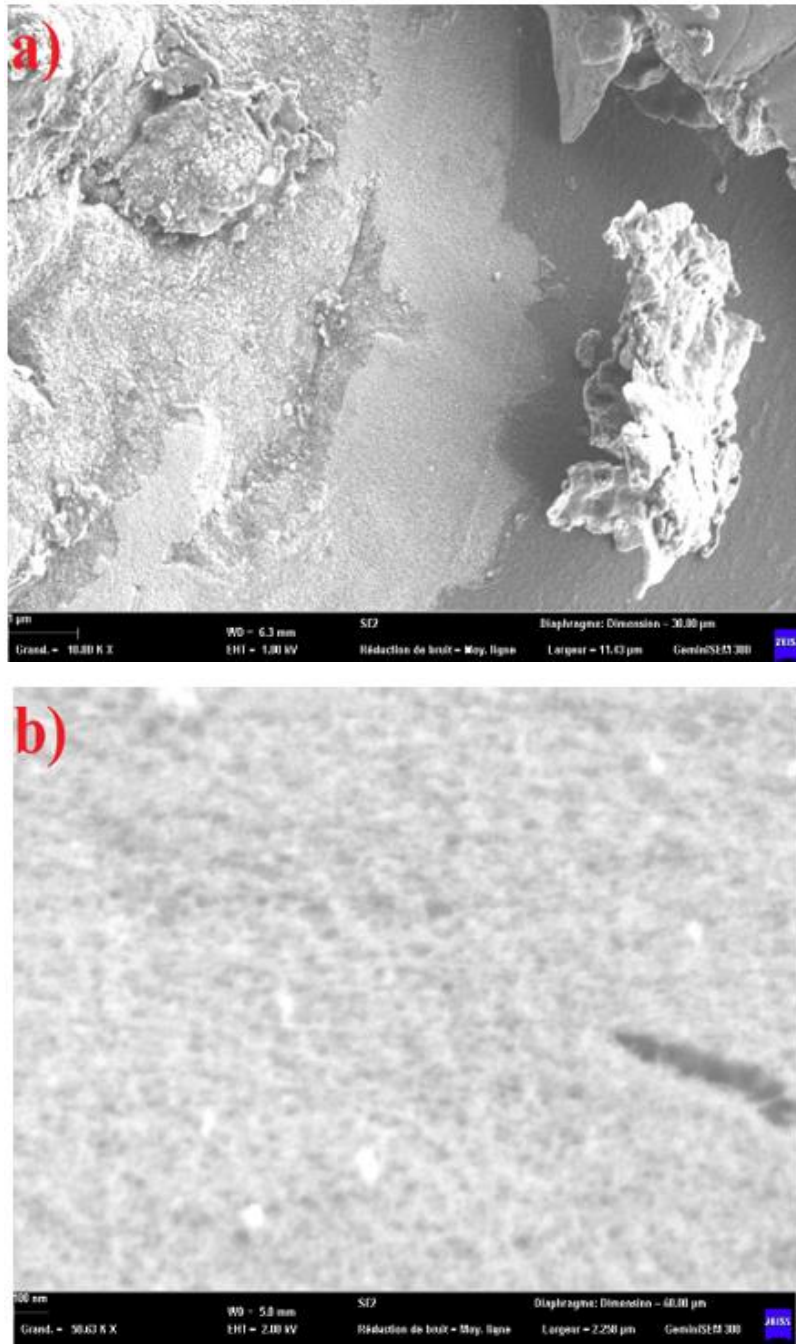


Figure 3.2 : Images MEB de la poudre de silice a) à 30 μm , b) à 60 μm .

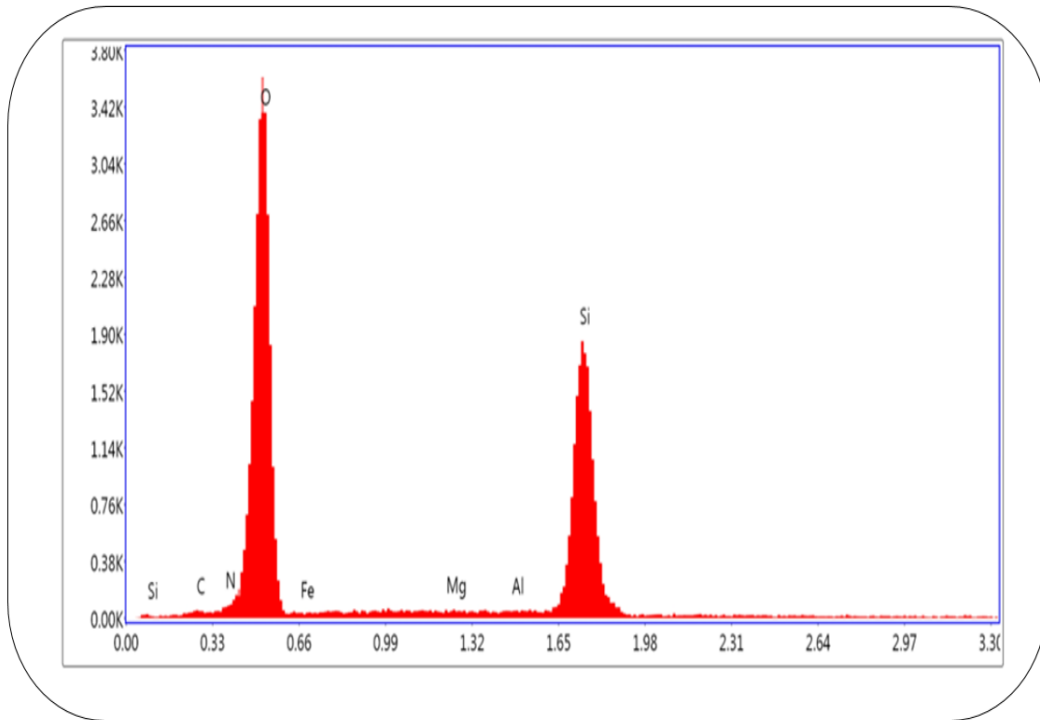


Figure 3.3 : Spectre EDS des éléments Si et O de la poudre de silice après l’attaque chimique.

Tableau 3 : Teneur en différents éléments de la poudre extraite par EDS.

Element	Weight %	Atomic %	Error %
C K	0.02	0.03	99.99
N K	0.93	1.42	22.28
O K	39.24	52.72	6.41
FeL	0.00	0.00	99.99
MgK	0.33	0.29	63.76
AlK	0.65	0.52	27.97
SiK	58.83	45.02	6.35

En effet, cette analyse conforte bien l’efficacité de la méthode d’extraction du SiO₂ à partir du son d’orge conformément de la bibliographie [201].

3.1.2 Caractérisations de la silice mésoporeuse

3.1.2.1 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction illustré dans la **figure 3.4** sont des diffractogrammes obtenus à l'aide d'une technique de diffractions des rayon X à bas angles. L'analyse effectuée sur les matériaux SBA-15 et bio-SBA-15 montre la présence des 3 grands pics caractéristiques de diffraction (100, (110) et (200). Ces résultats confirment que les matériaux présentent une structure hexagonale mésoporeuse de groupe d'espaces P6 mm.

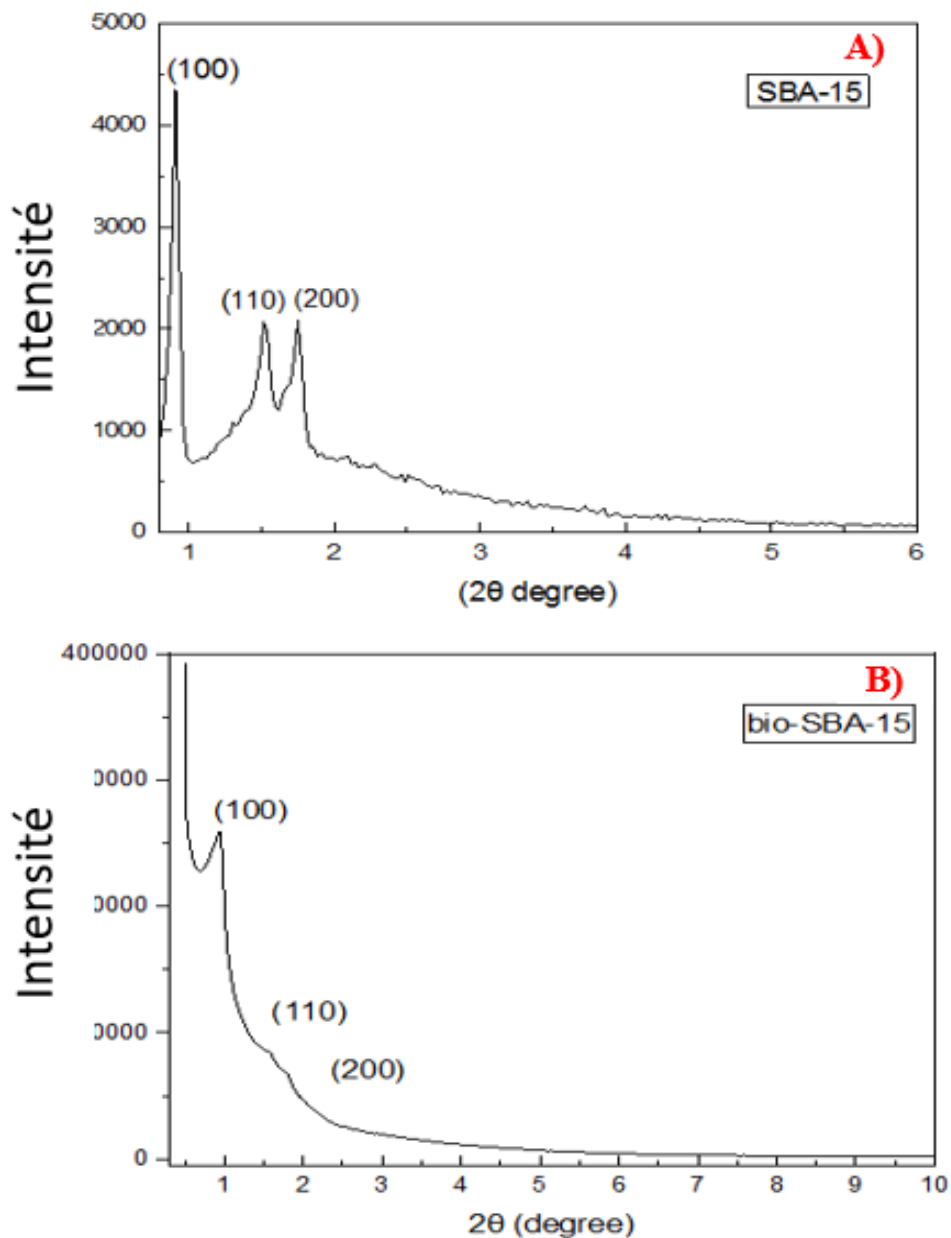


Figure 3.4 : Diffractogrammes des matériaux mésoporeux A) SBA-15 et B) bio-SBA-15.

Ces résultats montrent que la silice mésoporeuse bio-SBA-15 synthétisée à partir du silicate de sodium préparée à partir de la silice naturelle présente des caractéristiques structurales identiques que celle de la SBA-15 obtenue avec une source de silice classique. Bien que moins intenses, les pics (110) et (200) demeurent montrant l'existence de la structure ordonnée de la bio-mésosstructure.

3.1.2.2 Caractérisation par physisorption d'Azote à 77 K

L'isotherme d'adsorption-désorption de N₂ des matériaux mésoporeux synthétisés sont élucidés dans la **figure 3.5**. Les mesures texturales des échantillons sont déduites à partir des isothermes. Ces dernières sont de type IV avec la présence d'une boucles d'hystérésis de type H1 montrant la présence des mésopores uniformes et ouverts.

Les surfaces spécifiques développées sont très intéressantes et ont atteint 635 m²/g et 921 m²/g respectivement pour la bio-SBA-15 et la SBA-15.

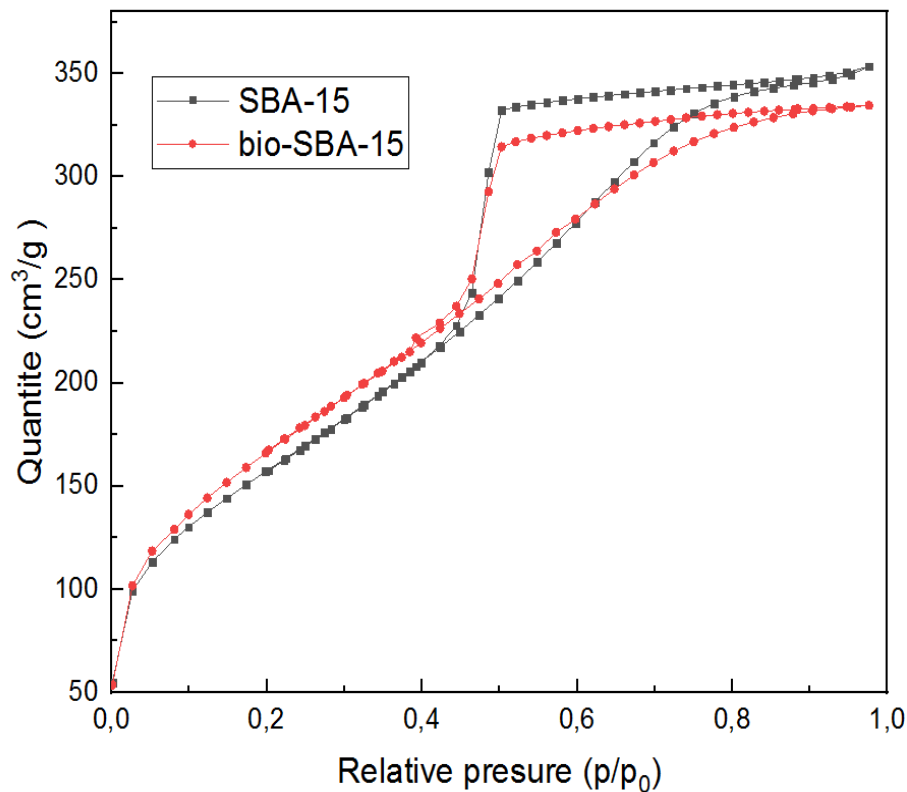


Figure 3.5 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour les matériaux mésoporeux siliciques.

De plus le diamètre des pores calculé par la méthode de BJH est présenté sur la **figure 3.6**, est atteint 0,668 nm pour le bio-SBA15 et 0,894 nm pour la SBA-15, montrant ainsi une structure légèrement plus rétrécie sur la bio-SBA-15.

Ceci suggère que la méthode adoptée à partir d'une source naturelle a permis d'obtenir un matériau intéressant du point de vue textural, se rapprochant des matériaux mésoporeux classiques.

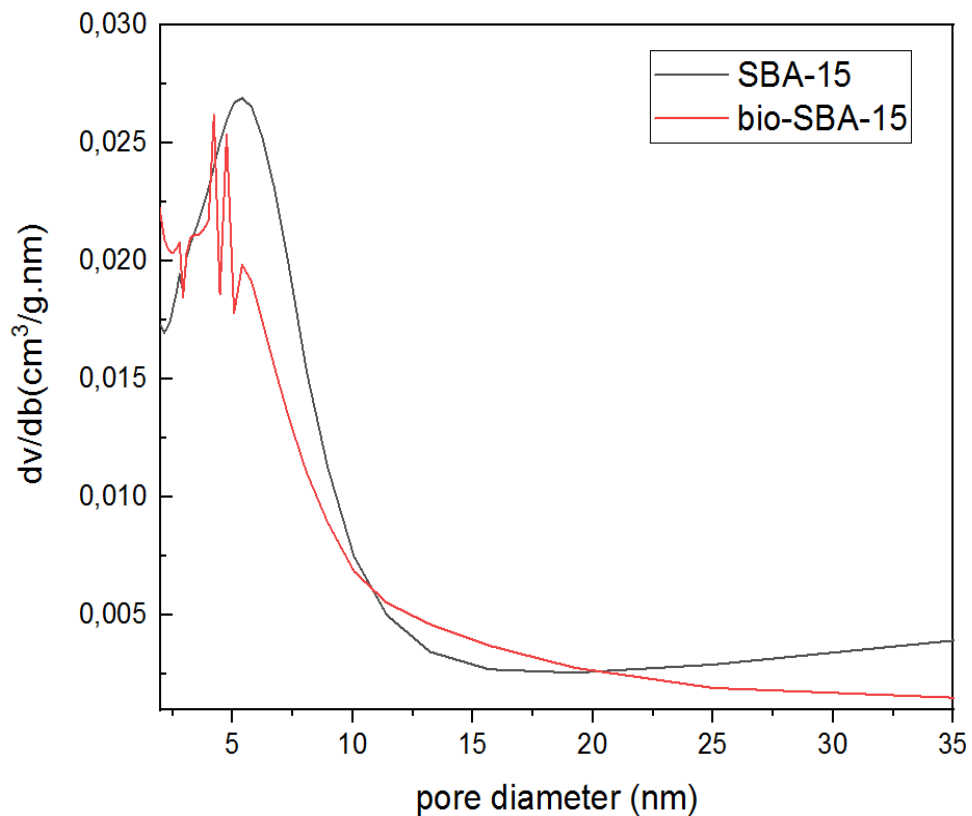


Figure 3.6 : Distribution des tailles des pores des matériaux mésoporeux siliciques.

3.1.2.3 Caractérisation des échantillons par Microscopie Électronique à Transmission (TEM)

La structure mésoporeuse des matériaux est également claire et mise en évidence sur les images TEM, comme le montre la **figure 3.7**. Les clichés des matériaux SBA-15 et bio-SBA-15 montrent la présence des pores ordonnés avec des canaux parallèles structurés

en réseau hexagonal $p6mm$. Ces images sont en accord avec des silices mésoporeuse comme le montrent différents auteurs [206] [207], et le résultat de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX). Tous ces résultats se complètent et confirment la morphologie comparable du matériau silicique bio-SBA-15 avec l'SBA-15 synthétisé avec une source de silice classique.

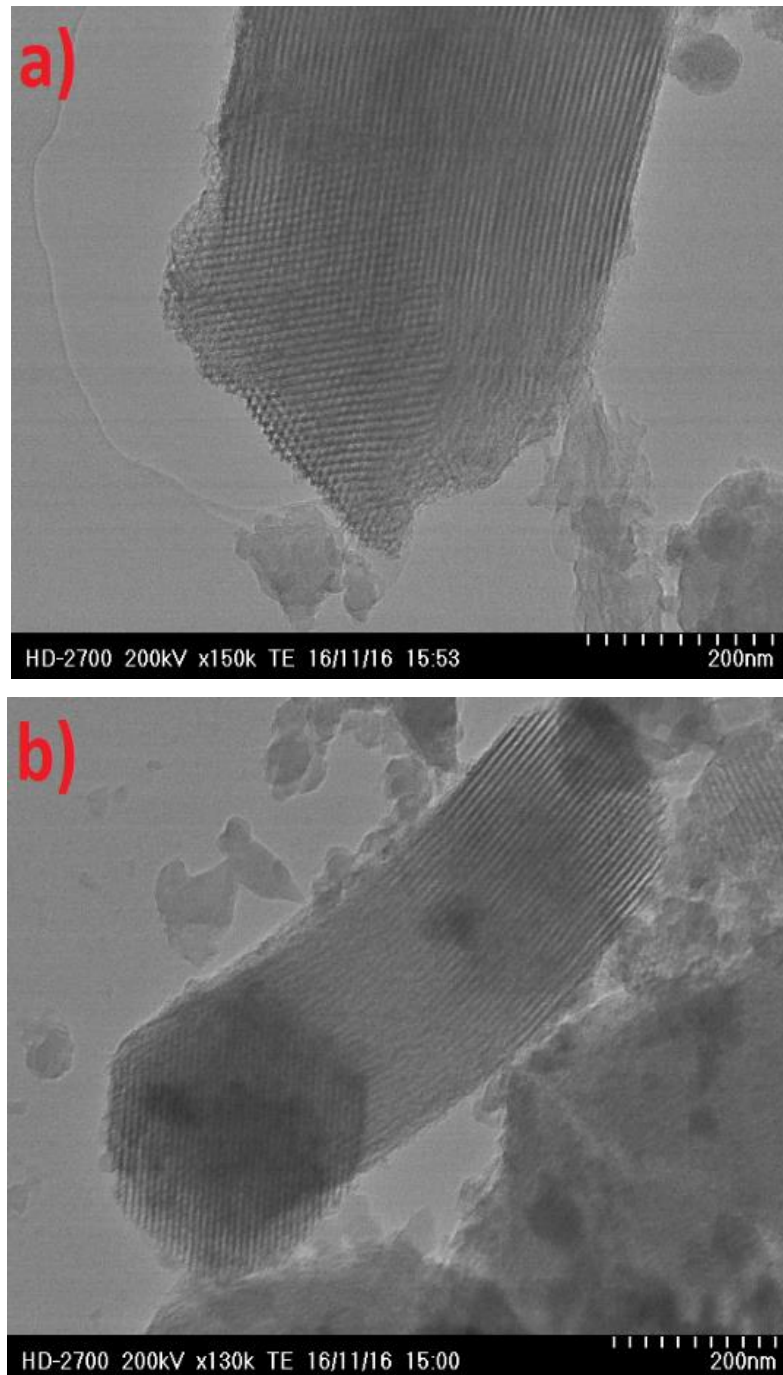
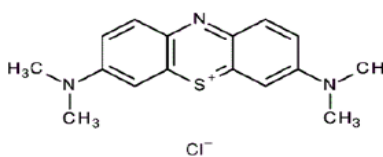


Figure 3.7 : Images TEM de matériaux mésoporeux, a) SBA-15, et b) bio-SBA-15.

3.1.3 Caractérisation par adsorption du matériau bio-SBA-15

Les tests d'adsorption sur le matériau bio-SBA-15 ont été effectués pour confirmer la morphologie poreuse de notre échantillon ainsi que sa capacité d'adsorption dans ces pores. Le phénomène d'adsorption à différents paramètres a été réalisé sur un colorant textile modèle : bleu de méthylène BM.

Tableau 4. Différentes propriétés du bleu de méthylène [208].

Nom	longueur d'onde (nm)	Type	pka	Solubilité dans l'eau	structure molaire
bleu de méthylène (methylthioninium chloride)	664	Colorant cathionique	3.8 5.9	4.36 g/100 ml (25 °C)	

Afin de pouvoir mieux caractériser le matériau élaboré à partir d'une source naturelle de silice, nous sommes proposés de pencher vers l'aspect de surface et sa capacité d'adsorption. À ce titre, différents paramètres ont été étudiés et les résultats présentés comme suit :

3.1.3.1 Effet du temps de contact

Cette étude a été menée pour déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. L'expérience a été établie sur l'échantillon de bio-SBA-15 avec une quantité de 0,04 g du matériau qui a été mise en contact avec la solution de bleu de méthylène de concentration de 20 mg/L. Le temps de réaction est l'un des facteurs les plus importants qui influencent le processus d'adsorption du colorant [208].

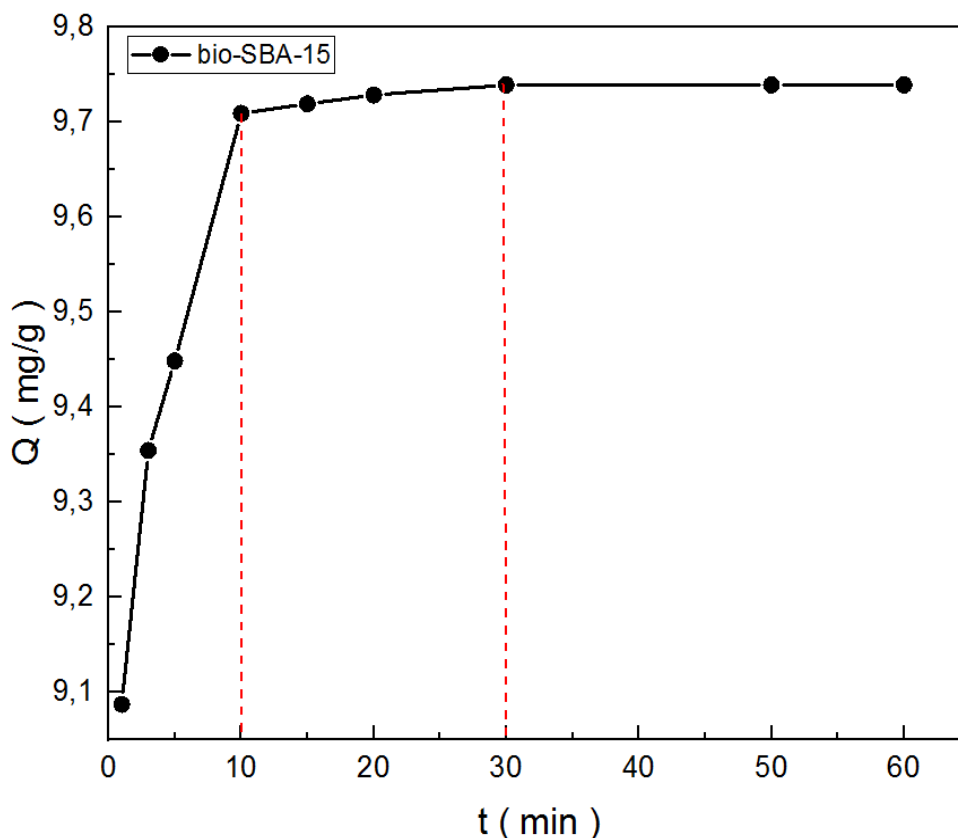


Figure 3.8 : Cinétique d'adsorption sur l'adsorbant bio-SBA-15.

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène est présentée à la **figure 3.8**. Elle met en évidence l'efficacité de rétention sur le bio-sba-15 qui semble adsorber près de 97 % du colorant dès les premières 10 minute.

En effet, dans la première zone de temps compris entre 0 et 10 min, le phénomène de rétention est dextrement rapide. Entre 10 min et 30 min, l'adsorption se déroule d'une manière extrêmement lente pour atteindre 99 % puis se stabiliser quel que soit le temps alloué à l'adsorption :

3.1.3.2 Effet du pH

Dans le processus d'adsorption, l'effet du pH est un paramètre très important et son comportement dépend fortement de la valeur du pH_{PZC} . Le pH a été ajusté par l'ajout des solutions d'HCl ou de NaOH selon la nature acide ou basique du milieu.

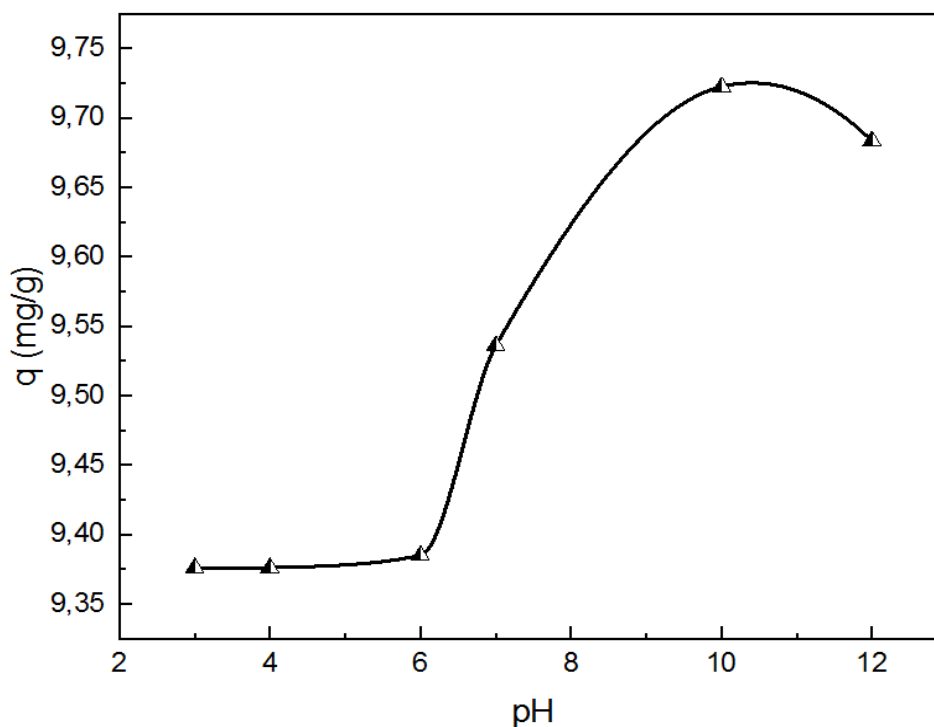


Figure 3.9 : L'effet du pH sur l'adsorption du colorant MB par l'adsorbant bio-SBA-15.

Les résultats ont été illustrés dans la **figure 3.9**. Il a été observé que la quantité de bleu de méthylène adsorbé par le bio-SBA-15 demeurait constante dans la plage de pH de 2 à 6. Pour rappel, le pzc du bio-SBA-15 vaut 6 et dans ce domaine de pH [2,6] inférieur au PZC, la surface du biomatériau est chargée positivement, ce qui entraîne une répulsion entre la surface du matériau et les cations de bleu de méthylène.

Dans la plage de pH de 6 à 10 ($\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{pzc}}$), la charge de surface bascule vers la négative et de ce fait, nous assistons à une interaction entre le biomatériau et le colorant cationique. Cette attraction se traduit par une augmentation de la quantité adsorbée à un pH optimal de 10. La quantité maximum adsorbée atteint près de 9.72 mg/g.

Enfin et dans l'intervalle de pH supérieur à 10, l'efficacité de l'adsorption diminue légèrement.

En effet, à des pH élevés, il semblerait que l'excès des ions OH^- de la base rentraient en compétition avec les sites de surfaces du bio-SBA-15 [209], permettant ainsi leur réactivité avec les cations du colorant.

3.1.3.3 Effet de la quantité d'adsorbant

L'effet de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène a été étudié en faisant varier la dose de matériau mésoporeux bio-SBA-15 dans le domaine de masse variant $5 \cdot 10^{-3}$ à $4 \cdot 10^{-2}$ g. La concentration du colorant de bleu de méthylène a été analysée dans les mêmes conditions que celles de l'étude précédente.

Le résultat est illustré dans la **figure 3.10**, Celle-ci montre une diminution de la quantité de colorant adsorbé avec une augmentation de la dose d'adsorbant. Suggérant ainsi l'efficacité de l'augmentation de la masse du bio adsorbant.

Cette augmentation de la quantité retenue est expliquée par l'accroissement des sites d'adsorption eux même corrèles à la surface spécifiques de l'adsorbant [210], [211].

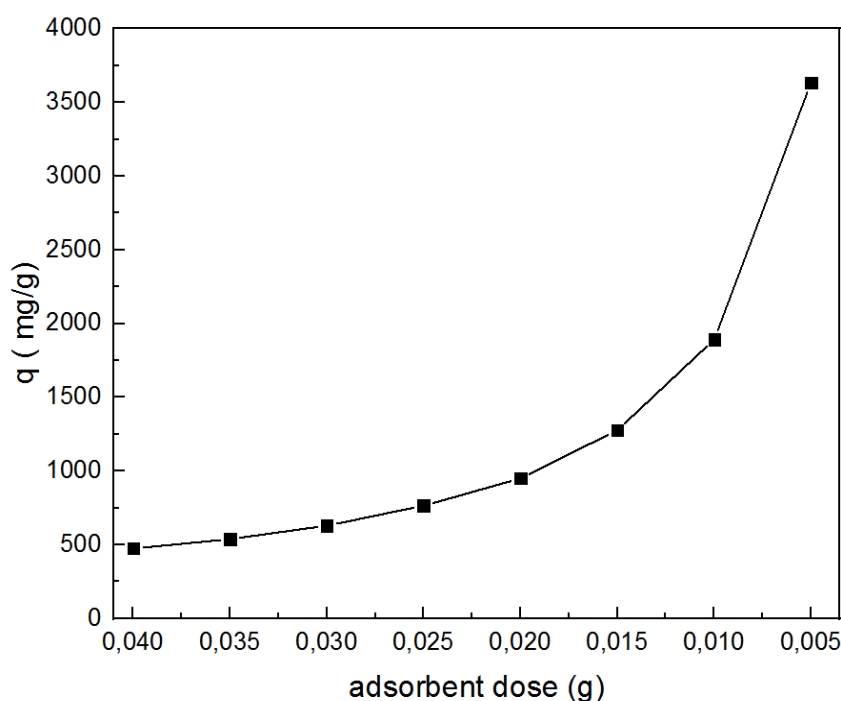


Figure 3.10: Influence de la quantité de bio-SBA-15 sur la quantité de colorant adsorbé.

3.1.3.4 Cinétique d'adsorption

Pour étudier les caractéristiques de cinétiques d'adsorption de matériau silicique, les modèles cinétiques du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre ont été abordés permettant ainsi la modélisation des résultats expérimentaux obtenus.

Les formes linéaires de pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre sont exprimées par les équations (3) et (4) respectivement.

L'équation du pseudo-premier ordre est donnée sous la forme :

$$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad 3.9$$

Tandis que :

q_e : quantité de colorant adsorbé à l'équilibre.

q_t (mg. g⁻¹) : quantité de colorant adsorbée au temps t (min).

K_1 : constante cinétique du pseudo-premier ordre.

L'équation du pseudo-second ordre est donnée comme suit

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad 3.10$$

Où

K_2 : coefficient de taux du pseudo-second ordre (g.mg⁻¹).

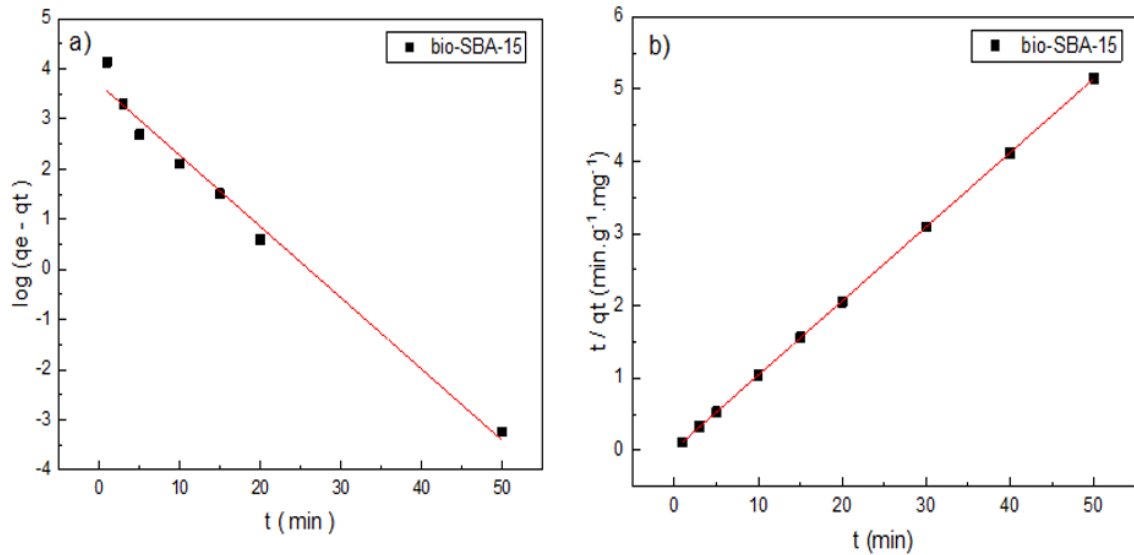


Figure 3.11 : (a) tracé de la cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre, et (b) tracé de la cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre.

La **figure 3.11 (a, b)** montre bien les transformés linéaire des modèles de pseudo premier et deuxième ordre.

L'exploitation des droites a permis de renseigner le **tableau 5**, présentant les constantes et les facteurs de corrélations. Il a été observé une meilleure représentativité du modèle de pseudo deuxième ordre par une droite parfaite $t / q_t = f(t)$ aussi que le facteur de corrélation R^2 atteint les 0.9999.

Tableau 5 ; Paramètres cinétiques pour le colorant bleu de méthylène sur l'adsorbant bio-SBA-15.

pseudo premier ordre			pseudo-second ordre		
q_{cal} (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_{cal} (mg/g)	K_2 (g/mg)	R^2
4897.78	0.327	0.981	9.80	0.645	0.9999

Ce modèle de pseudo deuxième ordre suggère que l'adsorption du bleu de méthylène par le bio-SBA-15 sont de pseudo-second ordre. Ces résultats montrent que les cinétiques de sorption sont adéquatement décrites par l'équation de pseudo-second ordre. Les deux étapes limitantes des cinétiques de sorption sont le transfert à travers le film externe et la diffusion intraparticulaire [212].

3.1.3.5 Modèles d'isotherme d'équilibre d'adsorption

Les modèles d'adsorption utilisés dans cette étude sont le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. Les constantes caractéristiques des équations de Langmuir et de Freundlich peuvent être obtenus à partir de leurs formes linéaires. Les modèles sont couramment décrits par les équations (5) et (6) respectivement :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \left(\frac{1}{c_e} \right) \quad 3.11$$

Où

q_e : représentent la quantité adsorbée (mg. g⁻¹).

C_e : la concentration d'équilibre de la solution de colorant MB (mg. l⁻¹).

K_L : la constante de Langmuir (l.mg⁻¹).

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique qui n'est pas seulement limité par l'adsorption monocouche, celui-ci est exprimée sous la forme :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad 3.12$$

Où

$K_f = 7,25$ (L/mg) représente la constante de Freundlich.

Dans le cas de notre étude n vaut 0.24 suggèrent que l'exposant $1/n$ est plus grand de 1. En conséquence l'adsorption ne se fait pas sur une monocouche localisée.

Le modèle de Freundlich semble mieux décrire la rétention à comparativement de celui de Langmuir comme le montre la **figure 3.12** en raison de la valeur élevée de R^2 . Il est également noté par que l'élimination du BM se produit par un processus de multicouche [213], [214].

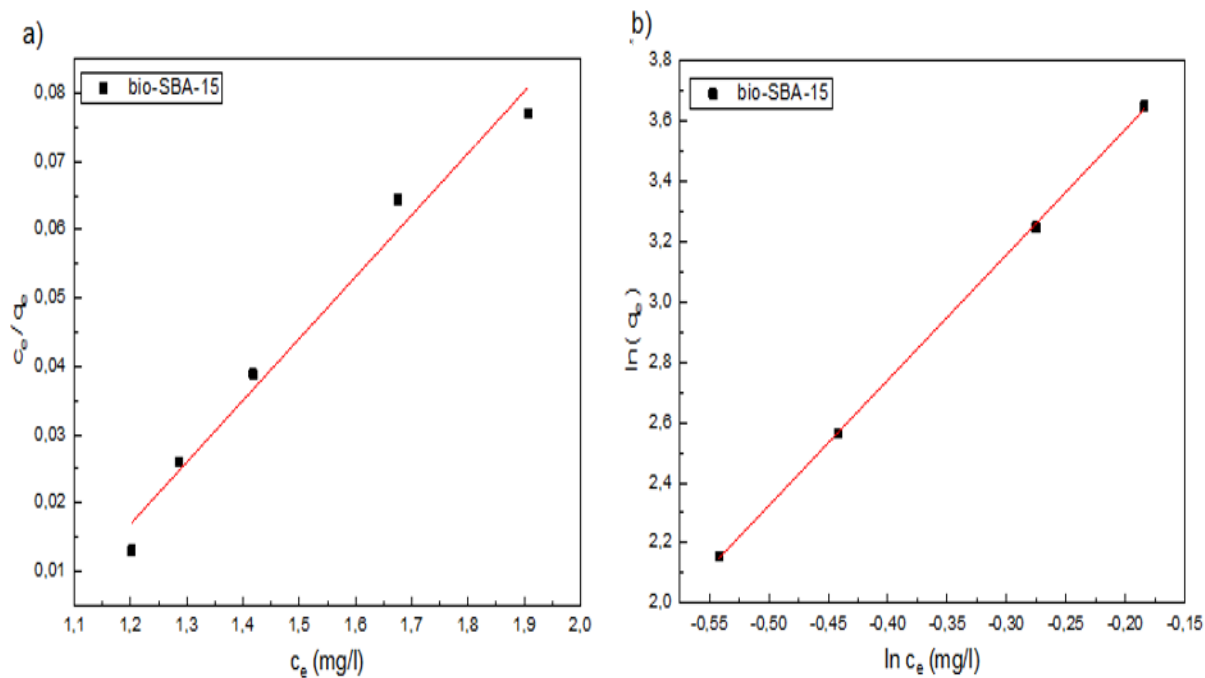


Figure 3.12 : Modèles d'isothermes (a) Langmuir, (b) Freundlich.

Tableau 6 : Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de BM

Langmuir	Q max(mg/g)	9.72
	K_L (mg/l)⁻¹	0.18
	R²	0.979
Freundlich	nf	0.24
	Kf	103.2
	R²	0.999

3.2 Résultats de Caractérisations d'oxyde de graphène

La spectroscopie infrarouge est un outil approprié pour étudier la nature chimique des fonctionnalités greffées sur la surface des différents substrats à base de carbone.

Néanmoins, il faut noter que l'attribution par la seule technique de transmission IRTF n'est pas simple car différentes espèces chimiques peuvent avoir plus d'une contribution dans la même région spectrale.

Les spectres de IRTF mesurée sur le matériau à base de carbone GO est présenté sur **la figure 3.13**. Le spectre de l'échantillon de GO montre de nombreuses bandes dans la région spectrale entre 500-4000 cm^{-1} . Ces bandes d'absorption peuvent être principalement attribuées à la présence d'oxygène contenant des groupes fonctionnels. Cela confirme que le plan basal et les bords de graphite ont été fonctionnalisés avec des groupes chimiques oxygénés [215].

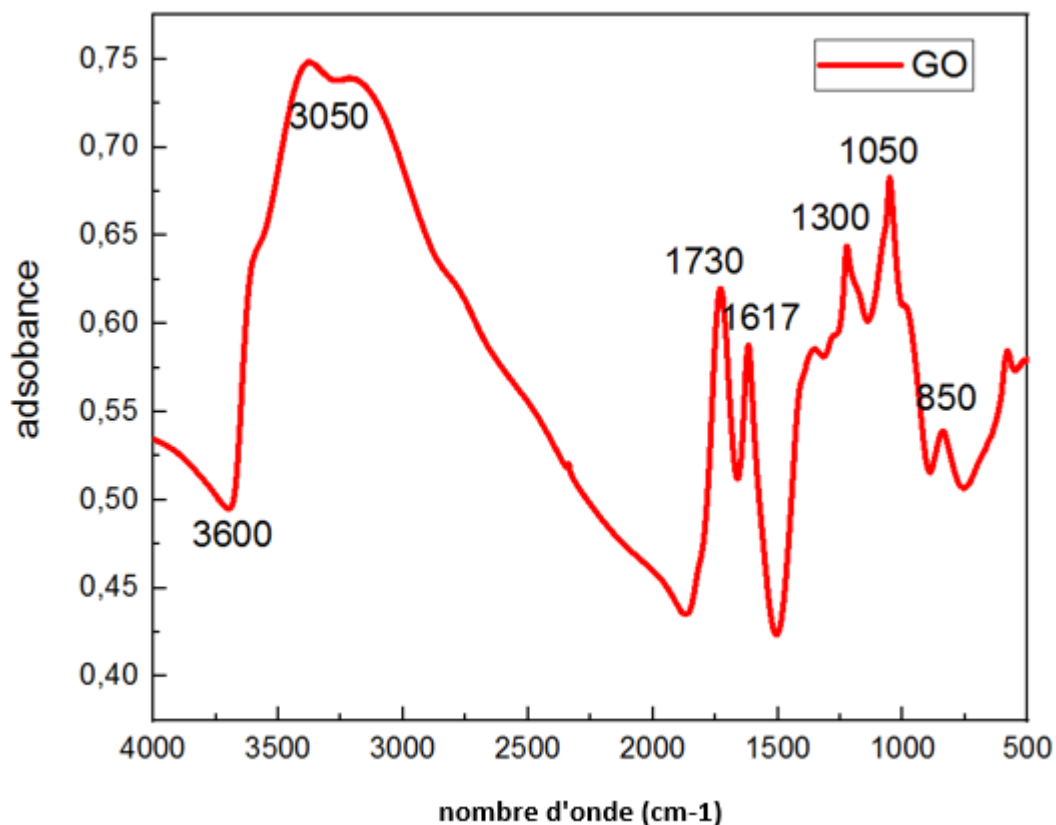


Figure 3.13: Spectres de IRTF obtenus pour le matériau d'oxyde de graphène.

La méthode de réduction proposée ci-dessus est efficace pour éliminer presque tous les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène comme le montre la **figure 3.14**. En effet, dans

le matériau rGO nous avons observés des groupes éther et quinone résiduels. Néanmoins, il faut noter que beaucoup des espèces chimiques mentionnées ont plus d'une contribution dans la même région spectrale [216].

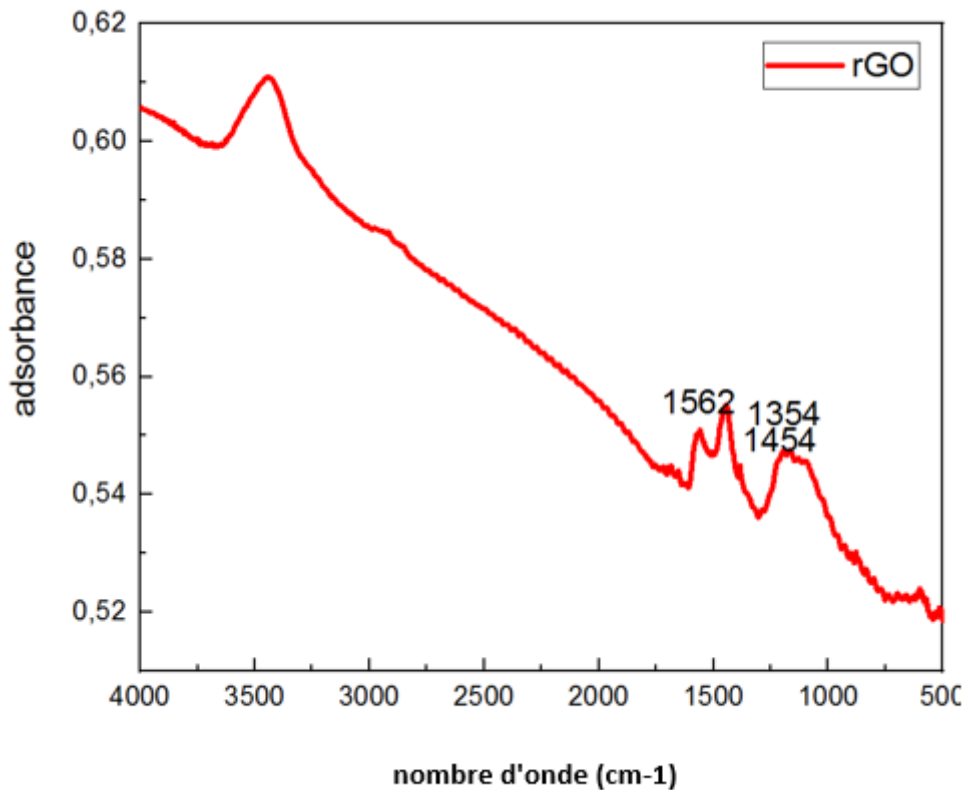


Figure 3.14 : Spectres de IRTF obtenus pour le matériau d'oxyde de graphène réduit.

La perte de masse d'oxyde de graphène GO et d'oxyde de graphène réduit rGO en fonction de la température sous atmosphère inerte contrôlée a été évaluée par l'analyse thermogravimétrie ATG et les thermogrammes sont présentés dans la **figure 3.15**. Trois différentes étapes de pertes de masse ont été observées.

La première étape de perte de masse a été observée de 30 à 100 ° C, peut être attribuée à la désorption des molécules d'eau physiquement adsorbées.

La deuxième perte de masse est de 100 à 250 ° C est liée à la perte de groupes fonctionnels contenant des atomes d'oxygène comme CO₂, CO et H₂O [217] [218].

La dernière perte en masse peut être associée à la combustion du carbone et a une température de décomposition de 600 ° C pour l'échantillon GO, ce qui est inférieur à celui du rGO. Cela suggère que la stabilité thermique de l'oxyde de graphène réduit rGO est plus élevée que l'oxyde graphène GO [219].

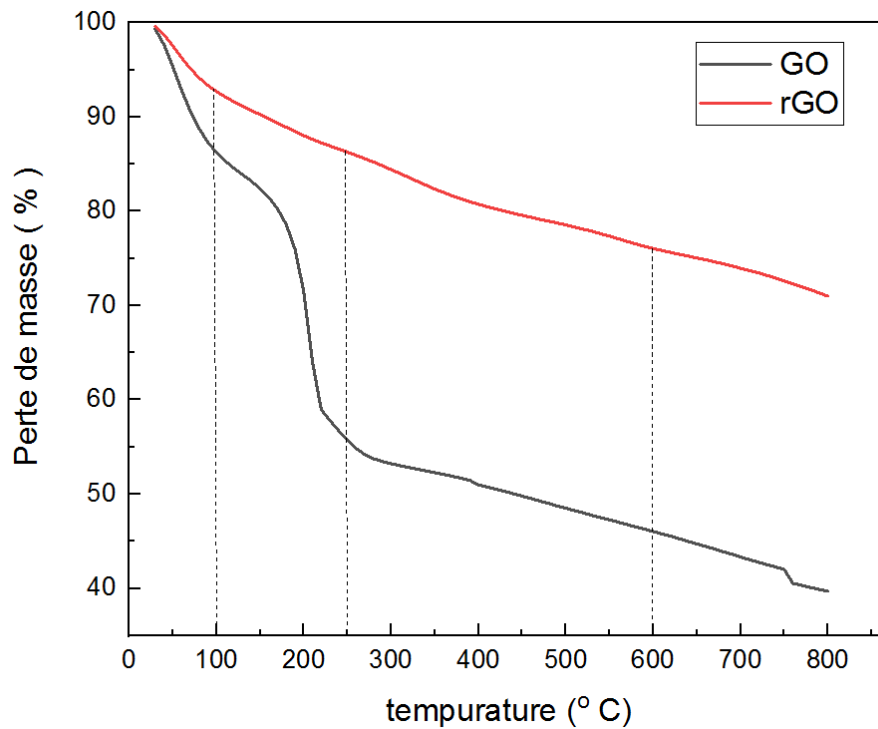


Figure 3.15 : analyse thermique d ATG du GO et rGO.

Pour tous les échantillons, les propriétés structurales du squelette de carbone et de la phase d'oxyde ont été étudiées par spectroscopie Raman. Les spectres enregistrés sont présentés dans les **figures 3.16**.

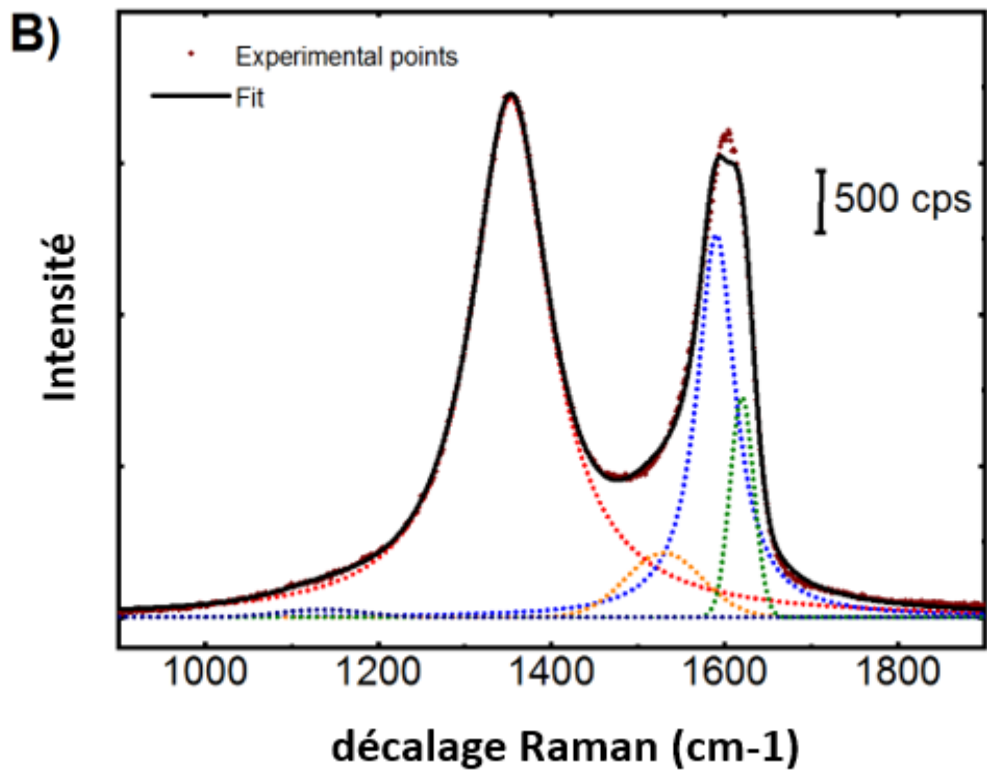
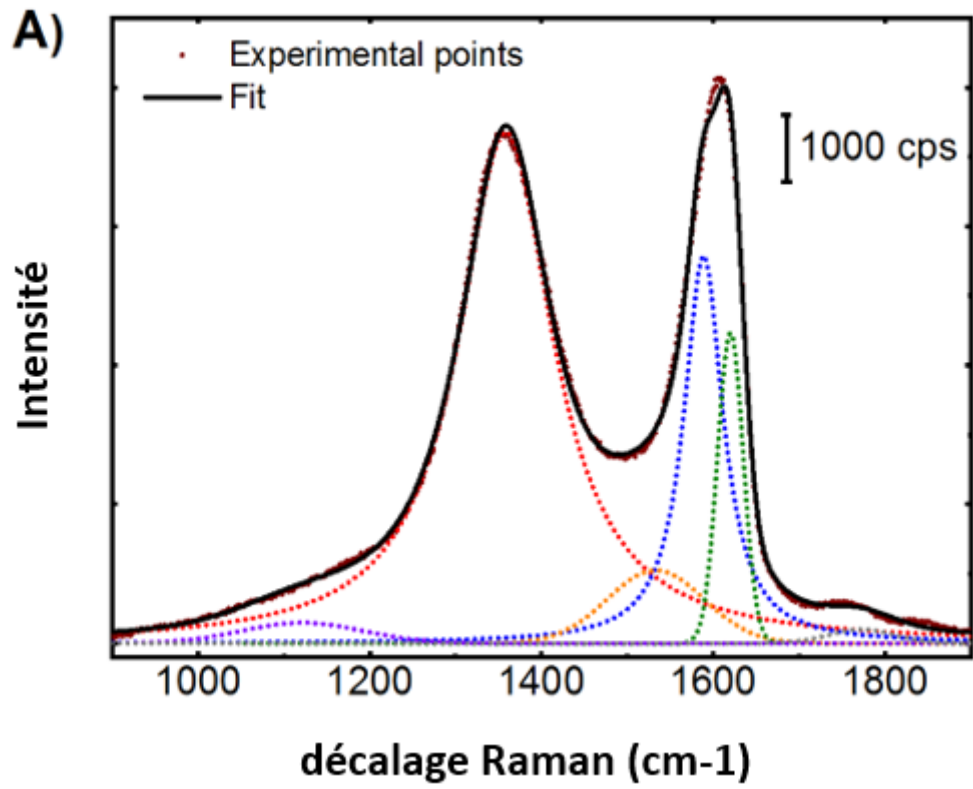


Figure 3.16 : Spectres Raman. A) oxyde de graphène GO. B) oxyde de graphène réduit rGO.

Les spectres Raman enregistrés sur les supports carbonés d'oxyde de graphène dans la région spectrale entre 1100 et 1700 cm^{-1} ont été décomposés en plusieurs bandes correspondant à différents modes de vibrations de phonons à l'aide du logiciel libre Fityk®.

Ces vibrations de phonons donnent lieu à plusieurs bandes :

- La bande D* ($\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$) pouvant être associée à la présence de phases riches en polyènes [220].
- La bande D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) associée à un processus du second ordre mettant en jeu un phonon et un défaut (rebords et les défauts dans la structure) [221]. Ce phénomène implique une brisure de symétrie autour du point K de la première zone de Brillouin.
- La bande G ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$), ce mode est issu des déplacements dans le plan des carbones hybridés sp^2 [222].
- La bande D' ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$), ce mode est attribué aux défauts interstitiels associé à la présence de carbone sp^2 amorphes [223].
- La bande D'' ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$), peut être associé à l'intercalation d'entités entre les plans graphitiques de la structure [221].

3.3 Résultats de Caractérisations des sulfures de métaux de transition

3.3.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Différents protocoles de synthèses ont été utilisés pour la synthèse de TMS-rGO. La **figure 3.17** montre les images de microscopie électronique à balayage MEB des TMS@rGO synthétisés sous différentes conditions expérimentales.

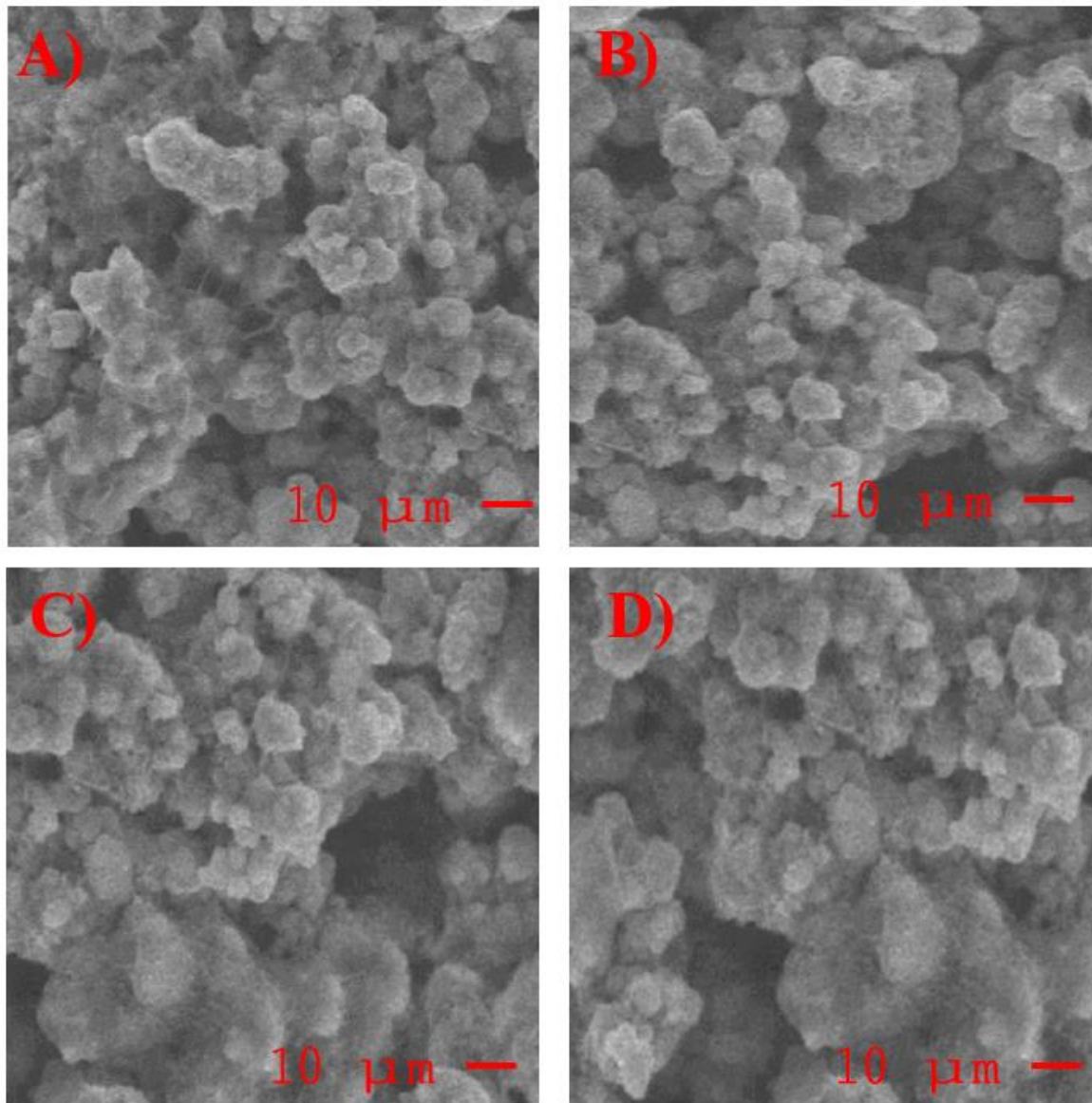


Figure 3.17 : Images de microscope électronique à balayage MEB des matériaux. A) NiCoS-rGO II (Co/Ni :2/1). B) NiCoS-rGO I (Ni/Co:2/1).C) NiCoS-rGO II (Co/Ni :1/2). D) NiCoS-rGO I (Co/Ni :1/2).

Les images de microscopie électronique à balayage MEB à petite grossissement présentées sur la **Figure 3.17** montrent que les catalyseurs de TMS@rGO obtenus ont une morphologie sphérique bien répartie avec une taille relativement uniforme. Cette morphologie fournit des sites actifs plus efficaces et assure une bonne accessibilité à l'électrolyte au cours des réactions catalytiques.

Certainement, les nanoparticules des métaux de transition de type NiCoS sont bien fixées sur les feuilles du support carboné d'oxyde de graphène réduit rGO formant un réseau poreux interconnecté, ce qui pourrait effectivement améliorer la stabilité des catalyseurs et augmenter la conductivité électronique pendant la réaction de dégagement et de réduction de dioxygène [224].

3.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Les structures des matériaux de sulfure de métaux de transition TMS@rGO ont été mises en évidence par la diffraction des rayons X.

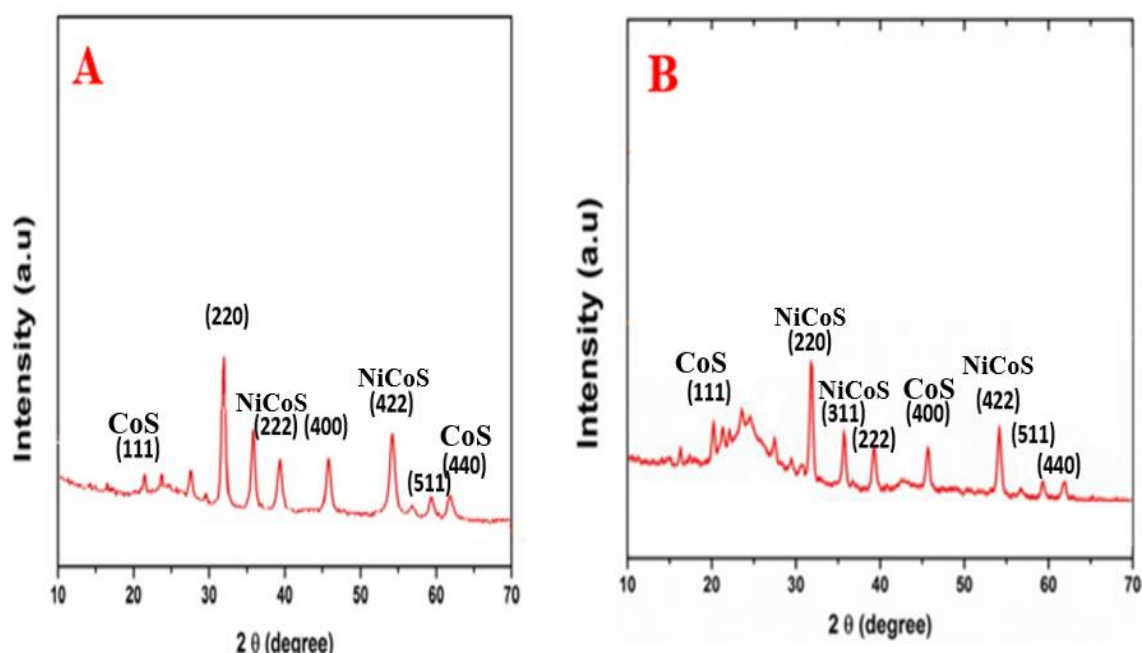


Figure 3.18 : Résultats de DRX des matériaux. A) NiCoS@rGO II (Co/Ni :2/1). B) NiCoS@rGO II (Co/Ni:1/2).

Les structures des échantillons préparés en deux étapes de NiCoS@rGO II (Co/Ni :2/1) et de NiCoS@rGO II (Co/Ni :1/2) ont été déterminées par la diffraction des rayons X (DRX)

comme le montre la **figure 3.18.A.B.** Tous les pics de diffraction à 19,3 °, 26,8 °, 31,5 °, 38,1 °, 47,5 °, 55,2 °, 65,1 °, 69,3 °, correspondent aux plans (111), (220), (311), (400), (422), (440), (511), (440), du type cubique nanostructuré confirment la présence des phases de NiCoS, à l'exception des petits pics à 29,8 ° et 52,2 ° attribués au CoS [225] [226]. De plus, les diagrammes des deux échantillons sont similaires et la présence des pics de diffraction bien définis indique que les nanoparticules de TMS@rGO II ont une excellente cristallinité.

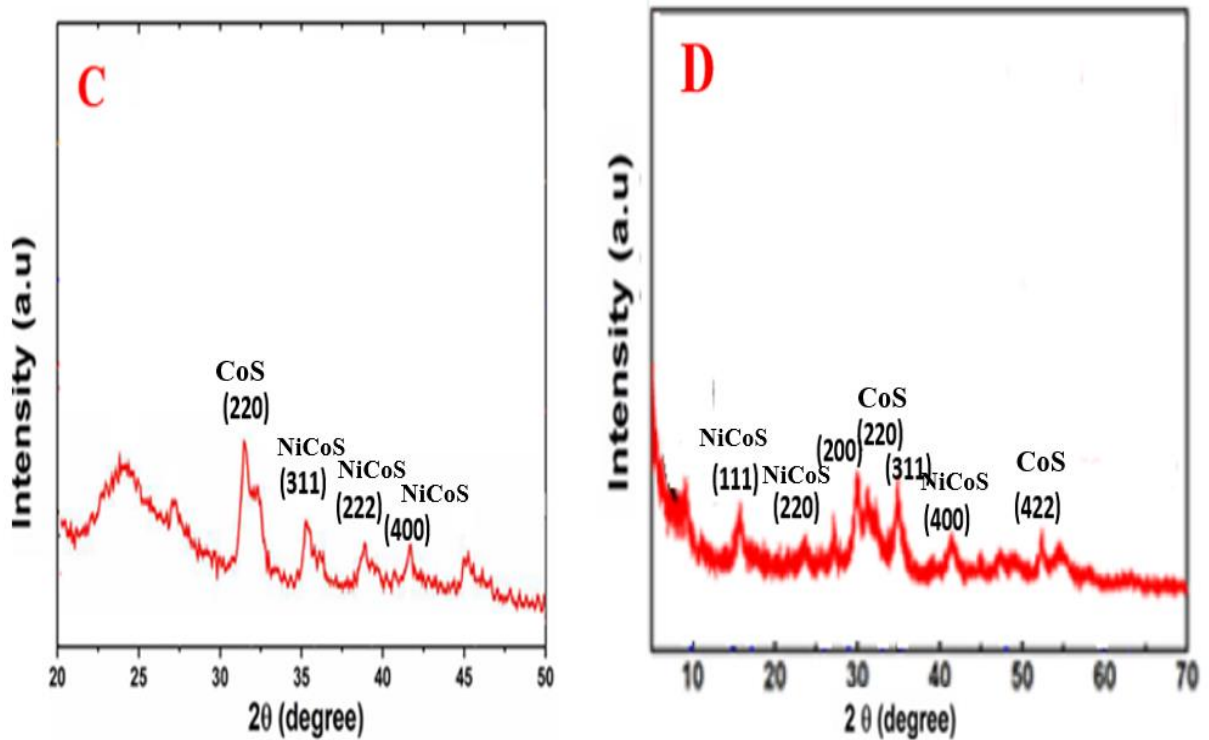


Figure 3.18 : Résultats de DRX des matériaux. C) NiCoS@rGO I (Co/Ni :2/1). D) NiCoS@rGO I (Co/Ni :1/2).

Les matériaux composites TMS@rGO I tel que NiCoS@rGO I (Co/Ni :2/1) et NiCoS@rGO I (Co/Ni :1/2) ont été préparés par une approche hydrothermale en utilisant des suspensions de Co, Ni, thio-urée comme des précurseurs et d'rGO, mélangés dans le même réacteur (une seule étapes). Les phases des catalyseurs TMS@rGO I sont illustrées par les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) sur la **figure 3.18. (C.D)**. Les pics de diffraction caractéristiques sont apparus à 26,8 °, 31,6 °, 38,3 °, et 47,5 ° correspondant aux ((220), (311), (222), et (400), respectivement. Ceci est cohérent a des phases cubiques de TMS@rGO I [227]. Il est clair que les pics de diffraction de NiCoS@rGO I (Co/Ni :1/2) **figure**

3.18, D sont plus nets que ceux de NiCoS@GO I (Co/Ni :2/1) **figure 3.18, C** indiquant une cristallinité plus élevée de NiCoS@rGO I (Co/Ni :2/1) avec l'existence de graphène nano feuillés. Et ce résultat confirme que l'introduction du rGO ne change pas la structure cristalline du matériaux [228].

3.4 Mesures électrochimiques

3.4.1 Tests de voltamétrie cyclique VC des matériaux synthétisés (bi-SBA-15, rGO, et NiCoS)

Les tests de voltamétrie cyclique à polarisation linéaire ont été effectués pour tous les matériaux synthétisés. Les voltamogrammes sont enregistrés dans un électrolyte saturé en di-azote à une gamme de potentiel variant de 0,1 à 1,55 V par rapport au électrode réversible à hydrogène (ERH). La vitesse de balayage est fixée 50 mV s⁻¹.

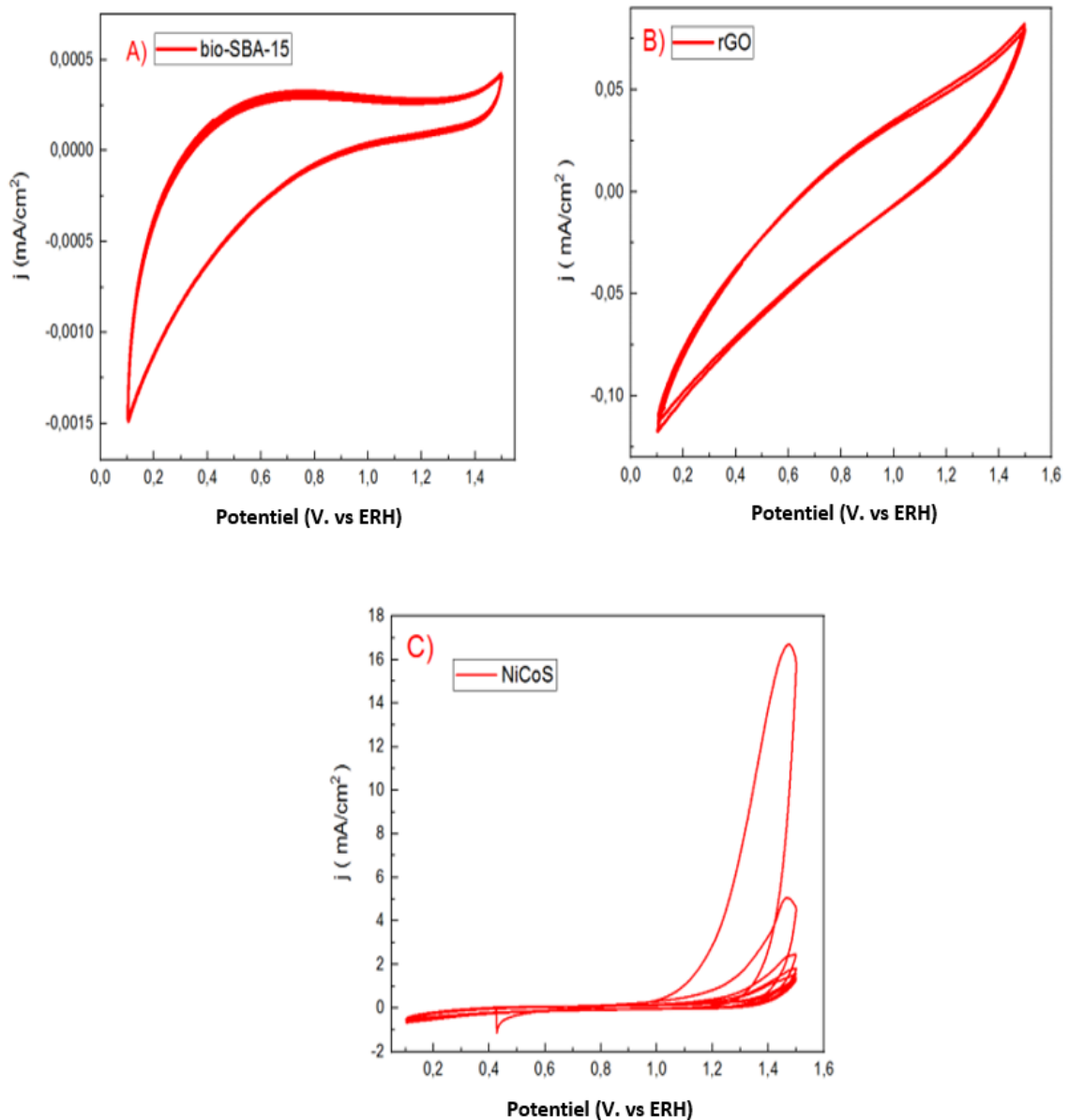


Figure 3.19 : Test de voltamétrie cyclique VC des différents matériaux. A) bio-SBA-15. B) rGO. C) NiCoS.

D'après les mesures de voltamétrie cyclique présentées à la **figure 3.19** il est montré que le bio-SBA-15 et le rGO n'affichent aucun signal électrochimique vis-à-vis les réactions fonctionnant dans des milieux alcalins. Quant au matériau NiCoS, nous remarquons une instabilité au cours de cyclage. Ces résultats nous ont permis de conclure que ces matériaux sont des mauvais candidats pour les réactions de dégagement de dioxygènes RDO et pour les réactions de réduction de dioxygène RRO.

3.4.2 Tests de voltamétrie cyclique pour les matériaux couplés

Il s'agit ici de tester la voltamétrie cyclique des matériaux couplés NiCoS@rGO préparés selon des méthodes différentes

- 1- La première méthode consiste à préparer le matériau NiCoS d'abord, puis à procéder au mélange avec l'oxyde de graphène réduit rGO pour obtenir le catalyseur final appelé NiCoS@rGO II.
- 2- La deuxième méthode consiste à préparer le NiCoS@rGO I en une seule étape de synthèse dans le même réacteur par le mélange du support carboné rGO avec les précurseurs métalliques de nickel, cobalt, et soufre.

3.4.2.1 Test de VC de NiCoS-rGO I (Co/Ni :2/1) et NiCoS-rGO II (Co/Ni :2/1)

Les tests de voltamétrie cycliques pour les matériaux composites ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Les résultats de voltamétrie cyclique VC sont représentés dans la **figure 3.20** suivante.

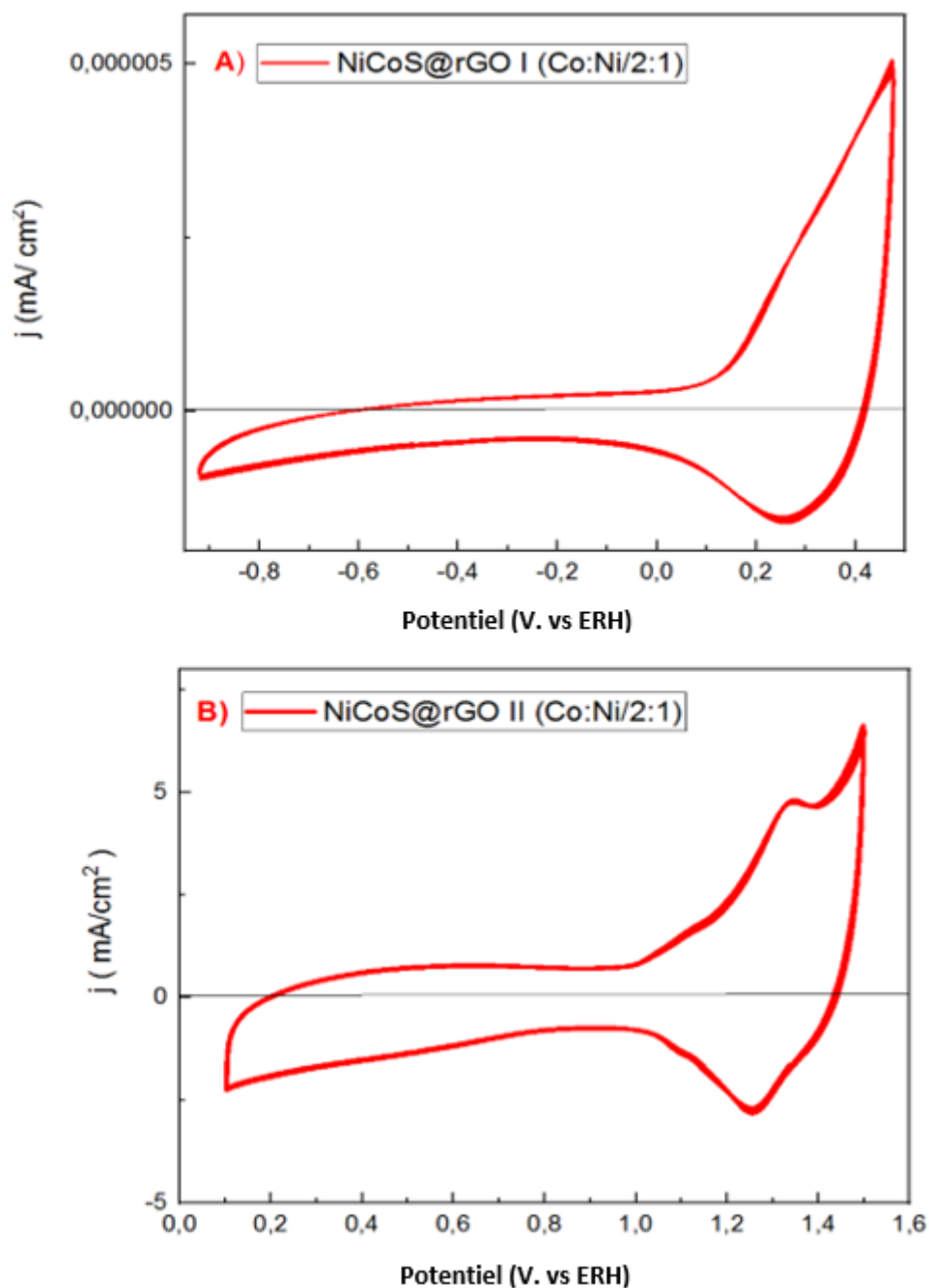


Figure 3.20 : voltamètre cyclique des matériaux dans un milieu KOH 1M à vitesse 50 mV/s et à une atmosphère de N₂

Les résultats présentés sur la **figure 3.20**, nous a permis de conclure que l'apparition des pics d'oxydation ainsi que des pics de réduction indiquent une bonne stabilité des catalyseurs NiCoS@rGO I et NiCoS@rGO II préparés [229]. Ceci confirme que les composites de sulfure de métaux de transition sont devenu très stables après le couplage des supports

carbonés hautement conducteur, et gardent leurs activités catalytiques vis-à-vis des réactions de dégagement et de réduction de dioxygène. On peut conclure que le couplage de NiCoS sur le support à base de graphène par les deux méthodes de synthèse nous a permis d'avoir une bonne stabilité électrocatalytique.

3.4.2.2 Test de VC des matériaux NiCoS-rGO I (Co /Ni :1 /2) et NiCoS-rGO II (Co/Ni :1/2)

Les voltammogrammes montrés dans la **figure 3.21** ci-dessous sont enregistrés dans les mêmes conditions de travail de mesure de voltamétrie cyclique VC des matériaux préparés avec des rapports molaire (Co/Ni :1 :2).

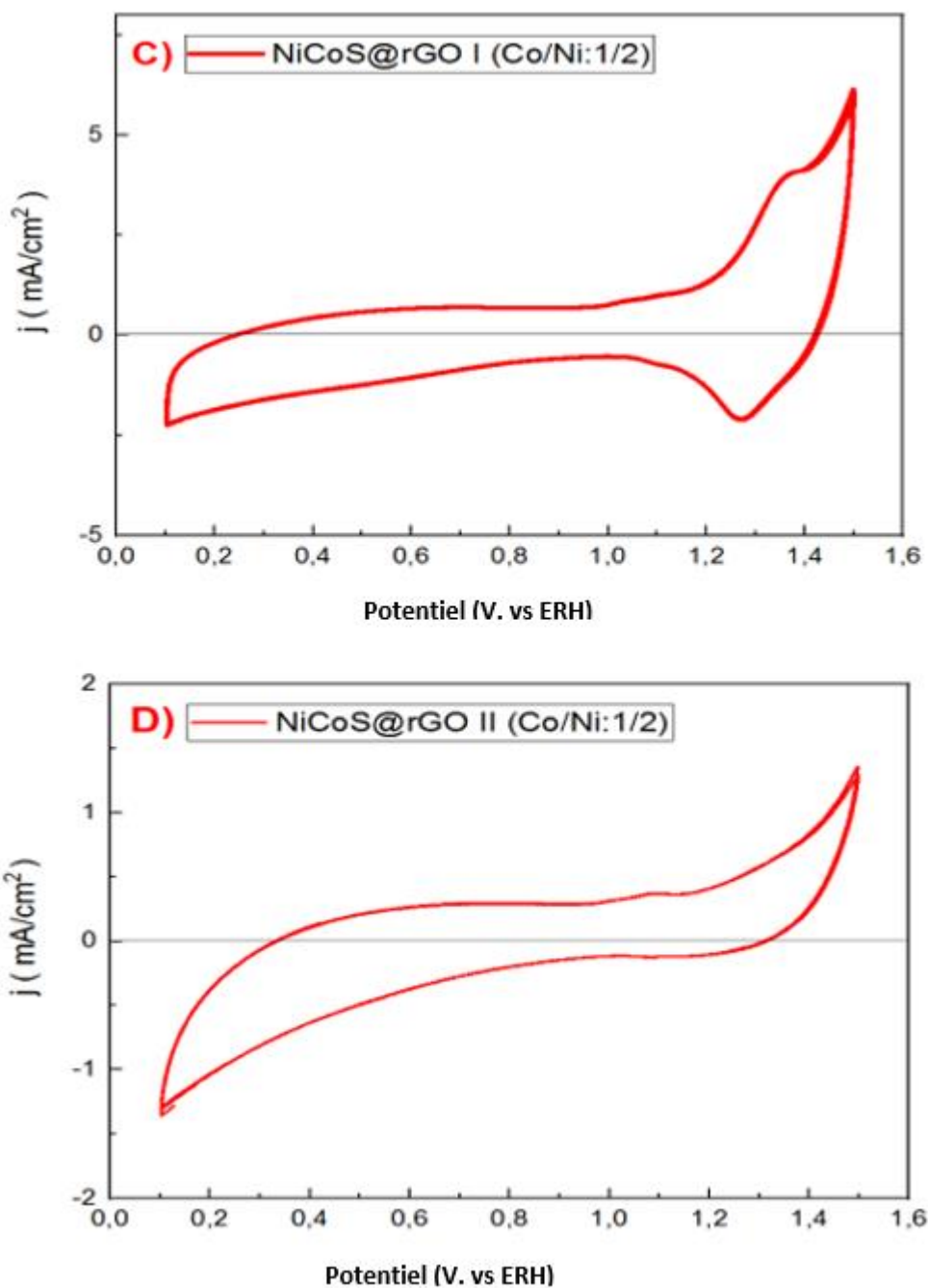


Figure 3.21 : Voltamétrie cyclique des catalyseurs dans un milieu KOH 1M à une vitesse de 50 mV/s et atmosphère de N₂.

Le comportement électrochimique a été étudié par voltamétrie cyclique et les résultats sont illustrés sur la **figure 3.21**. Les deux matériaux NiCoS@rGO I (Co/Ni : 1 /2) et NiCoS@rGO (Co/Ni : 1 /2) II présentent des pics d'oxydation et d'autres de réduction. Donc les composites ont montrés une bonne stabilité, et ces résultats sont les même décrits précédemment [229].

De ce fait les catalyseurs déposés sur la surface des électrodes de travail ont un bon signal et une meilleure activité catalytique vis-à-vis des réactions de dégagement et de réduction de dioxygènes.

3.4.3 Test de polarisation linéaire PL

Toutes les mesures de polarisation linéaire ont été présentées ci-dessous dans les mêmes conditions de travail que précédemment, à savoir, un milieu alcalin 1M de KOH et à une vitesse de 5 mV/s sous atmosphère saturé en oxygène O₂.

3.4.3.1 Test de PL de NiCoS-rGO II (Co/Ni :2/1) et NiCoS-rGO I (Co/Ni :2/1)

Les synthèses des catalyseurs NiCoS@rGO ont certainement révélé l'influence d'électroactivité. Il a été montré clairement que l'ajout des support carboné (d'oxyde de graphène réduit rGO) sur le matériau instable de NiCoS a permis d'améliorer d'une manière importante la stabilité, et donc à augmenter l'activité catalytique vis-à-vis des réactions électrochimiques fonctionnant en milieu alcalin.

L'électro-activité des catalyseurs vis-à-vis de la réaction de dégagement de dioxygènes RDO et de réduction de dioxygène a été mesurée dans les mêmes conditions expérimentales mentionnée précédemment. Les courbes de polarisations linéaires ont permis de déterminer les paramètres cinétiques des réactions (pente de Tafel, densité de courant d'échange) à partir des tracés des droites de Tafel $E = f(\log j)$, Selon l'équation (7) [230].

$$\eta = E - E_{eq} = b \times \log \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad 3.13$$

$\eta = E - E_{eq}$: la surtension.

J_0 : la densité de courant d'échange.

J : la densité de courant effective.

Les **figures 3.22**, et **3.23**, présentent les courbes de polarisation linéaire pour les catalyseurs NiCoS@rGO II (Co/Ni :2/1) et de NiCoS@rGO I (Co/Ni :2/1) respectivement, ainsi que les tracés de la pente de Tafel.

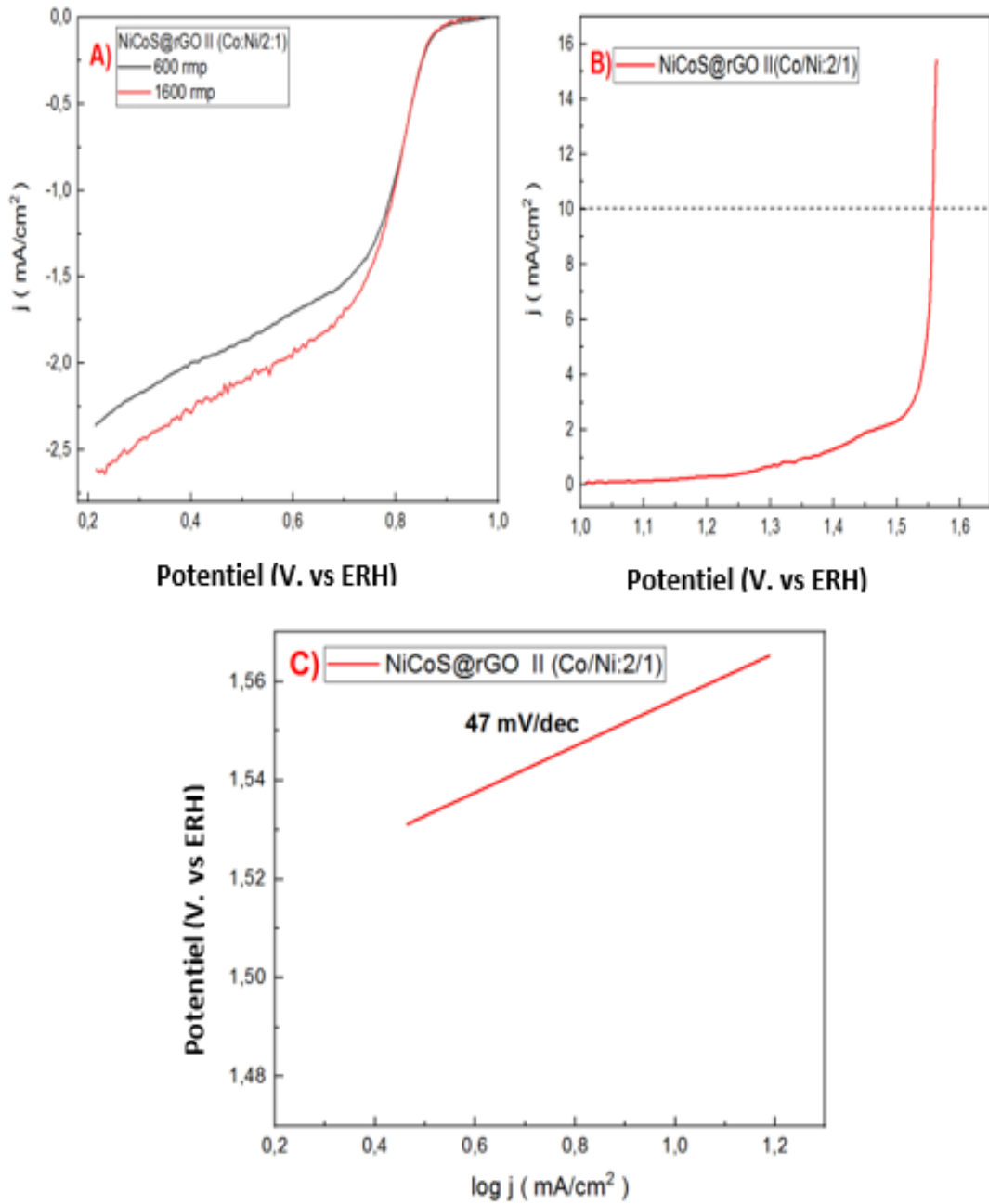


Figure 3.22 : Courbe de polarisation linéaire de catalyseur NiCoS@rGO II (Co/Ni :2/1) dans un milieu KOH 1M à vitesse 5 mV/s et atmosphère O₂. A) RRO. B) RDO à vitesse de 1600 trs/min. C) tracé de la pente de Tafel.

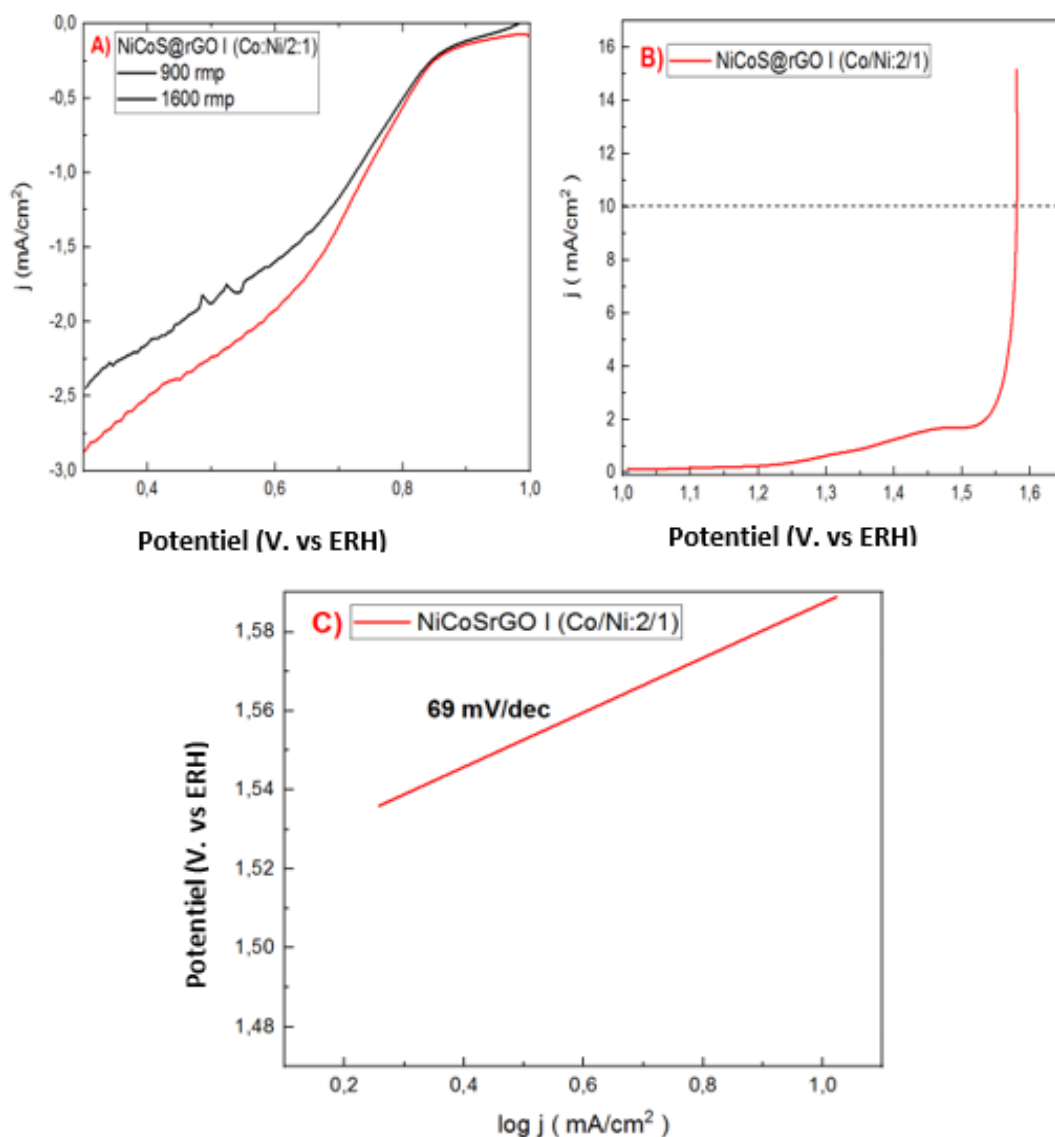


Figure 3.23 : Courbe de polarisation linéaire de catalyseur NiCoS@rGO I (Co/Ni :2/1) dans un milieu KOH 1M à vitesse 5 mV/s et atmosphère O₂ A) RRO, B) RDO à vitesse de 1600 trs/min, C) tracé de la pente de tafel.

Nous avons pu synthétiser des matériaux hybrides bi-fonctionnels actifs dans les réactions RRO et RDO à des faibles surtensions avec des cinétiques de transfert de charges très élevées comme illustrés sur la **figure 3.22** et la **figure 3.23**. Ces catalyseurs possèdent des propriétés électrochimiques performantes et les résultats sont récapitulés sur le **Tableau 7**, pour la réaction de réduction de dioxygène et sur le **tableau 8**, pour la réaction de dégagement de dioxygène.

Une comparaison des deux matériaux synthétisés à différentes méthodes de synthèse a été effectuée et les résultats de mesure de polarisation linéaire sont montrés dans La **figure 3.24** ci-dessous.

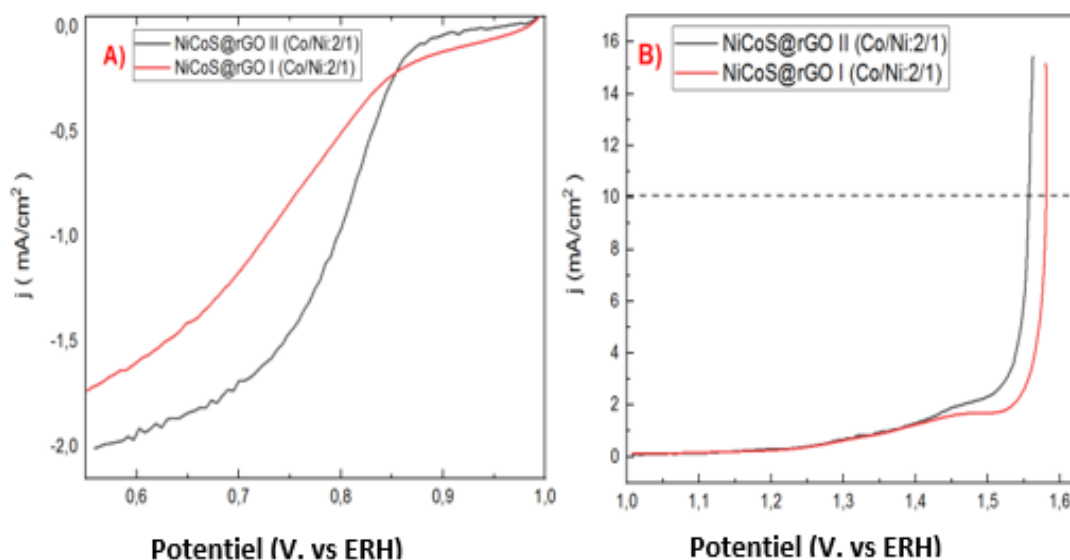


Figure 3.24 : Comparaison des courbes de polarisation linéaire da 1600 trs/min. A) RRO. B) RDO des catalyseurs NiCoS@rGO II (Co/Ni :2 /1) et NiCoS@rGO I (Co/Ni :2 /1).

Les caractérisations électrochimiques par voltamétrie cyclique présentent des résultats performants après le couplage de métaux de transition de nickel, cobalt, et soufre sur le support carboné d'oxyde de graphène réduit rGO, et les courbe de polarisation linéaire PL enregistrées nous a permet de confirmer ces résultats. En outre La surtension η nécessaire pour fournir une densité de courant de 10 mA/cm² (η_{10}) est souvent utilisée comme référence pour évaluer la performance électrocatalytique en termes d'activité pour les réactions de dégagement de dioxygènes [231]. Le matériau de type NiCoS@rGO II (Co/Ni : 2/1) a donné les meilleurs résultats vis-à-vis de la réaction de dégagement de dioxygènes RDO avec une surtension de 320 mV à 10 mA/cm² par rapport au matériau NiCoS@rGO I (Co/Ni : 2/1) dont la surtension vaut 350 mV comme illustré sur la **figure 3.24.B**.

En outre. La pente de Tafel est un paramètre utile pour la cinétique de réaction. Une pente petite de Tafel correspond à une cinétique rapide pour les réactions électrochimiques. **La figure 3.22.C**, montre que la pente de Tafel obtenue à partir de ces données vaut de 47 mV/déc pour NiCoS@rGO II (Co/Ni : 2/1), ce qui est bien inférieur à celle obtenue pour NiCoS@rGO I (Co/Ni : 2/1) et égale à 69 mV/déc (voir **la figure 3.23.C**).

D'autre part, en terme de comparaison et comme présentées sur la **figure 3.24. A**. Il s'est avéré que les matériaux NiCoS@rGO II (Co/Ni : 2/1) et NiCoS@rGO I (Co/Ni : 2/1) sont très actifs vis-à-vis de la réaction de réduction de dioxygènes. Les potentiels de début de réaction et de demi vague sont en effet de 0,96 et 0,85 V par rapport à électrode réversible à hydrogène pour le NiCoS@rGO II (Co/Ni : 2/1) et de 0,94 et 0,77 V par rapport à électrode réversible à hydrogène pour le catalyseur de NiCoS@rGO I (Co/Ni : 2/1). La valeur du potentiel de demi vague pour le NiCoS@rGO II (Co/Ni : 2/1) est similaire à celle présentée par le catalyseur Pt / C commercial (0,85 V vs RHE) [232] .

A la lumière de tous ces résultats, il a été conclu que la méthode de synthèse du matériau poreux en deux étapes est plus efficace par rapport à la méthode en une seule étape. La présence d'hydroxyde de Ni – Co avec le rapport molaire (Co/Ni : 2/1) est également importante pour augmenter l'activité des réactions de dégagement et de réduction de dioxygène RDO et RRO respectivement.

3.4.3.2 Test de PL de NiCoS@rGO I (Co/Ni :1/2) et NiCoS@rGO II (Co/Ni :1/2)

Les courbes présentés sur la **figures 3.25** suivante correspondent à la comparaison des résultats des synthèses du catalyseur NiCOS@rGO (Co : Ni /1 :2) élaboré à partir de deux mode opératoires différents.

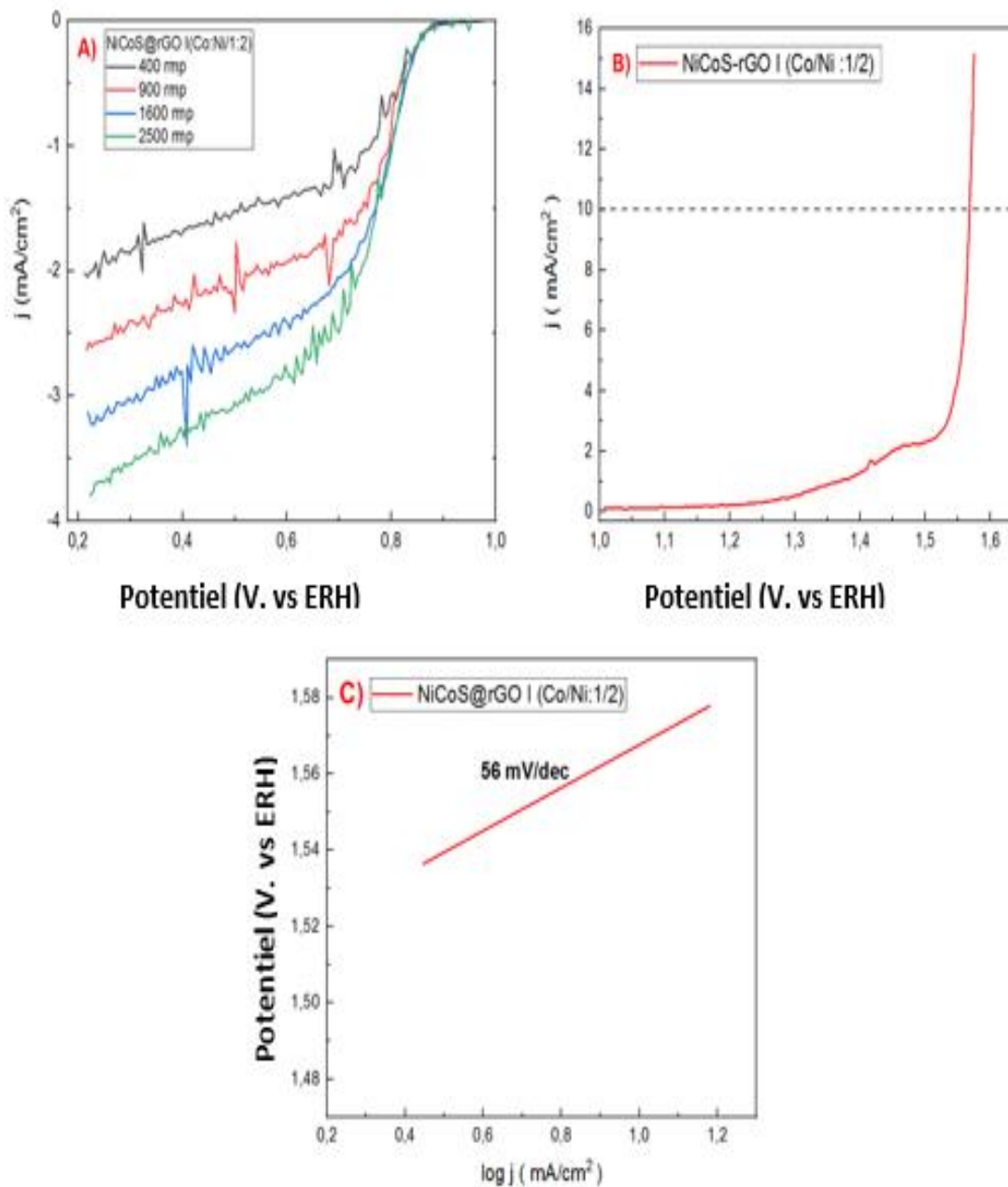


Figure 3.25 : Courbe de polarisation linéaire de catalyseur NiCoS@rGO I (Co/Ni :1/2) dans un milieu KOH 1M à vitesse 5 mV/s et atmosphère O₂ A) RRO, B) RDO à vitesse de 1600 trs/min, C) Tracé de la pente de Tafel.

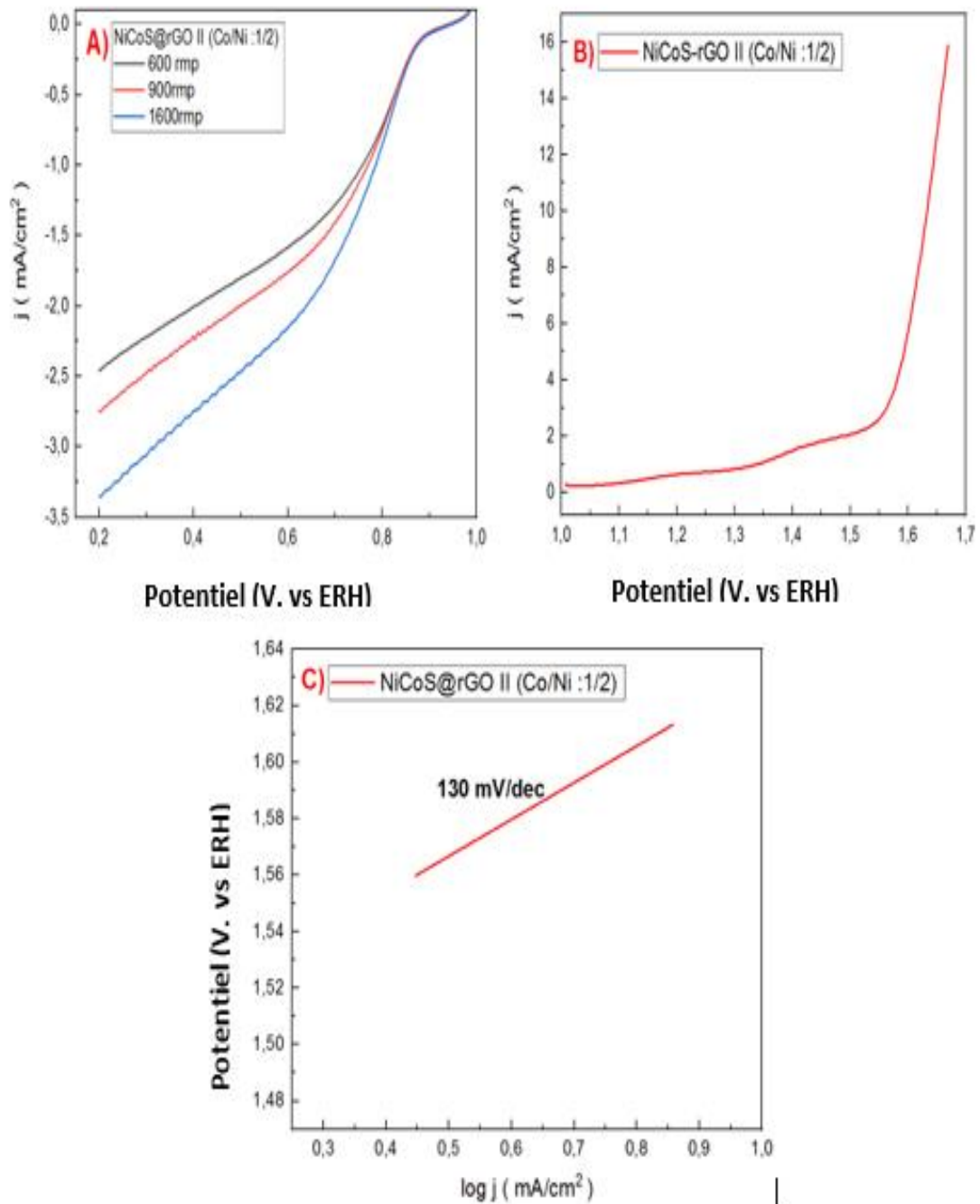


Figure 3.26 : Courbe de polarisation linéaire de catalyseur NiCoS@rGO II (Co/Ni :1/2) dans un milieu KOH 1M à vitesse 5 mV/s et atmosphère O₂ A) RRO, B) RDO à vitesse de 1600 trs/min, C) Tracé de la pente de Tafel.

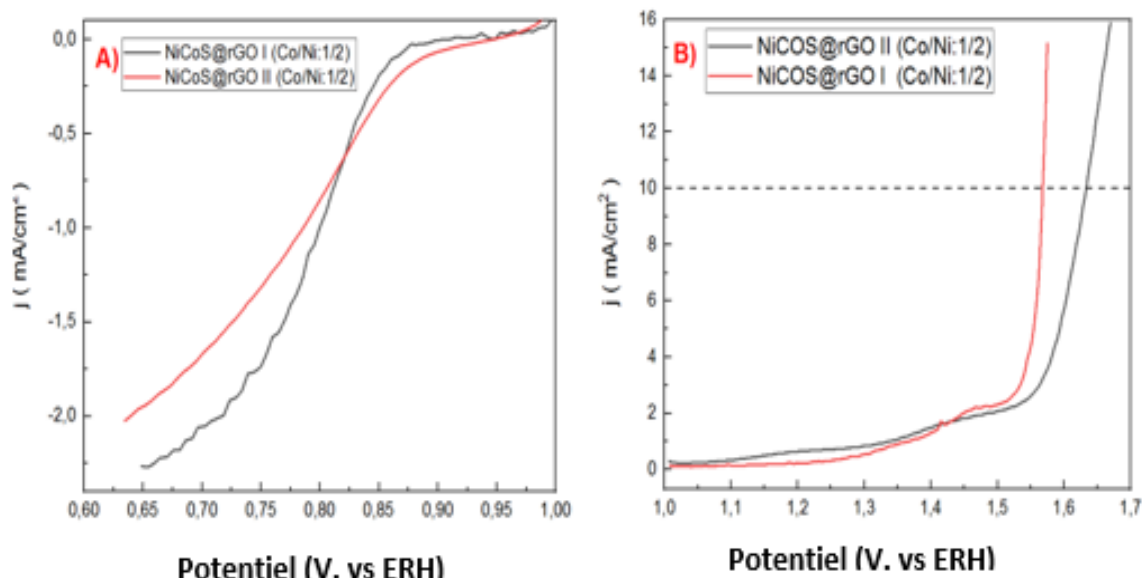


Figure 3.27 : Comparaison des courbes de polarisation linéaire pour une vitesse de rotation de 1600 trs/min. A) RRO. B) RDO des catalyseurs NiCoS@rGO II (Co/Ni : 1 /2) et NiCoS@rGO I (Co/Ni : 1 /2).

La surtension nécessaire à une densité de courant de 10 mA/cm² pour des réactions de dégagement de dioxygène RDO a été estimée à 400 mV et 330 mV pour les catalyseurs NiCoS@rGO II (Co/Ni : 1/2) et NiCoS@rGO I (Co/Ni : 1/2), respectivement. Les potentiels de début de réaction et de demi vague sont en effet de 0,964 et 0,87 V par rapport à électrode réversible à hydrogène pour le NiCoS@rGO II (Co/Ni : 1/2) et de 0,95 et 0,75 V par rapport à électrode réversible à hydrogène pour le catalyseur de NiCoS@rGO I (Co/Ni : 1/2). Ces résultats nous ont permis de conclure que les catalyseurs sont actifs dans les réactions de dégagement et de réduction de dioxygène.

Les valeurs de pente de Tafel pour les matériaux NiCoS@rGO II (Co/Ni : 2/1), NiCoS@rGO I (Co/Ni : 1/2) sont caractéristiques d'un mécanisme de réaction dont l'étape de détermination de la vitesse est le premier transfert d'électrons [233] comme le montre le **tableau 8**.

Tableau 7 : Paramètres d'activité catalytique des différents catalyseurs vis-à-vis de la réaction de réduction de dioxygènes RRO.

Catalyseurs	Potentiel de début de réduction (V vs. RHE)	Potentiel de demi-vague (V vs. RHE)	Pente de tafel (mV/ dec)
NiCoS@rGO II (Co/Ni:1/2)	0.964	0.87	46
NiCoS@rGO II (Co/Ni:2/1)	0.96	0.85	55
NiCoS@rGO I (Co/Ni:1/2)	0.95	0.76	72
NiCoS@rGO I (Co/Ni:2/1)	0.945	0.77	138

Tableau 8 : Paramètres d'activité catalytique des différents catalyseurs vis-à-vis de la réaction de dégagement de dioxygènes RDO.

Catalyseurs	Surtension à 10 mA/cm² (mV)	Pente de tafel (mV/ dec)
NiCoS@rGO II (Co/Ni:1/2)	400	130
NiCoS@rGO II (Co/Ni:2/1)	320	55
NiCoS@rGO I (Co/Ni:1/2)	330	56
NiCoS@rGO I (Co/Ni:2/1)	350	69

4 Conclusion

L'objectif majeur de ce travail est de synthétiser des matériaux à porosité contrôlée pour des applications électrochimiques. Afin de réaliser cet activité différentes familles de matériaux poreux du type Bio-SBA-15, rGO, et TMS ont été préparés et caractérisés pour une meilleure compréhension de leurs propriétés, activité et de stabilité catalytique vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement du dioxygène.

La première partie des synthèses a été basée sur la préparation des silices mésoporeuse type bio-SBA-15 à partir des sources naturelles. Le matériau bio-SBA-15 a été préparé à l'aide d'une silice issue du son d'orge local. L'extraction de la silice a été obtenue après une attaque chimique du son d'orge. Cette silice a été traitée par reflux en utilisant de l'hydroxyde de sodium pour avoir le silicate de sodium qui a constitué la nouvelle source de silice du bio-SBA-15.

Les caractérisations physico-chimiques réalisées sur le bio-SBA-15 tel que la microscopie électronique à transmission MET et la physisorption de N_2 à 77K ont montré des caractéristiques identiques aux silice mésoporeuse SBA-15 synthétisé à partir des sources classiques du point de vue surface spécifique, volume et taille des pores. Ces résultats de porosité one été caractérisée en plus par une application d'adsorption de bleu du méthylène BM sur le matériau bio-SBA-15. Ce dernier a montré sa performance vis-à-vis de la rétention du polluant au niveau de sa porosité.

Par ailleurs des supports carbonés d'oxyde de graphène réduit ont été élaborés par la méthode de HUMMERS dont la synthèse a consisté en l'utilisation de NaH_4 comme agent réducteur pour l'obtention de l'oxyde de graphène réduit rGO. Les caractérisations ont visé la nature et l'efficacité des propriétés physico-chimiques et électroniques de l'oxyde de graphène réduit rGO qui influencent l'activité catalytique.

La dernière partie des synthèses a consisté à préparer des sulfures de métaux de transition TMS tel que NiCoS qui ont été élaborés avec des méthode hydrothermales en deux modes opératoires,

Le premier en une étape et le second en deux étapes de synthèses. En plus, différents rapports molaires (Co/Ni) ont été étudiés pour montrer le rôle de la substitution des molécules de cobalt par celles du nickel sur l'activité catalytique.

Testés en électrocatalyse et en particulier dans les réactions de dégagement et de réduction de dioxygène (RDO et RRO), ces bio-SBA-15, rGO n'ont pas pu développer une activité catalytique. Tandis qu'un comportement instable pour les sulfures de métaux de transition a été observé.

Ceci a conduit à rechercher un mode d'action afin de promouvoir l'activité électrocatalytique. À cet effet, de nouveaux matériaux composites à porosité contrôlée par couplage avec les matériaux déjà élaborés ont été envisagés.

En effet, un couplage de sulfure de matériaux de transition type NiCoS avec l'oxyde de graphène réduit rGO par une méthode hydrothermale simple a été réalisé. Cette synthèse a conduit à l'obtention d'un matériau hybride bi-fonctionnel NiCoS@rGO jouissant d'une activité catalytique performante et une haute stabilité vis-à-vis des réactions électrochimiques de base pour les technologies de conversion et de stockage de l'énergie à savoir, les réactions de dégagement et de réduction de dioxygène, RDO/RRO.

En outre, la meilleure performance a été obtenue en présence de catalyseur hybride ayant un rapport molaire (Co/Ni :2 /1) synthétisé en deux étapes. Ce dernier est considéré comme le meilleur catalyseur fonctionnel vis-à-vis des réactions de dégagement et de réduction de dioxygène avec une performance électrique de ($\Delta E = 0.70 \text{ V}$). D'autre part, et en terme de précision, les résultats ont permis de conclure que ce matériau constitue le matériau le plus actif parmi tous les matériaux synthétisés vis à vis de la réaction de dégagement de dioxygène RDO.

Concernant la réaction de réduction de dioxygène RRO, le catalyseur préparé en deux étapes avec un rapport molaire de (Co/Ni :1/2) est considéré comme ayant la meilleure activité catalytique.

Les résultats obtenus à l'issue de cette thèse ont permis d'ouvrir des nombreuses perspectives. À savoir la synthèse d'autres matériaux bi-fonctionnels (NiCoS@rGO) sur la bio-SBA-15. Cette dernière concèderait une matrice pour le contrôle de la méso-porosité du matériau final. Ce mode d'élaboration consisterait à obtenir des catalyseurs trifonctionnels actifs vis à vis des réactions de dégagement de dioxygène RDO, réaction de réduction de dioxygène RRO, et la réaction de dégagement d'hydrogène HER.

Annexe

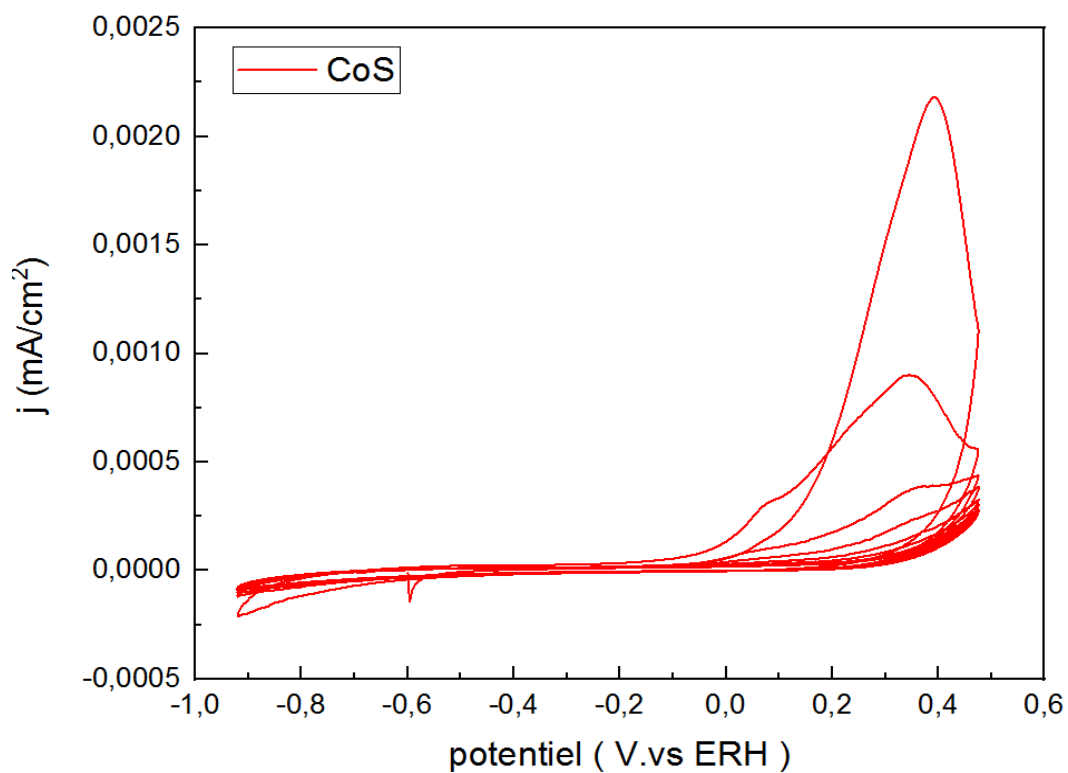


Figure 1.A : Voltamétrie cyclique de catalyseur CoS dans un milieu KOH 1M à une vitesse de 50 mV/s et atmosphère de N_2 .

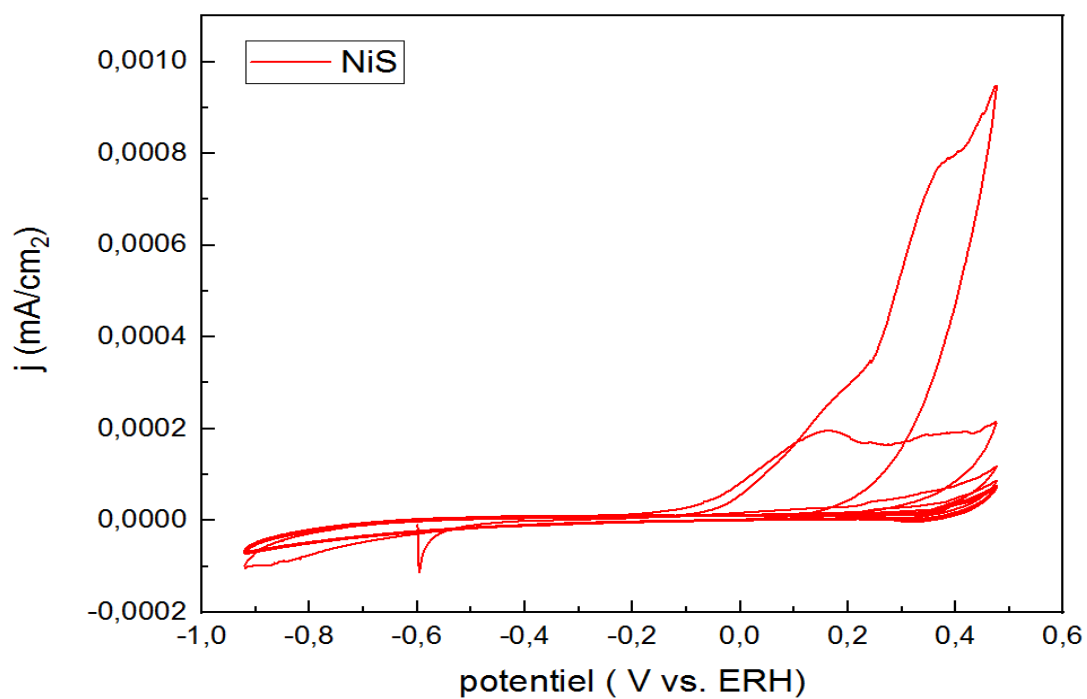


Figure 2.A : Voltamétrie cyclique de catalyseur NiS dans un milieu KOH 1M à une vitesse de 50 mV/s et atmosphère de N_2 .

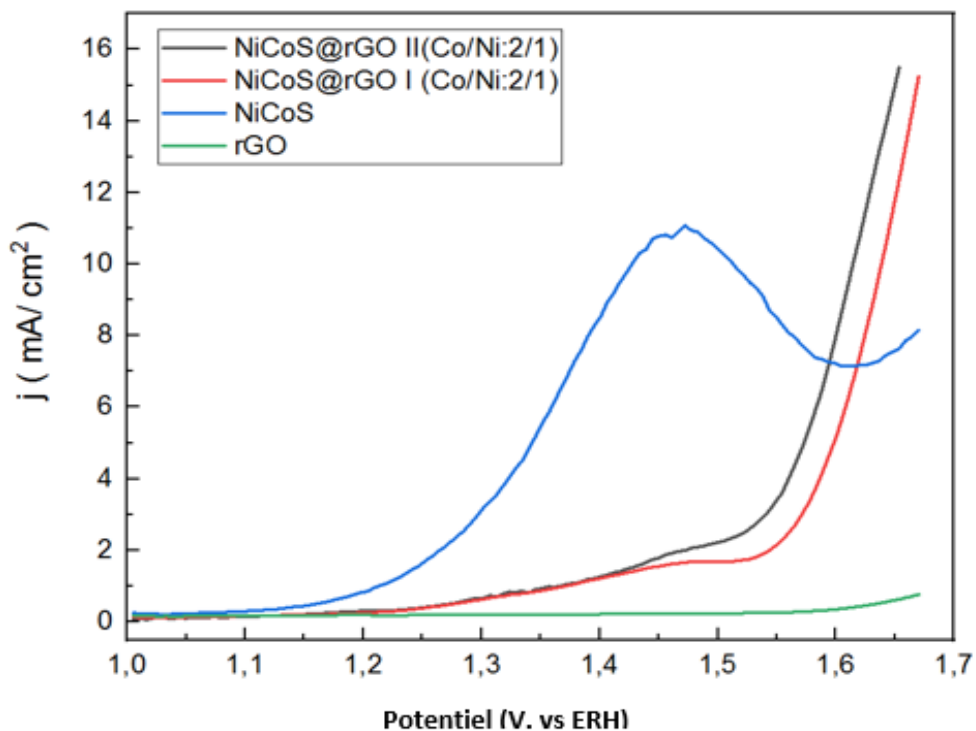


Figure :3. A : Comparaison des courbes de PL pour la réaction RDO à 1600 tr/min pour les matériaux couplés et support carboné.

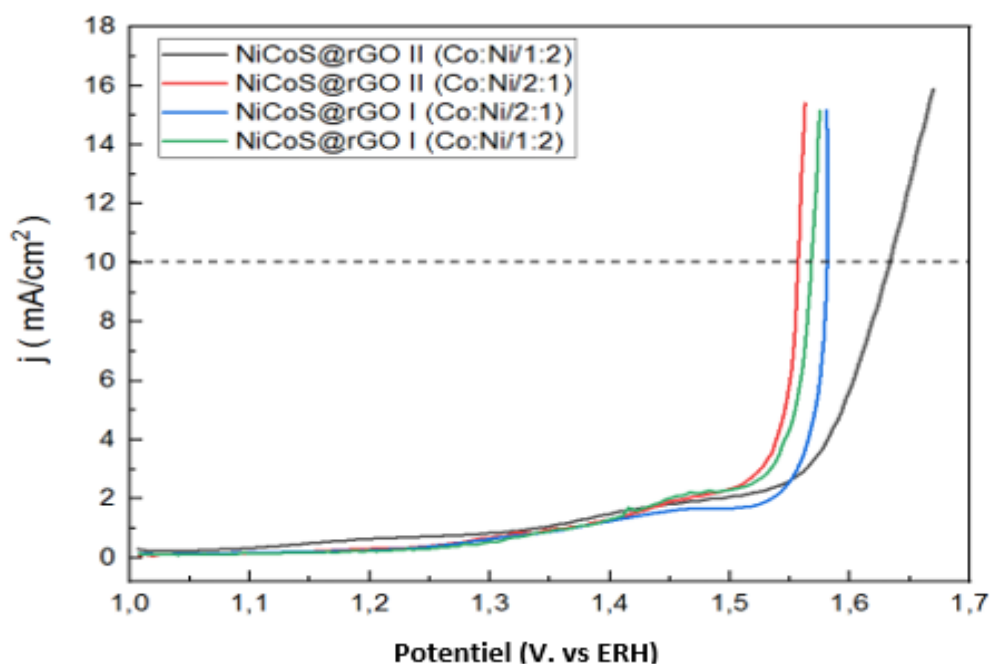


Figure 4.A : Comparaison des courbes de polarisation linéaires pour la réaction RDO pour les quatre matériaux. Ces courbes ont été enregistrées dans une solution de KOH 1 M saturée en O₂ à une vitesse de balayage de 5 mV s⁻¹, à 25 ° C et à une vitesse de rotation de 1600 tr / min.

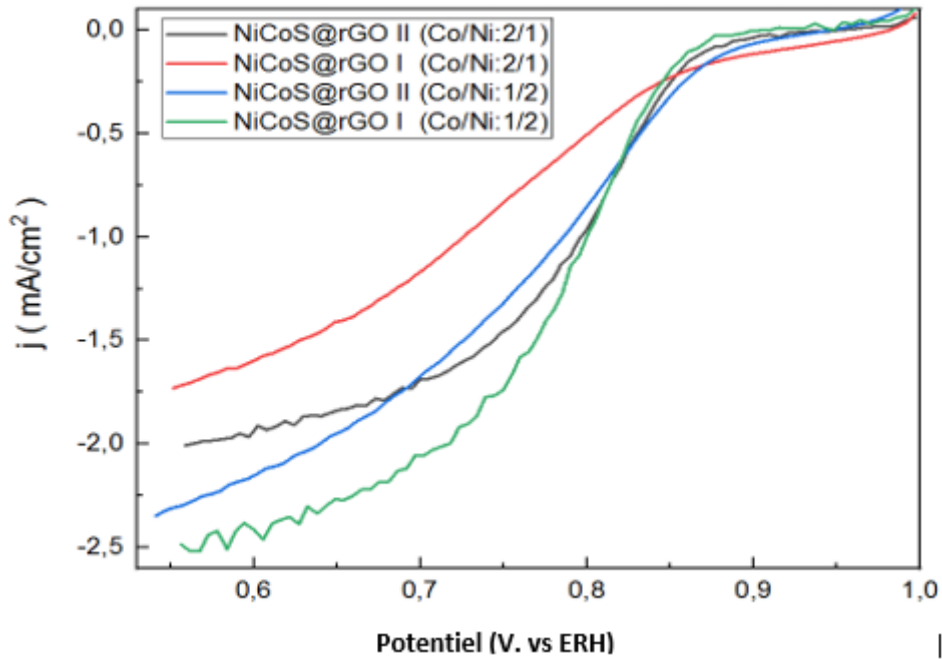


Figure 5.A : Comparaison des courbes de RRO, Voltammogrammes à balayage linéaire (PL) enregistrés avec les différents électrocatalyseurs. Ces courbes ont été enregistrées dans une solution de KOH 1 M saturée en O_2 à une vitesse de balayage de 5 mV s^{-1} , à 25°C et à une vitesse de rotation de 1600 tr / min.

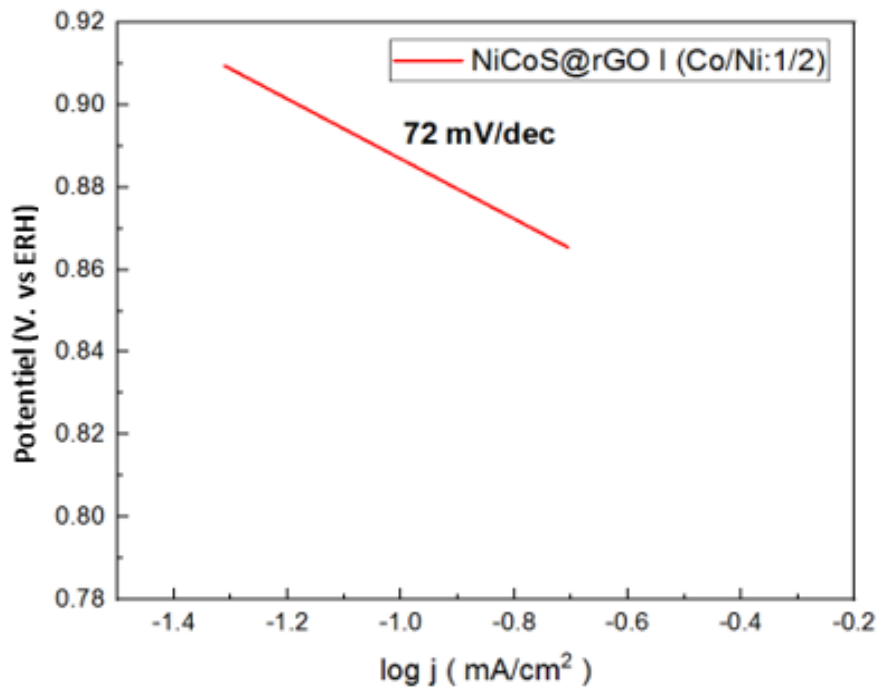


Figure 6.A : Tracé de la pente de Tafel de catalyseur NiCoS@rGO I (Co/Ni :1/2) pour la réaction de réduction de dioxygène.

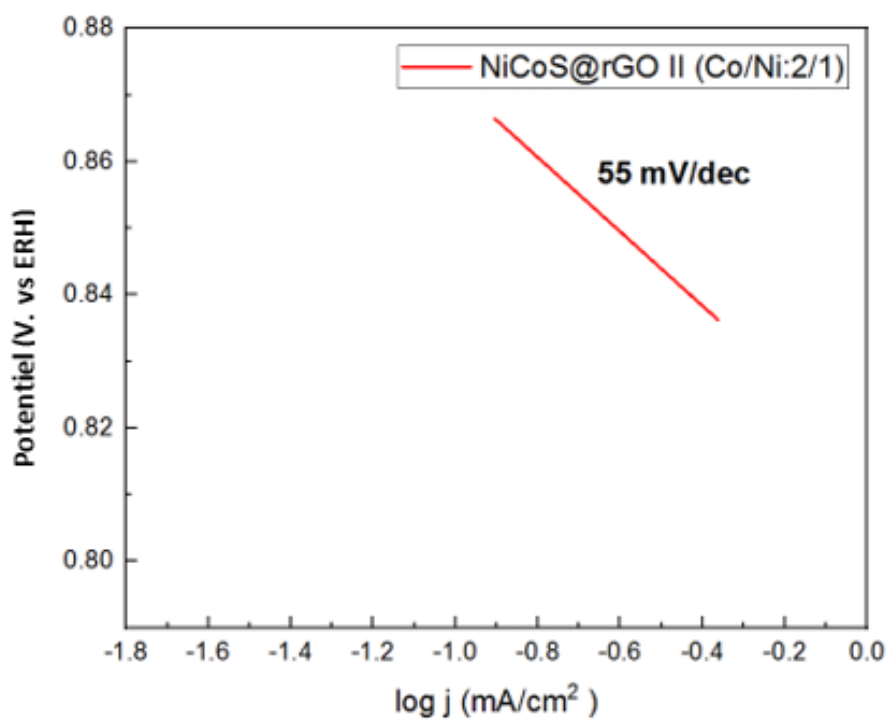


Figure 7.A : Tracé de la pente de Tafel.de catalyseur NiCoS@rGO II (Co/Ni :2/1) pour la réaction de réduction de dioxygène.

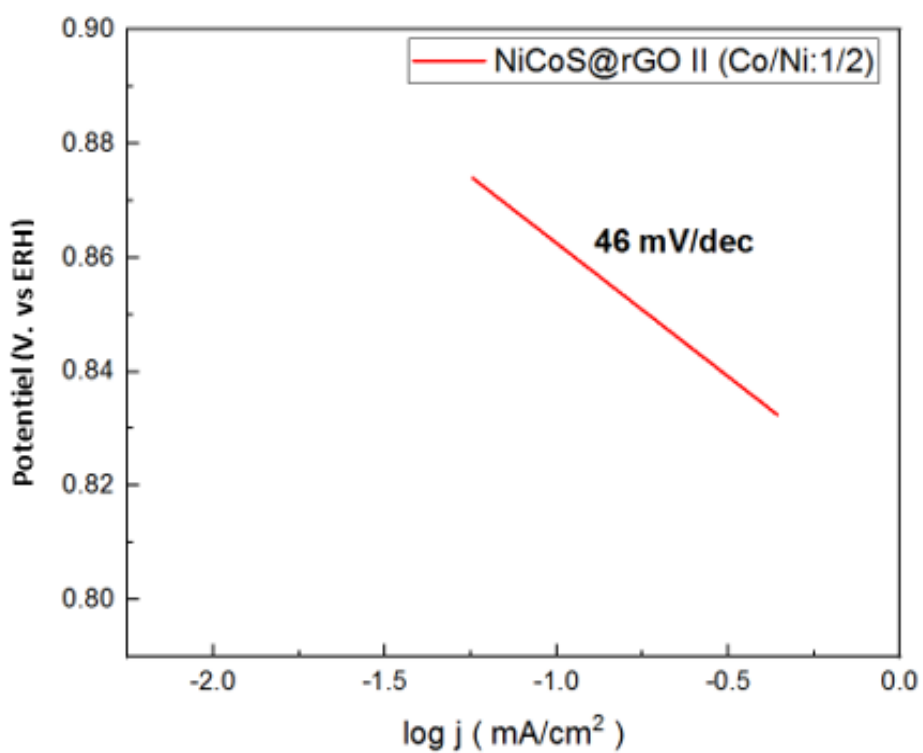


Figure 8.A : Tracé de la pente de Tafel.de catalyseur NiCoS@rGO II (Co/Ni :1/2) pour la réaction de réduction de dioxygène.

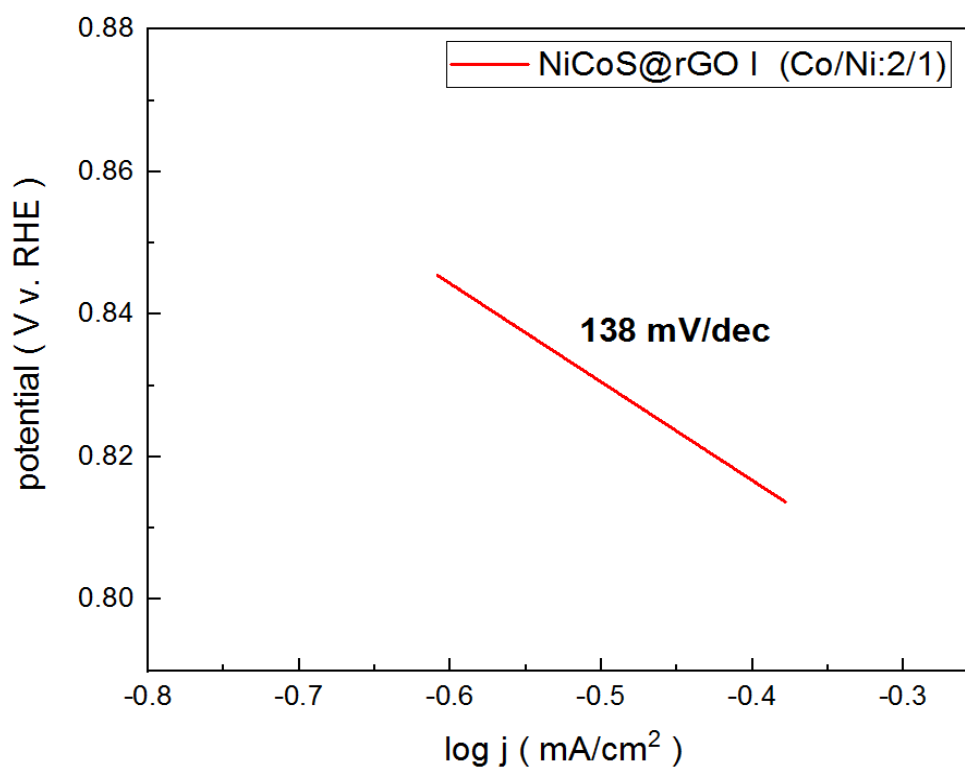


Figure 9.A : Tracé de la pente de Tafel.de catalyseur NiCoS@rGO I (Co/Ni :2/1) pour la réaction de réduction de dioxygène.

Tableau 1.A : Performances électriques des catalyseurs bi fonctionnels.

Catalyseurs	E_{j10} (V vs. RHE)	E_{1/2} (V vs. RHE)	Δ E = E_{j10} - E_{1/2} (V)
NiCoS@rGO II (Co/Ni:1/2)	1.63	0.87	0.76
NiCoS@rGO II (Co/Ni:2/1)	1.55	0.85	0.70
NiCoS@rGO I (Co/Ni:1/2)	1.56	0.76	0.89
NiCoS@rGO I (Co/Ni:2/1)	1.58	0.77	0.81

E_{j10} : le potentiel nécessaire pour conduire une densité de courant de 10 mA/cm² pour la réaction de dégagement de dioxygènes RDO.

E_{1/2} : le potentiel de demi vague pour la réaction de réduction de dioxygènes RRO.

5 Références bibliographiques

- [1] T. M. Gür, “Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 2696–2767, 2018.
- [2] W. Li, J. Liu, and D. Zhao, “Mesoporous materials for energy conversion and storage devices,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 6, 2016.
- [3] T. Kuila, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, “Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 52–71, 2013.
- [4] X. Y. Yu and X. W. (David) Lou, “Mixed Metal Sulfides for Electrochemical Energy Storage and Conversion,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 1–37, 2018.
- [5] Z. Pu, I. S. Amiinu, Z. Kou, W. Li, and S. Mu, “RuP2-Based Catalysts with Platinum-like Activity and Higher Durability for the Hydrogen Evolution Reaction at All pH Values,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 56, no. 38, pp. 11559–11564, 2017.
- [6] R. R. Allmaras, R. E. Burwell, W. E. Larson, and R. F. Holt, “Total Porosity and Random Roughness of the Interrow Zone,” *Agric. Res. Serv. U.S. Dep. Agric.*, no. 7, 1966.
- [7] D. W. Bruce, D. O’Hare, and R. I. Walton, *Porous Materials*. 2010.
- [8] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [9] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 797–828, 2012.
- [10] T. Pan, Z. Wu, and A. C. K. Yip, “Advances in the green synthesis of microporous and hierarchical zeolites: A short review,” *Catalysts*, vol. 9, no. 3, pp. 1–18, 2019.
- [11] E. Chomski, O. Dag, A. Kuperman, N. Coombs, and G. A. Ozin, “New forms of luminescent silicon: silicon-silica composite mesostructures,” *Chem. Vap. Depos.*, vol. 2, no. 1, pp. 8–13, 1996.
- [12] Y. Huang *et al.*, “Formation of Mesoporous Carbon With a Face-Centered-Cubic Fdm Structure and Bimodal Architectural Pores From the Reverse Amphiphilic Triblock Copolymer PPO-PEO-PPO,” *Angew. Chemie*, vol. 119, no. 7, pp. 1107–1111, 2007.
- [13] J. S. Beck *et al.*, “A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 27, pp. 10834–10843,

- 1992.
- [14] A. P. Côté, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, and O. M. Yaghi, "Reticular synthesis of microporous and mesoporous 2D covalent organic frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 43, pp. 12914–12915, 2007.
- [15] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 2448–2459, 2000.
- [16] E. Prouzet, F. Cot, C. Boissière, P. J. Kooyman, and A. Larbot, "Nanometric hollow spheres made of MSU-X-type mesoporous silica," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 5, pp. 1553–1556, 2002.
- [17] S. Jun and R. Ryoo, "Aluminum impregnation into mesoporous silica molecular sieves for catalytic application to Friedel-Crafts alkylation," *J. Catal.*, vol. 195, no. 2, pp. 237–243, 2000.
- [18] P. Pérez-Romo, M. De Lourdes Guzmán-Castillo, H. Armendáriz-Herrera, J. Navarrete, D. R. Acosta, and J. Asención Montoya, "Synthesis of FSM-16 mesoporous materials: Effect of the anion (F-, Cl-, SO₄²⁻) in the ion exchange process on the thermal stability," *Langmuir*, vol. 19, no. 8, pp. 3446–3452, 2003.
- [19] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, "Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 4, pp. 1146–1147, 1982.
- [20] M. E. R. W. J. V. J. C. and B. J. S. kresge, C.T. Leoniwicz, "Kresge.Pdf," *Letters To Nature*, vol. 359, no. nature. pp. 710–712, 1992.
- [21] J. Zhang, H. Zimmermann, Z. Luz, and D. Goldfarb, "EPR studies of the formation mechanism of the mesoporous materials MCM-41," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 117, no. 97, pp. 535–542, 1998.
- [22] Y. Mori and T. J. Pinnavaia, "Optimizing organic functionality in mesostructured silica: Direct assembly of mercaptopropyl groups in wormhole framework structures," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 6, pp. 2173–2178, 2001.
- [23] D. Zhao *et al.*, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores Published by : American Association for the Advancement of Science Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/2894040> REFERENCES Linked references are available on JSTO," *Science (80-.)*, vol. 279, no. 5350, pp. 548–552, 2016.

- [24] S. Park and P. Pendleton, "Mesoporous silica SBA-15 for natural antimicrobial delivery," *Powder Technol.*, vol. 223, pp. 77–82, 2012.
- [25] G. D. Mihai, V. Meynen, M. Mertens, N. Bilba, P. Cool, and E. F. Vansant, "ZnO nanoparticles supported on mesoporous MCM-41 and SBA-15: A comparative physicochemical and photocatalytic study," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 21, pp. 5786–5794, 2010.
- [26] M. Hartmann and A. Vinu, "Mechanical stability and porosity analysis of large-pore SBA-15 mesoporous molecular sieves by mercury porosimetry and organics adsorption," *Langmuir*, vol. 18, no. 21, pp. 8010–8016, 2002.
- [27] E. M. Johansson, M. A. Ballem, J. M. Córdoba, and M. Odén, "Rapid synthesis of SBA-15 rods with variable lengths, widths, and tunable large pores," *Langmuir*, vol. 27, no. 8, pp. 4994–4999, 2011.
- [28] E. M. Johansson, J. M. Córdoba, and M. Odén, "The effects on pore size and particle morphology of heptane additions to the synthesis of mesoporous silica SBA-15," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 133, no. 1–3, pp. 66–74, 2010.
- [29] Y. Q. Yeh, H. P. Lin, C. Y. Tang, and C. Y. Mou, "Mesoporous silica SBA-15 sheet with perpendicular nanochannels," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 362, no. 2, pp. 354–366, 2011.
- [30] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, and G. D. Stucky, "Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 275–279, 2000.
- [31] E. M. Björk, F. Söderlind, and M. Odén, "Tuning the shape of mesoporous silica particles by alterations in parameter space: From rods to platelets," *Langmuir*, vol. 29, no. 44, pp. 13551–13561, 2013.
- [32] L. Cao and M. Kruk, "Synthesis of large-pore SBA-15 silica from tetramethyl orthosilicate using triisopropylbenzene as micelle expander," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 357, no. 1–3, pp. 91–96, 2010.
- [33] A. Corma, "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 97, no. 6, pp. 2373–2419, 1997.
- [34] I. A. Ahmed, N. S. Al-Radadi, H. S. Hussein, and A. H. Ragab, "Environmentally Friendly Mesoporous Nanocomposite Prepared from Al-Dross Waste with Remarkable Adsorption Ability for Toxic Anionic Dye," *J. Chem.*, vol. 2019, 2019.
- [35] Q. N. K. Nguyen, N. T. Yen, N. D. Hau, and H. L. Tran, "Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica SBA-15 and ZnO/SBA-15 Photocatalytic

- Materials from the Ash of Brickyards,” *J. Chem.*, vol. 2020, 2020.
- [36] V. Nairi, L. Medda, M. Monduzzi, and A. Salis, “Adsorption and release of ampicillin antibiotic from ordered mesoporous silica,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 497, pp. 217–225, 2017.
- [37] S. R. Nasir Vadia, “Applications of mesoporous material for drug delivery,” *Importance Appl. Nanotechnol.*, 2019.
- [38] J. Zhao, Y. Zhang, T. Wang, P. Li, and C. Wei, “Reed Leaves as a Sustainable Silica Source for 3D Mesoporous Nickel (Cobalt) Silicate Architectures Assembled into Ultrathin Nanofl akes for High-Performance Supercapacitors,” pp. 1–10, 2015.
- [39] A. Xing, S. Tian, H. Tang, D. Losic, and Z. Bao, “Mesoporous silicon engineered by the reduction of biosilica from rice husk as a high-performance anode for lithium-ion batteries,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 26, pp. 10145–10149, 2013.
- [40] R. Nicola *et al.*, “Mesoporous magnetic nanocomposites: a promising adsorbent for the removal of dyes from aqueous solutions,” *J. Porous Mater.*, no. 0123456789, 2019.
- [41] T.-H. Liou and P.-Y. Wang, “A Sustainable Route to Synthesize Graphene Oxide/Ordered Mesoporous Carbon as Effect Nanocomposite Adsorbent,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 20, no. 5, pp. 2867–2877, 2019.
- [42] Z. A. Allothman, “A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials,” *Materials (Basel).*, vol. 5, no. 12, pp. 2874–2902, 2012.
- [43] Q. Li, Z. Wu, D. Feng, B. Tu, and D. Zhao, “Hydrothermal stability of mesostructured cellular silica foams,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 11, pp. 5012–5019, 2010.
- [44] Y. Wang, W. L. Wang, Y. X. Chen, J. J. Zheng, and R. F. Li, “Synthesis of dimethyl ether from syngas using a hierarchically porous composite zeolite as the methanol dehydration catalyst,” *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.*, vol. 41, no. 7, pp. 875–882, 2013.
- [45] X. Zhong, J. Barbier, D. Duprez, H. Zhang, and S. Royer, “Modulating the copper oxide morphology and accessibility by using micro-/mesoporous SBA-15 structures as host support: Effect on the activity for the CWPO of phenol reaction,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 121–122, pp. 123–134, 2012.
- [46] D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, and Q. Chen, “Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component,” *J. Catal.*, vol. 230, no. 1, pp. 140–

- 149, 2005.
- [47] M. U. Anu Prathap, B. Kaur, and R. Srivastava, "Direct synthesis of metal oxide incorporated mesoporous SBA-15, and their applications in non-enzymatic sensing of glucose," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 381, no. 1, pp. 143–151, 2012.
- [48] H. Zhang *et al.*, "Synthesis, characterization, and catalytic performance of copper-containing SBA-15 in the phenol hydroxylation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 380, no. 1, pp. 16–24, 2012.
- [49] H. Aghayan, A. R. Mahjoub, and A. R. Khanchi, "Samarium and dysprosium removal using 11-molybdo-vanadophosphoric acid supported on Zr modified mesoporous silica SBA-15," *Chem. Eng. J.*, vol. 225, pp. 509–519, 2013.
- [50] G. Prieto, J. Zečević, H. Friedrich, K. P. De Jong, and P. E. De Jongh, "Towards stable catalysts by controlling collective properties of supported metal nanoparticles," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 1, pp. 34–39, 2013.
- [51] Y. Tang, E. Zong, H. Wan, Z. Xu, S. Zheng, and D. Zhu, "Zirconia functionalized SBA-15 as effective adsorbent for phosphate removal," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 155, pp. 192–200, 2012.
- [52] J. M. Chem *et al.*, "Synthesis and characterization of zirconia-grafted SBA-15 nanocomposites †," pp. 8159–8168, 2011.
- [53] Z. Qiao, Z. Wang, C. Zhang, S. Yuan, Y. Zhu, and J. Wang, "PVAm–PIP/PS composite membrane with high performance for CO₂/N₂ separation," *AIChE J.*, vol. 59, no. 4, pp. 215–228, 2012.
- [54] V. S. Garcia-Cuello, L. Giraldo, and J. C. Moreno-Piraján, "Oxidation of carbon monoxide over SBA-15-confined copper, palladium and iridium nanocatalysts," *Catal. Letters*, vol. 141, no. 11, pp. 1659–1669, 2011.
- [55] E. Escalera, M. A. Ballem, J. M. Córdoba, M. L. Antti, and M. Odén, "Synthesis of homogeneously dispersed cobalt nanoparticles in the pores of functionalized SBA-15 silica," *Powder Technol.*, vol. 221, pp. 359–364, 2012.
- [56] B. L. Newalkar and S. Komarneni, "Control over microporosity of ordered microporous-mesoporous silica SBA-15 framework under microwave-hydrothermal conditions: Effect of salt addition," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 12, pp. 4573–4579, 2001.
- [57] J. Wu, W. Zhai, X. Gao, B. Liu, R. Zhang, and Y. Yu, "Preparation and self-assembly of thermosensitive triblock copolymers with N-isopropylacrylamide and 3-

- methacryloxypropyltrimethoxysilane as monomers,” *Polym. Bull.*, no. 0123456789, 2020.
- [58] A. G. Denkova, E. Mendes, and M. O. Coppens, “Effects of salts and ethanol on the population and morphology of tri-block copolymer micelles in solution,” *2007 AIChE Annu. Meet.*, vol. 27, pp. 793–801, 2007.
- [59] B. Bharatiya, G. Ghosh, P. Bahadur, and J. Mata, “The effects of salts and ionic surfactants on the micellar structure of tri-block copolymer PEO-PPO-PEO in aqueous solution,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 5, pp. 696–701, 2008.
- [60] S. K. Jana, A. Mochizuki, and S. Namba, “Progress in pore-size control of mesoporous MCM-41 molecular sieve using surfactant having different alkyl chain lengths and various organic auxiliary chemicals,” *Catal. Surv. from Asia*, vol. 8, no. 1, pp. 1–13, 2004.
- [61] T. P. B. Nguyen, J. W. Lee, W. G. Shim, and H. Moon, “Synthesis of functionalized SBA-15 with ordered large pore size and its adsorption properties of BSA,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 110, no. 2–3, pp. 560–569, 2008.
- [62] K. Chandra Mouli, K. Soni, A. Dalai, and J. Adjaye, “Effect of pore diameter of Ni-Mo/Al-SBA-15 catalysts on the hydrotreating of heavy gas oil,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 404, no. 1–2, pp. 21–29, 2011.
- [63] Y. Awoke, Y. Chebude, C. Márquez-Álvarez, and I. Díaz, “Solvent free epoxidation of vernonia oil using Ti-SBA-15 with tailor made particle morphology and pore size,” *Catal. Today*, vol. 345, no. July, pp. 190–200, 2020.
- [64] M. Kruk, “Access to Ultralarge-Pore Ordered Mesoporous Materials through Selection of Surfactant / Swelling-Agent Micellar Templates,” vol. XXX, no. Xx, 2011.
- [65] R. Nagarajan, “Amphiphilic surfactants and amphiphilic polymers: Principles of molecular assembly,” *ACS Symp. Ser.*, vol. 1070, pp. 1–22, 2011.
- [66] O. Makrygenni, F. L. Bentaleb, D. Brouri, A. Proust, F. Launay, and R. Villanneau, “Selective uptake of La³⁺ ions with polyoxometalates-functionalized mesoporous SBA-15: An EXAFS study,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 287, no. May, pp. 264–270, 2019.
- [67] C. Pirez, J. C. Morin, J. C. Manayil, A. F. Lee, and K. Wilson, “Sol-gel synthesis of SBA-15: Impact of HCl on surface chemistry,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 271, no. February, pp. 196–202, 2018.

- [68] S. Hiraide, M. Yamada, S. Kataoka, Y. Inagi, and A. Endo, "Time evolution of the framework structure of SBA-15 during the aging process," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 583, no. April, p. 123807, 2019.
- [69] B. Zhou, N. Qi, B. Wang, and Z. Q. Chen, "Effect of swelling agent on the pore structure of SBA-15 studied by positron annihilation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 475, no. October 2018, pp. 961–968, 2019.
- [70] Y. Wan, Y. Shi, and D. Zhao, "Designed synthesis of mesoporous solids via nonionic-surfactant-templating approach," *Chem. Commun.*, no. 9, pp. 897–926, 2007.
- [71] P. F. Fulvio, S. Pikus, and M. Jaroniec, "Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 287, no. 2, pp. 717–720, 2005.
- [72] K. S. Hui and C. Y. H. Chao, "Synthesis of MCM-41 from coal fly ash by a green approach: Influence of synthesis pH," *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 2, pp. 1135–1148, 2006.
- [73] E. Du, S. Yu, L. Zuo, J. Zhang, X. Huang, and Y. Wang, "Pb(II) sorption on molecular sieve analogues of MCM-41 synthesized from kaolinite and montmorillonite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 51, no. 1–2, pp. 94–101, 2011.
- [74] D. H. Vu *et al.*, "A novel approach in adsorption of heavy metal ions from aqueous solution using synthesized MCM-41 from coal bottom ash," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–19, 2019.
- [75] I. J. M. Process, Ş. Osman, R. Gören, and C. Özgür, "Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics," vol. 93, pp. 6–10, 2009.
- [76] Y. Yang, J. Zhang, W. Yang, J. Wu, and R. Chen, "Adsorption properties for urokinase on local diatomite surface," vol. 206, pp. 20–28, 2003.
- [77] C. Watthanachai, C. Ngamcharussrivichai, and S. Pengprecha, "Synthesis and characterization of bimodal mesoporous silica derived from rice husk ash," *Eng. J.*, vol. 23, no. 1, pp. 25–34, 2019.
- [78] U. Rice, H. Ash, N. T. Nguyen, S. Chen, N. C. Nguyen, and H. T. Nguyen, "Adsorption of Methyl Blue on Mesoporous Materials," pp. 4108–4114, 2016.
- [79] J. Chun, Y. Mo Gu, J. Hwang, K. K. Oh, and J. H. Lee, "Synthesis of ordered mesoporous silica with various pore structures using high-purity silica extracted from rice husk," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 81, pp. 135–143, 2020.
- [80] C. Law and C. Exley, "New insight into silica deposition in horsetail (*Equisetum*

- arvense),” *BMC Plant Biol.*, vol. 11, no. 1, p. 112, 2011.
- [81] J. Laroche, C. Guervin, C. Lecoq, and D. Robert, “Activités pétrogénétiques chez *Equisetum arvense* L. (ptéridophytes),” *Bull. la Soc. Bot. Fr. Actual. Bot.*, vol. 139, no. 1, pp. 47–55, 1992.
- [82] L. C. Guan, H. Nur, and S. Endud, “BIMODAL PORE SIZE MESOPOROUS MCM-48 PREPARED BY POST-SYNTHESIS ALUMINATION,” vol. 17, no. 1, pp. 65–75, 2006.
- [83] T. H. Liou and P. Y. Wang, “Utilization of rice husk wastes in synthesis of graphene oxide-based carbonaceous nanocomposites,” *Waste Manag.*, vol. 108, pp. 51–61, 2020.
- [84] V. H. Le, C. Nhan, H. Thuc, and H. H. Thuc, “Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol – gel method,” pp. 1–10, 2013.
- [85] A. Gomez-Martin, A. Gutierrez-Pardo, J. Martinez-Fernandez, and J. Ramirez-Rico, “Binder-free supercapacitor electrodes: Optimization of monolithic graphitized carbons by reflux acid treatment,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 199, no. August 2019, p. 106279, 2020.
- [86] N. Yalçın and V. Sevinç, “Studies on silica obtained from rice husk,” *Ceram. Int.*, vol. 27, no. 2, pp. 219–224, 2001.
- [87] A. Chakraverty, P. Mishra, and H. D. Banerjee, “Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica,” *J. Mater. Sci.*, vol. 23, no. 1, pp. 21–24, 1988.
- [88] X. Y. Yu, L. Yu, L. Shen, X. Song, H. Chen, and X. W. Lou, “General formation of MS (M = Ni, Cu, Mn) box-in-box hollow structures with enhanced pseudocapacitive properties,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 47, pp. 7440–7446, 2014.
- [89] M. Luo, Y. Liu, J. Hu, J. Li, J. Liu, and R. M. Richards, “General strategy for one-pot synthesis of metal sulfide hollow spheres with enhanced photocatalytic activity,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 180–188, 2012.
- [90] B. T. Yonemoto, G. S. Hutchings, and F. Jiao, “A general synthetic approach for ordered mesoporous metal sulfides,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 25, pp. 8895–8898, 2014.
- [91] C. H. Lai, M. Y. Lu, and L. J. Chen, “Metal sulfide nanostructures: Synthesis, properties and applications in energy conversion and storage,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 1, pp. 19–30, 2012.

- [92] J. Zhu *et al.*, “Solvent-free nanocasting toward universal synthesis of ordered mesoporous transition metal sulfide@N-doped carbon composites for electrochemical applications,” *Nano Res.*, vol. 12, no. 9, pp. 2250–2258, 2019.
- [93] J. Pedrós *et al.*, “Polyaniline nanofiber sponge filled graphene foam as high gravimetric and volumetric capacitance electrode,” *J. Power Sources*, vol. 317, pp. 35–42, 2016.
- [94] S. Alwarappan and A. Kumar, “Graphene-Based Materials,” *Graphene-Based Mater.*, vol. 320, no. May, 2013.
- [95] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nanosci. Technol. A Collect. Rev. from Nat. Journals*, pp. 11–19, 2009.
- [96] U. K. Sur, “Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science,” *Int. J. Electrochem.*, vol. 2012, pp. 1–12, 2012.
- [97] Y. Obeng and P. Srinivasan, “Graphene: Is it the future for semiconductors? An overview of the material, devices, and applications,” *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 20, no. 1, pp. 47–52, 2011.
- [98] C. Prasad *et al.*, “An overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications,” *J. Mol. Liq.*, vol. 297, p. 111826, 2020.
- [99] R. O. Brennan, “The interlayer binding in graphite,” *J. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 1, pp. 40–48, 1952.
- [100] P. Sutter, “Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 171–172, 2009.
- [101] J. Wintterlin and M. L. Bocquet, “Graphene on metal surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 603, no. 10–12, pp. 1841–1852, 2009.
- [102] H. Gullapalli, A. L. Mohana Reddy, S. Kilpatrick, M. Dubey, and P. M. Ajayan, “Graphene growth via carburization of stainless steel and application in energy storage,” *Small*, vol. 7, no. 12, pp. 1697–1700, 2011.
- [103] C. R. Herron, K. S. Coleman, R. S. Edwards, and B. G. Mendis, “Simple and scalable route for the ‘bottom-up’ synthesis of few-layer graphene platelets and thin films,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3378–3383, 2011.
- [104] R. L. Taylor, “American association for the advancement of science,” *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, vol. 10, no. 10, pp. 1361–1362, 1950.
- [105] C. Y. Su, A. Y. Lu, Y. Xu, F. R. Chen, A. N. Khlobystov, and L. J. Li, “High-quality

- thin graphene films from fast electrochemical exfoliation,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 3, pp. 2332–2339, 2011.
- [106] H. Huang *et al.*, “Highly efficient electrolytic exfoliation of graphite into graphene sheets based on Li ions intercalation-expansion-microexplosion mechanism,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 21, pp. 10452–10456, 2012.
- [107] D. D. L. Chung, “Exfoliation of graphite,” *J. Mater. Sci.*, vol. 22, no. 12, pp. 4190–4198, 1987.
- [108] L. M. Viculis, J. J. Mack, O. M. Mayer, H. T. Hahn, and R. B. Kaner, “Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 9, pp. 974–978, 2005.
- [109] Y. Hernandez *et al.*, “High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 9, pp. 563–568, 2008.
- [110] M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, and J. N. Coleman, “High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3155–3162, 2010.
- [111] S. Farhat and C. D. Scott, “Review of the arc process modeling for fullerene and nanotube production,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 5, pp. 1189–1210, 2006.
- [112] B. Shen, J. Ding, X. Yan, W. Feng, J. Li, and Q. Xue, “Influence of different buffer gases on synthesis of few-layered graphene by arc discharge method,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 10, pp. 4523–4531, 2012.
- [113] L. Xie *et al.*, “Graphene nanoribbons from unzipped carbon nanotubes: Atomic structures, Raman spectroscopy, and electrical properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 27, pp. 10394–10397, 2011.
- [114] Y. R. Kang, Y. L. Li, and M. Y. Deng, “Precise unzipping of flattened carbon nanotubes to regular graphene nanoribbons by acid cutting along the folded edges,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 32, pp. 16283–16287, 2012.
- [115] L. Staudenmaier, “Method for the preparation of the graphite acid,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 31, no. 2, pp. 1481–1487, 1898.
- [116] “II. On the atomic weight of graphite,” *Proc. R. Soc. London*, vol. 10, pp. 11–12, 1860.
- [117] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
- [118] P. P. Brisebois and M. Siaz, “Harvesting graphene oxide-years 1859 to 2019: A review

- of its structure, synthesis, properties and exfoliation,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 5, pp. 1517–1547, 2020.
- [119] C. Liu *et al.*, “Fabrication and investigation on Ag nanowires/TiO₂ nanosheets/graphene hybrid nanocomposite and its water treatment performance,” *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, 2020.
- [120] S. Gupta Chatterjee, S. Chatterjee, A. K. Ray, and A. K. Chakraborty, “Graphene-metal oxide nanohybrids for toxic gas sensor: A review,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 221, pp. 1170–1181, 2015.
- [121] G. Mathew *et al.*, “Direct electrochemical reduction of hematite decorated graphene oxide (α -Fe₂O₃@rGO) nanocomposite for selective detection of Parkinson’s disease biomarker,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 115, no. February, pp. 53–60, 2018.
- [122] X. Hou, Y. Li, L. Cheng, X. Feng, H. Zhang, and S. Han, “Cobalt-molybdenum disulfide supported on nitrogen-doped graphene towards an efficient hydrogen evolution reaction,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 11664–11674, 2019.
- [123] D. Nandi, V. B. Mohan, A. K. Bhowmick, and D. Bhattacharyya, “Metal/metal oxide decorated graphene synthesis and application as supercapacitor: a review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 15, pp. 6375–6400, 2020.
- [124] J. Yang *et al.*, “Fe₃O₄-Decorated Co₉S₈ Nanoparticles In Situ Grown on Reduced Graphene Oxide: A New and Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 26, pp. 4712–4721, 2016.
- [125] B. Sravani *et al.*, “Immobilization of platinum-cobalt and platinum-nickel bimetallic nanoparticles on pomegranate peel extract-treated reduced graphene oxide as electrocatalysts for oxygen reduction reaction,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 13, pp. 7680–7690, 2020.
- [126] A. M. Al-Enizi, M. Ubaidullah, J. Ahmed, H. Alrobei, and S. M. Alshehri, “Copper nickel@reduced graphene oxide nanocomposite as bifunctional electro-catalyst for excellent oxygen evolution and oxygen reduction reactions,” *Mater. Lett.*, vol. 260, p. 126969, 2020.
- [127] Z. Chen, X. An, L. Dai, and Y. Xu, “Holey graphene-based nanocomposites for efficient electrochemical energy storage,” *Nano Energy*, vol. 73, no. February, p. 104762, 2020.
- [128] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, and C. Silva, “Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic

- semiconductors,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 10715–10722, 2015.
- [129] I. Roger, M. A. Shipman, and M. D. Symes, “Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting,” *Nat. Rev. Chem.*, vol. 1, 2017.
- [130] W. Luo, H. Shi, E. Schachtl, O. Y. Gutiérrez, and J. A. Lercher, “Active Sites on Nickel-Promoted Transition-Metal Sulfides That Catalyze Hydrogenation of Aromatic Compounds,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 57, no. 44, pp. 14555–14559, 2018.
- [131] N. Mahmood, C. Zhang, and Y. Hou, “Nickel sulfide/nitrogen-doped graphene composites: Phase-controlled synthesis and high performance anode materials for lithium ion batteries,” *Small*, vol. 9, no. 8, pp. 1321–1328, 2013.
- [132] X. Xia *et al.*, “Synthesis of free-standing metal sulfide nanoarrays via anion exchange reaction and their electrochemical energy storage application,” *Small*, vol. 10, no. 4, pp. 766–773, 2014.
- [133] K. J. Huang, J. Z. Zhang, G. W. Shi, and Y. M. Liu, “Hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide nanosheets as supercapacitors electrode material,” *Electrochim. Acta*, vol. 132, pp. 397–403, 2014.
- [134] Y. Wu *et al.*, “Unexpected intercalation-dominated potassium storage in WS₂ as a potassium-ion battery anode,” *Nano Res.*, vol. 12, no. 12, pp. 2997–3002, 2019.
- [135] S. Di *et al.*, “Interlayer-expanded MoS₂ assemblies for enhanced electrochemical storage of potassium ions,” *Nano Res.*, vol. 13, no. 1, pp. 225–230, 2020.
- [136] C. Zhang, T. H. Kang, and J. S. Yu, “Three-dimensional spongy nanographene-functionalized silicon anodes for lithium ion batteries with superior cycling stability,” *Nano Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 233–245, 2018.
- [137] S. Peng *et al.*, “MS₂ (M = Co and Ni) hollow spheres with tunable interiors for high-performance supercapacitors and photovoltaics,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 15, pp. 2155–2162, 2014.
- [138] Z. Cheng, S. Wang, D. Si, and B. Geng, “Controlled synthesis of copper sulfide 3D nanoarchitectures through a facile hydrothermal route,” *J. Alloys Compd.*, vol. 492, no. 1–2, pp. 44–49, 2010.
- [139] D. J. Li *et al.*, “Molybdenum sulfide/N-doped CNT forest hybrid catalysts for high-performance hydrogen evolution reaction,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 1228–1233, 2014.

- [140] Q. Wang *et al.*, “Facile synthesis of ultrasmall CoS₂ nanoparticles within thin N-doped porous carbon shell for high performance lithium-ion batteries,” *Small*, vol. 11, no. 21, pp. 2511–2517, 2015.
- [141] X. Zhao, D. Luo, Y. Wang, and Z. H. Liu, “Reduced graphene oxide-supported CoP nanocrystals confined in porous nitrogen-doped carbon nanowire for highly enhanced lithium/sodium storage and hydrogen evolution reaction,” *Nano Res.*, vol. 12, no. 11, pp. 2872–2880, 2019.
- [142] X. Y. Yu, L. Yu, and X. W. Lou, “Metal Sulfide Hollow Nanostructures for Electrochemical Energy Storage,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 1–14, 2016.
- [143] H. Han *et al.*, “Parallelized Reaction Pathway and Stronger Internal Band Bending by Partial Oxidation of Metal Sulfide-Graphene Composites: Important Factors of Synergistic Oxygen Evolution Reaction Enhancement,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 5, pp. 4091–4102, 2018.
- [144] Z. F. Huang *et al.*, “Hollow Cobalt-Based Bimetallic Sulfide Polyhedra for Efficient All-pH-Value Electrochemical and Photocatalytic Hydrogen Evolution,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 4, pp. 1359–1365, 2016.
- [145] F. Cao *et al.*, “Synthesis of Two-Dimensional CoS_{1.097}/Nitrogen-Doped Carbon Nanocomposites Using Metal-Organic Framework Nanosheets as Precursors for Supercapacitor Application,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 22, pp. 6924–6927, 2016.
- [146] P. Cai, J. Huang, J. Chen, and Z. Wen, “Zuschriften Oxygen-Incorporated Amorphous Cobalt Sulfide Porous Nanocubes as High-Activity Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in an Alkaline / Neutral Medium Zuschriften Angewandte,” pp. 1–5, 2017.
- [147] A. Manuscript, “Materials Chemistry A,” 2016.
- [148] G. Yilmaz, K. M. Yam, C. Zhang, H. J. Fan, and G. W. Ho, “In Situ Transformation of MOFs into Layered Double Hydroxide Embedded Metal Sulfides for Improved Electrocatalytic and Supercapacitive Performance,” vol. 1606814, pp. 1–8, 2017.
- [149] L. Hou *et al.*, “Anion-Exchange Formation of Hollow NiCo₂S₄ Nanoboxes from Mesocrystalline Nickel Cobalt Carbonate Nanocubes towards Enhanced Pseudocapacitive Properties,” pp. 557–563, 2016.
- [150] A. Manuscript, “Dalton Transactions,” 2017.
- [151] C. Xia and H. N. Alshareef, “Self-templating Scheme for the Synthesis of

- Nanostructured Transition-Metal Chalcogenide Electrodes for Capacitive Energy Storage,” 2015.
- [152] L. Yu, B. Y. Xia, X. Wang, and X. W. Lou, “General Formation of M-MoS₃ (M = Co, Ni) Hollow Structures with Enhanced Electrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 92–97, 2016.
- [153] H. Emadi, M. Salavati-Niasari, and A. Sobhani, *Synthesis of some transition metal (M: 25Mn, 27Co, 28Ni, 29Cu, 30Zn, 47Ag, 48Cd) sulfide nanostructures by hydrothermal method*, vol. 246. Elsevier B.V, 2017.
- [154] U. Evariste and G. Jiang, “Electrodeposition of Manganese-Nickel-Cobalt Sulfides on Reduced Graphene Oxide / Nickel Foam for High-Performance Asymmetric Supercapacitors,” 2019.
- [155] M. Yu, X. Li, Y. Ma, R. Liu, J. Liu, and S. Li, “Nanohoneycomb-like manganese cobalt sulfide/three dimensional graphene-nickel foam hybrid electrodes for high-rate capability supercapacitors,” *Appl. Surf. Sci.*, 2016.
- [156] C. Zhang, X. Cai, Y. Qian, H. Jiang, L. Zhou, and B. Li, “Electrochemically Synthesis of Nickel Cobalt Sulfide for High-Performance Flexible Asymmetric Supercapacitors,” no. Cvd, 2017.
- [157] L. Song, T. Wang, H. Xue, X. Fan, and J. He, “In-situ Preparation of Pd Incorporated Ordered Mesoporous Carbon as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction,” *Electrochim. Acta*, vol. 191, pp. 355–363, 2016.
- [158] L. Arroyo-Ramírez, D. Rodríguez, W. Otaño, and C. R. Cabrera, “Palladium nanoshell catalysts synthesis on highly ordered pyrolytic graphite for oxygen reduction reaction,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 4, pp. 2018–2024, 2012.
- [159] S. Il Choi *et al.*, “Composition-controlled PtCo alloy nanocubes with tuned electrocatalytic activity for oxygen reduction,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 11, pp. 6228–6234, 2012.
- [160] Y. Gorlin and T. F. Jaramillo, “A bifunctional nonprecious metal catalyst for oxygen reduction and water oxidation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 39, pp. 13612–13614, 2010.
- [161] J. Zhang and C. M. Li, “Nanoporous metals: Fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 21, pp. 7016–7031, 2012.
- [162] C. C. Hu, K. H. Chang, M. C. Lin, and Y. T. Wu, “Design and tailoring of the

- nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 12, pp. 2690–2695, 2006.
- [163] Y.-C. Lu, H. A. Gasteiger, and Y. Shao-Horn, “Catalytic Activity Trends of Oxygen Reduction Reaction for,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 19048–19051, 2011.
- [164] S. Zhao, L. Yan, H. Luo, W. Mustain, and H. Xu, “Recent progress and perspectives of bifunctional oxygen reduction/evolution catalyst development for regenerative anion exchange membrane fuel cells,” *Nano Energy*, vol. 47, pp. 172–198, 2018.
- [165] H. Y. Jung, S. Park, and B. N. Popov, “Electrochemical studies of an unsupported PtIr electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode in a unitized regenerative fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 191, no. 2, pp. 357–361, 2009.
- [166] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, and J. Zhang, “A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 9, pp. 3167–3192, 2011.
- [167] H. Yamazaki, A. Shouji, M. Kajita, and M. Yagi, “Electrocatalytic and photocatalytic water oxidation to dioxygen based on metal complexes,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, no. 21–22, pp. 2483–2491, 2010.
- [168] F. Cheng, J. Shen, W. Ji, Z. Tao, and J. Chen, “Selective synthesis of manganese oxide nanostructures for electrocatalytic oxygen reduction,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 2, pp. 460–466, 2009.
- [169] C. Ouyang, S. Feng, J. Huo, and S. Wang, “Three-dimensional hierarchical MoS₂/CoS₂ heterostructure arrays for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution,” *Green Energy Environ.*, vol. 2, no. 2, pp. 134–141, 2017.
- [170] L. Li *et al.*, “N-Doped porous carbon nanosheets decorated with graphitized carbon layer encapsulated Co₉S₈ nanoparticles: An efficient bifunctional electrocatalyst for the OER and ORR,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 3, pp. 901–907, 2019.
- [171] Y. Liang *et al.*, “Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 7, pp. 3517–3523, 2012.
- [172] V. Rashkova, S. Kitova, I. Konstantinov, and T. Vitanov, “Vacuum evaporated thin films of mixed cobalt and nickel oxides as electrocatalyst for oxygen evolution and reduction,” *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 10, pp. 1555–1560, 2002.
- [173] H. Bandal, K. K. Reddy, A. Chaugule, and H. Kim, “Iron-based heterogeneous

- catalysts for oxygen evolution reaction; change in perspective from activity promoter to active catalyst,” *J. Power Sources*, vol. 395, no. February, pp. 106–127, 2018.
- [174] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, and H. Dai, “ChemInform Abstract: Strongly Coupled Inorganic/Nanocarbon Hybrid Materials for Advanced Electrocatalysis,” *ChemInform*, vol. 44, no. 21, p. no-no, 2013.
- [175] A. J. Esswein, M. J. Mcmurdo, P. N. Ross, A. T. Bell, and T. D. Tilley, “Size-dependent activity of Co₃O₄ nanoparticle anodes for alkaline water electrolysis,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 33, pp. 15068–15072, 2009.
- [176] A. Manuscript, “CrystEngComm.”
- [177] N. Garg, M. Basu, K. Upadhyaya, S. M. Shivaprasad, and A. K. Ganguli, “Controlling the aspect ratio and electrocatalytic properties of nickel cobaltite nanorods,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 46, pp. 24328–24336, 2013.
- [178] T. Maiyalagan, K. R. Chemelewski, and A. Manthiram, “Role of the morphology and surface planes on the catalytic activity of spinel $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ for oxygen evolution reaction,” *ACS Catal.*, vol. 4, no. 2, pp. 421–425, 2014.
- [179] S. Chen and S. Z. Qiao, “Hierarchically porous nitrogen-doped graphene-NiCo₂O₄ Hybrid Paper as an advanced electrocatalytic water-splitting material,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 11, pp. 10190–10196, 2013.
- [180] K. Zeng *et al.*, “Recent Advances in Non-Noble Bifunctional Oxygen Electrocatalysts toward Large-Scale Production,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 27, pp. 1–23, 2020.
- [181] X. Zhai, W. Yang, M. Li, G. Lv, J. Liu, and X. Zhang, “Noncovalent hybrid of CoMn₂O₄ spinel nanocrystals and poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized carbon nanotubes as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction,” *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 277–286, 2013.
- [182] P. Kuang, M. He, H. Zou, J. Yu, and K. Fan, “0D/3D MoS₂-NiS₂/N-doped graphene foam composite for efficient overall water splitting,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 254, no. December 2018, pp. 15–25, 2019.
- [183] X. Xie, L. Shang, R. Shi, G. I. N. Waterhouse, J. Zhao, and T. Zhang, “Tubular assemblies of N-doped carbon nanotubes loaded with NiFe alloy nanoparticles as efficient bifunctional catalysts for rechargeable zinc-air batteries,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 24, pp. 13129–13136, 2020.
- [184] A. Lv, S. Lu, W. Xu, Z. Wang, Y. Shen, and G. Liu, “One-pot synthesis of NiCo₂O₄/rGO/NF hybrid electrode materials realizing ultrahigh capacitance and

- rapid charge/discharge at large current density,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 511, no. January, p. 145538, 2020.
- [185] S. Bag, K. Roy, C. S. Gopinath, and C. R. Raj, “Facile single-step synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide-Mn₃O₄ hybrid functional material for the electrocatalytic reduction of oxygen,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 4, pp. 2692–2699, 2014.
- [186] H. R. Byon, J. Suntivich, and Y. Shao-horn, “Graphene-Based Non-Noble-Metal Catalysts for Oxygen.pdf,” pp. 3421–3428, 2011.
- [187] R. Ning, J. Tian, A. M. Asiri, A. H. Qusti, A. O. Al-youbi, and X. Sun, “Spinel CuCo₂O₄ Nanoparticles Supported on N-Doped Reduced.pdf,” vol. 29, p. 13146–13151, 2013.
- [188] T. Nagai, S. ichi Yamazaki, M. Asahi, Z. Siroma, N. Fujiwara, and T. Ioroi, “Metalloporphyrin-modified perovskite-type oxide for the electroreduction of oxygen,” *J. Power Sources*, vol. 293, pp. 760–766, 2015.
- [189] M. Yuasa, N. Yamazoe, and K. Shimanoe, “Durability of Carbon-Supported La-Mn-Based Perovskite-Type Oxides as Oxygen Reduction Catalysts in Strong Alkaline Solution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 4, p. A411, 2011.
- [190] A. Habrioux, C. Morais, T. W. Napporn, and B. Kokoh, “Recent trends in hydrogen and oxygen electrocatalysis for anion exchange membrane technologies,” *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 21, no. 2, pp. 146–159, 2020.
- [191] Q. Liu, J. Jin, and J. Zhang, “NiCo₂S₄@graphene as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 11, pp. 5002–5008, 2013.
- [192] T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, and C. Marichal, “Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 153, pp. 100–114, 2012.
- [193] I. Abidat *et al.*, “Electrochemically induced surface modifications of stability in alkaline medium †,” pp. 17433–17444, 2015.
- [194] P. L. Llewellyn, “Thermodynamic and structural properties of physisorbed phases within the model mesoporous adsorbent M4IS (pore diameter,” vol. 354, pp. 468–474, 1996.
- [195] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, and M. E. Davis, “A high-silica zeolite with a 14-tetrahedral-atom pore opening,” *Nature*, vol. 381, no. 6580.

- pp. 295–298, 1996.
- [196] M. Joshi, A. Bhattacharyya, and S. W. Ali, “Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles,” *Indian J. Fibre Text. Res.*, vol. 33, no. 3, pp. 304–317, 2008.
- [197] “H97858.pdf.”
- [198] J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark, “Density functional theory methods for characterization of porous materials,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, no. 2010, pp. 3–32, 2013.
- [199] M. Tiemann, “Porous metal oxides as gas sensors,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 13, no. 30, pp. 8376–8388, 2007.
- [200] A. Gürses, Ç. Doğar, M. Yalçın, M. Açıkyıldız, R. Bayrak, and S. Karaca, “The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 217–228, 2006.
- [201] S. Zhang *et al.*, “Rice husks as a Sustainable Silica Source for hierarchical flower-like metal silicate architectures assembled into ultrathin nanosheets for adsorption and catalysis,” *J. Hazard. Mater.*, 2016.
- [202] S. Zhang *et al.*, “Superior adsorption capacity of hierarchical iron oxide@magnesium silicate magnetic nanorods for fast removal of organic pollutants from aqueous solution,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 38, pp. 11691–11697, 2013.
- [203] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Kawakita, and K. Ogura, “High surface-area silica with controlled pore size prepared from nanocomposite of silica and citric acid,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 51, pp. 12184–12191, 2000.
- [204] D. M. K. Abro, P. J. M. R. Dable, V. Amstutz, E. K. Kwa-Koffi, and H. Girault, “Forced Electrocodeposition of Silica Particles into Nickel Matrix by Horizontal Impinging Jet Cell,” *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, vol. 05, no. 02, pp. 51–63, 2017.
- [205] V. Potapov, A. Serdan, D. Gorev, S. Zubaha, and E. Shunina, “Colloid silica in hydrothermal heat carrier: Characteristics, technology of extraction, industrial applications,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 249, no. 1, 2019.
- [206] D. Li *et al.*, “ β -Cyclodextrin functionalized SBA-15 via amide linkage as a super adsorbent for rapid removal of methyl blue,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 583, pp. 100–112, 2021.
- [207] A. R. Martins, I. T. Cunha, A. A. S. Oliveira, and F. C. C. Moura, “Highly ordered spherical SBA-15 catalysts for the removal of contaminants from the oil industry,”

- Chem. Eng. J.*, vol. 318, pp. 189–196, 2017.
- [208] Y. Pei, Z. Jiang, and L. Yuan, “nanocomposites with ultrahigh adsorption performance and excellent recycling 1 P re of,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, p. 123816, 2019.
- [209] I. Hussain, Y. Li, J. Qi, J. Li, and L. Wang, “Nitrogen-enriched carbon sheet for Methyl blue dye adsorption,” *J. Environ. Manage.*, vol. 215, pp. 123–131, 2018.
- [210] Z. H. Yu *et al.*, “Removal of methylene blue over low-cost mesoporous silica nanoparticles prepared with naturally occurring diatomite,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 88, no. 3, pp. 541–550, 2018.
- [211] D. A. Fungaro, M. Bruno, and L. C. Grosche, “Adsorption and kinetic studies of methylene blue on zeolite synthesized from fly ash,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 2, no. 1–3, pp. 231–239, 2009.
- [212] K. S. Ho and G. Mckaf, “The Kinetics of Sorption of Basic Dyes fi-om Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat,” vol. 76, 2000.
- [213] L. Lin, S. R. Zhai, Z. Y. Xiao, Y. Song, Q. Da An, and X. W. Song, “Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks,” *Bioresour. Technol.*, vol. 136, pp. 437–443, 2013.
- [214] M. Erfani and V. Javanbakht, “Methylene Blue removal from aqueous solution by a biocomposite synthesized from sodium alginate and wastes of oil extraction from almond peanut,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 114, pp. 244–255, 2018.
- [215] M. Acik *et al.*, “The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 40, pp. 19761–19781, 2011.
- [216] S. Hou, S. Su, M. L. Kasner, P. Shah, K. Patel, and C. J. Madarang, “Formation of highly stable dispersions of silane-functionalized reduced graphene oxide,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 501, no. 1–3, pp. 68–74, 2010.
- [217] D. Yang *et al.*, “Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 1, pp. 145–152, 2009.
- [218] S. Park *et al.*, “Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 6592–6594, 2008.
- [219] S. Sandoval, N. Kumar, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, A. Fuertes, and G. Tobias, “Enhanced thermal oxidation stability of reduced graphene oxide by nitrogen

- doping,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 38, pp. 11999–12003, 2014.
- [220] X. M. Tang, J. Weber, S. N. Mikhailov, C. Müller, W. Hänni, and H. E. Hintermann, “Structure stability of hydrogenated amorphous carbon film during thermal annealing,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 185, no. 1–2, pp. 145–150, 1995.
- [221] T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado, “Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 11, pp. 1561–1565, 1995.
- [222] E. F. Antunes, A. O. Lobo, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, A. A. Martin, and C. Verissimo, “Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 11, pp. 2202–2211, 2006.
- [223] “Science and Technology Library Science and Technology Library,” no. November, p. 6666, 1995.
- [224] W. Liu *et al.*, “Controllable Urchin-Like NiCo₂S₄ Microsphere Synergized with Sulfur-Doped Graphene as Bifunctional Catalyst for Superior Rechargeable Zn–Air Battery,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 11, pp. 1–11, 2018.
- [225] S. Peng *et al.*, “In situ growth of NiCo₂S₄ nanosheets on graphene for high-performance supercapacitors,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 86, pp. 10178–10180, 2013.
- [226] Y. Zhao, H. Zhang, Y. Lin, J. Chen, K. Li, and A. Cheng, “Design and construction of nickel-cobalt-sulfide nanoparticles in-situ grown on graphene with enhanced performance for asymmetric supercapacitors,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 108, no. March, p. 107925, 2020.
- [227] P. Wu *et al.*, “A N-doped graphene-cobalt nickel sulfide aerogel as a sulfur host for lithium-sulfur batteries,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 55, pp. 32247–32257, 2019.
- [228] H. Li *et al.*, “Construction of core-shell cobalt sulfide/manganese molybdate nanostructure on reduced graphene oxide/Ni foam as an advanced electrode for high-performance asymmetric supercapacitor,” *Electrochim. Acta*, vol. 312, pp. 213–223, 2019.
- [229] L. S. Bezerra and G. Maia, “Developing efficient catalysts for the OER and ORR using a combination of Co, Ni, and Pt oxides along with graphene nanoribbons and NiCo₂O₄,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 34, pp. 17691–17705, 2020.
- [230] L. Zhang *et al.*, “Facile synthesis of iron oxides/reduced graphene oxide composites:

- Application for electromagnetic wave absorption at high temperature,” *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 6–9, 2015.
- [231] R. Djara *et al.*, “Nanostructured Carbon-Nitrogen-Sulfur-Nickel Networks Derived From Polyaniline as Bifunctional Catalysts for Water Splitting,” *Front. Chem.*, vol. 8, no. May, 2020.
- [232] K. Kumar *et al.*, “Physical and Chemical Considerations for Improving Catalytic Activity and Stability of Non-Precious-Metal Oxygen Reduction Reaction Catalysts,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 12, pp. 11264–11276, 2018.
- [233] R. N. Singh, J. -F. Koenig, G. Poillerat, and P. Chartier, “Electrochemical Studies on Protective Thin Co_3O_4 and NiCo_2O_4 Films Prepared on Titanium by Spray Pyrolysis for Oxygen Evolution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 5, pp. 1408–1413, 1990.