

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences  
Département de physique

Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Physique appliquée

Thème :

**Elaboration et Caractérisation des Nanocomposites à base  
de Graphène par voie Électrophorèse : Application à la  
Dégradation de Polluants Organiques Le Bleu de  
Méthylène.**

Présenté par :

**Benkara Amira Nour El Houda**

Soutenu le 30/09 /2019 devant le jury composé de :

Président	Benmamar	Professeur	Université de Blida 1
Encadreur	Naama Sabrina	Maitre de recherche B	CRTSE-Alger
Co- Encadreur	Baba Ahmed Latifa	Maitre de conférence A	Université de Blida 1
Examineur	Moulai Fatah	Maitre de recherche B	CRTSE-Alger

# Remerciements

## Remerciements

---

*Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été réalisé dans la Division des Technologies de Semi-conducteurs pour l'Energétique au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique CRTSE à Alger.*

*Tout d'abord, Je tiens à remercier Dieu de nous avoir donné la force, le courage et la patience pour mener à terme ce travail. Je remercie sincèrement mes encadreurs, Dr. Naama Sabrina et Dr Baba Ahmed Latifa de m'avoir donné leur confiance pour mener à bien ce travail. J'apprécie particulièrement le soutien qu'elle m'ont apporté et les moyens matériels et scientifiques mis à ma disposition, aussi pour leurs conseils pour la réalisation de le présent mémoire.*

*Je voudrais également remercier les membres du jury pour avoir accepté ce travail et avoir consacré leurs temps pour évaluer mon travail et toutes les remarques intéressantes se rapportant à la soutenance de mon mémoire. Je tiendrais à remercier le Dr Benmamar qui à fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance. Sans oublier Mr. Moulai Fatah pour l'intérêt et le soutien moral qu'il a porté à mon travail.*

*Je remercie également Mr Manseri Amar ingénieur de recherche conseillé au niveau de CRTSE pour les caractérisations des MEB et EDX.*

*Mes vifs remerciements vont aussi à toutes mes amies, à l'équipe de Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique CRTSE à Alger, qui m'ont encouragées durant le stage pratique.*

## *Dédicace*

---

*J'ai l'honneur de dédier ce travail :*

*À vous les âmes les plus chères de ma vie, mes très chers parents, vous avez fait plus que votre devoir, je voudrai que vous sachiez que je vous aime bien, je remercie Dieu le Grand et l'observent de m'avoir donné ce privilège d'être votre fille, Je prie Dieu de vous garder en bonne santé pour une longue vie et de m'aider à être toujours votre fierté;*

*À ma chère sœur Asma, je te souhaite toute la réussite ;*

*À mes chers frères Aymen, Mustapha et Missoum, je vous adore ;*

*À mes tantes Rachida, Nacira, Naima, ... ainsi qu'à leurs enfants et toute ma belle famille.*

*À ma chère cousine Siham et son chère mari Mohamed Kamel ainsi qu'à leurs enfants Youcef,*

*Farah, Anes, Yacine.*

*À mes cousines, cousins et mes tantes ;*

*À mes chères amies, avec qui j'ai partagé des moments inoubliables.*

*À tous les étudiants de notre promotion*

*À tous ceux qui me sont chers je dédie ce modeste travail.*

*Amira Nour El Houda*

# **Liste Des Abreviations Et Des Symboles**

AgNO<sub>3</sub>: Nitrate d'argent

Ag<sup>+</sup> : ion argent

Ag<sub>2</sub>O: Oxyde d'argent

BM : Bleu de méthylène

Cu : Cuivre

CuSO<sub>4</sub> : Sulfate de cuivre

CuO<sub>2</sub> : Oxyde de cuivre

CVD :Dépôt chimique en phase vapeur (en anglais Chemical Vapor Deposition)

DRX : Diffraction des Rayons X

EDI : Eau désionisée

EDX :Spectrométrie par dispersion d'énergie X

Eg : Energie de la bande interdite

GO : Oxyde de graphene

HF: Acide fluorhydrique

HNO<sub>3</sub>: Acide nitrique

H<sub>2</sub> : Hydrogène

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Peroxyde d'hydrogène

KMNO<sub>4</sub> : Permanganate de potassium

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

NP : Nanoparticule

NTC : Nanotube de carbone

OH\* : Radical hydroxyl

POAs : Procédés d'Oxydation Avancée

Si: Silicium

SiNFs-Ox : Nanofils de silicium oxydé

SiNFs-H : Nanofils de silicium hydrogéné

SiNFs/CuNPs : Nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de cuivre

SiNFs/ GO/NPs Cu : Nanofils de silicium modifié par l' Oxyde de graphene décoré des nanoparticules de cuivre

TiO<sub>2</sub> : Dioxyde de titane

UV : Ultra-Violet

Vis: Visible

VLS : Vapeur-Liquide-Solide

VSS: Vapeur-Solide-Solide

1D : Unidimensionnelle

2D: Bidimensionnelle

3D: Tridimensionnelle

C<sub>0</sub> : Concentration initiale du polluant (mol/l)

C : Concentration de la solution utilisée (mol/l)

e<sup>-</sup> : Electron

eCB<sup>-</sup> : Electron dans la bande de conduction

h<sup>+</sup> : Trou

*hν* : Energie des photons (eV)

I : Courant (A)

I<sub>s</sub> : Courant de saturation de la diode (A)

I(V) : Courant (tension)

I(t) : Courant (temps)

I<sub>0</sub> : Intensité incidente

I : Intensité transmise.

ρ: Résistivité (Ohm.Cm)

λ: Longueur d'onde (nm)

θ : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le polluant.

Ω.cm : Ohm centimètre

# Liste des figures



## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b>	Les deux approches d'élaboration de nanostructures.
<b>Figure I.2</b>	Image MEB des nanofils de silicium élaborés par gravure chimique dans la solution HF/AgNO <sub>3</sub> : (a) vue en coupe des dendrites d'argent (Ag), (b, c) vue en coupe et en plan après enlèvement de l'argent respectivement.
<b>Figure I.3</b>	Du graphite au graphène.
<b>Figure I.4</b>	Quelques formes allotropiques du carbone.
<b>Figure I.5</b>	Représentation schématique de la technique de dépôt par électrophorèse.
<b>Figure I.6</b>	Principe de la photocatalyse hétérogène.
<b>Figure II.1</b>	Schéma du système utilisé pour la formation des nanofils de silicium.
<b>Figure II.2</b>	Cellule électrochimique de dépôt électrophorétique.
<b>Figure II.3</b>	Structure du bleu de méthylène.
<b>Figure II.4</b>	Photo réelle et schéma d'expérience de photodégradation.
<b>Figure II.5</b>	Photo réelle de la Spectrophotométrie UV/Visible.
<b>Figure III.1</b>	Spectre d'absorbance de l'oxyde de graphène (0.05mg/ml).
<b>Figure III.2</b>	Photographie de l'échantillon de silicium, (a) avant et (b) après l'élaboration des nanofils.
<b>Figure III.3</b>	Images MEB en plan (a, b) et en coupe transversale (c, d) des nanofils de silicium obtenue par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes.
<b>Figure III.4</b>	Spectre DRX des nanofils de silicium non modifié.
<b>Figure III.5</b>	Images MEB en plan (a, b) des nanofils de silicium modifié avec l'oxyde de graphène réduit de différents temps : (a) t=10s et (b) t=4min.
<b>Figure III.6</b>	Spectre EDX des nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène réduit.
<b>Figure III.7</b>	Images MEB en plan (a, b) des nanofils de silicium modifié avec l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre de différents grossissements.
<b>Figure III.8</b>	Spectre EDX des nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre.
<b>Figure IV.1</b>	Spectre d'absorbance de la solution bleu de méthylène.
<b>Figure IV.2</b>	Spectre d'absorbance du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation UV sans catalyseur.
<b>Figure IV.3</b>	Spectres d'absorbance du Bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation en présence de nanofils de silicium : (a) hydrogéné, (b) oxydé.

## Liste des Figures

<b>Figure IV.4</b>	Cinétique de photodégradation du Bleu de méthylène sous irradiation UV : (a) photolyse (b) en présence de nanofils de silicium hydrogénés (c) en présence de nanofils de silicium oxydés.
<b>Figure IV.5</b>	Cinétique de photodégradation du Bleu de méthylène sous irradiation UV, en présence de photocatalyseurs SiNFs modifié par GO de différents temps de dépôt : (a) 5s, (b) 10s, (c) 30s, (d) 60s, (e) 120s et (f) 240s.
<b>Figure IV.6</b>	Spectres d'absorbance du Bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation en présence de photocatalyseurs SiNFs/GO de différentes tensions de polarisation appliquées.
<b>Figure IV.7</b>	Cinétique de photodégradation du Bleu de méthylène sous irradiation UV, en présence de photocatalyseurs SiNFs modifié par GO de différentes tension de polarisation de dépôt : (a) 30 volt, (b) 60 volt et (c) 120 volt.
<b>Figure IV.8</b>	Cinétique de photodégradation du Bleu de méthylène sous irradiation UV, en présence de photocatalyseurs SiNFs modifié par de nanocomposite GO/NPsCu de différents temps de dépôt : (a) 10s, (b) 30s, (c) 120s, et (d) 240s.
<b>Figure IV. 9</b>	Spectres d'absorbance du Bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation en présence de photocatalyseurs SiNFs/GO/NPsCu de différentes tensions de polarisation appliquées.
<b>Figure IV.10</b>	Cinétique de photodégradation du Bleu de méthylène sous irradiation UV, en présence de photocatalyseurs SiNFs modifié par GO/NPsCu de différentes tension de polarisation de dépôt : (a) 30 volt, (b) 60 volt et (c) 120 volt.
<b>Figure IV.11</b>	Effet de la réutilisation du photocatalyseurSiNFs/GO/NPCu sur la photodégradation du bleu de méthylène.

# Liste des tableaux

## Liste des Tableaux

---

<b>Tableau I.1</b>	Les propriétés principales d'un nanofeuillet de graphène.
<b>Tableau II.2</b>	Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

# **Table des matières**

# Table des matières

Remerciements

Dédicace

Des Abreviations Et Des Symboles

Liste des figures

Liste des Tableaux

Table des matières

Introduction générale.....1

## Chapitre I : Etude bibliographique

I. Introduction .....4

II. Les Nanomatériaux .....4

II.1 Différents types de nanomatériaux .....4

II.2 Procédés de fabrication des nanomatériaux .....4

II.2.1 L'approche ascendante « bottom-up ».....5

II.2.2 L'approche descendante « top-down ».....5

III. Les nanofils de silicium .....6

IV. Elaboration de nanofils de silicium.....7

IV.1 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par métal en une seule étape.....7

IV.2 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par métal en deux étapes.....8

V. Graphène .....8

V.1 Histoire et propriétés du Graphène.....8

V.2 Synthèse du graphène.....10

V.3 Synthèse des nanocomposites à base de graphène et nanoparticules métalliques par dépôt électrophorétique.....	11
V.4 Le principe de la technique de dépôt par électrophorèse...	11
<b>VI. La photocatalyse hétérogène .....</b>	<b>13</b>
VI.1 Principe de fonctionnement de la photocatalyse hétérogène.....	13
VI.2 Avantages de la photocatalyse .....	15
<b>VII. Conclusion.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre II : les techniques d'élaborations et caractérisations</b>	
<b>I. Introduction .....</b>	<b>16</b>
<b>II. Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes.....</b>	<b>16</b>
II.1 Préparation et nettoyage des échantillons .....	16
II.2 Gravure chimique des nanofils de silicium .....	17
a) Dépôt de nanoparticules d'argent.....	17
b) Gravure chimique (etching) .....	17
II.3 Synthèse du graphène .....	17
<b>III. Dépôt par voie électrophorèse de l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène modifié par les nanoparticules de cuivre .....</b>	<b>18</b>
III.1 Effet du temps de dépôt électrophorétique.....	19
III.2 Effet de la tension de polarisation appliquée.....	19
<b>VI. Expérience de la photodégradation de méthylène bleu .....</b>	<b>19</b>
VI.1 Le bleu de méthylène .....	19
VI.2 Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.....	20
VI.3 Toxicité du bleu de méthylène .....	20
<b>V. Techniques d'élaboration .....</b>	<b>22</b>

V.1 Spectrophotométrie UV/Visible .....	22
V.2 Microscope électronique à balayage (MEB) .....	24
V.3 Spectrométrie par dispersion d'énergie X (EDSX) .....	24
V.4 Diffraction par rayons X (DRX) .....	25
<b>VI. Conclusion .....</b>	<b>25</b>

### **Chapitre III : Résultat et discussion**

<b>I. Introduction .....</b>	<b>26</b>
<b>II. Caractérisation de l'oxyde de graphène .....</b>	<b>26</b>
<b>III. Etude morphologique et structurelle .....</b>	<b>26</b>
<b>III.1</b> Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal .....	<b>26</b>
<b>III.2</b> Modification de nanofils de silicium à base de graphène par voie électrophorèse.....	<b>29</b>
<b>IV. Conclusion .....</b>	<b>31</b>

### **CHAPITRE IV : Application En Photocatalyse Hétérogène**

<b>I. Introduction .....</b>	<b>32</b>
<b>II. Expérience de la dégradation photocatalyse du Bleu de méthylène .....</b>	<b>32</b>
<b>III. Photodégradation de Bleu méthylène .....</b>	<b>33</b>
<b>III.1</b> Photodégradation de Bleu méthylène en photolyse .....	<b>33</b>
<b>III.2</b> Photodégradation de Bleu méthylène en présence de photocatalyseurs nanofils de silicium .....	<b>34</b>
<b>III.3</b> Photodégradation du bleu de méthylène en présence de photocatalyseurs nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène GO .....	<b>36</b>
<b>III.3.1</b> Effet du temps de dépôt électrophorétique .....	<b>36</b>
<b>III.3.2</b> Effet de tension de polarisation appliquée .....	<b>37</b>
<b>III.4</b> Photodégradation du Bleu de méthylène en présence de photocatalyseurs nanofils de silicium modifié par de nanocomposites à base de l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre.....	<b>40</b>



<b>III.4.1</b> Effet du temps de dépôt électrophorétique .....	<b>40</b>
<b>III.4.2</b> Effet de la tension de polarisation appliquée .....	<b>41</b>
<b>IV. Effet de réutilisation</b> .....	<b>44</b>
<b>V. Mécanisme de dégradation</b> .....	<b>45</b>
<b>VI. Conclusion</b> .....	<b>46</b>
<b>Résumé</b> .....	

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

---

Aujourd'hui, plus que jamais, nous pouvons être sûrs que l'activité humaine et le mode de vie actuel sont responsables de l'amplification des problèmes de pollution environnementale. Depuis plusieurs années les recherches sont menées pour trouver de nouvelles technologies capables de purifier l'air et l'eau de ces contaminants par des procédés efficaces et économiques.

Parmi ces polluants on trouve des produits d'usage quotidien (détergents, désinfectants, antioxydants...), des produits d'origine industrielle (retardateurs de flamme, nanoparticules) et émergents, d'origine des médicaments soumis ou non à prescriptions médicales (antibiotiques, pharmaceutiques, hormones) à usage humain ou vétérinaire. Ces polluants, se caractérisent par leurs effets à long terme sur la santé humaine, animal et l'écosystème.

Actuellement, de nombreux rapports ou revues font état de l'avancée de la recherche sur les matériaux nanostructurés tant sur leurs synthèses, leurs caractérisations, leurs propriétés que sur leurs utilisations, dans des dispositifs nanotechnologiques [1].

Depuis quelques années, un fort engouement s'est développé pour tout ce qui touche aux "Nanotechnologies". Historiquement, c'est lors d'un discours devant l'assemblée de l'American Physical Society en décembre 1959, que le physicien Richard Feynmann évoqua la potentialité de toutes petites particules de la matière condensée : « je suis certain que si nous maîtrisons la structure de la matière à petite échelle [2], nous accéderons à un beaucoup plus grand nombre de propriétés de la matière ». Les nanomatériaux sont constitués de structures élémentaires dont au moins une des dimensions est comprise entre 1 et 100 nanomètres.

Les nanosciences, les nanotechnologies et les nanomatériaux sont actuellement en plein essor et constituent un domaine transversal entre la physique, la chimie et bien d'autres domaines. La nanostructuration des semi-conducteurs permet l'obtention des tailles réduites susceptibles de leur attribuer de nouvelles propriétés (physiques, électroniques, magnétiques, optiques...) par comparaison à celles du matériau massif. Durant les deux dernières décennies, ils se sont imposés comme deux secteurs majeurs de la recherche, tant pour les sciences que pour les applications. La nanotechnologie recouvre toutes les techniques de miniaturisation qui permettent de fabriquer et d'exploiter les matériaux de taille nanométrique. Les nanosciences regroupent les disciplines scientifiques qui permettent de comprendre et de prévoir les nouvelles propriétés de ces matériaux. Les nanomatériaux constituent les briques élémentaires des matériaux du futur [3].

## Introduction générale

---

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) apportent une solution efficace. Ils permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement par la formation de radicaux extrêmement réactifs et non sélectifs tels que les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ) [4]. Parmi les procédés d'oxydation avancée producteurs de radicaux hydroxyles, on cite la photocatalyse hétérogène.

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'eau. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques. La photocatalyse présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement utilisées pour le traitement de l'eau et de l'air (précipitation, adsorption sur charbon actif, etc...). En effet, elle peut être réalisée à la température ambiante et sous l'énergie solaire directe ou de l'éclairage artificiel (UV ou Visible). Plusieurs photocatalyseurs ont été testés le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est de loin le plus étudié à cause de sa stabilité photochimique [5]. Récemment, plusieurs chercheurs ont découvert les propriétés photocatalytiques des nanostructures de Silicium, conduisant à la dégradation d'un certain nombre de molécules et notamment des colorants [6].

Le silicium a été considéré comme un mauvais catalyseur vu que sa bande de valence n'est pas suffisamment positive pour oxyder les polluants organiques. Cependant, le silicium sous sa forme nanostructurée (notamment les nanofils de silicium) a montré une très bonne activité photocatalytique ainsi que les nanofils de silicium modifiés par des métaux nobles en raison que ces nanofils augmentent la ration surface/volume et favorise l'absorption du polluant en comparant avec le matériau massif.

L'objectif de ce travail, consiste à élaborer et caractériser de nouveaux photocatalyseurs de nouvelles génération sous forme des nanofils de silicium modifié par des nanocomposites à base de graphène et nanoparticules métallique (cuivre) afin de les utiliser pour la dégradation d'un polluant organique le bleu de méthylène.

Les nanofils de silicium sont élaborés par la méthode de gravure chimique assistée par un métal (Metal-Assisted-Chemical-Etching) qui fait partie de l'approche top-down, c'est une technique simple, rapide, efficace et peu coûteuse [7].

## **Introduction générale**

---

Cependant, la formation de dépôt de l'oxyde de graphène décorés par les nanoparticules de cuivre sur les nanofils de silicium en fonction des paramètres expérimentaux a été synthétisée par la méthode de dépôt électrophorétique (EPD).

Ce travail expérimental a été réalisé au niveau du centre de recherche en technologie des semiconducteurs pour l'énergétique (CRTSE) au sein de la division TESE, et les différentes techniques de caractérisations ont été faites dans plusieurs institutions à savoir : CRTSE, CRNB.

Ce manuscrit de mémoire s'articule en quatre chapitres:

- ✓ Le premier chapitre de ce mémoire présente une synthèse bibliographique assez générale, avec une étude qui concernant le silicium et l'oxyde de graphène, ainsi la méthode d'élaboration de nanofils de silicium. Le principe et le mécanisme de la photocatalyse hétérogène et la nature de polluant utilisé le Bleu de méthylène.
- ✓ Le deuxième chapitre sera réservé aux matériels et méthodes utilisés lors des expérimentations ainsi les différentes techniques de caractérisations .
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la discussion de tous les résultats expérimentaux obtenus après la gravure chimique des nanofils et le dépôt de l'oxyde de graphène.
- ✓ Le quatrième chapitre est consacré à la réalisation d'une application photocatalytique. Pour cela nous allons étudier les propriétés photocatalytique des nanofils de silicium modifiés par l'oxyde de graphène et des nanocomposites à base de l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre.

Enfin, ce manuscrit de mémoire se termine par une conclusion générale qui illustre les principaux résultats obtenus à travers notre étude.

**CHAPITRE I :**  
**Etude Bibliographique**

# CHAPITRE I : Etude Bibliographique

---

## I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter de manière générale les matériaux nanostructurés et plus particulièrement les nanofils de silicium. Ensuite nous présenterons brièvement un rappel théorique sur la synthèse du graphène. Nous exposons aussi la méthode de dépôt par voie électrophorèse utilisé pour le dépôt de l'oxyde de graphène et des nanoparticules métalliques sur les nanofils de silicium et enfin, nous aborderons le principe de la photocatalyse hétérogène qui est choisi comme application.

## II. Les Nanomatériaux

Les nanomatériaux sont constitués de structures élémentaires dont au moins une des dimensions est comprise, entre 1 et 100 nanomètres (nm). Cette caractéristique dimensionnelle confère à ces matériaux des propriétés et des comportements particuliers, utilisés notamment pour de nouvelles applications technologiques.

### II.1 Différents types de nanomatériaux

On distingue arbitrairement trois catégories de nanomatériaux :

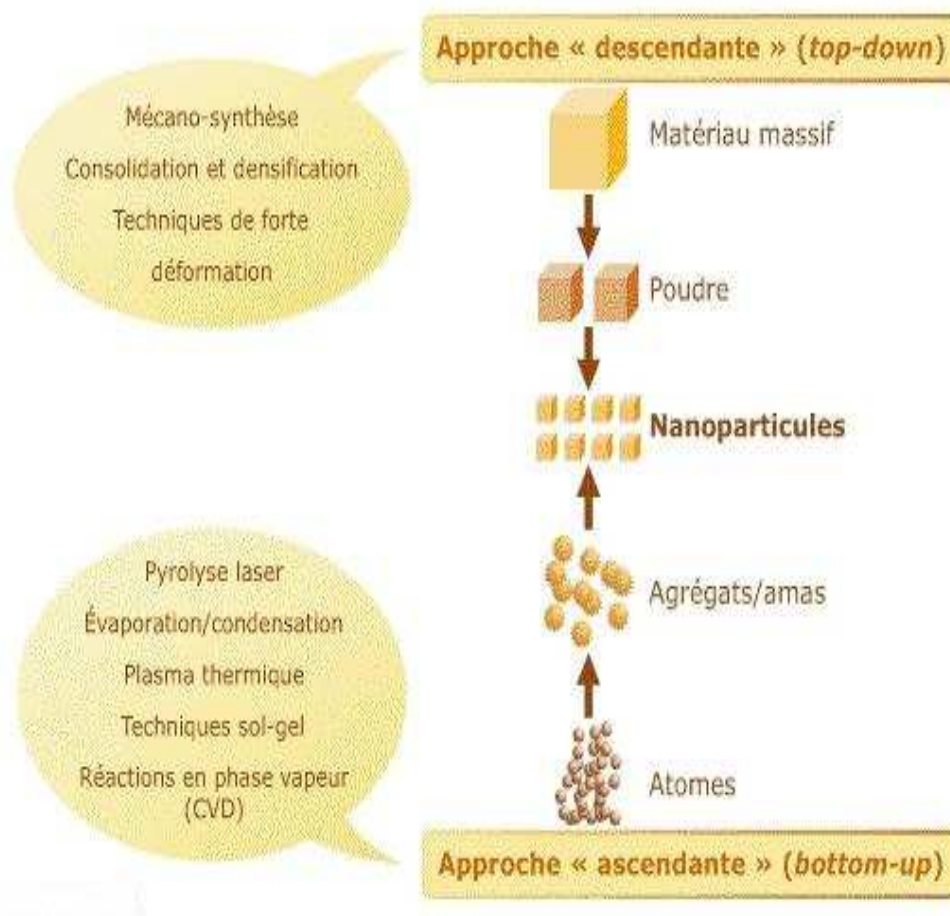
1. Les nano-objets 0D sont représentés par des nanoparticules comme les agrégats, les colloïdes et les cristaux, elles sont constituées de quelque dizaine à quelque milliers d'atomes.
2. Les nano-objets 1D sont des nanotubes, des nanofils ... dont la dimension nanométrique concerne seulement le diamètre.
3. Les nano-objets 2D sont des couches minces nanométriques de quelques nanomètres d'épaisseur généralement déposées sur un matériau massif.

### II.2 Procédés de fabrication des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. La méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) de la méthode dite « descendante » (top-down). Les deux approches sont illustrées sur la figure I.1. La première utilise un précurseur moléculaire. En partant d'une molécule, on fait une synthèse chimique qui permet d'atteindre des objets à l'échelle nanométrique, c'est la voie ascendante ou approche bottom-up (figure I.1) [8].

# CHAPITRE I : Etude Bibliographique

La seconde consiste à prendre un objet de grande taille de le tailler afin d'obtenir un objet de plus petite taille, c'est la voie descendante ou approche top-down.



**Figure I.1:** Les deux approches d'élaboration de nanostructures

## II.2.1 L'approche ascendante « bottom-up »

L'approche ascendante « bottom-up » tire profit de l'auto-organisation des atomes pour former des structures organisées avec une haute qualité cristalline à l'échelle nanométrique. Différentes méthodes en bottom-up ont été utilisées pour la synthèse de nanofils tel que la croissance vapeur-liquide-solide (VLS) [9], l'ablation laser [10,11], la décomposition par évaporation thermique [12,13], et autres techniques [14,15].

## II.2.2 L'approche descendante « top-down »

L'approche descendante « top-down » est la méthode la plus utilisée en microélectronique pour fabriquer des dispositifs fonctionnels intégrables en des systèmes complexes.



## **CHAPITRE I : Etude Bibliographique**

---

Dans cette approche, on utilise des techniques de lithographie et de gravure pour former les nanofils, le paramètre important est la longueur d'onde utilisée pour la lithographie car la taille de l'objet fabriqué en dépend [16].

Les structures préalablement définies par lithographie sont transférées dans le matériau d'intérêt par des procédés de gravure. La gravure chimique assistée par un métal fait partie de cette approche, elle est employée intensivement dans l'élaboration des nanostructures de silicium. C'est une technique simple, rapide, et efficace pour la formation de différentes formes de nanostructure [17].

Aujourd'hui, l'investissement et l'engouement pour les nanomatériaux ne cessent de croître pour la miniaturisation et l'innovation de dispositifs technologiques que ce soient pour les industriels ou pour les laboratoires de recherche appliquée et fondamentale. Pour cela, nous nous intéresserons dans ce travail aux nanomatériaux et en particulier aux nanofils qui appartiennent à la catégorie de nanomatériaux soit des nano-objets 1D dont l'élaboration fait partie de l'approche top-down.

### **III. Les nanofils de silicium**

La découverte des nanofils de silicium s'est faite en 1964 par Wagner et Ellis, de façon fortuite, ils ont été obtenus en croissance catalytique appelée VLS (Vapeur-Liquide-Solide), par dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition : CVD) de silicium (Si) à partir d'agrégats d'or [18].

Les nanofils sont en général des semi-conducteurs en particulier les nanofils de silicium qui sont des structures unidimensionnelles « 1D », dont le diamètre varie de quelques dizaines à plusieurs nanomètres, et dont la longueur varie de quelques micromètres. La géométrie 1D présente plusieurs atouts. Du fait de leur géométrie, les nanofils possèdent une taille nanométrique et un nombre important d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume.

Ces propriétés sont des atouts considérables pour la réalisation des applications dans différents domaines comme l'électronique, l'optoélectronique, le photovoltaïque, la photocatalyse hétérogène, etc....

Dans notre étude, nous nous intéresserons à la photocatalyse hétérogène pour la dégradation du polluant organique : le Bleu de méthylène.

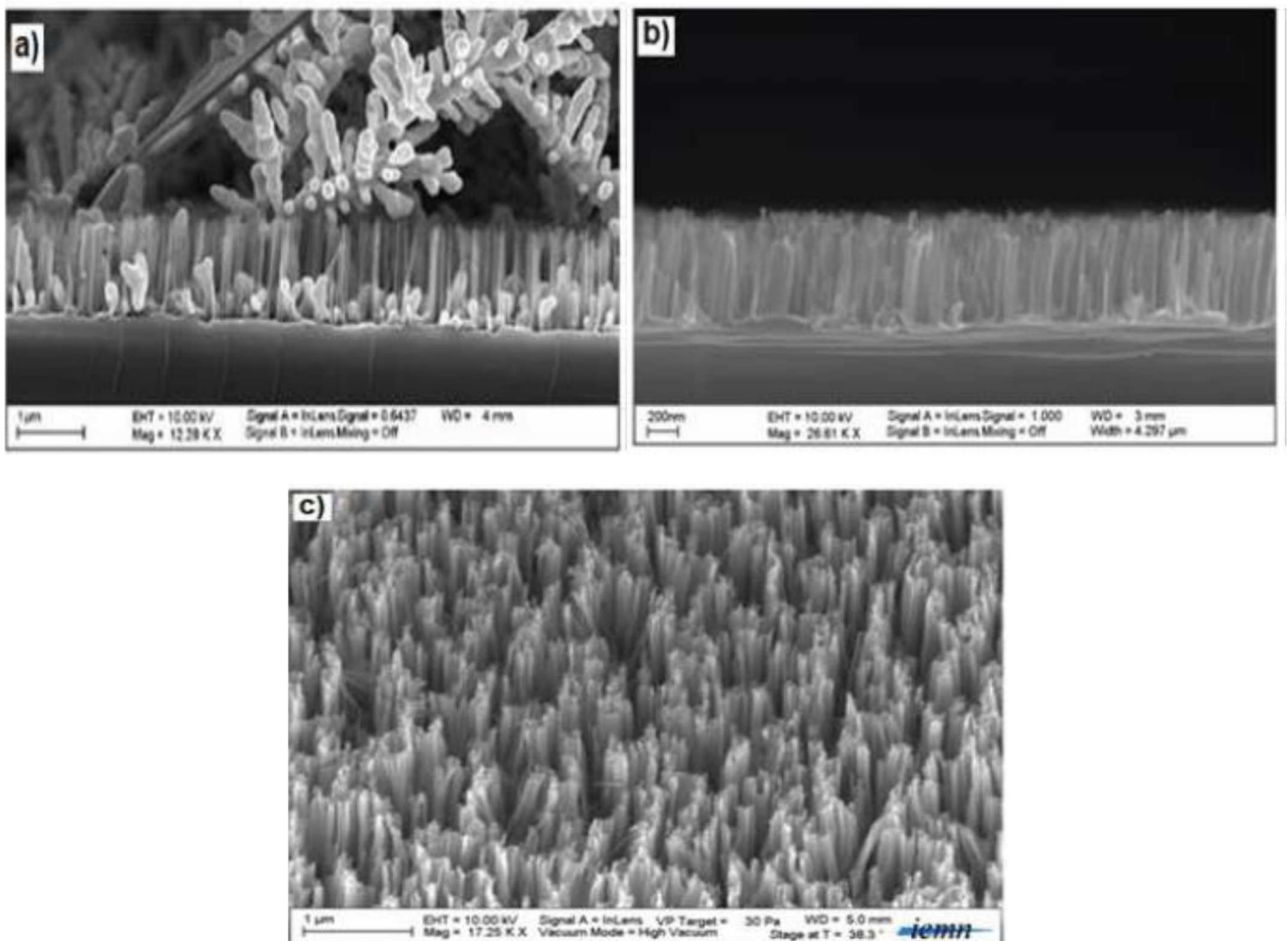
# CHAPITRE I : Etude Bibliographique

## IV Elaboration de nanofils de silicium :

Il existe deux approches de base pour élaborer des nanofils de silicium : l'approche descendante (top-down) et l'approche ascendante (bottom-up). Dans ce travail nous avons choisi la gravure chimique assistée par un métal, qui est une méthode simple et peu coûteuse pour la nanostructuration du silicium. Elle offre la possibilité de contrôler divers paramètres tels que le diamètre, la longueur, l'orientation, le type de dopage et le niveau de dopage. Presque toutes les procédures peuvent être accomplies au niveau d'un laboratoire de chimie classique sans avoir besoin de matériels coûteux.

### IV.1 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape

Peng et al ont montré en 2003 que le mélange HF et  $\text{AgNO}_3$  permet à la fois de réaliser un dépôt d'argent sur la surface et de graver le silicium, ce qui conduit à la formation de nanofils [19]. Ils ont abouti à des nanofils de silicium bien alignés et perpendiculaires à la surface du substrat, la figure I.2 illustre des images MEB des nanofils élaborés par cette méthode.



## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

**Figure I.2 :** Images MEB des nanofils de silicium élaborés par gravure chimique dans la solution HF/AgNO<sub>3</sub> : (a) vue en coupe des dendrites d'argent (Ag), (b, c) vue en coupe et en plan après enlèvement de l'argent respectivement [19].

### IV.1 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par métal en deux étapes

Cette méthode se fait en deux étapes : 1) dépôt métallique, 2) attaque chimique.

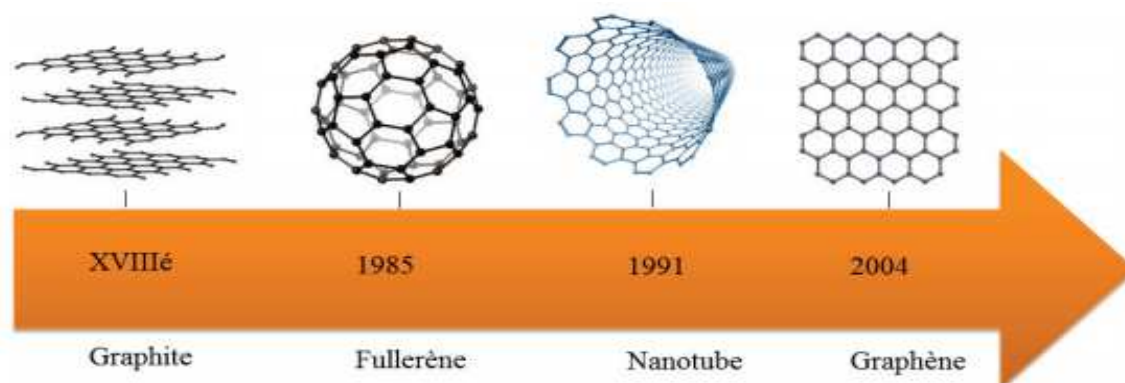
Le dépôt métallique peut être effectué par différents procédés tels que : la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, le dépôt chimique, ou le dépôt électrochimique. Le substrat de silicium recouvert de particules métalliques est attaqué dans une solution de fluorure comme l'acide fluorhydrique HF, contenant un agent oxydant généralement le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les particules métalliques sont enlevées par immersion directe des échantillons dans une solution de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> concentré afin de supprimer les particules métalliques.

## V. Le graphène

### V.1 Histoire et propriétés du Graphène

Le graphène nanofeuillets a été isolé pour la première fois en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov [20, 22] qui ont aussi réussi à obtenir expérimentalement une seule couche de graphène à partir d'un clivage micromécanique du graphite c'est la méthode du « scotch tape ».

Le graphène se présente comme un matériau 2D parfait et suscite un grand intérêt dans le monde scientifique depuis plusieurs années (figure I.3).

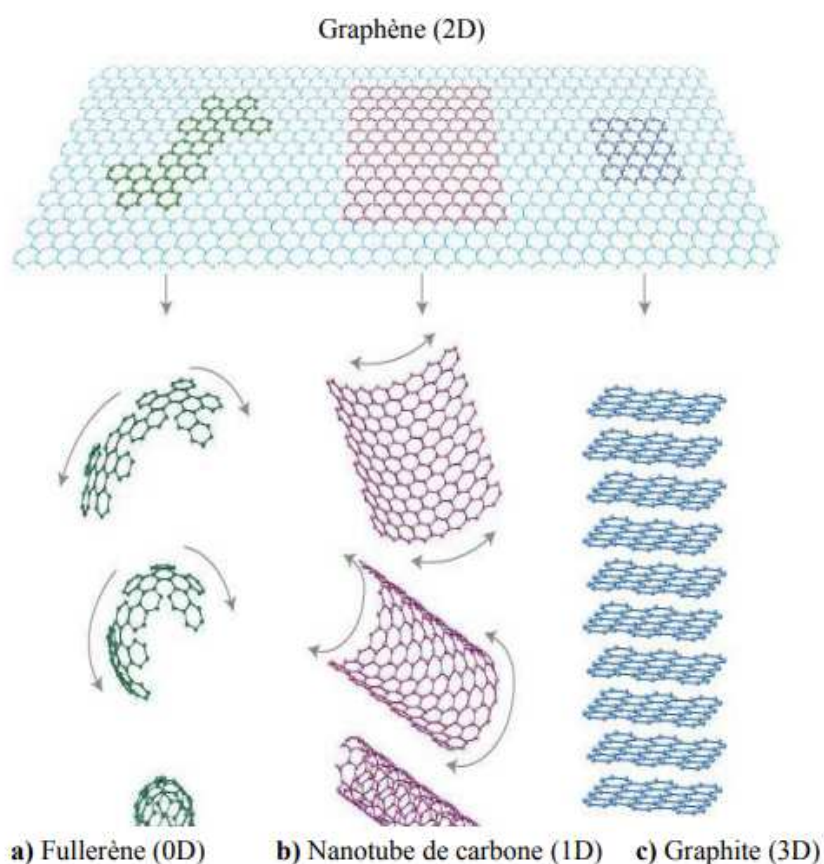


**Figure I.3** Du graphite au graphène [23]

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Le graphène est une couche à l'échelle atomique, un feuillet bidimensionnel (2D) composé d'atomes de carbone  $sp^2$  disposés en une structure en nid d'abeilles. Il a été considéré comme le bloc de construction de toutes les autres allotropies de carbone graphitique à différentes dimensionnalités [24], l'épaisseur de chaque feuillet de graphène est celle d'un seul atome de carbone ( $\approx 0.34$  nm). De ce fait, le graphène est le plus fin matériau qui peut exister dans la nature. En plus de son épaisseur infiniment petite, les feuillets de graphène sont robustes et stables [25].

La figure I.4 représente quelques formes allotropiques existantes du carbone.



**Figure I.4 :** Quelques formes allotropiques du carbone [24]

Le graphène possède des propriétés électroniques, mécaniques et thermiques uniques. Grâce à sa structure bidimensionnelle, les électrons se déplacent sur le graphène à une vitesse de 1000 Km/s, soit 30 fois plus que dans le silicium. Il est aussi très résistant, 200 fois plus que l'acier et très léger, 6 fois plus que l'acier. L'ajout de graphène dans un polymère augmente la dureté et la stabilité thermique de celui-ci. Ces propriétés remarquables ont permis son utilisation dans plusieurs domaines dans les biocapteurs, le stockage, la conversion d'énergie, les

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

---

cellules solaires, les catalyseurs, les composants électroniques rapide comme les transistors rapides etc...

Le graphène est le matériau le plus résistant mécaniquement [26]. Il a une conductivité thermique de 5000 W/ (m.K) ce qui correspond à la limite supérieure des valeurs les plus élevées reportés pour les nanotubes de carbones à simple-parois (SWNT) [27]. En outre, le graphène présente une très haute conductivité électrique, jusqu'à 6000 S/cm [28] contrairement aux nanotubes de carbone (NTC). Aussi, il possède une forte surface spécifique avec une valeur mesurée théoriquement de 2600 m<sup>2</sup>/g ainsi qu'une grande imperméabilité aux gaz [29]. Les propriétés les plus importantes d'un nanofeuillet de graphène sont résumées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1** : Les propriétés principales d'un nanofeuillet de graphène.

Propriétés	Valeurs
Dimensionnalité	2D [24]
Module de Young	~1 (TPa) [26]
Résistance mécanique	~130 (MPa) [26]
Conductivité thermique	5. 10 <sup>3</sup> W/ (m.K) [27]
Conductivité électrique	6.10 <sup>3</sup> (S/cm) [28]
Modilité des charges	~2.10 <sup>5</sup> (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) [30]
Surface spécifique $\mathbb{Y}$	2600 (m <sup>2</sup> /g) [31]
Perméabilité aux gaz	Impermeable [29]

Surface spécifique ( $\mathbb{Y}$ ) : La valeur mesurée théoriquement, tandis que la surface spécifique expérimentale est liée à la technique de préparation du graphène.

### V.2 Synthèse du graphène

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la synthèse du graphène ; Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur des surfaces de silicium ou métal, permet d'étudier facilement les propriétés physique, optique et électronique du graphène [32,33]. Il permet d'obtenir du graphène de haute qualité avec la possibilité de contrôler l'épaisseur. L'inconvénient majeur de cette technique, c'est son coût trop élevé et peu reproductible. L'exfoliation des feuillets de graphène par oxydation chimique en utilisant des oxydants forts tels que : HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, est élaborée en deux étapes, une oxydation suivie d'une réduction [34].

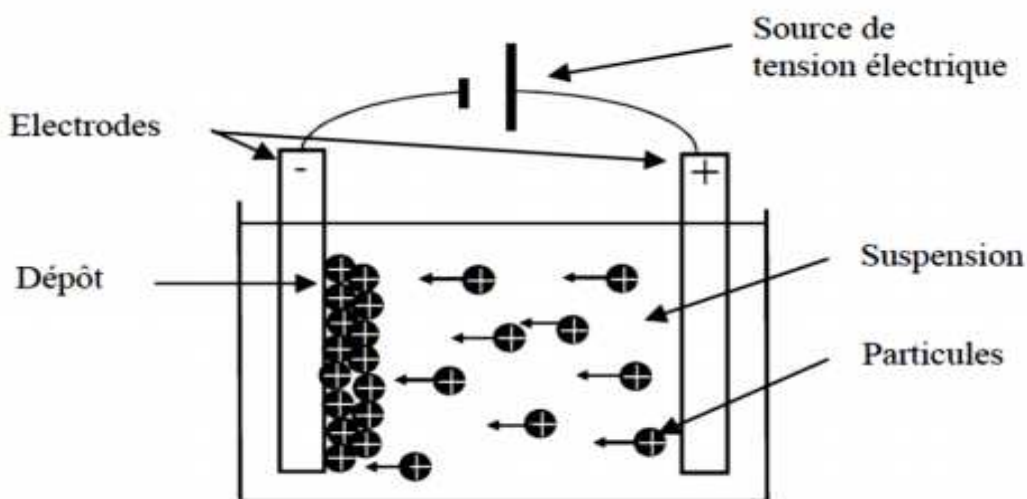
### V.3 Synthèse des nanocomposites à base de graphène et nanoparticules métalliques par dépôt électrophorétique

La technique de dépôt électrophorétique (« Electrophoretic Deposition ») noté (EPD) qui est une technique électrochimique, s'appuie sur un phénomène rapporté pour la première fois au début du 19<sup>ème</sup> siècle par le scientifique russe Ruess qui observa la migration des particules d'argile chargées en suspension dans l'eau sous l'action d'un champ électrique [35]. Mais la première utilisation pratique de cette méthode a été brevetée aux États-Unis en 1933 avec le dépôt de particules de thorine ( $\text{ThO}_2$ ) sur une cathode de platine pour un tube électronique [36].

La technique de dépôt par électrophorèse est très appréciée dans le milieu industriel en raison de sa simplicité et de sa souplesse pour la manipulation et le dépôt de nanoparticules ou de nano-objets

#### V.1.3 Le principe de la technique de dépôt par électrophorèse

Le principe de la technique de dépôt par électrophorèse (EPD) se base sur la migration de particules chargées en suspension. Le déplacement des particules est généré par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes. Un dépôt se forme alors sur une électrode comme l'illustre par schéma de la figure 1.5 [37].



**Figure. 1.5 :** Représentation schématique de la technique de dépôt par électrophorèse.

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

---

L'apparente simplicité du dépôt cache de nombreux développements scientifiques. Les suspensions utilisées pour l'EPD ainsi que les mécanismes de dépôt se basent sur la science des colloïdes. Il est donc important de discuter deux notions essentielles de la science des colloïdes: à savoir le mécanisme d'apparition des charges électriques et le phénomène de la stabilité de la suspension.

Ce domaine fournit aux chercheurs de nombreuses voies à explorer et à maîtriser sous de nombreux aspects. Afin d'expliquer le comportement d'une suspension ou solution, une multitude d'expériences a été réalisée et plusieurs théories ont été formulées. Le pionnier dans ce domaine fut M. Faraday qui en 1857 réalisa une étude systématique sur l'or colloïdal et dégagea les premières conclusions cohérentes [38]. De manière générale, les systèmes colloïdaux sont définis comme un mélange d'une phase dispersée uniformément et finement divisée variant de 1 nm à 1  $\mu\text{m}$  ou plus dans un milieu dispersant [39]. Aujourd'hui, les implications de ce domaine sont énormes pour de nombreuses applications industrielles comme les émulsions dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques, les produits laitiers..., le traitement des eaux, les gels, les produits de nettoyage, les plastiques, les céramiques, les cristaux liquides... De plus ils jouent également un rôle majeur dans la compréhension des processus biologiques : pour le sang, la dispersion de corpuscules dans du sérum, pour l'os la dispersion de phosphate de calcium dans du collagène, la structure des protéines...

En bref, une suspension colloïdale pour la réaliser il faut:

- ✓ Un milieu de dispersion stable et non corrosif: Le principal facteur de stabilité d'une suspension provient de la répulsion électrostatique entre les particules.
- ✓ Une mobilité élevée des composants, qui doit fournir une vitesse raisonnable au dépôt
- ✓ Une conductivité de la suspension pour un dépôt dense et uniforme.
- ✓ Des particules non agrégées, car l'agrégation ne permet pas un dépôt dense et homogène et de gros agglomérats ne se déposeront pas sur des zones difficiles d'accès.

### VI. La photocatalyse hétérogène

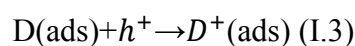
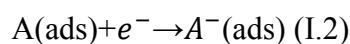
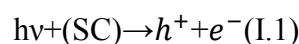
L'effet des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau, devenues de plus en plus strictes ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement des eaux tels que les procédés d'Oxydation Avancées (POAs) [40]. Ont été définis par Glaze et al. [41] comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés de traitements biologiques. Ces POAs sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyle (OH\*).

La photocatalyse est un procédé d'oxydation et/ou de réduction avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées, produites par l'absorption de photons. Le catalyseur est un semi-conducteur où la réaction d'oxydoréduction se passe à sa surface.

#### VI.1 Principe de fonctionnement de la photocatalyse hétérogène :

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui se caractérisent par l'existence d'une bande interdite ou (bande gap,  $E_g$ ) séparant les bandes de valence (BV) et de conduction (BC).

La photocatalyse hétérogène repose sur la génération de paires électron-trou dans le semi-conducteur par absorption de photons ayant une énergie au moins égale à celle de sa largeur de bande interdite  $E_g$  ( $h\nu \geq E_g$ ) (éq.I-1). Il y a absorption de ces photons et création dans la masse du solide, de paires électron-trou qui peuvent, soit se recombiner en dégageant de la chaleur, soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. Ces paires se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence. C'est en fait, cette étape qui confère au solide son activité photocatalytique. Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électron aura lieu vers les molécules de caractère accepteur (A) (éq.I-2), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractères donneur (D) (éq.I-3) [42].





## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Ainsi, des radicaux libres très réactifs sont produits par réduction de l'oxygène et oxydation de l'eau dont le processus est le suivant :

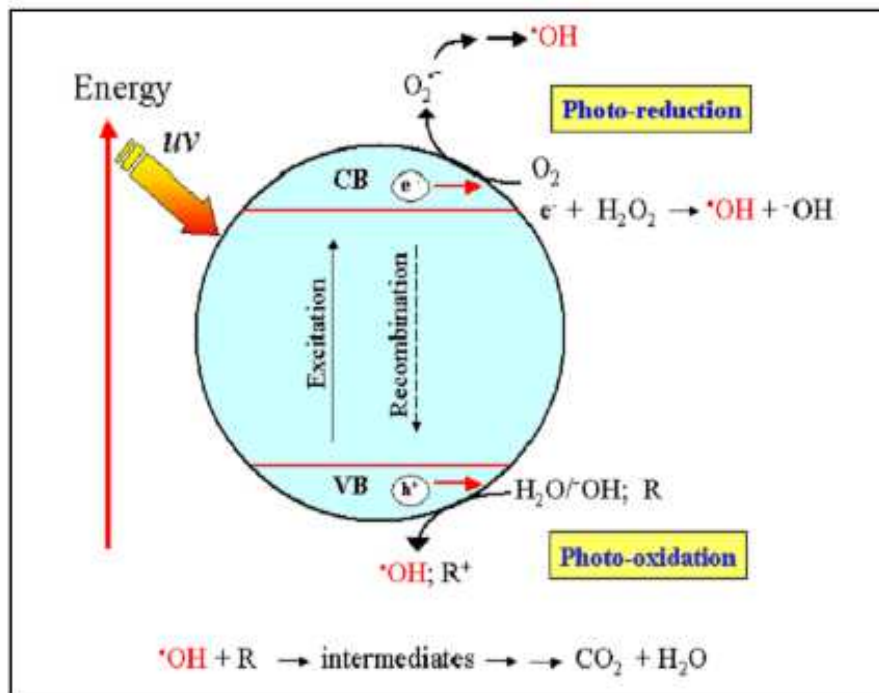
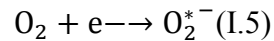
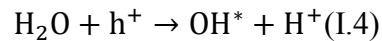


Figure II.11 : Principe de la photocatalyse hétérogène [43].

Dans notre étude de recherche, nous allons utiliser les nanofils de silicium avec et sans modification par l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre pour la dégradation d'un colorant organique azoïque, qui est le Bleu de méthylène, vu que le silicium est un matériau abondant, relativement peu coûteux et non nuisible à l'environnement et l'oxyde de graphène parmi les nouveaux matériaux qui ont été développés et qui visent l'augmentation de l'efficacité d'absorption de la lumière solaire [44]. Le graphène possède d'excellentes propriétés électriques et structurales. En effet, il possède une mobilité électronique excellente des porteurs de charge à température ambiante et une surface spécifique élevée, son utilisation avec d'autres photocatalyseurs pourra améliorer les performances photocatalytiques [45].

### VI.2 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquels on peut citer :

- ✓ Une technologie destructive et non sélective.
- ✓ Une minéralisation totale possible: formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces.
- ✓ Un fonctionnement à température et pression ambiante.
- ✓ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, économique.
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- ✓ Elle nécessite une faible énergie.

### VII. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériaux nanostructurés et en particulier les nanofils de silicium ainsi que la méthode de l'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal. Nous avons donné un bref aperçu sur le graphène et la méthode de dépôt par électrophorèse utilisé pour l'oxyde de graphène. Nous avons aussi abordé le principe et le mécanisme de la photocatalyse hétérogène que nous allons utiliser pour notre application.

**CHAPITRE II :**  
**Techniques d'Elaboration et**  
**de Caractérisation**

### **I. Introduction**

Dans ce chapitre nous allons décrire l'ensemble des procédures expérimentales utilisés pour l'élaboration des nanofils de silicium par la méthode de gravure chimique assistée par un métal en deux étapes, ainsi que les différentes techniques existantes pour la synthèse de l'oxyde de graphène notamment la technique d'exfoliation chimique utilisée dans notre travail. Nous exposons aussi la méthode de dépôt par voie électrophorétique, utilisée pour le dépôt de l'oxyde de graphène en surface des nanofils de silicium et la description de l'expérience de la photodégradation du méthylène bleu. Enfin, nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisée dans cette étude.

### **II. Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes**

Nous avons élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes en utilisant l'argent comme catalyseur. Les substrats de silicium utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin de type n, d'une orientation cristallographique (100) et d'une résistivité variant entre [5 - 10]  $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ . Les plaquettes sont découpées en échantillons de (1,5 × 1,5  $\text{cm}^2$ ). Le nettoyage des échantillons se fait juste avant l'attaque chimique et s'articule en plusieurs étapes :

#### **II.1 Préparation et nettoyage des échantillons**

- Immersion dans l'acétone (98%) aux ultrasons, pendant 15min.
- Immersion dans l'éthanol (99%) aux ultrasons, pendant 15min.
- Rinçage abondant à l'eau désionnisée (EDI).
- Immersion dans la solution de piranha [ $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%)/  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 3 :1 v/v] à température ambiante, pendant 20min.
- Rinçage abondant à l'eau désionnisée (EDI).
- Séchage à l'azote sec.

Les substrats préalablement nettoyés, sont d'abord désoxydés dans du HF dilué à 10% (afin d'éliminer la couche d'oxyde native formée en surface), puis rincés à l'eau désionnée, séchés sous un flux d'azote sec.

## CHAPITRE II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

### II.2 Gravure chimique des nanofils de silicium

Après la procédure de nettoyage nous avons procédé à l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par métal en deux étapes selon la procédure suivante :

#### a) Dépôt de nanoparticules d'argent

Le dépôt des nanoparticules d'argent en surface du substrat de silicium se fait par immersion de ce dernier dans la solution aqueuse suivante: 4.8M HF : 0.01M AgNO<sub>3</sub>, pendant 1min à température ambiante. Les échantillons sont ensuite rincés et séchés sous un flux d'azote sec.

#### b) Gravure chimique (etching)

Après le dépôt des nanoparticules d'argent, les substrats sont ensuite immergés dans la solution d'attaque: 4.8M HF : 0.5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pendant 60 min à température ambiante. Une fois la gravure terminée et afin d'éliminer l'argent déposé en surface, les échantillons sont ensuite immergés dans la solution HNO<sub>3</sub> pur (69%) pendant 20min à température ambiante.

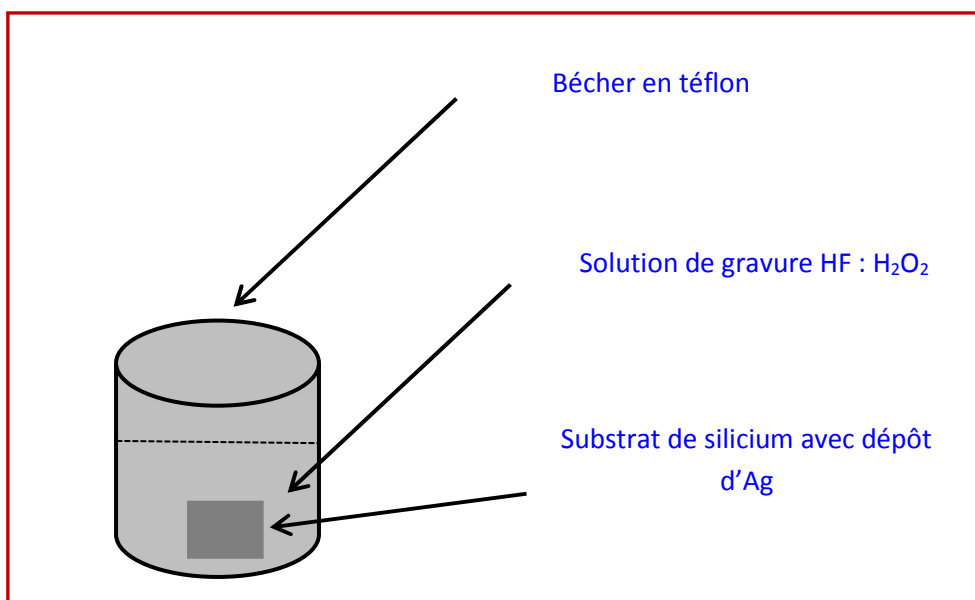


Figure II.1 : Schéma du système utilisé pour la formation des nanofils de silicium

### II.3 Synthèse du graphène

Dans ce manuscrit, nous avons utilisé une poudre de l'oxyde de graphène (GO) provient de graphena (Espagne). Il est à notés que l'oxyde de graphène est élaboré par la méthode Hummers et Hoffman modifié.

## CHAPITRE II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

---

### III. Dépôt par voie électrophorèse de l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène modifié par les nanoparticules de cuivre

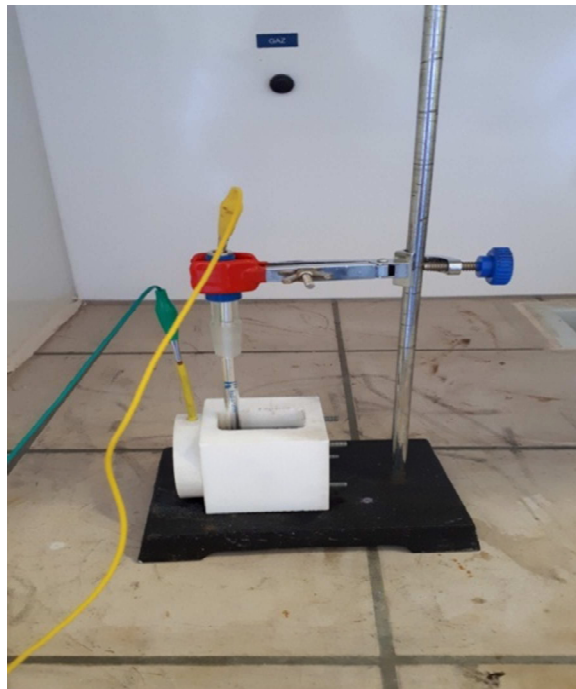
Le dépôt électrophorétique de l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène modifié par les nanoparticules métalliques de cuivre sur les nanofils de silicium a été réalisé à l'aide d'une cellule électrochimique en téflon conçue spécialement pour ce procédé. Dans cette cellule les deux électrodes, anode et cathode, sont parallèles (Voir Figure II.2.).

La contre électrode utilisée pour l'ensemble des expériences est une électrode de platine plate de dimension  $0.8 \times 0.8 \text{ cm}^2$ , et la distance qui sépare les deux électrodes est fixée à un centimètre.

Dans cette technique de dépôt électrophorétique, nous avons un dépôt anodique quand on dépose l'oxyde de graphène sur les surfaces de nanofils de silicium, et un dépôt cathodique quand on dépose l'oxyde de graphène décoré par des nanoparticules de cuivre sur les nanofils de silicium, dans quel cas nous inversons la polarisation.

Dans ce procédé de dépôt par vois électrophorèse, nous avons utilisé un générateur de tension continu DC (marque Philips) permettant de fournir une tension constante variant entre (0 et 150V). Pour mesurer le courant électrique nous avons utilisé un multimètre.

La figure II.2, représente la cellule électrochimique conçue pour le dépôt électrophorétique.



**Figure II. 2** : Cellule électrochimique de dépôt électrophorétique

## **CHAPITRE II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation**

---

Le procédé expérimental utilisé est résumé comme suit :

- Préparation d'une solution de l'oxyde de graphène de concentration massique de 0.2mg/ml dans 75% éthanol et 25% eau pendant 2h d'agitation aux ultrasons, une solution colloïdale de couleur marron sombre a été obtenue grâce aux effets des ultrasons.
- Préparation des solutions aqueuses à base de sel métallique  $\text{CuSO}_4$  de concentration 0.2g/l.
- Introduction des deux électrodes parallèlement dans la cellule à une distance de 1cm.
- Un volume de 30ml de la solution a été immergé dans la cellule (solution de GO ou un mélange de GO+ $\text{CuSO}_4$ ).
- une tension électrique est appliquée entre les deux électrodes.
- Rinçage des échantillons après le dépôt avec l'eau désionisée et séchage sous un flux d'azote sec.

### **III.1 Effet du temps de dépôt électrophorétique**

Dans le but d'étudier l'effet du temps de dépôt de l'oxyde de graphène (GO) et des nanocomposites d'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre (GO/NPsCu) sur la morphologie des nanofils de silicium et les performances photocatalytique des échantillons élaborés (photocatalyseurs) pour la dégradation du bleu méthylène. Nous avons fixé la concentration de la solution colloïdale à 0.2mg/ml et la tension de polarisation à 120volt. Le temps de dépôt a été varié de 5s à 4min.

### **III.2 Effet de la tension de polarisation appliquée**

Nous avons également déposé l'oxyde de graphène (GO) et nanocomposites d'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre (GO/NPsCu) sur les nanofils de silicium. Différentes tensions de polarisation appliquées ont été choisies 30, 60 et 120volt. La concentration de la solution colloïdale est fixée à 0.2mg/ml et le temps de dépôt 5s dans le cas de dépôt de GO sur les SiNFs et 30s dans le cas de dépôt de GO/NPsCu sur les SiNFs.

## **VI. Expérience de la photodégradation de méthylène bleu**

### **VI.1 Le bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène est un colorant cationique très utilisé en médecine comme antiseptique et dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie textile...etc. Ce polluant

## CHAPITRE II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

existe dans la nature à cause des rejets fluides des industries qui peut influencer directement sur les organismes vivants et l'environnement.

Le Bleu de Méthylène (Figure II.3), pris comme polluant model est utilisé sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités du colorant dans de l'eau distillé.

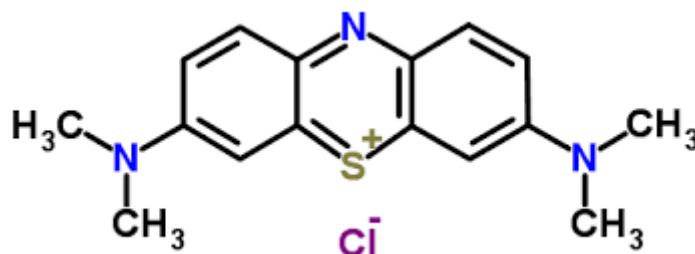


Figure II.3 : Structure du bleu de méthylène.

Le Bleu de Méthylène (Figure II.3), pris comme polluant model est utilisé sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités du colorant dans de l'eau distillé.

### VI.2 Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

Nom usuel	Formule chimique	Masse molaire	Solubilité dans l'eau	$\lambda_{max}$ (nm)	Pka	I.C Indice de couleur
Bleu de méthylène	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	319.86	Elevée	664	3.8	52015

### VI.3 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [46], dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg.

Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [47].



## CHAPITRE II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

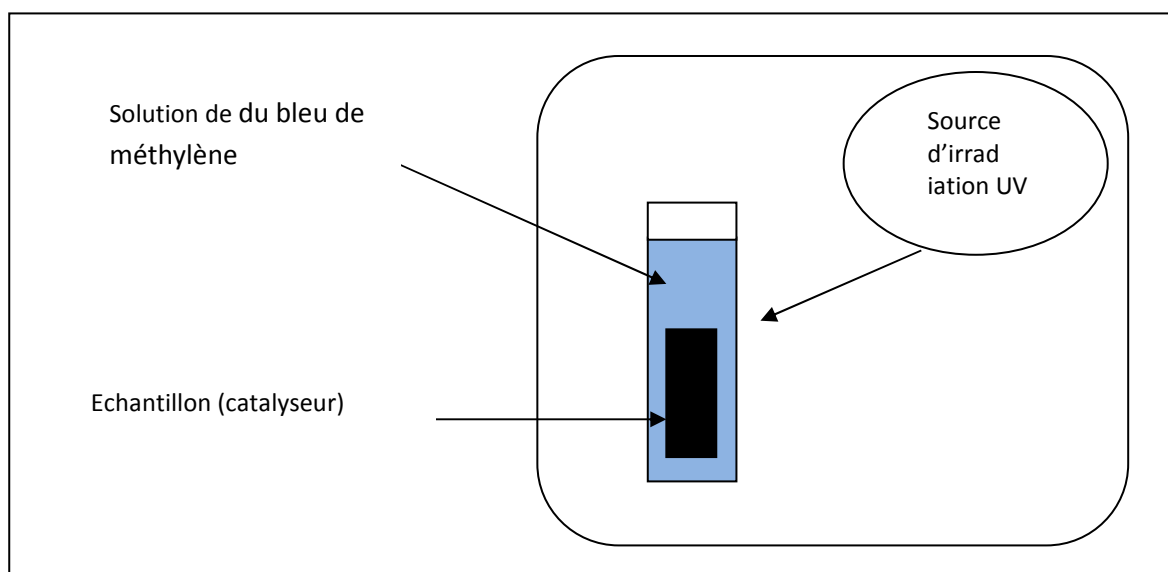
Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [48] et les eaux (l'environnement) [49].

L'exposition aigue à ce produit causera:

- ✓ Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [49,50].
- ✓ Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [49] et augmentation de la fréquence cardiaque [51].
- ✓ Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [50], nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [49, 51,52].

Dans cette application de photocatalyse, on s'est intéressé à l'élimination du colorant organique le méthylène bleu. A cet effet, nous avons utilisé pour nos travaux les échantillons élaborés de nanofils de silicium non modifié et modifié par des nanoparticules de cuivre. Les échantillons d'études ont été découpés en forme rectangulaire d'une surface d'environ (1.5x0.8 cm<sup>2</sup>), comme photocatalyseurs. Ensuite, nous avons immergé ces échantillons dans une cuve en quartz avec un trajet optique de 1cm contenant un volume de 4ml de la solution du colorant méthylène bleu, d'une concentration initiale  $C_0 = 5 \times 10^{-6}$  mol/l. Les solutions ont été irradiées sous lumière UV de longueur d'onde  $\lambda = 365$  nm à température ambiante. Le montage utilisé est constitué d'une source d'irradiation (LC8 LIGHTNING HAMAMATSU) de lampe UV (300-450nm) et Visible (400-700nm). (FigureII.4).





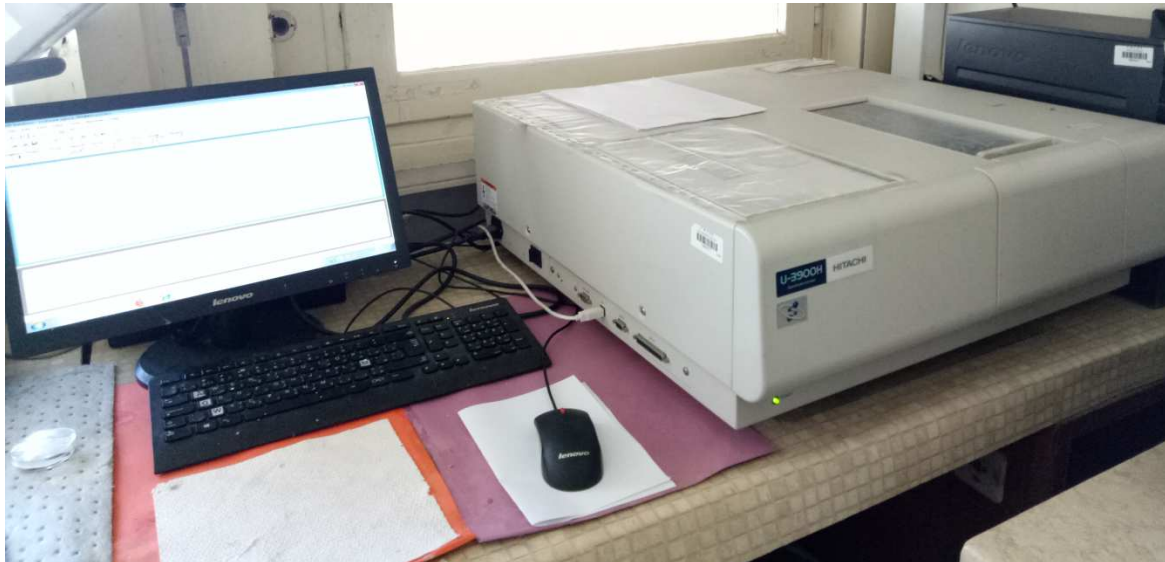
**Figure II.4 :** Photo réelle et schéma d'expérience de photodégradation.

La durée d'une expérience est de 200min ; ainsi les mesures de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ont été effectuées chaque 20min. La gamme de la longueur d'onde est située entre 200-800 nm.

### V. Techniques d'élaboration

#### V.1 Spectrophotométrie UV/Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (ou spectrométrie) est une technique de spectroscopie qui s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans les domaines : de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Chacune des transitions (ou saut d'énergie), nécessite l'absorption d'un quantum d'énergie et si cette énergie provient d'une radiation électromagnétique, il y aura une relation directe entre la longueur d'onde et la transition particulière qu'elle génère. Le spectre d'absorption permet à de réaliser une analyse qualitative et quantitative ce qui permet de faire à la fois une identification et une estimation d'un composé.



**Figure II.5** :Photos réelle de la Spectrophotométrie UV/Visible.

L'absorption de la lumière est gérée par la loi de Lambert, et exprimée par :

$$T = I/I_0 \quad (\text{II} - 1)$$

La loi de Beer-Lambert donne la relation entre l'absorbance (A) et la transmittance (T) :

$$A = \log I_0 / I = \log 1 / T = \epsilon cx \quad (\text{II} - 2)$$

Avec :

$I_0$  : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité de la lumière transmise.

T: (%) Transmittance.

A : Absorbance (sans unité).

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

c : Concentration molaire ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

x : Longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux.

Cette technique nous a permis de suivre la cinétique de dégradation photocatalytique de polluant bleu méthylène en utilisant un spectrophotomètre de marque HITACHI U-3900H qui se trouve au niveau du CRTSE.

## **CHAPITRE II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation**

---

### **V.2 Microscope électronique à balayage (MEB)**

Au cours de ces dernières années et suite aux progrès réalisés dans les domaines de ; l'électronique, de l'imagerie, de l'acquisition et des traitements des données, les techniques de microscopie électronique se sont considérablement développées et perfectionnées. Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction rayonnement - matière. En effet, quand un faisceau d'électrons accélérés incident interagit avec la surface de l'objet à analyser, divers phénomènes se produisent : la diffusion et la diffraction des électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons d'Auger, des photons X, ...etc.

Si on associe à chaque type d'émission le détecteur qui lui correspond, une grande diversité d'informations sur l'échantillon peut être obtenue.

L'optique électronique et la courte longueur d'onde du faisceau permettent l'obtenir des images avec une grande résolution, de l'ordre de 4 nm et une bonne profondeur de champs.

L'observation de la surface en plan et en section des échantillons obtenus a été effectuée avec un MEB de marque JOEL JSM7\_7610F PLUS qui se trouve au niveau du CRTSE Annexe EL HARRACH.

### **V.3 Spectrométrie par dispersion d'énergie X (EDSX)**

En combinant au microscope électronique à balayage un détecteur spécifique, on obtient des renseignements supplémentaires sur le matériau analysé. Il existe 2 types de détecteurs de photons X : les spectromètres en dispersion d'énergie (EDS) et en dispersion de longueur d'onde (WDS). Le système EDS est le plus couramment associé au MEB. Son principe de base est le suivant :

Suite à l'interaction du faisceau incident avec l'échantillon, des photons X sont réémis et captés par une diode à semi-conducteur laquelle génère un signal électrique qui va être amplifié et transmis à une chaîne d'analyse multicanal qui va classer les différentes raies des éléments en fonctions de leur énergies.

La technique de dispersion d'énergie X (EDX) a été utilisée pour l'analyse élémentaire qualitative des nanoparticules métallique et l'oxyde de graphène déposés sur les nanofils de silicium.

## **CHAPITRE II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation**

---

### **V.4 Diffraction par rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « X-ray diffraction ») est une puissante technique non destructive destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux.

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg (équation II.2) est vérifiée, autrement dit les interférences constructives qui obéissent à cette relation donnent lieu à des pics de diffraction correspondants aux plans (hkl)

$$n\lambda=2dhkl(\sin\theta) \quad (\text{II.3})$$

Avec :

n : ordre de diffraction.

$\lambda$ : longueur d'onde des rayon.

dhkl: distance interarticulaire correspondante à une famille de plans désignés par les indices de Miller (hkl).

Nous avons analysé nos échantillons élaborés par la DRX qui se trouve au niveau de l'unité de recherche CRNB qui se trouve au centre de recherche nucléaire de Birine.

### **VI. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté le protocole expérimental utilisé dans nos travaux ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisés dans cette étude.

# **CHAPITRE III :**

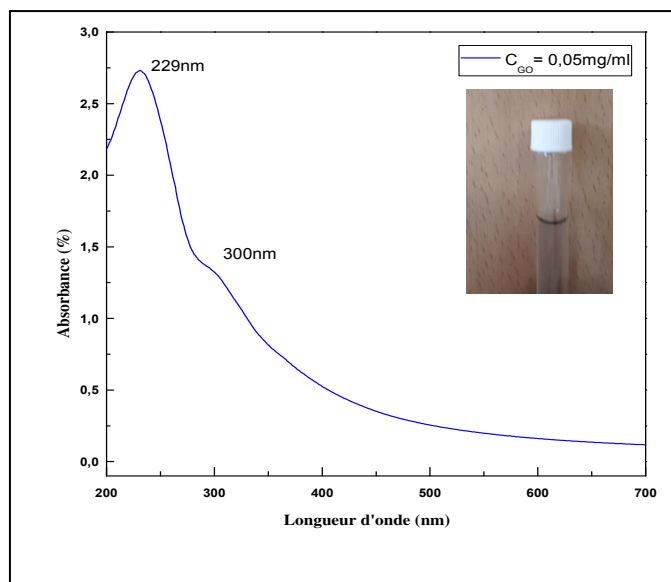
## **Résultats Expérimentaux**

## CHAPITRE III :Résultats Expérimentaux

### I. Introduction :

Dans ce chapitre nous présenterons et discuterons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus en termes morphologique et structurelle. Les nanofils de silicium non modifié et modifié par dépôt de l'oxyde de graphène (GO) et des nanocomposites à base de l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre (GO/NPsCu) ont été caractérisés par des techniques d'analyse : microscope électronique à balayage (MEB), analyse en dispersion d'énergie X (EDX) et diffraction par rayon X (DRX).

### II. Caractérisation de l'oxyde de graphène



**Figure III.1 :** Spectre d'absorbance de l'oxyde de graphène (0.05mg/ml)

Le spectre UV-visible de la figure III.1 est obtenu avec la dispersion dans l'eau de l'oxyde de graphène d'une concentration massique 0.05mg/ml. Le spectre d'absorbance de l'oxyde de graphène (GO) est caractérisé par une forte absorbance centrée à 229nm correspondant à la transition  $\pi - \pi^*$  des liaisons C=C aromatiques du caractère  $Sp^3$  et un épaulement à 300nm attribué à la transition  $n - \pi^*$  de la liaison C=O [53].

### III. Etude morphologique et structurelle

#### III.1 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal

Nous avons élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en 2 étapes.

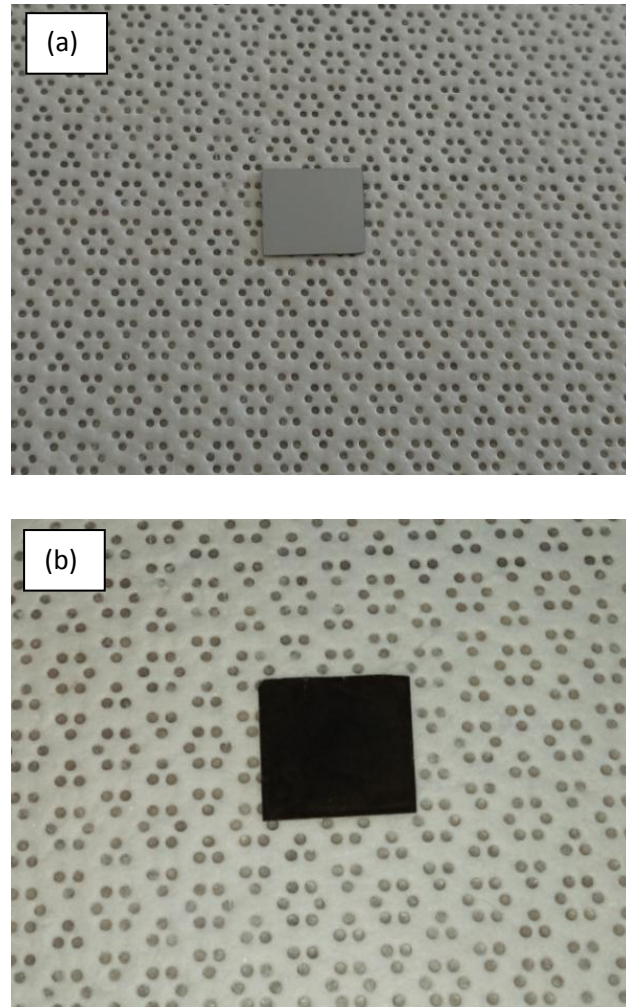
Les substrats de silicium utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin de type n, d'une orientation cristallographique (100) et de résistivité (5-10)  $\Omega.cm$ .

La préparation de ces échantillons a été décrite en détail dans Le chapitre II paragraphe II.

## CHAPITRE III :Résultats Expérimentaux

---

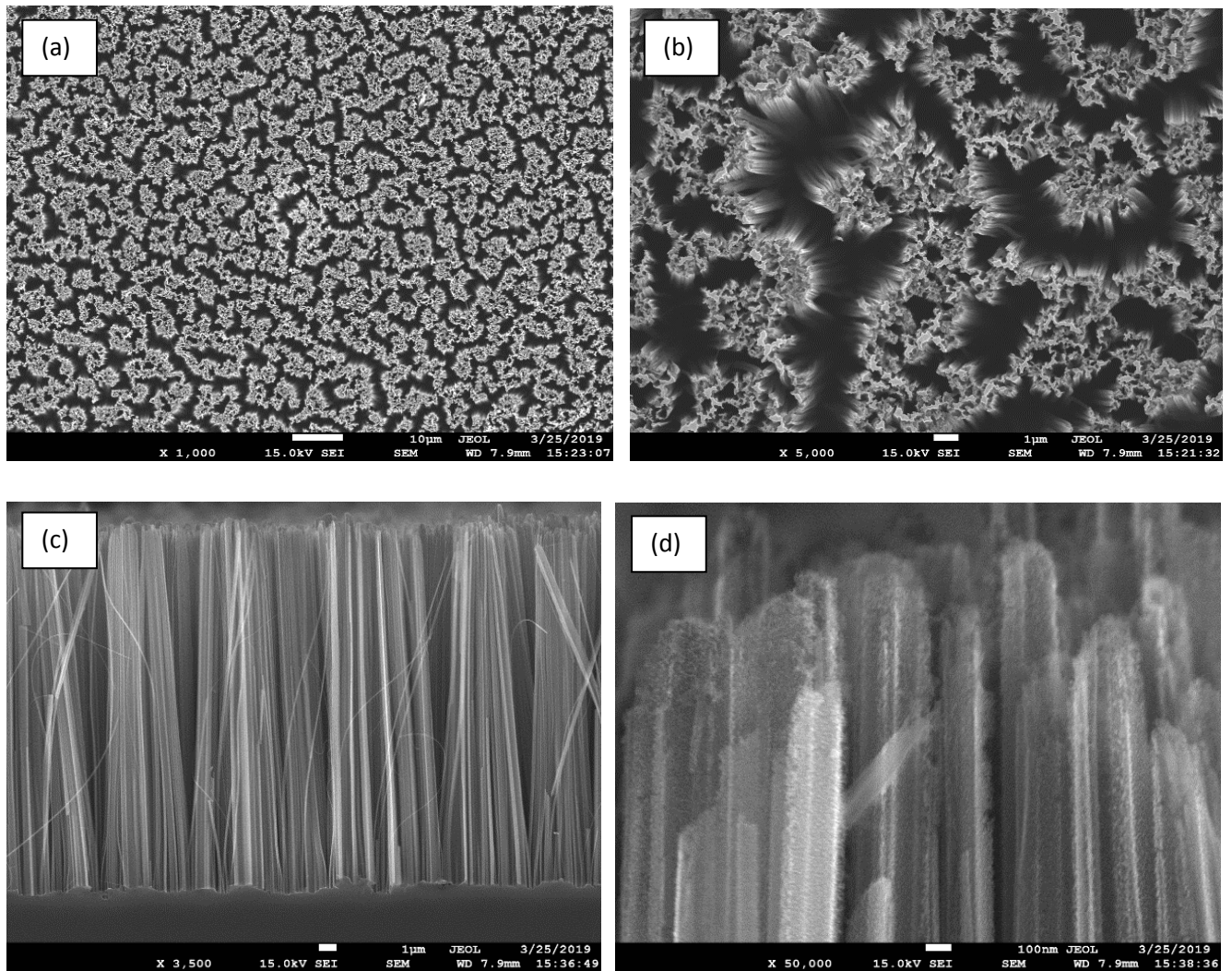
La figure III.2 illustre la photographie de l'échantillon de silicium avant et après l'élaboration de nanofils.



**Figure III.2 :** Photographie de l'échantillon de silicium, (a)avant et (b) après l'élaboration des nanofils.

L'observation en plan au MEB (figure III.3 a et b) montre que les nanofils de silicium sont uniformément formés sur la surface du substrat. L'image III.3 c en coupe transversale, montre une densité importante des nanofils bien alignés et perpendiculaires à la surface de longueur uniforme d'environ  $22\mu\text{m}$ , qui s'assemblent aux sommets et forme des bouquets ceci peut être dû à l'effet de la force d'attraction de Van der waals [54]. De plus les nanofils obtenus sont poreux (image III.3 d).

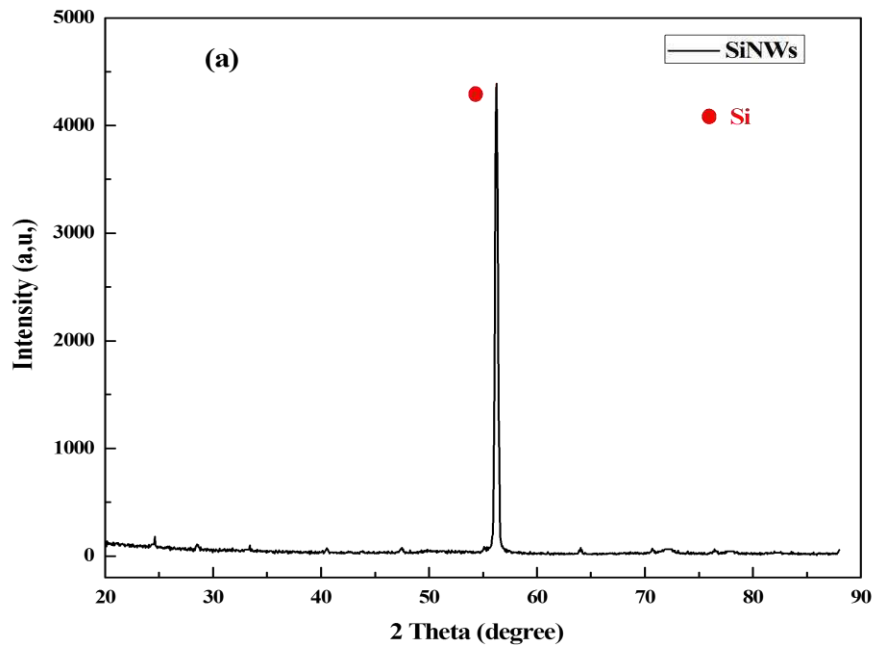




**Figure III.3 :** Images MEB en plan (a, b) et en coupe transversale (c, d) des nanofils de silicium obtenue par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes.

La figure III.4, représente le spectre DRX des nanofils de silicium non modifié, ce spectre indique un pic de diffraction intense de silicium à  $2\theta = 56.12^\circ$  qui correspond au plan cristallographique (311). (Fiches JCPDS N° 00-027-1402). Ce qui indique que la phase prédominante de Si croît préférentiellement le long de la direction (311).

Cela ne signifie pas que l'orientation cristallographique des nanofils de silicium est (311) et qu'ils devraient avoir la même orientation cristallographique que celle du substrat de silicium utilisé (100).

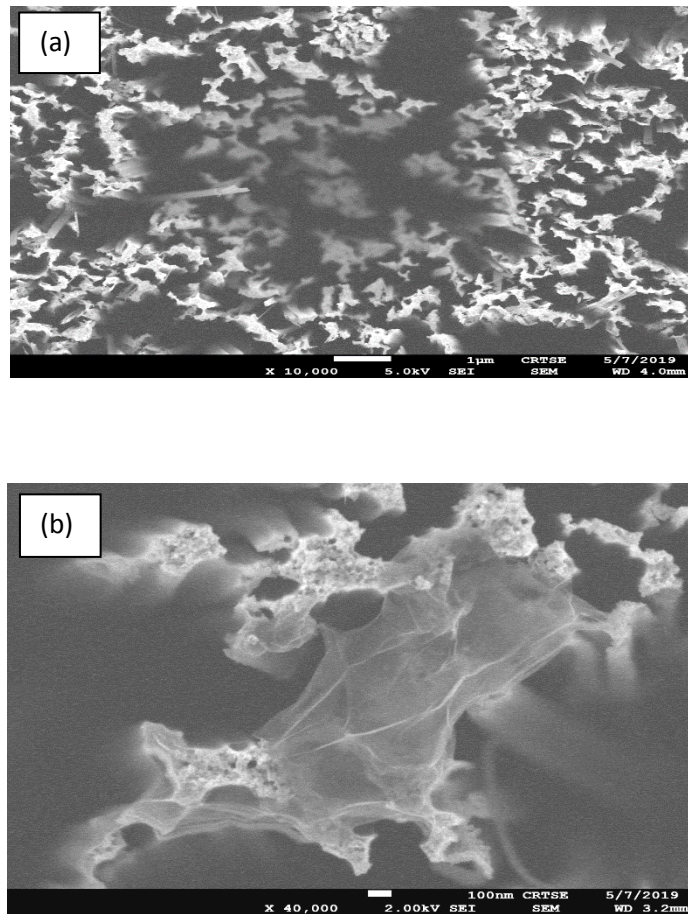


**Figure III.4 :** Spectre DRX des nanofils de silicium non modifié

Cette différence est due à l'analyse qui a été faite en angle rasant ceci permet d'analyser uniquement la partie supérieure des nanofils qui est inclinée. En effet, l'image MEB précédente (figure. III.3) montre que les extrémités des nanofils ne sont pas alignées perpendiculairement à la surface, par suite des forces de Vander Waals [54].

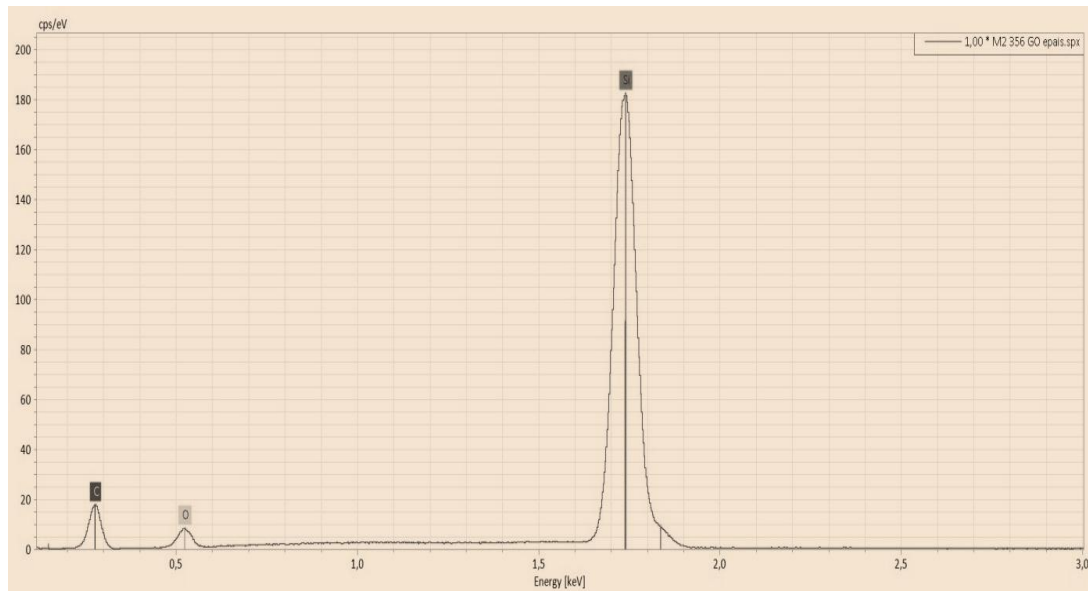
### III.2 Modification de nanofils de silicium à base de graphène par voie électrophorèse

La figure III.5 illustre les images MEB des nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène réduit obtenue par dépôt électrophorétique à différents temps. Nous remarquons que la morphologie des nanofils de silicium n'a pas changé par rapport au nanofils de silicium non modifié, seulement une fine couche transparente couvre la surface des nanofils de silicium. La fine couche transparente n'est que du graphène réduit. Il est connu que le graphène réduit perd les groupements fonctionnels à base d'oxygène [55], il devient insoluble dans l'eau, seuls les solvants polaires tel que DMSO ou le DMF peuvent le dissoudre. De plus l'augmentation du temps de dépôt permet d'avoir de feuillets de graphène de plusieurs couches.



**Figure III.5 :** Images MEB en plan (a, b) des nanofils de silicium modifié avec l'oxyde de graphène à différents temps : (a)  $t=10s$  et (b)  $t=4min$ .

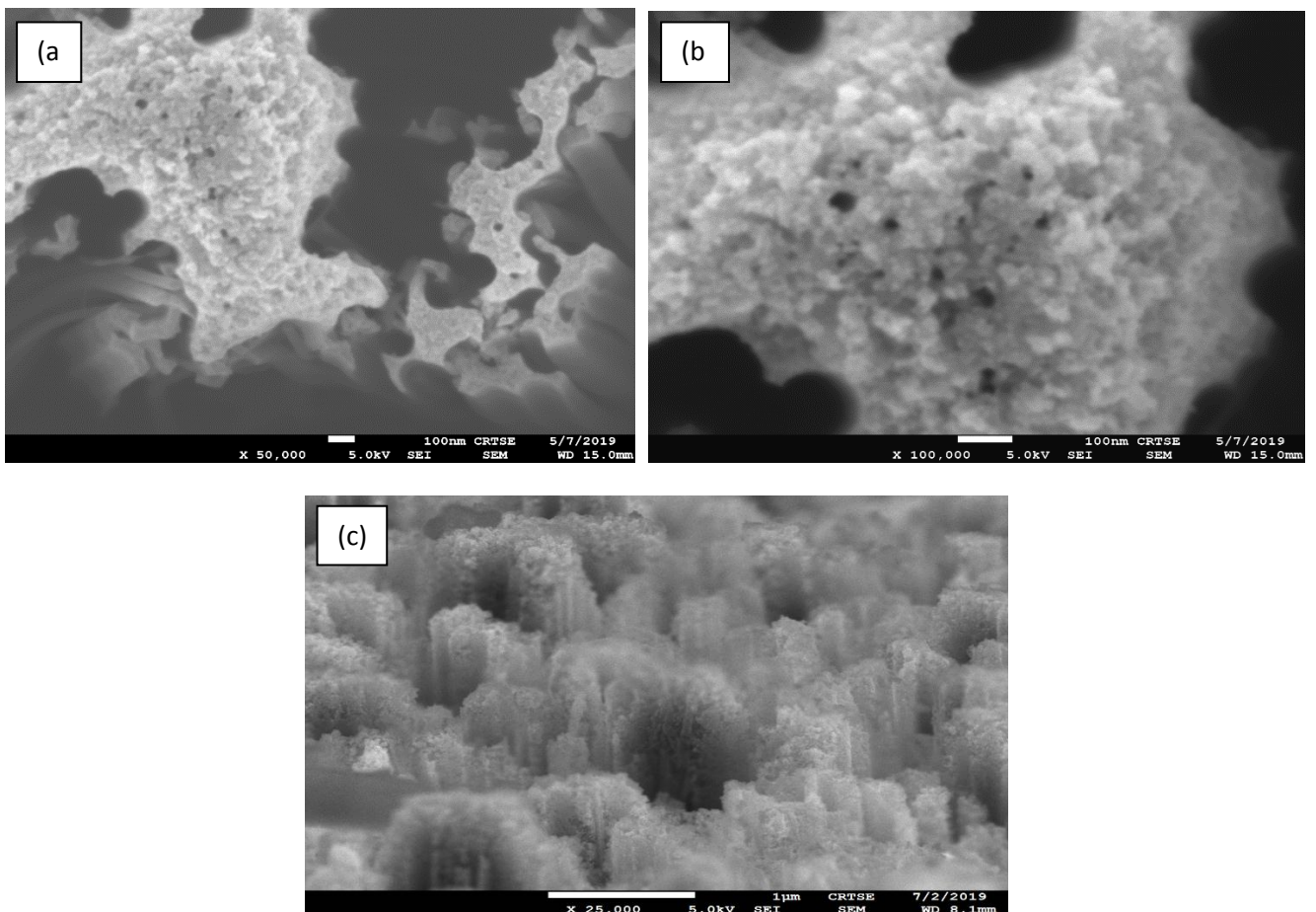
Les résultats de l'analyse EDX de l'échantillon nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène, figure III.6, montrent la présence des pics d'oxygène, silicium et carbone. La présence du pic d'oxygène est due à l'oxydation de la surface des nanofils et à la réduction de l'oxyde de graphène. Ainsi le pic de carbone montre la présence de dépôt de graphène.



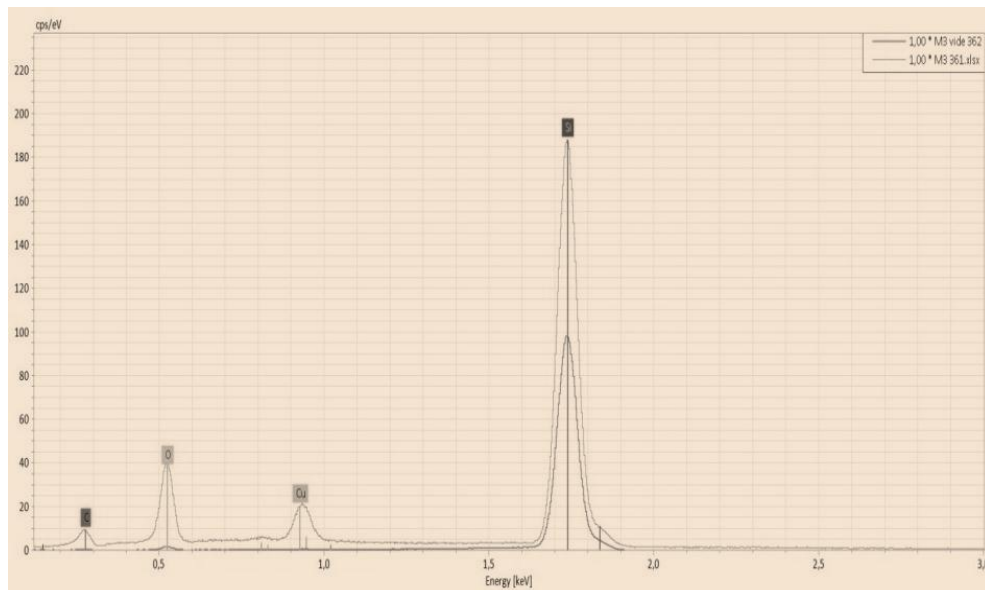
**Figure III.6:** Spectre EDX des nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène réduit.

### III.3 Modification de nanofils de silicium par des nanocomposites à base de graphène et nanoparticules de cuivre par voie électrophorèse

La figure III.7 montre les images MEB en surface des nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène réduit et nanoparticules de cuivre à différents grossissements. Nous remarquons une fine couche transparente modifiée par des nanoparticules de cuivre déposée sur les nanofils de silicium.



**Figure III.7 :** Images MEB en plan (a, b et c) des nanofils de silicium modifié avec l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre de différents grossissements.



**Figure III.8:** Spectre EDX des nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre.

Le spectre EDX de la figure III.8 révèle que les nanofils de silicium modifiés par l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre sont constitués des pics de silicium, carbone, cuivre et oxygène. Ces résultats confirment bien la présence des feuillets d'oxyde de graphène réduit modifié par les nanoparticules de cuivre comme montre les images MEB (Figure III.7).

*NB : pour l'analyse DRX, nous avons envoyé les échantillons de nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène et nanocomposite oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre au centre de recherche nucléaire de Birine (CRNB) qui se trouve à Ain Ouessara mais malheureusement on 'a pas encore reçu les résultats.*

#### IV. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assisté par un métal en deux étapes et leurs modifications par l'oxyde de graphène et nanocomposite oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre par dépôt électrophorétique.

L'ensemble des résultats obtenus sont discuté en terme morphologique et structurelle.

**CHAPITRE IV :**  
**Application En**  
**Photocatalyse Hétérogène**

## **CHAPITRE IV : Application En Photocatalyse Hétérogène**

---

### **I. Introduction**

L'industrie qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante dans le milieu aquatique avec des rejets fortement contaminés par des polluants organiques. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur. Le fait que ces polluants ne soient pas facilement biodégradables en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux contenant ces polluants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact négatif qu'ils causent dans les milieux naturels.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (POA) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une minéralisation totale des polluants en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Ces procédés reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Un de ces procédés d'oxydation est la photocatalyse hétérogène qui apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en œuvre pour conduire à la minéralisation des polluants organiques.

Le développement de nouvelle génération de photocatalyseurs, sous forme de matériaux nanostructurés et/ou nanocomposites, efficaces sous irradiation dans le domaine ultraviolet et visible permettrait d'utiliser de manière plus rationnelle l'énergie et d'apporter ainsi des solutions à de nombreux problèmes environnementaux. C'est pour cette raison, nous nous sommes intéressés dans cette partie de ce travail à l'utilisation des nanofils de silicium modifiées par l'oxyde de graphène et par de nanocomposites à base de l'oxyde de graphène et des nanoparticules de cuivre, pour la dégradation photocatalytique d'un colorant organique, le bleu de méthylène, choisi comme modèle de polluant.

L'utilisation du graphène et des nanocomposites à base de graphène et nanoparticules métalliques déposés en surface des nanofils de silicium par dépôt électrophorétique pour étudier l'activité photocatalytique des polluants organiques qui dans notre cas est le bleu de méthylène et qui n'a pas été étudié auparavant.

### **II. Expérience de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène**

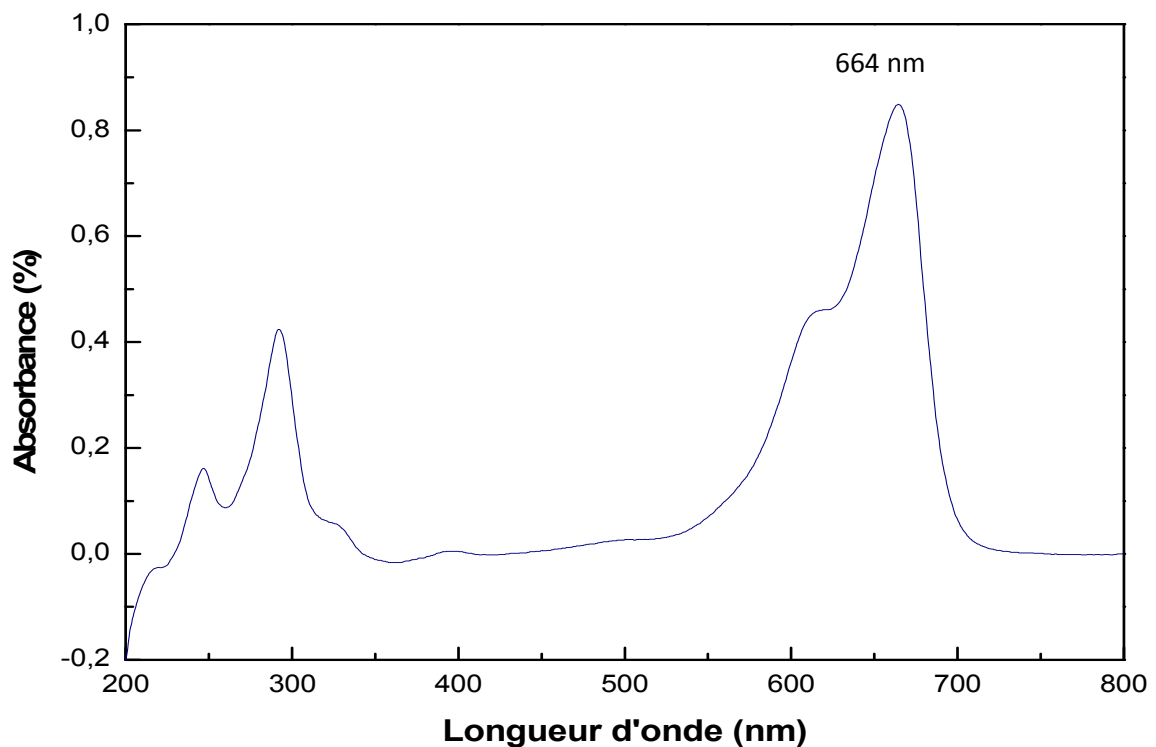
L'expérience de la photodégradation du bleu de méthylène et le montage utilisé ont été décrit en détails dans le paragraphe VI du chapitre II. Le suivi de la dégradation de cette molécule organique a été faite par spectrométrie UV-Visible.



### III. Photodégradation du Bleu de Méthylène.

#### III.1 Photodégradation du bleu de méthylène en photolyse

L'analyse de la solution aqueuse Bleu de méthylène d'une concentration  $C_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  par spectrophotométrie présente un pic d'absorption à 664 nm (Figure.IV.1)

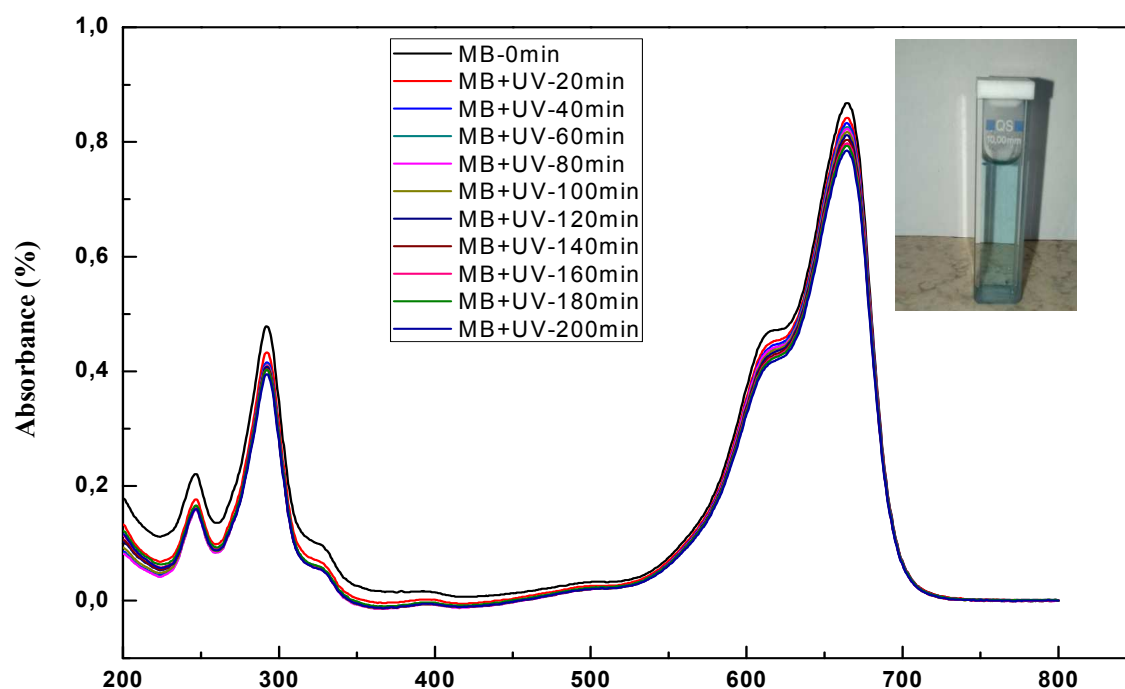


**Figure IV.1 :** Spectre d'absorbance de la solution bleu de méthylène.

Les spectres d'absorption UV-Visible de la solution aqueuse du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation UV, sans l'utilisation d'un catalyseur photolyse, sont représentés sur la figure IV.2.

Nous remarquons que les bandes d'absorption ne diminuent pas de manière significative avec l'augmentation du temps d'irradiation, seulement une dégradation de 10% du bleu de méthylène est obtenue après 200 min d'irradiation sous lumière UV. On peut noter également que le Bleu de méthylène est presque stable sous irradiation UV, en l'absence d'un catalyseur.





**Figure IV.2 :** Spectre d'absorbance du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation UV sans catalyseur.

### III.2 Photodégradation du Bleu de Méthylène en présence de photocatalyseurs nanofils de silicium.

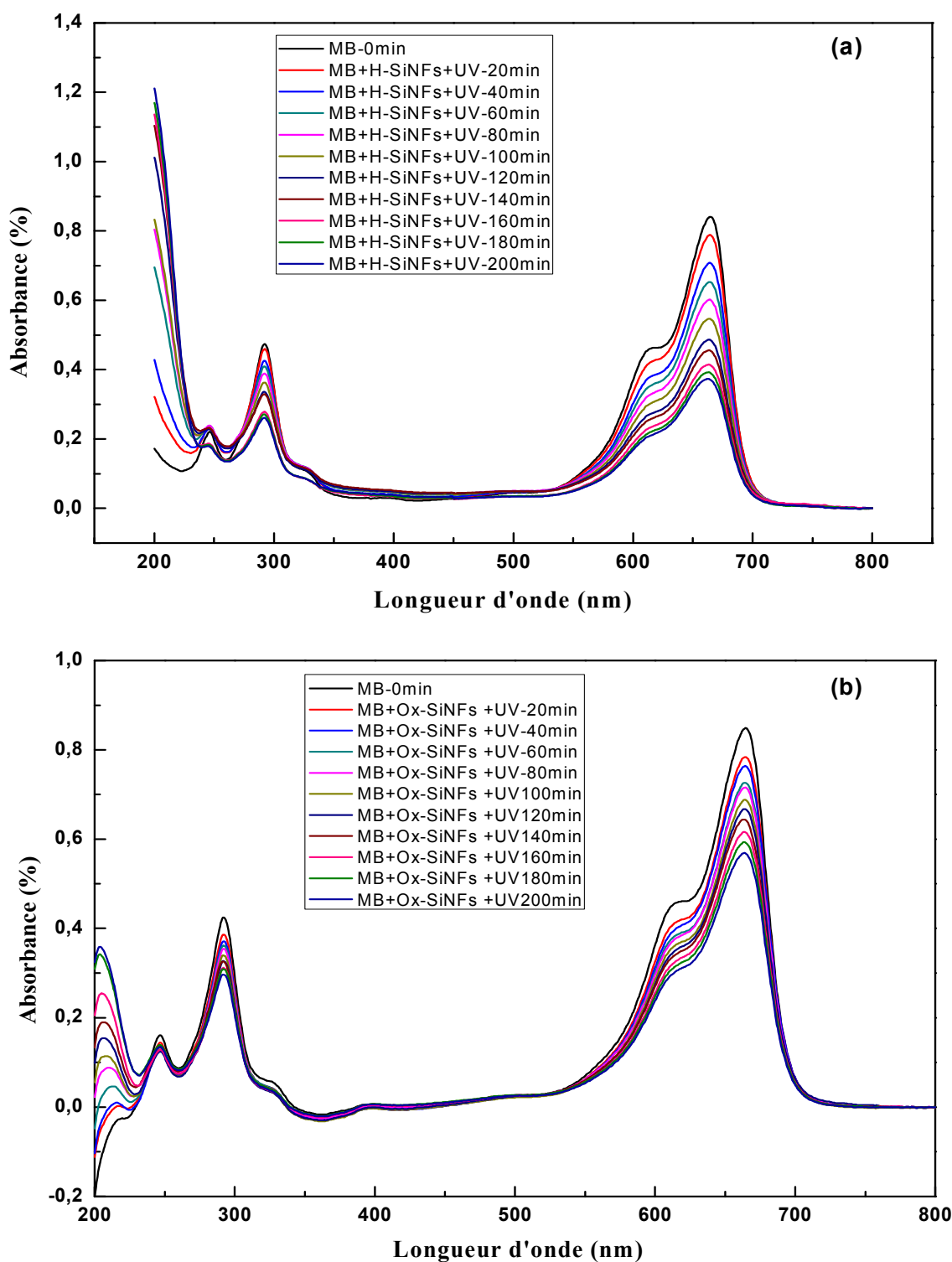
La figures IV (3a et 3b) représente les spectres d'absorption UV-VIS du bleu de méthylène après irradiation UV à différents temps en présence de nanofils de silicium oxydé (SiNF-Ox) et de nanofils de silicium hydrogéné (SiNF-H). Nous remarquons une diminution importante des bandes d'absorption lors de l'utilisation des nanofils hydrogénés par rapport aux nanofils de silicium oxydés. Le tracé de la variation du rapport  $C/C_0$  ( $C$  est l'absorbance du bleu de méthylène à l'instant  $t$  et  $C_0$  est l'absorbance initiale) en fonction du temps d'irradiation UV permet de déterminer les taux de dégradation, une photodégradation de 33% est obtenue après 200 min d'irradiation en présence des SiNF-Ox. Cependant, en présence des SiNF-H, un taux de dégradation de 56% est obtenu après 200min (Voir figure. IV.4).

L'efficacité de SiNF-H, par rapport au SiNF-Ox a été attribuée au déficit électronique des atomes d'hydrogène dans les terminaisons ( $\text{Si-H}_x$ ) en surface, qui peuvent servir de pièges d'électrons et permettent d'accélérer la séparation de paires électron-trou ( $e^-h^+$ ); ceci augmente l'activité photocatalytique des nanofils de silicium hydrogénés [56].

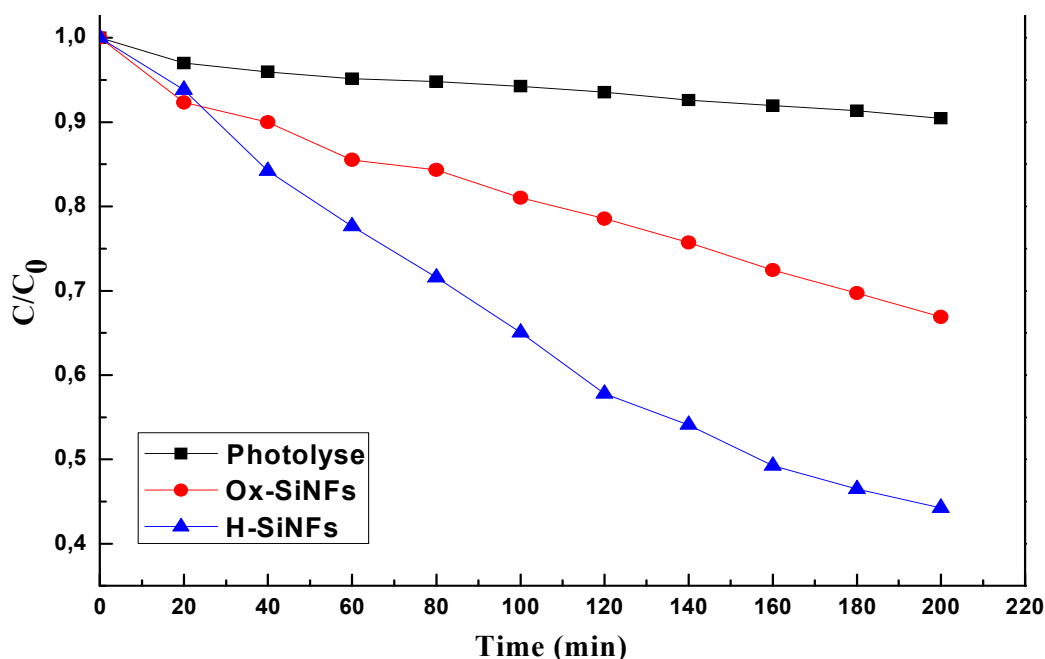
## CHAPITRE IV : Application En Photocatalyse Hétérogène

Tandis que, la présence des fluorures partiellement sur la surface des nanofils hydrogénés, ce qui peut aider à avoir une bonne activité photocatalytique de l'échantillon SiNF-H par rapport SiNF-Ox [57].

Des résultats similaires ont été obtenus par Naama [58] et Fellahi [59], pour la photodégradation respectivement de la tartrazine et la rhodamine (B).



**Figure IV. 3 :** Spectres d'absorbance du Bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation en présence de nanofils de silicium : (a) hydrogéné, (b) oxydé.



**Figure IV.4 :** Cinétique de photodégradation du Bleu de méthylène sous irradiation UV :

- (a) photolyse.
- (b) en présence de nanofils de silicium hydrogénés.
- (c) en présence de nanofils de silicium oxydés.

### III.3 Photodégradation du MB en présence de photocatalyseurs SiNFs/GO .

Dans cette partie nous allons présenter les résultats de notre étude sur l'influence des paramètres de dépôt électrophorétique, temps de dépôt et tension de polarisation appliquée, de l'oxyde de graphène déposé sur les nanofils de silicium afin d'étudier l'activité photocatalytique du bleu de méthylène.

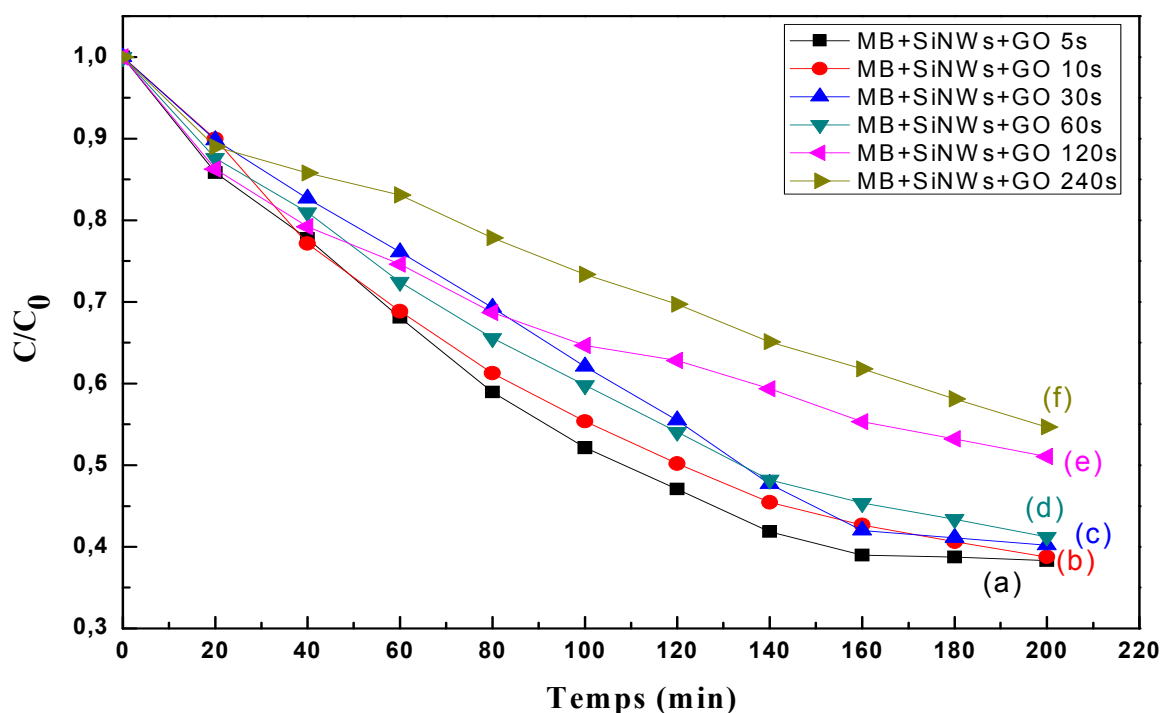
Le protocole expérimental de dépôt a été décrit en détail dans le chapitre II paragraphe III.

#### III.3.1 Effet du temps de dépôt électrophorétique

La figure III.5 présente les courbes de la cinétique de dégradation photocatalytique. Nous remarquons que plus le temps de dépôt augmente plus le taux de dégradation photocatalytique

## CHAPITRE IV : Application En Photocatalyse Hétérogène

diminues : 62%, 61%, 60%, 59%, 49% et 45% pour des temps de dépôt 5, 10, 30, 60, 120 et 240s respectivement. A partir de ces résultats, nous remarquons également que pour des temps de dépôt élevé au-delà de 60s l'activité photocatalytique diminue de manière importante. Ceci peut être expliqué par la quantité élevée de l'oxyde de graphène réduit déposé en surface des nanofils de silicium, ce qui conduit au remplissage des vide inter-nanofils en réduisant la surface spécifique de photocatalyseurs.



**Figure III.5 :** Cinétique de photodégradation du Bleu de méthylène sous irradiation UV, en présence de photocatalyseurs SiNFs modifié par GO de différents temps de dépôt : (a) 5s, (b) 10s, (c) 30s, (d) 60s, (e) 120s et (f) 240s.

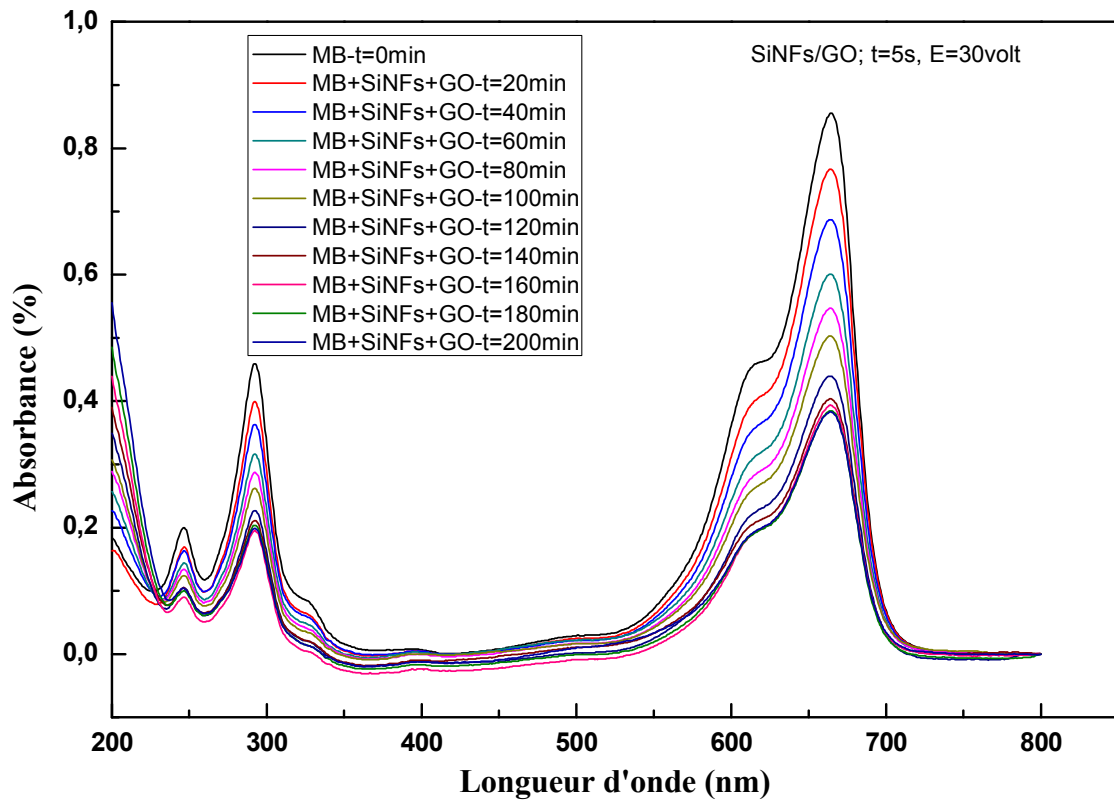
### III.3.2 Effet de la tension de polarisation appliquée

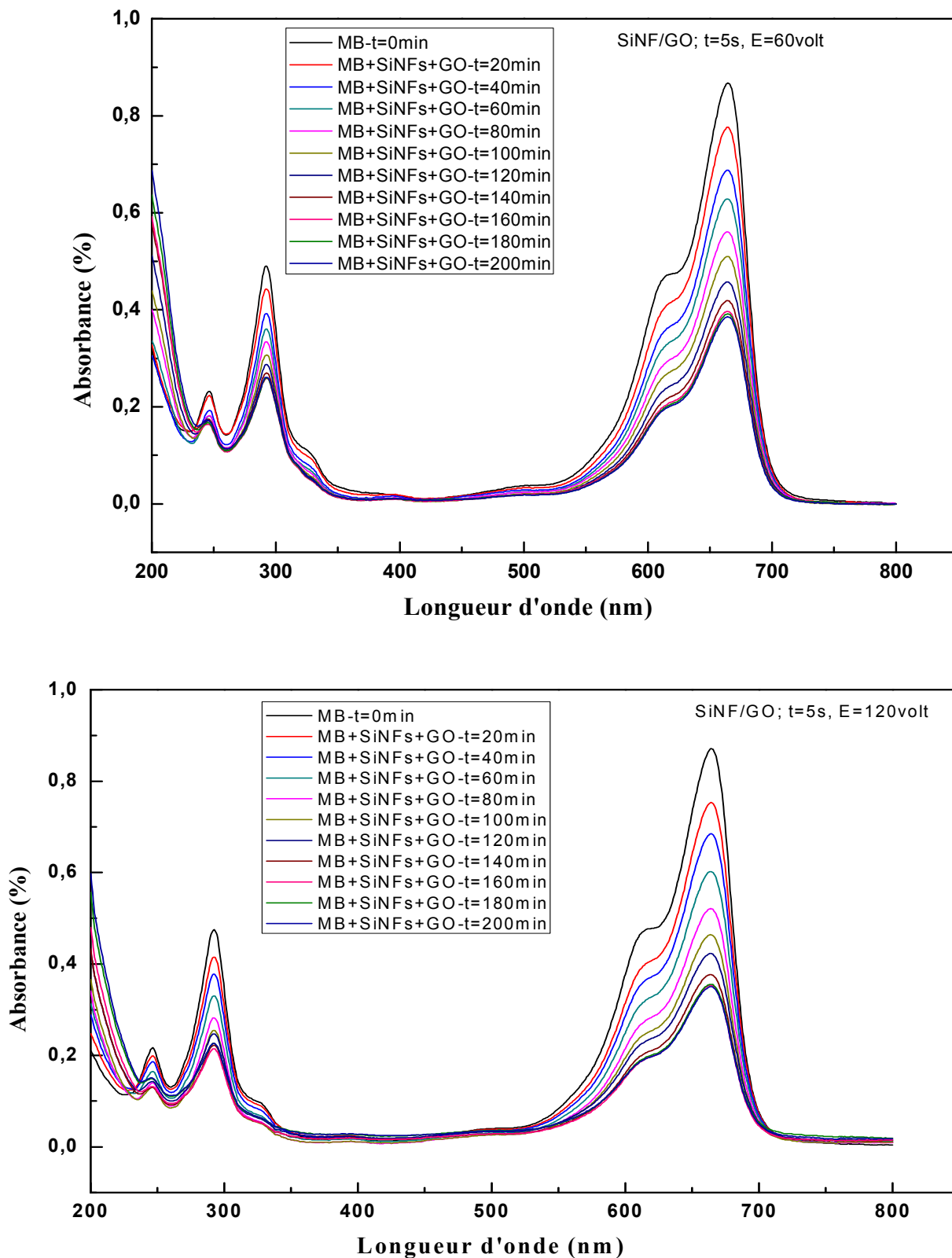
Trois tensions de polarisation ont été choisies pour étudier leurs effets sur les performances de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM) en présence de photocatalyseurs nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène, sachant que le temps de dépôt est choisi selon le temps de dépôt optimum obtenu précédemment.

La figure IV.6 montre les spectres d'absorption du bleu de méthylène en présence de photocatalyseurs SiNFs modifié par GO pour trois tensions de polarisation de dépôts (30, 60 et 120volt). Nous remarquons que la dégradation est plus efficace dans le cas de nanofils de

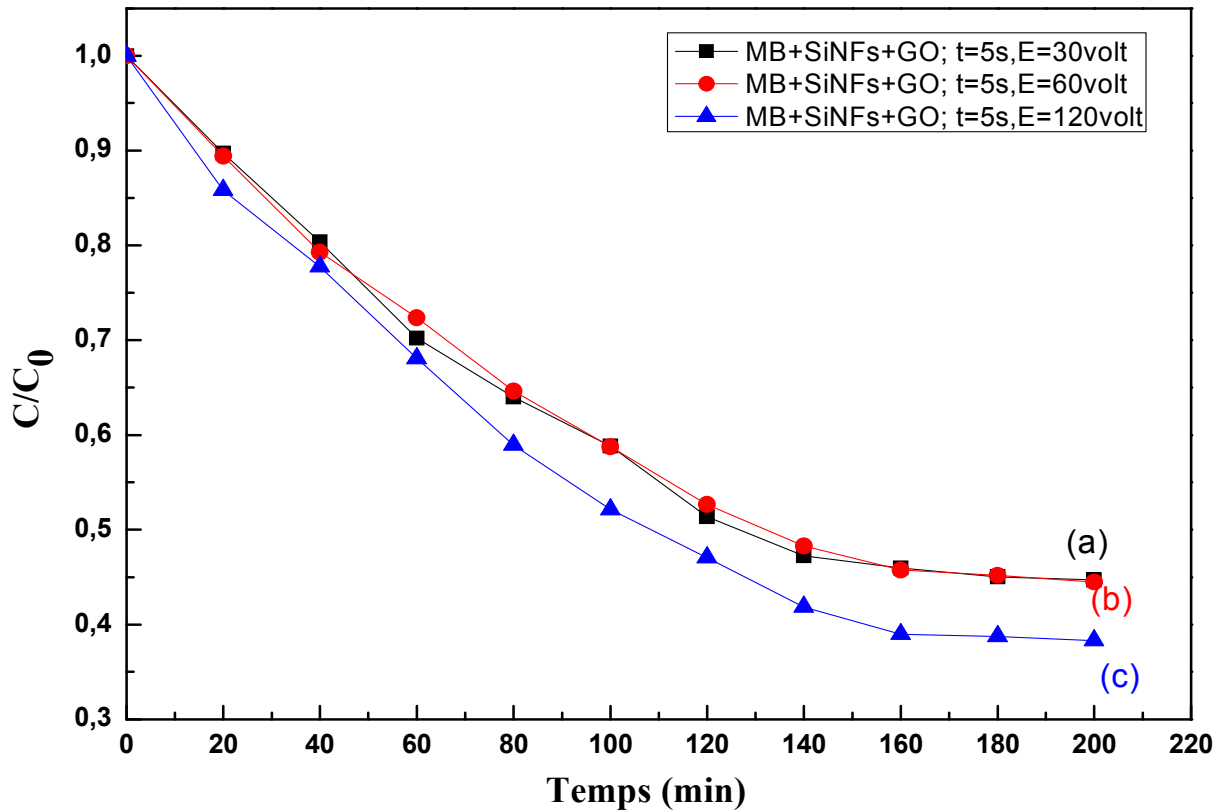
## CHAPITRE IV : Application En Photocatalyse Hétérogène

silicium modifié par GO en utilisant une tension de polarisation appliquée 120volt. Les résultats illustrés sur la figure IV.7 indiquent que le meilleur taux de dégradation de 62% a été obtenu après 200min d'irradiation UV pour le photocatalyseur SiNFs modifié par GO de tension de polarisation appliquée 120volt.





**Figure IV. 6 :** Spectres d'absorbance du Bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation en présence de photocatalyseurs SiNFs/GO de différentes tensions de polarisation appliquées.



**Figure IV.7 :** Cinétique de photodégradation du Bleu de méthylène sous irradiation UV, en présence de photocatalyseurs SiNFs modifié par GO de différentes tension de polarisation de dépôt : (a) 30 volt, (b) 60 volt et (c) 120 volt.

En outre, des photodégradations similaire de 55% sont obtenues après un temps similaire  $t=200\text{min}$ , en utilisant des tensions de polarisation appliquées 30 et 60volt.

Il est connu que le principe de dépôt électrophorétique est basé sur la migration des particules chargée en suspension, ce déplacement est généré par l'application d'un champ électrique entre les deux électrodes, l'électrode de travail et la contre électrode. En effet, plus la tension de polarisation est importante plus une quantité importante de l'oxyde de graphène réduite est déposé en surface et en profondeur tout au long des nanofils de silicium, ce qui augmente l'effet de synergie entre les nanofils de silicium et l'oxyde de graphène réduit. Ceci améliore la dégradation photocatalytique. Des résultats similaires ont été obtenus par Khen pour la dégradation de la ciprofloxacine [38].

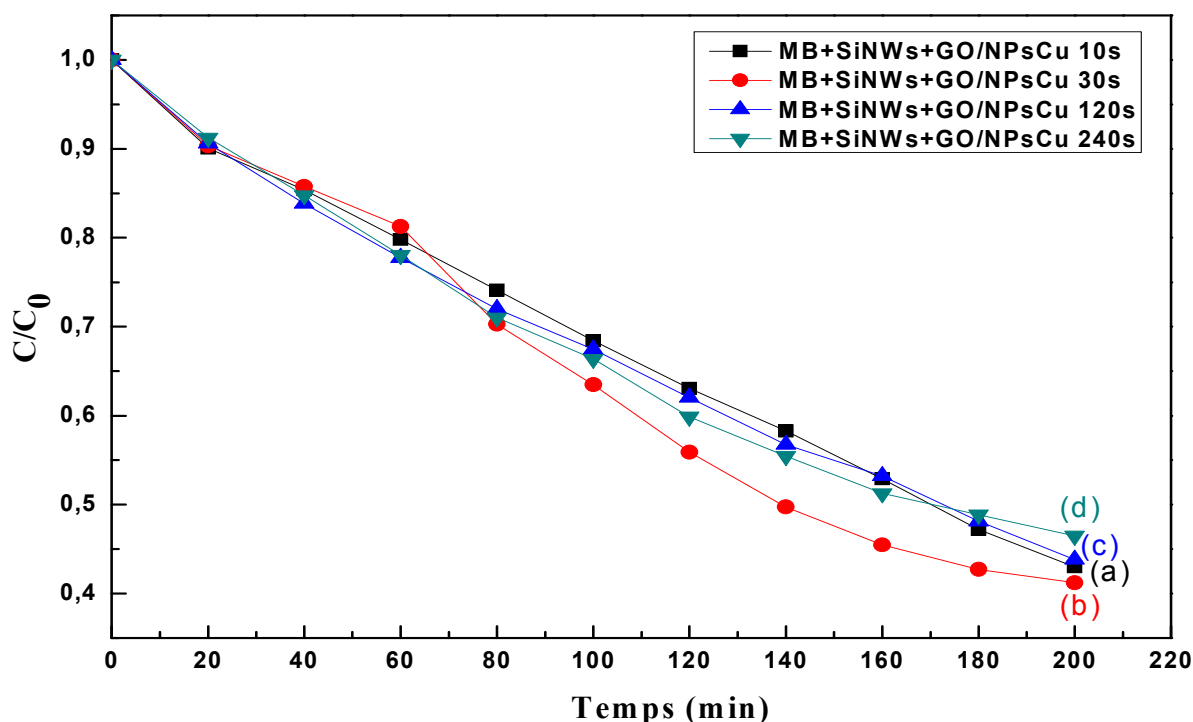
### III.4 Photodégradation du MB en présence de photocatalyseurs SiNFs/GO/NPsCu.

Nous avons aussi étudié l'influence du temps de dépôt électrophorétique et la tension de polarisation appliquée de nanocomposites à base de l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre sur la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène.

Le protocole expérimental de dépôt a été décrit aussi en détail dans le chapitre II paragraphe III.

#### III.4.1 Effet du temps de dépôt électrophorétique

La figure IV.8 présente les courbes de la cinétique de la photodégradation du Bleu de méthylène sous irradiation UV, en présence de photocatalyseurs SiNFs modifié par des nanocomposites GO/NPsCu à différents temps de dépôt 10s, 30s, 120s, et 240s. Les résultats montrent une légère différence des taux de photodégradation du bleu de méthylène respectivement de 57%, 59%, 56% et 54%. La meilleure activité photocatalytique est obtenue pour un temps de dépôt optimum 30s.





## CHAPITRE IV : Application En Photocatalyse Hétérogène

---

**Figure IV.8** : Cinétique de photodégradation du Bleu de méthylène sous irradiation UV, en présence de photocatalyseurs SiNFs modifié par de nanocomposite GO/NPsCu de différents temps de dépôt : (a) 10s, (b) 30s, (c) 120s, et (d) 240s.

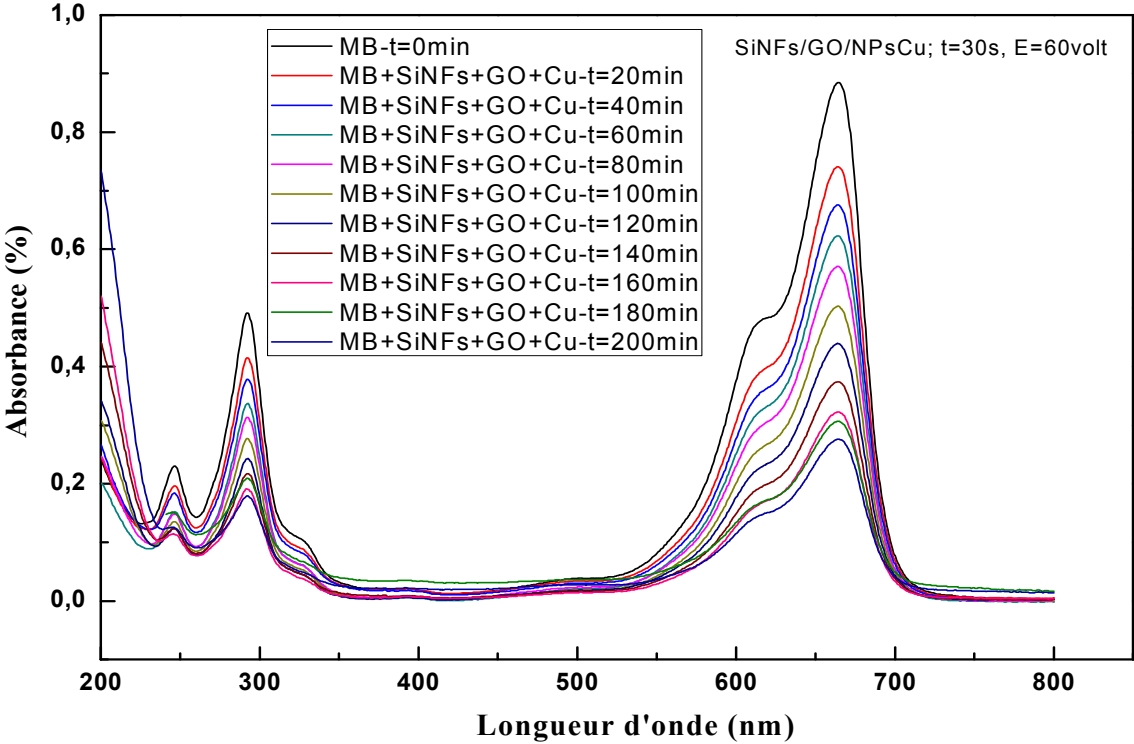
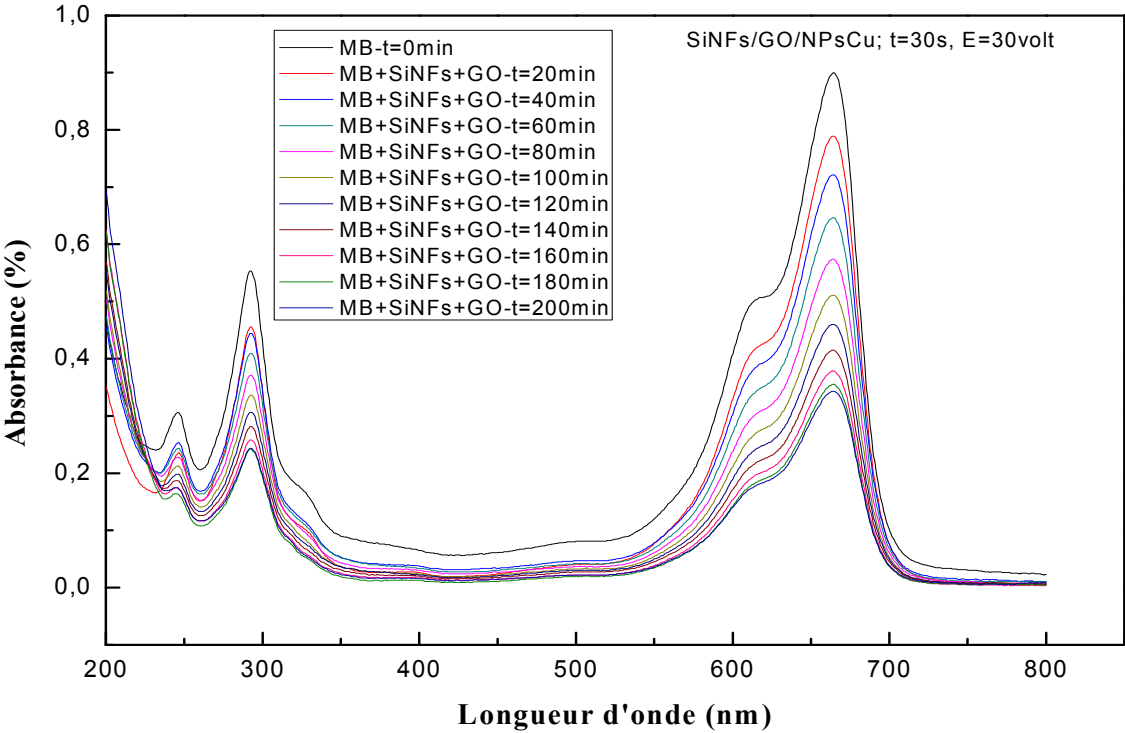
### III.4.2 Effet de la tension de polarisation appliquée

Nous avons également étudié l'influence de la tension de polarisation appliquée sur les dépôts de nanocomposites oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre déposés sur les nanofils de silicium.

La figure IV.9 représente les spectres d'absorbance UV-Vis du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation en présence de photocatalyseurs SiNFs modifié par des nanocomposites à base de l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre pour trois tension de polarisation et un temps de dépôt optimum 30s. Les taux de dégradation obtenus après  $t=200\text{min}$  d'irradiation sous lumière UV sont :61%, 70% et 59% pour des tensions de polarisation 30, 60 et 120volt respectivement.

Le meilleur taux de dégradation de 70% a été obtenu pour une tension de polarisation optimale 60volt. La présence de graphène décoré par les nanoparticules de cuivres pour une tension de dépôt 60volt améliore nettement l'effet photocatalytique en augmentant le taux de piégeage des électrons photo générés en réduisant ainsi le taux de recombinaison avec les trous [60].

# CHAPITRE IV : Application En Photocatalyse Hétérogène



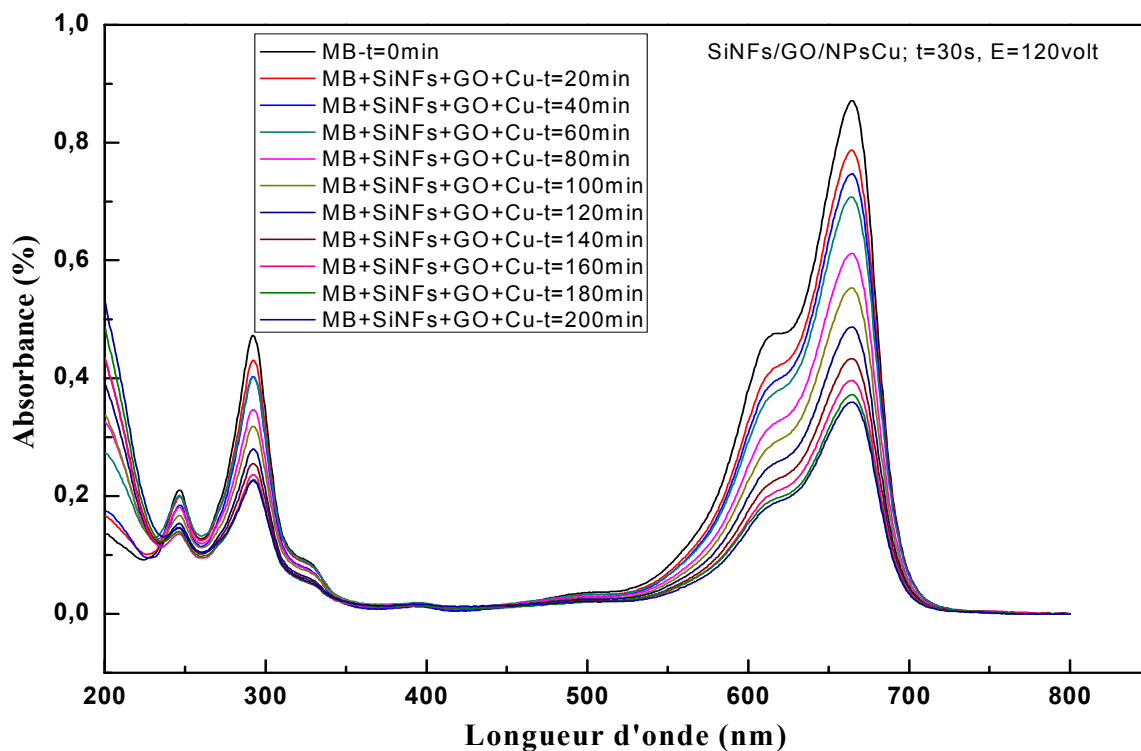
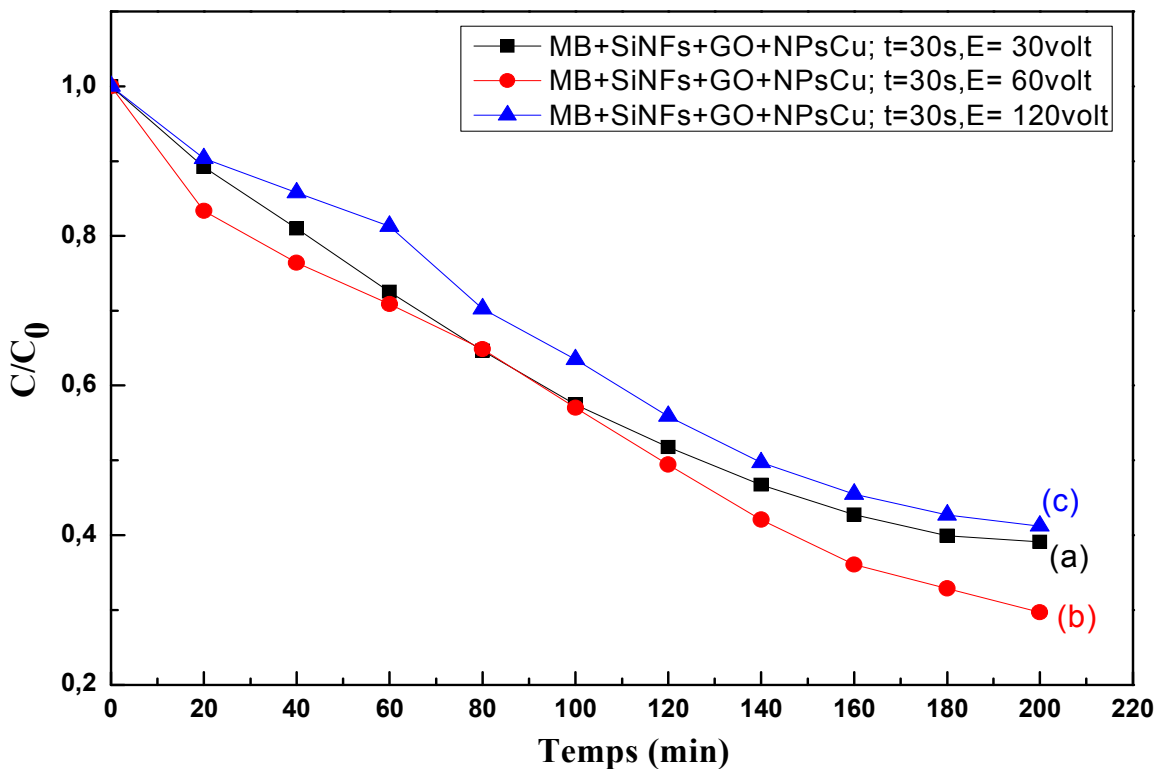


Figure IV. 9 : Spectres d'absorbance du Bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation en présence de photocatalyseurs SiNFs/GO/NPsCu de différentes tensions de polarisation appliquées.



## CHAPITRE IV : Application En Photocatalyse Hétérogène

---

**Figure IV.10 :** Cinétique de photodégradation du Bleu de méthylène sous irradiation UV, en présence de photocatalyseurs SiNFs modifié par GO/NPsCu de différentes tension de polarisation de dépôt : (a) 30 volt, (b) 60 volt et (c) 120 volt.

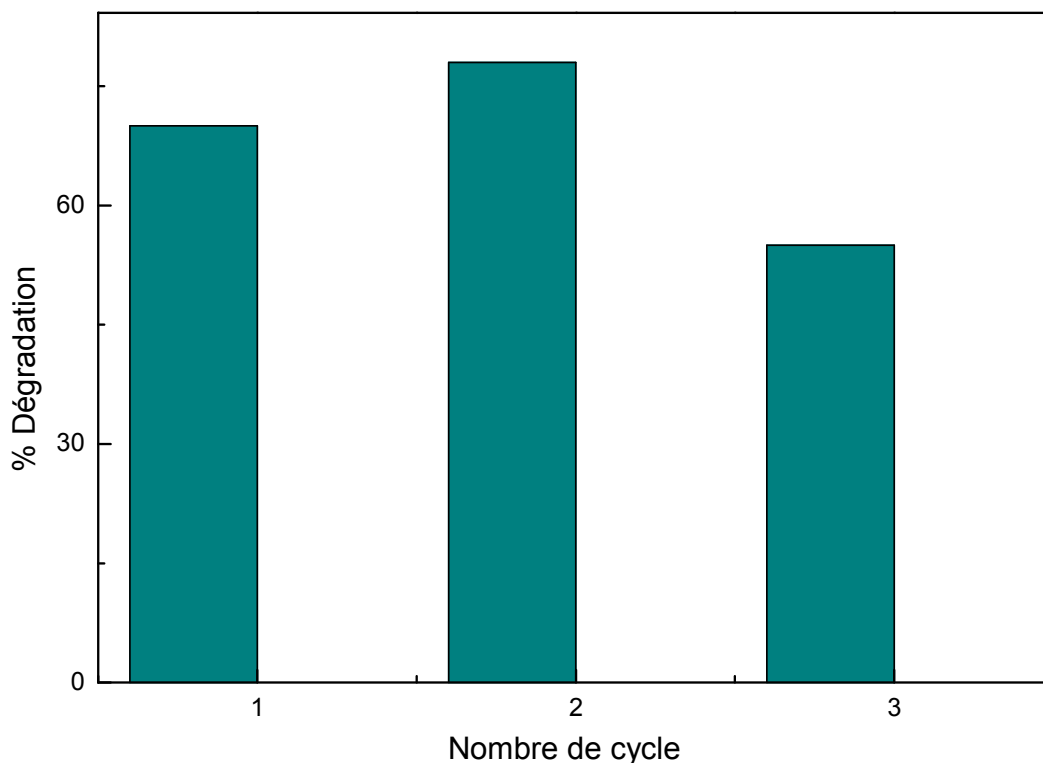
Ces résultats montrent bien que l'activité photocatalytique dépend fortement de la densité des feuillets de graphène et nanoparticules de cuivre déposés sur la surface des nanofils de silicium, qui dépendent à leur tour des paramètres et conditions expérimentaux de dépôts.

### IV.Effet de réutilisation

L'avantage des photocatalyseurs nouvelle génération consiste à la possibilité de la réutilisation en plusieurs fois, ceci permet la réduction du coût de la dépollution de l'eau et de l'environnement. C'est pour cette raison nous nous sommes intéressés à étudier ce paramètre.

Nous avons stocké l'échantillon de nanofils de silicium modifié par de nanocomposite à base de l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre de taux de dégradation 70% (test1) à l'air libre pendant une semaine. Nous avons remarqué que son efficacité augmente à 78% (test2) dû à l'oxydation de la surface. Il a été prouvé ultérieurement que l'oxydation de la surface conduit à la formation des phases CuO et Cu<sub>2</sub>O qui favorisent la production des radicaux hydroxyles OH\* ce qui augmentent la dégradation photocatalytique [58]. Par contre son réutilisation juste après (test3) indique une diminution du taux de dégradation à 55% (Fig IV.11). Cette légère diminution peut être expliquée par la couverture de quelques sites actifs par sous-produits (adsorption) [61]. C'est pour cette raison, nous proposons comme perspective une oxydation chimique (utilisé un agent oxydant comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pour activer l'oxydation de la surface de l'échantillon afin d'améliorer l'efficacité de l'activité photocatalytique.

L'étude du photocatalyseur SiNFs/GO/NPCu de meilleur taux de dégradation montre qu'il peut être utilisé plusieurs fois pour la dégradation du bleu de méthylène.



**Figure IV.11** : Effet de la réutilisation du photocatalyseur SiNFs/GO/NPCu sur la photodégradation du bleu de méthylène.

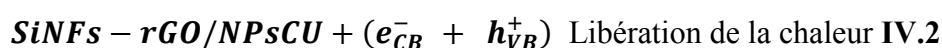
### V.Mécanisme de dégradation

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un semiconducteur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à environ 400 nm, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite ; cette irradiation génère des paires électron-trou selon la réaction (IV.1) :



Les charges peuvent soit se recombiner entre elles au sein du matériau (IV.2), soit être piégées ou capturées par des molécules adsorbées

La recombinaison peut se dérouler selon un processus radiatif ou non :

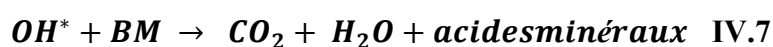
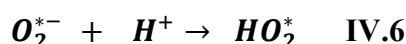
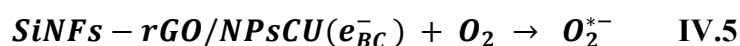
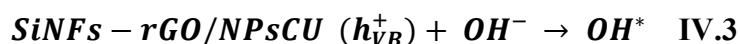


Des radicaux hydroxyles peuvent se former à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées ou des ions hydroxyle (équation VI.3 et VI.4) qui vont à leur tour

## CHAPITRE IV : Application En Photocatalyse Hétérogène

oxyder et dégrader les espèces organiques adsorbées, jusqu'à la formation de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ou de sels minéraux (équation IV.7).

Les radicaux superoxydes et hydroperoxyde peuvent également se former par les réactions, entre les électrons et l'oxygène adsorbé (équation IV.5 et IV.6) [62]. Les principales réactions mises en jeu sont les suivantes :



La présence de l'oxyde de graphène et les nanoparticules métallique (cuivre) peut être attribuée à l'amélioration de l'adsorption des molécules de BM par l'oxyde de graphène et à la séparation des charges photo générées par l'oxyde de graphène et les particules métalliques qui conduisent à l'augmentation des performances photocatalytique.

### VI. Conclusion

Les nanofils de silicium modifiés par l'oxyde de graphène et nanocomposite à base de l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre ont été utilisés entant que photocatalyseurs pour la photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV.

L'irradiation sous lumière UV du bleu de méthylène en absence de photocatalyseur révèle un taux de dégradation de 10% après 200min d'irradiation. En présence des nanofils de silicium oxydé sans modification donne un taux de dégradation qui atteint 33% après t=200min. Tandis que la désoxydation de ce photocatalyseur qui devient des nanofils de silicium Hydrogéné permet d'obtenir un taux de 56 % après t=200min d'irradiation UV.

La modification de nanofils de silicium par l'oxyde de graphène et nanocomposite oxyde de graphène et nanoparticule de cuivre a permet d'augmenter encore plus le taux de dégradation en fonction des conditions expérimentale de dépôt.L'effet du temps de dépôt et la tension de polarisation appliquée ont été étudié.

Pour l'effet du temps de dépôt el la tension de polarisation en utilisons les photocatalyseurs nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène montrent que la diminution du temps de

## **CHAPITRE IV : Application En Photocatalyse Hétérogène**

---

dépôt et l'augmentation de la tension de polarisation améliore considérablement l'efficacité photocatalytique respectivement (62%).

En utilisant le photocatalyseur nanofil de silicium modifié par nanocomposite oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre, des taux de dégradation photocatalytique atteignant 59% et 70% ont été obtenu après 200min d'irradiation pour l'effet du temps de dépôt et la tension de polarisation appliquée respectivement.

Nous avons constaté également que l'oxydation de la surface de photocatalyseur SiNFs/GO/NPsCu à l'air libre améliore l'activité photocatalytique.

# **Conclusion Générale**



## Conclusion Générale

---

Dans ce travail nous avons élaboré des photocatalyseurs sous forme de nanofils de silicium (SiNFs) modifiés par l'oxyde de graphène (GO) et par de nanocomposites à base de l'oxyde de graphène décorés par les nanoparticules métalliques (cuivre), en vue de leur utilisation à la dégradation photocatalytique d'un polluant organique (Le Bleu de méthylène, MB). L'élaboration des nanofils de silicium a été effectuée par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes. Nous avons modifié les nanofils de silicium par dépôt à la fois de GO et des nanoparticules du cuivre par la méthode électrophorétique. Ces échantillons élaborés ont été caractérisés à l'aide des techniques MEB et EDX. Ainsi, sont utilisés par la suite en photocatalyse hétérogène comme photocatalyseurs pour la dégradation de MB sous irradiation de lumière UV.

La dégradation de ce polluant organique a été suivie par spectrophotométrie UV-visible.

Les résultats obtenus montrent que :

- L'observation par le microscope électronique à balayage (MEB) révèle que Les nanofils de silicium SiNFs élaborés sont uniformes, bien alignés, perpendiculaires à la surface s'assemblent au sommet et forment des bouquets grâce aux forces de Van Der Waals. Ainsi les nanofils obtenus sont poreux.
- La modification des nanofils de silicium par l'oxyde de graphène révèle une morphologie similaire par rapport au cas de nanofils de silicium sans modification seulement des feuillets de l'oxyde de graphène réduit sont déposés en surface.
- La modification des nanofils de silicium par de nanocomposites à base de l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre montre que le GO est déposé sous forme de petits feuillets décorés par les particules de Cu sur la surface des SiNFs. Les spectres EDX montrent la présence des atomes de Si, C, O, et Cu, ceci confirme le dépôt du GO et des nanoparticules du Cu.
- Des taux de dégradation de 10% sous irradiation UV en absence de catalyseur (photolyse), 33% et 56% ont été obtenus pendant 200 min pour les échantillons de SiNFs oxydé (Ox-SiNFs) et SiNFs hydrogéné (H-SiNFs), respectivement.
- l'effet du temps de dépôt et la tension de polarisation en utilisons les photocatalyseurs nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène montrent que la diminution du temps de dépôt et l'augmentation de la tension de polarisation améliore considérablement l'efficacité photocatalytique respectivement (62%).

## Conclusion Générale

---

- L'effet du temps de dépôt permet d'obtenir un meilleur taux de dégradation de 58% à une tension de 120volt et 30sec en utilisant le photocatalyseur nanofils de silicium (SiNFs) modifiés par GO décoré par les nanoparticules de Cu (GO/NPsCu).
- Pour l'effet de la tension de polarisation appliquée, le photocatalyseur nanofils de silicium (SiNFs) modifiés par GO décoré par les nanoparticules de Cu préparer à une tension de 60volt et 30sec montre une bonne habilité de dégradé le MB sous irradiation de la lumière UV, le taux de dégradation de MB pendant 200 min d'irradiation sous UV est de 70% qui est le plus élevé.
- L'oxydation de la surface de photocatalyseur SiNFs modifié par (GO/NPsCu) de 70% de dégradation de BM à l'air libre est plus performant avec un taux de photodégradation de 78% qui dû à la présence de la phase CuO.

-  
Les présents résultats obtenus dans ce travail sont très prometteurs et n'ont pas encore été rapportés dans la littérature sur la photodégradation du Bleu de méthylène, en utilisant de nouveaux photocatalyseurs nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène et par des nanocomposites à base de l'oxyde de graphène et nanoparticules de cuivre..

### Perspectives :

Etant donné l'importance du thème traité, il serait intéressant, d'approfondir et d'élargir l'investigation entrepris dans ce travail en vue de son application environnementale. Pour cela nous proposons certain nombre de perspectives:

- Utilisation ces nouveaux photocatalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation visible afin de faire une étude comparative par rapport à la dégradation sous UV.
- Etudier la dégradation d'autres polluants organiques
- Modifié l'oxyde de graphène par d'autre métaux tes que : Pd, Pt, Ag.....

# **Bibliographie**

## Référence bibliographique

---

- [1] C. Arnoult, « Croissance de nanofilaments d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de gallium dans un arc électrique. Etude microstructurale et propriétés optiques », Thèse de doctorat, Sciences et Ingénierie des matériaux. Institut national polytechnique de Lorraine (2005).
- [2] J. Cohelho, thèse de doctorat, « Organisation à longue distance par un réseau de dislocations faiblement enterré de nanostructures de semiconducteurs III-V auto-assemblées sur substrat de GaAs ». Université Paris XI UFR Scientifique, Orsay (2004).
- [3] E.L. Wolf, « Nanophysics and Nanotechnology an introduction to modern concepts in Nanoscience », Wiley Ed. (2004).
- [4] S. Helali, « Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière . Excellent photocatalysis naturelle ou artificielle (UV-AUV-B), Thèse de doctorat en chimie de l'environnement de l'université de Claude Bernard, Lyon 11 (2012).
- [5] N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté », Thèse de doctorat de l'université d'Agadir (2008).
- [6] Z. Kang, C. H. A. Tsang, N. B. Wang, Z. Zhang, S.-T. Lee, « Chem. Soc. 129 (2007) 12090-12091 ,
- [7] K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S.T. Lee, J. Zhu, Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching silicon surface with catalytic metal ticles > Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 387-394.
- [8] Vitalie Temnenco. Software estimation, entre prise-wide, Jun 2007. <http://www.ibn.com/developeworks/rational/library/jun07/temneco/index.html>
- [9] B. Salhi, B. Gelloz, N. Koshida, G. Patriarche, R. Boukheroub, Synthesis and photoluminescence properties of silicon nanowires treated by high-pressure water vapor annealing''phys.stat.sol.(a) 204 (2007) 1302-1306.
- [10] A.M. Morales and C.M. Lieber, "A laser ablation method for synthesis of crystalline semiconductor nanowires », Science 279 (1998) 208-211.
- [11] N. Wang, Y.F. Zhang, Y.H. Tang, C.S. Lee and S.T. Lee, "SiO<sub>2</sub>-enhanced synthesis of Si nanowires by laser ablation", Appl Phys. Lett. 73 (1998) 3902-3904.
- [12] D. P. Yu, " Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation'' Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3458.
- [13] Y. F.J. Zhang, Cryst. Growth, 212 (2000) 115.
- [14] J. Hu, T. W. Odom, C.M. Lieber, " Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes" Acc. Chem. Res. 32 (1999) 435-445.

## Référence bibliographique

---

[15] C. N. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj. "Inorganic nanowires" *Prog. Solid State Chem.* 31 (2003)5-147.

[16] F. Vaurette, " Fabrication, caractérisation et applications de nanofils de silicium". PhDthesis, université de Lille 1, 2008.

[17] K.Q. Peng, J.J. Hu, Y.J. Yan, Y.Wu, H. Fang, Y. Xu, S.T. Lee and J. Zhu, Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 387-394.

[18] D.Abidi, « Couche minces et membranes auto supportées of silicium poreux : nocomposites hybrides et a apport de la diffusion Raman infrarouge ». Thèse de doctorant de l'Université Pierre et Marie Curie et de l' université de Tunis El-Manar (2009).

[19] D. Abidi, « Couche minces et membranes auto supportées de silicium poreux: nanocomposites hybrides et apport de la diffusion Raman infrarouge ». Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie et de l'université de Tunis El-Manar (2009).

[20] K.S. Novoselov, A. K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, 2004, 306, 666–669.

[21] K. S. Novoselov, D.Jiang, F.Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, 102, 10451–10453.

[22] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Materials* 2007, 6, 183–191.

[23] Bourourou. M, Thèse Conception des bioélectrodes enzymatiques à base de nanomatériaux dans des piles à combustible et des capteurs, Université de Grenoble (2015).

[24] A. K. Geim, K. S. Novoselov. *Nature Mater.* (2007); vol. 6: p. 183.

[25] Li, S., et al., Fabrication of p-type porous silicon nanowire with oxidized silicon substrate through one-step MACE. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014. 213: p. 242-249.

[26] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar et al. *Science* (2008); vol. 321: p. 385.

[27] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao et al. *Nano Lett.* (2008); vol. 8: p. 902.

[28] X. Du, I. Skachko, A. Barker et al. *Nature Nanotechnol.* (2008); vol. 3: p. 491.

[29] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden et al. *Nano Lett.* (2008); vol. 8: p. 2458.

[30] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang et al. *Solid State Commun.* (2008); vol. 146: p. 351.

[31] M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu et et al. *Nano Lett.* (2008); vol. 8: p. 3498.

[32] Dato, A., et al., Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets. *Nano letters*, 2008. 8(7): p. 2012-2016.

## Référence bibliographique

---

[33] Zhang, Y., et al., Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline Ni by chemical vapor deposition. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010. 1(20): p. 3101-3107.

[34] Novoselov, K.S., et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004. 306(5696): p. 666-669.

[35] Reuss, F.F., Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique. *Mem. Soc. Imp. Natur. Moscou*, 1809. 2: p. 327-337.

[36] Harsanyi, E., Coating radiant bodies such as thermionic valve cathodes. US1897902, 1933. 362.

[37] E, Bacha., Développement par voie chimique à basse température de couches minces perovskite de titanates de baryum et de strontium, Université de Nantes, 2010.

[38] KHEN Adel, Rapport d'activité de recherche, «Elaboration et caractérisation des nanocomposites à base d'allotropes du carbone par dépôt électrophorétique : Application à la dégradation photocatalytique des contaminants émergents».

[39] B, Ouedraogo., Développement de couches absorbantes à base de composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO pour des applications en énergie solaire thermique, École Polytechnique de Montréal, 2013 .

[40] S. Helali, « Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), Thèse de doctorat en chimie de l'environnement de l'université de Claude Bernard, Lyon 1 (2012).

[41] W.H. Glaze, « Drinking water treatment with ozone », *Environmental Science & Technology* 21 (1987) 224-230.

[42] K. I. Kanstantinou, A. T. Albanis, « Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways », *App Catalysis B*, 42 (2003) 319-335.

[43] C. Sarantopoulos, « Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux », Thèse de doctorat de l'université d'Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).

[44] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr. and R. D. Ruoff, *Carbon*, 2009, 47, pp: 145.

[45] O. Akhavan, *Carbon*, 2010, 48, pp: 509.

[46] J.J. Lefrère; *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire*. Jhon Libbey Eurotext(2000).

## Référence bibliographique

---

- [47] P. Barriot, V. Danel : Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A. 2ème édition (1999).
- [48] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1246- 1252.
- [49] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [50] L. W.Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 1688-1698.
- [51] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.
- [52] M.S.U.Rahman, J.I. Han: biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass *Int. J. Environ.Sci. Technol.* (2012) sous presse.
- [53] Bruno FMachado and Philippe Serp, Graphene-based materials for catalysis, *Catal.Sci.Technol.*, 2012.2.54-75.
- [54] R .Douani, G. Piret, T. Hadjersi, J-N. Chazalviel, I. Solomon, « Formation of a-Si:Hand a Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H nanowires by Ag-assisted electroless etching in aqueous HF/AgNO<sub>3</sub>solution », *Thin Solid Films* 519 (2011) 5383–5387.
- [55] O.Fellahi, Manash R. Das, Yannick Coffinier, Sabine Szunerits, Toufik Hadjersi, Mustapha Maamachee and Rabah Boukherroub , Silicon nanowire arrays-induced graphene oxide reduction under UV irradiation, *Nanoscale*, 2011, 3, 4662-4669 .
- [56] N. Megouda, Y. Cofininier, S. Szunerits, T. Hadjersi, O. ElKechai, R. Boukherroub, Photocatalytic activity of silicon nanowires under UV and visible light irradiation »>, *Chem. Commun.* 47 (2011) 991-993.
- [57] M. W. Shao, L. Cheng, X. H. Zhang, D. D. D. Ma, S.-T. Lee, « Excellent photocatalysis HF- Treated silicon nanowires », *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17738-17739.
- [58] S. Naama. , «Etude et Elaboration de Nanofils à Base de Silicium par Voie Chimique Applications : Réalisation d'un Capteur de CO et Photodégradation de la Tartrazine en Milieu Aqueux», Thèse de doctorat, génie des procédés. USTHB (2017).
- [59] O.Fellahi, «Élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal : caractérisation et application en photocatalyse hétérogène de l'oxyde de graphène, du chrome (VI) et de la rhodamine B», Thèse de doctorat, Physique du solide. (2014).
- [60] Megouda, N., et al., Photocatalytic activity of silicon nanowires under UV and visible light irradiation. *Chemical Communications*, 2011. 47(3): p. 991-993.

## Référence bibliographique

---

[61] Fellahi, O., et al., Reduction of Cr (VI) to Cr (III) using silicon nanowire arrays under visible light irradiation. Journal of hazardous materials, 2016. 304: p. 441-447.

[62] H. Menana, « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », Thèse de doctorat de l'université de Toulouse III- Paul Sabatier (2010).



## Résumé

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'étude morphologique et les propriétés photocatalytiques de nanofils de silicium modifié par l'oxyde de graphène et des nanocomposites à base de l'oxyde de graphène décorés par des nanoparticules métalliques (cuivre). Pour cela notre travail a consisté dans un premier temps à élaborer des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes. En plus, les nanofils de silicium obtenus par cette méthode sont modifiés par l'oxyde de graphène et des nanocomposites à base de l'oxyde de graphène décorés par des nanoparticules de cuivre par la méthode de dépôt électrophorétique en fonction de deux paramètres ; l'effet du temps de dépôt et l'effet de la tension de polarisation appliquée. Dans un second temps, nous avons étudié la photodégradation d'un polluant organique « le bleu de méthylène » sous irradiation UV. Cette étude a montré bien que l'efficacité de photocatalyseur dépend fortement de paramètres et conditions de dépôt expérimentaux.

**Mots-clés :** nanofils de silicium, gravure chimique, graphène, nanoparticules de cuivre, photocatalyse, bleu de méthylène.

## Abstract

The work presented in this manuscript concerns the morphological study and photocatalytic properties of silicon nanowires modified by graphene oxide and nanocomposite based graphene oxide decorated by metal nanoparticles (copper). For that, our work was firstly to elaborate silicon nanowires by two-step metal-assisted electroless chemical etching. In addition, the silicon nanowires obtained by this method are modified by graphene oxide and nanocomposite based graphene oxide decorated by copper nanoparticles by electrophoretic deposition method according to two parameters; the effect of deposition time and the effect of applied bias voltage. Secondly, we studied the photodegradation of an organic pollutant "methylene blue" under UV irradiation. This study has shown that photocatalyst efficiency strongly depends on experimental parameters and deposition conditions.

**Keywords:** silicon nanowires, chemical etching, graphene, copper nanoparticles, photocatalysis, methylene blue.

## ملخص

يتعلق العمل المقدم في هذه المخطوطة بالدراسة المورفولوجية وخصائص التحفيز الضوئي لأسلاك السيليكون المعدلة بأكسيد الجرافين والمركبات النانوية المستندة إلى أكسيد الجرافين المزينة بجسيمات متناهية الصغر من المعدن (النحاس). للقيام بذلك ، عملنا في البداية على تطوير أسلاك السيليكون عن طريق الحفر الكيميائي المكون من خطوتين بمساعدة المعادن. بالإضافة إلى ذلك ، يتم تعديل أسلاك السيليكون التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة بواسطة أكسيد الجرافين والمركبات النانوية المستندة إلى أكسيد الجرافين المزينة بالجسيمات النانوية النحاسية بواسطة طريقة الترسيب الكهربائي وفقاً لمعلمتين ؛ تأثير وقت الترسيب وتأثير الجهد التحيز المطبق. في المرة الثانية ، درسنا التحلل الضوئي لملوث عضوي أظهرت هذه الدراسة أن كفاءة الحفاز الضوئي تعتمد اعتماداً كبيراً على معايير UV "أزرق الميثيلين" تحت أشعة وظروف الترسيب التجريبية.

**الكلمات المفتاحية :** أسلاك السيليكون النانومترية ، النقش الكيميائي ، الجسيمات النانوية المعدنية ، التحلل الضوئي للميثيلين الأزرق.