

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
 MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



جامعة سعد دحلب البليدة



UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

OPTION : INTERACTION RAYONNEMENT –Matière

MEMOIRE

De fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Science de la Matière

Filière : Physique

Spécialité : Rayonnements Matière

Présenté par : Mr ZEGGANE Belaid

THEME

*Elaboration et caractérisation des nanocomposites  
 à base de Graphène. Application à la  
 photocatalyse hétérogène sous lumière visible*

Année universitaire 2015 / 2016

Soutenu Publiquement le : 29/ 06 / 2016 devant le jury :

Président	:	EL HATTAB Mohamed.	Professeur - Université de Blida 1
Encadreur	:	FELLAHI Ouarda	Docteur / MRB CRTSE - ALGER
Co-encadreur	:	BABA AHMED Latefa	Docteur / MCB Université de Blida 1
Examineur	:	HADJERSI Toufik	Directeur de Recherche CRTSE – Alger

## **REMERCIEMENT**

*Je tiens à adresser mes cordiales salutations, mes gratitude et vifs remerciements aux enseignants qui consacrent leurs efforts à enseigner cette discipline.*

*Ce projet de fin d'étude a été réalisé au centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique dirigé par monsieur GABOUZE Nouredine à qui j'adresse mes sincères remerciements de m'avoir accueilli pour l'accomplissement des travaux de ma thèse.*

*Je tiens à remercier vivement le chef de la division monsieur HADJERSI Toufik pour son soutien et son intérêt qu'il a apporté à ce travail en acceptant d'en être l'examineur, et notamment monsieur EL HATTAB Mohamed de bien vouloir être le président du jury.*

*Mes vifs remerciements adressés notamment à messieurs MENARI Hamid et BOUKENOUS Yacine qui ont mis en totale disponibilité leur laboratoires pour l'achèvement de mon travail.*

*Mes respectueux et cordiales remerciements et gratitude adressés exclusivement à mon encadreur Mme FELLAHI Ouarda pour son accueil, son aide complet et précieux conseils, à qui je témoigne son dévouement, insistance et patience à parfaire ce mémoire.*

*Je tiens à remercier vivement et cordialement notre enseignante et mon Co-encadreur Mme BABA AHMED Latefa, pour son aide et précieuses recommandations et son attention pour le meilleur déroulement non pas de ma soutenance seulement mais de la section entière.*

*Mes sincères remerciements et reconnaissances vont également à monsieur BENAMAR Mohammed El Amine qui nous a donné l'opportunité et ouvert la porte à apprendre cette branche de science.*

*Un grand merci à tous mes chers et inoubliables collègues de la section IRM pour leur soutien moral et physique.*

# *Dédicace*

*A ceux qui consacrent leurs efforts*

*A ceux qui militent*

*Pour*

*Un environnement propre et sain*

*Je dédie ce modeste mémoire.*



*Table  
des  
matières*

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Partie théorique – bibliographie**

I	Introduction .....	3
II	Le graphène .....	3
III	Synthèse des nanocomposites à base de graphène et nanoparticules métalliques .....	5
III.1	Synthèse des nanocomposites par la technique de dépôt dans un bain chimique (CBD) .....	6
IV	Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal .....	7
IV.1	Gravure chimique assistée par un métal à une seule étape .....	8
IV.2	Gravure chimique assistée par un métal en deux étapes .....	9
V	Définition et principe de fonctionnement de la photocatalyse hétérogène .....	9
VI	Conclusion .....	12

## **Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation**

I	Introduction .....	13
II	Préparation des photocatalyseurs .....	13
II.1	Synthèse des nanocomposites à base de graphène et particules métalliques .....	13
II.1.1	Synthèse de l'oxyde de graphène .....	13
II.1.2	Synthèse chimique des nanocomposites .....	13
III	Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal .....	14
III.1	Modification des nanofils de silicium par des nanoparticules métalliques .....	15
IV	Dépôt des nanocomposites en surface des nanofils de silicium et des substrats de silicium massif cristallin .....	15
V	Application à la photodégradation de la Rhodamine B sous lumière visible .....	16
V.1	Expérience de la photodégradation de la Rhodamine B .....	16
V.2	La Rhodamine B .....	16
VI	Techniques de caractérisation .....	18
VI.1	Spectrophotométrie UV/visible .....	18
VI.2	Microscope électronique à balayage (MEB) .....	19
VI.3	Analyse en dispersion d'énergie X (EDX) .....	20
VI.4	Spectrométrie de Fluorescence X (XRF) .....	20
VI.5	Cristallographie aux rayons X (DRX) .....	21
VI.6	Angle de contact .....	21
VII	Conclusion .....	22

### **Chapitre III : Résultats expérimentaux**

I	Introduction .....	23
II	Synthèse chimique des nanocomposites .....	23
III	Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal .....	32
IV	Modification des nanofils de silicium par des nanoparticules métalliques .....	32
IV.1	Modification des nanofils de silicium par des nanoparticules d'argent et de cuivre .....	32
V	Photocatalyseurs sous forme de nanofils de silicium modifiés par des nanocomposites à base de graphène .....	35
VI	Conclusion .....	37

### **Chapitre IV : Application en photocatalyse hétérogène**

I	Introduction .....	38
II	Expérience de la photodégradation de la Rhodamine (B) .....	39
II.1	Analyse par spectrométrie UV-vis .....	39
III	Conclusion .....	54
	<b>Conclusion générale</b> .....	<b>55</b>

*Liste  
des figures  
et  
schémas*

## Chapitre I

Figure I.1	<i>Préparation du graphène par réduction chimique de l'oxyde de graphène synthétisé par la méthode de Hummers [3].....</i>	4
Figure I.2	<i>Oxyde de graphène (0.1 mg ml<sup>-1</sup>).....</i>	5
Figure I.3	<i>Illustration du processus de préparation du nanocomposite à base de graphène/nanoparticule métallique.....</i>	7
Figure I.4	<i>Principe d'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape dans une solution aqueuse d'HF/AgNO<sub>3</sub>.....</i>	8
Figure I.5	<i>Principe de la photocatalyse hétérogène.....</i>	10

## Chapitre II

Figure II.1	<i>Solution aqueuse homogène de GO.....</i>	14
Schéma II.1	<i>Dépôt direct des nanocomposites en surface des substrats.....</i>	16
Schéma II.2	<i>a) Spectre d'absorbance de (IC), (b) Molécule de (IC).....</i>	17
Figure II.3	<i>Eléments essentiels utilisés dans l'expérience de photodégradation.....</i>	17
Figure II.4	<i>Photospectromètre de marque Varian Cary 500.....</i>	18
Figure II.5	<i>Microscope électronique FEI Quanta 650.....</i>	19
Figure II.6	<i>(a) Spectromètre WD-XRF marque Panalytical PW 2440. (B) le porte échantillon.....</i>	21
Figure II.7	<i>Goutte de liquide sur une surface solide idéale.....</i>	22
Figure II.8	<i>dispositif qui permet de déduire l'angle de contact.....</i>	22

## Chapitre III

Figure III.1	<i>spectre d'absorbance de l'oxyde de graphène.....</i>	23
Figure III.2	<i>Les spectres d'absorption UV-Vis de : rGO+AgNPs, (b) rGO+CuNPs, (c)rGO+PtNPs, (d) GO+AuNPs.....</i>	25
Figure III.3	<i>Photographies des nanocomposites synthétisés par CBD.....</i>	26
Figure III.4	<i>Spectres de fluorescence (WD-XRF).....</i>	29
Figure III.5	<i>Images MEB en coupe transversale des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes.....</i>	30
Figure III.6	<i>Goutte d'eau déposée en surface des nanofils de silicium.....</i>	31
Figure III.7	<i>Analyse EDX des nanofils de silicium modifié.....</i>	33
Figure III.8	<i>Diagrammes DRX des nanofils de silicium modifiés.....</i>	34
Figure III.9	<i>Images MEB en plan des nanofils de silicium modifiés à différents Grossissements.....</i>	35
Figure III.10	<i>analyse EDX des nanofils de silicium modifiés par rGO+AgNPs.....</i>	36



Figure III.11	<i>Image MEB des SiNFs modifiés</i> .....	37
---------------	---	----

#### Chapitre IV

Figure IV.1	<i>Spectre d'absorbance de : (a) RhB à une concentration initiale</i> .....	40
Figure IV.2	<i>Spectre d'absorbance de RhB en solution photodégradée en fonction du temps sous lumière visible</i> .....	42
Figure IV.3	<i>Spectre d'absorbance de RhB en solution photodégradée en fonction du temps sous lumière visible en présence</i> .....	44
Figure IV.4	<i>Spectre d'absorbance de RhB en solution photodégradée en fonction du temps sous lumière visible en présence des nanofils</i> .....	46
Figure IV.5	<i>Spectre d'absorbance de RhB en solution photodégradée en fonction du temps sous lumière visible en présence de silicium massif cristallin</i> .....	48
Figure IV.7	<i>Cinétique de dégradation photocatalytique de la Rhodamine (B) sous lumière visible en présence de nanofils et nanocomposites</i> ...	50
Figure IV.8	<i>Cinétique de dégradation photocatalytique de la Rhodamine</i> .....	51
Figure IV.9	<i>Variation de <math>\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)</math> en fonction du temps</i> .....	53

*Liste  
des  
abréviations*

A .....	Absorbance
Appt .....	Apparent
BC .....	Bande de conduction
BV .....	Bande de valence
C .....	Célérité de la lumière
CBD .....	Chemical bath deposition
CC .....	Centimètre cube
DMSO .....	Diméthyl-sulfoxyde
EDI .....	Eau Déionisée
EM .....	Electromagnétique
EMD .....	Electroless Metal Deposition
EPE .....	Effet Photoélectrique
GO .....	Oxyde de Graphène
h .....	Heure
HF .....	Acide fluorhydrique
Min .....	Minute
ml .....	Millilitre
N <sub>2</sub> .....	Azote
Nm .....	Nanomètre
Redox .....	Réduction – oxydation
rGO .....	Oxyde de graphène réduit
RhB .....	Rhodamine B
SDS .....	Sodium dodecyl sulfate
Si .....	Silicium
T .....	Transmission
T .....	Température
t .....	Temps
UV /vis .....	Ultraviolet/visible
ε .....	Coefficient d'extinction molaire
μl .....	Microlitre
ν .....	Fréquence
% T .....	Transmittance

## INTRODUCTION GENERALE

L'être humain est le premier responsable de l'aggravation 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. L'application de la photocatalyse a été découverte au Japon par le professeur Akira Fujishima. Et c'est naturellement là-bas que les premières réalisations utilisant le procédé ont été développées dans les années 90. Le Japon conserve aujourd'hui une longueur d'avance dans l'utilisation de ce procédé même si aujourd'hui, laboratoire et industriels dans le monde entier planchent sur cette technologie.

En effet, la photocatalyse hétérogène, a suscité beaucoup d'intérêt scientifique en raison de son potentiel d'application dans le domaine de l'élimination de polluants de l'environnement. Cette technique inédite et intéressante pour la dépollution de l'environnement, permet la décomposition et la dégradation des composés organiques dangereux en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et acides minéraux sous l'action des rayons lumineux à la surface d'un catalyseur généralement un semi-conducteur.

Les photocatalyseurs les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou gap, bien souvent ce sont des oxydes ou des sulfures ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ , ...). Cependant, leur utilisation se résume à l'utilisation des rayonnements UV, qui représentent seulement 3 à 5% du spectre solaire atteignant la terre. Plusieurs recherches ont tenté d'améliorer le rendement catalytique, par exemple par : l'étude de l'effet d'introduction des sels, de la fonctionnalisation et de l'état de la surface ou encore du dopage.

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 (nanofils de silicium) a montré une bonne activité photocatalytique, à raison que ces nanofils augmentent le ratio surface/volume et favorisent davantage l'adsorption du polluant en comparant avec le matériau massif. Il faut rappeler qu'un bon photocatalyseur doit combiner à la fois une bonne absorption des photons et une bonne adsorption des réactifs. De nouveaux matériaux sous forme de nanocomposites à base

de graphène ont été développés cette dernière décennie suite à la découverte du graphène et qui visaient l'amélioration des performances photocatalytiques.

Le but de ce travail, est d'utiliser de nouveaux photocatalyseurs sous forme de nanofils de silicium modifiés par des nanocomposites à base de graphène et particules métalliques pour la photodégradation de la Rhodamine B.

Les nanocomposites sont synthétisés chimiquement par CBD (Chemical Bath Deposition), qui est une technique simple et facile, qui utilise l'oxyde de graphène et le sel métallique en tant que précurseurs des deux composants. En plus, les nanofils de silicium sont élaborés par une méthode simple et peu coûteuse appelée gravure chimique assistée par un métal (Metal-Assisted-Chemical-Etching), qui permet la formation des nanofils de silicium simplement au sein d'un laboratoire de recherche chimique.

Ce travail expérimental a été réalisé au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique –CRTSE– au sein de la division TESE, et les différentes caractérisations ont été faites dans plusieurs institutions à savoir : CRNA, USD Blida1, CRND.

- Le présent manuscrit est réparti en plusieurs chapitres:

*Le premier chapitre* est dédié à un rappel concernant la synthèse chimique des nanocomposites à base de graphène, ainsi que la méthode d'élaboration des nanofils de silicium. Le principe de la photocatalyse hétérogène a été également discuté.

*Le second chapitre* est consacré à la présentation des différents procédés et protocoles de préparation des nanocomposites à base de graphène, des nanofils de silicium. Eventuellement de multiples techniques d'analyse et de caractérisation ont été utilisées.

*Le troisième chapitre* a été consacré aux discussions des différents résultats obtenus après synthèse chimique des nanocomposites et gravure chimique des nanofils de silicium.

*Le quatrième chapitre* a été consacré spécialement à l'étude des propriétés photocatalytiques, des nanofils de silicium (de type p et n) modifiés par rGOAgNPs et rGOCuNPS pour la dégradation de la Rhodamine B.

- Enfin, les différents résultats obtenus sont rappelés dans la conclusion générale.

# *Chapitre 1*

## *Partie théorique*

## I. INTRODUCTION

Dans ce premier chapitre, nous allons donner un petit aperçu concernant la synthèse chimique des nanocomposites à base de graphène, ainsi que la méthode d'élaboration des nanofils de silicium. Nous abordons également le principe de la photocatalyse hétérogène qui est choisie comme méthode d'application des nouveaux photocatalyseurs proposés à travers cette étude.

Les feuillets de graphène modifiés par des nanoparticules métalliques appelé aussi nanocomposites à base de graphène, attirent actuellement la plupart des activités de recherche dans le domaine des matériaux émergents et ceci, est en raison de leur grand potentiel d'application dans plusieurs domaines les plus étudiés qui sont la dépollution de l'environnement et la production d'hydrogène, etc....

Les types de nanocomposites les plus cités dans la littérature sont à base de nanoparticules de métaux nobles tels que : Au, Pt, Pd, Ag, des métaux tels que : Fe, Cu, Ni, Co, Ge et Sn, et des oxydes métalliques [1].

## II. GRAPHENE

Depuis plus d'une décennie, les scientifiques ont orientés leurs intérêts vers un nouveau cristal nommé le graphène, qui est un cristal bidimensionnel constitué de carbone de type  $sp^2$  formant des cellules hexagonales. L'épaisseur de chaque feuillet de graphène est celle de l'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.

Les feuillets de carbone peuvent être exfoliés à partir du graphite brut en utilisant différentes approches tels que : l'exfoliation thermique, le clivage mécanique, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la fonctionnalisation chimique.

La CVD, permet d'obtenir du graphène de haute qualité avec la possibilité de contrôler l'épaisseur. Tandis, que l'inconvénient majeur de cette technique c'est son coût et sa non reproductibilité [2].

L'une des méthodes les plus développées qui permettent d'obtenir du graphène avec un rendement le plus élevé, se résume en deux étapes, l'une consiste à l'oxydation du

graphite en oxyde de graphite, suivie d'une étape de réduction mécanique ou chimique permettant à la fin d'obtenir du graphène réduit (Voir Fig I.1).

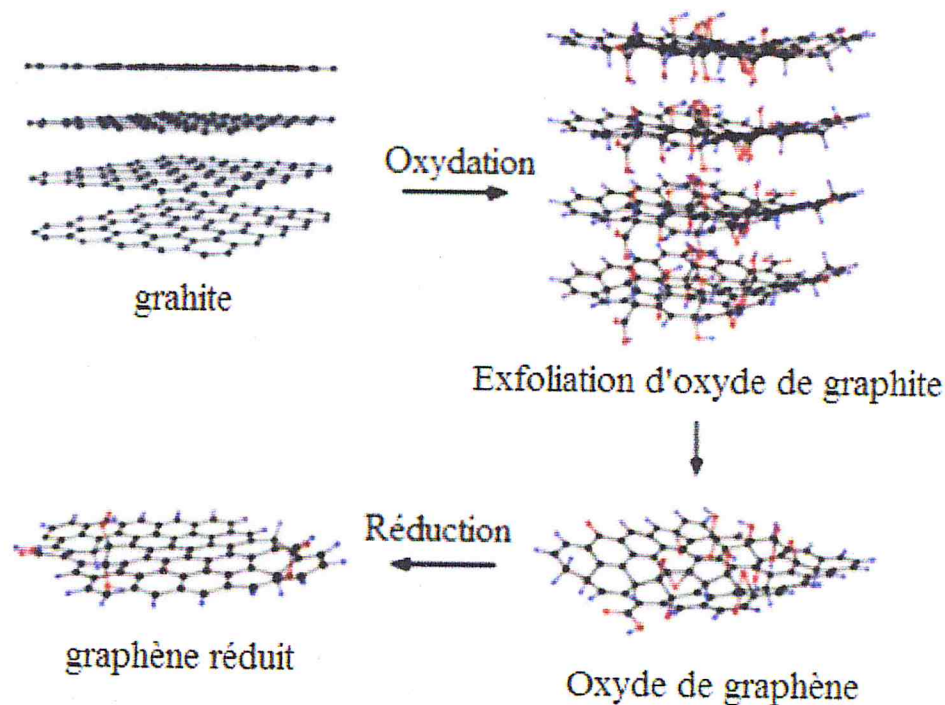


Figure I.1 : Préparation du graphène par réduction chimique de l'oxyde de graphène synthétisé par la méthode de Hummers [3].

La structure exacte de l'oxyde de graphène (GO) est encore soumise à des débats intenses. On suppose que pour le GO, le réseau aromatique de graphène est interrompu par des groupes époxyde (C-O-C), hydroxyle (-OH), carbonyle (C=O) et carboxyle (COOH). Le modèle le plus admis est celui de Lerf et Klinowski [4], où l'on suppose que l'oxyde de graphite fortement oxygéné contient des groupes fonctionnels hydroxyles (-OH), et époxyde (C-O-C), en plans, et des groupes carbonyle (C=O) et carboxyle (COOH) situés sur les bords. Ces fonctions le rendent soluble dans des solvants organiques polaires ainsi que dans l'eau. La méthode la plus utilisée pour l'obtention de l'oxyde de graphène est celle de Hummers et Offeman [5].

Brièvement, la méthode de Hummers et offeman consiste à oxyder le graphite dans un mélange de permanganate de potassium ( $\text{KMNO}_4$ ) et de l'acide sulfurique concentré ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), puis l'extraire par ultracentrifugation. Dans ce travail, l'oxyde de graphène nous a été fourni par notre collaboratrice Melle. Faouzya Khili, étudiante en thèse de doctorat à l'institut de recherche interdisciplinaire-IRI à Lille en France.



Le graphène possède une mobilité électronique excellente des porteurs de charge à température ambiante ( $> 200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), une surface spécifique élevée ( $\sim 2630\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), un module de Young ( $\sim 1.0\text{ TPa}$ ), excellente conductivité thermique ( $\sim 5000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) et enfin, une transmittance optique ( $\sim 97.7\%$ ). En effet, toutes ces caractéristiques ont rendu le graphène un domaine très vaste pour l'exploitation à l'horizon de la science des matériaux.

Le graphène a trouvé son application dans plusieurs domaines, tels que : nanoélectronique, optoélectronique, détecteurs chimique et biochimique, composites à base de polymère, production d'hydrogène et conversion d'énergie, super-capaciteurs, catalyse et photovoltaïque,...

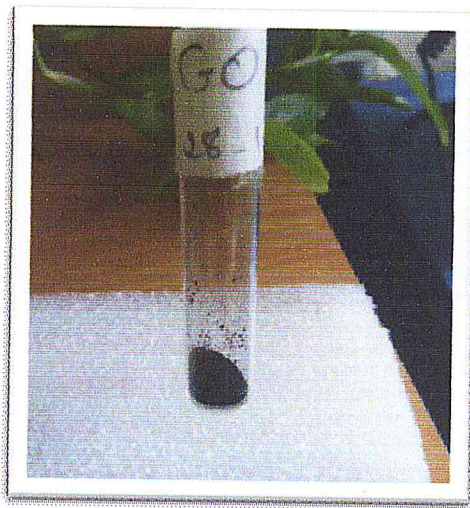


Figure I.2 : Oxyde de graphène ( $0.1\text{ mg ml}^{-1}$ )

### III. SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES À BASE DE GRAPHÈNE ET NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

Le graphène possède une structure plane avec une grande surface spécifique. Cette propriété texturale couplée aux excellentes caractéristiques thermiques, mécaniques et électroniques, fait du graphène un support fascinant pour la modification avec des nanoparticules métalliques et encore inorganiques pour l'élaboration des matériaux composites [1].

Il a été prouvé expérimentalement que l'incorporation du graphène dans les composites peut présenter des propriétés uniques et peut induire à de nouvelles fonctions basées sur les effets de synergie, offrant de nouvelle opportunité pour l'élaboration et le développement d'une nouvelle génération de catalyseurs.

Généralement, ils existent plusieurs méthodes pour la synthèse des nanocomposites à base de graphène à savoir : l'électrodéposition, l'évaporation thermique, ... etc.

Quel que soit la technique choisie pour la synthèse des nanocomposites à base de graphène, l'oxyde de graphène et le sel métallique sont les seuls précurseurs des deux composants. L'oxyde de graphène et le sel métallique peuvent être réduits chimiquement pour former le composite graphène-métal. Pour obtenir une meilleure distribution de la taille des particules, plusieurs facteurs doivent être soigneusement contrôlés tels que : la nature et la concentration du précurseur de métal, la présence d'un dispersant et/ou agent de réduction, et enfin le temps et la température du dépôt. Il a été prouvé que l'oxyde de graphène est meilleure que son homologue réduit pour la croissance *in situ* des nanoparticules métalliques [6].

Dans ce travail, le processus choisi pour la synthèse des nanocomposites à base de graphène est une technique chimique simple appelée (Chemical Bath Deposition), où nous avons utilisé l'acide L-ascorbique comme agent réducteur et pour la première fois un surfactant appelé SDS (dodécylsulfate de sodium). Son rôle est de faciliter la stabilisation des feuillets de graphène dans les solutions aqueuses et faciliter l'auto-assemblage *in situ* des nanoparticules sur le réseau de l'oxyde de graphène réduit [7].

### III.1 SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES PAR LA TECHNIQUE DE DEPOT CHIMIQUE (CBD)

La CBD, est une technique simple et facile à manipuler, son principe consiste à utiliser de l'oxyde de graphène et le sel métallique en tant que précurseurs des deux composants.

Un mélange aqueux est préparé à base de l'oxyde de graphène et le sel métallique avec des concentrations bien définies. Ensuite, un agent réducteur est ajouté au mélange pour assurer la réduction simultanée des nanoparticules et de l'oxyde de graphène.

➤ *Les étapes expérimentales sont données de manière explicite dans le chapitre II.*

La figure I-3, illustre le processus de synthèse des nanocomposites à base de l'oxyde de graphène et nanoparticules métalliques.

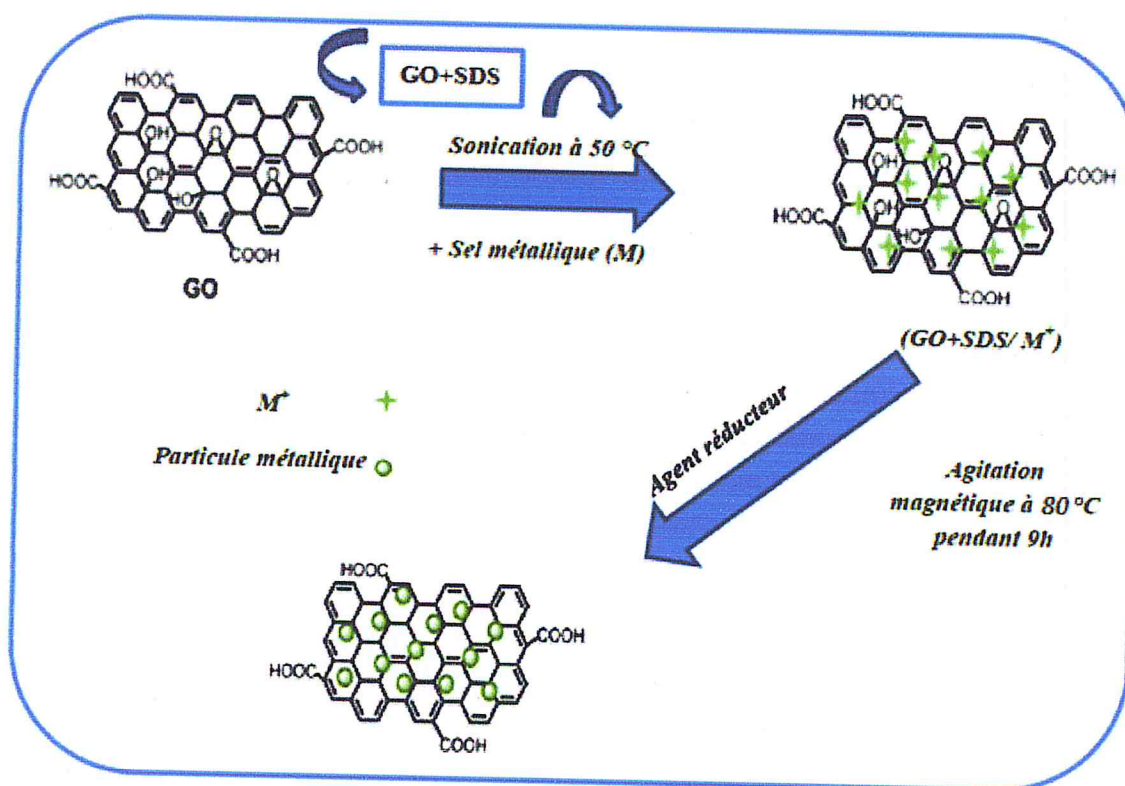


Figure I-3 : Illustration du processus de préparation du nanocomposite à base de graphène / nanoparticules métallique.

- Les nanocomposites synthétisés par la technique CBD sont déposés en surface des nanofils de silicium par dépôt direct, ainsi que sur des substrats de silicium massif. L'ensemble est utilisé en tant que photocatalyseurs pour la réduction de molécules organiques (généralement la Rhodamine B)

#### IV. ELABORATION DES NANOFILS DE SILICIUM PAR GRAVURE CHIMIQUE ASSISTEE PAR UN METAL

La gravure chimique assistée par un métal est une méthode simple et peu coûteuse pour la nanostructuration de silicium avec la possibilité de contrôler divers paramètres tels que le diamètre, et la longueur des nanofils. C'est une méthode de gravure anisotrope, qui a été décrite pour la première fois par Peng et ses collaborateurs et a été détaillée dans de nombreux travaux [8-12].

Il existe deux techniques d'élaboration de nanofils de silicium, une appelée gravure chimique assistée par un métal en une seule étape et l'autre en deux étapes.

**IV.1 GRAVURE CHIMIQUE ASSISTEE PAR UN METAL EN UNE SEULE ETAPE**

La gravure chimique se fait dans une solution à base d' $\text{HF}/\text{AgNO}_3$ , le mécanisme a été expliqué par Peng et ses collaborateurs comme suit [10, 11, 13] :

Les ions  $\text{Ag}^+$  se trouvant au voisinage de la surface de silicium capturent les électrons de la bande de valence (VB) du silicium, et se déposant sous forme d'un nucléus d'Ag (voir Fig.I.4a). Généralement, les échanges d'électrons entre les ions  $\text{Ag}^+$  et le silicium sont plus probables à avoir lieu au niveau des déformations, des impuretés et défauts de surface [14]. Comme les nucléus d'argent sont plus électronégatifs que le silicium, ils attirent les électrons à partir du silicium et deviennent négativement chargés. Les nucléus d'argent à leur tour servent à réduire d'autres ions  $\text{Ag}^+$  et se déposant sous forme métalliques autour d'eux, facilitant l'oxydation du silicium. Ainsi, les nucléus d'Ag se transforment en particules, et le silicium qui se trouve au-dessous des particules d'Ag transmet encore d'électrons qui seront requis par les ions  $\text{Ag}^+$  pour être réduits : une oxydation locale se produit et  $\text{SiO}_2$  est formé sous ces nanoparticules d'Ag (voir Fig.I.4b).

Suite à l'attaque de  $\text{SiO}_2$  par l' $\text{HF}$ , des creux peu profonds se forment en dessous des nanoparticules d'Ag qui pénétreront dans les trous (voir Fig.I.4c). Par conséquent, les particules d'Ag piégées dans ces trous se déplacent verticalement (voir Fig.I.4d).

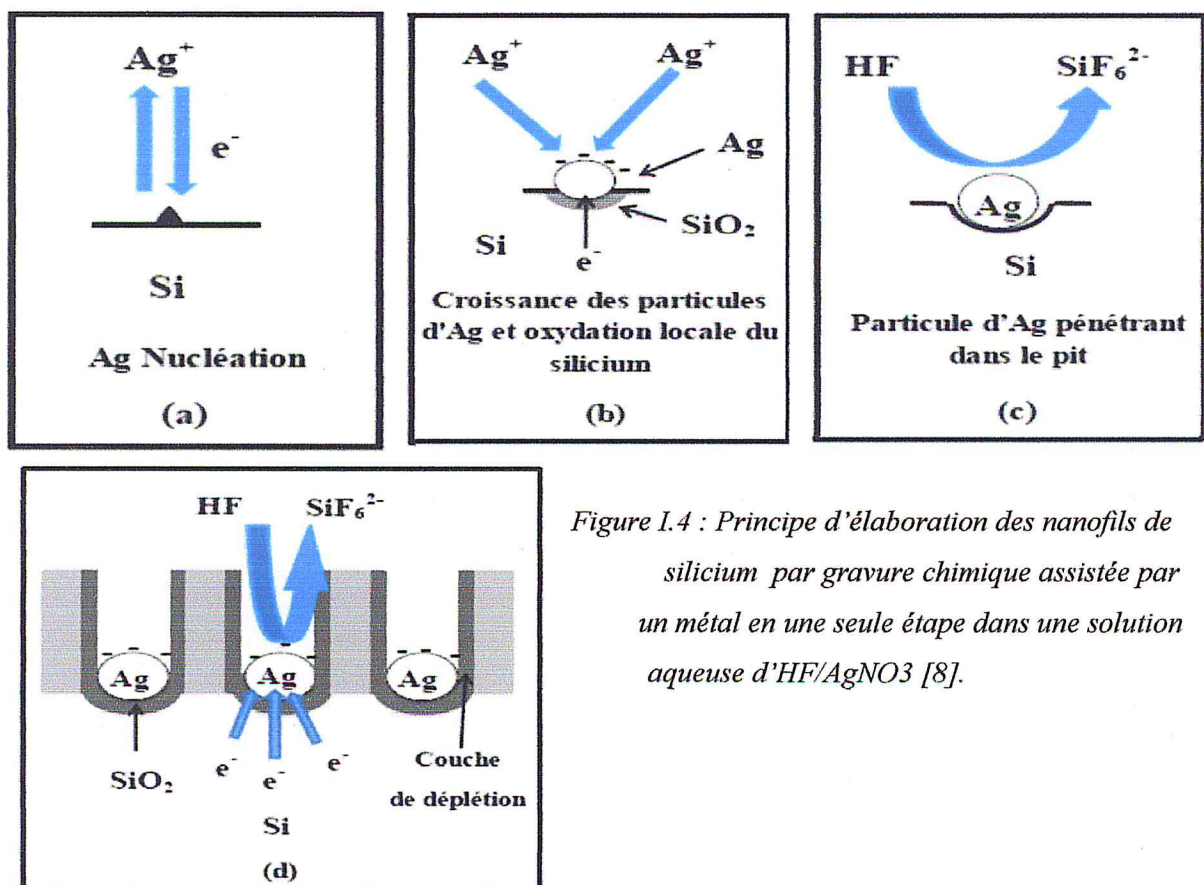


Figure I.4 : Principe d'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape dans une solution aqueuse d' $\text{HF}/\text{AgNO}_3$  [8].

Entre deux pits se crée un nanofil, les particules d'argent de taille supérieure aux trous restent à l'interface de l'échantillon, un dépôt épais d'argent se forme et des structures dendritiques apparaissent [8,9].

Il a été confirmé expérimentalement, que la morphologie des nanofils obtenue dépend fortement des paramètres expérimentaux de gravure tels que : le temps d'attaque, la concentration de la solution, la température de gravure ainsi que les espèces métalliques ajoutées dans la solution d'HF [8]. Cette technique permet d'obtenir facilement et de manière reproductible des nanofils de silicium à moindre coût.

#### **IV.2 GRAVURE CHIMIQUE ASSISTEE PAR UN METAL EN DEUX ETAPES**

En bref, la technique de gravure assistée par un métal en deux étapes nécessite le dépôt de particules métalliques ou le dépôt d'un film métallique directement sur le substrat. La métallisation peut être effectuée par différents procédés tels que : pulvérisation cathodique, évaporation thermique, dépôt chimique, ou dépôt électrochimique. Ensuite, le substrat de silicium recouvert de particules métalliques (ou de film métallique mince) est attaqué dans une solution de fluorure (généralement du HF) contenant un agent oxydant généralement le  $H_2O_2$ . Finalement, les particules métalliques sont enlevées par immersion directe des structures dans une solution appropriée, s'il s'agit de particules d'argent une immersion directe dans l'acide nitrique  $HNO_3$  pur pendant un laps de temps permet la suppression de ces particules métalliques.

#### **V. DEFINITION ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE**

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 semi-conducteur est considéré comme étant le catalyseur.

Le principe de la photocatalyse hétérogène est proche de celui de la photocatalyse où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. Dans ce cas, le phénomène se produit sur la surface du semi-conducteur selon les étapes schématisées dans la figure I.5:

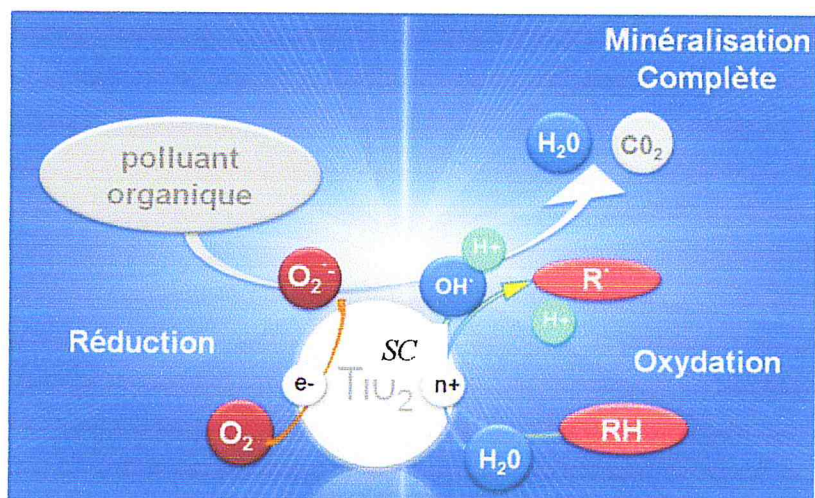
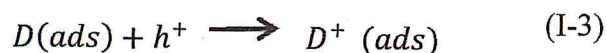
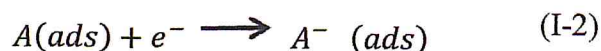
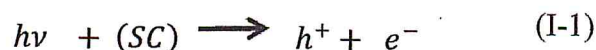
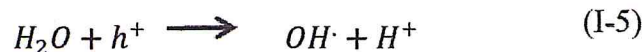
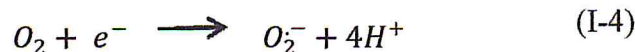


Figure I.5 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

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 photo-électrons 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 [15]. 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) [16].



Ainsi, des radicaux libres très réactifs sont produits par réduction de l'oxygène (éq.I-4) et oxydation de l'eau (éq.I-5) dont les processus sont les suivants :



D'autres espèces oxydantes telles que  $H_2O_2$  peuvent également être créées et conduire à la formation de produits intermédiaires et enfin à la minéralisation des composés chimiques adsorbés à la surface du photocatalyseur [17].

La création d'un radical libre en surface est la première étape d'une série de réactions de dégradation d'autres espèces adsorbées. L'électron produit peut permettre de réduire un composé vu que les substances organiques sont des composés qui possèdent des liaisons covalentes sensibles à la présence d'un radical ou d'un proton [18].

D'après l'équation I-5, des radicaux hydroxyles très réactifs ( $OH\cdot$ ) sont produits durant le processus de photocatalyse. Ces radicaux représentent les précurseurs de la dégradation de tout composé chimique ; ils possèdent un fort potentiel d'oxydation :  $OH\cdot$  (2.8 eV) comparé aux autres oxydants tels que :  $O_2$  (2.42 eV),  $O_3$  (2.07 eV) et  $H_2O_2$  (1.78 eV) [19].

Les photocatalyseurs les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou gap, bien souvent ce sont des oxydes ou des sulfures ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CeO_2$ , ...). Cependant, leur utilisation se résume à l'utilisation des rayonnements UV, qui représentent seulement 3 à 5% du spectre solaire atteignant la terre. Plusieurs chercheurs ont tenté d'améliorer le rendement catalytique des photocatalyseurs, par exemple par l'étude de l'effet de sels, de la fonctionnalisation et de l'état de la surface ou encore du dopage [20].

De nouvelles études ont montré que le silicium nanostructuré possède une très bonne activité photocatalytique à savoir les nanofils de silicium hydrogénés et les nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules de métaux nobles. D'après Shao et al. [21] l'efficacité des nanofils de silicium hydrogénés, est attribuée au déficit électronique des atomes d'hydrogène dans les terminaisons ( $Si-H_x$ ) en surface. Les atomes d'hydrogène peuvent servir de pièges d'électrons et permettent d'accélérer la séparation de la paire électron-trou, ce qui augmente l'activité photocatalytique des nanofils de silicium hydrogénés. La décoration des nanofils de silicium par des particules métalliques a pu améliorer l'efficacité photocatalytique des nanofils de silicium, notamment les nanoparticules de cuivre [22,23]. De nouveaux matériaux ont été développés et qui visent l'augmentation de l'efficacité d'absorption de la lumière solaire en combinant différents

semi-conducteurs possédant différentes largeurs de bande interdite [24]. 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 et par conséquent son utilisation associée à d'autres photocatalyseurs pourra améliorer les performances photocatalytiques de plusieurs photocatalyseurs à base de semi-conducteurs [25].

## VI. CONCLUSION

Ce premier chapitre a été introductif à la synthèse chimique des nanocomposites ainsi qu'à l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal.

Nous avons également abordé le principe de la photocatalyse ainsi que toute la série de réactions qui se passent en surface du photocatalyseur en semi-conducteur.



# *Chapitre 2*

## *Techniques d'élaboration et de caractérisation*

## I. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré aux différents procédés expérimentaux utilisés pour la synthèse chimiques des nanocomposites ainsi que pour l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal, et éventuellement les multiples techniques d'analyse et de caractérisation auxquelles nous avons fait appel.

Le but de ce chapitre est d'expliquer en détail le protocole expérimental utilisé pour la réalisation des différents échantillons.

## II. PREPARATION DES PHOTOCATALYSEURS

La phase de préparation des échantillons se divise en deux parties :

1\_ Synthèse chimiques des nanocomposites à base de graphène.

2\_ Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes.

### II.1. SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES A BASE DE GRAPHÈNE ET PARTICULES METALLIQUES

#### II.1.1 SYNTHÈSE DE L'OXYDE DE GRAPHÈNE

L'oxyde de graphène (GO) a été synthétisé à partir de la poudre naturelle de graphite par la méthode de Hammers et Offeman [1]. Brièvement, la méthode consiste à oxyder le graphite dans un mélange de permanganate de Potassium ( $KMnO_4$ ) et de l'acide sulfurique concentré ( $H_2SO_4$ ), puis l'extraire par ultracentrifugation. Pour plus amble détails veuillez consulter la référence [1]. La concentration de l'oxyde de graphène obtenu par cette méthode est égale à 0.1 mg/ml.

#### II.1.2 SYNTHÈSE CHIMIQUE DES NANOCOMPOSITES

Nous avons pesé 50 mg de GO que nous avons dispersé dans 50 ml d'eau ultrapure (EDI). Une solution homogène de couleur marron sombre a été obtenue grâce aux effets des ultra-sons (Voir Fig. II-1).

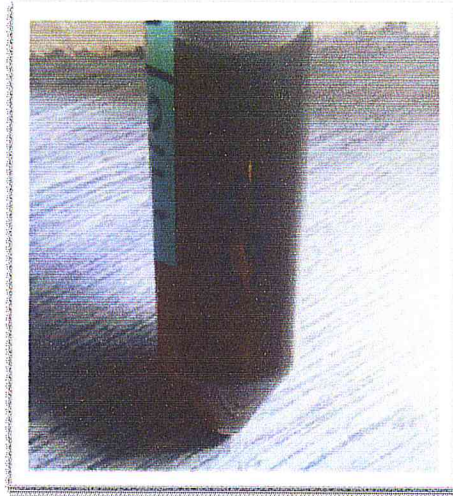


Figure II.1 : solution aqueuse homogène de GO [ $C=0.1\text{mg/ml}$ ]

Nous avons choisi quatre sels métalliques pour la préparation des nanocomposites à base de graphène, et qui sont comme suit :  $\text{AgNO}_3$  source d'argent,  $\text{CuSO}_4$  source de cuivre,  $\text{PtCl}_2$  source de Platine, et enfin le  $\text{AuCl}_3$  source d'or.

- Un mélange de (GO+SDS (1.2 mM) est préparé, ensuite la mixture est passée aux ultrasons pendant 30 min à température ambiante. Le SDS est un surfactant, permettant d'améliorer le taux de nucléation sur le réseau d'oxyde de graphène en donnant une bonne imprégnation.
- Le sel métallique est ajouté au mélange de (GO/SDS), selon une concentration fixe, égale à 40 mM pour l' $\text{AgNO}_3$  et le  $\text{CuSO}_4$ . Le mélange de ((GO/SDS) + sel métallique) est chauffé à  $50^\circ\text{C}$  pendant 1h dans un bain aux ultrasons.
- Finalement, 1 ml de l'acide L-ascorbique est ajouté (goûte à goûte) à chaque mélange. Les solutions finales sont placées dans des boites à Téflon fermées chauffées à  $80^\circ\text{C}$  pendant 9 h sous agitation magnétique.

Les nanocomposites sont récupérés après plusieurs lavages à l'eau EDI par centrifugation à une vitesse de 3000 rpm pendant 60 min, et séchés à  $30^\circ\text{C}$  pendant 24 h.

### III. ELABORATION DES NANOFILS DE SILICIUM PAR GRAVURE CHIMIQUE ASSISTEE PAR UN METAL

Les substrats de silicium utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin de type p et n d'une orientation cristallographique (100), obtenus par le procédé de croissance

Czochralski, d'une résistivité variant respectivement entre [0.015 - 0.02]  $\Omega$ .cm et [0.019 - 0.024]  $\Omega$ .cm.

Les substrats sont en premier lieu découpés en petits carrés de taille (1x1 cm<sup>2</sup>), puis dégraissés et nettoyés comme suit :

- Acétone, 15 min aux ultrasons.
- Ethanol 15 min aux ultrasons, puis rincés abondamment à l'eau EDI, suivi de,
- Nettoyage dans une solution de piranha (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), 3:1 v/v), pendant 20 min afin d'éliminer toute trace organique puis rincés à l'eau EDI et séchés sous un flux d'Azote sec.

Avant d'immerger les substrats nettoyés dans la solution aqueuse à base d'HF, il faut les faire passer dans du HF dilué 10% afin d'éliminer la couche d'oxyde native déposée en surface.

- Les nanofils de silicium sont élaborés par gravure chimique en deux étapes :
  1. *Dépôt d'argent : 5 mM AgNO<sub>3</sub>+5M HF, pendant 60 sec à température ambiante.*
  2. *Gravure chimique : 0,5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+5M HF, pendant 60 min à température ambiante.*

Une fois la gravure terminée et afin d'éliminer l'argent en surface, les échantillons sont immergés dans du HNO<sub>3</sub> pur en un laps de temps à température ambiante.

### **III.1 MODIFICATION DES NANOFILS DE SILICIUM PAR DES NANOPARTICULES METALLIQUES**

Des nanoparticules métalliques d'atomes d'argent et de cuivre ont été déposées sur les nanofils de silicium par le processus de dépôt chimique du métal (Electroless Metal Deposition), par l'immersion des échantillons dans les solutions aqueuse suivantes :

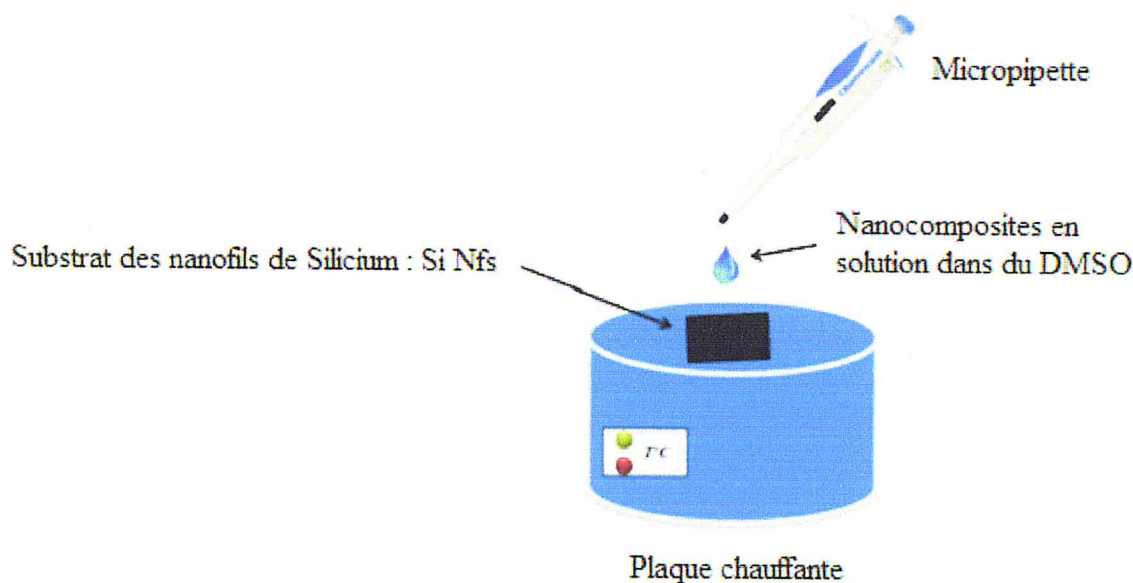
- (1.45M) HF- (40 mM) AgNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O pendant 20 s à température ambiante.
- (1.45M) HF- (40 mM) CuSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O pendant 20 s à température ambiante.

### **IV. DEPOT DES NANOCOMPOSITES EN SURFACE DES NANOFILS DE SILICIUM ET DES SUBSTRATS DE SILICIUM MASSIF CRISTALLIN**

Une fois que les nanocomposites sont synthétisés et que les nanofils de silicium sont élaborés, nous avons procédé ensuite au dépôt direct des nanocomposites en surface des substrats.

Les nanocomposites obtenus après séchage, sont récupérés par dissolution dans 30 ml de DMSO (pour Diméthylsulfoxyde).

600  $\mu$ l de nanocomposites (rGOAgNPs, rGOCuNPs) ont été déposés en surface des substrats chauffés à 100° C, comme le montre le *schéma 1*.



*Schéma 1 : Dépôt direct des nanocomposites en surface des substrats.*

## V. APPLICATION A LA PHOTODEGRADATION DE LA RHODAMINE B SOUS LUMIERE VISIBLE

### V.1 EXPERIENCE DE LA PHOTODEGRADATION DE LA RHODAMINE (B)

Pour étudier l'efficacité photocatalytique nous avons choisi la Rhodamine B comme modèle de polluant.

### V.2 LA RHODAMINE B

La Rhodamine B (RhB) est un composé organique souvent utilisé en microbiologie comme colorant fluorescent histologique aussi comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, les débits et les directions d'écoulement et de transport. Elle est classée comme un composé suspecté d'être cancérogène, alors sa dégradation est une nécessité pour son élimination de l'environnement.

La réaction de dégradation photocatalytique a été réalisée dans une cuve en quartz par l'immersion de l'échantillon dans un volume de 2,5 ml de (RhB) en solution aqueuse à une

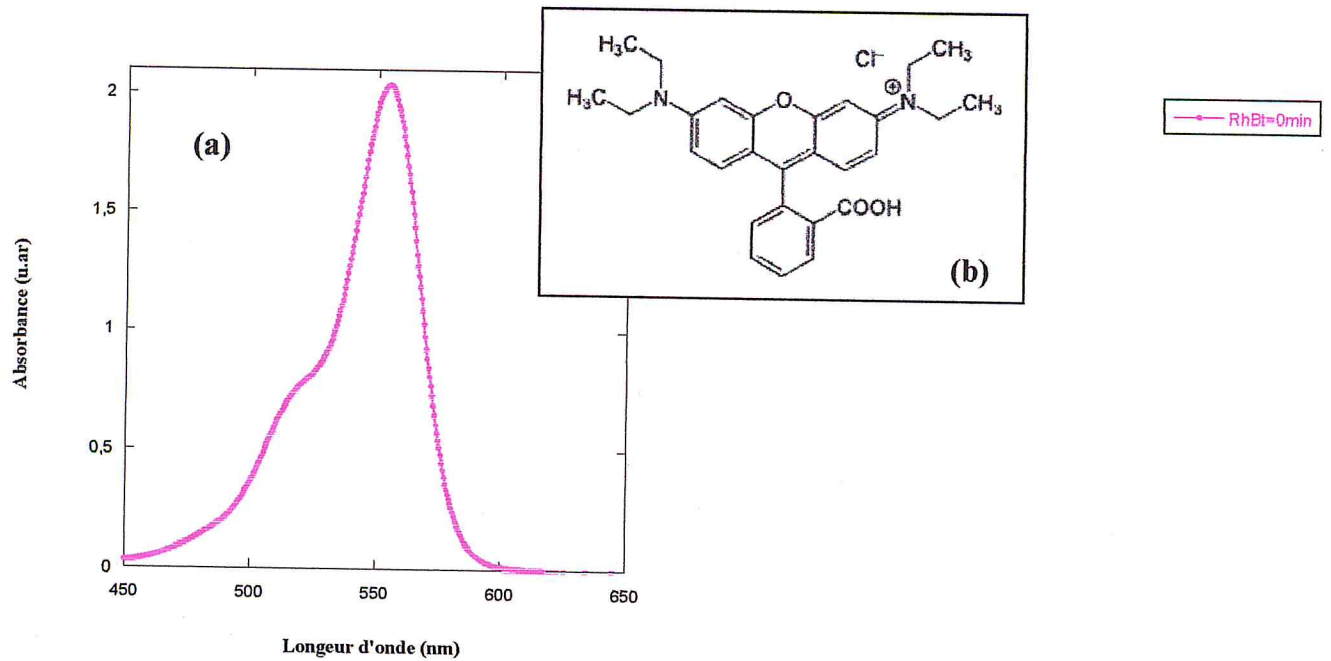


Figure II.2 : (a) Spectre d'absorbance de la (RhB), (b) Molécule de la Rhodamine B (RhB).

concentration initiale égale à  $C_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution a été irradiée sous lumière visible à des intervalles de temps réguliers sans agitation et à température ambiante.

L'efficacité de la photodégradation peut être déterminée par la variation de l'intensité d'absorption à la longueur d'onde  $\lambda = 553 \text{ nm}$  caractéristique de la RhB. L'absorbance est proportionnelle à la concentration de la solution selon la loi de Beer-Lambert. La dégradation a été suivie par la spectrophotométrie UV-visible.

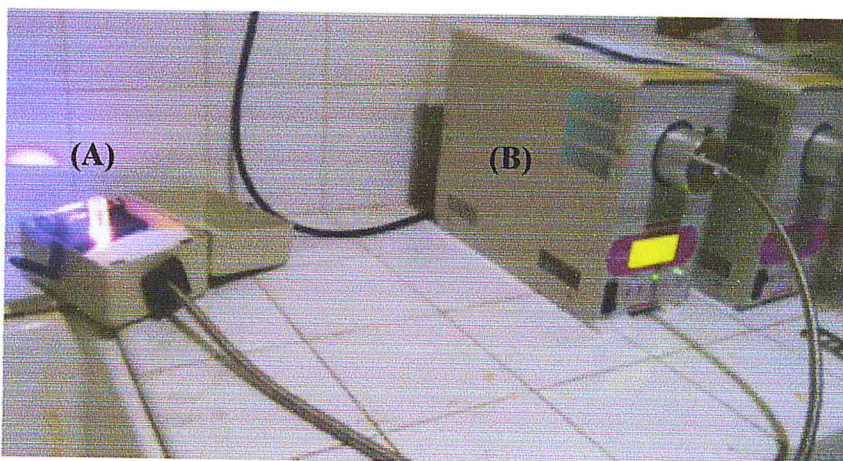


Figure II.3: Eléments essentiels utilisés dans l'expérience de photodégradation

(a) : cuve en quartz remplie avec 2,5 ml de RhB + le photocatalyseur,

(b) source de lumière Visible type LC8 Lightning HAMAMATSU L9588-01A.

## VI. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans cette partie, nous allons donner un bref aperçu concernant les différentes techniques de caractérisation utilisées pour l'analyse des photocatalyseurs ainsi que la photodégradation de la Rhodamine B.

### VI.1 SPECTROPHOTOMETRIE UV/VISIBLE

Cette technique nous a permis de suivre la diminution de l'intensité d'absorption du polluant organique étudié (Rhodamine B) en fonction du temps d'irradiation. La technique de spectroscopie s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine : de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1400 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 la fois l'identification (analyse qualitative), et l'estimation (analyse quantitative) d'un composé.

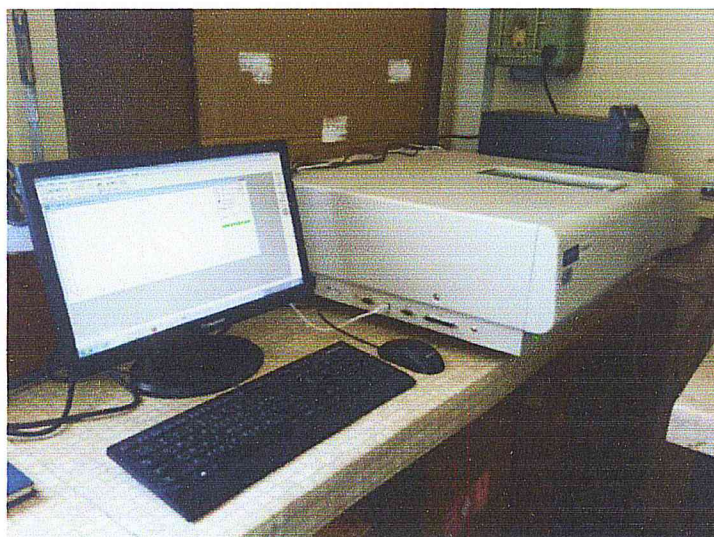


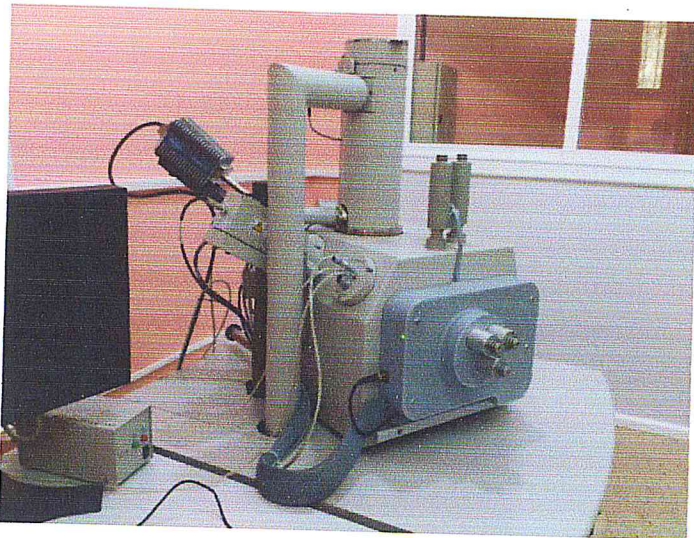
Figure II.4 : Spectrophotomètre de marque Varian cary 500

- ✓ Le spectrophotomètre UV/visible utilisé se trouve au niveau du CRTSE de marque Varian cary 500.

## VI.2 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique, grâce à sa grande commodité d'utilisation sa souplesse pour visualiser des champs d'agrandissement très variables et l'étendue de sa profondeur de champ. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique.

- ✓ *La caractérisation morphologique de nos échantillons a été effectuée en utilisant le MEB qui se trouve au niveau de l'université SAAD DAHLEB BLIDA.*



*Figure II.5: Microscope électronique*

*FEI Quanta 650.*

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons (secondaires, rétrodiffusés, Auger ou rayons X) avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons.
- Absorption d'électrons.
- Courants induits.
- Potentiels électriques.
- Elévation de température locale.



- Vibration du réseau.

### VI.3 ANALYSE EN DISPERSION D'ENERGIE X (EDX)

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. C'est une analyse par un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X générés par le faisceau d'électrons primaires et secondaires du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

### VI.4 SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X, est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X.

En bref, lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. On analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

L'analyse du spectre peut se faire de deux manières :

1. par analyse dispersive en longueur d'onde : WD-XRF, pour Wavelength Dispersive X-ray fluorescence spectrometry;
2. par analyse dispersive en énergie : ED-XRF, pour Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry.

Nous avons utilisé ce type d'analyse pour caractériser les nanofils de silicium modifiés par des nanocomposites à base de graphène.

- ✓ *Le spectromètre WD-XRF utilisé se trouve au niveau du CRNA de marque Panalytical PW2440.*

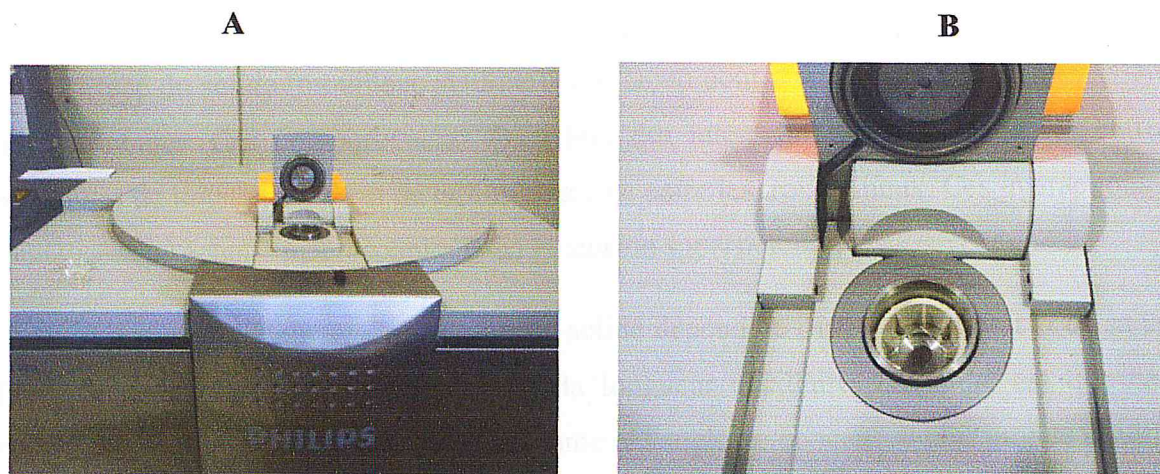


Figure II.6: (a) Spectromètre WD-XRF marque Panalytical PW 2440. (B) le porte échantillon.

## VI.5 CRISTALLOGRAPHIE AUX RAYONS X (DRX)

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X (DRX), est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés). Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence : ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X.

Nous avons utilisé ce type d'analyse pour caractériser les nanofils de silicium imprégnés par des nanoparticules métalliques et les nanofils de silicium modifiés par nanocomposites à base de graphène.

- ✓ *Pour l'analyse DRX, nous avons utilisé un diffractomètre qui se trouve au niveau de CRND d'Ain Ouessara.*

## VI.6 ANGLE DE CONTACT

Le mouillage d'un liquide sur un solide désigne d'une part la forme que prend le liquide

à la surface du solide (mouillage statique) et la façon dont il se comporte lorsqu'on essaie de le faire couler. Ces comportements découlent des interactions intermoléculaires entre les molécules de liquide, solide et de gaz à l'interface entre les trois milieux. Ces interactions sont modélisées à l'échelle macroscopique via la tension superficielle.

La forme d'une goutte déposée sur un solide dépend de l'angle de contact et de sa taille. Si le rayon de la goutte est inférieur à la longueur capillaire, la goutte est une calotte sphérique dont la taille est fixée par le volume et l'angle de contact. À plus grande échelle, la goutte est aplatie par la gravité et à la forme d'une flaque. Cette technique permet de confirmer la nanostructuration des nanofils de silicium (type p et n)

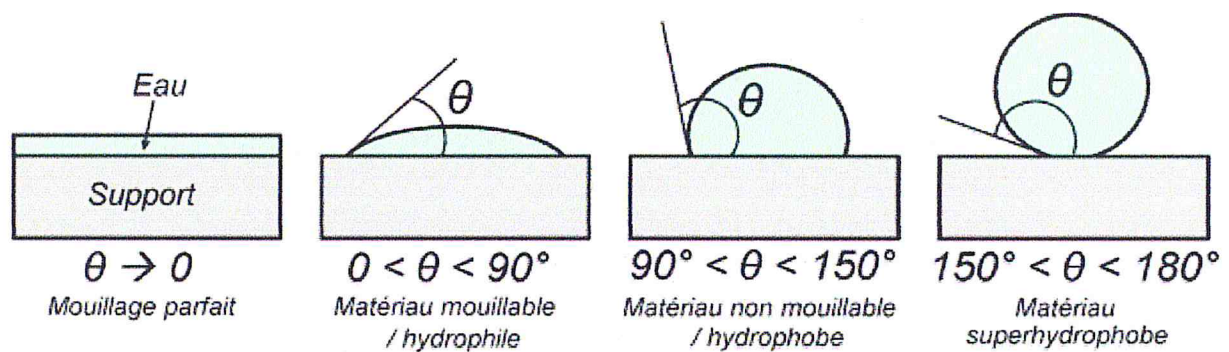


Figure II.7 : Goutte de liquide sur une surface solide idéale (différentes situations de mouillage partiel). L'angle entre la surface fluide et la surface solide est appelé angle de contact.

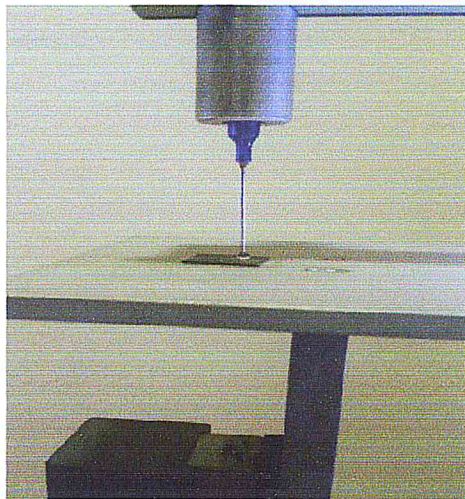


Figure II.8 : dispositif qui permet de déduire l'angle de contact.

## VII. CONCLUSION

Ce chapitre a fait état des techniques de préparation des échantillons à savoir, la synthèse chimique des nanocomposites à base de graphène et l'élaboration des nanofils de silicium, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées.

# *Chapitre 3*

## *Résultats expérimentaux*

## I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous allons exposer et discuter les résultats expérimentaux concernant la synthèse chimique des nanocomposites à base de graphène ainsi que l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal.

## II. SYNTHÈSE CHIMIQUE DES NANOCOMPOSITES A BASE DE GRAPHÈNE

Les nanocomposites ont été synthétisés chimiquement suivant le processus décrit dans le paragraphe II.1.2 du chapitre II.

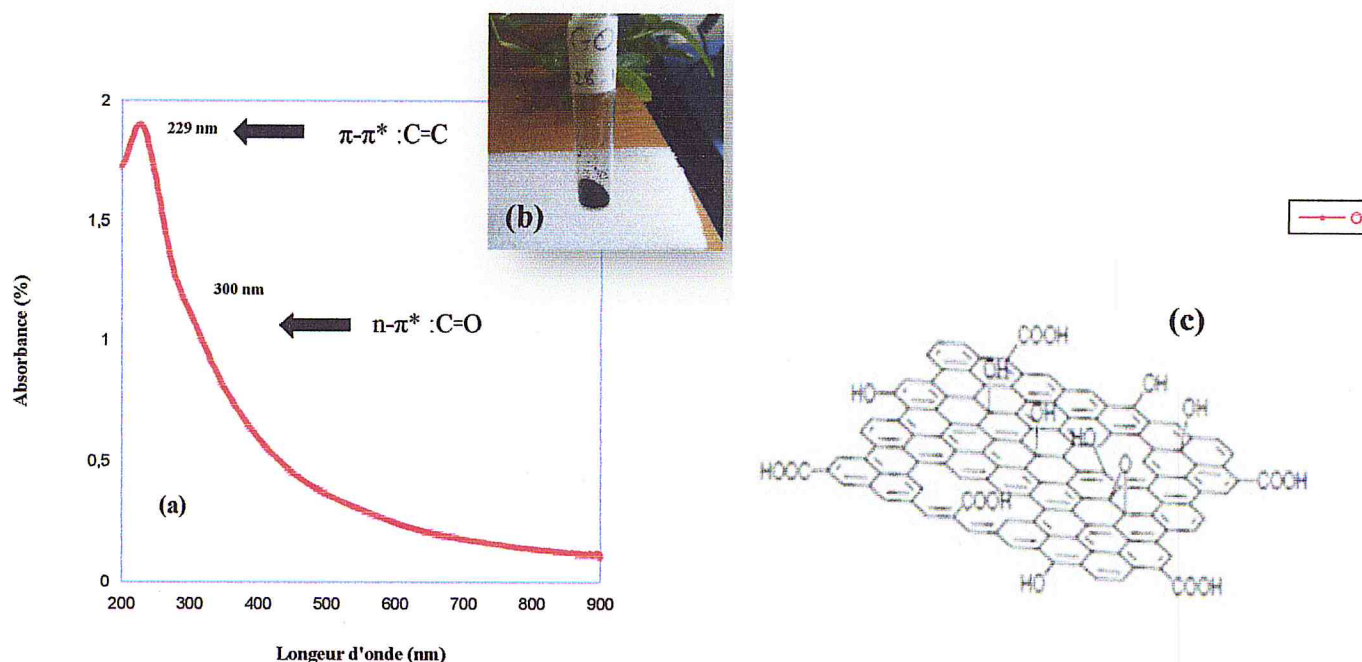
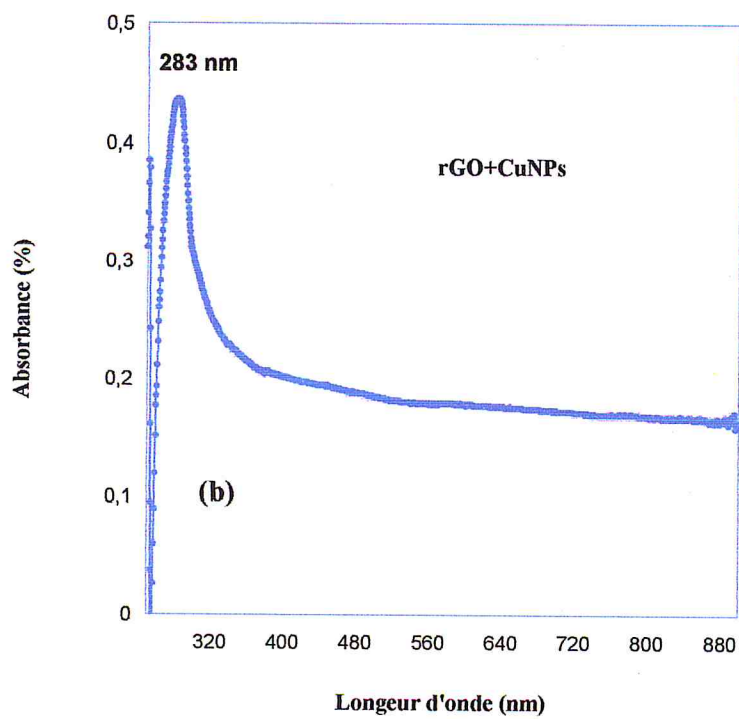
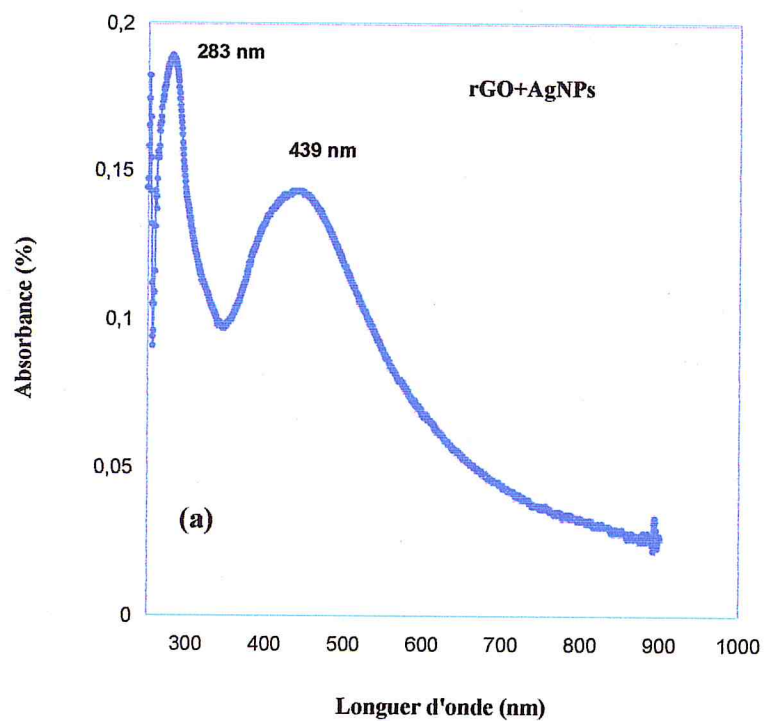


Figure III.1 : (a) spectre d'absorbance de l'oxyde de graphène,  
 (b) Oxyde de graphène ( $0.1 \text{ mg ml}^{-1}$ )  
 (c) Oxyde de graphène

Le spectre d'absorbance de l'oxyde de graphène (GO) est caractérisé par une forte absorbance centrée à 229 nm et un épaulement à  $\sim 300$  nm (voir Fig.III.1a). Les deux bandes à 229 nm et 300 nm sont attribués respectivement aux transitions  $\pi-\pi^*$  de la liaison aromatique C=C et les transitions  $n-\pi^*$  de la liaison C=O [1].

Les figures III.2a-d, présentent les spectres d'absorbance des nanocomposites obtenus par synthèse chimique.



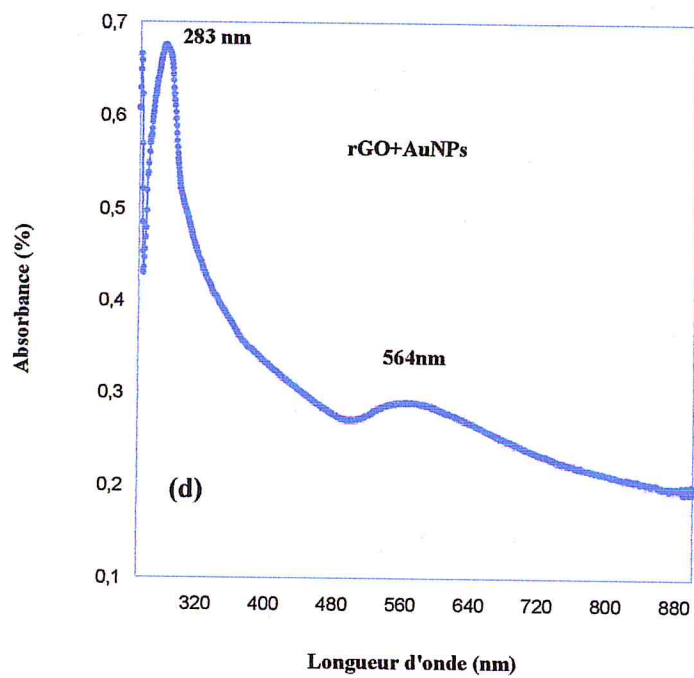
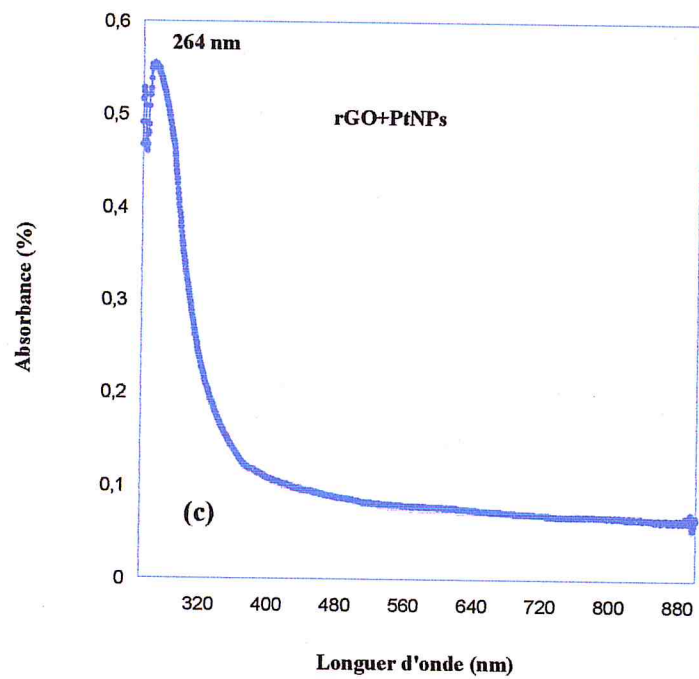


Figure III.2 : Les spectres d'absorption UV-Vis de : rGO+AgNPs, (b) rGO+CuNPs, (c) rGO+PtNPs, (d) rGO+AuNPs

La réduction de l'oxyde de graphène (GO) en présence de l'acide L-ascorbique à 80° C pendant 9 h en présence d'ions d'argent, de cuivre et d'or, induit un déplacement vers le rouge de la bande de transition  $\pi-\pi^*$  de  $\lambda = 229$  à  $\lambda = 283$  nm et un décalage de  $\lambda = 229$  à  $\lambda = 264$  nm en présence d'ions de platine, ainsi que la disparition de la bande de transition  $n-\pi^*$  à  $\lambda = 300$  nm sur l'ensemble des spectres (Fig.III.2 a-d). Ces résultats confirment la réduction de GO (absence de la liaison C=O). Un premier constat visuel dû au changement de couleur de la solution du départ (GO + sel métallique), nous confirme que des réactions chimiques notamment de réduction simultanée de GO et des sels métalliques ont réellement eu lieu. En effet, deux spectres de la figure III.2a et d, nous confirment que le réseau rGO (pour oxyde de graphène réduit), a réellement été décoré par les nanoparticules métalliques (Ag et Au), suite à l'apparition de deux pics autour de, respectivement  $\lambda$  égale à 439 nm et  $\lambda$  égale à 564 nm. Les deux pics sont attribués à la bande de résonance localisée plasmonique de surface (LSPR) des nanoparticules d'argent [1-4] et des nanoparticules d'or [5].

La figure III.3 représente une photographie des nanocomposites déposés sur du verre pour l'analyse de spectrométrie de fluorescence x (WD-XRF).

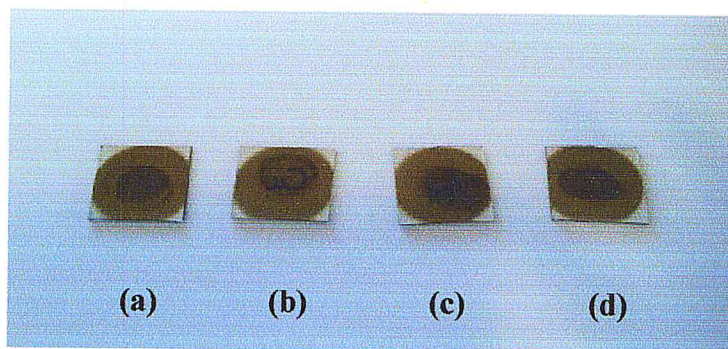


Figure III.3 Photographies des nanocomposites synthétisés par CBD, (a) rGO+AgNPs, (b) rGO+CuNPs, (c) rGO+PtNPs, (d) rGO+AuNPs

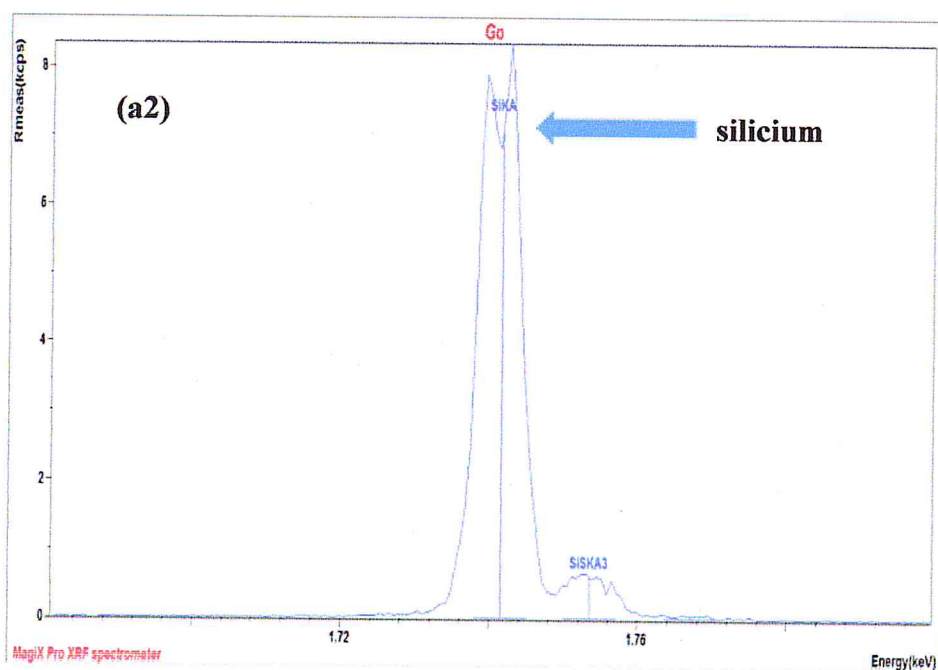
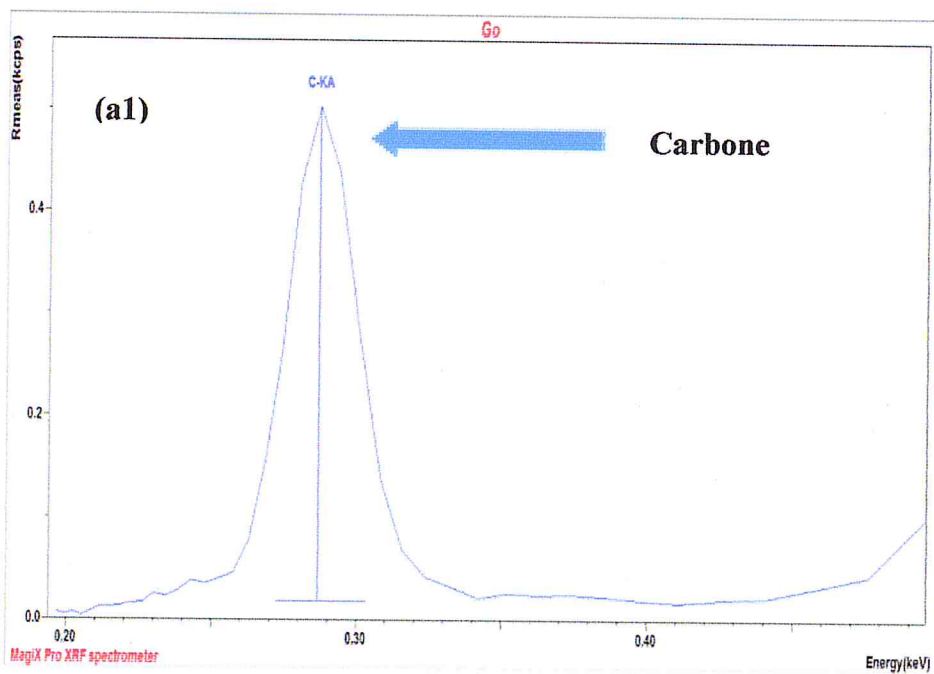
La figure III.4, illustre les spectres d'analyse par spectrométrie de fluorescence X (WD-XRF) des nanocomposites à base d'oxyde de graphène.

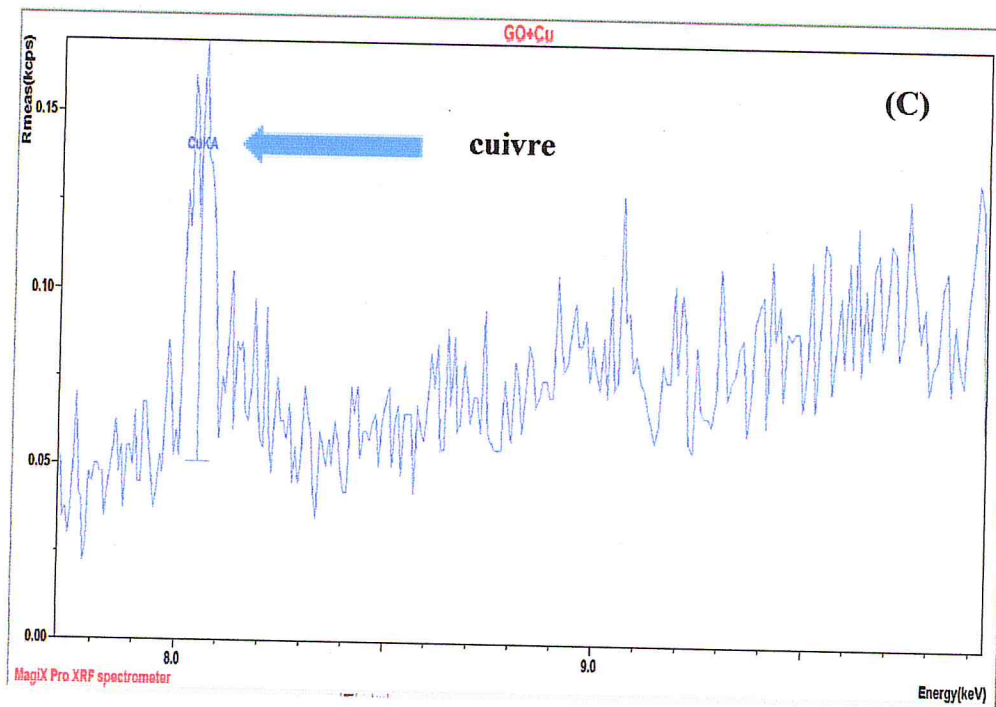
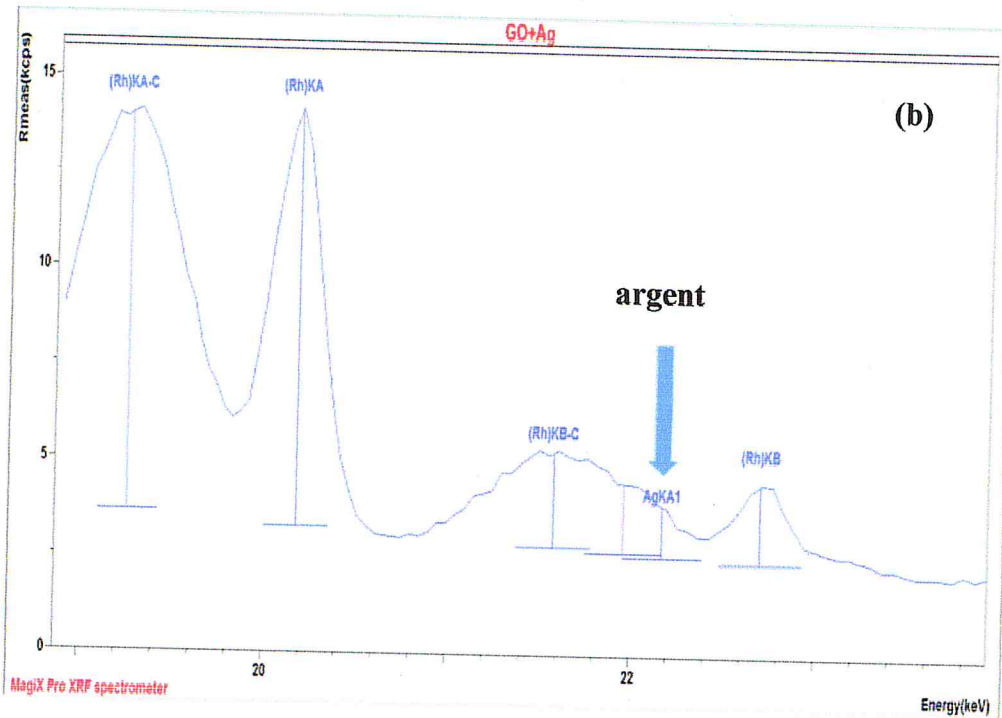
Nous avons fait appel à la spectrométrie de fluorescence X, qui nous permet une analyse chimique des échantillons. Les figures III.4.a1 et a2, représentent l'analyse WD-XRF de l'oxyde de graphène. Le spectre indique la présence de carbone avec une concentration massique importante, tandis que la présence du silicium est due à la lame de verre qui nous a servi de support pour l'analyse (voir figure III.3).



- Il faut signaler, que d'autres éléments ont été détectés par la fluorescence X et que nous avons présentés uniquement les éléments qui nous intéressent.

Les spectres WD-XRF représentés dans les figures III.4b-e montrent, en plus de la présence du carbone et du silicium, la présence de respectivement, l'argent, le cuivre, le platine et l'or avec des concentrations massiques différentes et ceci est dû aux faibles Concentrations en sels métalliques que nous avons utilisés pour la synthèse des nanocomposites ( $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  (Pt, Au) et  $40 \text{ mmol.L}^{-1}$  (Ag, Cu)).





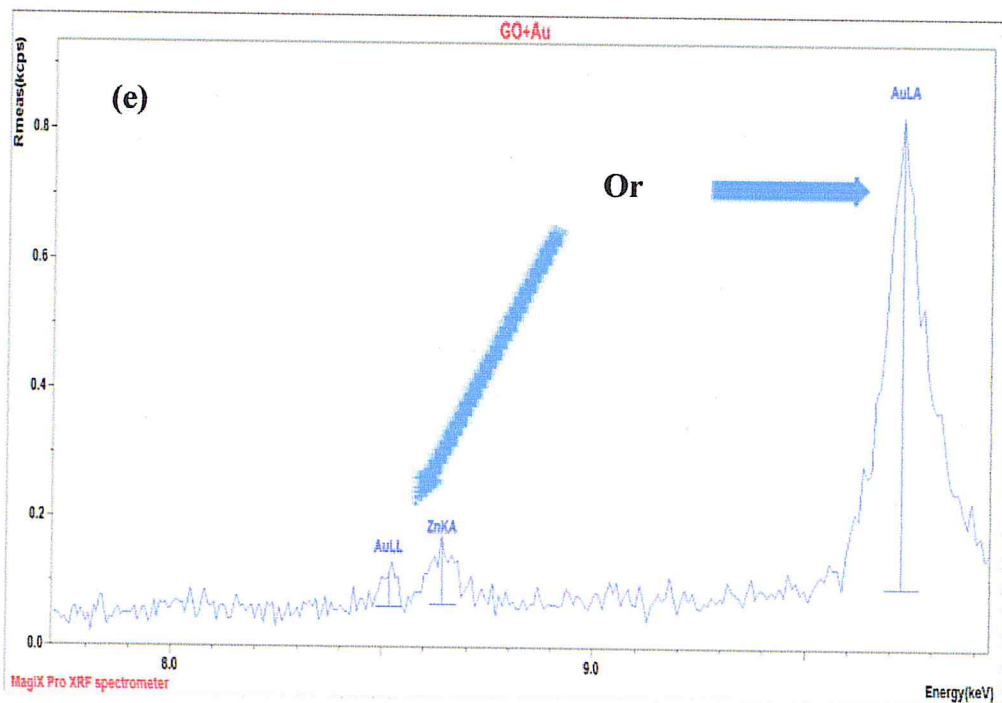
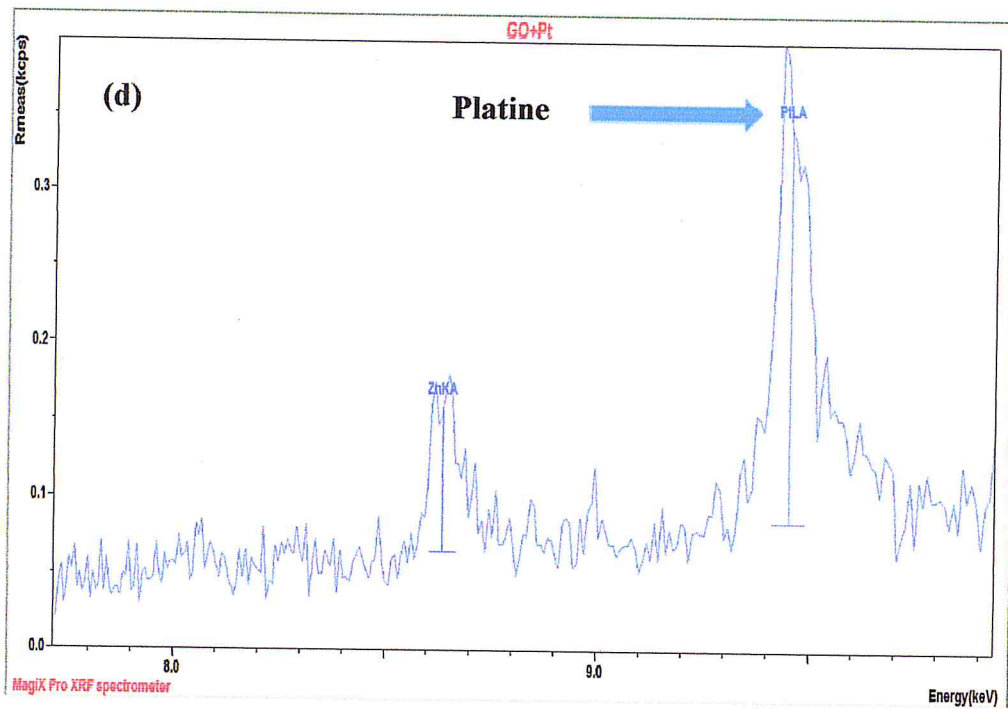


Figure III.4 : Spectres de fluorescence (WD-XRF) de :  
(a1,2) Oxyde de graphène GO, (b) rGO+AgNPs, (c) rGO+CuNPs, (d) rGO+PtNPs, (e)rGO+AuNPs

### III. ELABORATION DES NANOFILS DE SILICIUM PAR GRAVURE CHIMIQUE ASSISTEE PAR UN METAL

Nous avons élaboré des nanofils de silicium (SiNFs) par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes selon le processus décrit dans le paragraphe III du chapitre II.

Les substrats de silicium utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin de type p et de type n d'une orientation cristallographique (100), obtenus par le procédé de croissance Czochralski, d'une résistivité variant respectivement entre  $[0.015-0.02] \Omega \cdot \text{cm}$  et  $[0.019-0.024] \Omega \cdot \text{cm}$ .

La figure III.5, illustre les photos MEB des SiNFs de type p et de type n.

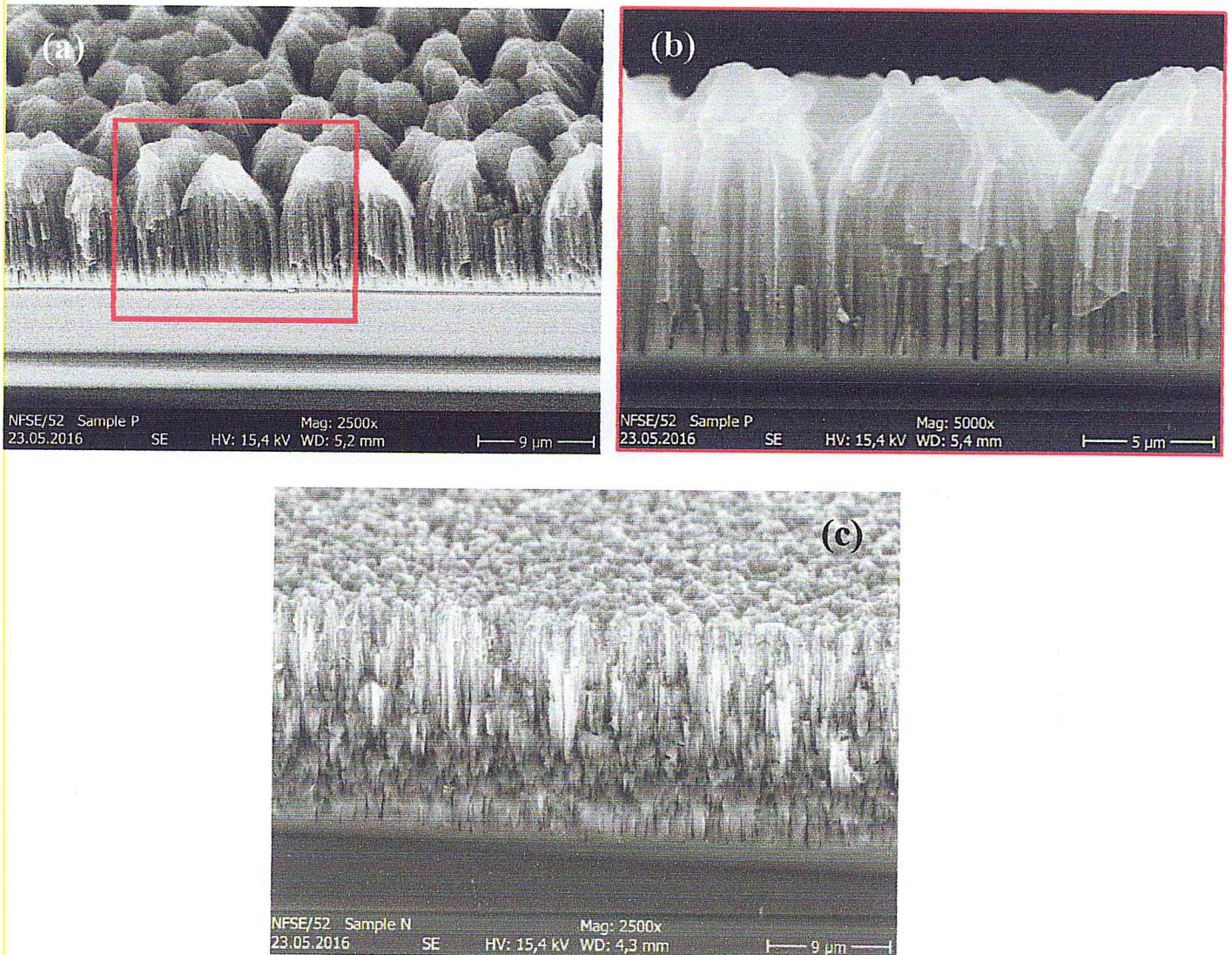


Figure III.5: Images MEB en coupe transversale des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes : (a, b) de type p et (c) de type n.

La figure III.5 montre les images MEB des SiNFs obtenus par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes sur deux type de silicium l'un de type p (Fig.III.5ab) et l'autre de type n (Fig.III.5c).

Les observations au MEB, révèlent qu'une grande quantité des nanofils de silicium alignés et perpendiculaires à la surface ont été obtenus (Fig. III.5a). Les nanofils sont regroupés sous forme de bouquets aux sommets comme le montre la figure III.5b, et ceci est dû certainement à l'effet de la force d'attraction de Van der Waals [6]. En revanche, pour le type n (Fig.III.5c), l'image MEB montre une morphologie différente à celle obtenue pour le type p, mais le substrat de silicium a subi une gravure chimique. La longueur des nanofils pour le type p et n est égale respectivement à 11  $\mu\text{m}$  et 17  $\mu\text{m}$ .

Nous avons également étudié l'hydrophobicité des nanofils de silicium obtenus sur des substrats de type p et de type n.

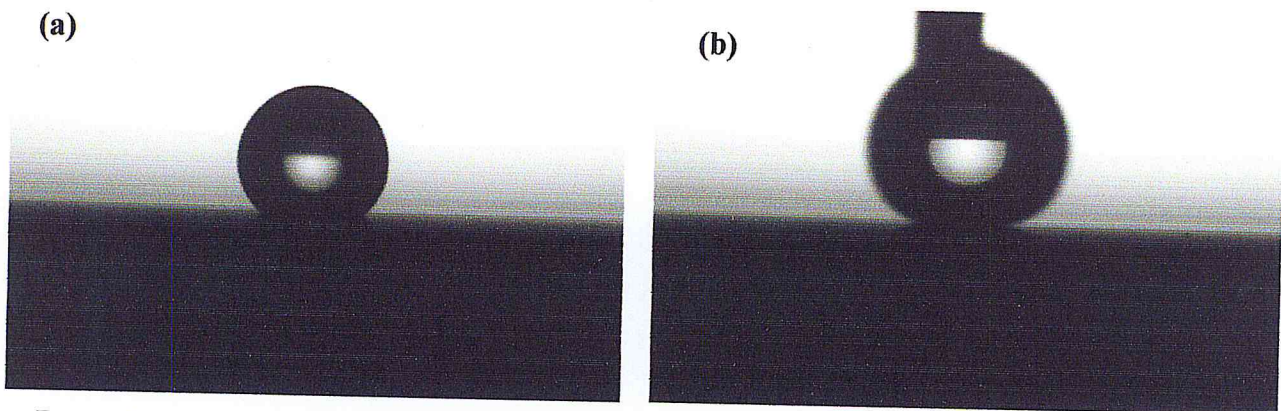


Figure III.6 : Goutte d'eau déposée en surface des nanofils de silicium (a) de type p, (b) de type n.

La mesure de mouillabilité (angle de contact) de la goutte d'eau déposée en surface des SiNFs permet de mettre en évidence rapidement le caractère hydrophobe/hydrophile d'une surface de silicium traité. Pour notre cas nous avons déduit un angle de contact  $\theta = 135.8^\circ$  pour SiNFs de type p et un angle  $\theta = 164^\circ$  pour les SiNFs de type n, ce qui confère à nos surfaces le caractère hydrophobe pour les SiNFs de type p (Fig.III.6a) et le caractère superhydrophobe pour les SiNFs de type n (Fig.III.6b).

#### IV. MODIFICATION DES NANOFILS DE SILICIUM PAR DES NANOPARTICULES METALLIQUES

Des photocatalyseurs sous forme de nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules métalliques (Ag, Cu) ont été réalisés pour nous servir de références dans la dégradation photocatalytique de la Rhodamine (B) (voir chapitre IV).

La modification des nanofils de silicium par des nanoparticules métalliques (Ag et Cu) a été réalisée par le processus de dépôt EMD (pour Electroless Metal Deposition).

Le dépôt de particules métalliques en surface de silicium dans une solution d'acide fluorhydrique se fait par EMD. Les ions métalliques capturent des électrons provenant du substrat de silicium, et se réduisent sous forme métalliques, le silicium qui se trouve en-dessous des particules métalliques s'oxyde sous forme de  $\text{SiO}_x$  [7].

##### IV.1 MODIFICATION DES NANOFILS DE SILICIUM PAR DES NANOPARTICULES D'ARGENT ET DE CUIVRE

Les nanofils de silicium ont été modifiés par des nanoparticules d'argent (cuivre) par EMD, en utilisant :  $1.45 \text{ M HF-40 mmol.L}^{-1} \text{ AgNO}_3(\text{CuSO}_4)\text{-H}_2\text{O}$  pendant 20 s à température ambiante.

Il est bien connu que les métaux (ceux qui possèdent des potentiels redox supérieurs à l'atome d'hydrogène), comme par exemple le cuivre, sont susceptibles d'adhérer à la surface du silicium suite à un processus de traitement chimique (particulièrement dans une solution aqueuse à base d'HF). D'après Ohmi et al. [8], les métaux tels que le cuivre; qui sont plus électronégatifs que le silicium; capturent des électrons provenant du silicium, se réduisent et s'adsorbent en surface. Suite à nos travaux précédents, nous avons remarqué que pour les mêmes conditions expérimentales (concentrations et temps de dépôt), la densité des particules déposées est différente. En plus, la taille des particules d'argent est plus importante que celle du cuivre. Nous avons également remarqué que pour le cuivre, le dépôt s'est effectué le long des nanofils de silicium contrairement au cas de l'argent, qui est concentré uniquement aux sommets des nanofils [6].

Pour confirmer la modification des nanofils de silicium par le processus EMD, nous avons fait appel à une autre analyse appelée la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X-EDX.

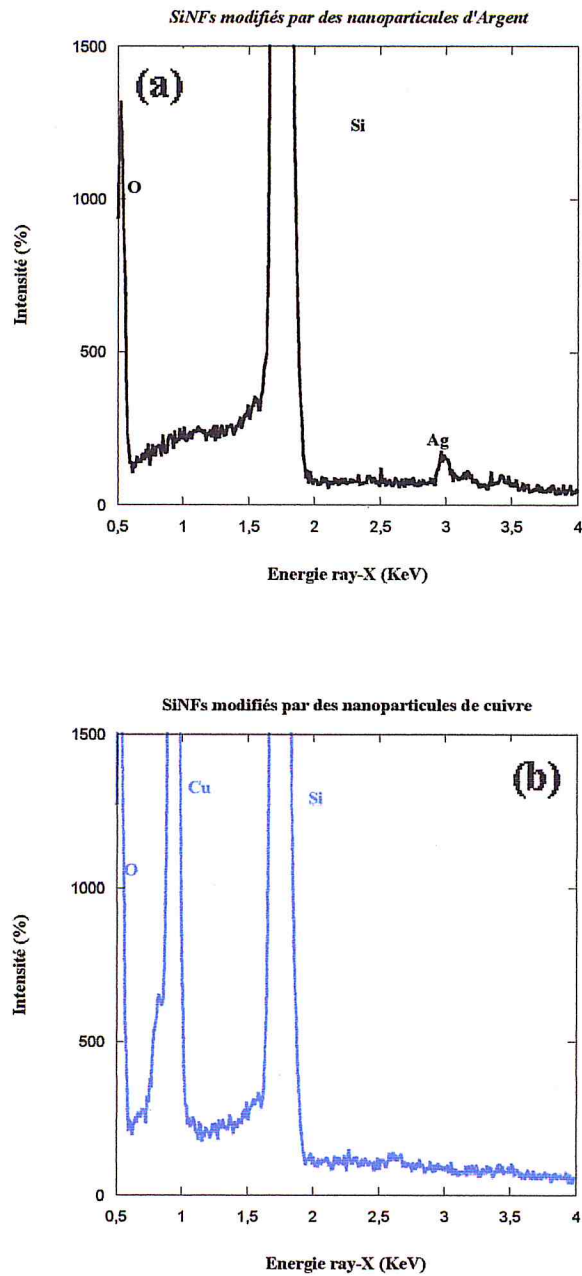


Figure III.7: Analyse EDX des nanofils de silicium modifiés par :  
(a) nanoparticules d'argent, (b) nanoparticules de cuivre.

Le spectre EDX de la figure III.7a, révèle que les nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules d'argent sont constitués de silicium, d'argent et d'Oxygène. Cependant, le spectre EDX de la Figure III.7b, montre des pics correspondant au silicium, cuivre et oxygène. Les résultats indiquent que le dépôt métallique a bien eu lieu sur les nanofils. La

présence d'Oxygène dans les deux cas est certainement due à une oxydation partielle du silicium.

La figure III.8, représente les diagrammes DRX des nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules d'argent (SiNFs/AgNPs) et cuivre (SiNFs/CuNPs).

La figure III.8a, représente l'analyse par diffraction des rayons X des nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules d'argent (SiNFs/AgNPs). Le diagramme DRX indique des pics à  $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ, 77^\circ$  qui correspondent aux plans cristallographiques  $\langle 111 \rangle \langle 200 \rangle \langle 220 \rangle \langle 311 \rangle$  de l'argent [9] et un pic à  $2\theta = 56^\circ$  qui correspond au silicium au plan  $\langle 100 \rangle$  [10].

La figure III.8b, représente l'analyse par diffraction des rayons X des nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules de cuivre (SiNFs/CuNPs). Le diagramme DRX des

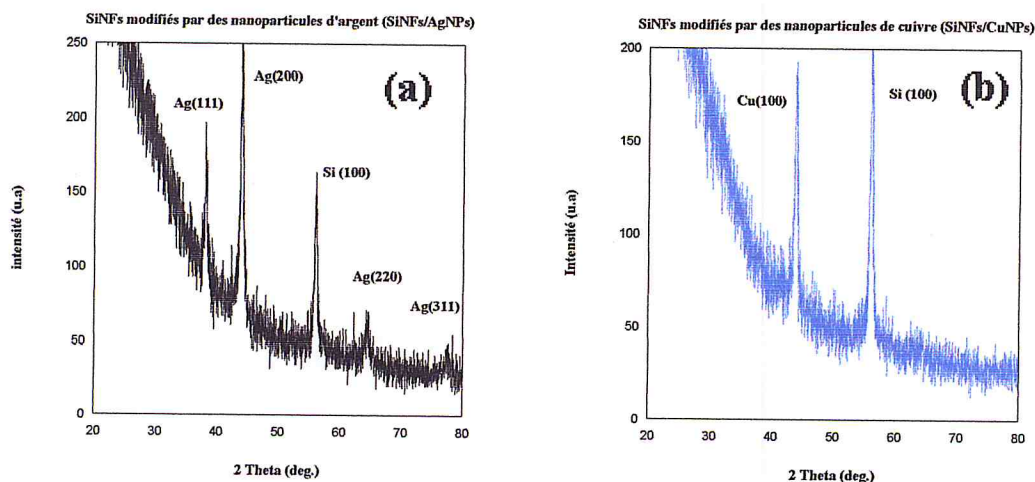


Figure III.8 : Diagrammes DRX des nanofils de silicium modifiés par :  
 (a) des nanoparticules d'argent (SiNFs/AgNPs), (b) des nanoparticules de cuivre (SiNFs/CuNPs)

SiNFs/CuNPs, indique des pics à  $2\theta = 43.5^\circ$  et  $56^\circ$  correspondent aux plans cristallographiques  $\langle 100 \rangle$  du cuivre [11] et du silicium [10].



## V. PHOTOCATALYSEURS SOUS FORME DE NANOFILS DE SILICIUM MODIFIES PAR DES NANOCOMPOSITES A BASE DE GRAPHENE

Il est bien connu que la synthèse chimique des nanocomposites consiste à réduire simultanément l'oxyde de graphène et le sel métallique. A la fin de la synthèse, les nanocomposites sont récupérés par dissolution dans un solvant polaire organique, exemple le Diméthylsulfoxyde (DMSO).

Les nanocomposites sont déposés directement sur la surface des nanofils de silicium (type p et n), comme le montre le schéma1 du chapitre II.

La figure III.9, montre des images MEB en surface des nanofils de silicium modifiés par rGO+AgNPs.

La figure III.9, illustre les images MEB des nanofils de silicium modifiés par rGO+AgNPs à différents grossissement. L'image MEB de la figure III.9b, représente le grossissement du cercle rouge de la figure III.9a. De même pour l'image MEB de la figure III.9c qui représente le grossissement du carré en blanc de la figure III.9b.

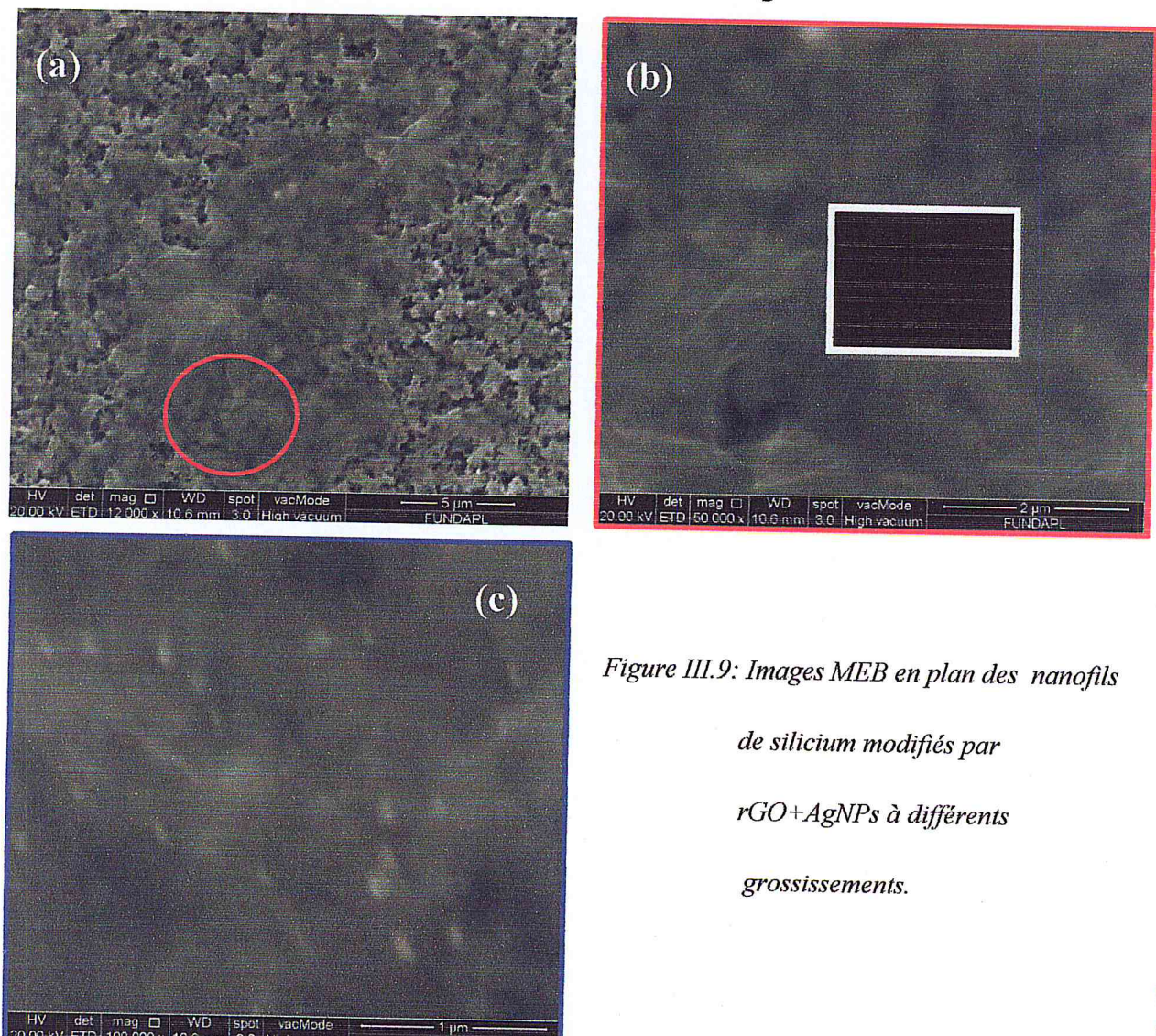


Figure III.9: Images MEB en plan des nanofils de silicium modifiés par rGO+AgNPs à différents grossissements.

Nous remarquons qu'une fine couche transparente (électroniquement bien entendu) couvre la surface des nanofils de silicium. En effet, l'oxyde de graphène a subi une réduction, la fine couche transparente n'est que l'oxyde de graphène réduit (rGO). L'image MEB représentée dans la figure III.9c révèle la présence de quelques particules de taille plus au moins identique.

Pour confirmer qu'il s'agit réellement des particules d'argent nous avons fait appel à l'analyse (EDX).

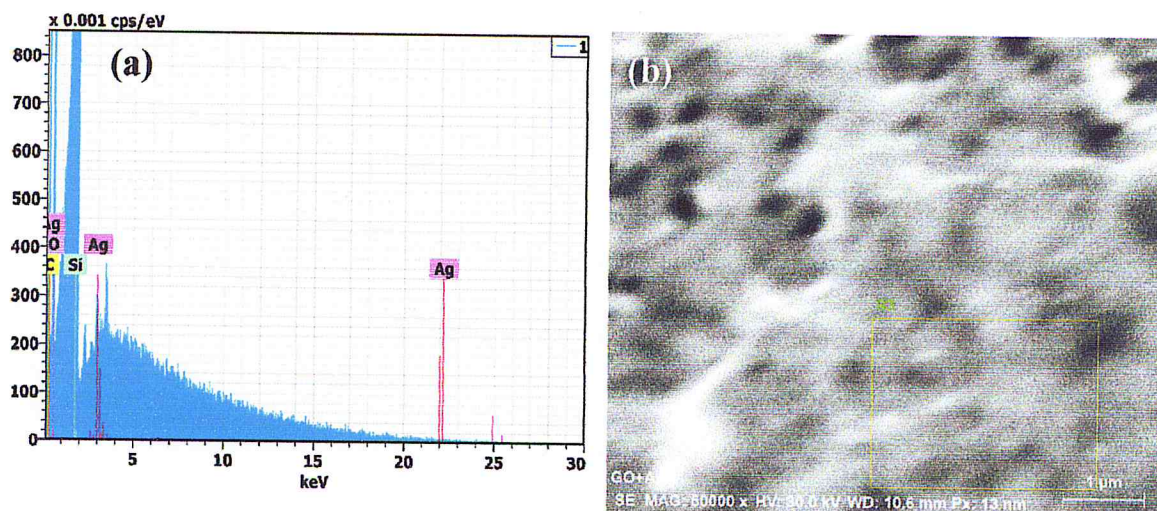


Figure III.10: (a) analyse EDX des nanofils de silicium modifiés par rGO+AgNPs et (b) l'image MEB en plan correspondante

Le spectre EDX de la figure III.10a, révèle que les nanofils de silicium modifiés par rGO+AgNPs sont constitués de silicium, de Carbone, d'argent et d'Oxygène. Les résultats confirment que la synthèse chimique des nanocomposites a permis d'obtenir des feuillets d'oxyde de graphène réduit décorés par des nanoparticules métalliques (argent pour le cas de figure III.10b). La présence d'Oxygène est dû certainement à l'oxydation des nanofils de silicium ainsi qu'à la réduction partielle de l'oxyde de graphène.

La figure III.11a, représente l'image MEB des SiNFs modifiés par rGO+AgNPs, à un grossissement de 50000x. Nous constatons que le microscope arrive à sa limite de détection, et nous ne pouvons pas voir plus de détails. La cartographie-EDX (Fig.III.11b), permet de visualiser la distribution des nanoparticules d'argent réparties sur le réseau d'oxyde de graphène réduit. Plus de détails est donné dans la figure III.11c, dont nous constatons la présence de carbone.

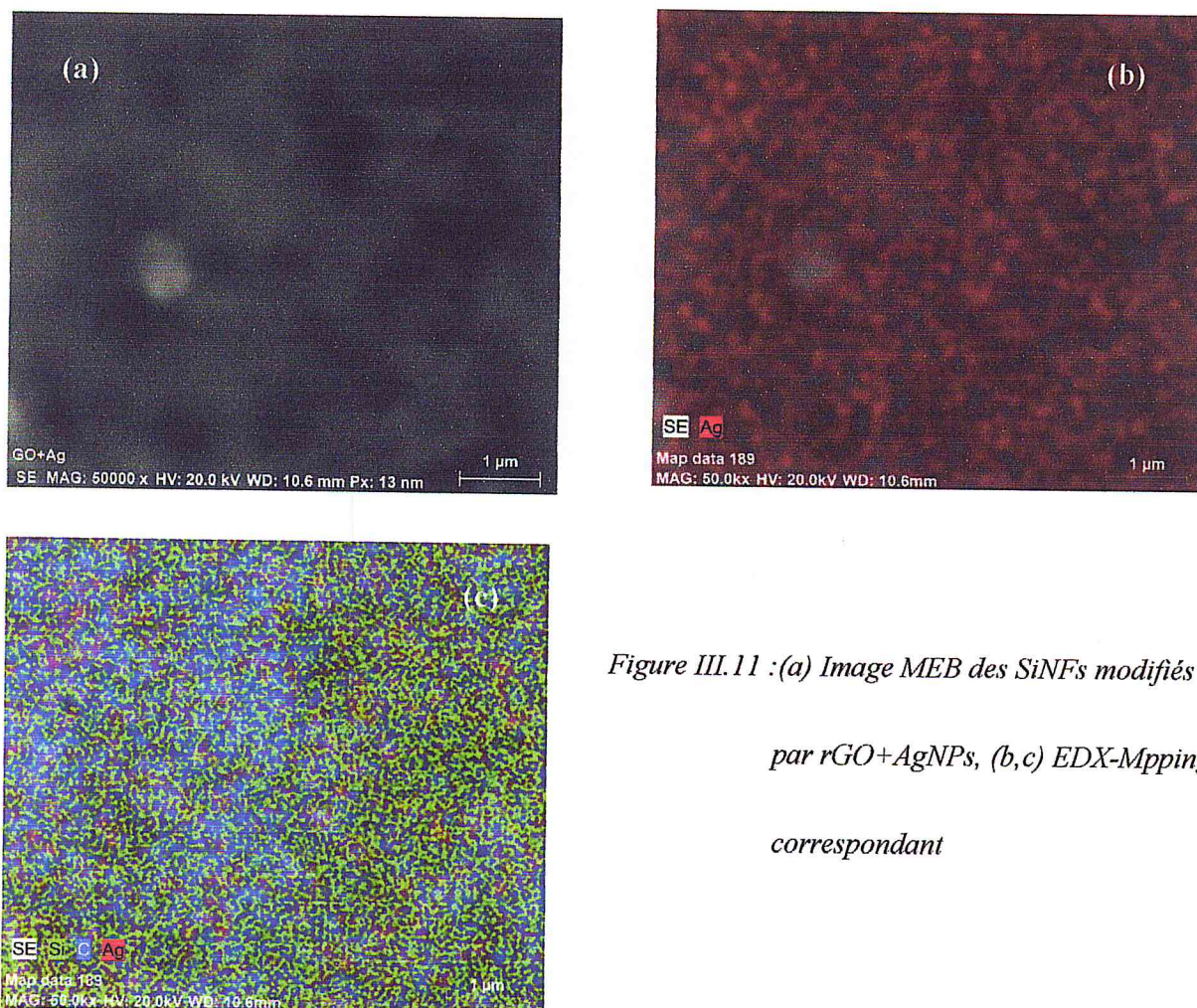


Figure III.11 : (a) Image MEB des SiNFs modifiés  
par rGO+AgNPs, (b,c) EDX-Mapping  
correspondant

Enfin, l'activité photocatalytique seulement de : rGO/AgNPs, rGO/CuNPs, a été examinée pour la réduction de la Rhodamine B sous lumière visible selon les détails donnés dans le paragraphe IV.1 du chapitre II.

## VI. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons discuté l'ensemble des résultats obtenus par la synthèse chimique des nanocomposites à base de graphène et particules métalliques. Plusieurs moyens de caractérisation de pointe tels que le : MEB, EDX, EDX Mapping et DRX; ont été utilisés et nous ont permis de confirmer la modification des nanofils de silicium par les nanoparticules métalliques et la décoration du réseau de l'oxyde de graphène réduit par des nanoparticules métalliques. Nous avons également discuté les résultats de caractérisation des nanofils de silicium élaborés par gravure chimique assistée par l'argent.

# *Chapitre 4*

## *Application en photocatalyse hétérogène*

## I. INTRODUCTION

L'être humain est responsable de la dégradation de l'environnement par l'introduction de manière directe ou indirecte des substances ou de radiations altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de l'écosystème. La pollution d'origine humaine peut avoir un impact très important sur la santé et dans l'atmosphère comme en témoigne l'exposition aux polluants et le réchauffement climatique qui transforme le climat de la terre et son écosystème.

Les premières grandes pollutions semblent avoir été induites par la révolution industrielle, permise par les machines à vapeur et le charbon. Des Fumées industrielles généralement chargées de résidus de combustion sont jetées dans l'air sans contrôle ni purification. C'est après la seconde guerre mondiale qu'une prise de conscience des conséquences des activités humaines sur l'environnement voit le jour. Depuis plusieurs années des chercheurs ont menées des travaux pour trouver de nouvelles technologies capables de purifier l'air et l'eau de ces contaminants par des procédés efficaces et économiques.

La photocatalyse hétérogène a suscité beaucoup d'intérêt scientifique en raison de son potentiel d'application dans l'élimination de polluants de l'environnement. En effet, elle s'insère au cœur de multiples domaines d'applications: Dépollution de l'air, surfaces autonettoyantes, dégradation photochimique de polluants organiques, traitement des effluents pharmaceutiques, etc.

Les photocatalyseurs les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou gap, bien souvent ce sont des oxydes ou des sulfures ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ , ...), dont leur utilisation est limitée par la recombinaison rapide des électrons et des trous photo-induits ainsi que la faible efficacité sous irradiation de la lumière visible [1]. Ces dernières années, les nanofils de silicium hydrogénés et les nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules métalliques ont montré une excellente activité photocatalytique [2-4], contrairement au silicium massif qui est considéré comme étant un mauvais catalyseur pour la photodégradation des polluants organiques.

Une nouvelle génération de photocatalyseurs a été créée suite à la découverte du graphène, son incorporation dans la structure des photocatalyseurs, peut leur fournir des propriétés uniques ainsi que de nouvelles fonctions basées sur les effets de synergie, permettant l'élaboration et le développement de nouveau catalyseur plus performant [5].

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés photocatalytiques, pour la dégradation de la Rhodamine B, des nanofils de silicium modifiés par les différents nanocomposites à base de graphène, à savoir : rGO+AgNPs, rGO+CuNPs.

## II. EXPERIENCE DE LA PHOTODEGRADATION DE LA RHODAMINE (B)

L'expérience de la photodégradation catalytique de la RhB a été réalisée suivant les étapes décrites dans le paragraphe III.1 du chapitre II.

La concentration initiale de la RhB est égale à  $C_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , la lumière utilisée est de la lumière visible ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) avec une puissance égale à  $1000 \text{ mW/cm}^2$ . La cuve en quartz (contenant la RhB + le photocatalyseur) est irradiée sous lumière visible à des intervalles de temps réguliers sans agitation et à température ambiante (voir Fig II.4a du chapitre II).

L'efficacité de la photodégradation est déterminée par la variation de l'intensité d'absorption à la longueur d'onde  $\lambda = 553 \text{ nm}$  caractéristique de la RhB et qui est proportionnelle à la concentration de la solution (loi de Beer-Lambert).

### II.1 ANALYSE PAR SPECTROMETRIE UV-VIS

La solution aqueuse de la Rhodamine (B) présente un pic d'absorption centré à  $553 \text{ nm}$  et un épaulement à  $518 \text{ nm}$  (Fig.IV.1).

➤ *Il faut signaler, que nous avons étudié l'efficacité photocatalytique pour la dégradation de la Rhodamine (B) et un autre polluant organique qui est l'indigo carmin (IC) en présence des quatre photocatalyseurs à savoir : rGOAgNPs, rGOCuNPs, rGOPtNPs et rGOAuNPs, mais suite au nombre important des résultats nous nous sommes contentés de présenter uniquement ceux de rGOAgNPs et rGOCuNPs pour la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B.*

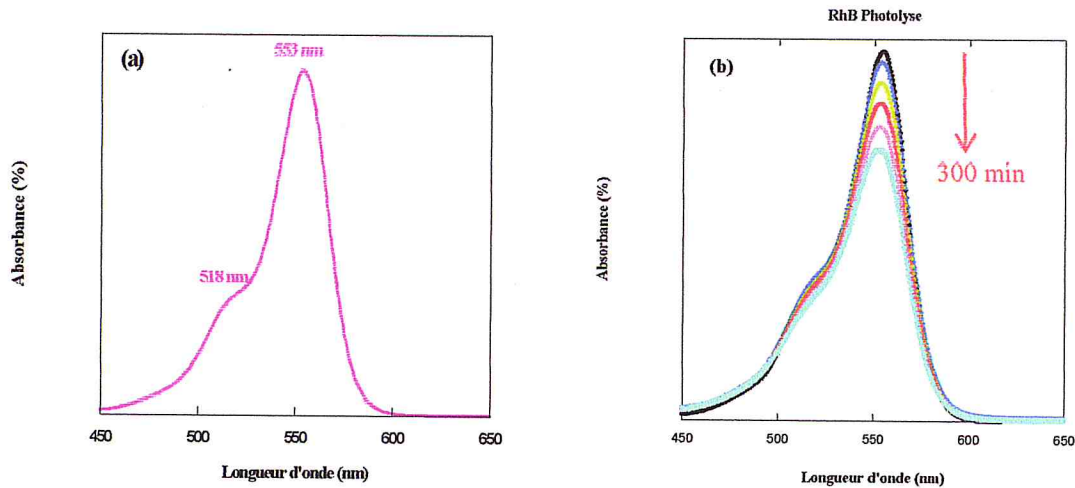
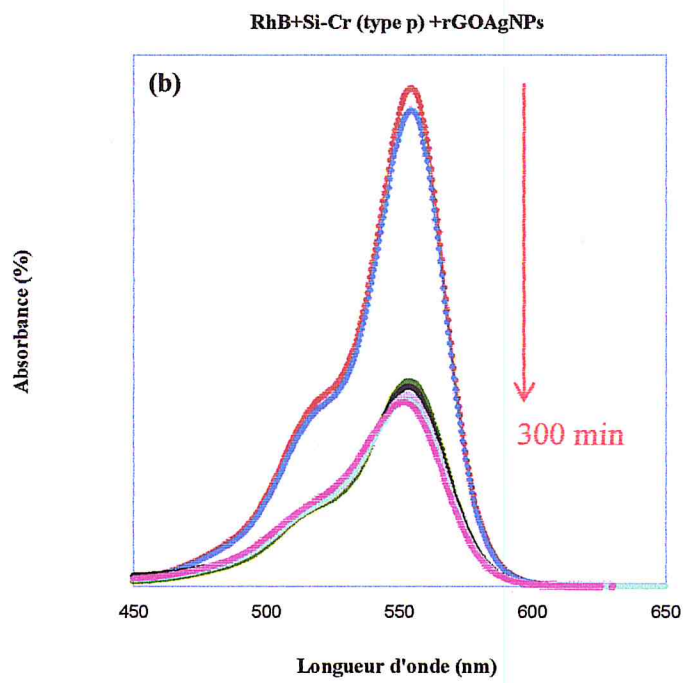
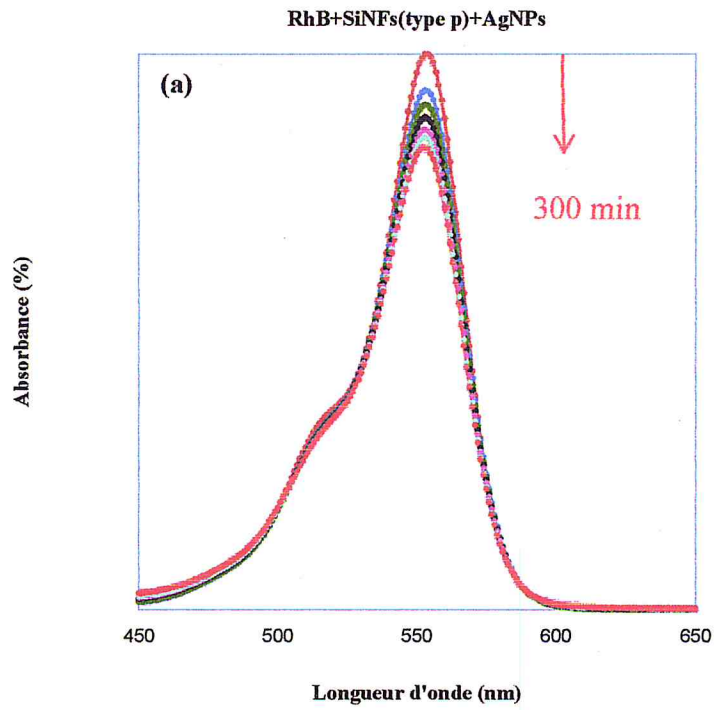


Figure IV.1 : Spectre d'absorbance de : (a) RhB à une concentration initiale  $C_0=2 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ , (b) photolyse de RhB.

La variation de l'absorption lors de la photolyse de la RhB en fonction du temps d'irradiation est donnée sur la figure IV.1b. Nous constatons qu'en absence de photocatalyseur, seulement une dégradation de 10 % de la RhB est obtenue après 300 min d'irradiation sous lumière visible.

Nous avons déjà, investigués dans des travaux précédents [2-4], les performances photocatalytiques des nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules métalliques, dont nous avons constatés que les nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules de cuivre ont été plus efficaces comparant à ceux modifiés par des nanoparticules d'argent.

Ce que nous proposons dans ce travail de master, c'est d'étudier les performances photocatalytiques des nanofils de silicium modifiés par des nanocomposites à base de graphène et particules métalliques (argent et cuivre).





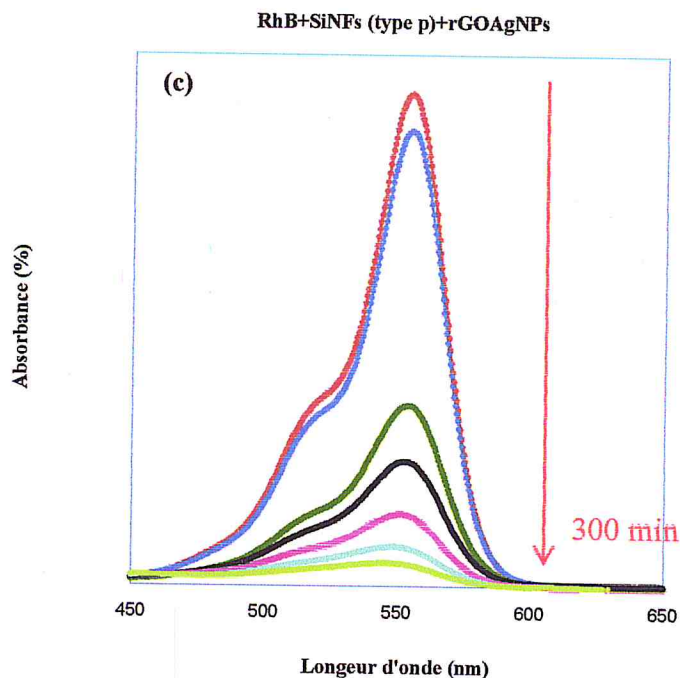


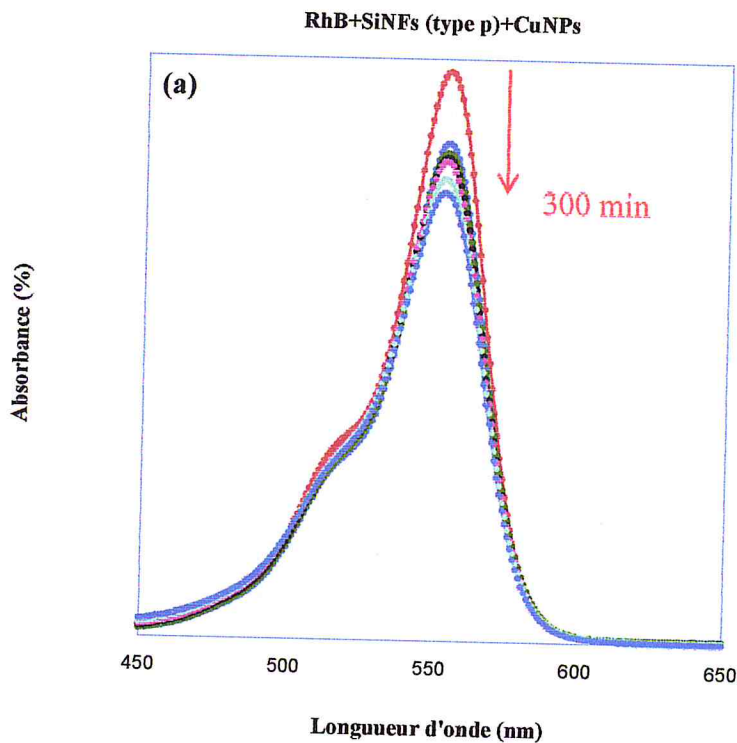
Figure IV.2: Spectre d'absorbance de RhB en solution photodégradée en fonction du temps sous lumière visible en présence de : (a) des nanofils de silicium (type p) modifiés par des nanoparticules d'argent, (b) de silicium massif cristallin (type p) modifiés par rGOAgNPs, (c) des nanofils de silicium modifiés par rGOAgNPs.

La variation de l'absorption de la RhB en fonction du temps en présence des nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules d'argent (SiNFs/AgNPs) est présentée sur la figure IV.2a. Un taux de dégradation de 20 % de la RhB est obtenu après 300 min d'irradiation sous lumière visible. Nous avons également étudiés l'efficacité photocatalytiques de silicium massif cristallin (type p) modifiés par rGOAgNPs, sachant que le silicium massif est connu d'être un mauvais photocatalyseur, néanmoins un résultat surprenant est obtenu : un taux de dégradation de 60 % de la RhB est obtenu après 300 min d'irradiation sous lumière visible, une valeur supérieure à celle obtenue en présence des nanofils de silicium (type p) modifiés par des nanoparticules d'Argent (voir Fig.IV.2a et b). Ce résultat (Fig.2b) témoigne de l'efficacité des nanocomposites à base de graphène et particules d'Argent (rGOAgNPs).

La figure IV.2c, illustre la variation de l'absorption de la RhB sous irradiation de lumière visible en présence des nanofils de silicium (type p) modifiés par des nanocomposites à base de graphène et nanoparticules d'argent (rGOAgNPs). Un taux de dégradation de 90 %

de la RhB est obtenu après un temps d'irradiation égale à 300 min. Cette valeur est supérieure à celle obtenue avec des nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules d'argent (Voir Fig.IV.2a). Les résultats obtenus attestent, que les performances photocatalytiques des nanofils de silicium (type p) ont été améliorées après l'incorporation du graphène. De cette façon, la présence des nanofils de silicium a pu améliorer encore plus l'efficacité photocatalytique (voir Fig.IV2.c). En effet, ceci est certainement dû à la surface spécifique élevée qui a conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée de la molécule polluante (RhB) et son adsorption sur le réseau de l'oxyde de graphène réduit [6].

La figure IV.3, illustre les spectres d'absorbance de RhB, en présence des nanofils de silicium (type p) modifiés par des nanoparticules de cuivre, en présence de silicium massif cristallin (type p) modifiés par rGOCuNPs et en présence des nanofils de silicium (type p) modifiés par rGOCuNPs.



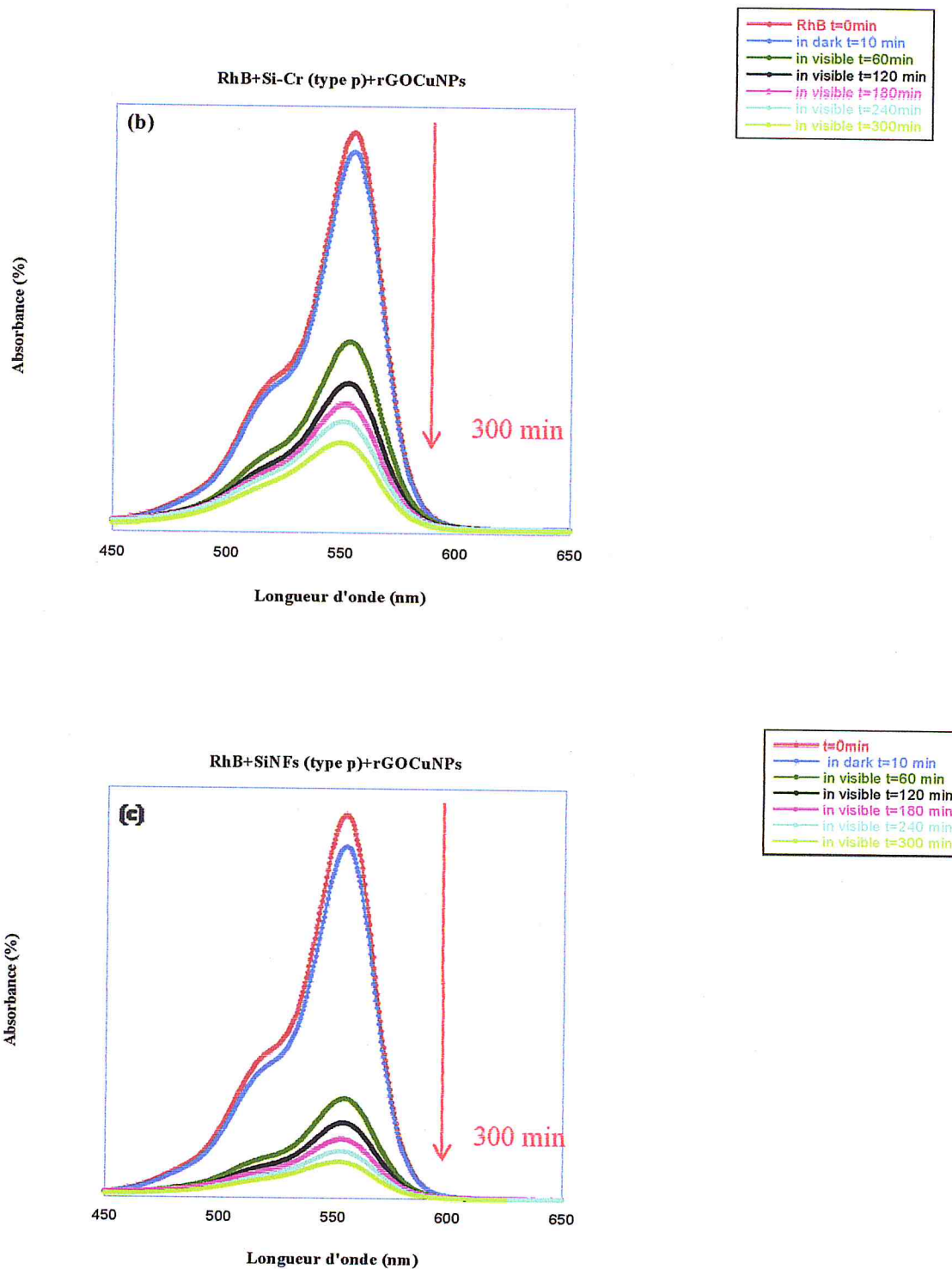


Figure IV.3: Spectre d'absorbance de RhB en solution photodégradée en fonction du temps sous lumière visible en présence: (a) des nanofils de silicium (type p) modifiés par des nanoparticules de cuivre, (b) de silicium massif cristallin (type p) modifiés par rGOCuNPs, (c) des nanofils de silicium (type p) modifiés par rGOCuNPs.

La variation de l'absorption de la RhB en fonction du temps en présence des nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules de cuivre (SiNFs/CuNPs) est présentée sur la figure IV.3a. Un taux de dégradation de 30 % de la RhB est obtenu après 300 min d'irradiation sous lumière visible. Nous avons également étudiés l'efficacité photocatalytiques de silicium massif cristallin (type p) modifiés par rGOCuNPs, sachant que le silicium massif est connu d'être un mauvais photocatalyseur, néanmoins un résultat surprenant est obtenu. Un taux de dégradation de 80 % de la RhB est obtenu après 300 min d'irradiation sous lumière visible, une valeur supérieure à celle obtenue en présence des nanofils de silicium (type p) modifiés par des nanoparticules de cuivre (voir Fig.IV.3a et b). Ce résultat (Fig.IV.3b) témoigne de l'efficacité des nanocomposites à base de graphène et particules de cuivre (rGOCuNPs).

La figure IV.3c, illustre la variation de l'absorption de la RhB sous irradiation de lumière visible en présence des nanofils de silicium (type p) modifiés par des nanocomposites à base de graphène et nanoparticules de cuivre (rGOCuNPs). Un taux de dégradation de ~100 % de la RhB est obtenu après un temps d'irradiation égale à 300 min. Cette valeur est supérieure à celle obtenue avec des nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules de cuivre (Voir Fig.IV.3a). Les résultats obtenus attestent, que les performances photocatalytiques des nanofils de silicium (type p) ont été améliorées après l'incorporation du graphène. De cette façon, la présence des nanofils de silicium a pu améliorer encore plus l'efficacité photocatalytique (voir Fig.IV.3.c). En effet, ceci est certainement dû à la surface spécifique élevée qui a conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée de la molécule polluante (RhB) et son adsorption sur le réseau de l'oxyde de graphène réduit [6].

- *Dans ce qui suit, nous allons étudier l'efficacité photocatalytique de la dégradation de RhB en présence des mêmes photocatalyseurs, mais cette fois-ci sur des nanofils de silicium de type (n).*

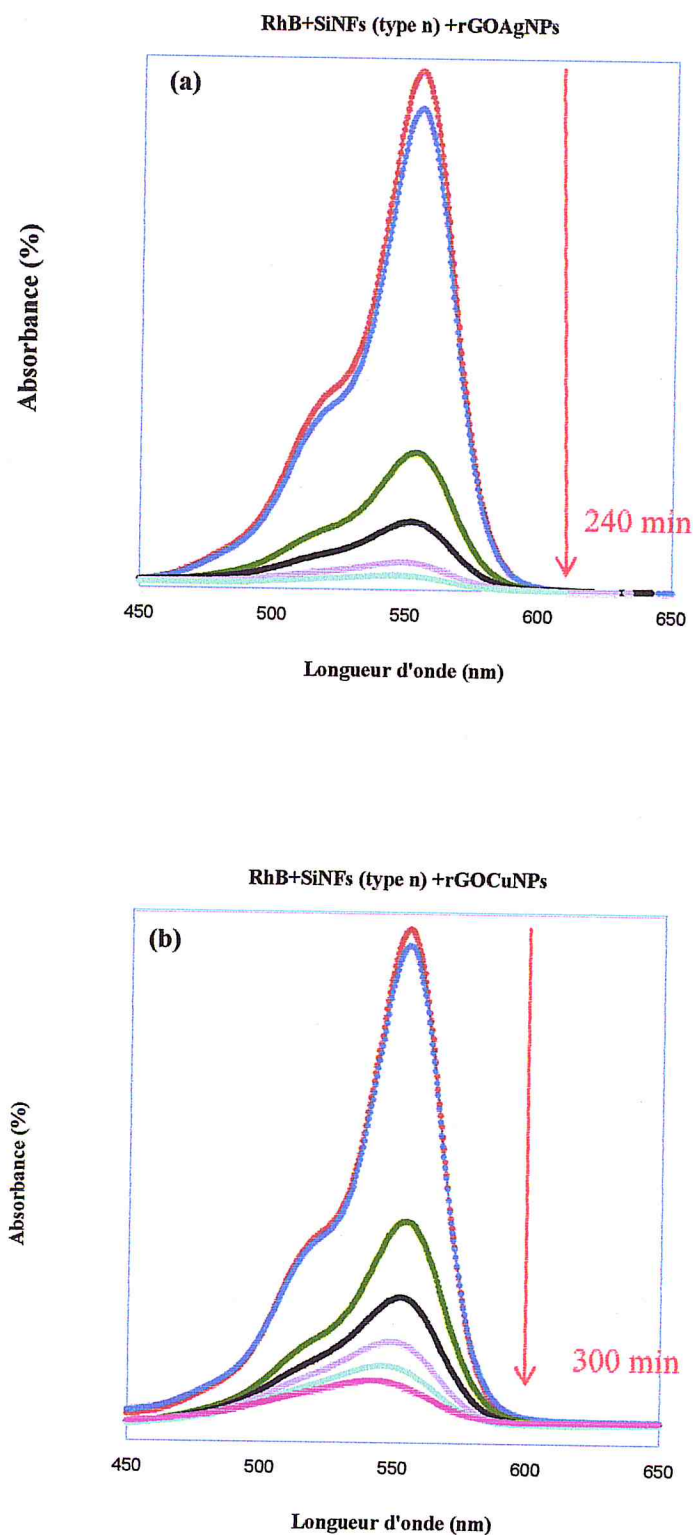


Figure IV.4: Spectre d'absorbance de RhB en solution photodégradée en fonction du temps sous lumière visible en présence: (a) des nanofils de silicium (type n) modifiés par rGOAgNPs, (b) des nanofils de silicium (type n) modifiés par rGOCuNPs

La figure IV.4a, illustre la variation de l'absorption de la RhB sous irradiation de lumière visible en présence des nanofils de silicium (type n) modifiés par des nanocomposites à base de graphène et nanoparticules d'argent (rGOAgNPs). Un taux de dégradation de ~ 100 % de la RhB est obtenue après seulement 240 min d'irradiation, une valeur presque identique (99 %) au cas des nanofils de silicium (type p) modifiés par rGOCuNPs (voir Fig.IV.3c), mais pour un temps plus important  $t=300$  min d'irradiation.

La figure IV.4b, illustre la variation de l'absorption de la RhB sous irradiation de lumière visible en présence des nanofils de silicium (type n) modifiés par des nanocomposites à base de graphène et nanoparticules de cuivre (rGOCuNPs). Un taux de dégradation de 90 % de la RhB est obtenue après 300 min d'irradiation, une valeur similaire au cas des nanofils de silicium (type p) modifiés par rGOAgNPs (voir Fig.IV.2c). Cette fois-ci pour le même temps d'irradiation 300 min.

A travers ce travail, nous avons étudié pour la première fois l'effet du type de dopage du silicium (type p ou n) initial, sur les performances photocatalytiques des nanofils de silicium modifiés par des nanocomposites à base de graphène. Nous avons pu constater, que pour le silicium de type p, les nanofils de silicium modifiés par rGOCuNPs présente les meilleures performances catalytique (~100 % de dégradation après 300 min d'irradiation). Cependant, pour le silicium de type n, les nanofils de silicium modifiés par rGOAgNPs sont plus efficace (~100 % de dégradation après 240 min d'irradiation).

La différence de l'activité photocatalytique des nanofils de silicium modifié avec les nanocomposites (rGOAgNPs et rGOCuNPs), est liée au travail de sortie de chaque métal [7-9]. Il a été prouvé que plus le travail de sortie du métal est meilleur, plus le photocatalyseur est efficace [7].

Shao et al. ont proposé que l'activité photocatalytique dépende en grande partie du travail de sortie des électrons des métaux, qui est un paramètre clé dans le processus de transfert d'électrons de la bande de conduction du semiconducteur au métal. Pour accélérer le transfert, une valeur élevée du travail de sortie des électrons est nécessaire [8]. En effet, les valeurs du travail de sortie de Ag et Cu sont respectivement, 4.26 eV, 4.65 eV [9], et ceci est valable pour le semiconducteur de type p. Cependant pour le semiconducteur de type n le raisonnement est tout à fait inverse.

Pour confirmer nos résultats, nous allons comparer l'efficacité photocatalytique de la dégradation de la Rhodamine B en présence de silicium massif cristallin (type p et n) modifié par rGOAgNPs et rGOCuNPs.

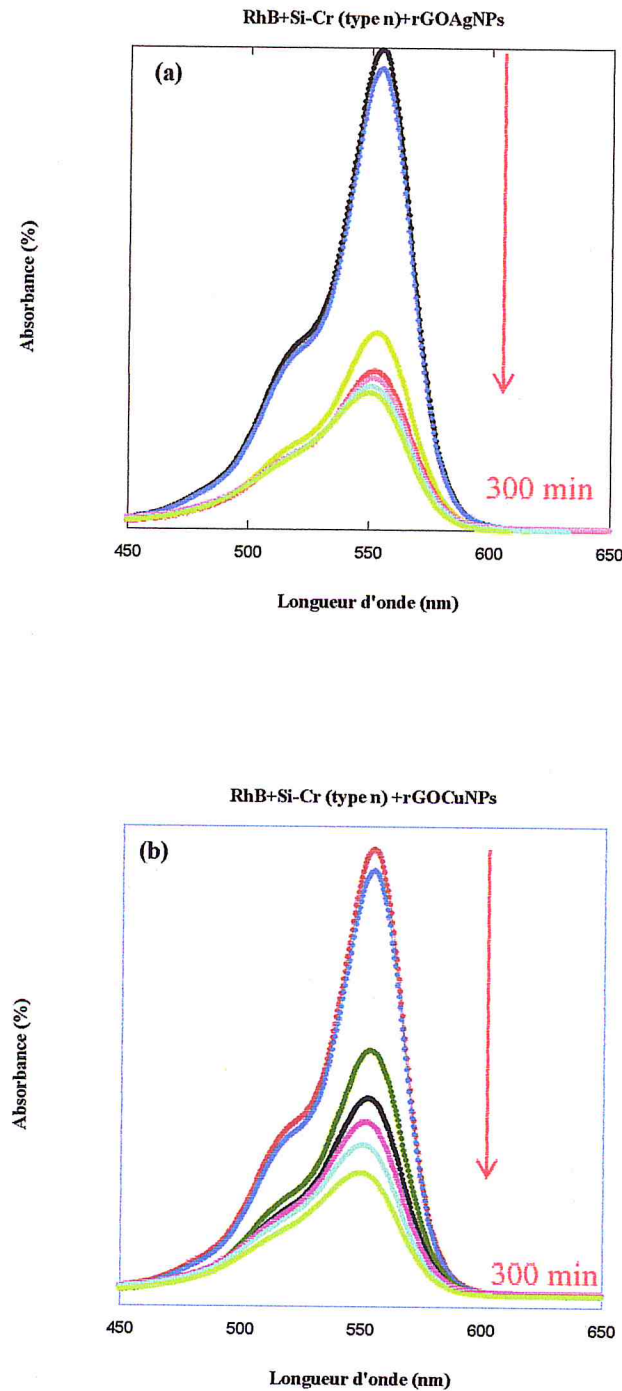


Figure IV.5: Spectre d'absorbance de RhB en solution photodégradée en fonction du temps sous lumière visible en présence de silicium massif cristallin de type (n), (a) modifié par rGOAgNPs, (b) modifié par rGOCuNPs.

La figure IV.5a, illustre la variation de l'absorption de la RhB sous irradiation de lumière visible en présence de silicium massif cristallin (type n) modifiés par des nanocomposites à base de graphène et nanoparticules d'argent (rGOAgNPs). Un taux de dégradation de 70 % de la RhB est obtenu après 300 min d'irradiation, une valeur supérieure à celle obtenue pour le cas de silicium massif cristallin (type p) modifiés par rGOAgNPs (60 % pour  $t = 300$  min) (voir Fig.IV.2b).

La figure IV.5b, illustre la variation de l'absorption de la RhB sous irradiation de lumière visible en présence de silicium massif cristallin (type n) modifié par des nanocomposites à base de graphène et nanoparticules de cuivre (rGOCuNPs). Cependant, un taux de dégradation de 70 % de la RhB est obtenu après 300 min d'irradiation, une valeur inférieure à celle obtenue pour le cas de silicium massif cristallin (type p) modifiés par rGOCuNPs (80 % pour  $t = 300$  min) (voir Fig.IV.3b).

Ces résultats, démontre que effectivement le travail de sortie du métal, en plus du type du dopage (par rapport à la hauteur de barrière entre le métal et le semiconducteur, un facteur que nous n'avons pas pu l'étudier faute de temps), joue un rôle important dans l'efficacité photocatalytique [7-9].

L'introduction du graphène dans la composition des photocatalyseurs a été déjà étudiée pour le cas du  $\text{TiO}_2$  et bien d'autres matériaux, et les résultats sont satisfaisants [10,11]. L'utilisation du graphène sous forme de nanocomposites déposés en surface des nanofils de silicium, n'a pas encore été étudiée.

Depuis quelques années, les photocatalyseurs à base de semiconducteur ont attiré l'attention des chercheurs pour leur potentiel d'application dans plusieurs domaines tels que l'environnement et l'énergie [12]. Cependant, le taux de recombinaison rapide des paires électron-trou photogénérées dans les matériaux semiconducteurs se traduit par une faible efficacité photocatalytique et donc ça limite leur application pratique [10]. En plus, du dopage classique des semiconducteurs [13], des matériaux hybrides qui combinent le carbone et les semiconducteurs sont devenus une nouvelle catégorie des photocatalyseurs, qui pourraient améliorer les performances catalytiques des matériaux hybrides par l'effet de séparation efficace des paires électron-trou photogénérées [14]. Par conséquent, la suppression de recombinaison des porteurs de charge est la clé pour l'amélioration de l'activité photocatalytique des semiconducteurs.



D'après Zhang et al [15], et Lightcap et al [16], le graphène agit comme un accepteur efficace d'électrons et par conséquent il peut conduire à l'amélioration de transfert de charge photo-induit et empêcher la recombinaison des électrons et trous photogénérés. Le graphène, qui est une forme allotropique de carbone, possède une immense surface spécifique  $\approx 2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , et une capacité d'adsorption de polluants organiques très importante [10].

Pour mieux visualiser la photodégradation de la Rhodamine B en présence des différents photocatalyseurs étudiés auparavant, nous avons tracés la cinétique en fonction du temps d'irradiation pour chaque cas étudié (voir Fig.IV.7, Fig.IV.8).

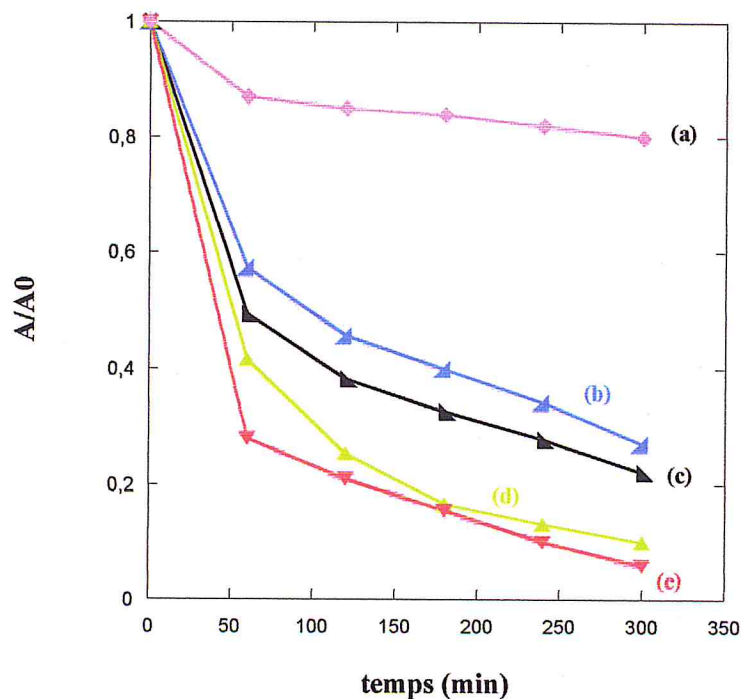


Figure IV.7 : Cinétique de dégradation photocatalytique de la Rhodamine (B) sous lumière visible en présence de : (a) SiNFs (type p)+CuNPs , (b) Si-Cr(type n)+rGOCuNPs, (c) Si-Cr(type p)+rGOCuNPs, (d) SiNFs (type n)+rGOCuNPs, (e) SiNFs (type p) +rGOCuNPs.

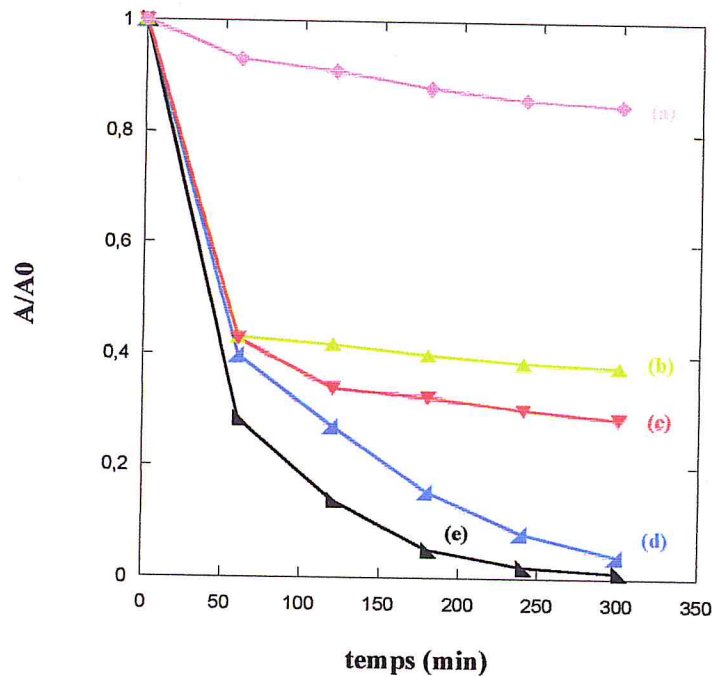


Figure IV.8 : Cinétique de dégradation photocatalytique de la Rhodamine (B) sous lumière visible en présence de : (a) SiNFs(type p)+AgNPs , (b) Si-Cr(type p)+rGOAgNPs, (c) Si-Cr(type n)+rGOAgNPs, (d) SiNFs (type p)+rGOAgNPs, (e) SiNFs(type n)+rGOAgNPs

Les figures IV.7 et IV.8, illustrent les cinétiques de dégradation photocatalytique de la RhB sous irradiation visible ( $A_0$  étant l'absorbance initiale de RhB à la longueur d'onde  $\lambda=553$  nm et A son absorbance au temps t).

Le modèle de cinétique de Langmuir-Hinshelwood est le plus souvent appliqué à la photocatalyse hétérogène et peut être expliqué sur la base de la production d'électrons et de trous par photo-excitation de la surface du catalyseur pour former des radicaux réactifs. La constante d'adsorption et la concentration du polluant organique entrent en jeu [17,18].

Dans ce modèle, le recouvrement de la surface  $\theta$  du catalyseur et la concentration initiale  $C_0$  du polluant sont reliés à la constante d'adsorption du polluant selon l'équation suivante :

$$\theta = \frac{KC_0}{1+KC_0} \quad (\text{IV-1})$$

Dans le cas du modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'étape limitante est la réaction de dégradation du polluant sur le site actif situé à la surface du photocatalyseur. La vitesse de cette réaction est donc donnée par l'équation suivante:

$$\Gamma = \frac{dc}{dt} = K \cdot \theta = \frac{k (K \cdot C_0)}{1 + K \cdot C_0} \quad (\text{IV-2})$$

Où,  $k$  représente la constante de vitesse de la réaction sur le site actif.

Dans le cas des solutions concentrées en polluants organiques ( $C_0 > 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), le terme  $K \cdot C_0$  est très grand devant 1, la réaction est d'ordre pseudo-zéro.

Dans le cas des solutions diluées en polluants organiques ( $C_0 < 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), le terme  $K \cdot C_0$  est négligeable devant 1, par conséquent, la réaction est du pseudo-premier ordre.

Cette équation peut alors être simplifiée et transformée pour avoir une équation d'ordre apparent 1 :

$$C = C_0 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t) \quad (\text{IV-3})$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k (K \cdot C_0) \cdot t = k_{app} \cdot t \quad (\text{IV-4})$$

La variation de  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$  en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse de premier ordre  $k_{app}$ .

Généralement, une cinétique du premier ordre est appropriée pour une gamme de concentrations qui peut aller jusqu'à quelques ppm et plusieurs études ont confirmé qu'on pouvait utiliser ce modèle cinétique [2,17].

Pour notre cas la concentration de la solution diluée en polluant organique RhB est égale à  $C_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , la réaction de photodégradation est donc du pseudo-premier ordre. Par conséquent la dégradation de la RhB est liée au temps ( $t$ ) d'irradiation dans le visible par les relations (IV-3) et (IV-4).

La figure IV.9, présente les tracés concernant la variation de  $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$  en fonction du temps pour les SiNFs (type p) + rGOCuNPs et SiNFs (type n) + rGOAgNPs.

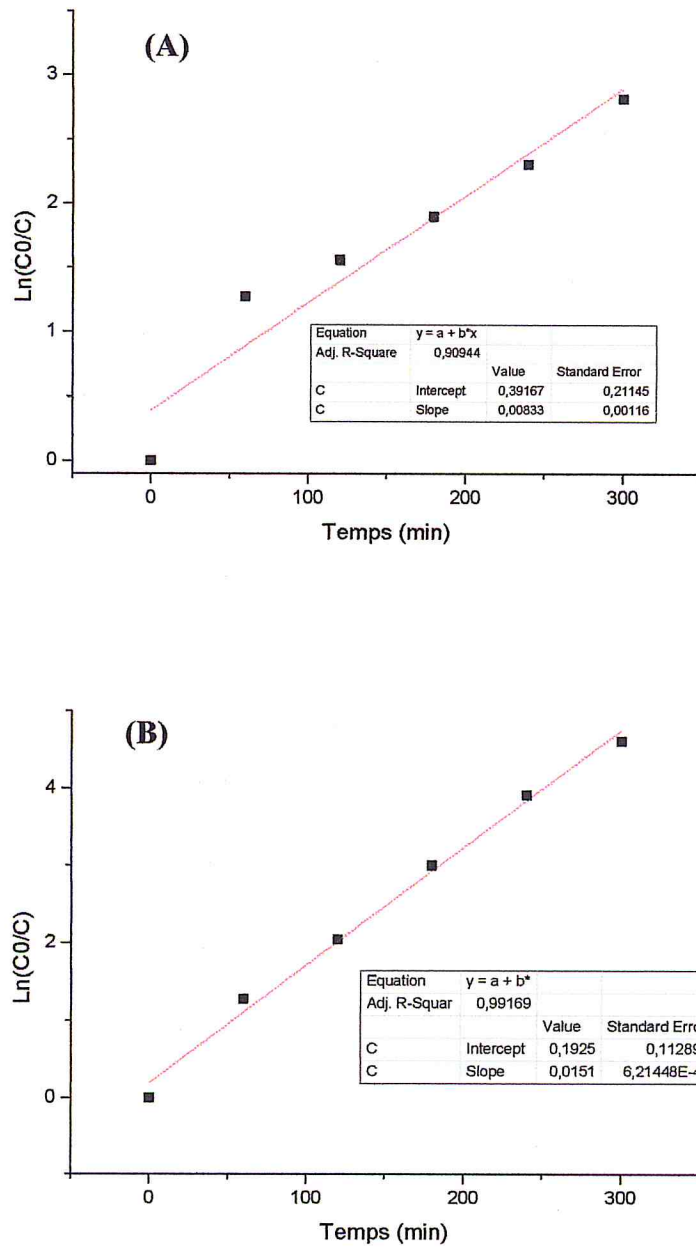


Figure IV.9 : Variation de  $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$  en fonction du temps pour (A) : SiNFs (type p) + rGOCuNPs, (B) SiNFs (type n) + rGOAgNPs.

Le tracé de la variation de  $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$  en fonction du temps permet de déterminer les constantes de vitesse pour les différents cas de photocatalyseurs (Voir éq.IV-4).

D'après les résultats de la figure IV.9, nous constatons que la constante de vitesse la plus élevée est celle des nanofils de silicium (type n) modifiés par rGOAgNPs est égale à  $k_{\text{vis}} = 15 \pm 0,62) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , contre  $k_{\text{vis}} = (8,33 \pm 1,16) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  pour les nanofils de silicium (type p) modifiés par rGOCuNPs.

### III. CONCLUSION

L'introduction du graphène dans le domaine de la photocatalyse hétérogène, bien qu'il ait pu améliorer les performances photocatalytiques, les études dans ce domaine sont au stade primaire et des études approfondies sont nécessaires pour comprendre le mécanisme. En effet, l'incorporation de l'oxyde de graphène dans la composition des photocatalyseurs confèrent à ces derniers, une capacité d'adsorption des polluants organiques élevée grâce à la surface spécifique élevée qui permette une amélioration considérable dans la séparation de charge.

Nous avons pu obtenir un taux de photodégradation de la Rhodamine (B) (100%), en utilisant des nanofils de silicium modifiés par des nanocomposites à base de graphène et de particules métalliques. Un taux de dégradation de 100 % après 300 min d'irradiation sous lumière visible a été obtenu pour le cas des nanofils de silicium (type p) décorés par rGOCuNPs, la même valeur a été obtenue pour le cas des nanofils de silicium (type n) décorés par rGOAgNPs pour seulement 240 min d'irradiation.

Des taux de dégradation photocatalytique atteignant 80 % et 70 %, ont été obtenus après 300 min d'irradiation pour respectivement, silicium cristallin massif (type p) décoré par rGOCuNPs et silicium cristallin massif (type n) décoré par rGOAgNPs.

Une constante de vitesse la plus élevée  $k_{\text{vis}} = (15 \pm 0,62) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , a été obtenue pour le cas des nanofils de silicium (type n) modifiés par rGOAgNPs.

### CONCLUSION GENERALE

*Ce travail de master 2, a été consacré à la synthèse chimique des nanocomposites à base de graphène et nanoparticules métallique tels que : Ag, Cu, Pt et Au, ainsi qu'à leur utilisation avec les nanofils de silicium en photocatalyse hétérogène pour la dégradation de la Rhodamine B sous irradiation de lumière visible.*

*Les nanofils de silicium ont été élaborés par gravure chimique assistée par l'argent en deux étapes. Les substrats de silicium utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin de (type p et n), d'une orientation cristallographique (100), obtenus par le procédé de croissance Czochralski, d'une résistivité variant respectivement entre [0.015-0.02]  $\Omega$ .cm et [0.019-0.024]  $\Omega$ .cm. Après gravure chimique, une grande quantité de nanofils de silicium bien alignés et perpendiculaires à la surface ont été obtenus, et ceci est pour le cas de silicium de type p. Les nanofils obtenus sont regroupés sous forme de bouquets au niveau de leurs sommets, sous l'effet de la force d'attraction de Van der Waals.*

*Nous avons choisi ces deux types de dopage (p et n), pour justement étudier leur effet sur les performances photocatalytiques des nanocomposites.*

*Le premier chapitre a été introductif à la synthèse chimique des nanocomposites à base de graphène, ainsi que la méthode d'élaboration des nanofils de silicium. Nous avons également abordés le principe de la photocatalyse hétérogène qui a été choisie comme une application inédite aux nouveaux photocatalyseurs à base de graphène.*

*Le second chapitre a été consacré aux différents procédés expérimentaux utilisés pour la synthèse chimiques des nanocomposites ainsi que pour l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal. Eventuellement de multiples techniques d'analyse et de caractérisation ont été utilisées.*

*Le troisième chapitre, s'est attaché à l'étude et discussion des résultats obtenus après synthèse chimique des nanocomposites et gravure chimique des nanofils de silicium.*

*Dans le quatrième et dernier chapitre, nous avons étudié les propriétés photocatalytiques des nanofils de silicium de (type p et n) modifiés par rGOAgNPs et rGOCuNPS pour la dégradation de la Rhodamine B.*

## Conclusion générale

*Pour la caractérisation des échantillons nous avons fait appel à plusieurs moyens de caractérisation à savoir : Le MEB, EDX et DRX, DW-XRF et l'angle de contact et enfin la spectrophotométrie UV-vis.*

*Nous avons pu obtenir un taux de photodégradation de la Rhodamine (B) égale à 100%, en utilisant des nanofils de silicium modifiés par des nanocomposites à base de graphène et particules métalliques. Un taux de dégradation de 100% après 300 min d'irradiation sous lumière visible a été obtenu pour le cas des nanofils de silicium (type p) décorés par rGOCuNPs, la même valeur a été obtenue pour le cas des nanofils de silicium (type n) décorés par rGOAgNPs pour seulement 240 min d'irradiation.*

*Des taux de dégradation photocatalytique atteignant 80% et 70%, ont été obtenus après 300 min d'irradiation pour respectivement, silicium cristallin massif (type p) décoré par rGOCuNPs et silicium cristallin massif (type n) décoré par rGOAgNPs.*

### **Perspectives :**

*Il serait intéressant de continuer à développer cet axe de recherche en faisant une étude comparative pour la dégradation d'autres molécules polluantes. Nous proposons de continuer à améliorer la qualité des nanocomposites et d'utiliser d'autres métaux tout en prenant dans l'étude, en plus du type du dopage, l'influence du travail de sortie du métal.*

*Les nanofils de silicium modifiés par des nanocomposites pourront trouver une autre application telle que la production photocatalytique d'hydrogène par décomposition de l'eau.*

## Green chemistry process for the synthesis of next generation of photocatalyst based on graphene nanocomposites

Ouarda Fellahi<sup>1\*</sup>, Faouzya Khili<sup>2</sup>, Zeggane Belaid<sup>3</sup>,  
Toufik Hadjersi<sup>1</sup>, Rabah Boukherroub<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Technology Research Centre of Semiconductors for Energy,  
02 Bd Frantz fanon , BP 140 7-merveilles-Algiers, Algeria;

<sup>2</sup>Interdisciplinary Research Institute, Campus CNRS - Parc de la haute-borne  
50 avenue de Halley, BP 70478, Villeneuve d'Ascq Cédex, France;

<sup>3</sup>Université Saad Dahlab Blida, Algérie

\*Corresponding author: fellahiouarda@crtse.dz

### Abstract:

Graphene-based materials have received significant attention in recent years since their discovery in 2004 due to their unique two-dimensional structure, high conductivity, superior electron mobility and extremely high specific surface area, and can be produced on a large scale at low cost [1]. Thus, it has been regarded as an important component for making various functional composite materials. Especially, graphene-based semiconductor photocatalysts have attracted extensive attention because of their usefulness in environmental and energy applications.

A green chemical approach, to synthesize metal-graphene (Me-G) nanocomposites in the water-reducing agent system, using graphene oxide and metal salt were usually used as the precursors of both components.

The incorporation of graphene into the composites can provide unique properties and possibly induces new functions based on synergetic effects, providing a new opportunity for designing and developing next-generation catalysts [2]. Graphene-based semiconductor photocatalysts have been extensively applied to photocatalytic degradation of organic compounds. These, photocatalysts possess high dye adsorption capacity, extended light absorption range, and enhanced charge separation and transportation properties [3].

In this work, we used silicon nanowires modified with Metal (Ag, Cu) -graphene nanocomposites as photocatalysts for the degradation of pollutant molecules in an aqueous solution under visible irradiation. The nanocomposites have been prepared by a facile one-step reduction method using graphene oxide, copper sulfate and silver nitrate. SiNWs samples were

elaborated by Ag-assisted electroless etching method. It is shown that higher photocatalytic activity is obtained when Cu nanoparticles are used as nanocomposites with the graphene. Indeed, it is clearly depicted that the degradation rate is higher for SiNWs modified with the nanocomposites of Cu-G than that for Ag-G. A photodegradation of 93% after 150 min of visible irradiation was obtained. The different photocatalysts were characterized by WXRF analysis, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectrum (FT-IR), photoluminescence (PL) and scanning electron microscopy (SEM).

**Keywords:** Keywords: Graphene oxide; silicon nanowires; heterogeneous photocatalysis; graphene nanocomposite.

### References:

1. Ouarda Fellahi & al, Silicon nanowire arrays-induced graphene oxide reduction under UV irradiation, *Nanoscale*, 2011, 3, 4662.
2. Bruno F. Machado & al, Graphene-based materials for catalysis, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 54-75.
3. Quanjun Xiang & al, Graphene-based semiconductor photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 782-796



# Certificate of Participation

This is to certify that

**Dr FELLAHI Ouarda**

From CRTSE - Algeria

is thanked for his/her participation in the :

*Nanotech France 2016 and joint International Conference: EGF 2016,  
NanoMatEn 2016 and NanoMetrology 2016*

1 -3 June 2016, Paris - France

and for the interesting Poster Presentation

PRESENTED BY  
Dr. Malika Ardhaoui



*Malika Ardhaoui*

# *Bibliographie*

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE I

- [1] Bruno F.Machado and Philippe Serp, Graphene-based materials for catalysis, *Catal.Sci.Technol.*, 2012,2,54-75
- [2] Nan Zhang, Yanhui Zhang and Yi-Jun Xu, Recent progress on graphene-based photocatalysts: current status and future perspectives, *Nanoscale*, 2012,4,5792.
- [3] H. Bai, C. Li and G. Q. Shi, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 1089
- [4] A.Lerf, J.Klinowski, *J.Phys.Chem.B*, 1998,102,4477.
- [5] W.S.Hummers and R.E offeman, *J. Am.Chem.soc.*,1958,80,pp: 1339.
- [6] S. Zhang, Y. Shao, *Chem. Mater.*,2011,23,1079.
- [7] D.Wang,D,Choi, Self-assembled TiO<sub>2</sub>-graphene Hybrid Nanostructures for enhanced Li-Ion insertion, *ACS*, vol.3,N°4,907-914,2009.
- [8] KuiqingPeng, YunjieYan,ShangpengGao and Jing Zhu, Dendrite-Assisted Growth of Silicon Nanowires in Electroless Metal Deposition, *Adv.Funct.Mater.*2003,13,N°2.
- [9] Kui-qingPeng, Yun-JieYan,Shang-PengGao, and Jing Zhu, Synthesis of large-Area Silicon Nanowire Arrays via Self-Assembling Nanoelectrochemistry, *Adv.Mater.*2002,14,N°16, August 16
- [10] KuiqingPeng, Juejun Hu, Yunjie Yan, Yin Wu, Hui Fang, Ying Xu, Shuitong Lee, and Jing Zhu, Fabrication of Single-Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles, *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 387–394.
- [11] NoritomoMitsugi and Kiyoshi Nagai, Pit Formation Induced by Copper Contamination on Silicon Surface Immersed in Dilute Hydrofluoric Acid Solution, *J. Electrochem. Soc.* 2004, Volume 151, Issue 5, Pages G302-G306
- [12] KuiqingPeng, Yin Wu, Hui Fang, XiaoyanZhong,YingXu, and Jing Zhu, Uniform, Axial-Orientation Alignment of One-Dimensional Single-Crystal Silicon Nanostructure Arrays, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2737 –2742
- [13] KuiqingPeng, Yin Wu, Hui Fang, XiaoyanZhong,YingXu, and Jing Zhu, Uniform, Axial-Orientation Alignment of One-Dimensional Single-Crystal Silicon Nanostructure Arrays, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, pp:2737 –2742
- [14] Hitoshi Morinaga, Makoto Suyama, and TadahiroOhmi, Mechanism of Metallic Particle Growth and Metal-Induced Pitting on Si Wafer Surface in Wet Chemical Processing, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141.
- [15] 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.
- [16] C. Sarantopoulos, Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, Thèse de doctorat d'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [17] S. HajiEsmaili, Application des mousses alvéolaires en photocatalyse. Etude de la dégradation du méthanol, Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg, 2011.

- [18] A. DESSOMBZ, Elaboration et caractérisation de phases cristal-liquides de suspensions de rutile (TiO<sub>2</sub>). Propriétés physiques anisotropes, Thèse de doctorat de l'Université de Paris XI Orsay, 2008.
- [19] O.Legrini ;E.Oliveros ; A.M.Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, Chem Rev.,1993,93,pp: 671-698.
- [20] 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 RhodamineB, Thèse de doctorat de l'Université de Sétif 1, 2014.
- [21] M. W. Shao, L. Cheng, X. H. Zhang, D. D. D. Ma and S.-T. Lee, J. Am. Chem. Soc. 2009,131, pp: 17738.
- [22] N. Megouda, Y. Coffinier, S. Szunerits, T. Hadjersi, O. ElKechai and R. Boukherroub, Chem. Commun., 2011, 47, pp: 991.
- [23] O.Fellahi, Manash R. Das, Yannick Coffinier, Sabine Szunerits, Toufik Hadjersi, Mustapha Maamachee and Rabah Boukherroub, Siliconnanowirearrays-induced graphene oxiderectionunder UV irradiation, Nanoscale, 2011, 3, 4662
- [24] Adel A.Ismail et al, Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis :A review, Solar Energy Materials & Solar Cells 128 (2014) 85-101.
- [25] Xiaoqiang An and Jimmy C.Yu, Graphene-based photocatalyticcomposites Advances, 2011,1,1426-1434.

### BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II

- [1] W.S.Hummers and R.E offeman,J. Am.Chem.soc.,1958,80,pp: 1339.

### BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] BaharehZahed, Hassan Hosseini-Monfared, A comparative study of silver-graphene oxide nanocomposites as arecyclable catalyst for the aerobic oxidation of benzyl alcohol: Support effect, Applied Surface Science 328 (2015) 536–547
- [2] Panbo Liu et al,Synthesis of reduced graphene oxide using indole as a reducing agent and preparation of reduced graphene oxide-Ag nanocomposites,Synthetic Metals 167 (2013) 25– 30
- [3] Yuhao Yang et al,Photocatalytic activity of AgeTiO<sub>2</sub>-graphene ternary nanocomposites and application in hydrogen evolution by water splitting, International journal of hydrogen energy 39 (2014) 7664-7671.
- [4] Bairui Tao et al,Fabrication and photoelectrochemical study of vertically oriented TiO<sub>2</sub>/Ag/SiNWs arrays,Journal of Alloys and Compounds 635 (2015) 112–117.
- [5] Qixian Zhang et al, One-step synthesis of graphene/polyallylamine–Au nanocomposites and their electrocatalysis toward oxygen reduction,Talanta 89 (2012) 391– 395

- [6] Ouarda Fellahi & al, Silicon nanowire arrays-induced graphene oxide reduction under UV irradiation, *Nanoscale*, 2011, 3, 4662
- [7] Kuiqing Peng, Aijiang Lu, Ruiqin Zhang and Shuit-Tong Lee, Motility of Metal Nanoparticles in Silicon and Induced Anisotropic Silicon Etching, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, pp: 3026-3035.
- [8] T. Ohmi, T. Imaoka, I. Sugiyama, and T. Kezuka, Metallic Impurities Segregation at the Interface Between Si Wafer and Liquid during Wet Cleaning, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139, pp: 3317-3335
- [9] Bishweshwar Panta, et al, Characterization and antibacterial properties of aminophenol grafted and Ag NPs decorated graphene nanocomposites, *Ceramics International* 41(2015)5656–5662
- [10] Sabrina Naama et al, Enhancement of the tartrazine photodegradation by modification of silicon nanowires with metal nanoparticles, *Materials Research Bulletin* 76 (2016) 317–326
- [11] Xueshan Li, Yibo Zhao, Wei Wua, Jianfeng Chen, Guangwen Chu, Haikui Zou, Synthesis and characterizations of graphene-copper nanocomposites and their antifriction application, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 2043–2049

### BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IV

- [1] J. Shen, M. Shi, B. Yan, H. Ma, N. Li and M. Ye, *Nano Res.*, 2011, 4, 795
- [2] Ouarda Fellahi, Manash R. Das, Yannick Coffinier, Sabine Szunerits, Toufik Hadjersi, Mustapha Maamache and Rabah Boukherroub, Silicon nanowire arrays-induced graphene oxide reduction under UV irradiation, *Nanoscale*, 3 (2011) 4662-4669
- [3] Ouarda Fellahi, Rupak K Sarma, Manash R Das, Ratul Saikia, Lionel Marcon, Yannick Coffinier, Toufik Hadjersi, Mustapha Maamache and Rabah Boukherroub, The antimicrobial effect of silicon nanowires decorated with silver and copper nanoparticles, *Nanotechnology* 24 (2013) 495101.
- [4] Ouarda Fellahi, Alexandre Barras, Guo-Hui Pan, Yannick Coffinier, Toufik Hadjersi, Mustapha Maamache, Sabine Szunerits, Rabah Boukherroub, Reduction of Cr(VI) to Cr(III) using silicon nanowire arrays under visible light irradiation, *Journal of Hazardous Materials* 304 (2016) 441–447
- [5] Bruno F. Machado and Philippe Serp, Graphene-based materials for catalysis, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 54-75
- [6] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang and J. Li, *ACS Nano*, 2009, 4, 380
- [7] Nacera Megouda, Yannick Coffinier, Sabine Szunerits, Toufik Hadjersi, Omar El Kechai and Rabah Boukherroub, Photocatalytic activity of silicon nanowires under UV and visible light irradiation, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 991–993
- [8] M.W. Shao, L. Cheng, X.H. Zhang, D.D.D. Ma, S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17738–17739.
- [9] M.J. Bozack, *Phys. Stat. Sol. (b)* 202(1997)549–580.
- [10] Quanjun Xiang, Jiaguo Yu and Mietek Jaroniec, Graphene-based semiconductor photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 782-796.

- [11] Wang, Y. Q., Zhang, Z. J., Zhu, Y., Li, Z. C., Vajtai, R., Ci, L. J., & Ajayan, P. M. (2008). *ACS Nano*, 2(7), 1492-1496.
- [12] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 69.
- [13] J. G. Yu, G. P. Dai, Q. J. Xiang and M. Jaroniec, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 1049.
- [14] (a) J. G. Yu, T. T. Ma and S. W. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 3491; (b) J. G. Yu, T. T. Ma, G. Liu and B. Cheng, *Dalton Trans.*, 2011, 40(25), 6635; (c) J. G. Yu, J. J. Fan and B. Cheng, *J. Power Sources*, 2011, 196, 7891.
- [15] Zhang, X. Y., Li, H. P., & Cui, X. L. (2009). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 25(11), 1903-1907.
- [16] Lightcap, I. V., Kosel, T. H., & Kamat, P. V. (2010). *Nano Lett.*, 10, 577.
- [17] M. Haddou, thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2010.
- [18] M. A. Rauf; s. s. Ashraf, *Chem. Eng. J.* 2009, 151, pp: 10.

# Élaboration et Caractérisation des Nanocomposites à base de graphène : Application à la photocatalyse hétérogène sous lumière visible.

---

## Résumé

Dans ce travail nous avons synthétisé par voie chimique des nanocomposites à base de graphène. Ces derniers ont été caractérisés par le biais de plusieurs techniques de caractérisation de pointe pour confirmer la modification des feuillets de l'oxyde de graphène réduit (rGO) par des nanoparticules métalliques ( Ag, Cu, Pt, Au) à savoir, le microscope électronique à balayage (MEB), spectrophotométrie UV/vis, analyse en dispersion d'énergie x (EDX), spectrométrie de fluorescence x WD-XRF),... etc

Nous avons également, élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes. Nous avons investigués deux types de substrats de silicium à deux dopages différents (n et p). Les nanofils de silicium obtenus sont alignés et perpendiculaires à la surface avec une différence dans la leur longueur. Les nanofils obtenus sont regroupés sous forme de bouquets au niveau de leurs sommets, sous l'effet de la force d'attraction de Van der Waals.

Les nanofils de silicium ont été ensuite imprégnés par des nanoparticules métalliques (Ag, Cu,) et modifiés par des nanocomposites à base de graphène. L'imprégnation des nanofils de silicium par des nanoparticules métallique a été faite par technique chimique appelée EMD (Electroless Metal Deposition). La modification des nanofils de silicium par les nanocomposites a été faite par dépôt directe en surface des nanofils de silicium.

Ensuite, les propriétés photocatalytiques des nouveaux photocatalyseurs (nanofils de silicium modifiés par des nanocomposites) ont été étudiées pour la dégradation de la Rhodamine B. Nous avons constaté que pour le silicium de type p, les nanofils de silicium modifiés par rGOCuNPs présentent les meilleures performances catalytique (~100% de dégradation). Cependant, pour le silicium de type n, les nanofils de silicium modifiés par rGOAgNPs sont plus efficaces.

En effet, nous avons pu obtenir un taux de photodégradation de la Rhodamine (B) égale à (100%) après 300 min , en utilisant des nanofils de silicium (type p) modifiés par des nanocomposites à base de graphène et particules de cuivre une valeur nettement supérieure au cas des nanofils de silicium (type p) imprégnés simplement par des nanoparticules de cuivre (30%) pour le même temps d'irradiation . Aussi, une photodégradation de 90 % de la RhB est obtenue en utilisant des nanofils de silicium modifiés par des nanocomposites à base de graphène et particules d'argent après 300 min d'irradiation une valeur supérieure à celle

obtenue avec des nanofils de silicium imprégnés seulement par des nanoparticules d'argent (20%) pour  $t = 300$  min.

**Mots-clés** : nanofils de silicium, oxyde de graphène réduit, gravure chimique, catalyse hétérogène, nanocomposites.



## Preparation and characterization of nanocomposite based on graphene:

### Application to heterogeneous photocatalysis under visible light.

#### Abstract

In this work, we have synthesized chemically the graphene-based nanocomposite. These were characterized through several advanced characterization techniques to confirm the modification of reduced graphene oxide (RGO) sheets by metal nanoparticles (Ag, Cu, Pt, Au), as scanning electron microscopy (SEM), spectrophotometry UV/vis, analysis by energy dispersive x (EDX), spectrometry fluorescence x (WD-XRF).

We have also developed chemical etching silicon nanowires assisted by a metal in two steps. We investigated two types of silicon substrates (type n and p). The silicon nanowires are aligned and perpendicular to the surface with a difference in their length. The nanowires obtained are in the form of bouquets at their highs, driven by the attraction of Van Der Waals.

Silicon nanowires were then modified with metal nanoparticles (Ag, Cu, Pt, Au) and modified with graphene-based nanocomposites.

Modification of silicon nanowires by metal nanoparticles was prepared by chemical technique called EMD (Electroless Metal Deposition). The modification of silicon nanowires by the nanocomposites was made by direct deposition on the surface of the silicon nanowires.

Next, the photocatalytic properties of the new photocatalysts (silicon nanowire modified with nanocomposites) have been studied for degradation of Rhodamine B. We found that for the p-type silicon, the silicon nanowire modified rGOCuNPs has the best performance catalytic (~ 100% degradation). However, for the n-type silicon, the silicon nanowires modified rGOAgNPs are more effective.

The results obtained on all the photocatalysts : SiNFs + rGOAgNPs, SiNFs + rGOCuNPs proved that the introduction of graphene in the composition of nanocomposites give them a capacity for adsorbing organic pollutants with high specific surface area of graphene, which was translated by a considerable improvement in the charge separation.

Indeed, we could get a photo-degradation rate of Rhodamine (B) equal to (100%) after 300 min, using silicon nanowires (p-type) modified nanocomposite based on graphene and copper particles a value much higher than the case of silicon nanowires (p-type) simply impregnated with copper nanoparticles (30%) for the same irradiation time. Also, a 90% photodegradation of RhB is achieved using silicon nanowire modified with nanocomposites graphene and silver particles after 300 min irradiation a value greater than that obtained with silicon nanowires modified only by silver nanoparticles (20%) for  $t = 300$  min.

**Keywords:** silicon nanowires, graphene oxide reduced, etching, heterogeneous catalysis, nanocomposites.

## ملخص

في هذه المذكرة قمنا بإعداد و بالطريقة الكيميائية مركبات نانوية تقوم على أساس الجرافين. كما أجرينا توصيفا لها اعتمادا على طرائق عدة و ذلك من أجل إثبات التغيير الحاصل على وريقات أكسيد الجرافين المرجع بالدقائق النانوية المعدنية (الفضة، النحاس و البلاطين). تتمثل طرائق التوصيف في المسح بالمجهر الإلكتروني (MEB)، القياس الضوئي للطيف البنفسجي - المرئي، التحليل بتشتت الطاقة (EDX)، القياس الضوئي للفلورة بالأشعة X....

قمنا في هذا العمل في تحضير الأسلاك النانوية أو المتناهية الصغر للسيليكون وذلك عن طريق الحفر الكيميائي بمساعدة معدن في خطوتين. وقد استخدمنا نوعين من ركائز السيليكون فئة (n و p). و كانت الأسلاك المتحصل عليها مستقيمة و عمودية على السطح مع تباين في أطوالها. كما أنها مجمعة في شكل باقات في أعلى مستوياتها، و ذلك نتيجة تأثير قوة الجذب فان دير فالس.

ثم تم تعديل أسلاك السليكون النانوية بعملية التشبع بدقائق المعادن (الفضة ، والنحاس، والبلاطين) و بالمركبات النانوية القائمة على أساس الجرافين. و أجريت عملية التشبع بواسطة تقنية كيميائية تسمى الترسيب الكهربائي للمعدن. أما التعديل بالمركبات النانوية القائمة على أساس الجرافين فتم عن طريق الترسيب المباشر على سطح أسلاك السيليكون. بعد ذلك، أجرينا دراسة على الخصائص الفوتوكاتاليتيكية للمحفزات الضوئية الجديدة (أسلاك السيليكون المتناهية الصغر المعدلة بالمركبات النانوية) بإجراء تحليل لمادة الرودامين (ب). لقد وجدنا أن من أجل السيليكون فئة p، و المعدل بالمركبات rGOAgNPs يكون أداء الحفز جيدا جدا (التحلل كان 100%). بينما كان حال التحفيز أكثر فعالية مع السيليكون فئة n و المعدل بالمركبات rGOAgNPs.

لقد دلت النتائج المتحصل عليها مع المحفزات الضوئية للتفاعلات : أسلاك السيليكون النانوية + rGOAgNPs و أسلاك السيليكون + rGOAgNPs ، أن إدخال الجرافين في تكوين المركبات النانوية يمنح هذه المحفزات قدرة امتزاز أكبر للملوثات العضوية بفضل المساحة النوعية الكبيرة التي يمتاز بها الجرافين.

في الواقع، يمكن أن نحصل على نسبة تحلل الرودامين (ب) يساوي (100%) بعد 300 دقيقة من التعرض للضوء، وذلك باستخدام أسلاك السيليكون (فئة p) المعدلة بمركبات نانوية من النحاس على أساس الجرافين. بينما يكون التحلل أقل حدة بكثير (30%) و خلال المدة نفسها في حالة ما إذا كانت أسلاك السيليكون النانوية مشربة بجسيمات النحاس فقط. كما أن نسبة التحليل الضوئي يمكن أن تصل إلى 90% باستخدام أسلاك السيليكون النانوية المعدلة بالمركبات النانوية من الفضة على أساس الجرافين بعد 300 دقيقة من التعرض للإشعاع الضوئي. و هذه القيمة أكبر من تلك التي تم الحصول عليها مع أسلاك السيليكون المعدلة فقط بواسطة الجسيمات النانوية من الفضة (20%) و خلال نفس مدة التعرض للإشعاع المرئي.

كلمات مفتاحية : أسلاك السيليكون النانوية، أكسيد الجرافين المرجع، الحفر الكيميائي، الحفز غير المتجانس، المركبات النانوية.