



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

CHERIF Yassine

Sur le thème

Production de H₂ par dissociation de l'eau sur des photocatalyseurs mésoporeux dopés à l'argent

Soutenu publiquement le 13 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|---------------------|------------------------|------------|-----------------------|
| Président(e) | Mr ZIANI CHERIF Chewki | Professeur | Université de Tlemcen |
| Encadrant(e) | Mme BENAÏSSA Sihem | MCB | ENSTP d'Alger |
| Examinateur (trice) | Mme BEDRANE Sumeya | Professeur | Université de Tlemcen |
| Examinateur (trice) | Mme BENDAHOU Karima | MCA | Université de Tlemcen |

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا"
سورة طه (114)

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu le tout Puissant de m'avoir donné la force et le courage pour mener à bien ce modeste travail.

Dédicaces

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes grands-parents paternels et à ma grand-mère maternelle qui nous ont quittés mais qui sont toujours présents dans nos cœurs,

A ma chère sœur Amina et à mon cher frère Mohamed pour leurs encouragements permanents et leur soutien moral,

A Yousra MOKHTARI pour ses encouragements permanents et son soutien moral,

A mes amis les plus chers d'avoir toujours été là pour moi,

Et à toutes les personnes qui me sont chères,

Je dédie ce modeste travail.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen et au Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (CRAPC) de Bou Ismaïl.

Je tiens à remercier vivement le Professeur N.Choukchou Braham pour m'avoir accueilli au sein du LCSCO .

Mes remerciements les plus vifs vont à Mme A.Boudjemaa Directrice de la division chimie de l'Environnement au CRAPC pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son intérêt et son soutien envers ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Mme S.Benaïssa, , Maître de Conférences B à l'ENSTP d'Alger pour son encadrement, sa disponibilité et les nombreux conseils qu'elle m'a donnés. Merci pour tout.

Je remercie vivement Mr C.Ziani Chérif , Professeur à l'Université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire de Master.

Je remercie vivement Mesdames S.Bedrane et K.Bendahou respectivement Professeure et Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Mes vifs remerciements vont à mes camarades de promotion plus particulièrement Alaa et Mounir , aux doctorants et au personnel du Laboratoire LCSCO plus particulièrement Melle F.Mokri et Mme S. Oumiloud pour les caractérisations de mes matériaux.

Je tiens à remercier la Doctorante S. Larbaoui pour son aide lors de mon stage au CRAPC.

Mes vifs remerciements vont à mes enseignants pour la qualité de leur enseignement et pour les efforts qu'ils ont déployés pour nous assurer une formation actualisée.

Sommaire

| | |
|--|----|
| <i>Introduction générale</i> | 1 |
| Chapitre I : Rappels bibliographiques | |
| Introduction..... | 3 |
| I.1. Piles à combustibles | 3 |
| I.2. La production d'hydrogène..... | 4 |
| I.3. La photocatalyse | 7 |
| I.4. La dissociation de l'eau (Water-Splitting) par photocatalyse | 7 |
| I.5. Le semi-conducteur dioxyde de titane (TiO ₂) | 10 |
| I.6. Conclusion | 12 |
| | |
| Chapitre II : Techniques expérimentales | |
| II.1. Introduction | 13 |
| II.2. Synthèse des matériaux | 13 |
| II.3. Les techniques de caractérisation | 16 |
| II.4. Dissociation photocatalytique de l'eau | 20 |
| | |
| Chapitre III : | |
| III .1- Caractérisation des oxydes mésoporeux dopés à l'argent | |
| III.2- Production d'hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau | |
| III.1. Caractérisation des oxydes mésoporeux dopés à l'argent | 21 |
| III.2. Production de H ₂ par dissociation photocatalytique de l'eau | 27 |
| III.3. Conclusion | 30 |
| | |
| <i>Conclusion générale et perspectives</i> | 31 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1. Schéma représentant le fonctionnement d'une pile à combustible | 3 |
| Figure I.2. Cycle Iode-Soufre | 6 |
| Figure I.3. schéma du principe de la dissociation de l'eau par photocatalyse | 8 |
| Figure I.4. Structure de (a) l'anatase, (b) rutile, (c) la brookite | 10 |
| Figure II.1. Protocole de la synthèse de TiO ₂ mésoporeux | 14 |
| Figure II.2. Protocole de la synthèse de la SBA-15 | 14 |
| Figure II.3. Protocole de la synthèse de l'oxyde de cobalt mésoporeux | 15 |
| Figure II.4. Synthèse des matériaux X%Ag/ oxyde mésoporeux par réduction d'AgNO ₃ par le citrate trisodique | 15 |
| Figure II.5. Le diffractomètre « Rigaku MiniFlex 600 » | 16 |
| Figure II.6. Déterminations de l'énergie des gap | 17 |
| Figures II.7. Les différents types d'isothermes d'adsorption | 18 |
| Figure II.8. Appareil NOVA 1000 ^e utilisé | 19 |
| Figure II.9. Montage de la production d'hydrogène au CRAPC | 20 |
| Figure III.1. Diffractogrammes de TiO ₂ et TiO ₂ dopé à l'argent à différentes teneurs..... | 22 |
| Figure III.2. Diffractogrammes du Co ₃ O ₄ et 0,5%Ag/CO ₃ O ₄ | 22 |
| Figure III.3. Détermination des énergies de gap des oxydes purs et dopés à l'argent..... | 25 |
| Figure III.4. Isothermes d'adsorption- désorption des catalyseurs | 26 |
| Figure III.5. Distribution de la taille des pores de TiO ₂ pur et dopé à 0,5% en Ag | 26 |
| Figure III.6. Cinétique de production de H ₂ sur TiO ₂ pur et dopé à l'argent sous irradiation UV (λ=256nm) | 29 |
| Figure III.7. Cinétique de production de H ₂ sur Co ₃ O ₄ pur et dopé à 0,5% en argent sous irradiation de lumière visible | 29 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I.1. Quelques caractéristiques de l'hydrogène | 4 |
| Tableau I.2. Caractéristique des deux formes du dioxyde de titane anatase et rutilé | 10 |
| Tableau I.3. Travaux sur la production d'hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau..... | 12 |
| Tableau II.1. Produits utilisés et leurs caractéristiques..... | 13 |
| Tableau II.2. Caractéristiques des matériaux déduites des différents types d'isothermes | 18 |
| Tableau III.1. Energies de gap des oxydes purs et dopés à l'argent..... | 25 |
| Tableau III.2. Caractéristiques texturales de TiO ₂ pur et dopé à 0,5% en Ag | 26 |

Introduction générale

Le défi énergétique de notre siècle est de fournir suffisamment d'énergie à une population croissante ayant un impact mineur sur l'environnement. Dans le contexte général de la prochaine augmentation de la demande en énergie, de la pénurie des ressources énergétiques et du réchauffement de la planète, l'hydrogène pourrait constituer une partie importante du futur paysage énergétique à condition que les procédés de sa production soient respectueux de l'environnement. L'hydrogène est un vecteur énergétique intéressant en raison de sa grande densité énergétique par unité de masse, 120 MJ/ kg qui est trois fois plus élevée que celle de l'essence [1].

Depuis les résultats pionniers obtenus par Fujishima et Honda en 1972 sur la production de l'hydrogène par dissociation photoélectrochimique de l'eau en utilisant une photo-anode de TiO_2 et une cathode en Pt [2], de nombreux travaux ont été effectués sur la dissociation photocatalytique de l'eau en utilisant des semi-conducteurs [3, 4]. Parmi les semi-conducteurs potentiels, TiO_2 reste le photocatalyseur le plus approprié en termes d'inertie chimique, de faible coût, de non toxicité, de disponibilité et de stabilité à long terme contre la corrosion photochimique [5, 6]. Cependant, l'efficacité de TiO_2 pour la dissociation photocatalytique de l'eau est limitée en raison de la probabilité élevée de recombinaison des électrons-trous photo-induits et de sa photoactivité restreinte aux rayonnements UV [7, 8]. Le soleil étant une source d'énergie renouvelable, la photocatalyse solaire pour la production d'hydrogène notamment dans les pays à fort taux d'ensoleillement comme l'Algérie s'inscrit dans une perspective de développement durable.

Afin de pallier les inconvénients de TiO_2 , de nombreuses études ont été menées pour améliorer sa photoactivité parmi lesquelles la synthèse de TiO_2 nanostructuré [9] et le dopage de TiO_2 par les métaux nobles en particulier par Ag [9, 10].

Ce travail de recherche s'inscrit dans la continuité de ces travaux et vise à mettre au point des photocatalyseurs à base **d'oxydes mésoporeux** dopés à **l'argent** et de les évaluer dans la **production de H_2 par dissociation de l'eau** sous irradiation UV et de la lumière visible.

Ce mémoire est articulé autour de 3 chapitres dont le premier est dédié aux rappels bibliographiques sur la pile à combustible, la production de H₂ à partir des énergies fossiles et renouvelables, la photocatalyse, la dissociation photocatalytique de l'eau et sur l'oxyde de titane.

Les synthèses des photocatalyseurs à base **d'oxyde de cobalt et d'oxyde de titane** mésoporeux dopés à **l'argent**, les différentes techniques utilisées pour leurs caractérisations ainsi que le test de la dissociation photocatalytique de l'eau sont décrits dans le second chapitre.

La caractérisation des photocatalyseurs ainsi que leur évaluation dans la dissociation photocatalytique de l'eau sous irradiation UV et visible sont rapportées dans le troisième chapitre.

Références bibliographiques

- [1] A. Valdes, J. Brillet, M. Graetzel, H. Gudmundsdottir, H.A. Hansen, H. Jonsson, P. Kluepfel, G.J. Kroes, F. Le Formal and I.C. Man, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 49.
- [2] A. Fujishima and K. Honda, *nature*, 238 (1972) 37.
- [3] X. Chen, S. Shen, L. Guo and S.S. Mao, *Chemical reviews*, 110 (2010) 6503.
- [4] Q. Xiang, J. Yu and M. Jaroniec, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 782.
- [5] D. Yang, H. Liu, Z. Zheng, Y. Yuan, J.-c. Zhao, E.R. Waclawik, X. Ke and H. Zhu, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 17885.
- [6] G.L. Chiarello, A. Zuliani, D. Ceresoli, R. Martinazzo and E. Selli, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 1345.
- [7] A.L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates Jr, *Chemical reviews*, 95 (1995) 735.
- [8] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri and J. Ye, *Advanced materials*, 24 (2012) 229.
- [9] M. Shang, H. Hou, F. Gao, L. Wang and W. Yang, *RSC Advances*, 7 (2017) 30051.
- [10] M.-Z. Ge, C.-Y. Cao, S.-H. Li, Y.-X. Tang, L.-N. Wang, N. Qi, J.-Y. Huang, K.-Q. Zhang, S.S. Al-Deyab and Y.-K. Lai, *Nanoscale*, 8 (2016) 5226.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

Introduction :

L'inquiétude suscitée par la crise énergétique et la contamination de l'environnement résultant de la combustion des combustibles fossiles a motivé les scientifiques à chercher des sources d'énergie alternatives durables et respectueuses de l'environnement. La dissociation photocatalytique de l'eau pour la production de l'hydrogène sous irradiation de l'énergie solaire est considérée comme une stratégie prometteuse pour résoudre les problèmes énergétiques et environnementaux étant donné que l'hydrogène est une source d'énergie propre et renouvelable. L'hydrogène est associé aux piles à combustible, technologie de substitution du moteur thermique et pourrait remplacer l'option classique que représente le couple hydrocarbures/moteur à combustion puisque la réaction mise en jeu ne produit que de l'eau et de l'énergie électrique.

Ce rappel bibliographique est axé sur la dissociation photocatalytique de l'eau pour la production de l'hydrogène et sur TiO_2 et ses modifications. Avant d'entamer cette partie il nous a paru important de faire un rappel sur les piles à combustibles et les différentes techniques de production de l'hydrogène.

1.1. Pile à combustible :

1.1.1. Historique :

La première pile à combustible, fonctionnant à l'hydrogène et à l'oxygène à basse température, fût décrite en 1839 par William GROVE[1] qui réalisa la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau en utilisant des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte. Une pile à combustible permet de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique.

1.1.2. Fonctionnement d'une pile à combustible :

La figure I.1 représente le fonctionnement d'une pile à combustible.

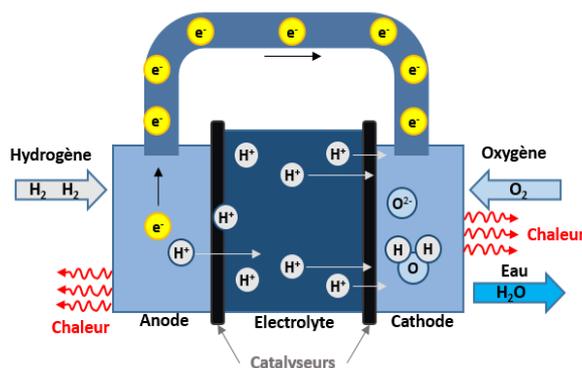


Figure I.1. Schéma représentant le fonctionnement d'une pile à combustible

A l'intérieur de la pile, une réaction d'oxydoréduction se produit ce qui permet de produire de l'électricité.



Le transfert des ions H^+ et des électrons vers la cathode est le principal responsable de la production d'un courant électrique continu et de l'eau à partir de l'hydrogène et de l'oxygène. La réaction globale s'écrit : $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{énergie électrique}$

I.2. La Production de l'hydrogène :

I.2.1. Caractéristiques de l'hydrogène :

Dans le Tableau I.1 sont reportées quelques caractéristiques de l'hydrogène [2].

Tableau I.1. Quelques caractéristiques de l'hydrogène [2]

| Molécule | Masse molaire | T° Fusion | T° ébullition | Densité énergétique massique |
|--------------|-----------------------------|-----------|---------------|------------------------------|
| H_2 | 2,01588 g.mol ⁻¹ | -259,1°C | -252,76 °C | 120Mj.Kg ⁻¹ |

L'hydrogène possède plusieurs avantages :

- Sa forte densité énergétique massique 120MJ.Kg⁻¹ contre 40MJ.Kg⁻¹ pour l'essence [3]
- Sa non-toxicité,
- Son caractère propre et durable,
- Son abondance sur la terre, il n'existe pratiquement pas à l'état pur, c'est un constituant de l'eau ou de composés organiques.

Malgré tous ces atouts l'hydrogène possède certains inconvénients [4]:

- Une faible densité volumique, (il faut 4,6 litres d'hydrogène comprimés à 700 bars pour produire la même quantité d'énergie qu'un litre d'essence),
- Un large domaine d'inflammabilité (5 fois celui du CH₄),
- Une grande vitesse de propagation de flamme,
- Son stockage.

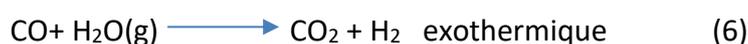
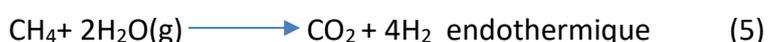
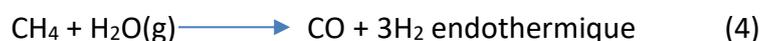
1.2.2. Les principaux procédés de production d'hydrogène :

Aujourd'hui 96% de l'hydrogène produit provient des combustibles fossiles [5, 6] et 4% est produit à partir de l'eau [7].

a. Le vaporeformage :

Le vaporeformage est actuellement l'un des procédés le plus répandu et le moins coûteux pour la production d'hydrogène à partir duquel plus de 90% de l'hydrogène utilisé est produit [8]. Son avantage vient de la grande efficacité de son fonctionnement et de son faible coût de production. Les matières premières les plus utilisées sont le gaz naturel et les hydrocarbures légers [9]. Le procédé est effectué en présence d'un catalyseur (généralement à base de nickel), à température élevée (850 à 950°C) et à pression moyenne (20 à 30 bar).

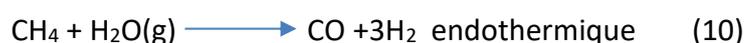
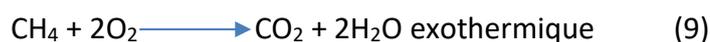
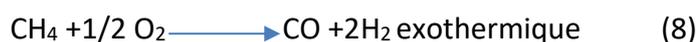
Les réactions mises en jeu lors du vaporeformage du méthane sont [7] :



b. L'Oxydation partielle :

Un autre procédé relativement répandu de production d'hydrogène et du gaz de synthèse est l'oxydation partielle des hydrocarbures. Les matières premières utilisées sont le méthane, le biogaz et principalement les coupes pétrolières lourdes [10].

Les réactions mises en jeu dans l'oxydation partielle du méthane sont [7]:



c. Le Reformage autotherme :

La combinaison du vaporeformage et de l'oxydation partielle donne le reformage autotherme. L'intérêt de ce procédé est que l'exothermicité de l'oxydation partielle compense l'endothermicité du vaporeformage il faut donc chauffer seulement au démarrage du procédé.

Le reformage autotherme du méthane est donné par l'équation ci-dessous [7] :



1.2.3. Production d'hydrogène à partir de ressources renouvelables :

a. À partir de la biomasse :

Les méthodes disponibles pour la production d'hydrogène à partir de La biomasse peuvent être divisées en deux catégories principales : voies chimiques et biologiques. L'hydrogène peut être produit à partir de matières premières renouvelables via des procédés de conversion thermochimique tels que la pyrolyse, la gazéification, la gazéification à la vapeur et le reformage à la vapeur d'huiles biologiques. La gazéification est un procédé très intéressant en raison de son efficacité et de son faible coût [11, 12]. Ce procédé repose sur l'oxydation partielle de la biomasse pour donner de l'hydrogène et des impuretés telles que CH₄, CO, CO₂ et N₂ [2]. Pour les méthodes biologiques, le procédé fréquemment utilisé pour la production d'hydrogène est la fermentation en utilisant des bactéries (dark fermentation) [13, 14].

b. Les cycles thermochimiques à haute température :

Les cycles thermochimiques utilisent l'eau comme matière première et opèrent à des températures très élevées de l'ordre du millier de degrés Celsius [15].

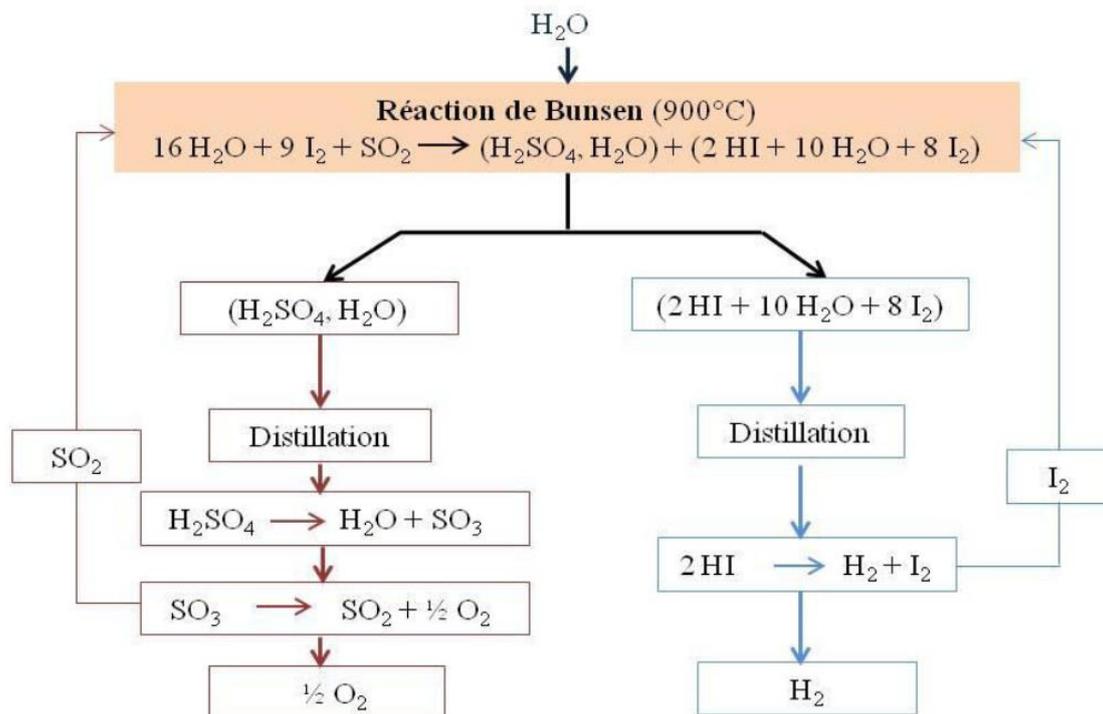


Figure I.2. Cycle Iode-Soufre [16]

1.3. La photocatalyse :

C'est avec les travaux de Doerffler et Hauffe en 1964 sur l'oxydation de CO sur ZnO qu'apparaît pour la première fois le terme « photocatalyse » [17]. Le photocatalyseur est un semi-conducteur capable d'absorber des photons ayant une énergie supérieure ou égale à son gap. La photo-excitation du semi-conducteur génère des paires électrons/trou (e^-/h^+). Les trous (h^+) dans la bande de valence (BV) sont engendrés par le départ des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (BC). Les électrons et les trous photo-générés peuvent se recombiner en volume ou en surface du semi-conducteur en un temps très court, libérant de l'énergie sous forme de chaleur ou de photons. Les électrons et les trous qui migrent à la surface du semi-conducteur sans recombinaison peuvent respectivement réduire et oxyder les réactifs adsorbés par le semi-conducteur. Les réactions de réduction et d'oxydation sont les mécanismes de base respectivement de production photocatalytique d'hydrogène et purification photocatalytique eau / air.

Le procédé photocatalytique est constitué de 5 étapes [18]:

1. Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du semi-conducteur,
2. Adsorption d'au moins un réactif sur la surface du catalyseur,
3. Réaction en phase adsorbée,
4. Désorption des produits,
5. Transfert des produits vers la phase liquide.

La seule différence avec la catalyse conventionnelle est le mode d'activation du catalyseur dans lequel l'activation thermique est remplacée par une activation photonique.

L'étape 3 inclut tous les processus photoélectroniques et peut être décomposée comme suit :

- 3.1. Absorption des photons par le solide (semi-conducteur) et non par les réactifs. Il n'y a pas de photochimie dans la phase adsorbée.
- 3.2. Création de paires électron-trou qui se dissocient en électrons (BC) et trous (BV)
- 3.3. Transfert des électrons et des trous
- 3.4. Réaction d'oxydo-réduction à la surface du semi-conducteur.

La photocatalyse hétérogène est principalement appliquée dans le traitement de la pollution de l'eau et de l'air [18].

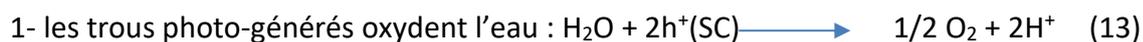
1.4. La dissociation de l'eau (Water-Splitting) par photocatalyse :

La dissociation photocatalytique de l'eau (**Water-Splitting**) est une technique simple qui a pour principale application **la production d'hydrogène** en utilisant un semi-conducteur(photocatalyseur) et une source lumineuse ; c'est un procédé écologique qui n'a pas d'impact néfaste sur l'environnement.

L'irradiation du semi-conducteur par une source lumineuse conduit à la formation de la paire électron-trou :



En milieu aqueux, la dissociation de l'eau se fait selon deux demi-réactions électrochimiques (figure I.3) :



Le choix du photocatalyseur est d'une grande importance pour que ces réactions puissent se produire, il faut que [16] :

- Le potentiel électrochimique de sa BC soit **inférieur** à celui de du couple Red/Ox H^+/H_2
- Le potentiel électrochimique de sa BV doit être **supérieur** à celui de du couple Red/Ox O_2/H_2O

En outre le semi-conducteur doit avoir un gap lui permettant d'être photoactif sous irradiation solaire pour tirer profit de cette importante source d'énergie renouvelable.

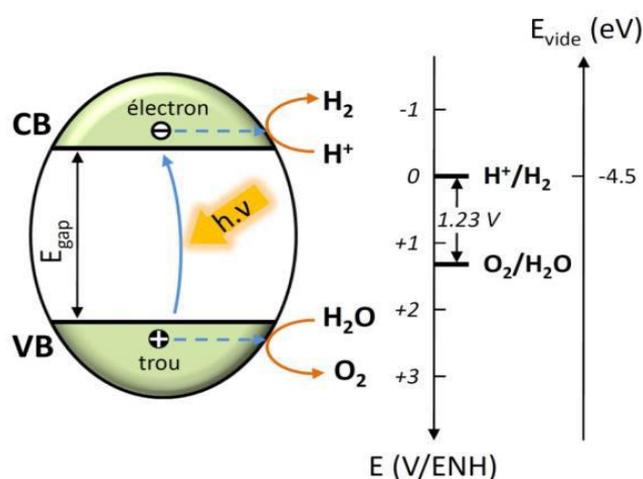
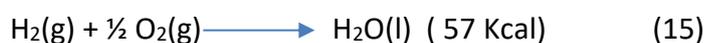


Figure I.3. Schéma du principe de la dissociation de l'eau par photocatalyse [16]

Les principales limitations du procédé photocatalytique sont [19, 20] :

1. La recombinaison rapide des porteurs de charges photo-générées, les électrons peuvent se recombiner avec les trous très rapidement et libérer de l'énergie sous forme de chaleur ou de photons ;
2. La réaction inverse est thermodynamiquement favorable.:



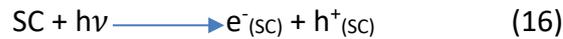
3. Un bon nombre de semi-conducteurs sont photoactifs sous irradiation UV seulement ce qui représente moyennement 5% du spectre solaire.

De nombreuses approches ont été utilisées pour remédier à ces limitations telles que :

a) le dépôt de nanoparticules de métal :

Les nanoparticules métalliques agissent comme des pièges à électrons favorisant le transfert de charge interfacial réduisant ainsi la recombinaison des charges [21]. Les nanoparticules métalliques(M) peuvent également jouer le rôle de co-catalyseur en réduisant les protons.

Le mécanisme devient alors [16] :



b) L'utilisation d'agent sacrificiel :

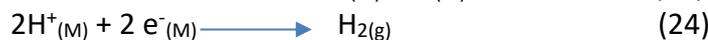
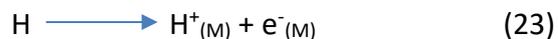
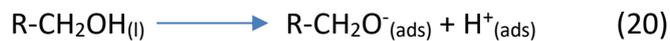
Un agent sacrificiel permet de limiter ou bloquer une des deux demi-réactions mises en jeu dans la dissociation photocatalytique de l'eau.

Pour la production exclusive de H₂ on met en œuvre des agents sacrificiels réducteurs (donneurs d'électrons), l'agent réducteur est oxydé irréversiblement par les trous photogénérés à la place de l'eau (réaction thermodynamiquement plus rapide que celle de l'eau) limitant ou même bloquant la formation d'O₂, ce qui va augmenter la production d'H₂ et limiter la réaction inverse.

Par contre pour la production exclusive d'O₂ des agents sacrificiels oxydants (accepteurs d'électrons) sont ajoutés au milieu réactionnel, l'agent oxydant est réduit par les électrons photo-générés limitant ou même bloquant la production d'H₂ et exaltant la production d'O₂.

Le méthanol et la triéthanolamine sont généralement utilisés comme agents réducteurs [22, 23] et le nitrate d'argent comme agent oxydant [24].

Si l'agent sacrificiel est un alcool le mécanisme devient [16] :



c) Synthèse de photocatalyseur à bande interdite plus faible :

La production d'hydrogène par dissociation de l'eau sur des photocatalyseurs sans avoir recours aux agents sacrificiels est un des défis de la recherche actuelle. Les chercheurs orientent leurs travaux vers le développement de semi-conducteurs photoactifs dans le domaine du visible vis-à-vis de chaque demi-réaction [16].

1.5. Le semi-conducteur dioxyde de titane (TiO₂) :

TiO₂ est très utilisé dans l'industrie, on le retrouve dans des centaines de produits du quotidien. Le dioxyde de titane est également très utilisé dans le domaine de la photoactivité : dissociation photocatalytique de l'eau [25] et dans le traitement de la pollution de l'eau et de l'air [26, 27].

1.5.1. Les variétés allotropiques du dioxyde de titane :

Dans la nature le dioxyde de titane peut se trouver sous différentes formes cristallines, l'anatase et le rutile étant les plus répandus et les plus étudiés. L'unité de base de la structure cristalline du dioxyde de titane est un octaèdre d'atomes d'oxygène et un atome de titane au centre sa formule étant (TiO₆)²⁻. La brookite et le TiO₂ (β) possèdent la même unité de base. La figure I.6 représente les structures cristallines de 3 polymorphes de TiO₂.

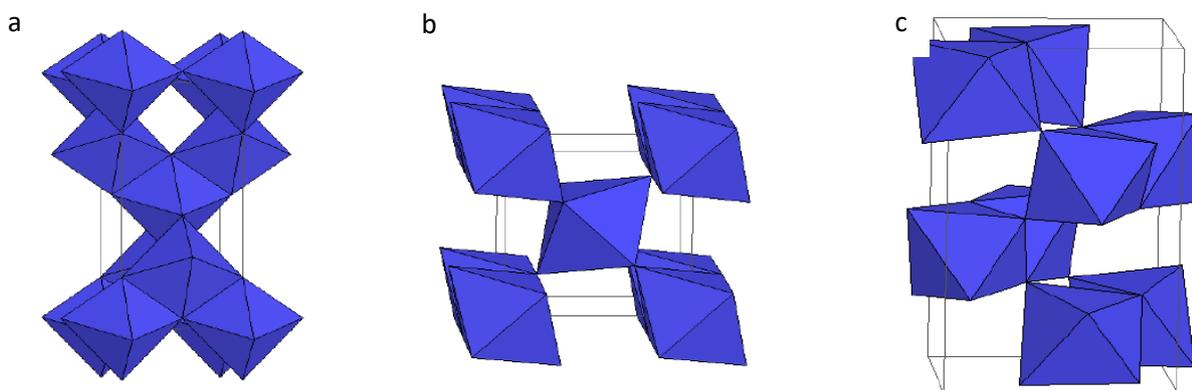


Figure I.4. Structure de (a) l'anatase, (b) rutile, (c) la brookite [16]

Tableau I.2. Caractéristiques des deux formes du dioxyde de titane anatase et rutile [28] :

| Phase | Rutile | Anatase |
|-------------------------------------|-------------|-------------|
| Système cristallin | Quadratique | Quadratique |
| Longueur de liaison Ti-O (Å) | 1,97 | 1,93 |
| Masse volumique(g/cm ³) | 4,23 | 3,79 |
| Energie de la bande interdite(eV) | 3,0 | 3,2 |

1.5.2. TiO₂ mésoporeux :

La synthèse de TiO₂ mésoporeux a été rapportée dans plusieurs travaux, nous citons en particulier celle rapportée par J. Liu et al. [29] et dont le protocole est décrit au chapitre II ; La synthèse est effectuée en milieu fortement acide en utilisant un surfactant neutre le Pluronic 123. La surface de TiO₂ mésoporeux est bien plus importante que celle de TiO₂ P25 conventionnel. Une mésostructure associée aux propriétés physico-chimiques de TiO₂ permet d'exalter la photoactivité de TiO₂ [28].

1.5.3. Dopage de TiO₂ :

Il est à noter que dans tous les travaux cités dans le tableau I.7 le dopage a exalté le rendement en H₂ comparativement à celui obtenu sur le semi-conducteur pur.

Il ressort du tableau I.3 que :

- TiO₂ dopé au platine est plus performant que celui au palladium dans la dissociation de l'eau sous UV en présence de l'éthanol comme agent sacrificiel,
- les nanotubes de TiO₂ dopés au platine sont très actifs dans la production de H₂ sous irradiation solaire en présence de glycérol,
- TiO₂ co-dopé par le palladium et le barym s'est révélé très efficace sous UV en présence de l'éthanol comme agent sacrificiel,
- l'activité sous irradiation de la lumière visible de TiO₂ déposé sur une silice mésoporeuse et dopé à l'argent est bien supérieure à celle de TiO₂ dopé à l'or et sous irradiation UV,
- l'oxyde de cobalt nanocristallin est actif sous simulateur solaire et en absence d'agent sacrificiel ; ceci a été rapporté pour la première fois par l'équipe du Professeur Liao de l'université de Houston.

Tableau I.3. Travaux sur la production d'hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau

| Catalyseur | Réactif sacrificiel | Rayonnement | Production de H ₂ | Références |
|--|---|--|--|-------------------------------------|
| 0.5 %Pt/TiO₂ P25 | Ethanol (C ₂ H ₅ OH) | UV, λ=365 nm 200 W | 41,0 mmol.h ⁻¹ /g _{cata} ⁻¹ | [30] Z.H. Al-Azri et al. |
| 0.5% Pd/TiO₂ P25 | Ethanol (C ₂ H ₅ OH) | UV, λ=365 nm 200 W | 29.4 mmol.h ⁻¹ /g _{cata} ⁻¹ | [30] Z.H. Al-Azri et al. |
| 1%Pt/nanotubes deTiO₂ | Glycerol (C ₃ H ₅ (OH) ₃) | Solaire | 173,3 mmol.h ⁻¹ /g _{cata} ⁻¹ | [31] N.Lakshmanareddy et al. |
| 1,8%Pd-0,2%Ba/TiO₂ P25 | Ethanol (C ₂ H ₅ OH) | UV, λ=365nm 100W | 29,2 mmol.h ⁻¹ /g _{cata} ⁻¹ | [32] E. Hussain et al. |
| 0,4%Au/TiO₂ | Methanol (CH ₃ OH) | UV, λ=365nm 225W | 0,36 mmol. h ⁻¹ /g _{cata} ⁻¹ | [33] J.O. Méndez et al. |
| 2%Ag/ TiO₂ / SiO₂mésoporeux | Methanol (CH ₃ OH) | Visible, Lampe de Xénon, λ=420nm 300W | 6,1 mmol·h ⁻¹ · g ⁻¹ | [34] X. Hu et al. |
| CoO nanocristallin | Sans agent sacrificiel | Simulateur solaire | 5% de conversion | [35] L.B. Liao et al. |

1.6. Conclusion :

Il ressort de cette étude bibliographique que le dopage du dioxyde de titane exalte sa photoactivité dans la production de H₂ et pourrait l'étendre dans le visible. L'utilisation d'oxydes mésoporeux allie les propriétés spécifiques de l'oxyde et les avantages d'une mésostructure en particulier une grande surface spécifique ce qui pourrait conduire à une meilleure dispersion des sites actifs comparativement aux oxydes massiques.

Ce travail de recherche vise à mettre au point des photocatalyseurs à base **d'oxydes mésoporeux (oxyde de cobalt et oxyde de titane dopés à l'argent)** et de les évaluer dans la **production de H₂ par dissociation de l'eau** sous irradiation UV et de la lumière visible.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1. Introduction :

La synthèse des matériaux, les techniques utilisées pour les caractériser ainsi que le dispositif utilisé pour la dissociation photocatalytique de l'eau sont décrits dans ce chapitre.

II.2. Synthèse des Matériaux :

II.2.1. Produits utilisés :

Les produits utilisés au cours de ce travail sont mentionnés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Produits utilisés et leurs caractéristiques

| Produits | Pureté | Masse molaire ou densité |
|------------------------|------------|--------------------------|
| Isopropoxyde de titane | 97% | M=284,22 g/mol |
| Acideacétique | ≥99% | M= 60,05 g/mol |
| Ethanol | 96% | M=46,07 g/mol |
| Acidechloridrique | 36,5 – 38% | M= 36,46 g/mol |
| TEOS | 98% | M=208,33 g/mol |
| Hydroxyde de sodium | 97% | M=40 g/mol |
| Nitrate de cobalt | 98% | M=291,03 g/mol |
| Citrate trisodique | 99,0% | M=294,1 g/mol |
| Pluronic (P123) | / | d=1,018 |
| Nitrate d'argent | 99,8% | M=169,87 g/mol |

II.2.2. Synthèse de l'oxyde de titane mésoporeux :

L'oxyde de titane mésoporeux a été synthétisé via la méthode soft-template rapportée par J. Liu et al. [29] et dont le protocole est décrit sur la figure II.1. L'agent structurant neutre utilisé dans cette synthèse est le Pluronic 123 et dont la formule est : poly(oxyde d'éthylène)₂₀ poly(oxyde de propylène)₇₀ poly(oxyde d'éthylène)₂₀.

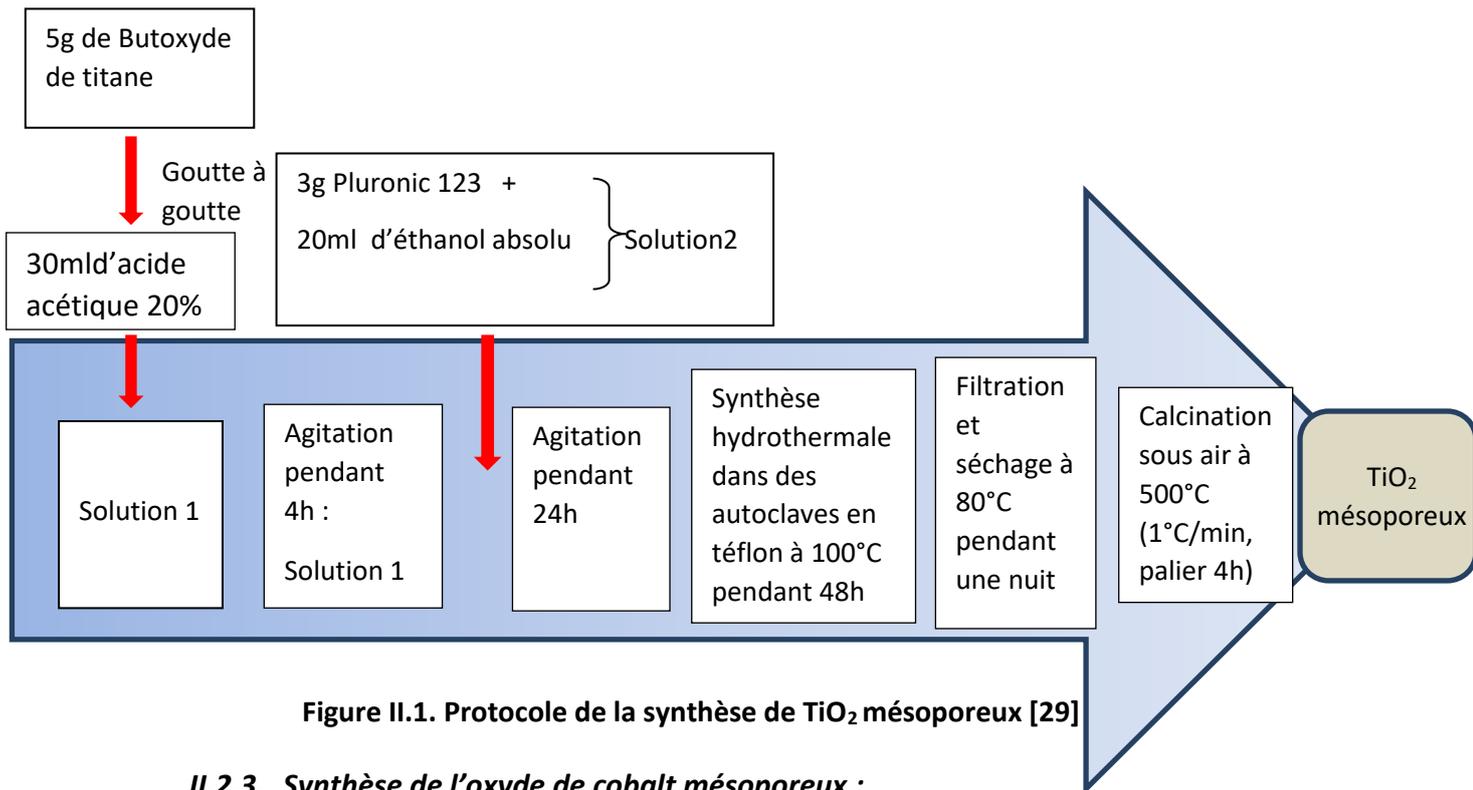


Figure II.1. Protocole de la synthèse de TiO₂ mésoporeux [29]

II.2.3. Synthèse de l'oxyde de cobalt mésoporeux :

a) Synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15 :

La silice mésoporeuse SBA-15 a été synthétisée via la méthode soft -template rapportée par Zhao et al. [36] et dont le protocole est représenté sur la figure II.2.

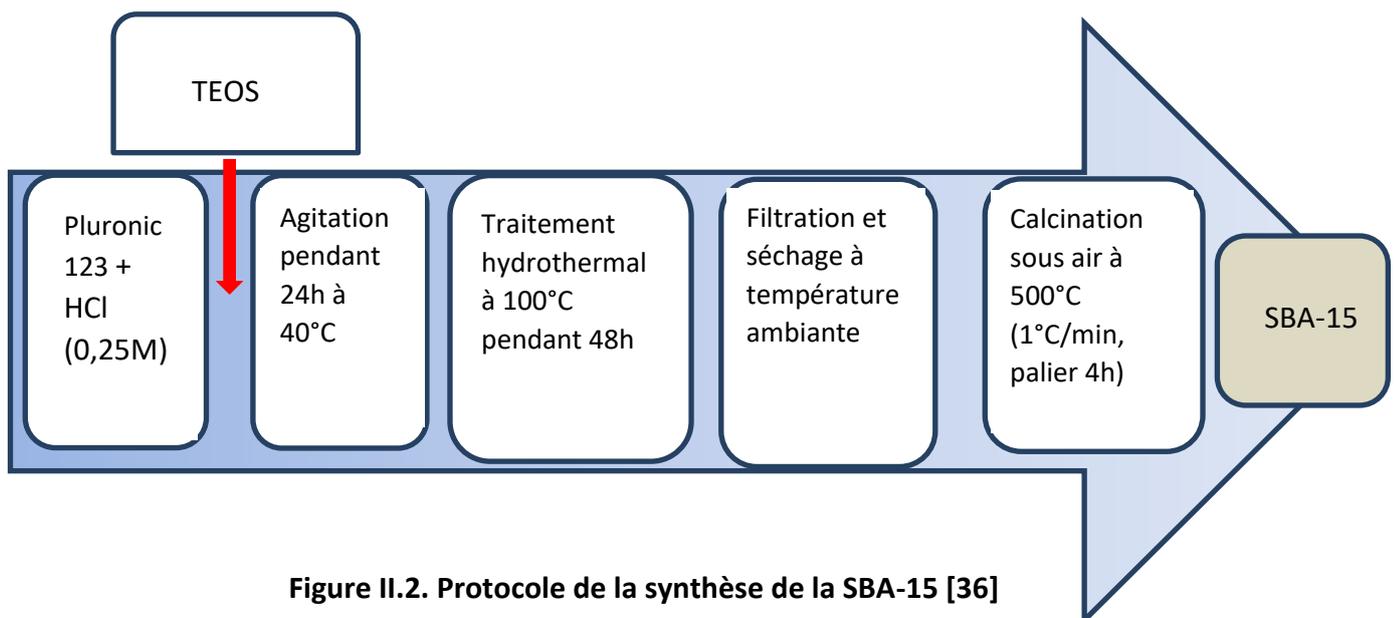


Figure II.2. Protocole de la synthèse de la SBA-15 [36]

b) Synthèse de l'oxyde de cobalt mésoporeux :

L'oxyde de cobalt mésoporeux a été synthétisé via la méthode hard-template rapportée par W. Yue et W. Zhou [37] et dont le protocole est décrit sur la figure II.3 :

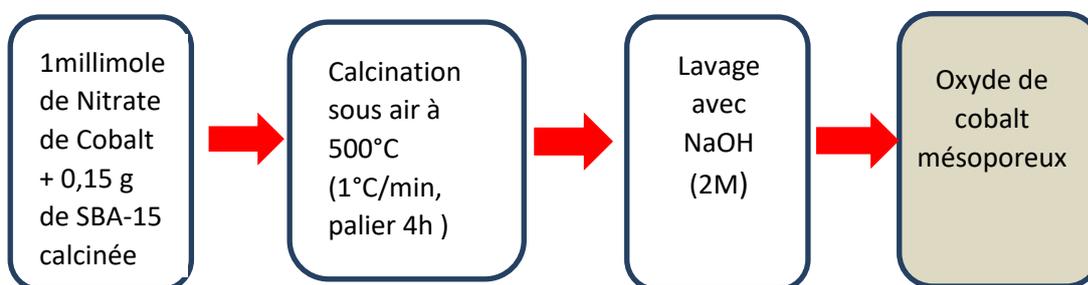


Figure II.3. Protocole de la synthèse de l'oxyde de cobalt mésoporeux [37]

II.2.4. Préparation des catalyseurs Ag/oxyde mésoporeux par imprégnation et réduction au citrate trisodique (IRC) :

La synthèse des nanoparticules d'Ag dispersées sur les oxydes mésoporeux a été effectuée via un procédé chimique simple rapporté par B.Naik et al. [38] et dont le protocole est décrit sur la figure II.4 :

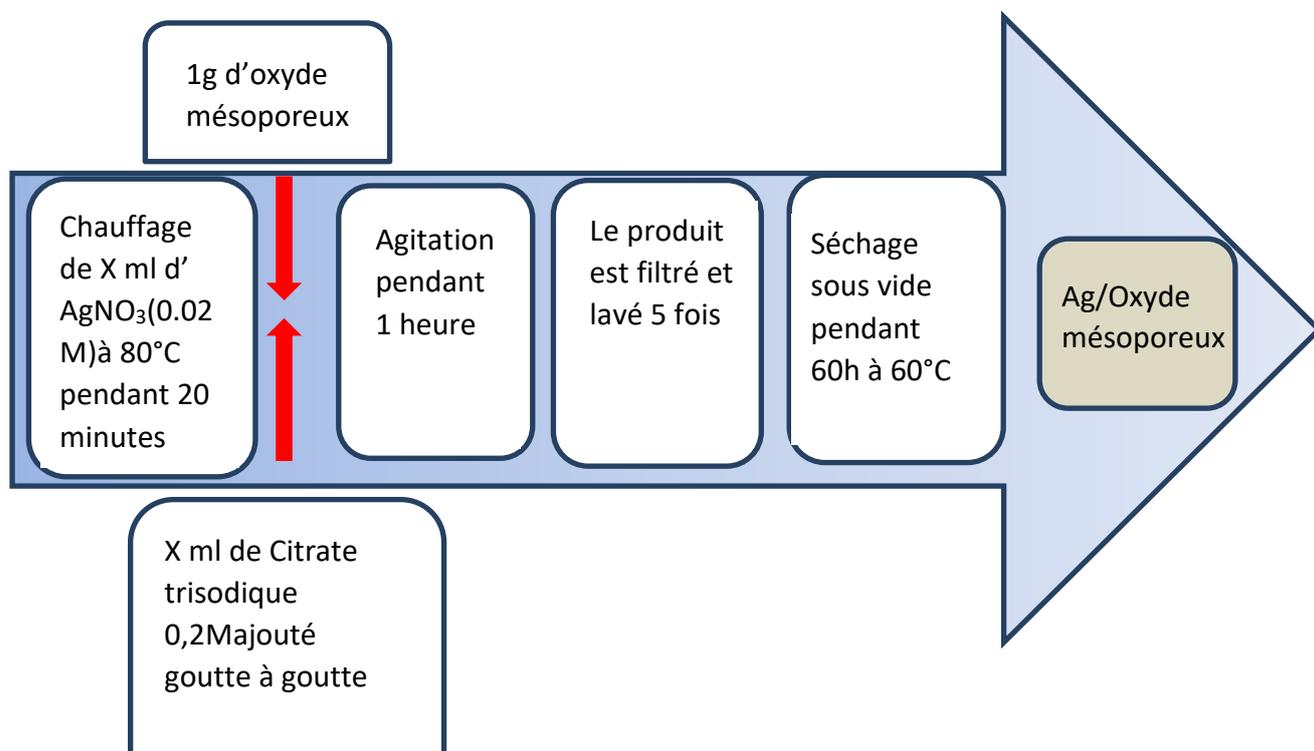


Figure II.4. Synthèse des matériaux X%Ag/ oxyde mésoporeux par réduction d'AgNO₃ par le citrate trisodique[38].

II.3. Les techniques de caractérisation :

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par les techniques suivantes :

- ✓ Diffraction des rayons X
- ✓ UV-visible en réflexion diffuse
- ✓ Adsorption d'azote

II.3.1. Diffraction des rayons X :

a) Principe :

La DRX est une technique qui permet d'identifier rapidement les phases cristallines présentes dans le solide analysé et d'évaluer leur proportion. En outre elle permet d'évaluer la taille moyenne des cristallites pour chacune des phases présentes.

Un faisceau monochromatique de rayon X est envoyé par une source fixe sur l'échantillon en poudre placé sur un porte-échantillon en verre mobile autour de son axe support. Le rayon diffracté par chaque microcristal formant un angle 2θ avec le rayon incident vérifie la loi de Bragg [39] .

$$n\lambda = 2 d_{hkl}\sin\theta$$

- ✓ **n**: ordre de diffraction (nombre entier)
- ✓ λ (nm): Longueur d'onde du faisceau de rayon X
- ✓ d_{hkl} (nm) : distance inter-réticulaire
- ✓ θ (°): angle de diffraction.

b) Analyse :

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par DRX en utilisant le diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 équipé d'une anticathode en cuivre (Cu K α). L'analyse a été réalisée à température ambiante dans un domaine angulaire 2θ allant de 10° à 80° avec un pas de 0,02 et un temps d'acquisition de 2s.



Figure II.5. Le diffractomètre « Rigaku MiniFlex 600 »

II.3.2. UV-Visible en réflexion diffuse :

La spectroscopie électronique correspond à des transitions des électrons de valence d'un niveau électronique à un autre. L'absorption des molécules dans les régions UV (190-400 nm) ou visible (400-800 nm) permet d'obtenir des informations sur leur structure électronique. La technique de réflexion diffuse a été appliquée aux matériaux que nous avons synthétisés.

a) Réflexion diffuse :

La spectroscopie en réflexion diffuse mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide, le pourcentage de réflectance (%R). Les valeurs de la réflectance sont reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk dont la relation est donnée ci-dessous :

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Où α est le coefficient d'absorption. Pour un semiconducteur à gap indirect tel que le TiO_2 anatase la valeur du gap (E_g) peut être obtenu en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$; ($E(\text{eV}) = h\nu = 1240/\lambda$ (λ en nm) ; L'extrapolation de la ligne droite à $\alpha = 0$ permet de déterminer l'énergie de la bande interdite [40].

Pour un semiconducteur à gap direct, le gap est déduit en traçant $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ et en extrapolant la ligne droite à $\alpha = 0$ (Figure II.6).

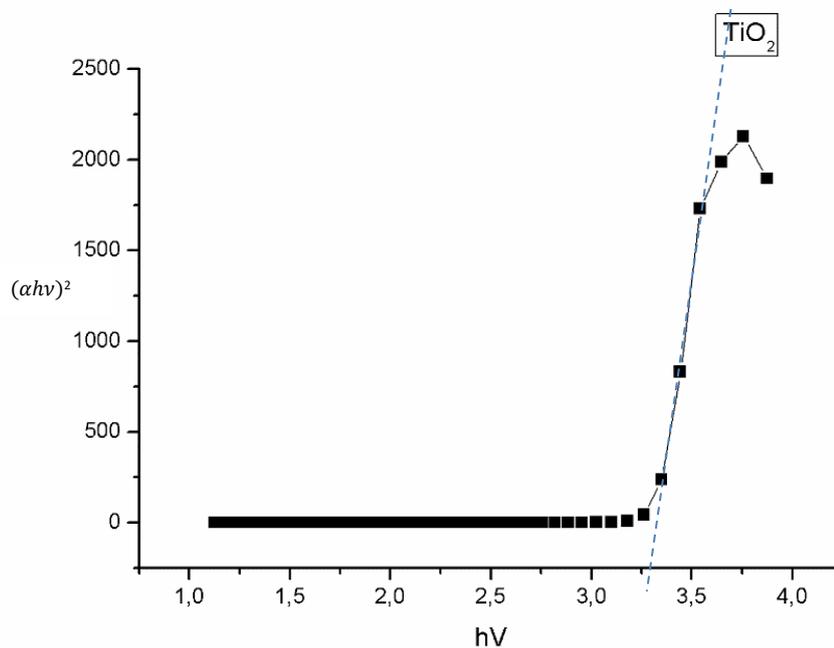


Figure II.6. Déterminations de l'énergie des gap

b) Analyse :

Les échantillons foncés et clairs sont analysés respectivement sous forme de pastille et de poudre à l'aide de l'appareil Specord 200 Plus.

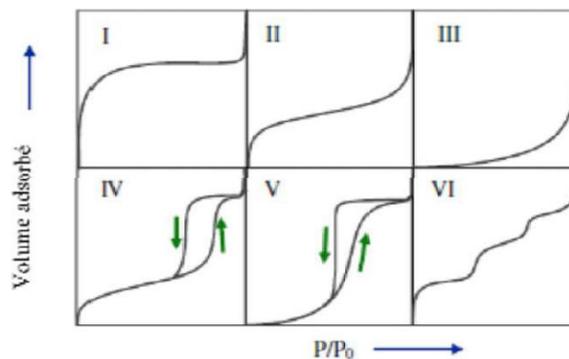
II.3.3. Adsorption d'azote :

Cette technique permet d'accéder aux propriétés texturales des matériaux telles que la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores.

a) Les différents types d'isothermes d'adsorption désorption :

Les isothermes d'adsorption-désorption représentent la quantité d'azote adsorbée/désorbée en fonction de la pression d'équilibre du gaz à température constante.

Il existe 6 types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l' IUPAC [41], ces isothermes et les caractéristiques des matériaux qui en sont déduites sont respectivement représentées sur la figures II.7 et reportées dans le tableau II.2.



Figures II.7. Les différents types d'isothermes d'adsorption [41]

Tableau II.2. Caractéristiques des matériaux déduites des différents types d'isothermes

| Type d'isotherme | Type de matériaux | Taille des pores |
|---|---|------------------|
| I | Microporeux | <2nm |
| II | Macroporeux ou non poreux | >50nm |
| Le type III est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. | Macroporeux ou non poreux | >50nm |
| IV | Mésoporeux | 2nm<d<50nm |
| Le type V est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. | Mésoporeux | 2nm<d<50nm |
| VI (très rare) | Matériaux à surface très homogène tels que les noirs de carbone graphités | |

b) Surface spécifique :

Le volume de gaz adsorbé à la monocouche est déterminé par l'équation linéarisée de BET [42] dans le domaine $0,005 < P/P_0 < 0,35$ et dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$P/[V (P_0 - P)] = [1 / (V_m \cdot C)] + [(C - 1) / (V_m \cdot C)] P/P_0$$

- ✓ **P** : pression d'équilibre,
- ✓ **P₀** : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de la mesure,
- ✓ **V** : volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression p,
- ✓ **V_m** : volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant,
- ✓ **C** : constante caractéristique du système gaz/ solide étudié.

Le tracé de $P/[V (P - P_0)] = f(P/P_0)$ donne une droite dont la pente $\alpha = (C - 1)/(V_m \cdot C)$ et l'ordonnée à l'origine $\beta = 1/V_m \cdot C$ permettent de déterminer $V_m = 1/(\alpha + \beta)$ et par conséquent la surface spécifique qui est donnée par l'équation ci-dessous :

$$SBET (m^2/g) = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M$$

- ✓ **N** : nombre d'Avogadro
- ✓ **A** : aire occupée par une molécule d'azote en Å² (16,2Å² pour N₂)
- ✓ **m** : masse du solide
- ✓ **V_M** : volume molaire 22414 cm³/mol.

c) Appareil utilisé :

Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux préparés sont réalisées à l'aide d'un appareil NOVA 1000e (Qantachrome instrument) (Figure. II.7) au niveau du laboratoire «LCSCO».



Figure II.8. Appareil NOVA 1000^e utilisé

II.4. Dissociation photocatalytique de l'eau :

Les oxydes mésoporeux purs et dopés à l'argent que nous avons synthétisés ont été évalués dans la dissociation photocatalytique de l'eau (réduction de H_2O en H_2) sous irradiation UV et visible.

Les tests photocatalytiques ont été réalisés dans un réacteur en pyrex à double enveloppe à température régulée à $(50 \pm 1^\circ C)$ par un bain thermostaté. 50 mg de catalyseur sont dispersés dans 200 ml de solution contenant l'électrolyte Na_2SO_4 et l'agent sacrificiel Na_2SO_3 , le mélange réactionnel est mis sous agitation avec un agitateur magnétique et irradié avec trois lampes au tungstène (200 W) pour le visible et sous UV ($\lambda=254nm$). Avant irradiation, l'oxygène dissous a été purgé avec un barbotage à l'azote pendant 30 min. La quantité d'hydrogène a été déterminée par volumétrie à l'aide d'un manomètre à eau.

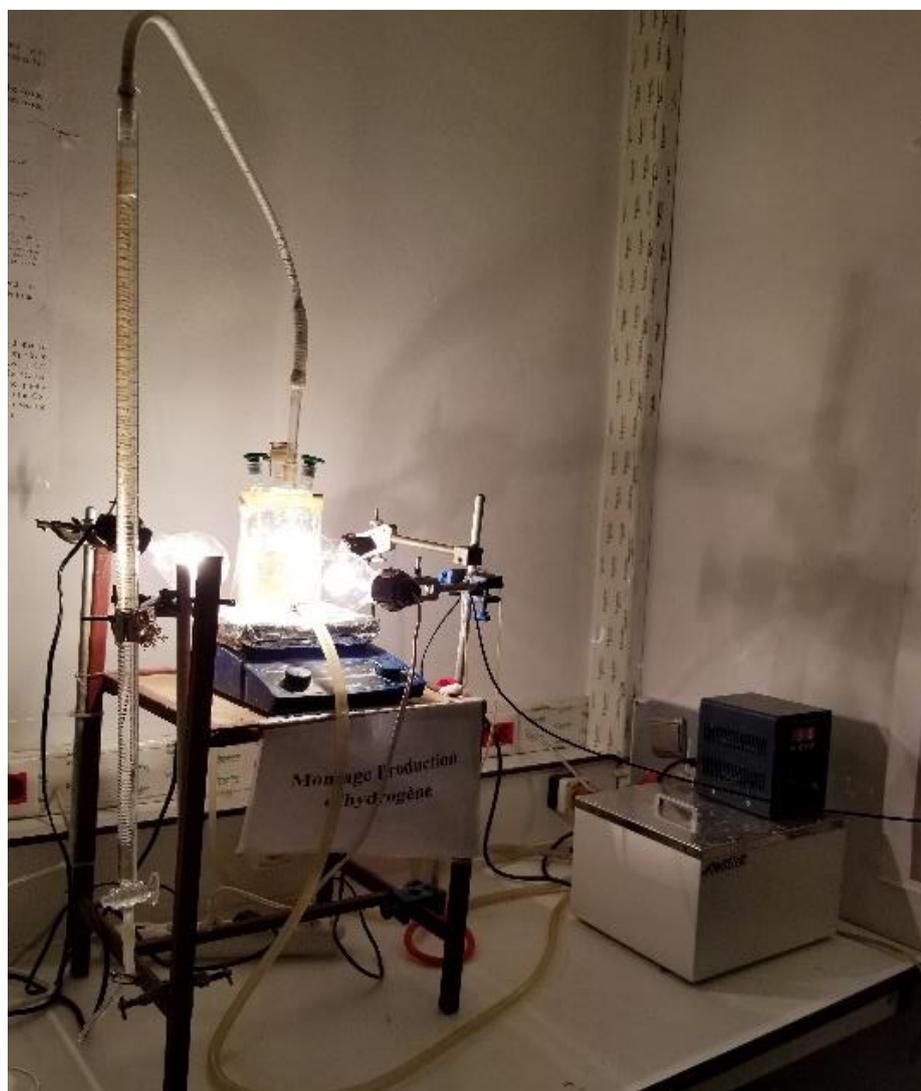


Figure II.9. Montage de la production d'hydrogène au CRAPC

Chapitre III

***III.1- Caractérisation des oxydes mésoporeux
dopés à l'argent***

***III.2. Production d'hydrogène par dissociation
Photocatalytique de l'eau***

III.1. Caractérisation des oxydes mésoporeux dopés à l'argent :

Nous avons étudié à l'aide de différentes techniques (DRX, UV-Vis en RD et adsorption d'azote) l'évolution de la structure et celle de la texture des oxydes mésoporeux en fonction de la nature de l'oxyde et de la teneur en argent.

III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

La caractérisation par DRX nous a permis de mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les matériaux que nous avons synthétisés.

La figure III.1 montre les diffractogrammes de l'oxyde de titane pur et dopé à différentes teneurs en argent. Les diffractogrammes montrent des raies à $2\theta=25^\circ, 22^\circ, 38,05^\circ, 48,93^\circ, 54,81^\circ, 55,61^\circ, 63,77^\circ, 69,56^\circ$, et $70, 21^\circ$ attribuées à la structure cristallographique de la phase anatase de TiO_2 (fiche JCPDS n°83-2243) et correspondent respectivement aux faces (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116) et (220) de la phase anatase [43].

Il ressort de la comparaison entre les diffractogrammes de TiO_2 pur et dopé que la structure anatase est maintenue après dopage à l'argent et ceci quelle que soit la teneur en argent utilisée.

Nous remarquons que pour les teneurs en argent de 0,5 et 1% les raies de diffraction sont déplacées vers les 2θ plus faibles donc vers les distances interréticulaires plus élevées (expansion de la maille) ce qui peut s'expliquer par le fait que les cations d'argent Ag^+ plus larges ($1,26 \text{ \AA}$) ont été incorporés dans les positions tétraédriques de Ti^{4+} ($0,67 \text{ \AA}$) [44].

Par contre pour une teneur de 4% en Ag les raies sont déplacées vers les grands angles donc vers les distances interréticulaires plus faibles (contraction de la maille) ce qui pourrait s'expliquer par une densification de la mésostructure de TiO_2 à teneur élevée en argent. Il a été reporté par Li et al. que les ions Ag^+ catalysent la densification de la mésostructure de TiO_2 [44].

Il est également à noter l'absence des raies caractéristiques de l'argent métallique et des oxydes d'argent sur les diffractogrammes quelle que soit la teneur en argent utilisée et ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou l'argent métallique et les oxydes d'argent sont en trop faible quantité pour être détectés.

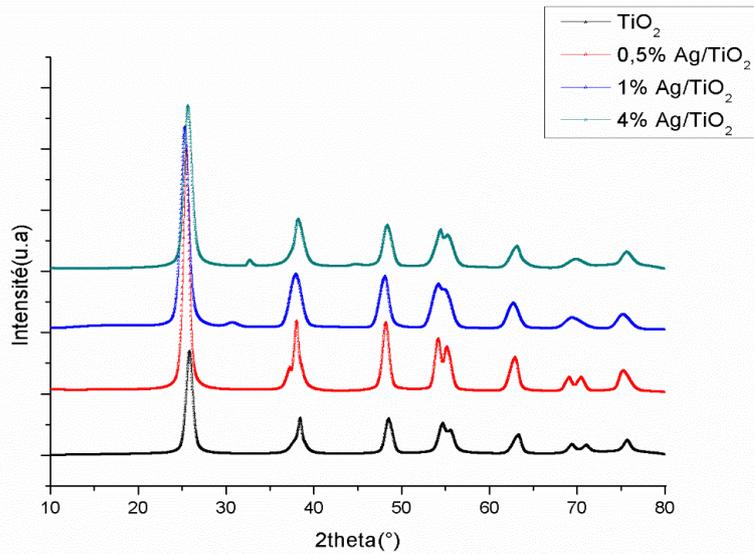


Figure III.1. Diffractogrammes de TiO_2 et TiO_2 dopé à l'argent à différentes teneurs

La figure III.2. montre les diffractogrammes de CO_3O_4 pur et dopé à 0,5% en Ag. Le diffractogramme de L'oxyde de cobalt montre la présence des pics à $2\theta = 19,03^\circ, 30,46^\circ, 36,04^\circ, 37^\circ, 44^\circ, 55^\circ, 58,69^\circ$ et $64,59^\circ$ attribués à la structure cristallographique de la phase cubique (groupe $\text{Fd}3\text{m}$) de l'oxyde de cobalt (JCPDS 42-1647) [45] et correspondent respectivement aux plans (111) (220) (311) (222) (400) (422) (511) (440) de la phase cubique.

Il est à noter que l'introduction de l'argent n'altère pas la structure de l'oxyde de cobalt. Les raies caractéristiques de Ag^0 et des oxydes d'Ag sont absentes sur le diffractogramme de 0,5% Ag / CO_3O_4 .

Notons que les matériaux dopés à l'argent sont mieux cristallisés que les oxydes purs notamment TiO_2 ce qui laisse suggérer que les espèces d'argent catalysent la recristallisation des oxydes au cours du dopage.

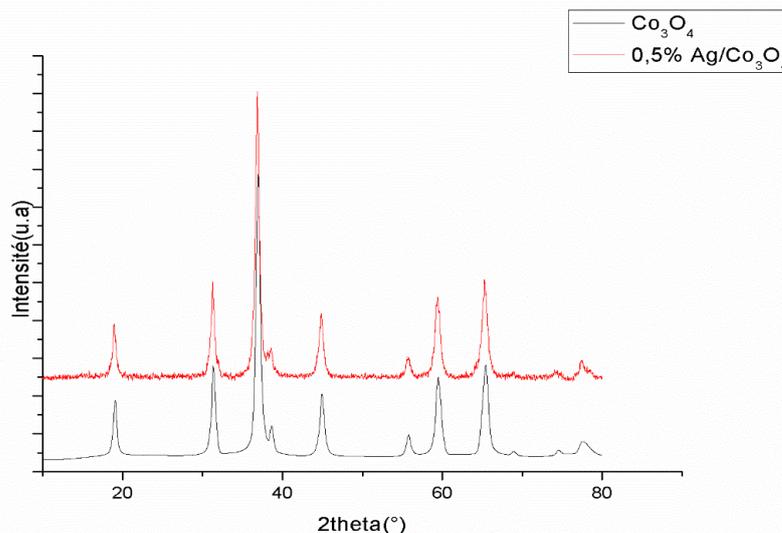


Figure III.2. Diffractogrammes du Co_3O_4 et 0,5%Ag/ CO_3O_4

III.1.2. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse :

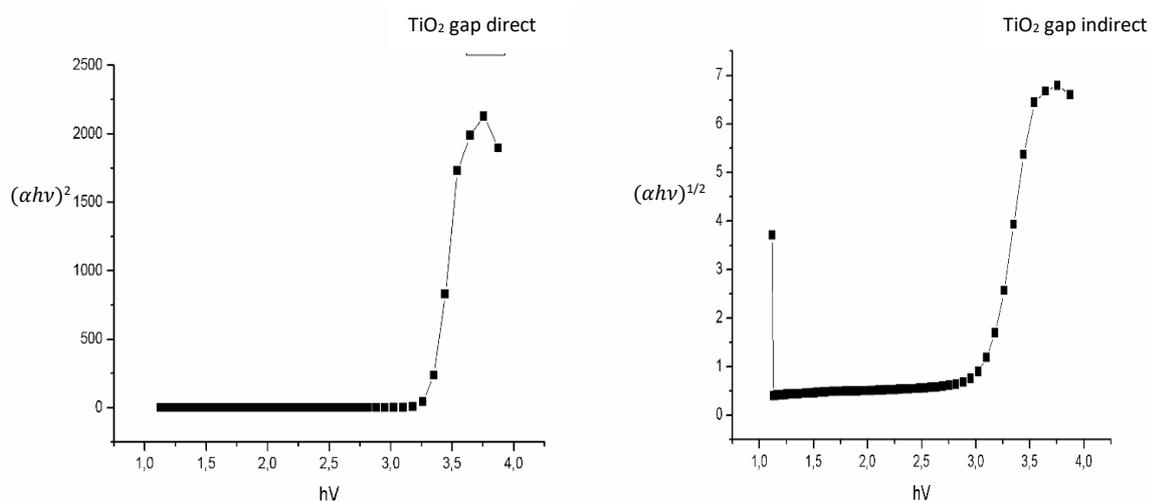
La caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse des matériaux synthétisés nous a permis de déterminer les énergies de gap direct et indirect (Cf. chapitre II).

Il a été reporté que TiO_2 rutile a une bande interdite directe de 3,06 eV et une indirecte de 3,10 eV et que l'anatase a seulement une bande interdite indirecte de 3,23 eV [46, 47]; cependant, Reddy [48] a reporté que TiO_2 anatase sous forme de nanoparticules est un semi-conducteur à bande interdite directe.

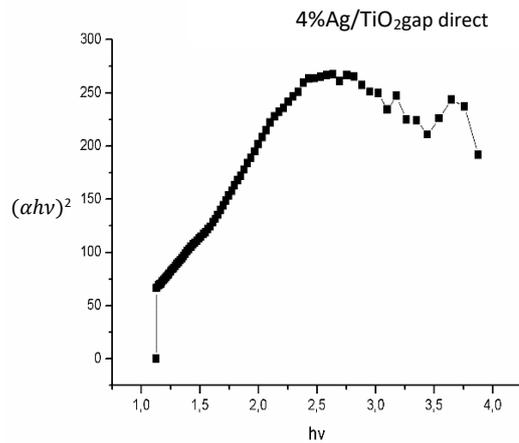
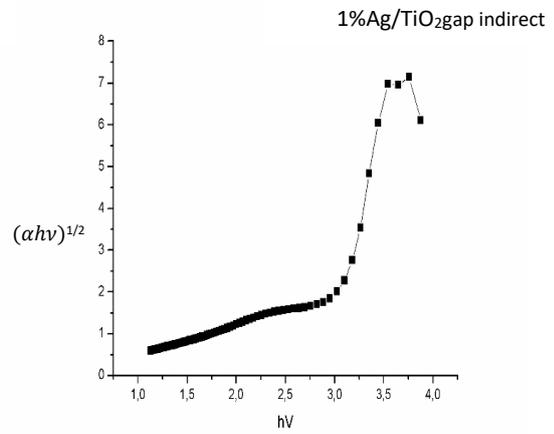
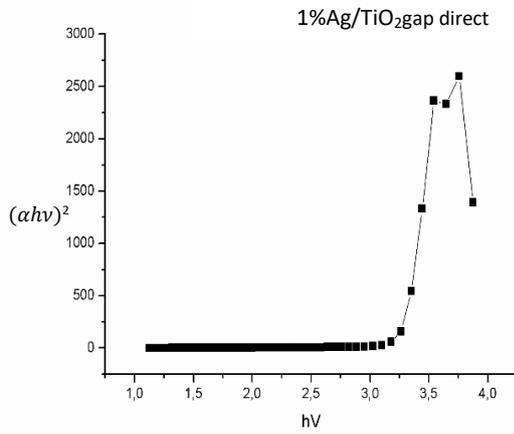
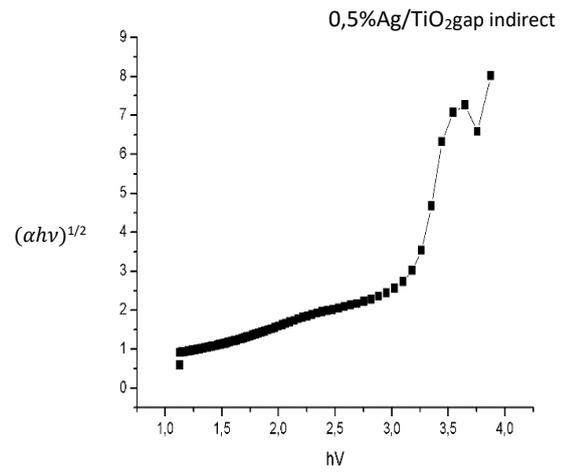
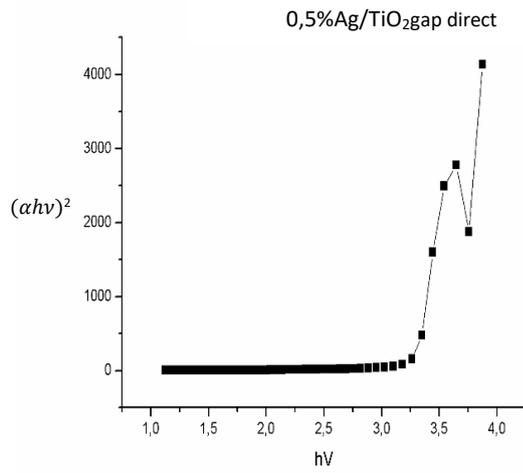
Pour TiO_2 pur et dopé que nous avons synthétisés, nous avons déterminé leur gap direct et indirect. Dans la figure III.3 sont reportés les graphes $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$ et $(\alpha h\nu)^{1/2}=f(h\nu)$ permettant par extrapolation de la ligne droite à $\alpha=0$ de déterminer respectivement leur gap direct et indirect (Tableau III.1). Par comparaison aux travaux publiés par d'autres auteurs [49], les valeurs des énergies de gap pour TiO_2 pur et dopé sont en faveur d'une transition indirecte. Notons que pour 4% Ag/ TiO_2 nous avons pu déterminer seulement l'énergie de gap direct ; la valeur obtenue est trop faible ce qui paraît improbable et reste pour le moment inexplicée, ce matériau sera recharacterisé ultérieurement.

La valeur de l'énergie de gap de Co_3O_4 mésoporeux (1,72 eV) est inférieure à celle rapportée par d'autres auteurs (1,90 eV) [50] ce qui pourrait être attribué à la mésostructure de Co_3O_4 synthétisé au cours de ce travail. Il a été rapporté que l'énergie de gap de TiO_2 mésoporeux est inférieure à celle de TiO_2 P25 [49].

Il est important de noter que le dopage à l'argent des oxydes mésoporeux TiO_2 et Co_3O_4 a entraîné une diminution de leurs énergies de gap, cette diminution est plus importante pour 0,5% Ag/ Co_3O_4 . La diminution des énergies de gap après dopage à l'argent s'explique par le fait que les nanoparticules d'argent introduisent des niveaux d'énergie localisés dans la bande gap des oxydes purs ce qui explique cette diminution [51].



Chapitre III : III.1- Caractérisation des oxydes mésoporeux dopés à l'argent
III.2- Production d'hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau



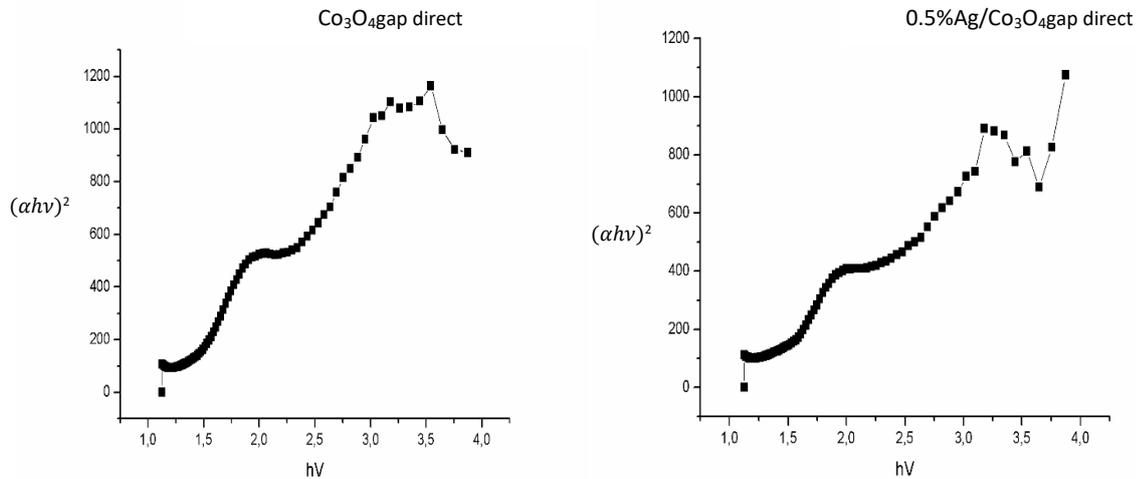


Figure III.3. Détermination des énergies de gap des oxydes purs et dopés à l'argent

Tableau III.1. Energies de gap des oxydes purs et dopés à l'argent

| <i>Catalyseurs</i> | <i>Gap direct (eV)</i> | <i>Gap indirect (eV)</i> |
|--|------------------------|--------------------------|
| TiO₂ | 3,28 | 3,06 |
| 0,5Ag/TiO₂ | 3,25 | 3 |
| 1%Ag/TiO₂ | 3,25 | 2,9 |
| 4% Ag/TiO₂ | 0,9 | / |
| Co₃O₄ | 1,72 | / |
| 0,5% Ag/Co₃O₄ | 1,33 | / |

III.1.3. Caractérisation par Adsorption d'azote :

Les figures III.4 et III.5 représentent respectivement les isothermes d'adsorption-désorption et les distributions poreuses de TiO₂ et 0,5%Ag/TiO₂. Les isothermes sont du type IV ce qui indique que ces matériaux sont mésoporeux [52]. Notons que le dopage à l'argent n'altère pas la mésostructure de TiO₂.

La distribution de la taille des pores de 0,5%Ag/TiO₂ est plus étroite que celle de TiO₂ pur montrant ainsi une meilleure homogénéité des tailles des pores pour 0,5%Ag/TiO₂. Les distributions poreuses sont centrées à 7,5nm et 5,2nm respectivement pour TiO₂ et 0,5%Ag/TiO₂.

Les propriétés Texturales de TiO₂ et 0,5%Ag/TiO₂ sont présentées dans le Tableau.III.2. Après dopage à l'argent, la surface spécifique de TiO₂ a diminiué ce qui peut s'expliquer par une obstruction partielle des pores par les particules d'argent les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption de l'azote. Les surfaces spécifiques de ces matériaux sont inférieures à celles rapprtées par H.Chaker et H. Azzi [43, 53] notamment pour Co₃O₄ (38m²/g contre 164 m²/g) ce qui peut s'expliquer par un dégazage insuffisant lors de l'analyse.

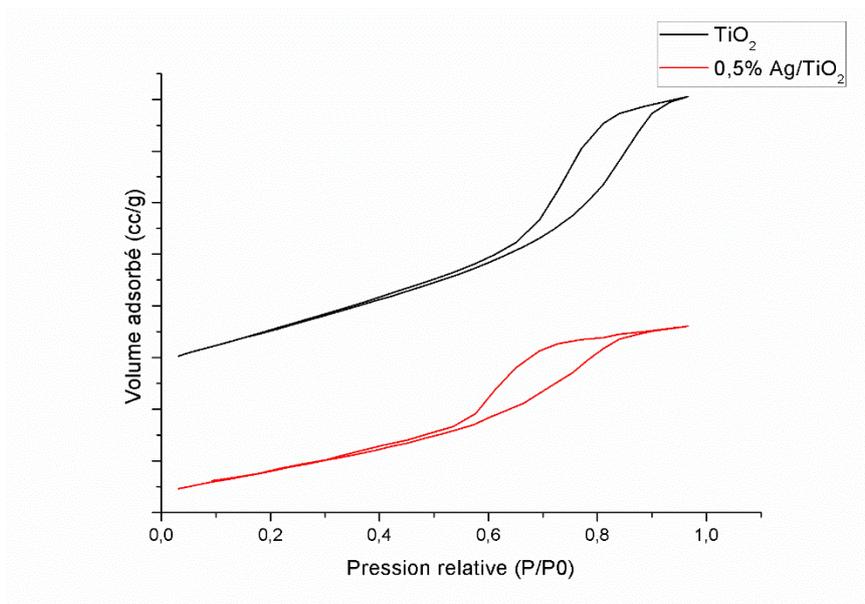


Figure III.4. Isothermes d'adsorption- désorption des catalyseurs

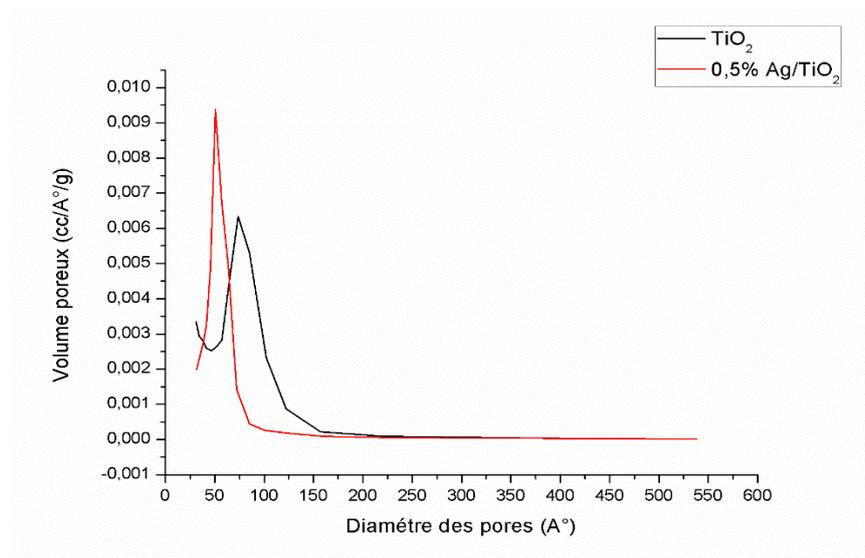


Figure III.5. Distribution de la taille des pores de TiO₂ pur et dopé à 0,5% en Ag

Tableau III.2. Caractéristiques texturales de TiO₂ pur et dopé à 0,5% en Ag

| Matériaux | S _{BET} (m ² /g) | Volume de pores (cc/g) | Diamètre des pores (Å°) |
|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| TiO ₂ | 91 | 0,1719 | 75,165 |
| 0,5%Ag/TiO ₂ | 67 | 0,1170 | 52,850 |

III.2. Production de H₂ par dissociation photocatalytique de l'eau :

Cette partie concerne la mise en œuvre des catalyseurs synthétisés dans la production d'hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau sous irradiation UV et celle de lumière visible. Les résultats obtenus sur TiO₂ dopé sous irradiation visible ne seront pas présentés dans ce mémoire vu la complexité des résultats obtenus, il est nécessaire de refaire les tests pour confirmer ces résultats.

La quantité d'hydrogène obtenue par photolyse lors du test à blanc (sans catalyseur) a été retranchée de la quantité obtenue en présence des catalyseurs.

Le méthanol, la triéthanolamine, le sulfure de sodium et le sulfite de sodium sont les agents sacrificiels les plus couramment utilisés pour les photocatalyseurs à base d'oxyde, de carbone (Le nitrure de carbone graphitique (gC₃N₄)) et de sulfure (CdS).

Dans cette étude, nous avons utilisé le sulfite de sodium Na₂SO₃ comme agent sacrificiel réducteur (donneur d'électrons), SO₃²⁻ est oxydé irréversiblement par les trous photo-générés à la place de l'eau (Eq.25) [54] (Réaction thermodynamiquement plus rapide que celle de l'eau) limitant ou même bloquant la formation d'O₂, ce qui va augmenter la production d'H₂ et limiter la réaction Inverse (Eq.15 cf.Chap.I)).



Les réactions photochimiques du sulfite de sodium (Na₂SO₃) et leurs produits de dégradation lors de la production de H₂ sont résumés comme suit [55] :



Les figure.III.6 et III.7 représentent les cinétiques de production d'hydrogène respectivement en présence de TiO₂ dopé et Co₃O₄ dopé. Ces figures montrent que quelles que soient la nature de l'oxyde et la teneur en argent, la quantité maximale d'hydrogène produite est obtenue au bout d'environ 5 min, au-delà la quantité d'hydrogène diminue puis devient constante. C.Huang et al. [56] ont reporté la production de H₂ par photolyse d'une solution aqueuse de Na₂SO₃, ils ont trouvé que la quantité de H₂ produite augmente avec le temps d'irradiation ; ceci explique la diminution de la quantité d'hydrogène produite par photocatalyse quand le temps d'irradiation augmente. Notons que pour CO₃O₄ et 0,5%Ag/CO₃O₄ la quantité d'hydrogène produite au-delà de 20mm est négative ce qui pourrait s'expliquer par le fait que la production de H₂ par photolyse de Na₂SO₃ devient prépondérante par rapport à celle obtenue par photocatalyse.

Il est important de noter que quel que soit l'oxyde utilisé le dopage à l'argent exalte la photoactivité des oxydes dans la production de H₂ par photodissociation de l'eau en accord avec les résultats publiés par M. Shang et al. [57] sur Ag supporté sur des nanofibres de TiO₂ mésoporeux en présence de méthanol comme agent sacrificiel et sous irradiation de la lumière visible.

La quantité optimale de H₂(2,7mmol/g) est produite sur 0,5% Ag/TiO₂ mésoporeux après environ 5mn d'irradiation sous UV ; sur Ag supporté sur des nanofibres de TiO₂ mésoporeux la quantité optimale de H₂(2,5mmol/g) est produite après environ 5h sous irradiation de la lumière visible [57] , ceci montre que 0,5% Ag/TiO₂ est un catalyseur potentiel à condition d'utiliser un agent sacrificiel adéquat. V.Kumarave et al. [55] ont reporté que la nature de l'agent sacrificiel est cruciale pour la production de H₂ par photodissociation de l'eau ; parmi les agents sacrificiels étudiés par ces auteurs, l'éthylène glycol s'est révélé le meilleur agent sacrificiel en utilisant TiO₂ comme photocatalyseur; ces mêmes auteurs ont reporté que le choix de l'agent sacrificiel dépend de la nature du photocatalyseur, la triéthanolamine est l'agent sacrificiel idéal pour les photocatalyseurs à base de carbone (Le nitrure de carbone graphitique gC₃N₄) et de sulfure (CdS).

Notons que Chaker et al. [43] ont reporté que dans la dépollution photocatalytique d'une eau usée 0,5%Ag/ TiO₂ est le plus performant des catalyseurs X%Ag/TiO₂ (X=0,5 ; 1 ; 3) ; cette meilleure performance a été attribuée à la plus faible taille des particules d'Ag et à la plus faible énergie de gap de 0,5%Ag/TiO₂.

Il est intéressant de noter que CO₃O₄ pur est actif sous irradiation de la lumière visible ce qui était prévisible étant donné que son énergie de gap est de 1,72eV(λ (nm)=1240/E=1240/1,72= 721nm); l'exaltation de la photoactivité des oxydes préparés après dopage à l'argent est attribuée à la diminution de leurs énergies de gap (Tableau III.1). En outre les nanoparticules métalliques agissent comme des pièges à électrons, favorisant le transfert de charge interfacial réduisant ainsi la recombinaison des charges [31]. Les nanoparticules métalliques peuvent également jouer le rôle de co-catalyseur en réduisant les protons.

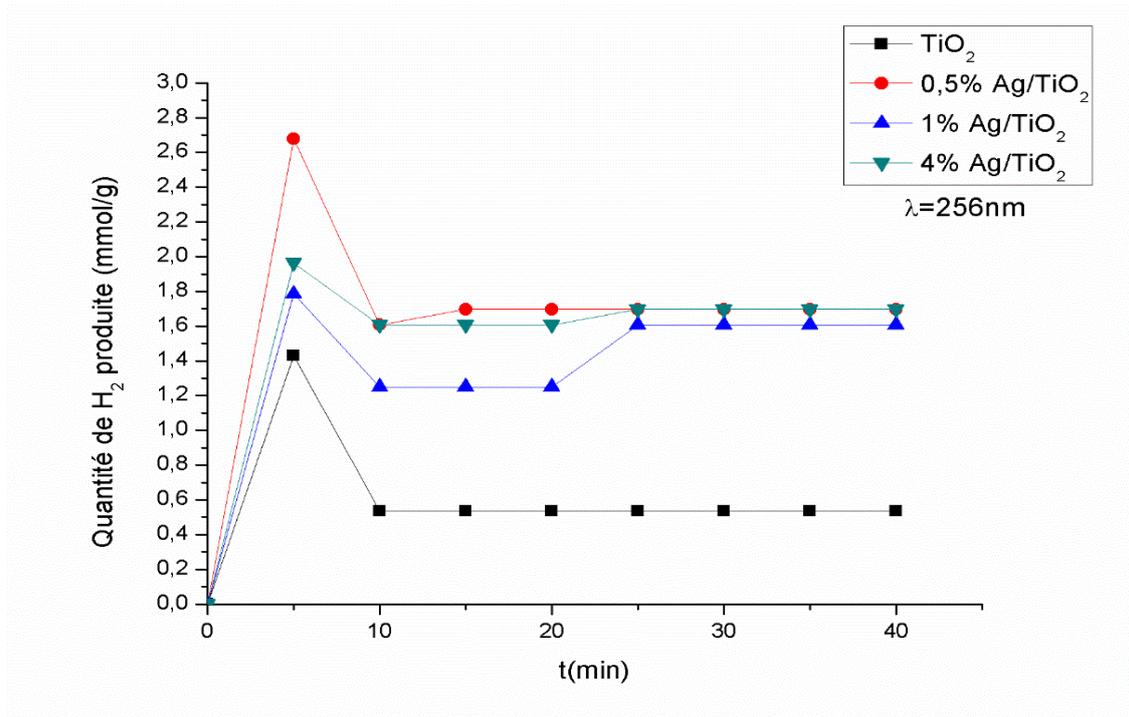


Figure III.6. Cinétique de production de H₂ sur TiO₂ pur et dopé à l'argent sous irradiation UV ($\lambda=256\text{nm}$)

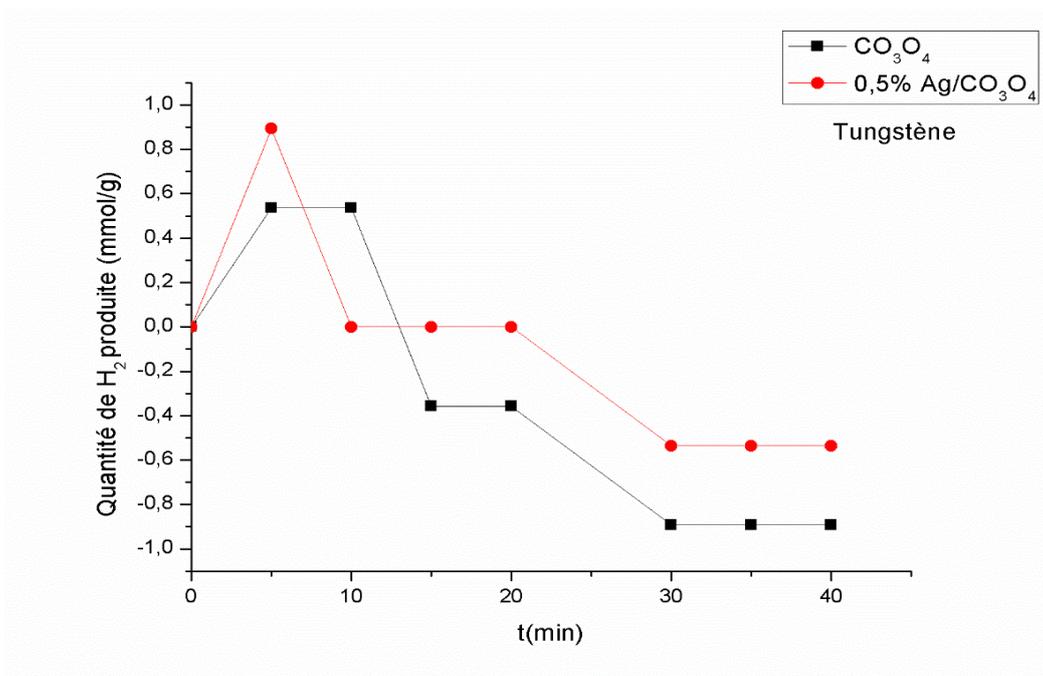


Figure III.7. Cinétique de production de H₂ sur CO₃O₄ pur et dopé à 0,5% en argent sous irradiation de lumière visible

III.3. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons rapporté d'une part la caractérisation des photocatalyseurs à base de TiO_2 et Co_3O_4 mésoporeux dopés à l'argent avec différentes teneurs, et d'autre part leur mise en œuvre dans la dissociation photocatalytique de l'eau sous irradiation UV et visible. Les résultats obtenus ont montré que :

- ✓ Les oxydes mésoporeux dopés à l'argent sont mieux cristallisés que les oxydes mésoporeux purs,
- ✓ Le dopage à l'argent entraîne une diminution de la surface spécifique de TiO_2 pur,
- ✓ Les raies caractéristiques de l'argent sont invisibles sur les diffractogrammes quelles que soient la nature de l'oxyde et la teneur en Ag utilisée. Ceci traduit que les particules métalliques sont bien dispersées, une caractérisation par MET permettra de déterminer la taille des cristallites,
- ✓ La valeur de l'énergie de gap de Co_3O_4 mésoporeux est inférieure à celle rapportée par d'autres auteurs ce qui pourrait être attribué à la mésostructure de Co_3O_4 ,
- ✓ Le dopage à l'argent diminue les énergies de gap des oxydes mésoporeux préparés,
- ✓ L'activité photocatalytique des oxydes mésoporeux dans la production de H_2 est exaltée après dopage à l'argent, la quantité de H_2 optimale est obtenue après environ 5mn d'irradiation et ceci quelles que soient la nature de l'oxyde et la teneur en Ag,
- ✓ Na_2SO_3 n'est pas un agent sacrificiel adéquat, la production de H_2 par photolyse de Na_2SO_3 en solution aqueuse est importante,

0,5% Ag/ TiO_2 est un catalyseur potentiel pour la production de H_2 par dissociation photocatalytique de l'eau à condition d'utiliser un agent sacrificiel adéquat. Notons que **Co_3O_4 mésoporeux** est aussi un candidat potentiel étant donné qu'il est **actif** sous irradiation de la **lumière visible** et ceci **sans aucun dopage**.

Conclusion générale

Les objectifs de ce travail étaient de mettre au point des photocatalyseurs à base **d'oxydes mésoporeux** dopés à **l'argent** présentant un potentiel dans la **production de H₂ par dissociation de l'eau** sous irradiation UV et de la lumière visible.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par DRX, UV-Vis en RD et adsorption d'azote et testés dans la dissociation photocatalytique de l'eau. Les résultats obtenus ont montré que le dopage à l'argent améliore la cristallinité de TiO₂ et Co₃O₄ mésoporeux et entraîne une diminution de leurs énergies de gap. En outre, le dopage entraîne une diminution de la surface spécifique de TiO₂ pur.

L'évaluation des oxydes mésoporeux dans la production de H₂ par dissociation de l'eau sous irradiation UV et de la lumière visible a montré que le dopage à l'argent exalte l'activité photocatalytique des oxydes mésoporeux ; la quantité de H₂ optimale est obtenue après environ 5mn d'irradiation et ceci quelles que soient la nature de l'oxyde et la teneur en Ag. En outre nous avons montré que Na₂SO₃ n'est pas un agent sacrificiel approprié, la production de H₂ par photolyse de Na₂SO₃ en solution aqueuse est importante.

Il ressort de ce travail que 0,5% Ag/TiO₂ est un catalyseur potentiel pour la production de H₂ par dissociation photocatalytique de l'eau à condition d'utiliser un agent sacrificiel adéquat ; notons que **Co₃O₄ mésoporeux** est aussi un candidat potentiel étant donné qu'il est **actif** sous irradiation de la **lumière visible** et ceci **sans aucun dopage**. Notons également qu'aucun travail n'a été reporté sur la production de H₂ par dissociation photocatalytique de l'eau sur **Co₃O₄ mésoporeux**.

Ce travail amène un certain nombre de perspectives. Tout d'abord il serait intéressant d'étudier l'influence de différents agents sacrificiels ce qui nous permettrait de déterminer l'agent sacrificiel approprié pour chacun des oxydes. Nous envisageons également d'étudier l'influence d'autres dopants et co-dopants.

Comme autres perspectives nous envisageons d'utiliser des eaux usées au lieu de l'eau douce une source précieuse dont les réserves de la planète s'épuisent. L'utilisation des eaux usées devrait permettre de les dépolluer et de produire de l'énergie, c'est un des grands défis de la recherche.

Références bibliographiques

- [1] W.R. Grove, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 14 (1839) 127.
- [2] J. Rodriguez, Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible, Université de Grenoble, 2013.
- [3] A. Valdes, J. Brillet, M. Graetzel, H. Gudmundsdottir, H.A. Hansen, H. Jonsson, P. Kluepfel, G.-J. Kroes, F. Le Formal and I.C. Man, Physical Chemistry Chemical Physics, 14 (2012) 49.
- [4] S. Thomas and M. Zalbowitz, Fuel Cells, Green Power, Publication No, LA-UR-99-3231, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 2000.
- [5] A. Konieczny, K. Mondal, T. Wiltowski and P. Dydo, International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) 264.
- [6] D. Das, N. Khanna and N.T. Veziroğlu, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ, 14 (2008) 57.
- [7] O. Bičáková and P. Straka, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 11563.
- [8] J.M. Ogden, M.M. Steinbugler and T.G. Kreutz, Journal of power sources, 79 (1999) 143.
- [9] M. Onozaki, K. Watanabe, T. Hashimoto, H. Saegusa and Y. Katayama, Fuel, 85 (2006) 143.
- [10] A. Holmen, Catalysis Today, 142 (2009) 2.
- [11] H. Balat and E. Kirtay, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 7416.
- [12] T.Y. Ahmed, M.M. Ahmad, S. Yusup, A. Inayat and Z. Khan, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (2012) 2304.
- [13] K.L. Kovács, G. Maróti and G. Rákhely, International Journal of Hydrogen Energy, 31 (2006) 1460.
- [14] S.M. Kotay and D. Das, International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) 258.
- [15] A. Le Valant, Production d'hydrogène par vaporeformage du bioéthanol brut, Poitiers, 2008.
- [16] C.m. Marchal, Synthèse et réactivité de nanocomposites Au/g-C₃N₄/TiO₂ pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible, Université de Strasbourg, 2017.
- [17] W. Doerffler and K. Hauffe, Journal of Catalysis, 3 (1964) 156.
- [18] J.-M. Herrmann, Topics in catalysis, 34 (2005) 49.
- [19] N. Meng , M.K.H. Leung, Dennis Y.C and L.K. .Sumathy, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11 (2007) 401.
- [20] M.Z.N. S. N. A. Sulaiman , N. N. Adnan , N. Bidin , S. N.Ab Razak, Journal of Physics: Conf. Series, 1027 (2018).
- [21] V. Subramanian, E.E. Wolf and P.V. Kamat, Journal of the American Chemical Society, 126 (2004) 4943.
- [22] J. Nowotny, T. Bak, M. Nowotny and L. Sheppard, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 2609.
- [23] S. Trasatti, Pure and Applied Chemistry, 58 (1986) 955.
- [24] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai and P. Jiang, Applied Catalysis A: General, 350 (2008) 111.
- [25] X. Chen, S. Shen, L. Guo and S.S. Mao, Chemical reviews, 110 (2010) 6503.
- [26] Y. Yamin, N. Keller and V. Keller, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 245 (2012) 43.
- [27] A. Alonso-Tellez, R. Masson, D. Robert, N. Keller and V. Keller, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 250 (2012) 58.
- [28] H. CHAKER, Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques, 2016.
- [29] J. Liu, T. An, G. Li, N. Bao, G. Sheng and J. Fu, Microporous and Mesoporous Materials, 124 (2009) 197.
- [30] Z.H. Al-Azri, V. Jovic, W.-T. Chen, D. Sun-Waterhouse, J.B. Metson and G.I. Waterhouse, Int. J. Nanotechnol, 11 (2014) 695.

- [31] N. Lakshmanareddy, V.N. Rao, K.K. Cheralathan, E.P. Subramaniam and M.V. Shankar, *Journal of colloid and interface science*, 538 (2019) 83.
- [32] E. Hussain, I. Majeed, M.A. Nadeem, A. Iqbal, Y. Chen, M. Choucair, R. Jin and M.A. Nadeem, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2019) 102729.
- [33] J.O. Méndez, C.R. López, E.P. Melián, O.G. Díaz, J.D. Rodríguez, D.F. Hevia and M. Macías, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147 (2014) 439.
- [34] X. Hu, L. Xiao, X. Jian and W. Zhou, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 32 (2017) 67.
- [35] L. Liao, Q. Zhang, Z. Su, Z. Zhao, Y. Wang, Y. Li, X. Lu, D. Wei, G. Feng and Q. Yu, *Nature nanotechnology*, 9 (2014) 69.
- [36] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *science* 279 (1998) 548-552.
- [37] W. Yue, W. Zhou, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 2359-2363.
- [38] B. Naik, V. Prasad, N.N. Ghosh, *Powder Technology* 199 (2010) 197-201.
- [39] J. Eberhart, Paris: Dunod (1989).
- [40] A. Hegazy, E. Prouzet, *Chemistry of Materials* 24 (2012) 245-254.
- [41] J. Iupac, *Pure Appl Chem* 31 (1972) 578.
- [42] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American chemical society* 60 (1938) 309-319.
- [43] H. Chaker, L. Chérif-Aouali, S. Khaoulani, A. Bengueddach and S. Fourmentin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 318 (2016) 142.
- [44] X.S. Li, G.E. Fryxell, C. Wang and M.H. Engelhard, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (2008) 639.
- [45] Q.G. S. Sun, H. Wang, J. Zhu, H. Guo, *Appl. Catal. B.* 97 (2010) 284.
- [46] A. Welte, C. Waldauf, C. Brabec and P.J. Wellmann, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 7256.
- [47] D. Monllor-Satoca, R. Gómez, M. González-Hidalgo and P. Salvador, *Catalysis Today*, 129 (2007) 247.
- [48] K.M. Reddy, S.V. Manorama and A.R. Reddy, *Materials Chemistry and Physics*, 78 (2003) 239.
- [49] S. Khaoulani, H. Chaker, C. Cadet, E. Bychkov, L. Cherif, A. Bengueddach and S. Fourmentin, *Comptes Rendus Chimie*, 18 (2015) 23.
- [50] R. Huang, S. Huang, D. Chen, Q. Zhang, T.-T. Le, Q. Wang, Z. Hu and Z. Chen, *Journal of colloid and interface science*, 542 (2019) 460.
- [51] C. Suwanchawalit, S. Wongnawa, P. Sriprang and P. Meanha, *Ceramics International*, 38 (2012) 5201.
- [52] K.S. Sing, *Pure and applied chemistry*, 57 (1985) 603.
- [53] H. AZZI, *Oxydation du toluéne, composé organique volatil modèle, sur des catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur oxydes poreux hautement structurés*, Tlemcen, 2014.
- [54] A. Boudjemaa and M. Trari, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 7684.
- [55] V. Kumaravel, M.D. Imam, A. Badreldin, R.K. Chava, J.Y. Do, M. Kang and A. Abdel-Wahab, *Catalysts*, 9 (2019) 276.
- [56] C. Huang, C.A. Linkous, O. Adebisi and A. T-Raissi, *Environmental science & technology*, 44 (2010) 5283.
- [57] M. Shang, H. Hou, F. Gao, L. Wang and W. Yang, *RSC Advances*, 7 (2017) 30051.

Résumé :

Ce mémoire de Master a été divisé en deux volets.

Le premier volet est une contribution à l'étude de catalyseurs nanostructurés à base d'argent présentant un potentiel dans la dissociation photocatalytique de l'eau pour la production de H₂. Cette première partie a concerné la préparation de catalyseurs à base d'argent supporté sur TiO₂ et Co₃O₄ mésoporeux par imprégnation-réduction au citrate (IRC) avec différentes teneurs en argent. Cette étude a montré que le dopage à l'argent améliore la cristallinité de TiO₂ et de Co₃O₄ mésoporeux, et diminue leurs énergies de bande interdite.

La deuxième partie a porté sur l'évaluation des activités photocatalytiques de TiO₂ et de Co₃O₄ mésoporeux dopés et non dopés, sous irradiation UV et de la lumière visible dans la dissociation photocatalytique de l'eau pour la production de H₂. Les résultats ont montré l'amélioration des activités photocatalytiques des oxydes mésoporeux dopés à l'argent, sous irradiation ultraviolette et visible.

Il ressort de ce travail que 0,5% Ag / TiO₂ est un catalyseur potentiel dans la dissociation photocatalytique de l'eau pour la production d'hydrogène, à condition d'utiliser un agent sacrificiel approprié ; Il est à noter que Co₃O₄ mésoporeux est également un candidat potentiel car il est actif sous irradiation à la lumière visible sans aucun dopage.

Mots clés : TiO₂, Co₃O₄, mésoporeux, argent, photocatalyse, dissociation de l'eau, production H₂.

Abstract:

This master's thesis has been divided in the study of two main topics.

The first part was devoted to the study of silver based nanostructured catalysts which present a real potential in photocatalytic water splitting for hydrogen production. This first part has concerned the preparation of silver catalysts supported on mesoporous TiO₂ and Co₃O₄ by impregnation–reduction with citrate (IRC), with various silver loadings. This study has shown that silver doping improves the crystallinity of mesoporous TiO₂ and Co₃O₄ and decreases their band gap energies.

The second part has concerned the evaluation of photocatalytic activities of doped and undoped mesoporous TiO₂ and Co₃O₄ both under ultraviolet and visible light irradiation in photocatalytic water splitting for hydrogen production. The results have shown the enhanced photocatalytic activities of silver doped mesoporous oxides both under ultraviolet and visible light irradiation.

It emerges from this work that 0.5% Ag / TiO₂ is a potential catalyst in photocatalytic water splitting for hydrogen production provided that a suitable sacrificial agent is used; it is worth noting that mesoporous Co₃O₄ is also a potential candidate since it is active under visible light irradiation without any doping.

Keywords: TiO₂, Co₃O₄, mesoporous, silver, photocatalysis, water splitting, production H₂.

الملخص

هذا العمل من الأطروحة الماجستير هو مساهمة في دراسة المواد الحفازة المعتمدة على الفضة المحملة على أكسيد التيتانيوم و الكوبالت الميزوبورو واستعمالها في مجال تفكك الماء ضوئيًا لإنتاج الهيدروجين. أظهرت النتائج ان وجود الفضة على أكسيد التيتانيوم و الكوبالت الميزوبورو تحسن تبلور و أنشطة التحفيز الضوئي لأكسيد الميزوبورو.

الكلمات المفتاحية: أكسيد التيتانيوم, أكسيد الكوبالت, ميزوبورو, الفضة, التحفيز الضوئي, تفكك الماء, إنتاج الهيدروجين

