



# **Remerciements**

*Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur le Professeur S.HOCINE.*

*J'adresse mes remerciements à Madame H. BOZETINE Maître de conférence Classe B à l'Université Mouloud MAMMERY, pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire. Je lui exprime ma profonde gratitude pour ses conseils et son aide pour avoir dirigé la réalisation des expériences avec patience et efficacité, tant pour l'esprit critique et la disponibilité.*

*Je tiens à remercier, Monsieur S. MEZIANE Professeur à L'Université Mouloud MAMMERY pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.*

*Je dois toute mon remerciement à Monsieur A.CHAOUCHI, Professeur à L'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté de présider ce jury.*

*J'adresse mes remerciements également à Mme D.OUKACHA Maître de conférence Classe A à l'Université Mouloud MAMMERY pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

*Enfin, mes vifs remerciements s'adressent à mes parents, mon mari, mon frère et mes sœurs, source de mon bonheur, et qui m'ont particulièrement aidée dans les situations difficiles.*

**Merci à toutes et tous !**

# *Dédicaces*

*Mes dédicaces vont :*

*Ames très chers parents*

*A mon mari monsieur Nassim DJERRAH*

*A mon frère Amine*

*A mes sœurs : Selma, Safia et seloua*

*A mes très chers enfants Maya et Aïmed Rahim*

*Je remercie mon Dieu de les avoir pré de moi.*

## Abréviations

ZnO : Oxyde de Zinc.

UV: Ultrat Violet.

CQDs : Carbone quantum dots.

CQD : Carbone quantum dots.

ZnO/CQDs : Matériaux hybride ZnO/ nanoparticule de carbone.

ZnO/CQDs/Ag : Matériau hybride ZnO/ nanoparticule de carbone/nanoparticule de Ag.

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

meV : Milliélectron volt.

NPs : Nanoparticules.

Eg : Energie de gap.

BM : Bleu de méthylène.

PL : photoluminescence.

nm : nanomètre.

mg/l : milligramme par litre.

g : gramme.

min : minute.

ml : millilitre.

## Liste des figures

**Figure I.1 :** La structure cristallographique du ZnO (Wurtzite)

**Figure II.1 :** Organigramme de synthèse par voie hydrothermale des poudres : ZnO pur, ZnO/CQDs et ZnO/CQDs/Ag

**Figure II.2:** Structure chimique du bleu de méthylène.

**Figure II.3 :** Spectre UV-Visible de bleu de méthylène

**Figure II.4 :** Schéma de diffraction de rayons X sur les plans réticulaires.

**Figure III.1 :** Solution des Cdots

**Figure III.2 :** Spectres d'absorption UV-Visible de la solution des CQDs préparée par la méthode hydrothermale à 50°C pendant 30 min.

**Figure III.3 :** Solution des CQDs-Ag.

**Figure III.4 :** Spectres d'absorption UV-Visible de la solution des CQDs et la solution des CQDs-Ag

**Figure III.5 :** Poudres de : ZnO pur, ZnO/CQDs et ZnO/CQDs-Ag

**Figure III.6 :** Spectre d'absorption U.V-visible de ZnO pur ; ZnO/CQD et ZnO/CQD/Ag.

**Figure III.7 :** Le tracer de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction d'Eg pour les différents échantillons

**Figure III.8 :** Spectres de diffraction de rayon de ZnO pur

**Figure III.9 :** Image MEB de matériau hybride de (a) ZnO pur, (b) ZnO/CQDs, (c) ZnO/CQDs/Ag

**Figure III.10 :** Changement de couleur du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation

**Figure III.11 :** Evolution des spectres d'absorption U.V –Visible du Bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence de ZnO/CQD/Ag

**Figure III.12 :** Dégradation du Bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation en présence du photocatalyseur ZnO/CQD/Ag.

**Figure III.13 :** Cinétique de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation visible en présence d'un photocatalyseur ZnO/CQD/Ag.

(a) pseudo- premier ordre, (b) pseudo-second ordre

## Liste des tableaux

**Tableau II.1** : Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses

# SOMMAIRE

---

<b>Introduction générale</b> .....	1
 <b>Chapitre: Généralités</b>	
I.1.1 l'oxyde de Zinc (ZnO).....	4
I.1.1 Propriétés structurales.....	4
I.1.2 Propriétés électroniques.....	4
I.1.3 Propriétés optiques et luminescence.....	5
I.1.4 Propriétés chimiques et catalytiques.....	5
I.2. Nanoparticules.....	6
I.2.1 Définition.....	6
I.2.2 Méthodes de synthèse.....	6
1) Nanoparticules d'oxyde métallique.....	6
2) Nanoparticules métallique (métaux nobles).....	6
3) Nanoparticules de carbone (Carbone quantum dots).....	7
I.3 Les matériaux hybrides.....	8
I.3.1 Définition d'un matériau hybride.....	8
I.3.2 Matériaux hybrides organique-inorganique.....	8
I.3.3 Le matériau hybride : oxyde métallique/CQDs.....	8
I.3.4 Le matériau hybride : oxyde métallique/CQDs/nanoparticule métallique.....	8
I.4. Photocatalyse.....	9
I.4.1 Définition.....	9
I.4.2 Principe et mécanisme de la photocatalyse.....	10

## Chapitre II: Méthodes de synthèse et de caractérisations

II.1. Méthodes de synthèse.....	17
II.2. Elaboration des nanoparticules.....	17
II.2.1 Choix des réactifs.....	17
II.2.2 Synthèse de ZnO pur.....	18
II.2.3 Synthèse des Matériaux hybride.....	18
a) Synthèse de ZnO/CQD.....	18
b) Synthèse de ZnO/CQD-Ag.....	18
II.2.4 Test photocatalytique.....	20
a) Préparation de la solution de bleu de méthylène.....	20
b) Analyse U.V visible.....	20
II.3. Méthodes de caractérisation.....	21
II.3.1 Spectroscopie d'absorption dans U.V-visible .....	21
a) préparation des échantillons.....	22
b) Détermination de $E_g$ (Energie de gap).....	22
II.3.2 Diffraction de rayons X (DRX).....	23
II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	24
II.3.4 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller).....	24

## Chapitre III: Resultat et discussion

III.1. Caractérisation des CQDs.....	27
III.2. Caractérisation des nanoparticules d'argent.....	28
III.3. Caractérisation des poudres.....	29
III.3.1. Caractérisation par UV-Visible.....	30
a) Spectre UV-Visible.....	30
b) Détermination de l'énergie de gap.....	31

III.3.2. Caractérisation par DRX.....	32
III.3.3. Caractérisation par MEB.....	32
III.3.4. Caractérisation par BET.....	33
III.4 Test photocatalytique.....	34
III.4.1 Evolution du spectre UV-visible en fonction du temps d'irradiation.....	34
III.4.2 Cinétique de dégradation.....	36
a) Cinétique de premier ordre.....	36
b) Cinétique de deuxième ordre.....	36
Référence bibliographique.....	38
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>41</b>

# ***Introduction Générale***

### Introduction générale

La photocatalyse à base de semi-conducteurs est une technologie prometteuse qui permet l'utilisation de la lumière pour la dégradation des polluants organiques. L'oxyde de zinc (ZnO) est considéré comme un photocatalyseur prometteur en raison de sa faible toxicité, de son efficacité photocatalytique élevée, de ses conditions de synthèse légères et de son faible coût. Cependant, la gamme de lumière d'adsorption étroite (uniquement en utilisant la lumière ultraviolette (UV)) et la recombinaison rapide des paires d'électrons-trous limitent son utilisation dans le domaine du visible.

Pour résoudre ces inconvénients, plusieurs stratégies ont été proposées pour modifier ZnO, comme le dopage avec des métaux ou Non-métaux, dépôt de métaux nobles hybridation avec du carbone ou couplage avec des semi-conducteurs à bande large.

L'hybridation de ZnO avec du carbone est une stratégie efficace. En raison de leur excellente conductivité électrique, les matériaux hybrides ZnO-carbone peuvent se comporter comme un réservoir photoélectrons entraînant une augmentation de la durée de vie des électrons et réduire ainsi la recombinaison des paires électrons- trous.

Les performances photocatalytiques de l'hybride ZnO/CQD dans la région de la lumière visible nécessite encore une amélioration. Pour obtenir une séparation de charge plus efficace et une absorption de lumière visible, des séries des hybrides ternaire tels que ZnO/CQD/Ag [1], Ag / ZnO-graphene [2-3], Ag/ZnO-carbone nanofibres [4], et Ag / ZnO-couches de carbone amorphe [5-6], ont été synthétisées. L'argent (Ag) a été largement utilisé par rapport à d'autres métaux nobles en raison de son faible coût, sa non toxicité, ainsi que de ses très hautes performances électriques et sa conductivité thermique. Basé sur l'effet synergique de ZnO, Ag NPs et matériaux carbone, les hybrides ternaires Ag / ZnO-carbone ont présenté une activité photocatalytique améliorée par rapport aux hybrides binaire Ag / ZnO ou ZnO-carbone.

Le but principal de cette étude est de synthétiser un nouveau photocatalyseur ternaire ZnO / CQDs –Agd'une efficacité photocatalytique améliorée par une voie de synthèse facile et qui respecte le principe de chimie verte.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres :

## Introduction générale

---

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique donnant en premier lieu, les propriétés principales des différents matériaux étudiés (ZnO pur ; les CQDs ; les hybrides binaire CQDs / Ag et les hybrides ternaire ZnO/ CQDs / Ag), leurs méthodes de synthèses et leurs domaines d'application.

Le deuxième chapitre décrit d'une part la méthode de synthèse, l'élaboration des nanoparticules (ZnO, CQDs et les nanoparticules d'argent (NPAg)) et la synthèse des matériaux hybrides (CQDs / Ag et ZnO / CQDs /Ag), d'autre part les principes de base des techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre représente tous les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

En fin une conclusion qui résume l'essentiel des résultats obtenus.

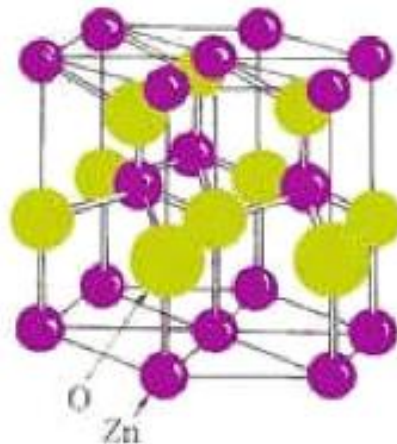
## I.1 L'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grand gap direct possédant un écart entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) de 3,37 eV à température ambiante). Il est moins toxique, peu cher et il a donc été utilisé dans la commercialisation des crèmes solaires, des peintures blanches, des verres conducteurs et des réactifs antibactériens.

### I.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc se présente sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale (Phase B4), la structure blende (phase B3) et la structure Rocksalt (phase B1) qui se forme à haute pression (10-15 GPa).

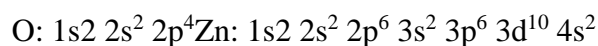
A température et pression ambiante, le ZnO se cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace  $P63mc$ . Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction  $[0002]$  appelé également l'axe  $c$ . Les paramètres de la maille élémentaire sont  $a = 0.32496$  nm,  $c = 0.52042$  nm et  $\beta = 120^\circ$ , (Figure I.1). Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement.



**Figure I.1** : La structure cristallographique du ZnO (Wurtzite)

### I.1.2 Propriétés électroniques

On rappelle que les structures électroniques de bande d'oxygène et du zinc sont :



Lorsque Zn et O se lient dans le matériau ils forment un semi-conducteur. La largeur de la bande interdite pour le ZnO (différence énergétique entre le minimum de la bande de

# Chapitre I : Généralités

---

conduction et le maximum de la bande de valence) est de 3.37 eV à la température ambiante. Cette valeur varie avec la température.

Lorsqu'on introduit des atomes étrangers, ils peuvent occuper les sites des atomes de Zn, de O ou se mettre en position interstitielle (entre deux atomes du réseau). De même, sans dopage les atomes en excès de Zn peuvent aussi se mettre en positions interstitielles ( $Zn_i$ ). Dans le réseau de ZnO, il y a aussi des places vacantes (non occupées) de l'oxygène. On appelle ces imperfections «défauts de structure ». Leurs énergies sont toujours situées dans la bande interdite. Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle très important dans les caractéristiques du semi-conducteur. Ils peuvent modifier considérablement leurs propriétés pour obtenir des matériaux à paramètres ajustés pour les applications particulières en modifiant simplement les caractéristiques du dopant (type, nature, température, concentration, technique de dopage, etc.) [6]. Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [7].

## I.1.3 Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration.

Le spectre de photoluminescence (PL) du ZnO présente plusieurs bandes d'émission allant du proche UV (350 nm) au domaine du visible (400-800 nm). Il se caractérise par une forte énergie du premier et du deuxième exciton qui sont respectivement de 60 meV et de 15 meV, comparables à l'énergie de l'agitation thermique ambiante de 26 meV.

## I.1.4 Propriétés chimiques et catalytiques

L'efficacité de l'oxyde de zinc comme catalyseur dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [8]

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, et aussi de l'oxydation des phénols.

## **I.2 Nanoparticules**

### **I.2.1 Définition**

On appelle nanoparticule une particule de taille comprise entre 1 et 100 nm. Les matériaux de cette taille confèrent souvent des propriétés physiques et chimiques uniques et nouvelles, non rencontrées avec le matériau massif. Les nanoparticules trouvent des applications dans de nombreux domaines allant du biomédical à la cosmétique en passant par la catalyse.

A l'échelle nanométrique, la proportion des atomes d'une particule qui se trouve à sa surface augmente. Ceci engendre une modification des propriétés mettant en jeu les échanges à l'interface entre le matériau et son environnement telles que la tension superficielle et la réactivité chimique des particules [9]. Les propriétés des nanoparticules d'un même matériau peuvent être différentes selon les méthodes de synthèse [10].

### **II.2.2 Méthodes de synthèse**

#### **1) Nanoparticules d'oxyde métallique**

Les nanoparticules d'oxyde de zinc sont généralement synthétisées selon deux types de méthode :

La voie « physique » qui concerne des synthèses sous vide tel que : les méthodes de condensation de vapeur, l'évaporation thermique, la méthode sputtering, les méthodes laser et la méthode de pyrolyse par jet.

La voie « chimique » qui a généralement lieu en milieu liquide tel que : la méthode sol-gel les méthodes de synthèse à basse température en solution, la méthode de la microémulsion.

#### **2) Nanoparticules métalliques (métaux nobles)**

La synthèse des nanoparticules de métaux nobles pour différentes applications comme la catalyse, l'électronique, l'optique, l'environnement et la biotechnologie est d'une importance considérable. L'or, l'argent et le cuivre sont largement utilisés pour la synthèse des nanoparticules en dispersion stable.

Généralement les nanoparticules métalliques sont préparées et stabilisées par des méthodes physiques et chimiques. Les approches chimiques comme la réduction chimique, la technique électrochimique, et la réduction photochimique sont largement utilisés [11]. Des études montrent que la taille, la morphologie, la stabilité et les propriétés (physique et chimique) de ces nanoparticules métalliques sont fortement influencés par les conditions expérimentales, les interactions entre les ions métalliques et l'agent réducteur.

# Chapitre I : Généralités

---

Les nanoparticules d'argent sont par définition composées d'Argent de valence zéro mais il y a de fortes chances qu'il y ait rapidement une oxydation en  $Ag^+$  à leur surface [12].

Cette dimension particulière des nanoparticules leur procure de nouvelles caractéristiques qui ne sont pas présentes pour de plus grandes molécules. Par exemple, leur grande surface de contact par rapport à leur petit volume leur procure une plus grande réactivité que les composés de plus grande taille. Étant donné leur taille, leurs propriétés chimiques, mécaniques, électroniques et nucléaires peuvent être très différentes que ce qui est normalement observé pour les métaux [13].

La réduction est la méthode la plus utilisée pour la préparation des dispersions colloïdales de nanoparticules d'argent stable dans l'eau et dans des solvants organiques. Les agents réducteurs utilisés sont : Le  $NaBH_4$ , les citrates, et les polysaccharides (glucose, fructose.....)[10].

Les nanoparticules d'argent ont plusieurs propriétés qui les rendent si populaires. Une de leurs grandes propriétés est un pouvoir antibactérien. En effet, elles agissent efficacement pour tuer plusieurs sortes de bactéries Gram-positive (exp: *Listeria*), Gram-négative (exp : *Salmonella*) et des bactéries résistantes aux antibactériens. C'est une des raisons pour lesquelles, sont très populaires dans les emballages des aliments, dans le milieu hospitalier et dans les tissus anti odeur. Les nanoparticules d'argent sont aussi efficaces comme agents antifongiques, antiviraux et anti-inflammatoires. Elles sont aussi utilisées pour la détection de différentes molécules biologiques [14].

### 3) Nanoparticule de carbone (Carbone quantum dots)

Les carbones quantum dots (CQD) sont des nanoparticules de carbone quasi sphérique inférieur à 10 nm [15]. Ils forment des systèmes conjugués ayant des atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et  $sp^3$  avec beaucoup de groupes contenant de l'oxygène.

Les CQDs possèdent des propriétés de photoluminescence (PL) comparables à celles des semi-conducteurs, mais elles dépassent leur homologue en faible toxicité, à faible coût, à la simplicité de leur synthèse et la facilité de la fonctionnalisation de leur surface.

Vus leurs diverses propriétés, les CQD ont fait l'objet de plusieurs études à grande échelle sur leur synthèse, leurs propriétés et leurs applications.

# Chapitre I : Généralités

---

Les CQDs ont trouvés de larges applications dans le domaine de la catalyse, la détection optique, la détection électrochimique, la biomagerie et l'imagerie cellulaire. Elles sont également utilisées en tant que nanosondes pour la détection d'ions métalliques et des anions inorganiques comme  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{ClO}^-$  et  $\text{I}^-$  [16-19].

L'exploration efficace des chemins de synthèse des CQD a été centrée autour de 2010. En résumé, les CQD sont obtenus par deux méthodes de synthèse : les méthodes dites «top-down» et les méthodes dites "bottom-up".

La première méthode se réfère à la rupture de matériaux massifs, tels que le graphite [20-21], les nanotubes de carbone [22], la poussière de carbone [23] et le charbon actif [24], par ablation laser, oxydation électrochimique et oxydation chimique.

D'autre part, l'approche "bottom-up" produit des CQD à partir de précurseurs moléculaires tels que le citrate [25], les glucides et les biomasses diversifiées (lait de soja, les déchets agroalimentaire, banane...etc) [26-27] au moyen de traitement hydrothermal et de traitement thermique. En choisissant la méthode hydrothermale, des CQDs de haute qualité sont obtenus d'une manière simple avec des matériaux peu coûteux et disponibles.

## **I.3 Les matériaux hybrides**

L'élaboration de nanohybrides a ouvert la voie vers de nouvelles applications dans le domaine de l'optique, l'énergie, l'environnement, la biologie et la médecine. Les matériaux hybrides fonctionnels impliquent à la fois des NPs inorganiques et des molécules organiques.

### **I.3.1 Définition d'un matériau hybride**

Sanchez [28] définit un matériau hybride comme un matériau constitué d'au moins deux phases, dans lequel l'une de ces phases aucune dimension comprise entre le dixième et la centaine de nanomètre.

### **I.3.2 Matériaux hybrides organique-inorganique**

Les matériaux hybrides organique-inorganique combinent à la fois les propriétés propres de la partie organique et de la partie inorganique. Le cœur inorganique apporte une morphologie et une structure définie et présente une surface caractéristique très réactive permettant une interaction avec des composés organiques.

# Chapitre I : Généralités

---

On distingue deux types d'hybrides en fonction du mode d'arrangement entre les constituants :

- **Les hybrides de classe I** sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/inorganique sont faibles (de type Van Der Waals, ou électrostatiques)
- **Les hybrides de classe II** sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/inorganique sont fortes de type covalentes.

## I.3.3 Le matériau hybride oxyde métallique/CQDs

L'hybridation de matériaux carbonés avec des composant fonctionnels inorganique tel que les oxydes métalliques représente une stratégie robuste pour développer de nouvelles fonctionnalités et améliorer leur propriétés photocatalytique. Par conséquent l'hybridation des CQD avec différent oxydes métalliques tels que SiO<sub>2</sub> [29], TiO<sub>2</sub> [29-30], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[31], Ag<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>[2] ,Cu<sub>2</sub>O[32] a été réalisée.

## I.3.4Le matériau hybride : oxyde métallique/CQDs/nanoparticule métallique

L'Argent a été largement utilisé en raison de son faible coût et sa faible toxicité, ainsi que sa conductivité thermique importante. Pour parvenir à une séparation de charge plus efficace et l'absorption de la lumière visible dans les réactions photocatalytiques, des hybrides ternaires tels que Ag/ZnO /graphène [37-38], des CQDs / Ag/ ZnO [5], des nanofibres de carbone / Ag / ZnO [4] et des couches de carbone /Ag / ZnO amorphe [33-36] ont été synthétisés. Ces hybrides sont obtenus par plusieurs méthodes de synthèse : La méthode hydrothermale [1], la méthode de calcination et de la photodéposition [39].

## I.4 Photocatalyse

### I.4.1 Définition

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons). Elle est aussi appliquée dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées.

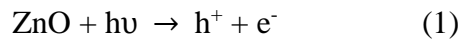
La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur (une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique).

## I.4.2 Principe et mécanisme de la photocatalyse

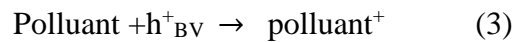
Le principe de la photocatalyse est basé sur la génération de photoélectrons ( $e^-$ ) dans la bande de conduction et de trous ( $h^+$ ) dans la bande de valence du semi-conducteur après exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Elle repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur, Les charges  $e^-/h^+$  migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de site redox pour la destruction de polluants adsorbés.

Les principales réactions qui ont lieu sont les suivantes :

Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction.



Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés à la surface de semi-conducteur, suivant les réactions :



Les radicaux hydroxyles formés participent également à la dégradation des polluants :



***Partie Bibliographique***  
***Chapitre I : Généralités***

## ***Chapitre II***

# ***Méthodes de synthèse et de caractérisation***

## Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

### II.1 Méthode de synthèse

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou destransformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant qui est généralement l'eau [40]. Elle permet la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition ...) [41].

La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produits purs et bien cristallisés. On peut aussi contrôler par voie hydrothermale la morphologie et les dimensions des particules en utilisant des autoclaves spécifiques [42].

L'utilisation de l'eau comme solvant nous permet de réduire la quantité de solvants organiques et des substances dangereuses. Les basses températures sont un autre avantage de cette méthode puisqu'elle consomme moins d'énergie. Vu ces différents avantages la méthode hydrothermale a été choisie pour notre synthèse.

### II.2 Elaboration des nanoparticules

#### II.2.1 Choix des réactifs

Les différents réactifs utilisés dans la synthèse des matériaux sont cités dans le tableau II.1.

**Tableau II.1 :** Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses

Nom commercial	Formule chimique	Masse molaire	Etat physique
Acétate de zinc d'hydraté	$Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$	219.49g/mol	Solide
D-fructose	$C_6H_{12}O_6$	180 g/mol	Solide
Hydroxyde de sodium	NaOH	40g/mol	Solide
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	169.87g/mol	Solide

#### II.2.2 Synthèse de ZnO pur

Le ZnO pur a été préparé par la méthode hydrothermale. Dans un flacon en Téflon, une masse de 0.548 g d'acétate de zinc a été dissoute dans 10 ml de NaOH (250mM). Le mélange est chauffé à 80°C pendant 3 h dans un bain d'huile de silicone. Le précipité a été recueilli par centrifugation, lavé avec l'eau distillée, séché pendant 12 h à 80°C puis recuit pendant 12 h à 200°C.

### II.2.3 Synthèse des matériaux hybride

#### a) Synthèse de ZnO/CQDs

La solution des nanoparticules de carbone (CQDs) a été préparée par le mélange de D-fructose (0.5M) et de NaOH (0.5M). Dans des flacons en Téflon, on mélange 5ml de fructose et 5ml de NaOH. Ensuite le mélange est chauffé à 50°C pendant 30 minutes.

A température ambiante, une masse de 0.274g d'acétate de zinc a été dissoute dans la solution des CQDs. Le pH de la solution est ajusté à 10 par l'ajout goutte à goutte de NaOH (8M). Le mélange est chauffé à 80°C pendant 3 h. Le précipité obtenu est recueilli par centrifugation, lavé avec l'eau distillée à plusieurs reprises pour éliminer les impuretés, séché à 50°C pendant 12 heures puis recuit à 200°C pendant 12h.

#### b) Synthèse de ZnO/CQDs-Ag

La solution des nanoparticules (CQDs-Ag) est obtenue par la réduction d'un sel d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) avec les CQDs. Expérimentalement, à température ambiante un volume de 2.5ml d'une solution d' $\text{AgNO}_3$  (0.01M) est ajouté à 10ml de la solution des CQDs.

Une masse de 0.274g de l'acétate de zinc a été dissoute dans la solution (CQDs-Ag) obtenue. La solution a été transférée dans un flacon en Téflon et chauffé à 80°C pendant 3 heures. Le précipité obtenu est récupéré par centrifugation, lavé avec l'eau distillée à plusieurs reprises pour éliminer les impuretés et sécher à 80°C pendant 12 h et finalement recuit à 200°C pendant 12h.

Le mode opératoire suivi lors de l'élaboration de ZnO pur, les hybrides ZnO/CQDs et ZnO/CQDs/Ag, qui sont sous formes de poudres est représenté dans l'organigramme suivant :

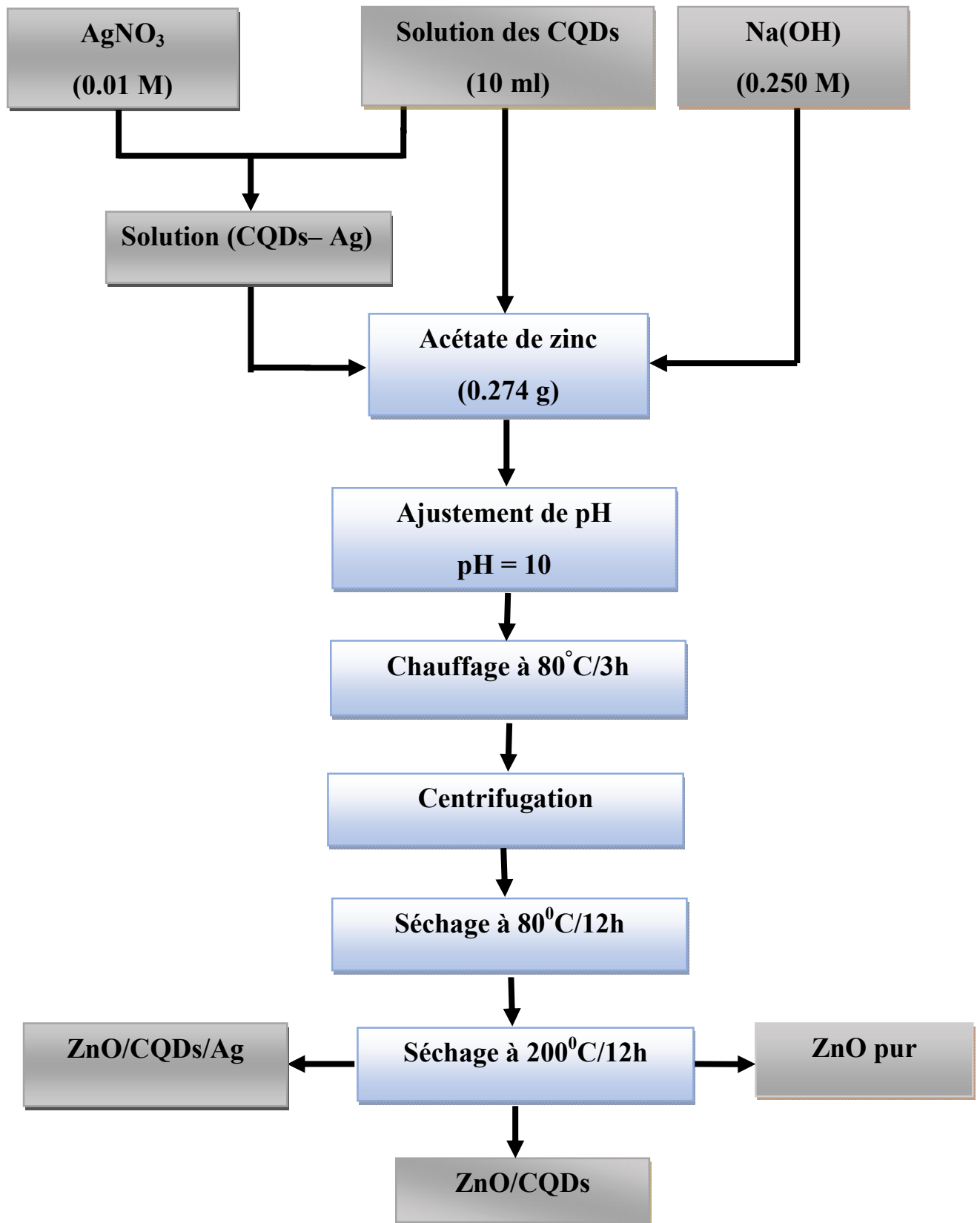
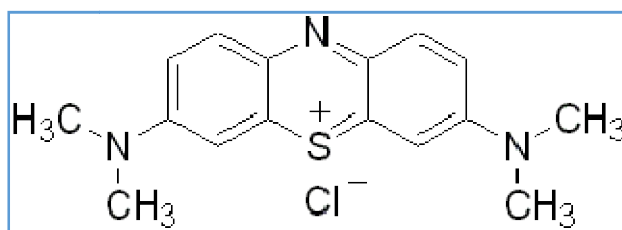


Figure II.1 : Organigramme de synthèse par voie hydrothermale des poudres :  $\text{ZnO}$  pur,  $\text{ZnO/CQDs}$  et  $\text{ZnO/CQDs/Ag}$ .

### II.2. 4 Testphotocatalytique

L'activité photocatalytique des échantillons a été évaluée par la dégradation de bleu de méthylène. Le bleu de méthylène est un colorant basique ou cationique, appelé aussi chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium. Sa formule est  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , soluble dans l'eau et moins soluble dans l'alcool. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [43-44]. Il se présente sous forme de poudre cristalline d'un bleu foncé et d'un dérivé azoté (Figure II.2).



*Figure II. 2 : Structure chimique du bleu de méthylène.*

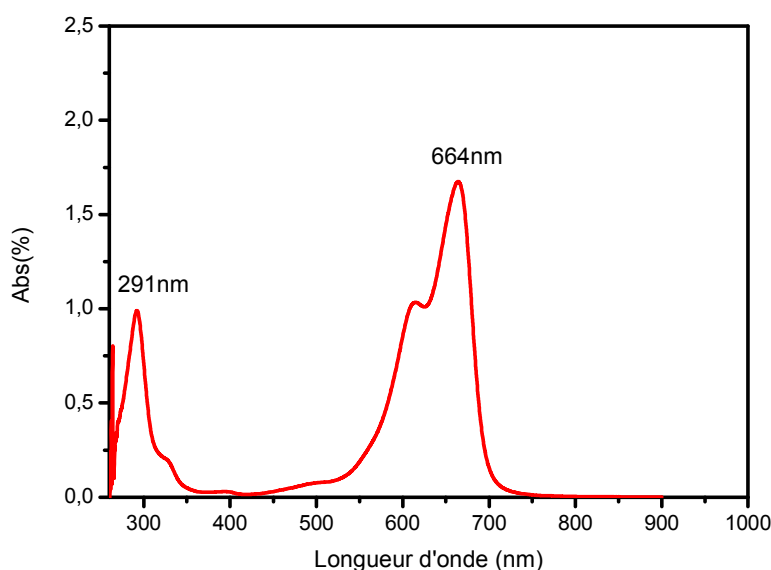
Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne en raison de sa stabilité moléculaire. Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes.

#### a) Préparation de la solution de bleu de méthylène

La solution mère du B.M de concentration  $1 \text{ g L}^{-1}$  a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée. Les solutions standards pour le test photocatalytique, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'à la concentration désirée.

#### b) Expériences photocatalytique

La figure II.3 représente le spectre UV-Visible de la solution de bleu de méthylène obtenu après dilution. D'après le spectre la longueur d'onde correspondant aux maximums d'absorption du bleu de méthylène.



*Figure II.3 : Spectre UV-Visible de bleu de méthylène*

Pour une expérience photocatalytique typique, 0,05g de photocatalyseur (ZnO-CQD<sub>s</sub>-Ag (1,5 ml)) ont été ajoutés à 50 ml de bleu de méthylène de concentration 50mg/l. Avant l'irradiation, la suspension a été agitée magnétiquement à l'obscurité pendant 30 minutes pour établir l'équilibre adsorption-désorption. Une lampe UV de 125 W a été utilisée. Environ 3 ml de la suspension ont été prélevés chaque 30 min dans un intervalle de temps donné et centrifugés pour retirer le photocatalyseur. Les concentrations de réactif ont été déterminées par la Spectroscopie UV-Vis

### II.3 Méthodes de caractérisation

#### II.3.1 Spectroscopie d'absorption dans U.V-visible

La spectroscopie d'absorption U.V-Visible est basée sur la propriété des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le visible [400 nm– 800 nm], Le proche U.V [400 nm – 200 nm] et l'U.V lointain [200nm – 10nm].

Dans une molécule, les transitions électroniques U.V- Visible mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm<sup>-1</sup> soit 160 à 665 kJ.mol<sup>-1</sup>). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

## Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

---

Lorsque une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration  $C$  contenue dans une cuve d'épaisseur  $l$ , une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Suivant la loi de Beer-Lambert, l'intensité de la lumière monochromatique décroît de façon exponentielle lorsqu'elle traverse un milieu transparent en fonction de la distance parcourue et de la densité des espèces absorbantes dans ce milieu.

La loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon l C$$

$I_0$  : Intensité transmise

$I$  : Est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution.

$l$  : Est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) en cm

$C$  : Concentration des espèces absorbantes en  $\text{mol.L}^{-1}$

$A$  : Absorbance de la solution sans unité ( $A = \log(I_0/I)$ )

$T$  : Transmission.

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire en  $\text{L.mol}^{-1} .\text{cm}^{-1}$ . C'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée.

### a) Préparation des échantillons

Les solutions utilisées pour la caractérisation UV-Visible des échantillons ont été préparées en dissolvant une masse de chaque poudre dans de l'eau distillée de sorte à avoir une solution diluée d'une concentration de  $10^{-5}$  mol/l.

### b) Détermination de $E_g$ (Energie de gap)

L'absorption fondamentale, qui correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la nature et la valeur de la bande interdite d'un semi-conducteur. Le coefficient d'absorption ( $\alpha = 2.3026 A/d$ ) est une fonction de l'énergie des photons incidents  $h\nu$  et de la bande interdite  $E_g$  donné par la loi Tauc [45- 46] :

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$$

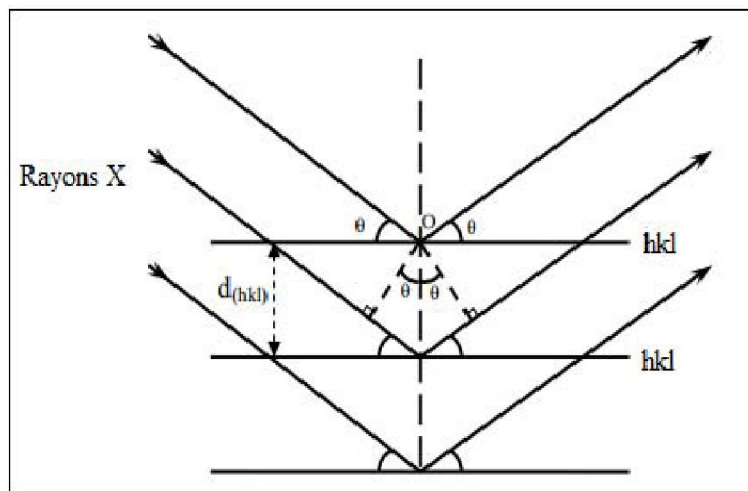
Où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence et  $B$  est une constante.

Pour déterminer  $E_g$ , il faut donc tracer  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  et l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe détermine la valeur de l'énergie de gap  $E_g$ .

### II.3.2 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborées et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de données JCPDS. Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites, et les contraintes présentes dans l'échantillon à analyser.

Lorsqu'un échantillon est irradié à l'aide d'un faisceau de rayons X, il en résulte des faisceaux diffractés dans une direction donnée par chacun des plans réticulaires à chaque fois que la condition de diffraction est satisfaite (Figure II.4). En effet, les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles d'indice de Miller  $(hkl)$  dont la distance qui les sépare est appelée distance inter-réticulaire ( $d_{hkl}$ ).



**Figure II.4 :** Schéma de diffraction de rayons X sur les plans réticulaires.

La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg qui relie l'espacement entre les plans réticulaires ( $d_{hkl}$ ) à l'angle d'incidence :

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

Où  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (**hkl**) diffractant,  $\theta$ , l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon,  $\lambda$ , la longueur d'onde de rayons X incidents et  $n$ , un nombre entier.

Si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous pouvons, à partir de la mesure de l'angle  $\theta$ , déterminer les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  caractéristiques du matériau étudié. Nous pouvons alors identifier les phases et les structures cristallines du matériau en les comparant avec des bases de données dans le fichier de l'International Center of Diffraction Data (ICDD).

### II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation et d'analyse de la morphologie d'un matériau. Il apporte des informations sur la structure et la texture d'une poudre mais aussi sur la taille et la forme des grains et leurs agglomérations selon le grossissement choisi.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successive et à transmettre le signal de détecteur à un écran cathodique dont le balayage exactement synchronisé avec celui de faisceau incident. A partir du moment où le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface du matériau, deux types d'électrons sont émis : secondaires et rétrodiffusés. Ce type d'électrons renseigne donc sur la topologie de l'échantillon analysé.

### II.3.4 Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)

La surface spécifique,  $S_{BET}$  représente le rapport entre la surface et la masse d'un solide. La surface d'un solide est déterminée à partir de la quantité de gaz qu'il adsorbe. La méthode BET par Brunaue-Emmett-Teller permet de relier la quantité du gaz adsorbé à la surface du solide.

$$S_{BET} = \frac{\text{surface développée par la poudre}}{\text{la masse de la poudre}}$$

Pour des particules sphériques de rayon  $r$  et de densité  $\rho$ , la valeur de  $S_{BET}$  peut être reliée au diamètre équivalent de particules  $\emptyset$ .

## Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

---

$$S_{\text{BET}} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho} = \frac{3}{r \times \rho} = \frac{6}{\emptyset \times \rho}$$

$$\emptyset = \frac{6}{S_{\text{BET}} \times \rho}$$

## ***Chapitre III***

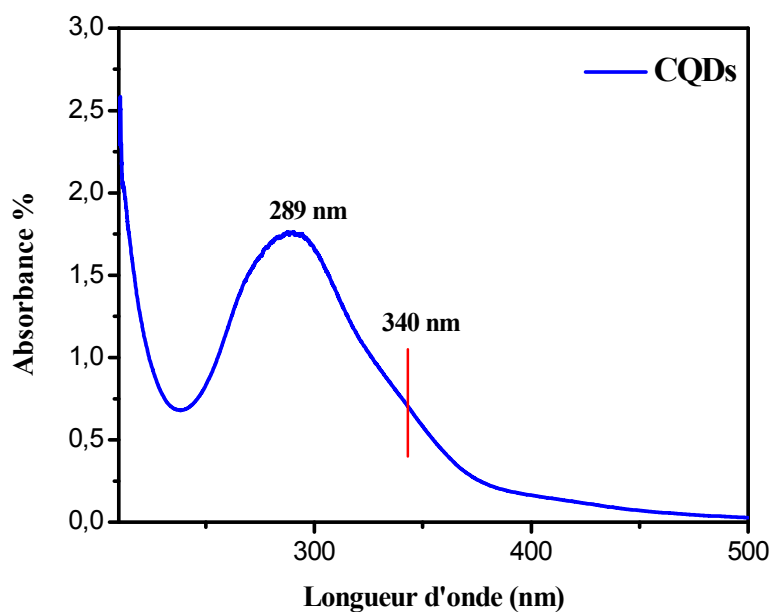
### **Résultats et discussion**

### III.1 Caractérisation des CQDs

Les CQDs sont obtenues par le chauffage d'un mélange équimolaire de D-fructose et de NaOH. Initialement le mélange est incolore, une coloration jaune commence à apparaître (Figure III.1) ce qui indique la formation des CQDs. Le pH de la solution des CQDs est ajusté à 10.



*Figure III.1. Solution des CQDs.*



*Figure III.2. Spectres d'absorption UV-Visible de la solution des CQDs préparée par la méthode hydrothermale à 50°C pendant 30 min.*

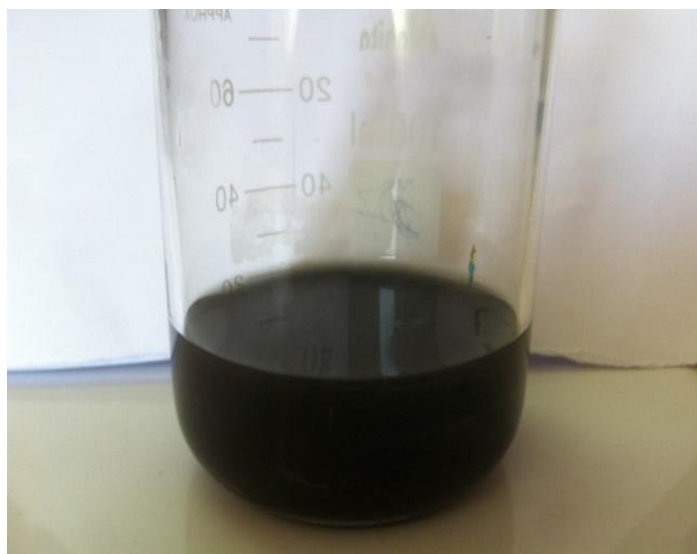
## Chapitre III : Résultats et discussion

La formation des CQDs est confirmée par la spectroscopie UV-Visible. Le spectre d'absorption UV-visible de la solution CQDs à température ambiante est représenté par la figure (III.2).

Les spectres d'absorption UV-vis de la figure III.2 montrent que les CQD ont une large bande d'absorption, avec un pic centré à 289 nm et un épaulement à 340 nm, attribué aux absorptions typiques d'un système  $\pi$  aromatique (transition  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$  des particules de nanocarbone [47-48]).

### III.2 Caractérisation des nanoparticules d'argents

Les nanoparticules d'argent sont obtenues par la réduction d'Ag ( $\text{NO}_3$ ) par les CQDs. Après l'ajout de la solution d'AgNO<sub>3</sub>, une coloration grise apparaît ce qui indique la formation des nanoparticules d'argent (Figure III.3). ( $10 < \text{pH} < 12$ ). La formation de ces nanoparticules est confirmée par l'analyse UV-Visible.

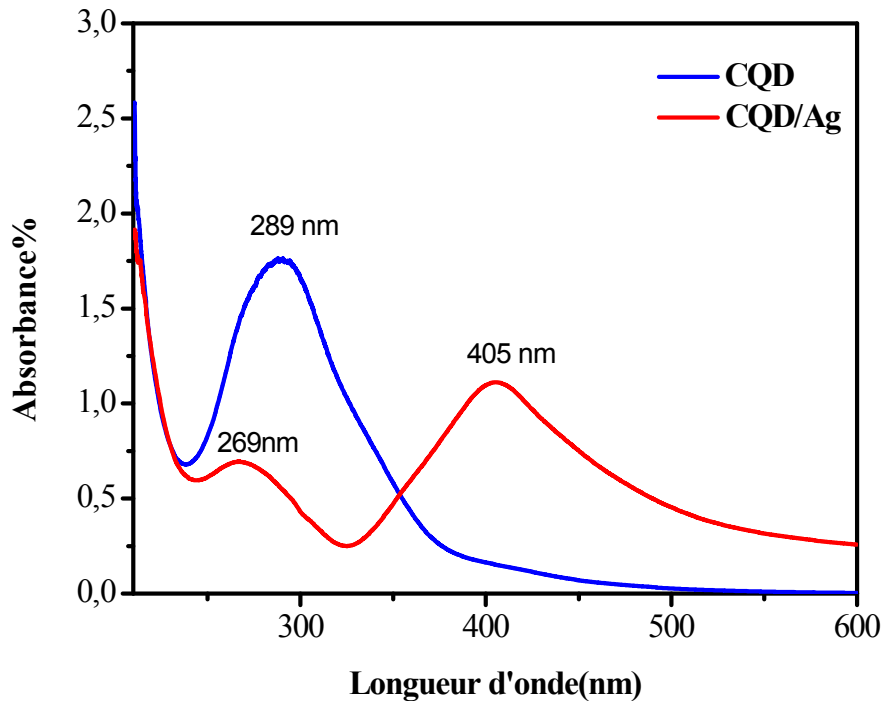


*Figure III.3. Solution des CQDs-Ag*

Les propriétés optiques des CQD et Ag / CQD ont été caractérisés par la spectroscopie UV-Vis. La figure III.4 représente le spectre UV-Visible de la solution des CQDs et la solution des nanoparticules d'argent.

On remarque l'apparition d'une large bande d'absorption entre 380 nm et 480 nm avec un pic centré à 405 nm. Ce pic correspond aux nanoparticules d'argent [49]. On remarque aussi que la bande d'absorption des CQDs persiste toujours, indiquant la formation d'un

hybride CQDs/Ag. Le déplacement du pic d'absorption des CQDs est peut être dû à la variation de leur taille.



*Figure III.4. Spectres d'absorption UV-Visible de la solution des CQDs et la solution des CQDs-Ag*

### III.3 Caractérisation des poudres

Les poudres sont obtenues par la méthode hydrothermale. La figure III.5 représente les différentes poudres obtenues.

Le résultat montre que ZnO pur est de couleur blanc, après l'ajout des CQDs la couleur devienne jaune qui indique la présence des nanoparticules de carbone. Un autre changement de couleur (grise) est observé après l'ajout des nanoparticules d'Ag indiquant la présence des nanoparticules d'Ag dans le matériau hybride obtenu.

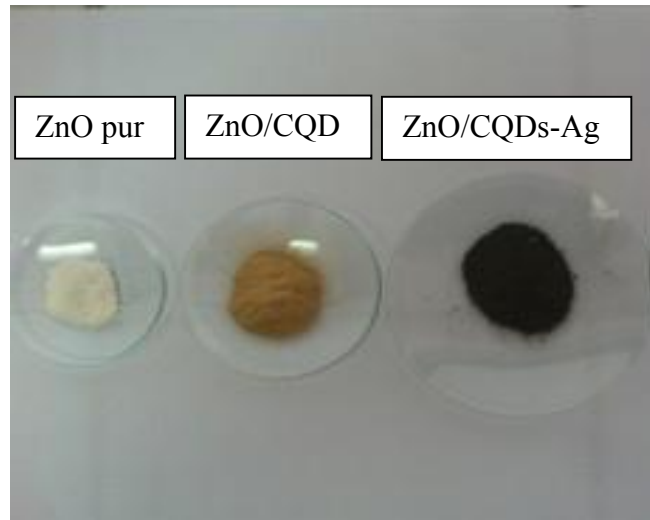


Figure III.5 : Poudres de ZnO pur, ZnO/CQDs et ZnO/CQDs-Ag

### III.3.1 Caractérisation par UV-Visible

#### a) Spectre UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-visibles des poudres de ZnO pur, de ZnO/CQDs et ZnO/CQDs-Ag en solution aqueuse et à température ambiante sont représentés sur la figure (III.6).

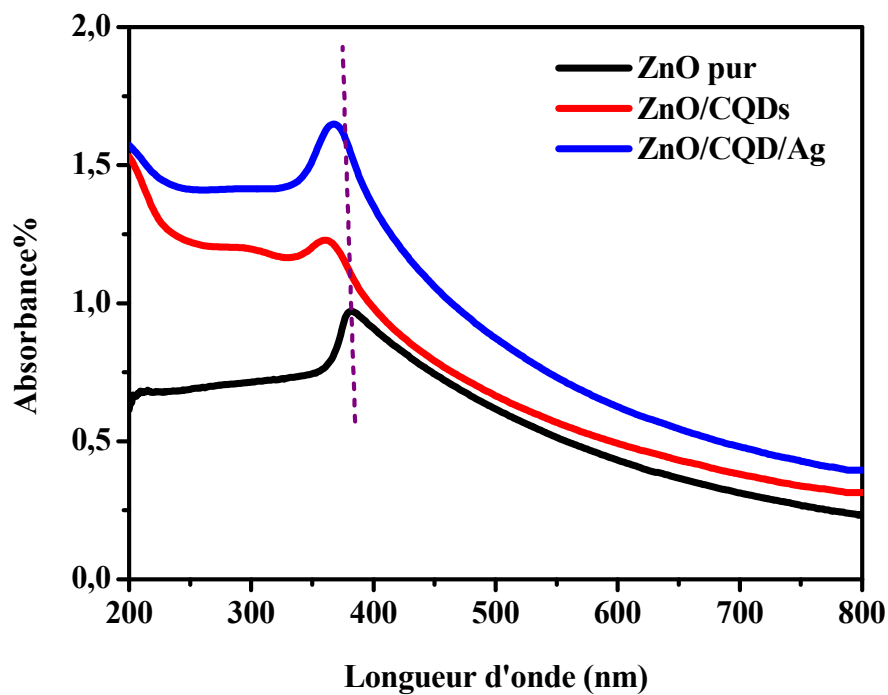


Figure III.6 : Spectre d'absorption U.V-visible de ZnO pur ; ZnO/CQD et ZnO/CQD/Ag.

## Chapitre III : Résultats et discussion

La figure III.6 montre le spectre d'absorption UV-Visible des trois échantillons dans UV-visible qui est attribuée à l'absorption de bande interdite intrinsèque de ZnO [50].

Pour ZnO pur une bande d'absorption est observée autour de 380 nm. Cette bande correspond à la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction. Dans le cas de ZnO/CQD, et ZnO/CQD/Ag un déplacement des pics vers les faibles longueurs d'onde a été observé.

On remarque aussi qu'après l'ajout des nanoparticules d'argent une forte absorption dans le domaine du visible. Cette augmentation est peut être due à l'augmentation de défauts dans la structure de ZnO.

### b) Détermination de l'énergie du gap

L'énergie de gap est déterminée par l'extrapolation de la partie linéaire du graphe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ . La figure III.7 montre le tracer de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  de différents échantillons.

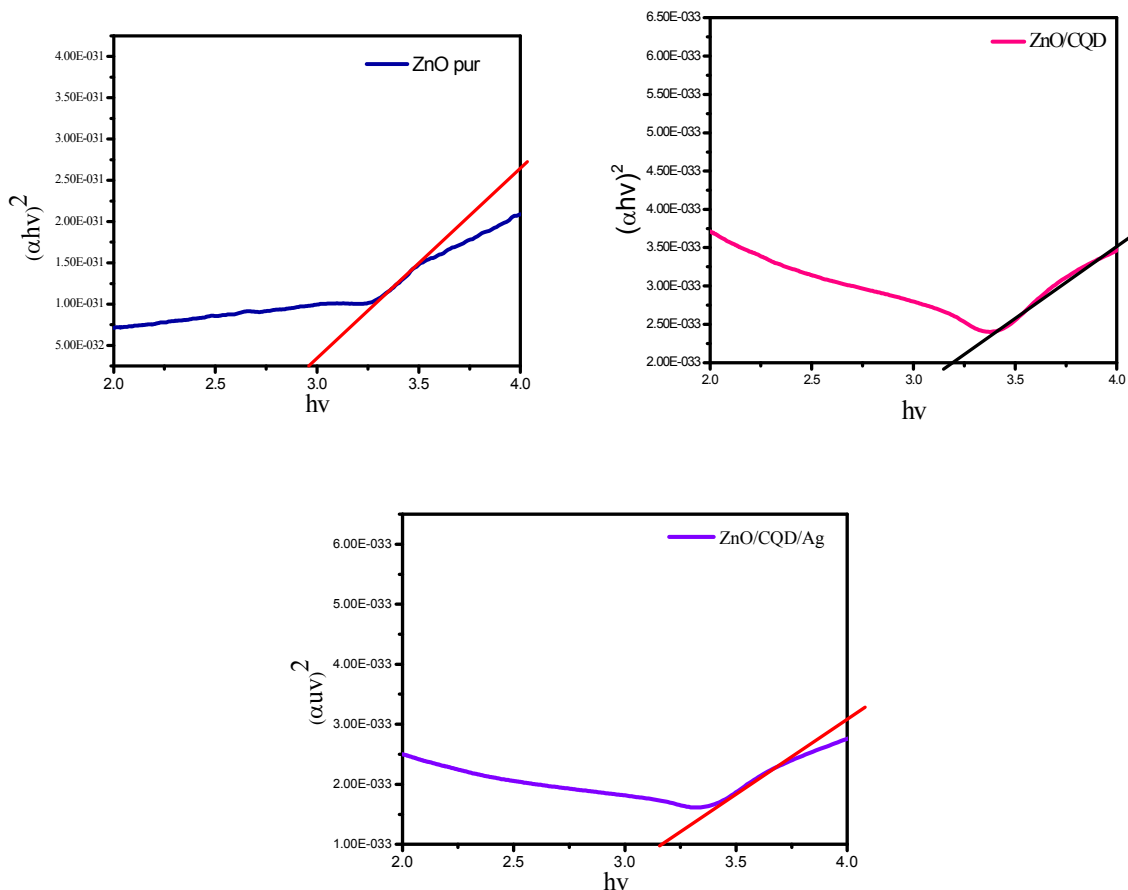


Figure III.7 : Le tracer de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $E_g$  pour les différents échantillons

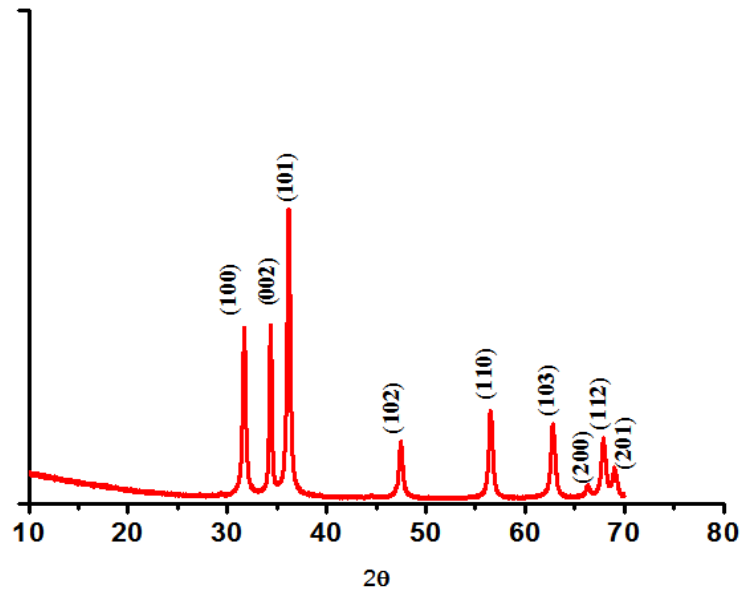
## Chapitre III : Résultats et discussion

L'énergie de gap des trois matériaux est de 2.97 eV pour le ZnO pur, 3.24 eV pour ZnO/CQDs et de 3.10 pour ZnO/CQDs/Ag.

### III.3.2 La caractérisation par DRX

L'analyse par diffraction de rayons X est effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type Philips X'Pert, en utilisant la raie de cuivre  $K\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .

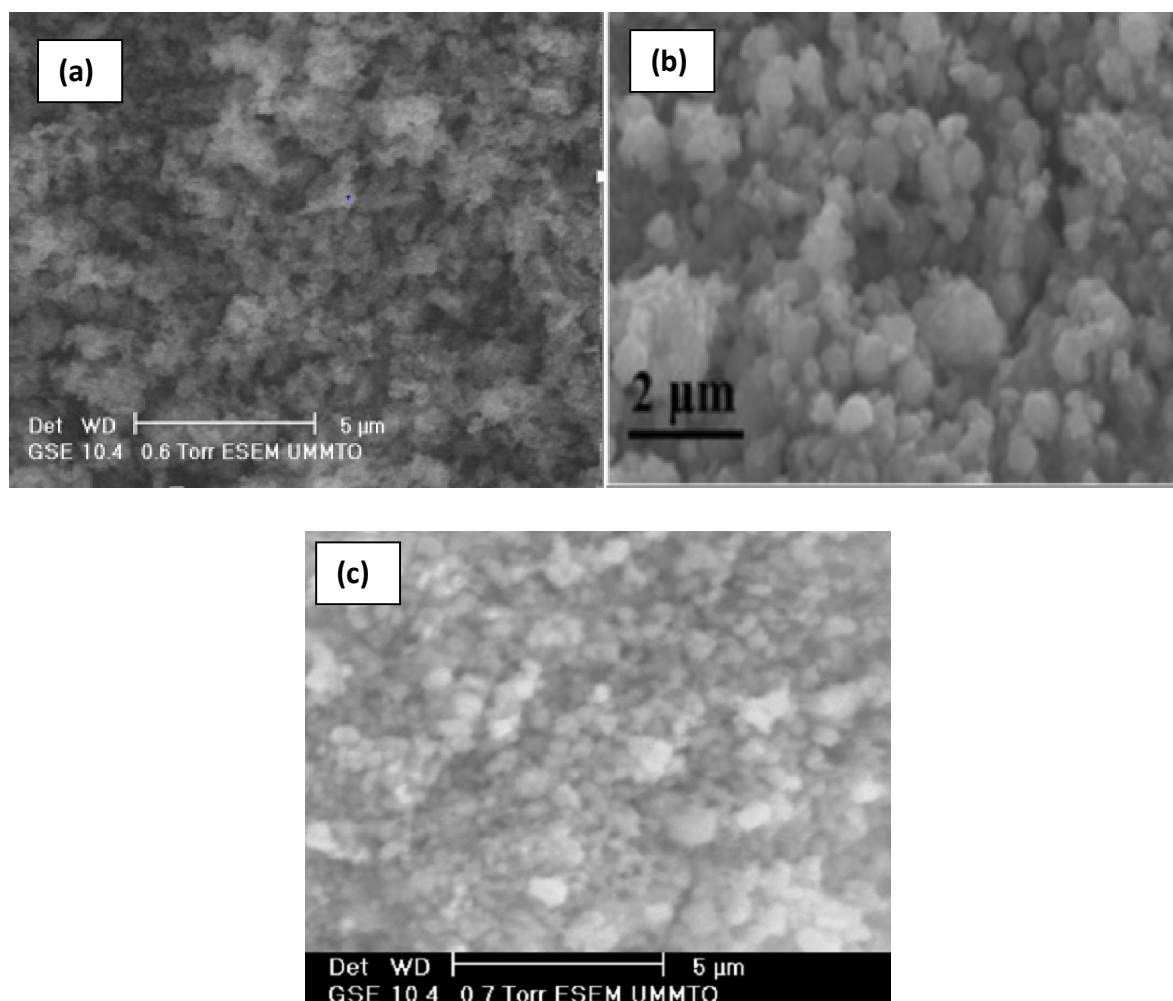
Le spectre de diffraction de rayon X de l'échantillon ZnO pur est représenté sur la figure III.8. Les pics de diffraction à  $2\theta = 31.68^\circ$ ,  $34.35^\circ$ ,  $36.09^\circ$ ,  $47.36^\circ$ ,  $56.48^\circ$ ,  $62.70^\circ$ ,  $66.23^\circ$ ,  $67.87^\circ$ ,  $68.99^\circ$  et  $76.77^\circ$  sont attribués respectivement aux plans cristallins suivants: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (202). Ces plans correspondent aux plans cristallins de la structure hexagonale Wurtzite.



*Figure III.8. Spectres de diffraction de rayon X de ZnO pur*

### III.3.3 La caractérisation MEB

La figure III.9 représente la micrographie MEB de ZnO pur et ZnO/CQDs/Ag. Cette figure montre que le matériau hybride est sous forme de cluster.



*Figure III.9 : Image MEB de matériau hybride de (a) ZnO pur, (b) ZnO/CQDs (c) ZnO/CQDs/Ag*

### III.3.4 La caractérisation BET

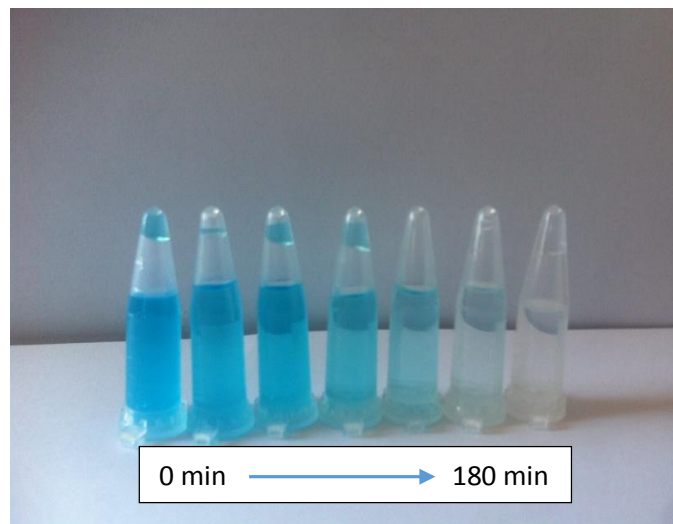
La surface spécifique de nos échantillons est déterminée par la méthode BET. Les valeurs trouvées sont respectivement de  $1.21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le ZnO pur et  $1.80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour ZnO/CQD/Ag.

La différence dans leur surface était due à l'effet synergique parmi les composants tels que ZnO, Ag et CQD dans le système composite [51-52]. L'augmentation de la surface du nanocomposite ZnO/CQD/Ag peut augmenter la séparation des sites redox dans les cristaux qui peuvent améliorer le transfert d'électrons du nanocomposite [53-54].

Généralement, la surface élevée peut fournir plus de sites de réaction favorables à l'amélioration de l'activité catalytique [55].

### III.4 Test photocatalytique

La figure( III.10) montre que le bleu de méthylène devient incolore après 180 min d'irradiation ce qui est expliqué par sa dégradation.

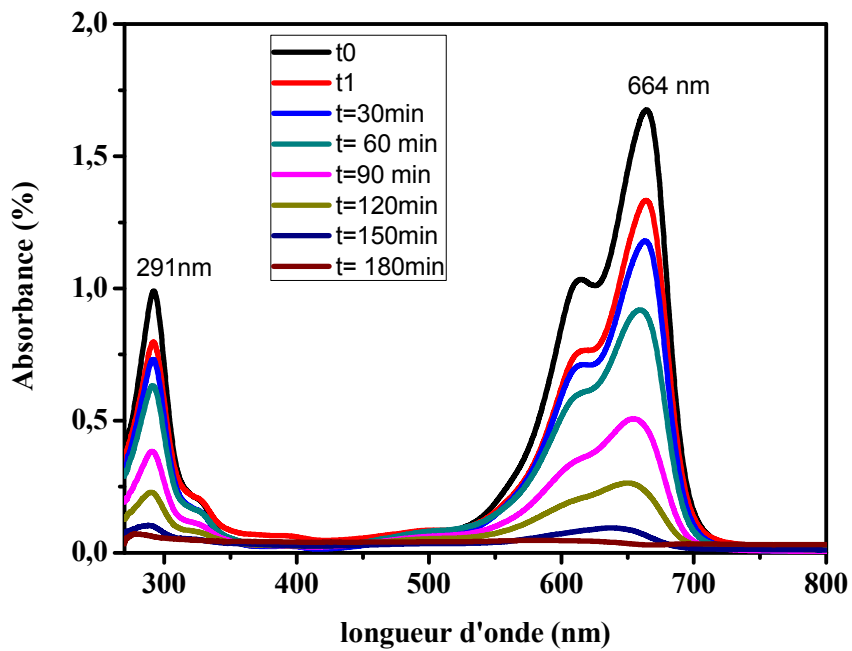


*Figure III.10 : Changement de couleur de bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation*

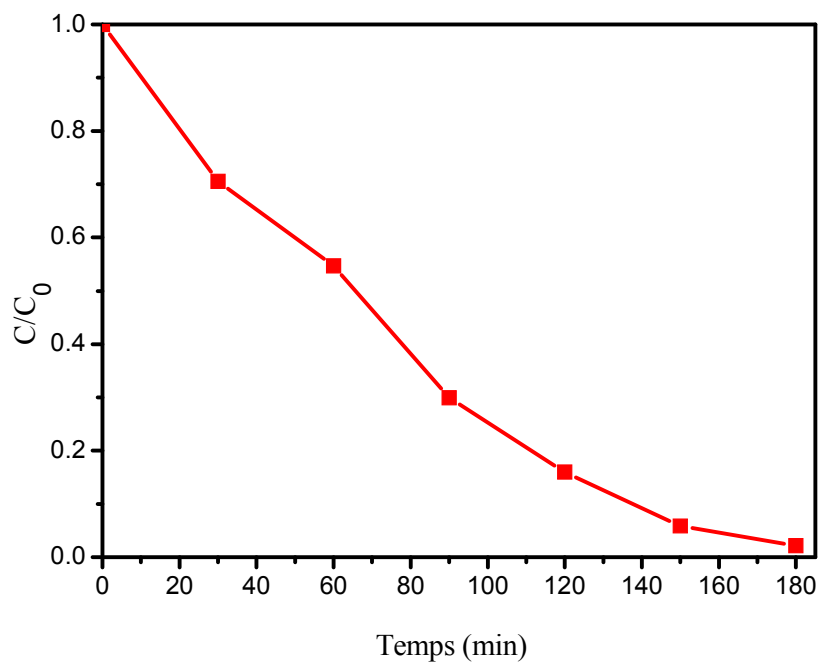
#### III. 4.1 Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation

L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence du catalyseur ZnO/CQDs-Ag est représentée sur la figure (III.11).

On remarque que l'intensité des deux pics à 664nm et 291nm caractérisant le bleu de méthylène diminue avec le temps d'irradiation et s'annule après 180 min. Ce résultat nous permet de conclure que la photocatalyse permet une dégradation complète de ce colorant contrairement à d'autres procédés comme le procédé Fenton.



*Figure III.11 : Evolution des spectres d'absorption U.V –Visible du Bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence de ZnO/CQD/Ag*



*Figure III.12 : Dégradation du Bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation en présence du photocatalyseur ZnO/CQD/Ag.*

## Chapitre III : Résultats et discussion

La figure (III.12) montre la variation du rapport  $C/C_0$  qui représente le taux de bleu de méthylène non dégradée à un temps  $t$  sous irradiation visible ( $C_0$  représente la concentration initial et  $C$  la concentration après irradiation). On remarque que le taux de dégradation atteint 99% après 180 min d'irradiation.

### III.4.2 Cinétique de dégradation

La cinétique de dégradation de bleu de méthylène est déterminée à partir des valeurs d'absorbance trouvées à 664nm. La détermination de la constante de vitesse " $k_{app}$ " permet de donner un ordre de grandeur de la vitesse.

#### a) Cinétique de premier ordre

$$V = -\frac{d[c]}{[dt]} = k_{app}[c]^1$$

$V$  : Vitesse de dégradation catalytique ( $\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) ;

$K_{app}$  : Constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

$[c]$  : Concentration du bleu de méthylène ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ;

$t$  : Temps de réaction (min).

L'intégration de cette équation (avec  $C = C_0$  à  $t = 0$ ) conduit à l'équation suivante :

$$\text{Ln}(C_0/C) = k_{app} \cdot t$$

#### a) Pour la cinétique de deuxième ordre

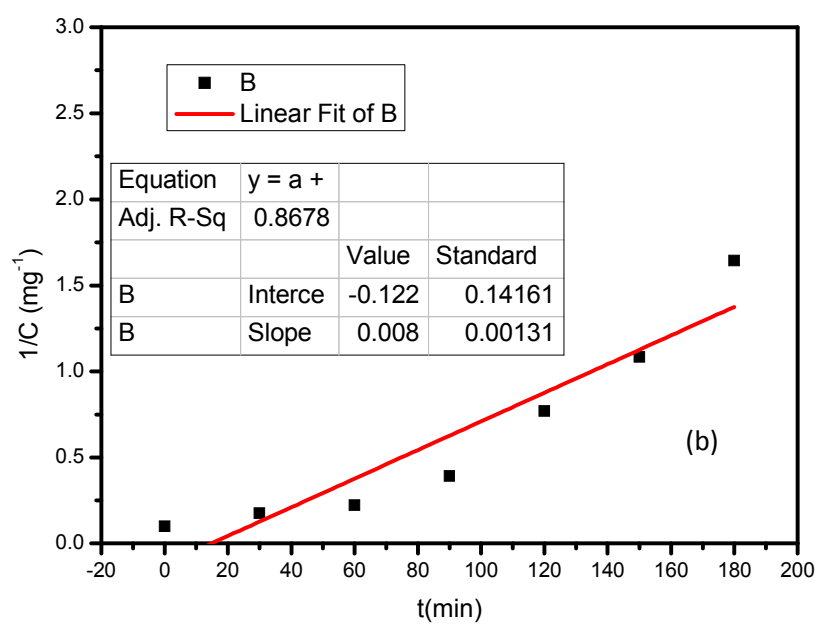
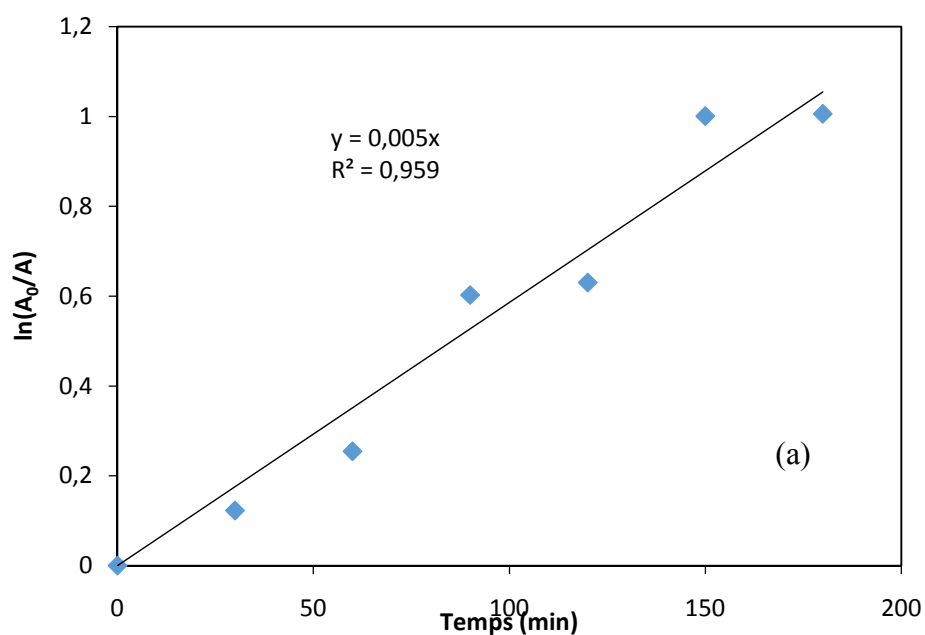
La vitesse de la réaction est donnée par l'équation suivante

$$V = \frac{d[C]}{[dt]} = k_{App}[c]^2$$

L'intégration de cette équation (avec  $c = c_0$  à  $t = 0$ ) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_{app} t$$

$$\frac{1}{C} = k_{app} t + \frac{1}{C}$$



**Figure III.13 :** Cinétique de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation UV en présence d'un photocatalyseur ZnO/CQD/Ag

a) pseudo premier ordre, b) pseudo-second ordre.

### Chapitre III : Résultats et discussion

---

La courbe  $\ln(C_0/C)$  en fonction de temps est une droite d'un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.959$  tandis que la courbe  $(1/C_0)$  en fonction de temps est une droite qui ne passe pas par l'origine d'un coefficient  $R^2 = 0.86$ . Ces résultats indiquent que la cinétique de la réaction de la photodégradation de bleu de méthylène est du premier ordre avec une constante de vitesse  $k$  de  $0.022 \text{ min}^{-1}$ .

## ***Conclusion Générale***

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Ce travail rapporte la synthèse des nanoparticules de ZnO pur, l'hybride binaire ZnO /CQDs et l'hybride ternaire ZnO /CQDs/Ag. Nous avons utilisé pour la synthèse la méthode hydrothermale, qui est une méthode non coûteuse et facile à mettre en œuvre. Enfin nous avons testé ZnO /CQDs/Ag pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous rayonnement UV.

La caractérisation des poudres synthétisées de point de vue structural a été réalisée par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la méthode BET. Les propriétés optiques ont été caractérisées par l'analyse UV-visible.

La caractérisation structural par DRX a montré que les nanoparticules de ZnO se cristallisent dans la structure hexagonale de type wurtzite, sans aucune phase secondaire et que l'axe préférentiel de croissance cristalline est orienté suivant la direction (101).

La microscopie électronique à balayage (MEB) de ZnO pur et ZnO/CQDs/Ag montre que les poudres obtenues sont sous forme cluster.

Les résultats de la caractérisation BET montre que la surface spécifique augmente légèrement pour le nanocomposite ZnO/CQDs/Ag.

La caractérisation optique montre une bande d'absorption dans l'UV pour ZnO pur, ZnO/CQDs et ZnO/CQDs/Ag. Cette bande est une caractéristique de ZnO. La caractérisation montre aussi une forte absorption dans le domaine du visible pour le matériau hybride ZnO/CQDs/Ag.

Le teste photocatalytique montre que le matériau ZnO/CQDs/Ag dégrade totalement le bleu de méthylène après 3h d'irradiation avec la lumière UV.

L'étude de la cinétique de la réaction de la photodégradation de bleu de méthylène par ZnO/CQDs/Ag indique qu'elle est de premier ordre.

## References bibliographiques

- [1] X. Zhao, S. Su, G. Wu, C. Li, Z. Quin, X. Lou, J. Zhou, facile synthesis of the Flower – like ternary heterostructure of Ag, ZnO encapsulating carbon spheres with enhanced photocatalytic performance, (17) 3052-7(2017) China
- [2] J. Wang, Y. Li, J. Ge, B.P. Zhang, W. Wan, Improving photocatalytic performance of ZnO via synergistic effects of Ag nanoparticles and graphene quantum dots, Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (2015) 18645-18652.
- [3] A. Meng, J. Shao, X. Fan, J. Wang, Z. Li, Rapid synthesis of a flower-like ZnO/rGO/Ag Micro/nano-composite with enhanced photocatalytic performance by a one-step microwave method, RSC Adv., 4 (2014) 60300-60305.
- [4] Z. Shen, P. Liang, S. Wang, L. Liu, S. Liu, Green Synthesis of Carbon- and Silver-Modified Hierarchical ZnO with Excellent Solar Light Driven Photocatalytic Performance, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 3 (2015) 1010-1016.
- [5] J. Xue, S. Ma, Y. Zhou, Z. Zhang, P. Jiang, Synthesis of Ag/ZnO/C plasmonic photocatalyst with enhanced adsorption capacity and photocatalytic activity to antibiotics, RSC Adv., 5 (2015) 18832-18840.
- [6] B. Pant, M. Park, H.Y. Kim, S.J. Park, Ag-ZnO photocatalyst anchored on carbon nanofibers: Synthesis, characterization, and photocatalytic activities, Synth. Met., 220 (2016) 533-537.
- [7] K. Mouhli, K. Taraf, élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO :Al par le procédé sol-gel, mémoire DEA, Université de Bejaia, 2010.
- [8] Hu-Jie Jin, Min-Jong Song, Choon-Bae Park, A novel phenomenon: p-Type ZnO:Al films deposited on n-Si substrate, Physica B 404, (2009) 1097–1101.
- [9] G.C. Bond, Heterogeneous catalysis, Principles and Applications, second edition (Oxford) (1954) 820
- [10] Cao, G. Z., Wang, Y., 2011, Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties, and applications, Second Edition, World Scientific Publishing, Singapore.
- [11] Teja, A. S., Koh, P.-Y., Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 55(2009) 22-45.

[12] VandeVoort, A. R., & Arai, Y. Environmental chemistry of silver in soils: current and historic perspective. Dans D. L. Sparks (dir.), *Advances in Agronomy*, Elsevier Academic Press Inc. 114(2012), 59-90.

[13] Wijnhoven, S. W. P., Peijnenburg, W., Herberts, C. A., Hagens, W. I., Oomen, A.G., Heugens, E. H. W., Roszek, B., Bisschops, J., Gosens, I., Van de Meent, D., Dekkers, S., De Jong, W. H., Van Zijverden, M., Sips, A., & Geertsma, R. E, Nano-silver - a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment. *Nanotoxicology*, 3(2), (2009) 109-178.

[14] Bernhardt, E. S., Colman, B. P., Hochella, M. F., Jr., Cardinale, B. J., Nisbet, R.M., Richardson, C. J., & Yin, L. (2010b). An Ecological Perspective on Nanomaterial Impacts in the Environment. *Journal of Environmental Quality*, 39(6) (2009), 1954-1965.

[15] R.J. FAN, Q. SUN, L. ZHANG, photoluminescent carbon dots directly derived from polyethylene glycol and their application for cellular imaging, *carbon*, 71 (2014) 87-93.

[16] D. ZHANG, XUEHUI GU, F. JING, High performance ultraviolet detector based on TiO<sub>2</sub>/ZnO heterojunction, *Journal of Alloys and Compounds* 618 (2015) 551-554.

[17] W.LIU, J. YAO, H. CHAI, Concentration-dependent effect of photoluminescent carbon dots on the microbial activity of the soil studied by combination methods, *environmental toxicology and pharmacology*, 39 (2015) 857-863.

[18] H. LI, Z. KANG, Y. LIU, S.T. LEE Carbon nanodots: synthesis, properties and applications, *Journal of Materials Chemistry*, 46(2012).

[19] Cai, X.; Tan, S.Z.; Lin, M.S.; Xie, A.G.; Mai, W.J.; Zhang, X.J.; Lin, Z.D.; Wu, T.; Liu, Y.L. Synergistic antibacterial brilliant blue/reduced graphene oxide/quaternary phosphonium salt composite with excellent water solubility and specific targeting capability. *Langmuir* 27(2011) 7828–7835.

- [20] Y. Jin, J. Wang, B. Sun, J. C. Blakesley, N. C. Greenham, Solution Processed Ultraviolet Photodetectors Based on Colloidal ZnO Nanoparticles, *Nano Lett.*, 8(2008) 1649.
- [21] I. S. Jeong, J. J. Kim, S. I. Im, Ultraviolet-enhanced photodiode employing n-ZnO/p-Si structure, *Appl. Phys. Lett.*, 83(2003) 296.
- [22] M. M. Anikin, A. N. Andreev, S. N. Pyatko, N. S. Savkina, A. M. Strelchuk, A. L. Syrkin, V. E. Chelnokov, *Sens. Actuators A Phys.*, 33 (1992) 91.
- [23] E. Monroy, E. Muñoz, F. J. Sánchez, F. Calle, E. Calleja, B. Beaumont, P. Gibart, J. A. Muñoz, F. Cussó, *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1999) 1042.
- [24] S. J. Chang, M. L. Lee, J. K. Sheu, W. C. Lai, Y. K. Su, C. S. Chang, C. J. Kao, G. C. Chi, J. M. Tsai, *IEEE Electron Device Lett.* 24 (2003) 212.
- [25] Q. Zhang, J. Jie, S. Diao, Z. Shao, Q. Zhang, L. Wang, W. Deng, W. Hu, H. Xia, X. Yuan, S. T. Lee, *ACS Nano* 9 (2015) 1561.
- [26] F. Zhang, S. Niu, W. Guo, G. Zhu, T. Liu, X. Zhang, Z. L. Wang, *ACS Nano* 7 (2013) 4573
- [27] Z. Jin, L. Gao, Q. Zhou, High-performance flexible ultraviolet photoconductors based on solution-processed ultrathin ZnO/Au nanoparticle composite film, *J. W. Sci. Rep.* 4 (2014) 4268.
- [28] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, R. L. Jones, J. R. Sizelove, Production and Annealing of Electron Irradiation Damage in ZnO, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 811.
- [29] C. Sanchez and F. Ribot, Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel Chemistry, *new journal of chemistry*, 18(1994) 1007.
- [30] H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C. H. A. Tsang, X. Yang, S.-T. Lee, Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4430-4434.

[31] W. Wang, Y. Ni, Z. Xu, One-step uniformly hybrid carbon quantum dots with high reactive TiO<sub>2</sub> for photocatalytic application, *J. Alloys Compds.* 622 (2015) 303-308.

[32] H. Zhang, H. Ming, S. Lian, H. Huang, H. Li, L. Zhang, Y. Liu, Z. Kang, S.-T. Lee, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon quantum dots complex photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity under visible light, *Dalton Trans.* 40 (2011) 10822-10825.

[33] B. Y. Yu, S.-Y. Kwak, Carbon quantum dots embedded with mesoporous hematite nanospheres as efficient visible light-active photocatalysts, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8345-8353.

[34] H. Zhang, H. Huang, H. Ming, H. Li, L. Zhang, Y. Liu, Z. Kang, Carbon quantum Dots/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> complex photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10501-10506.

[35] W. Zhao, Y. Wang, Y. Yang, J. Tang, Y. Yang, Carbon spheres supported visible-light-driven CuO-BiVO<sub>4</sub> heterojunction: Preparation, characterization, and photocatalytic properties, *Appl. Catal. B: Environ.* 115-116 (2012) 90-99.

[36] H. Li, R. Liu, Y. Liu, H. Huang, H. Yu, H. Ming, S. Lian, S.-T. Lee, Z. Kang, Carbon quantum dots/Cu<sub>2</sub>O composites with protruding nanostructures and their highly efficient (near) infrared photocatalytic behavior, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17470-17475.

[37] J. Qin, R. Li, C. Lu, Y. Jiang, H. Tang, X. Yang, Ag/ZnO/graphene oxide heterostructure for the removal of rhodamine B by the synergistic adsorption–degradation effects, *Ceram. Int.*, 41 (2015) 4231-4237.

[38] M. Ahmad, E. Ahmed, Z.L. Hong, N.R. Khalid, W. Ahmed, A. Elhissi, Graphene–Ag/ZnO nanocomposites as high performance photocatalysts under visible light irradiation, *J. Alloy. Compd.*, 577 (2013) 717-727.

[39] X.Y. Zhang, Y.J. Deng, J.K. Liu, Y. Lu, X.H. Yang, Mass preparation and novel visible light photocatalytic activity of C and Ag Co-modified ZnO nanocrystals, *J. Colloid Interface Sci.*, 459 (2015) 1-9.

- [40] C.R. Demazeau, Solvothermal Reaction: involvement in basic research and industrial applications, Acad. Sci. Paris, 2(14)(1999)685-692
- [41] R. E. Riman, W.L. Suchanek, M. M. Lencka, Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders, Advances in Science and Technology, 45 (2006) 184-193.
- [42] A. Rabenau, The Role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24(12) (1985)1026- 1040 Ann, Chem. Sci Mat. 27(2002).
- [43] Madani M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed Khaïder-Biskra, Juin 2014.
- [44] Zhenwang L., Zhenluc L., Jranjan L. The ptdye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism, 15th word conference on non-destructive testing (2000)15-21.
- [45] J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [46] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and Electronic structure of Ge, Phys. Stat. Sol. 15 (1966)627-637.
- [47] M. Jahanbakhshi, B. Habibi, A novel and facile synthesis of carbon quantum dots via salep hydrothermal treatment as the silver nanoparticles support, Biosens. Bioelectron. 81 (2016) 143-150.
- [48] B.M. Martindale, G.M. Hutton, C. Caputo, E. Reisner, Solar hydrogen production using carbon quantum dots and a molecular nickel catalyst, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 6018-6025.
- [49] L. Wu, J. Wang, J. Ren, W. Li, and X. Qu, Highly Sensitive electrochemiluminescent cytosensing using carbon nanodot @ Ag hybrid material and graphene for dual signal amplification. Chem. Commun. 49 (2013) 5675–5677.
- [50] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, J. Lee, M.H. Cho, Biogenic Synthesis, Photocatalytic, and Photoelectrochemical Performance of Ag–ZnO Nanocomposite, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 27023-27030.

[51] Y. Li, H. Zhang, Z. Guo, J. Han, X. Zhao, Q. Zhao, Highly efficient visible -light – induced photocatalytic activity of nanostructured Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalyst, S.J. Kim, Langmuir 24 (2008) 8351–8357.

[52] G. Tian, K. Pan, H. Fu, L. Jing, W. Zhou, Enhanced photocatalytic activity of S –doped TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles under visible- light irradiation, J. Hazard. Mater. 166 (2009) 939–944.

[53] X. Yang, Y. Wang, L. Xu, X. Yu, Y. Guo, Silver and Indium oxide Co doped TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic activity, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 11481-11489.

[54] A. Sclafani and J. M. Herrmann, Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 113(2) (1998) 181–188.

[55] J.Y. Dong, C.H. Lin, Y.J. Hsu, S.Y. Lu, D.S.-H. Wong, Single-crystalline mesoporous ZnO nanosheets prepared with a green antisolvent method exhibiting excellent photocatalytic efficiencies, Cryst. Eng. Comm. 14(2012) 4732-4737.

## Résumé

Dans ce travail, les nanoparticules de ZnO pur, ZnO/CQDs et ZnO/CQDs/Ag ont été synthétisées par la méthode hydrothermale. Les nanoparticules de carbone (CQDs) sont obtenues par le chauffage à 50°C d'un mélange équimolaire de D-Fructose et le NaOH. Les nanoparticules d'argent sont obtenues par la réduction d'un sel d'argent (AgNO<sub>3</sub>) par les CQDs à température ambiante. La formation des nanoparticules de carbone et les nanoparticules d'argent sont confirmées par la spectroscopie UV-Visible. La caractérisation microstructural des poudres obtenues (ZnO pur, ZnO/CQDs et ZnO/CQDs/Ag) a été effectuée par la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). La surface spécifique est déterminée par la méthode BET. Les propriétés optiques des nanoparticules sont étudiées par la spectroscopie UV-Visible.

Les performances photocatalytiques de matériau hybride ternaire ZnO/CQDs/Ag sont étudiées par la dégradation de bleu de méthylène sous la lumière UV.

**Mots clés :** l'hybride ZnO/CQDs/Ag, hydrothermale, BM, photodégradation

## Abstract

In this work, the nanoparticles of pure ZnO, ZnO / CQDs and ZnO / CQDs / Ag were synthesized by the hydrothermal method. Carbon nanoparticles (CQDs) are obtained by heating at 50°C an equimolar mixture of D-Fructose and NaOH. The silver nanoparticles are obtained by the reduction of a silver salt (AgNO<sub>3</sub>) by the CQDs at room temperature.

The formation of carbon nanoparticles and silver nanoparticles is confirmed by UV-Visible spectroscopy. The microstructural characterization of the powders obtained (pure ZnO, ZnO / CQDs and ZnO / CQDs / Ag) was carried out by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The specific surface is determined by the BET method.

The photocatalytic performance of ternary hybrid material ZnO / CQDs / Ag is studied by the degradation of methylene blue under UV light.

**Keywords:** hybrid ZnO/CQDs/Ag, hydrothermal, BM, photodegradation.