



Université Constantine 1 - Frères Mentouri
Faculté des Sciences Exactes
Département de physique

N° de Série : 42/DS/2024

N° d'ordre : 07/Phy/2024

Elaboration Et Caractérisation Structurale Et Optique De Nano Composites Hybrides Photo Catalytiques

THÈSE

**Présentée pour l'Obtention du Diplôme de
Doctorat En Sciences**

Par

Sabah MAMMERI

Devant le jury composé de :

Président	Pr. Boubekour BOUDINE	Université Constantine 1
Directrice	Pr. Ouahiba HALIMI	Université Constantine 1
Examineur	Pr. Zineeddine OULI	Université Constantine 1
Examineur	Pr. Mourad ZAABAT	Université de Oum El Bouaghi
Examineur	Dr. Adel TAABOUCHE	ENS.Assia DJEBAR.Constantine
Examineur	Dr. Youcef AOUABDIA	ENS.Assia DJEBAR.Constantine

Soutenue publiquement

Le : 15/07/2024

DÉDICACES

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL

À

MA TRÈS CHÈRE MÈRE

MON ÂME SŒUR,

MON CHER FRÈRE

ET À TOUS CEUX

QUI ONT CONTRIBUÉ À LA RÉALISATION

DE CE TRAVAIL

POUR LEURS ENCOURAGEMENTS

AINSI QUE LEUR SOUTIEN MORAL.

REMERCIEMENTS

L'écriture de remerciements est un exercice difficile où il existe des figures imposées et où la difficulté est bien souvent d'exprimer de façon sincère ce qui peut sembler convenu. Pourtant, à titre personnel, je suis particulièrement heureuse d'avoir l'occasion ici d'exprimer ma gratitude vis-à-vis des personnes qui ont eu un rôle réel relatif à mon travail. J'espère que les quelques mots que je m'apprête à écrire réussiront à retranscrire fidèlement mes sentiments à leur égard.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie du Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Frères Mentouri – Constantine 1.

Je tiens à remercier vivement Madame **Halimi Ouahiba**, Professeur à l'Université Mentouri-Constantine 1, pour m'avoir proposé ce travail de recherche. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'aide et les conseils utiles qu'elle m'a prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie très respectueusement Monsieur **Sebais Miloud**, Professeur à l'Université Mentouri – Constantine 1, je le remercie pour m'avoir accueilli dans le laboratoire de Cristallographie, pour l'aide scientifique qu'il m'a prodiguée et je lui exprime toute ma reconnaissance pour ses qualités humaines.

Mes remerciements distingués sont adressés à Monsieur **Boudine Boubekour**, Professeur à l'Université Mentouri-Constantine pour son aide et ses conseils et pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements sont aussi adressés à Monsieur **Zaabat Mourad**, Professeur à l'Université Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Messieurs **Taabouche Adel** et **Aouabdia Youcef**, M.C.A à ENS – Assia DJEBAR- Constantine, d'avoir accepté d'évaluer le travail de cette thèse.

Je tiens également à remercier toutes les personnes du Laboratoire de Cristallographie (Enseignants et Doctorants) qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Dédicaces	
Remerciements	
Introduction Générale	1
Chapitre 1: Aperçu bibliographique sur les photocatalyseurs d'oxyde métallique	
I.1 Introduction	4
I.2 La catalyse	4
I.2.1 Mode d'adsorption	5
I.2.1.1 Adsorption chimique	5
I.2.1.2 Physisorption	5
I.2.2 Principe de la catalyse	6
I.2.2.1 Mouvement des molécules en direction de la surface du solide	6
I.2.2.2 La fixation des réactifs sur le catalyseur par adsorption	7
I.2.2.3 Echange entre les réactifs adsorbés à la surface	7
I.2.2.4 Elimination des polluants en surface du catalyseur	7
I.2.2.5 Transport des produits libérés par le catalyseur	7
I.2.3 Les éléments influant l'adsorption	8
I.3 La photocatalyse	9
I.3.1 Description de la photocatalyse	9
I.3.2 La photocatalyse hétérogène	10
I.3.2.1 Histoire de la photocatalyse hétérogène	10
I.3.2.2 Principe de la photocatalyse hétérogène	10
I.3.3 Les bénéfices et les limites de la photocatalyse	13
I.3.4 Facteurs influençant l'activité photocatalytique	14
I.4 Les colorants organiques	18
I.4.1 Colorants réactifs	19
I.4.2 Colorants primaires	19
I.4.3 Colorants plastosolubles	19
I.4.4 Les colorants acides	20
I.4.5 Les colorants basiques	20
I.5 Application et utilisation des agents colorants	20
I.6 Les colorants et l'homme	20
I.7 Conclusion	21
Chapitre II: Méthode de synthèse et techniques de caractérisation du photocatalyseur MnO ₂	
II.1 Introduction	22
II.2 Aperçu sur les propriétés physicochimiques de l'Oxyde de Manganèse	23
II.3 Caractéristiques structurales de MnO ₂	23
II.4 Synthèse du dioxyde de manganèse MnO ₂	27
II.4.1 Introduction	27
II.4.2 Aperçu sur la méthode de synthèse hydrothermale	28
II.4.3 Appareillage utilisé	29
II.4.4 Synthèse des nanocristaux de l'oxyde métallique MnO ₂	30
II.5 Synthèse des nanocristaux de MnO ₂ dopé au Strontium (Sr)	32
II.5.1 Objectif du dopage	32
II.5.2 Préparation de sol MnO ₂ dopé au Sr	32
II.6 Techniques de caractérisation des nanomatériaux élaborés	34
II.6.1 Caractérisation structurale	34
II.6.1.1 L'analyse par la diffraction des Rayons X (DRX)	34
II.6.1.2 Analyse par la spectroscopie infrarouge (FT-IR)	36

II.6.1.3	Analyse par la spectroscopie Raman	37
II.6.1.4	Analyse par la microscopie à balayage (MEB)	38
II.6.2	Caractérisation optique	39
II.6.2.1	Analyse par la spectroscopie UV-Visible	39
II.6.2.2	La photoluminescence (PL)	40
II.6.3	Évaluation de l'activité catalytique et photocatalytique	41
II.6.3.1	Polluant organique	42
II.6.3.2	Procédure expérimentale de la catalyse et la photocatalyse des α -MnO ₂ pur et dopé	43
II.6.3.3	Dégradation photocatalytique sous rayonnement solaire	45
II.7	Conclusion	45
Chapitre III: Caractérisation structurale et optique du photocatalyseur MnO ₂		
III.	Introduction	46
III.1.	Analyse par la Diffraction des Rayons X (DRX)	46
III.1.1.	Le but de la caractérisation	46
III.1.2.	Étude du spectre de DRX de la poudre de MnO ₂ pure et dopée Sr	46
III.1.3.	Analyse du spectre de DRX de la poudre de MnO ₂ pure et dopée Ba	50
III.2.	Analyse par la Spectroscopie Raman	53
III.2.1.	Objectif de la caractérisation	53
III.2.2.	Analyse du spectre de Raman de la poudre de MnO ₂ pure et dopé au Sr	53
III.2.3.	Analyse du spectre de Raman de la poudre de MnO ₂ pure et dopé au Ba	55
III.3.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	56
III.3.1.	Objectif de la caractérisation MEB	56
III.3.2.	Caractérisations MEB des poudres MnO ₂ pure et dopée au Sr	56
III.3.3.	Caractérisations MEB des poudres MnO ₂ pure et dopée au Ba	60
III.4.	Analyse par Spectroscopie Infrarouge FT-IR	63
III.4.1.	Le but de la caractérisation	63
III.4.2.	Caractérisation des poudres MnO ₂ pure et dopée Sr	63
III.4.3.	Caractérisation des poudres MnO ₂ pure et dopée Ba	65
III.5.	Analyse optique	66
III.5.1.	Analyse par Spectroscopie UV-Visible	66
III.5.1.1.	Le but de la caractérisation	66
III.5.1.2.	Analyse des poudres MnO ₂ pure et dopée Sr et Ba	66
III.5.1.3.	Les gaps optiques des poudres synthétisées MnO ₂ pure et dopée Sr et Ba synthétisées	68
III.5.1.4.	L'énergie d'Urbach des poudres synthétisées MnO ₂ pure et dopée Sr et Ba	71
III.5.2.	Analyse par Photoluminescence (PL)	72
III.5.2.1.	Le but de la caractérisation	72
III.5.2.2.	Analyse des poudres MnO ₂ pure et dopée Sr et Ba	72
III.6.	Conclusion	74
Chapitre IV : Activité catalytique et photocatalytique de l'oxyde métallique MnO ₂		
IV.	Introduction	75
IV.1.	Le test catalytique	75
IV.1.1.	Critère de sélection du bleu de méthylène	77
IV.1.2.	Propriétés catalytiques des NF α -MnO ₂	77
IV.1.2.1.	Propriétés catalytiques des NF α -MnO ₂ dopés Sr	77
IV.1.2.2.	Propriétés catalytiques des NF α -MnO ₂ dopés Ba	79
IV.1.2.2.3.	Mécanisme de l'activité catalytique des NF α -MnO ₂	81

IV.2.	L'activité photocatalyse	83
IV.2.1.	Dégradation BM sous lumière UV avec les NF α -MnO ₂ pur et dopé au Strontium et Baryum	84
IV.2.2.	Dégradation du BM sous énergie solaire avec les NF MnO ₂ pur et dopé au Strontium et Baryum	90
IV.2.3.	Comparaison entre la dépollution photocatalytique du BM avec des NF de MnO ₂ pur et dopé au (Sr-Ba) sous lumière UV et Solaire (SL)	94
IV.3.	Conclusion	95
	Conclusion générale	96
	Références	98

Introduction générale

Introduction Générale

Ces dernières années, les rejets de la consommation humaine quotidienne ainsi que ceux de diverses activités industrielles provoquent des dégâts considérables sur l'environnement. La dégradation du sol, de l'eau et de l'air par des substances nocives, telles que des gaz nocifs et des résidus organiques, peut avoir de graves répercussions sur la vie des humains, des animaux et même les plantes ; ainsi, on peut noter que la pollution de l'environnement constitue en réalité un défi sérieux à surmonter [1-3].

Il faut donc élaborer rapidement des solutions appropriées et efficaces pour contenir les dégâts causés et en même temps éviter d'entraver le développement technologique. Parmi les solutions proposées est utilisée le processus de la photocatalyse qui a donné lieu à des meilleures performances dans la décomposition des polluants organiques et dans plusieurs cas son efficacité a dépassé les 95 % [2].

La photocatalyse consiste en la décomposition et la dégradation de polluants sous l'excitation par les rayons lumineux d'un catalyseur hétérogène. Elle permet de détruire les matières organiques, inorganiques et microorganismes.

Le taux de dégradation est lié à certaines propriétés physicochimiques du catalyseur, telles que sa nature chimique, sa structure cristallographique, la concentration de dopage, ainsi que la taille et la morphologie des cristallites [1,4,5].

Les semi-conducteurs des oxydes métalliques, tels que TiO_2 [6], ZnO [7] et SnO_2 [5], se sont révélés efficaces dans le domaine de la photocatalyse hétérogène. En plus des semi-conducteurs ci-dessus, il est aussi établi que le dioxyde de manganèse (MnO_2) présente une grande efficacité dans la dégradation de nombreux polluants organiques [3,8,9,10]. Le MnO_2 peut être trouvé dans différentes phases cristallines (α , β , γ et δ) qui ont des propriétés spécifiques à chaque phase [11].

De plus, il est évident que les matériaux nanostructurés présentent des activités améliorées par effet de leur taille nanométrique et leur grande surface spécifique [12]. Certaines études ont rapporté que les oxydes de manganèse sont des candidats prometteurs pour une utilisation dans le nettoyage des eaux usées et la dégradation des colorants organiques dans différents environnements [9]. Grâce à leur faible coût, leur disponibilité et leur excellente photoactivité, les matériaux à base de l'oxyde de manganèse ont suscité un grand intérêt [10].

Le dopage, en insérant des ions ou des molécules dans le réseau cristallin des matériaux, modifie souvent de manière significative les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux; l'évolution de ces propriétés sont en étroite liaison avec la composition chimique et la quantité insérée du dopage.

Plusieurs études sur les propriétés catalytiques et photocatalytiques de différentes phases du MnO_2 sont disponibles dans la littérature, mais à notre connaissance, peu de recherche ont été réalisés sur les performances des nanofils (NW) de $\alpha\text{-MnO}_2$ dopés au strontium (Sr).

Le travail de cette thèse présente les résultats d'une étude sur les effets reliés au dopage par Stronsium sur la structurale, morphologie, réponse optique, en particulier catalytiques et photocatalytiques des NW de $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopé et dopé au Sr et synthétisés par la méthode hydrothermale. L'insertion de différentes concentrations (2, 4, 6 et 8 % en poids) d'ions Sr^{2+} dans le réseau cristallin de $\alpha\text{-MnO}_2$ a eu un effet favorable sur la taille et la surface spécifique (SSA) des nanofils (NFs) de $\alpha\text{-MnO}_2$ et a favorisé la création de nouveaux sites actifs sur la surface des NW, qui sont essentiels pour des activités catalytiques et photocatalytiques efficaces.

Une amélioration significative a été observée dans l'activité catalytique des NFs de $\alpha\text{-MnO}_2$ dopé Sr par rapport à $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopé lors de la suppression du polluant organique bleu de méthylène (MB). Une dégradation totale du MB a été atteinte en très peu de temps. Pour avoir plus d'informations sur l'efficacité catalytique et photocatalytique du catalyseur $\alpha\text{-MnO}_2$, des NFs de $\alpha\text{-MnO}_2$ dopé au Baryum (Ba) ont été synthétisés par la procédé hydrothermale et les résultats de l'analyse de leur efficacité dans la dégradation du MB se sont équivalents à ceux des NFs de $\alpha\text{-MnO}_2$ dopé au Sr.

L'objectif attendu de cette étude est la synthèse des catalyseurs par une méthode simple peu coûteuse: la synthèse par voie hydrothermale. Elle permet d'ajuster la taille, la morphologie le taux du dopage des cristallites qui interviennent dans les performances catalytiques et photocatlytiquesdes des catalyseurs.

Le colorant organique Blue de méthylène a été utilisé comme polluant-test.

La thèse est constituée d'une introduction ou sont exposés l'actualité et l'intérêt du travail réalisé, d'une première partie qui donne un aperçu bibliographique relative à la relationde l'activité catalytique et photocatlytiqueavec les propriétés structurales et physiques des nanomatériaux à base d'oxydes métalliques et d'un chapitre qui expose les conditions expérimentales et décrit la méthode de synthèse hydrothermale mise en œuvre pour élaborer les différents catalyseurs: $\alpha\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-MnO}_2$ dopé au Sr et $\alpha\text{-MnO}_2$ dopé au Ba.

Les résultats de l'analyse des matériaux élaborés, grâce à diverses méthodes telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la photoluminescence (PL), les spectroscopies infrarouge (FTIR), Raman et UV-Visible, ainsi que l'évaluation des performances catalytiques et photocatalytiques des matériaux élaborés avec une analyse des effets de l'influence du pourcentage de dopage sur les propriétés structurales et optiques, sont exposés dans la dernière partie.

Dans la conclusion sont résumés les principaux et importants résultats obtenus.

Chapitre I

Aperçu bibliographique sur les photocatalyseurs

I.1. Introduction

Ces dernières années, plusieurs démarches sont entreprises pour préserver la nature et par conséquent l'environnement dans lequel on vit. Les procédés utilisés dans le traitement des polluants sont nombreux et dont les principes sont de natures différentes telles que l'incinération, la condensation, l'adsorption, la dégradation par effet biologique, la catalyse et la photocatalyse.

La photocatalyse est longtemps observée comme un moyen d'étude au niveau des laboratoires, mais elle a bénéficié du progrès technologique qui lui permet récemment des applications dans le domaine.

Les colorants organiques sont considérés comme les polluants chimiques qui sont très répandus dans le secteur industriel. Pour éliminer les polluants, les dernières avancées scientifiques dans le domaine de la préservation de l'environnement ont permis de mettre au point des procédés chimiques en milieu aqueux, assez efficaces qui permettent la dégradation par oxydation des divers polluants organiques.

Ces procédés reposent sur l'application des méthodes catalytiques et surtout photochimiques basées sur des réactions de dégradation induites par des radicaux hydroxyles obtenus sous l'effet de l'irradiation par un rayonnement UV.

I.2. La catalyse

La catalyse est basée sur l'étude de la cinétique de la réaction chimique en présence d'un catalyseur homogène ou hétérogène. Dans certaines situations, la catalyse est sélective pour orienter la réaction afin d'obtenir la production de composés désirés.

La catalyse est une action physico-chimique réversible qui se produit à l'interface en provoquant une saturation des molécules du soluté dans la solution [13,14].

Un catalyseur est un composé qui peut activer une réaction chimique sans qu'il soit consommé ou transformé et généralement, il est absent du bilan final de la réaction chimique puisque la quantité du catalyseur utilisée est toujours plus faible que les autres produits intervenant dans une réaction chimique.

Les catalyseurs ont aussi le pouvoir d'influencer la vitesse des réactions chimiques [15].

I.2.1. Modes d'adsorption

L'adsorption se divise en deux catégories suivant le caractère physico-chimique des interactions entre adsorbant et adsorbé:

I.2.1.1. Adsorption chimique

L'adsorption chimique appelée aussi chimisorption, fait intervenir dans la réaction au moins une liaison chimique du type covalente ou ionique, entre les molécules ou les atomes appelés adsorbats et une surface de l'adsorbant. Ce phénomène peut produire une modification irréversible des atomes adsorbés.

Ces adsorbats sont accumulés sur une seule la même couche. Les molécules en contact du solide sont les seules qui participent à l'adsorption chimique [16].

La capacité d'adsorption de chaleur, qui est considérablement élevée, oscille entre 20 et 200 Kcal/mol [17,18]. Le phénomène d'adsorption chimique peut provoquer une modification des molécules adsorbées.

I.2.1.2. Physisorption

La physisorption, également connue sous le nom d'adsorption physique, survient à des températures basses, généralement en dessous de 20 Kcal/mole [17,18] et les atomes sont adsorbés sur plusieurs couches par des interactions telles que les dipôles, les liaisons hydrogène ou les forces de Van der Waals [19,20]. L'adsorption physique est un processus rapide, réversible et dont la distance surface- molécule adsorbée est plus importante que celle de la chimisorption.

Le tableau suivant résume les caractéristiques des deux phénomènes de l'adsorption.

Tableau I.1: Comparaison des caractéristiques des adsorptions physique et chimique [21].

Grandeurs du phénomène	Chemisorption	Physisorption
Type des interactions	Force ionique (Forte liaison)	Force de Van der Waals (Faible liaison)
Quantité d'adsorption	monocouche	Multicouche
Caractère de la surface	Hétérogène	Homogène
Caractère d'adsorption	Sélectif	Non sélectif
Energie d'adsorption	> 20 kJ/mol	< 20 kJ/mol
Vitesse d'adsorption	lente	Rapide
Nature d'adsorption	Irréversible	Réversible
Mouvement des adsorbats	Restreinte	Etendu
Impact de température	Limité	Aléatoire

I.2.2. Principe de la catalyse

Un catalyseur solide joue un rôle crucial en générant des intermédiaires actifs distincts des réactifs adsorbés sur sa surface. Ainsi, la catalyse hétérogène se concentre principalement sur les interactions en surface. Contrairement à une réaction qui se produit en volume d'une phase fluide, cette réaction se produit à l'interface entre le solide et le fluide. La création des espèces adsorbées actives nécessite le déplacement des molécules en direction de la surface, puis leur adsorption. Les produits adsorbés à la surface doivent ensuite se détacher du solide avant de se déplacer vers la phase fluide.

Le processus catalytique suit un parcours en plusieurs étapes [13]:

I.2.2.1. Mouvement des molécules en direction de la surface du solide

Le transfert de la matière est un phénomène physique qui tend à équilibrer les taux des éléments dans un fluide. Ce mouvement des molécules peut induire un gradient de concentrations au voisinage de l'interface solide/fluide par effet d'un courant de diffusion qui s'établit dans cette région.

En régime permanent, le gradient de concentration c_i d'une substance est proportionnel au flux J_i (mol/s.m^2) de cette substance en direction de la surface du catalyseur.

Dans les liquides, le coefficient de diffusion, qui agit comme un facteur de proportionnalité, est nettement inférieur à celui des gaz.

La figure I.1 illustre un adsorbant avec les diverses zones où les molécules organiques ou inorganiques peuvent interagir avec le solide.

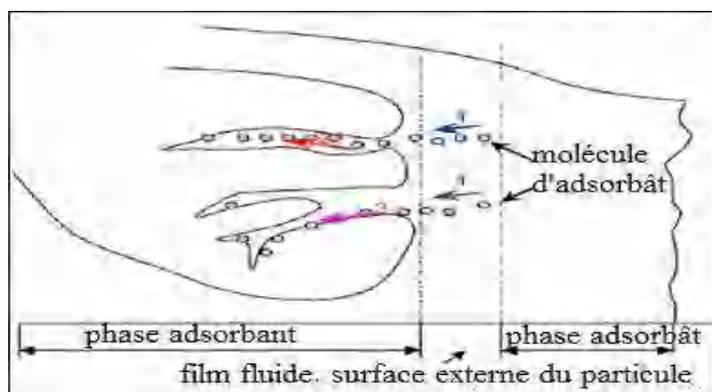


Figure I.1: Dispositif du mouvement des molécules en direction de la surface du solide [22]

I.2.2.2. La fixation des réactifs sur le catalyseur par adsorption

L'adsorption se produit lorsque les réactions chimiques provoquent des ruptures de liaisons intermoléculaires pour former des nouvelles liaisons avec la surface. Ces molécules adsorbées réagissent entre eux et forment les intermédiaires actifs qui permettent le déroulement de la réaction chimique en utilisant un mécanisme qui se distingue de l'activation thermique habituelle.

I.2.2.3. Echange entre les réactifs adsorbés à la surface

Bien que l'adsorption soit un phénomène de surface connu, toutes les réactions qui se produisent à l'interface milieu-catalyseur sont toujours difficile à définir vue la rapidité des réactions chimiques. En outre, il est souvent difficile de confirmer l'identification de toutes les espèces adsorbées dans la réaction.

I.2.2.4. Elimination des polluants en surface du catalyseur

Une activité catalytique se compose de plusieurs étapes de réaction chimique. Les sites actifs nécessitent une régénération après la désorption des produits.

I.2.2.5. Transport des produits libérés par le catalyseur

La particularité de la catalyse est sa capacité à interagir de manière spécifique avec les molécules et la surface. Pour saisir le mécanisme catalytique, il est essentiel de comprendre la configuration en surface du solide, parfois distincte de l'aspect en volume. Aussi il faut établir la cinétique des réactions chimiques conduisant à la transformation des intermédiaires actifs.

I.2.3. Les éléments influant l'adsorption

Lorsque le solvant interagit avec le soluté, les composants de la solution ont la capacité à s'adsorber sur la surface. Le scénario le plus intéressant survient lorsque l'adsorption du soluté surpasse celle du solvant [23].

Les paramètres qui influent l'adsorption sont:

➤ Pour l'adsorbant [24]:

- La Surface spécifique ;
- La densité et la nature des groupes fonctionnels en surface;

- La taille des pores ;
- La concentration de cendres.
- Pour les substances adsorbées [25]:
- La masse molaire ;
- L'état de polarisation ;
- La dissolubilité ;
- Les dimensions des molécules ;
- La caractéristique des groupements fonctionnels.
- Les paramètres expérimentaux [26]:
- La concentration des constituants de la solution ;
- La température de la solution ;
- La coexistence plus d'une espèce pour des sites identiques d'adsorption dans des solutions ;
- Le pH de la solution ;
- Le temps de la réaction chimique ;
- La vitesse d'activation.

I.3. La photocatalyse

Depuis plus de vingt ans, les scientifiques et les industriels considèrent la photocatalyse comme un procédé de dépollution très efficace et d'un coût acceptable, pour améliorer la qualité de l'environnement.

La photocatalyse peut être réalisée en utilisant des systèmes inorganiques capables d'absorber la lumière, tels que les matériaux semi-conducteurs, offrant ainsi des solutions plus respectueuses de l'environnement et les dernières années, des procédés commerciaux ont été mis au point [27].

De nos jours, la photocatalyse émerge comme la solution prometteuse à la pollution des eaux, en effet, elle peut transformer la matière organique en éléments de moindre toxicité.

Le processus de dépollution a suscité un vif intérêt ces dernières années pour purifier l'eau, notamment comme méthode de suppression des micropolluants organiques tels que les produits phytosanitaires et les solvants.

En outre, son efficacité a été récemment confirmée pour purifier l'air en éliminant les odeurs et les composés organiques volatils (COV).

Cette orientation vers ce que l'on appelle les "processus verts" nécessite une évolution des conceptions traditionnelles de la pertinence des procédés, en intégrant une estimation de la valeur financière de la suppression des déchets.

I.3.1. Description de la photocatalyse

La photocatalyse est l'association de la photochimie et de la catalyse.

La photocatalyse hétérogène est un procédé où un catalyseur est stimulé en absorbant des radiations lumineuses, créant ainsi des substances oxydantes en mesure de décomposer les substances d'origine organique [28].

Par conséquent, la photocatalyse présente un processus où la lumière et les catalyseurs sont simultanément utilisés pour soutenir ou accélérer une réaction chimique [29, 30, 31].

Les photocatalyseurs possèdent la capacité d'absorber des photons ayant une énergie est au moins égale à l'énergie de gap optique (largeur de la bande interdite), ce qui excite les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Ce processus est utilisé dans diverses utilisations comme cellules solaires, traitement des surfaces et la désinfection.

Une multitude de photocatalyseurs, insolubles ou non dans un milieu réactif, peuvent être utilisés pour la photocatalyse hétérogène.

On sélectionne un photocatalyseur de qualité en fonction de critères comme son innocuité, sa durabilité et principalement sa plage spectrale d'absorption pour la photoexcitation par le rayonnement disponible qui est en mesure d'initier le processus de photocatalyse.

On distingue deux catégories de photocatalyse; lorsque le réactif et le catalyseur existent dans la même phase, la réaction est appelée photocatalyse homogène. Les composés de coordination, les colorants et les pigments sont les exemples les plus courants d'homogénéité de photocatalyseurs [32].

La photocatalyse est considérée comme hétérogène lorsque le photocatalyseur et les polluants sont dans un état physique différent.

Dans notre travail, le photocatalyseur utilisé en solution aqueuse est de nature solide. Les halogénures métaux de transition sont les exemples les plus courants d'hétérogénéité de photocatalyseurs qui ont des caractéristiques uniques [32].

I.3.2. La photocatalyse hétérogène

I.3.2.1. Histoire de la photocatalyse hétérogène

La mention du terme photocatalyse a été introduit dans la littérature russe par J. Plotnikow en 1910 [33]. Les premières expériences de la photocatalyse hétérogène ont été réalisées par Fujishima et Honda en 1969 qui ont dissocié la molécule d'eau en utilisant TiO_2 irradié par une source de lumière sans imposé une tension externe. C'était le début de l'activité photocatalytique [34].

Depuis de nombreux travaux de chercheur s'intéressent de plus en plus à la photocatalyse hétérogène, essentiellement pour des applications environnementales. Récemment, on s'intéresse à l'intégration de la photocatalyse hétérogène avec les technologies solaires qui offre une opportunité de purifier l'eau en éliminant les polluants organiques et les micro-organismes.

Ce procédé fait intervenir le soleil qui présente une source d'énergie inépuisable, gratuite et non polluante [34].

I.3.2.2. Principe de la photocatalyse hétérogène

Dans la photocatalyse hétérogène, un semi-conducteur est exposé à un rayonnement ultraviolet (UV) pour déclencher la réaction. Les mécanismes physico-chimiques de la photocatalyse à la surface du catalyseur reposent sur un processus électronique.

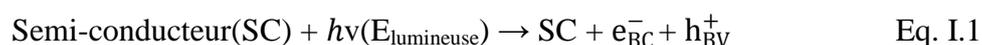
L'activité de la photocatalyse hétérogène est réalisée en plusieurs étapes :

➤ Production de paires électron/trou

La photocatalyse se fonde sur l'excitation du semi-conducteur, caractérisé par une structure électronique avec une bande interdite d'énergie E_g , induite par un rayonnement ultraviolet.

Lorsque l'énergie des photons incidents correspond à celle de la bande interdite, un électron présent dans la bande de valence (BV) du semi-conducteur peut alors se déplacer vers la bande de conduction (BC) (Fig. I.2).

Ce changement électronique engendre un site d'oxydation (trou) dans la bande de valence, tandis qu'un site de réduction (électron) se trouve dans la bande de conduction, comme décrit par l'équation (1):



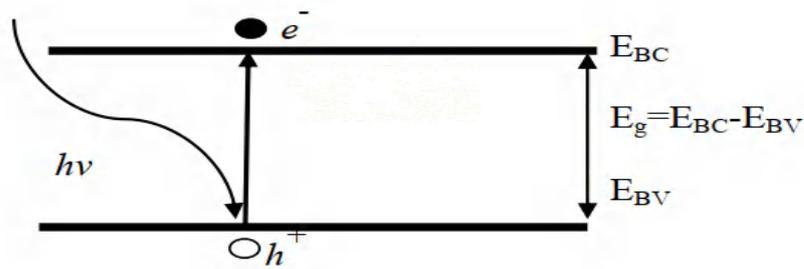


Figure I.2: Mécanisme de création de paire électron-trou par une radiation d'énergie $h\nu$.

➤ **Séparation des paires électrons/trous**

Cependant, les paires (électron-trou) ont une courte durée de vie, de quelques nanosecondes et à défaut de présence d'accepteurs et de donneurs d'électrons adéquats, une recombinaison trou-électron se produit très rapidement.

Cette recombinaison limite l'efficacité de l'oxydation photocatalytique (Fig. I.3).

D'où l'importance des études cherchant à améliorer l'efficacité de la photocatalyse.

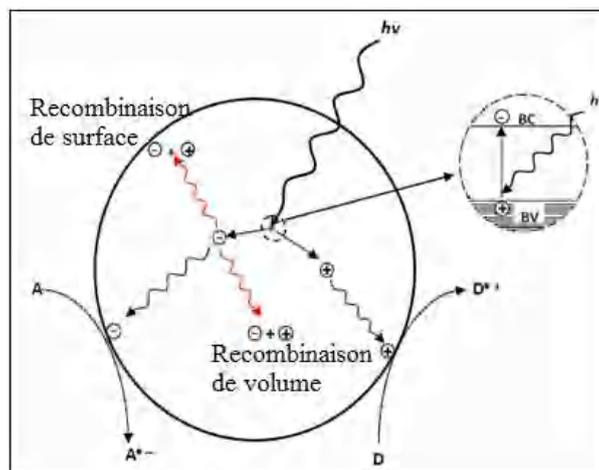


Figure I.3: Recombinaison des charges photo-induites [35]

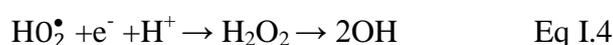
➤ **Réactions d'oxydation et de réduction**

Les processus d'oxydation et de réduction se révèlent intéressants dans le domaine de la dépollution, interviennent des charges créées et qui se déplacent en direction de la surface du catalyseur et interagissent avec des substances adsorbées qui peuvent soit

accepter soit donner des électrons [36]. Les électrons entrent en réaction avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé, produisant ainsi des radicaux superoxydes suivant l'équation I.2:



L'adsorption des protons par un radical superoxyde a la capacité de générer des radicaux hydroperoxydes, suivis d'un peroxyde d'hydrogène qui se dégrade à la surface du catalyseur. Cela entraîne la libération d'un radical hydroxyle sous l'effet des radiations ou $\text{O}_2^{\bullet-}$ suivant les équations (Eq. I.3 et Eq I.4) :



Les trous (h^+) peuvent provoquer des réactions en association avec des entités capables de céder des électrons pour former les radicaux hydroxyles en présence de l'eau par des réactions d'oxydo- réduction suivantes. Les ions hydroxydes (OH^-) et les composés organiques se fixent sur la surface du matériau semi-conducteur [37]:

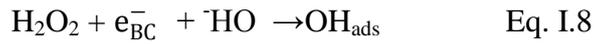


➤ Dégradation des molécules organiques

La dégradation des molécules organiques se produit par l'action des radicaux générés (OH^{\bullet} , O_2^{\bullet} , R^{\bullet}) sont hautement oxydants.

Ces radicaux ont la capacité de décomposer les polluants réfractaires tels que les pesticides, les herbicides et les colorants qui sont adsorbés à la surface d'un semi-conducteur. Ils les transforment en eau et en dioxyde de carbone par minéralisation [37].

Pour stimuler cette réaction, on peut soit doper le semi-conducteur avec des métaux afin d'élargir sa capacité d'absorption vers le spectre visible, soit introduire des accepteurs d'électrons dans le milieu réactionnel comme l'ozone, l'ion ferrique (Fe^{3+}) et l'hydrogène, ce qui ralentit la recombinaison des charges et intensifie la production de radicaux OH^{\bullet} suivant les équations suivantes:



La figure I.4 offre une synthèse des diverses réactions qui se produisent au niveau du catalyseur qui permettent une meilleure dégradation des polluants.

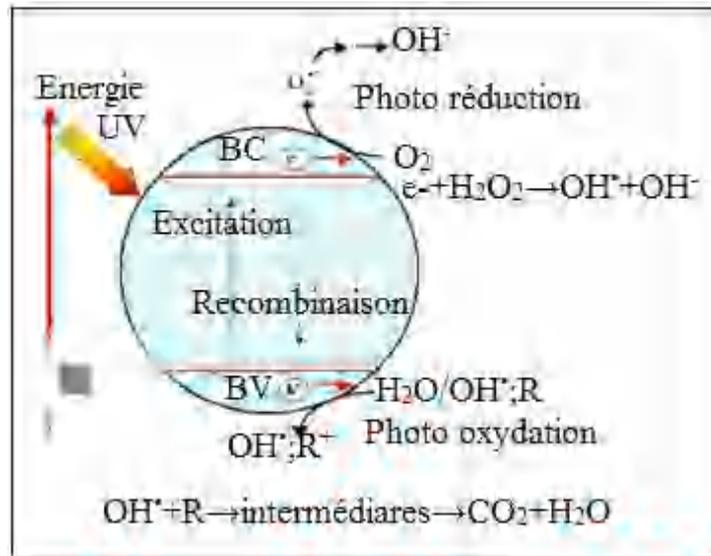


Figure I.4: Principe de la photocatalyse hétérogène [38].

I.3.3. Les bénéfices et les limites de la photocatalyse

Le processus photocatalytique est une méthode remarquable pour nettoyer les eaux usées et les rejets industriels. On peut minimiser la pollution de l'air et de l'eau en modifiant et en continuant à développer cette technologie. Elle peut également mettre un frein à la propagation des maladies liées à la pollution.

Un bon photocatalyseur devrait être photo-actif, ayant la capacité d'absorbé la lumière UV-visible, photostable, chimiquement inerte, peu coûteux et non toxique pour ne pas être contre-productif.

Les avantages de la photocatalyse sont nombreux:

- La photocatalyse offre un bon substitut aux méthodes conventionnelles de traitement des eaux avec la capacité d'utiliser des énergies renouvelables et non polluées (énergie solaire).
- La photocatalyse conduit à la formation de produits inoffensifs, contrairement aux mesures de traitement qui transfèrent les polluants d'une phase à l'autre.
- Le procédé photocatalytique peut être utilisé pour détruire une variété de composés dangereux dans différents flux d'eaux usées.
- Les conditions de réaction pour la photocatalyse sont légères, le temps de réaction est modéré et un apport chimique moindre est requis.
- Production minimale de déchets secondaires.
- Elle peut être appliquée à la production d'hydrogène [39].

L'efficacité du processus photocatalytique est quelque peu restreints par certains problèmes. Cette efficacité peut être diminuée par la recombinaison des charges photogénérées. De plus, le rendement du processus est limité dans le spectre visible en raison de sa nécessité d'énergie UV.

I.3.4. Facteurs influençant l'activité photocatalytique

La cinétique de la photocatalyse dépend de nombreux facteurs qui influent sur l'activité photocatalytique hétérogène. Elle dépend des paramètres opératoires et aux caractéristiques structurelles de la matrice.

➤ **Le dosage de catalyseur**

La dégradation initiale augmente proportionnellement à la quantité de photocatalyseur utilisée. Cependant, un excès de particules peut limiter la pénétration du rayonnement UV.

➤ **Le dosage initial des polluants:**

Lors du processus photocatalytique, la quantité du polluant diminue le rendement de dégradation. Une concentration initiale importante de polluant se traduit par une concentration accrue des substances polluantes retenues à la surface, réduisant ainsi l'efficacité de la photocatalyse. Par conséquent, la diffusion des photons à la surface est réduite.

La vitesse de dégradation d'un polluant est étudiée par le mécanisme spécifique de Langmuir- Hinshelwood qui affirme la nature hétérogène du milieu photocatalytique.

À l'origine, ce modèle est développé pour identifier les réactions hétérogènes en phase gazeuse [40]. Ensuite, Ollis l'a utilisé pour décrire les réactions liquides-solides [41].

Ce modèle repose sur les propositions:

- Le nombre de sites d'adsorption demeure constant à l'état d'équilibre,.
- Chaque site d'adsorption ne peut accueillir qu'une seule molécule de la substance.
- Pour tous les sites d'adsorption, l'énergie est uniforme et reste constante en surface.
- L'absorption se produit de manière plus rapide que les réactions secondaires de la substance dans la solution.
- Les molécules adsorbées à la surface sont les seules impliquées par la réaction.

Si les postulats sont validés, la vitesse (V) de dégradation photocatalytique, augmente proportionnellement à la valeur de la couverture (θ) de la surface du catalyseur par le polluant (Eq. I.11), ce qui équivaut à la quantité de substance adsorbée celle-ci [42]:

$$V = \frac{dC}{dt} = K_L \cdot \theta = K_L \cdot \frac{Q_e}{Q_{\max}} = k \cdot \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq. I.11}$$

Avec:
$$\theta = \frac{Q_e}{Q_{\max}} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq. I.12}$$

Q_e est la concentration des molécules adsorbée à l'état d'équilibre qui varie en fonction de la concentration équivalente (C_e) en solution (Eq. I.13):

$$Q_e = \frac{K_L \cdot Q_{\max} \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq. I.13}$$

$$[V] = \frac{\mu\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}$$

$$[C_e] = \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

k : Constante de vitesse et $[k] = \frac{\mu\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}$

K_L : Constante correspond à l'énergie d'adsorption et $[K_L] = \frac{\text{L}}{\text{mmol}}$

Lorsque $K C_e \ll 1$ correspondant à de faibles niveau de pollution, la vitesse de dégradation est directement proportionnelle au dosage du polluant, ce qui correspond à une réaction d'ordre un.

Cette relation peut être exprimée par:

$$V = K' \cdot C_e = k K_L C_e \quad \text{Eq. I.14}$$

Lorsque $K C_e \gg 1$ qui indique une forte quantité de pollution, la dégradation se produit à une vitesse d'ordre zéro et atteint le maximum qui vaut k [43].

➤ **Le flux lumineux:**

De nombreuses études ont démontré que flux lumineux est proportionnelle au la vitesse de dégradation photocatalytique [39]. Cela confirme que l'activation du processus catalytique est induite par la lumière.

En réalité, pour une faible intensité lumineuse ($I < 20 \text{ mW/cm}^2$), la vitesse de dégradation varie en fonction de cette intensité d'ordre 1, ainsi $V = K.I$.

Ensuite, l'intensité évolue en $I^{0.5}$ suivant $V = K.I^{0.5}$ et ceci indique que l'augmentation excessive de l'intensité lumineuse provoque l'augmentation de la recombinaison des paires électron-trou.

À des niveaux élevés d'intensité lumineuse, la vitesse de dégradation reste invariable avec $V=K$ (Fig. I.5).

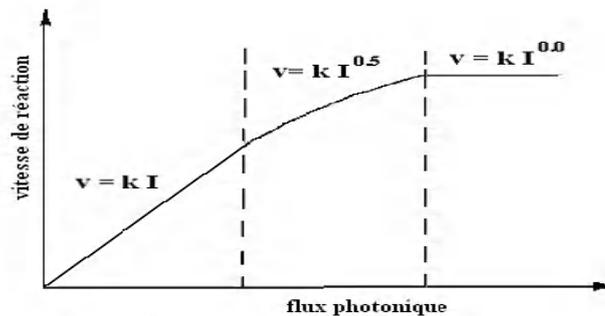


Figure I. 5: Effet du flux photonique sur la réaction de la dépollution [39].

➤ **La structure cristalline**

La performance de la catalyse photoréactive du catalyseur est fortement influencée par sa structure cristalline. Ainsi, parmi les trois formes principales du

photocatalyseur TiO₂, on trouve les configurations structurelles d'anatase, de rutile et de brookite.

La brookite se révèle insuffisamment stable pour une utilisation efficace en photocatalyse. En plus, les études comparatives de l'efficacité photocatalytique entre l'anatase et le rutile ont révélé que la vitesse de recombinaison des paires électron-trou dans le rutile est plus élevée que dans l'anatase [44]. Cela restreint la production de radicaux, ce qui entraîne un ralentissement de la désintégration des agents polluants. Aussi, on considère que l'anatase est plus réactive à la lumière que le rutile.

Des études comparatives ont révélé que l'activité catalytique et photocatalytique de l' α -MnO₂ est supérieure à celle des autres phases de l'oxyde de manganèse [45].

➤ **La composition en solution aqueuse**

Dans des conditions de concentrations réduites, le taux de décomposition photocatalytique augmente proportionnellement au dosage de la substance catalytique, après il atteint un seuil où elle devient indépendante de la concentration de ce dernier [39].

La concentration idéale du photocatalyseur varie en fonction des paramètres de l'expérience en plus de la configuration du système de réaction activé par la lumière [46]. À des niveaux élevés de catalyseur, la solution prend une apparence opaque, ce qui crée un phénomène d'obturation qui entrave le passage de la lumière vers le système réactif, ce qui impacte le rendement photocatalytique de la réaction.

➤ **La concentration d'oxygène dissous:**

Le défi dans le processus de photocatalyse consiste à prévenir la fusion des électrons avec les trous. La solution pour éviter ce problème c'est l'existence d'accepteur d'électron.

Généralement, le dioxygène, récepteur d'électrons, est employé dans le procédé photocatalytique afin de garantir la décomposition totale des contaminants, illustré par l'équation suivante:



Des recherches ont démontré que l'ajout d'accepteurs d'électrons, comme H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$, KBrO_3 , peut diminuer la fusion des électrons avec les trous et améliorer l'activité photocatalytique [38].

➤ **L'effet de température**

La température exerce une influence sur les performances photocatalytiques du processus, affectant à la fois la fixation et la libération des éléments superficiels d'un réacteur photosensible, ainsi que la vitesse et le taux de fusion des paires électron-trous. Effectivement, un refroidissement augmente l'adsorption, considéré comme un processus naturel qui dégage de la chaleur pour les températures inférieures à 80°C .

➤ **Les dimensions des molécules, la concentration superficielle d'hydroxyle et la surface spécifique**

La fusion des électrons avec les trous entrave la mobilité de dégradation photocatalytique des éléments toxiques puisque ce processus restreint la production du radical libre (OH) nécessaire à la photocatalyse. Pour remédier à ce problème, il est suggéré de minimiser la taille des particules afin de minimiser les risques de fusion la paire e^-/h^+ [46]. La surface spécifique et la taille des particules sont liées de manière inverse, ceci revêt une importance capitale pour l'efficacité de la réaction photocatalytique.

Diverses études en littérature établissent une relation inverse entre la surface spécifique et la température de recuit, ce qui entraîne une baisse de la dépollution lorsque la température de recuit augmente. Ainsi, le réacteur photocatalyse est moins efficace en utilisant des cristallites de grande taille.

I.4. Les colorants organiques

La matière colorante est un ensemble de groupes chromophores, auxochromes et des structures contenant des cycles aromatiques conjugués (comme les cycles benzéniques, l'anthracène, le perylène, etc.) ont la capacité de convertir la lumière du spectre visible en lumière de différentes couleurs, que ce soit en se transmettant, en se diffusant ou en se réfléchissant sur une surface.

Ces groupes auxochromes facilitent la solubilité des colorants dans l'eau et permettent de former des relations actives entre eux et le substrat à teinter.

Les colorants organiques peuvent avoir une classification chimique ou un par domaines d'applications [37,38].

I.4.1. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont des colorants synthétiques qui comprennent une partie colorante chromogène, appelée groupe chromophore, auquel est attaché un ou plusieurs groupes réactifs électrophiles. Ces groupes réactifs sont conçus pour établir des liaisons chimiques stables, covalentes, solides avec le groupe OH de la cellulose ainsi que les différents types d'acides aminés des polymères. Les structures de ces colorants sont illustrées dans la figure ci-dessous [37,38]:

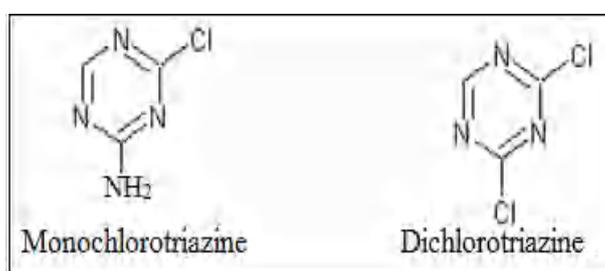


Figure I.6: Les configurations des colorants réactifs

I.4.2. Les colorants primaires

Ces colorants se distinguent par leur caractère anionique ($R-SO_3Na$), ce qui les rend solubles dans l'eau et appropriés pour une utilisation en solution aqueuse. Cependant, leur solubilité peut être réduite par l'ajout de sels neutres. Les colorants moins stables à la lumière sont généralement utilisés pour teindre des tissus de doublure, des fils de laine et divers articles à prix abordable.

I.4.3. Les colorants plastosolubles

Les colorants plastosoluble ou dispersés produisent des teintes résistantes au rayonnement, aux substances acides et au méthanal. Ces colorants de nature anioniques, ne se dissolvent pas dans l'eau, Ils servent à colorer en étant dispersés dans de l'eau.

I.4.4. Les colorants acides

Les colorants anioniques se solubilisent dans une solution aqueuse en raison de leurs groupes carboxylate. Ces colorants peuvent colorer des fibres d'origine animale comme la soie et la laine, ainsi que les fibres à base de polymères modifiés comme la matière synthétique, dans un bain légèrement acide.

I.4.5 Les colorants basique

Les colorants cationiques sont des composés organiques d'amines sous forme de sels, cette caractérisation leur assure une grande miscibilité dans l'eau et ils connaissent un regain d'attention vue le grand avènement des matières synthétisés, où ces colorants offrent les teintes les plus éclatantes et plus durables.

I.5. Application et utilisation des agents colorants

Les plus importantes applications des agents colorants sont:

- Textile pour la fourrure, le cuir, les vêtements, la décoration, les bâtiments, les transports, les applications médicales.
- Secteur de la construction : pour les peintures (utilisation des pigments).
- Industrie pharmaceutique (utilisation de colorants).
- Industrie cosmétologique
- Industrie alimentaire
- La préparation des encres.
- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- Diverses industries des carburants et des huiles.

I.6. Les colorants et l'homme

Les anomalies colorimétriques deviennent perceptibles à l'œil humain dès une concentration de 5×10^{-6} g/L. Les colorants aminés sont fréquemment responsables d'irritations cutanées et de dermatites. Les colorants synthétiques contenant des amines présentent un risque de cancers, notamment des tumeurs urinaires telles que le cancer de la vessie. Les colorants métalliques figurent parmi les substances les plus nocives pour l'homme.

Leur forte toxicité peut perturber les processus biologiques, notamment lorsqu'ils sont présents dans un milieu aqueux et qu'ils se dégradent d'une manière anaérobie au sein

des dépôts, donnant lieu à la création des substances organiques extrêmement polluantes résultante d'une décomposition imparfaite sous l'action des bactéries [37,38].

I.7. Conclusion

La photocatalyse émerge aujourd'hui comme une méthode écologique de premier choix pour la préservation de l'environnement. Son champ d'application s'étend continuellement, couvrant déjà la assainissement de l'eau et de l'air, la synthèse d'hydrogène, les substances autoréparantes et l'élimination des organismes microscopiques.

Dans cette partie bibliographique, nous avons tenté de fournir une vue d'ensemble de cette technique ainsi que des principaux facteurs influençant son efficacité photocatalytique.

Chapitre II

Procédé d'élaboration

Techniques de caractérisation

du photocatalyseur MnO_2

II.1. Introduction

Dans ce chapitre on expose un aperçu sur le principe et les différentes étapes de la méthode de synthèse par la voie hydrothermale du nanomatériau α -MnO₂ étudié dans le cadre de cette thèse. Aussi nous présentons le protocole expérimental adopté pour l'élaboration des échantillons de α -MnO₂ purs et dopés par les éléments chimiques Sr et Ba et nous rappelons les caractéristiques structurales des différentes phases du composé MnO₂. Finalement nous évoquerons brièvement les différentes techniques d'investigation utilisées pour caractériser nos échantillons.

L'oxyde de manganèse est un composé inorganique largement étudié et utilisé dans divers domaines grâce à ses précieuses propriétés. C'est un composé polyvalent avec une gamme d'applications allant des batteries [47] aux catalyseurs [48] en passant par les dispositifs optiques [49]. Il est impliqué dans de nombreuses applications industrielles et technologiques [50,51]. Il est relativement abondant dans la nature et il peut être synthétisé par différentes méthodes.

Les méthodes de synthèse de MnO₂ les particulièrement fréquentes sont:

La méthode sol-gel

Le procédé sol gel nécessite la préparation d'une solution colloïdale (sol) qui est ensuite transformée en un gel solide. Ce gel est par la suite calciné pour obtenir l'oxyde de manganèse.

La synthèse par Co précipitation

La synthèse par Co précipitation comprend la précipitation simultanée des ions manganèse et oxyde dans une solution aqueuse, suivie d'un traitement thermique pour obtenir l'oxyde de manganèse.

La méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale exploite les paramètres thermiques et de pressions élevées pour favoriser la réaction entre les précurseurs de manganèse et l'eau, conduisant à la formation du manganèse oxydé.

Ce procédé est particulièrement approprié pour la synthèse de nanomatériaux et offre la capacité de maîtriser les propriétés structurales et la composition chimique des cristallites.

Cet avantage permet d'obtenir des matériaux avec des caractéristiques bien définies et par conséquent permet d'optimiser les propriétés physicochimiques des matériaux.

II.2. Aperçu sur les propriétés physicochimiques du monoxyde de manganèse

Le manganèse (Mn) figure parmi les 10 éléments chimiques les plus abondants sur la terre et le deuxième métal de transition après le fer. Mn est un élément réactif, présent majoritairement sous forme ionique (Mn^{2+}) ou sous forme oxydée (trivalent et tétravalent...).

En masse, le manganèse constitue environ 0,12 % de la concentration moyenne de l'écorce terrestre [52].

Le manganèse est présent dans beaucoup de minerais tels que l'oxyde, l'oxyhydroxyde, le carbonate et le silicate. Ces minéraux ont une grande stabilité dans la nature [52].

Le dioxyde de manganèse de formule chimique MnO_2 , de couleur noire ou brun, est naturellement présent dans le minerai pyrolusite qui est la principale source de manganèse métallique. L'oxyde de manganèse (MnO_2) est obtenu après une réaction chimique entre le manganèse et l'oxygène selon l'équation:



Le semi-conducteur de type n, d'oxyde de manganèse (MnO_2), possède une bande interdite d'énergie de l'ordre 2.54 eV pour une taille des cristallites de 50 à 100 nm [53]. Le composé MnO_2 est employé comme [54,55] :

- Electrode dans les piles
- Supercondensateurs
- Photocatalytique.
- Oxydant des matériaux organiques
- Synthèse des permanganates ($KMnO_4$).
- Production d' O_2 à partir de chlorate de potassium ($KClO_3$).

Il représente un sujet intéressant dans plusieurs domaines tels que l'adsorption moléculaire grâce aux différents types de structure.

II.3. Caractéristiques structurales de MnO_2

L'oxyde de manganèse MnO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques:

➤ **La phase $\beta\text{-MnO}_2$ (pyrolusite)**

La pyrolusite, de symétrie tétragonale, a une structure du type rutile. La phase $\beta\text{-MnO}_2$ est formée d'empilement d'octaèdres MnO_6 déformés avec des angles communs. L'alignement des octaèdres creux permet d'avoir une structure formée des tunnels, illustrée par la figure II.1.

La phase $\beta\text{-MnO}_2$ présente une bonne stabilité thermodynamique.

La structure MnO_2 est généralement constituée d'un arrangement compact de type ABAB, où les sites octaédriques sont occupés par les ions d'oxygène et de Mn^{4+} de manière égale réparties selon la symétrie du groupe d'espace $P4_2/mnm$ et avec des constantes de réseau $a = b = 4,404 \text{ \AA}$ et $c = 2,873 \text{ \AA}$ [56,57].

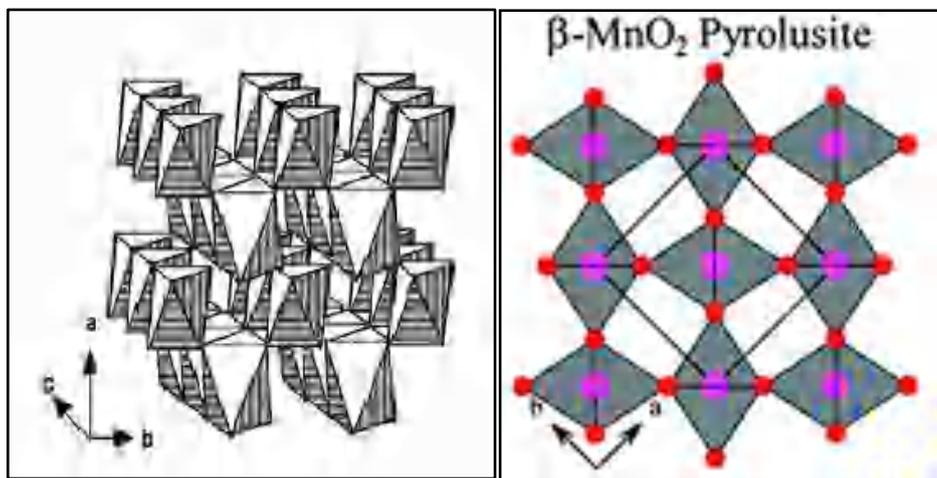


Figure II.1: Structure d'un cristal de phase $\beta\text{-MnO}_2$ [58]

➤ **La phase R- MnO_2 (ramsdellite)**

La phase R- MnO_2 (ramsdellite) appartient au système de structure cristalline orthorhombique avec le groupe d'espace $Pnma$ et dont constantes de réseau sont: $a = 4,462 \text{ \AA}$, $b = 9,342 \text{ \AA}$ et $c = 2,858 \text{ \AA}$.

La ramsdellite est caractérisée par des doubles rangées d'octaèdres MnO_6 qui sont reliées entre elles par des arêtes communes [59,60].

Des tunnels de sites inoccupés ont une section de la taille de deux octaèdres à arête commune (Fig. II.2).

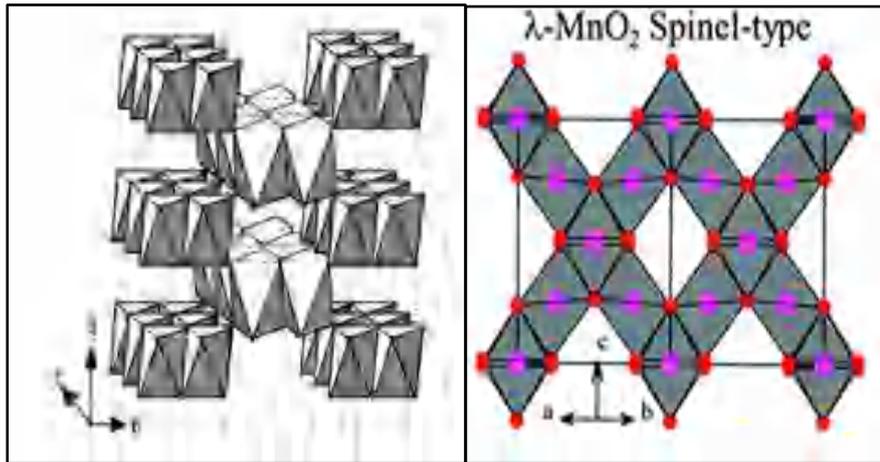


Figure II.2: Structure cristallographique de R-MnO₂ [61].

➤ **La phase γ -MnO₂ (nsutite)**

La phase γ -MnO₂ (nsutite) appelée aussi dioxyde de manganèse naturel (NMD), est un des matériaux les plus abondants dans la nature. La phase γ -MnO₂ (nsutite) est fréquemment dérivée de la coexistence de pyrolusite et de ramsdellite avec des proportions variable selon l'origine du minerai. La phase γ -MnO₂ possède une structure cristalline de symétrie hexagonale (Fig. II.3).

La phase nsutite a beaucoup d'intérêt et a fait l'objet de plusieurs études scientifiques à cause de ses propriétés électrochimiques qui se varie suivant le taux de pyrolusite dans la matrice, ainsi, un fort dosage de pyrolusite provoque une faible efficacité propriétés électrochimiques de la phase [58,63].

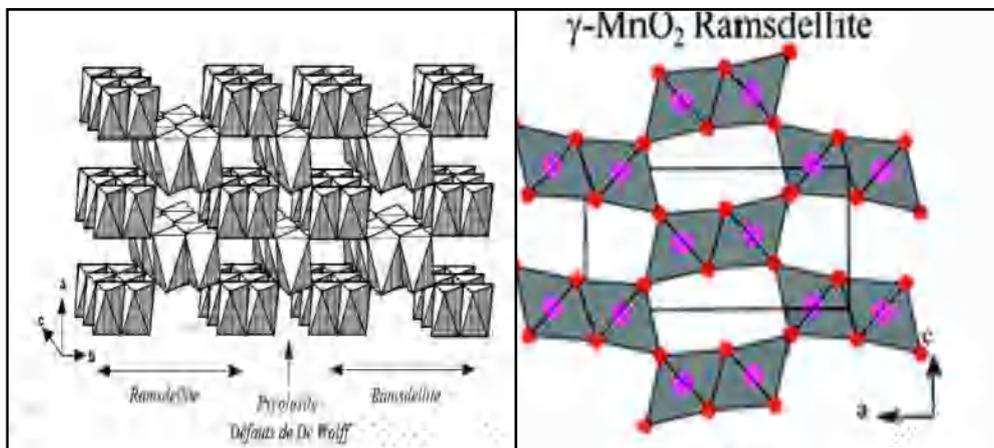


Figure (II.3): Structure cristallographique de γ -MnO₂ [62]

➤ **La phase $\alpha\text{-MnO}_2$ (Hollandite)**

La hollandite est une autre forme du minéral oxyde de manganèse nommée la phase $\alpha\text{-MnO}_2$. Cette phase est caractérisée par une bonne activité électrochimique ce qui a permis une large utilisation dans la fabrication des batteries au lithium [64].

La phase $\alpha\text{-MnO}_2$ est formée de tunnels plus vastes que les autres formes du minéral oxyde de manganèse illustrés sur les figures II.4 et II.5 [55].

Les larges tunnels de sites vacants permettent d'incorporer différents types de cations dans le réseau cristallin de la phase $\alpha\text{-MnO}_2$, ces cations peuvent avoir des rayons ioniques plus grands que celui du cation Mn^{2+} .

Cette caractéristique a permis de synthétiser une large gamme de composés $\alpha\text{-MnO}_2$ mono-dopé ou bien co-dopé par divers cations.

Dans cette thèse nous nous sommes intéressés aux cations du baryum Ba^{2+} et surtout du strontium Sr^{2+} pour lesquels peu d'études sont disponibles dans la littérature.

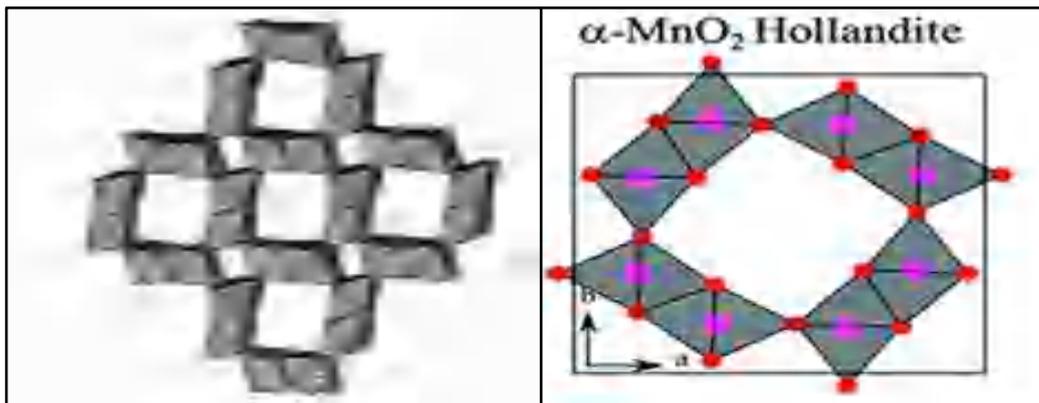


Figure II.4: Structure cristallographique de $\alpha\text{-MnO}_2$: hollandite [55].

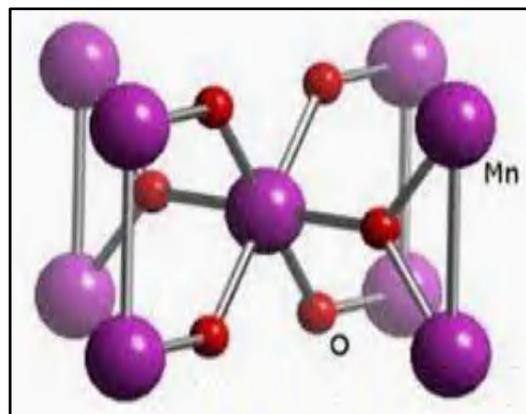


Figure II.5: La maille élémentaire de $\alpha\text{-MnO}_2$ (hollandite) [55]

II.4. Synthèse du dioxyde de manganèse MnO₂

II.4.1. Introduction

Lors de la synthèse d'un matériau, le contrôle de la composition chimique, la symétrie de la structure, la taille et la morphologie des cristallites ainsi que leur surface spécifique plusieurs méthodes physiques et chimiques peuvent être proposées.

Parmi ces méthodes on cite la méthode hydrothermale, la méthode sol-gel, la co-précipitation chimique, la décomposition thermique et la déposition électrochimique. Selon la méthode et les conditions de synthèse adoptées et les réactifs chimiques utilisés, plusieurs mécanismes de formation du composé MnO₂ sont proposés dans la littérature; ils sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau II.1: le mécanisme de quelques méthodes de synthèse du composé MnO₂.

Méthodes	Mécanismes de synthèse du MnO ₂
Hydrothermale ou Solvothermale	$3\text{Mn}^{2+} + \text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{MnO}_2 + \text{Cl}^- + 6\text{H}^+$ (160°C) $2\text{KMnO}_4 + 6\text{HCl} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2 + 2\text{K}^+$ (180°C, 160°C, 140°C) [65,66]
Sol-gel	$8\text{MnO}_4^- + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow 8\text{MnO}_2 + 6\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ [67]
Déposition électrochimique cathodique	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{HO}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{HO}$ $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO}_2$ [68]
Déposition électrochimique anodique	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ $\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ [69]
Décomposition thermique	$2\text{MnCO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 2\text{CO}_2$ [70]

Le diagramme illustré par la figure II.6, expose les procédés employés dans l'élaboration des nanomatériaux.

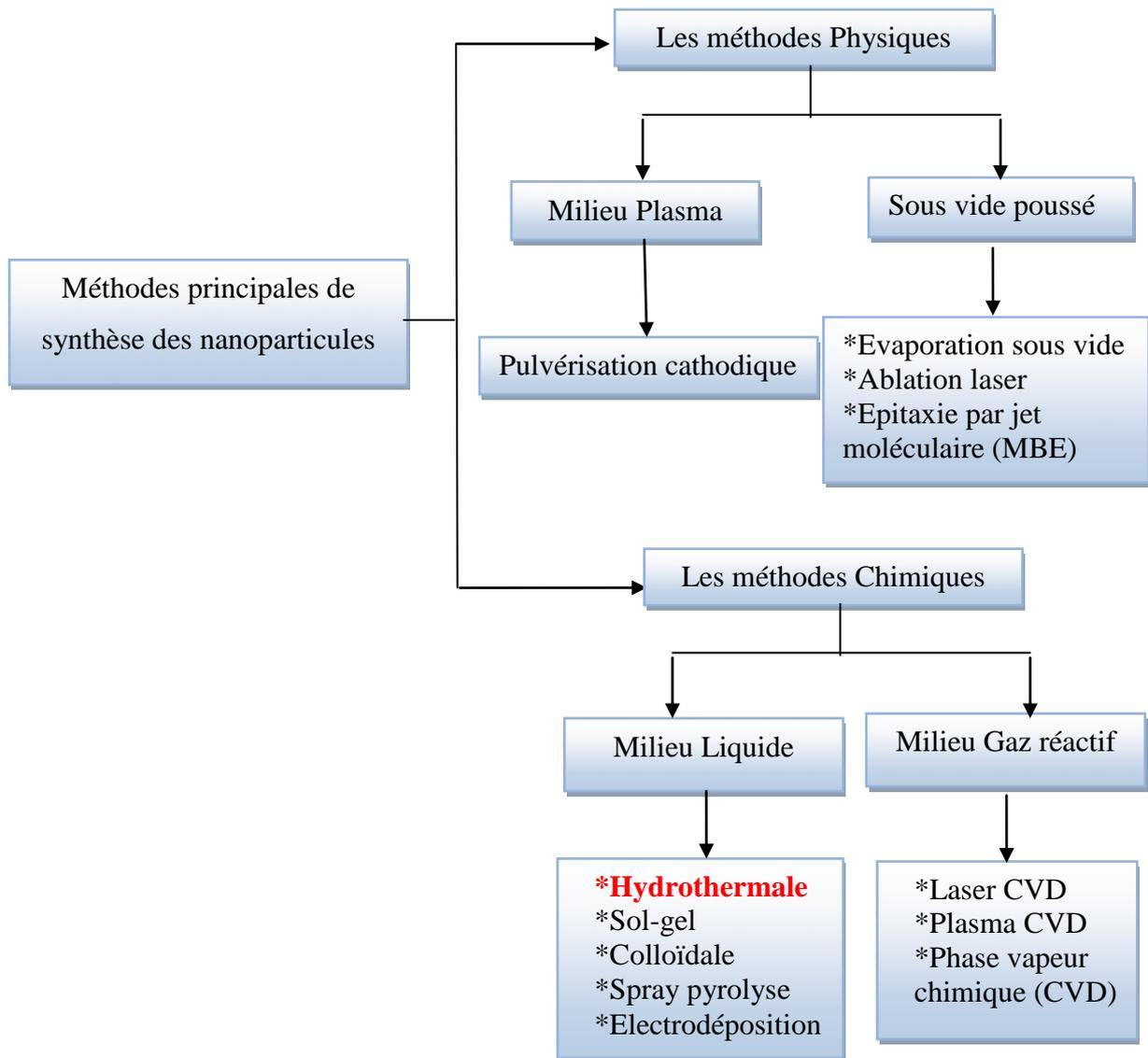


Figure II.6: Les principaux procédés de synthèse des nanoparticules.

II.4.2. Aperçu sur la méthode de synthèse hydrothermale

Vu la simplicité de la mise en œuvre de la méthode de synthèse hydrothermale et la capacité qu'elle offre dans le contrôle des caractéristiques des matériaux à synthétiser, elle a été choisie pour la synthèse du matériau étudié; le dioxyde de manganèse dans sa phase α -MnO₂.

Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules de α -MnO₂ non dopé et dopé, de différentes tailles nanométriques et de diverses morphologies. Ces paramètres optimisés peuvent considérablement favoriser les performances de l'activité catalytique et photocatalytique.

La méthode hydrothermale est une méthode efficace pour la préparation de nanomatériaux inorganiques tels que les oxydes, les sulfures, les phosphates, les zéolithes et les diamants.

La méthode hydrothermale permet de synthétiser des matériaux peu solubles dans les conditions thermodynamiques ordinaires. Son principe est basé sur le mélange des réactifs et des solvants dans un autoclave qui est une enceinte hermétiquement fermée (fig. II.7).

L'augmentation de la pression dans l'enceinte par un chauffage adéquat, permet de stimuler une réaction chimique qui peut provoquer la synthèse des matériaux désirés [71].

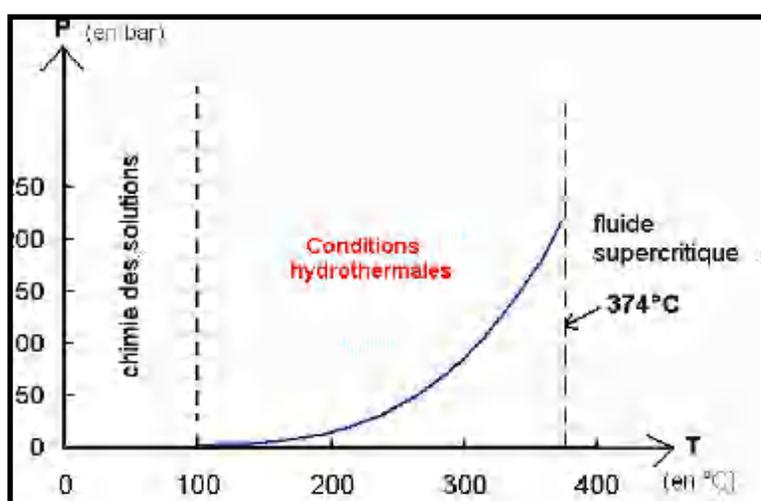


Figure II.7 : La synthèse en conditions hydrothermales [71]

II.4.3. Appareillage utilisé

Pour la fabrication des nanoparticules de MnO_2 nous avons utilisé un autoclave en acier inoxydable de forme cylindrique qui possède une bonne fermeture hermétique (Fig. II.8). L'autoclave est fabriqué d'une matière inerte par rapport aux réactifs chimiques.



Figure II.8: Autoclave cylindrique utilisé pour la synthèse de MnO_2 .

L'intérieur de la cavité de l'autoclave est protégée de la corrosion par l'utilisation des encarts (Fig. II.9) fabriqué de différents matériaux, choisi suivant la température et les réactifs intervenant dans la synthèse des composés. Généralement, ils sont produits à partir des éléments noble tel que : argent, platine, cuivre ou bien des matériaux comme du carbone, quartz et téflon.



Figure II.9: Les encarts en téflon de l'autoclave.

II.4.4. Synthèse des nanocristaux de l'oxyde métallique MnO_2 :

Les nanocristaux du semi-conducteur MnO_2 ont été synthétisés selon la méthode hydrothermale à partir du Permanganate de Potassium (KMnO_2) et du Sulfure de Manganèse (MnSO_4).

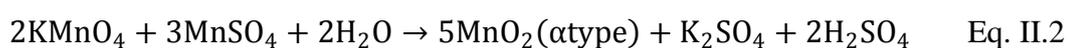
Pour synthétiser MnO_2 pur, une solution aqueuse est préparée avec des doses bien définies. Dans un bécher, à un volume de 140 ml d'eau distillée, on ajoute les précurseurs KMnO_4 de masse égale à 0.2765g et $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de masse 0.4465g. La solution subit une agitation magnétique à température $T=50^\circ\text{C}$ pendant 1 heure (Fig. II.10).



Figure II.10: Préparation de la solution pour la synthèse de MnO_2 .

L'ensemble est versé dans un autoclave scellé déposé dans un four pour commencer le traitement hydrothermique pendant 24 h à température $T=90^\circ\text{C}$.

Après l'accomplissement de la réaction chimique, l'autoclave est laissé se refroidir jusqu'à la température ambiante librement pour permettre une croissance des cristallites de MnO_2 suivant la réaction chimique donnée par l'équation II.2:



Après ces opérations nous avons lavé la poudre obtenue avec l'eau distillée (5 fois) et à l'éthanol, pour enlever les impuretés et les ions résiduels de notre produit final (Fig. II.11)



Figure II.11: Nettoyage de la poudre avec l'eau distillé.

Finalement nous avons fait un séchage à 75°C pendant 10h pour obtenir une poudre marron foncé de MnO₂ (Fig. II.12).

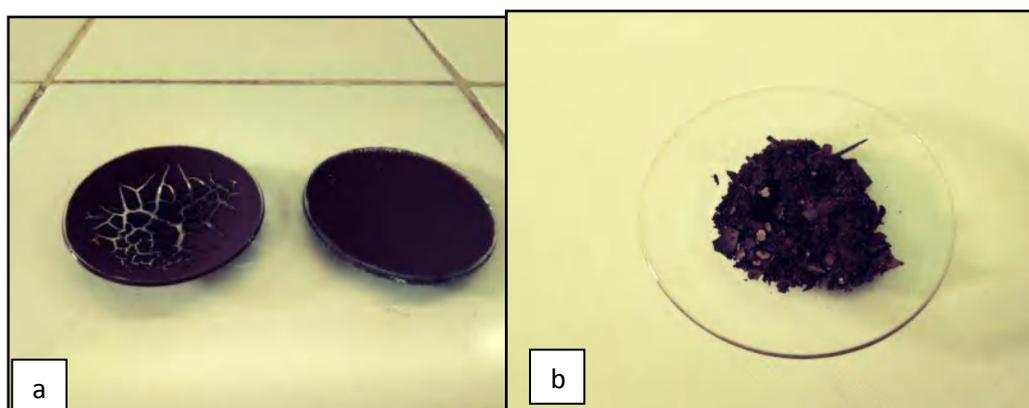


Figure II.12: Poudre cristalline de MnO₂ synthétisée par la méthode hydrothermale.

a-Séchage de la poudre de MnO₂

b-Poudre finale de MnO₂.

II.5. Synthèse des nanocristaux de MnO₂ dopé au Strontium (Sr)

II.5.1. Objectif du dopage

L'efficacité catalytique et photocatalytique du dioxyde de manganèse MnO₂ est limitée par sa bande interdite (2.6 eV) relativement importante [72]. L'ajout des dopants de différentes natures chimiques permet d'augmenter la performance catalytique et photocatalytique puisque le dopage peut ralentir le phénomène de recombinaison électron/trou, aussi, il peut diminuer la bande interdite ce qui provoque une absorption dans le domaine visible, initialement dans la région de l'ultra violet.

II.5.2. Préparation de sol MnO₂ dopé au Sr

Pour synthétiser MnO₂ dopé, nous avons répété les mêmes étapes de la synthèse de MnO₂ pur mais en ajoutant le dopant sous forme de chlorure de Strontium (SrCl₂) dans la solution qui contient les précurseurs KMnO₄ et MnSO₄.

Cette opération est faite pour différents pourcentages massiques (2, 4, 6 et 8%) de (SrCl₂). Les étapes du traitement thermique, du nettoyage et du séchage sont les mêmes.

Ce protocole est résumé par la figure II.13.

Pour le dopage par le baryum nous avons utilisé comme réactif chimique BaCl_2 et nous avons reconduit les mêmes étapes.

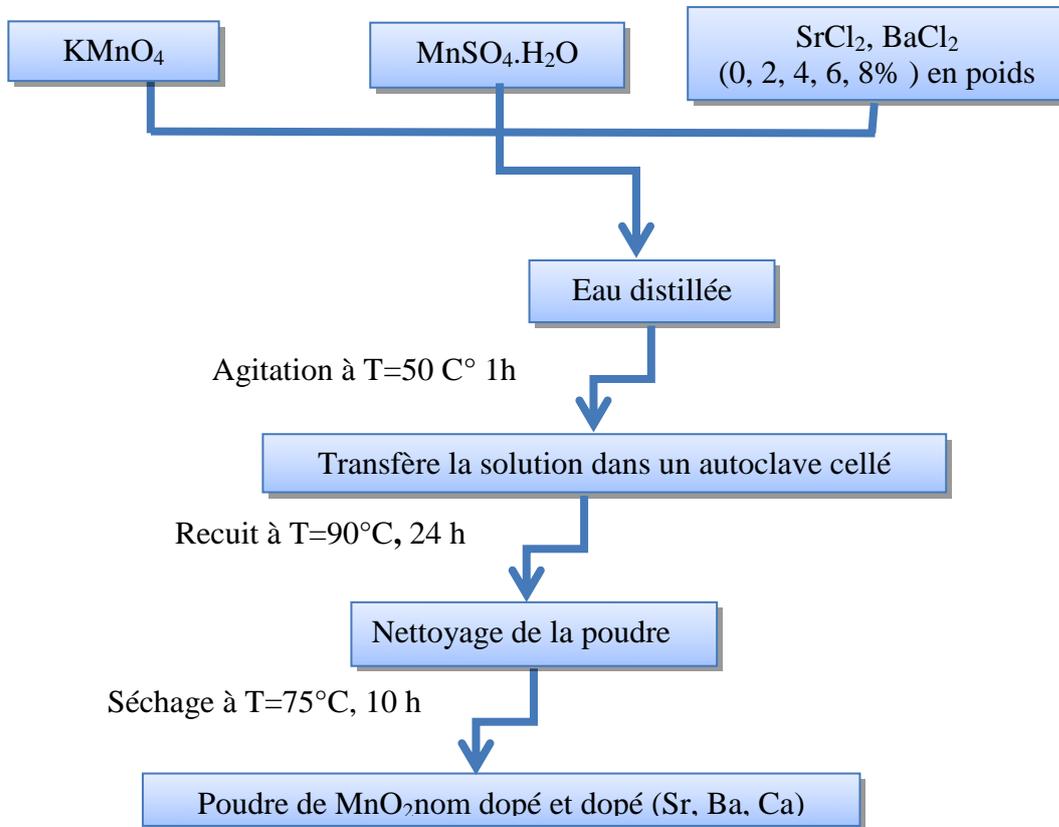


Figure II.13: Diagramme d'élaboration des poudres de MnO_2 pur et dopée

Le procédé hydrothermal permet un contrôle précis de la structure et la forme des produits nanométriques et donc elle permet d'obtenir des propriétés spécifiques adaptées à diverses applications. Elle peut produire des nanomatériaux avec une pureté élevée et une distribution homogène de la taille des particules, ce qui est essentiel pour garantir des performances cohérentes.

L'emploi de l'eau comme solvant rend ce procédé moins toxique et plus sûr pour les opérateurs et l'environnement.

La méthode de synthèse des nanomatériaux par la voie hydrothermale présente des avantages significatifs concernant sa mise en œuvre, son efficacité énergétique et le contrôle de la morphologie.

Cependant, elle présente également des inconvénients liés aux conditions sévères, au temps de réaction assez long, à la limitation des matériaux et à la gestion des déchets. Malgré ces défis, la voie hydrothermale reste une technique précieuse et largement utilisée pour la fabrication de nanomatériaux avancés.

II.6. Techniques de caractérisation des nanomatériaux élaborés

Les échantillons sous forme de poudres cristallines ainsi élaborés ont fait objet d'analyses par différents méthodes de caractérisation structurale et optique; puis après ont été utilisés comme catalyseurs et photocatalyseurs pour évaluer leur efficacité sur la décomposition du bleu de méthyle qui est l'un des colorants organiques.

II.6.1. Caractérisation structurale

La caractérisation structurale peut être effectuée par différentes techniques complémentaires telles que la diffraction X, les spectroscopies Raman et Infrarouge et la microscopie à balayage.

II.6.1.1. L'analyse par la diffraction des Rayons X (DRX)

a) But de l'analyse par la DRX

L'analyse par la diffraction des rayons x permet à la fois d'avoir une analyse structurale qualitative et une caractérisation quantitative des matériaux synthétisés [73,74].

Grace à cette technique, on peut distinguer les phases formées pendant la croissance et elle permet de déterminer la quantification de cristallinité des composés ainsi que de pouvoir suivre l'évolution de leurs phases en fonction de certains paramètres expérimentaux tels la durée du traitement thermique, le temps et la température du recuit, la composition chimique, les défauts de structure et la pression appliquée pendant la synthèse. Aussi, on peut estimer la forme, la taille, et la texture de cristallites étudiées.

Les valeurs des angles de diffraction, c'est-à-dire, les positions des pics sur le graphe de la diffraction des rayons x et leurs intensités nous donnent la possibilité d'identifier toutes les phases qui apparaissent dans nos échantillons élaborés.

Tous les diagrammes de diffraction X de nos échantillons sont réalisés dans les conditions thermodynamiques normales.

b) Dispositif expérimental

Pour les spectres de DRX de nos échantillons, nous avons utilisé un diffractomètre de type PANalyticalX'pert PRO (Fig. II.14), avec une longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}(Cu)=1.5406 \text{ \AA}$ (anode en cuivre)

Les spectres ont été enregistrés dans les conditions suivantes :

- Intervalle $2\theta = (20^\circ-80^\circ)$
- Pas de balayage = 0.02°
- Vitesse de balayage = $1^\circ/\text{min}$
- Tension d'accélération = 40 kV
- Intensité du courant = 30 mA



Figure II.14: Diffractomètre du type PANalyticalX'pert PRO

Université Constantine1, frères Mentouri

Les phases cristallines des composés synthétisés sont identifiées en comparant les données expérimentales avec celles des fichiers JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) qui offre la possibilité d'exploiter les diffractogrammes de diffraction X pour effectuer une analyse quantitative, qualitative et microstructurale approfondie des matériaux.

II.6.1.2. Analyse par la spectroscopie infrarouge (FT-IR)

a) But de la spectroscopie FT-IR

La méthode très sensible de l'infrarouge est utilisée pour des analyses chimiques des composés étudiés. Elle repose sur l'absorption d'un rayonnement dans le domaine infrarouge en donnant naissance à des bandes d'absorptions correspondantes aux forces de liaisons entre noyaux atomiques ce qui permet d'avoir des informations sur les liaisons moléculaires des nanomatériaux élaborés.

La caractéristique FT-IR est une méthode d'analyse simple à réaliser et non destructive, elle est basée sur le pouvoir de détecter les énergies des vibrations moléculaires des matériaux organiques et inorganiques et ce quel que soit leur état physique ou de surface.

b) Dispositif expérimental

L'analyse FT-IR a été réalisée avec le spectrophotomètre infrarouge de type: JASCO FT/IR-6300 (Fig. II.15). Les spectres obtenus par la spectroscopie infrarouge sont donnés en mode de réflectance d'atténuation totale (ATR), dans le domaine de fréquences entre 400-4000 cm^{-1} .

Tous les modes de vibration sont identifiés par comparaison les résultats obtenus des échantillons élaborés et les résultats rapportés sur le matériau MnO_2 par d'autres travaux scientifiques déjà réalisés.



Figure II.15: Spectrophotomètre du type JASCO 6300

Université Frères Mentouri Constantine 1

II.6.1.3. Analyse par la spectroscopie Raman

a) But de la caractérisation Raman

L'analyse Raman repose sur le principe de l'interaction rayonnement matière basée sur le processus de la diffusion inélastique, pour parvenir à avoir les données sur la composition chimique et les propriétés structurales et microstructurales des nanocomposites synthétisés.

Ces informations donnent les renseignements nécessaires pour déterminer les vibrations intermoléculaires et intramoléculaires qui peuvent fournir les indications sur les modes vibrationnels spécifiques de la structure cristalline, de la nature chimique et beaucoup d'autres informations sont déduites des spectres Raman (Fig. II. 16) des matériaux obtenus [75].

L'apparence des spectres Raman sont influencées par la réduction de la taille des cristallites qui peut donner des raies plus large et entraîner l'observation de nouvelles bandes dans le spectre Raman.

La particularité de cette caractérisation la rend complémentaire à l'analyse par la diffraction des rayons X.

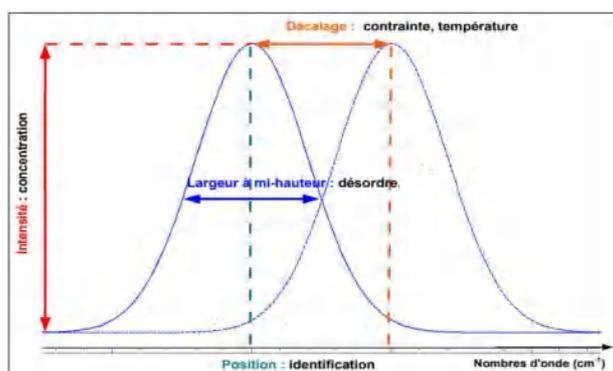


Figure II.16: Paramètres fournis par une raie Raman [75].

b) Dispositif expérimental

Les spectres μ -Raman obtenus avec nos échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre modèle BRUKER Senterra. Ce spectrophotomètre est muni d'un

microscope photonique du type Olympus BX 51, équipé de deux lasers, un de lumière verte ($\lambda = 532 \text{ nm}$) et l'autre de lumière proche IR ($\lambda = 785 \text{ nm}$) (fig. II.17).



Figure II.17: Spectrophotomètre Raman
Université Constantine 1, frères Mentouri

II.6.1.4. Analyse par la microscopie à balayage (MEB)

a) But de la caractérisation par la microscopie à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) est une technique de visualisation directe à haute résolution de la surface d'un matériau solide, ce qui facilite l'observation à l'échelle nanométrique de la forme structurale des matériaux. Donc elle permet de déduire la morphologie des cristallites qui composent le matériau et de déterminer leur taille.

Aussi, cette technique permet d'avoir le taux des divers éléments de la composition de l'échantillon étudié grâce au système d'analyse énergétique associé au microscope optique.

b) Dispositif expérimental

Nos images MEB sont enregistrées en utilisant un microscope électronique à balayage de modèle JSM-7100F (Fig. II.18). Différents grossissements ont été appliqués et ont permis d'observer les tailles nanométriques des cristallites de $\alpha\text{-MnO}_2$ et de visualiser leur morphologie sous forme de nanofils.



Figure II.18: Microscope électronique à balayage du type JSM-7100F
Université Frères Mentouri Constantine 1.

II.6.2. Caractérisation optique

II.6.2.1. Analyse par la spectroscopie UV-Visible

a) But de la caractérisation de la spectroscopie UV-Visible

L'analyse par la spectroscopie UV-Visible repose sur le phénomène d'absorption d'un rayonnement dans le domaine optique ultraviolet et visible. Cette méthode non destructive permet la détermination des propriétés macroscopiques et microscopiques comme l'énergie de gap optique, l'indice de réfraction et les différents coefficients d'absorption, de réflexion et de transmission.

La technique est basée sur le pouvoir d'absorption des rayonnements, de longueur d'onde définie, par les molécules de longueur d'onde déterminée qui permet de mesurer par la suite la transmittance (T), la réflectance (R) totales ou l'absorbance (A) des échantillons [76].

Cette absorbance (A) est reliée à la transmittance par la relation suivante (Eq. II.3):

$$A = -\log(T) = \log(I_0/I) \quad \text{Eq. II.3}$$

I_0 : l'intensité du rayonnement initiale

I: l'intensité du rayonnement transmise

La spectroscopie UV-Visible met en évidence l'aspect l'effet de la taille nanométrique des cristallites sur les propriétés optiques et ainsi, elle complète les résultats déjà obtenus par la technique de la diffraction des rayons x.

b) Dispositif expérimental

Les spectres d'absorbance sont obtenus en utilisant un spectrophotomètre du type UV-Visible Shimadzu UV 3101 PC qui opère dans l'intervalle de longueurs d'onde [200 nm -800 nm] (Fig. II.19).

Les mesures d'absorbance des matériaux élaborés ont été réalisées à température ambiante.

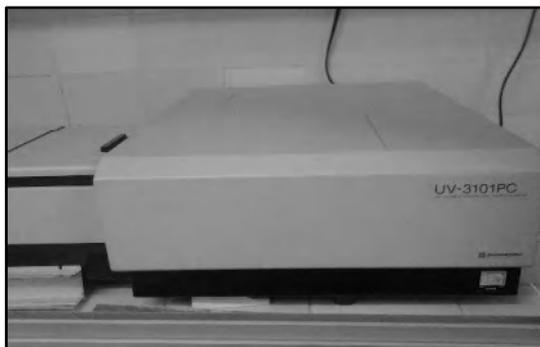


Figure II.19: Spectrophotomètre UV-Visible Shimadzu UV 3101 PC
Université Frères Mentouri Constantine 1.

II.6.2.2. La spectroscopie de photoluminescence (PL)

a) But de la mesure de (PL)

La photoluminescence facilite l'étude de la distribution énergétique des photons émis par les matériaux de différente nature.

A partir du spectre de photoluminescence, on peut avoir des renseignements sur la l'énergie des excitons dans les échantillons, la dispersion en taille des cristallites, la composition du matériau et les défauts superficiels et en volume.

b) Dispositif expérimental

Les mesures de la (PL) des échantillons synthétisés sont effectuées à l'aide d'un spectromètre de luminescence de type Perkin-Elmer LS 50B (Fig. II.20), dans un intervalle de longueur d'onde qui varie entre 350 nm et 700 nm sous une excitation de 325 nm. Les mesures, essentiellement les spectres d'excitation et d'émission de luminescence des échantillons préparés sont réalisées à la température ambiante.



Figure II.20: Photographie du spectromètre de photoluminescence
Université de Biskra

II.6.3. Évaluation de l'activité catalytique et photocatalytique

a) But de la mesure de l'évaluation

Les caractéristiques catalytiques et photocatalytiques ont permis d'évaluer le taux dépolluant du Bleu de Méthylène dans une solution aqueuse.

b) Dispositif expérimental

L'évaluation de l'activité catalytique et photocatalytique a été réalisée à l'aide de la lampe VL-215.LC qui est une source lumineuse d'irradiation dans le domaine ultraviolet centré à 365 nm comme est indiqué par son spectre d'émission (Fig. II.21).

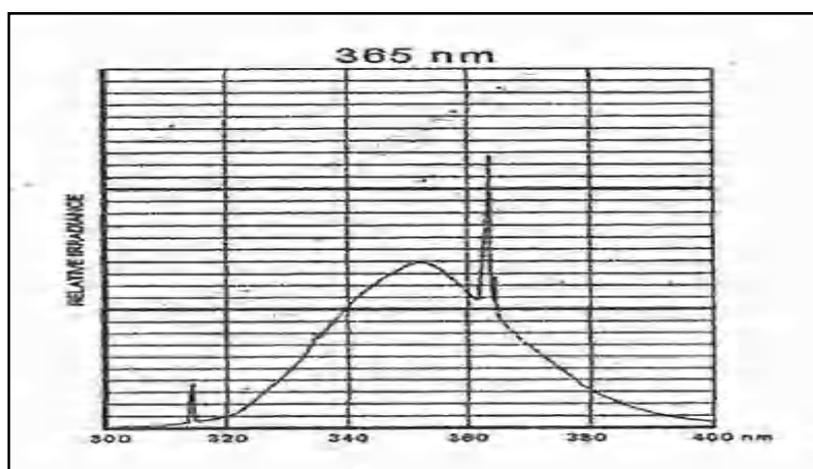


Figure II.21: Courbe d'émission de la lampe VL-215.LC [38].

II.6.3.1. Polluant organique

Le polluant organique utilisé dans nos expériences est la molécule polycyclique dite bleu de méthylène dont les propriétés sont résumées dans le tableau II.2:

Tableau II.2: Les caractéristiques du Bleu de Méthylène [38].

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine
Colorant	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Structure chimique	
Masse molaire	$319,85 \text{ g.mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	40 g.l^{-1} à $T = 20^\circ\text{C}$
Température de fusion	180°C
Valeur du pH	5.9
λ (Absorption max) (nm)	664

a) Spectre d'absorption du Bleu de Méthylène (BM)

L'absorption du Bleu de Méthylène pour une solution de pH neutre se présentée par une importante bande dans le domaine visible et dans le maximum est situé à 664 nm (Fig. II.22). Cette absorption est due à la la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui permet de donner la couleur bleu du BM.

L'estimation du taux de dégradation du BM est obtenue à partir de l'intensité d'absorption à cette longueur d'onde.

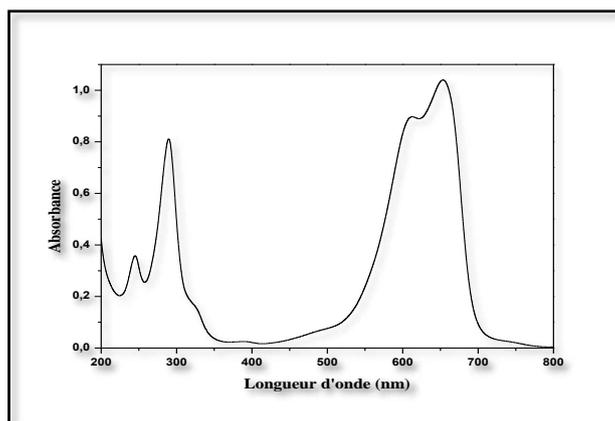


Figure II.22: Absorption du bleu de méthylène [38].

b) Courbe d'étalonnage

Les mesures de l'absorbances en fonction des différentes concentrations de BM ajoutées aux solutions sont reportées sur la figure II.23. Cette courbe, bien linéaire, enregistrée à 664 nm relative au maximum d'absorption de BM, présente la courbe d'étalonnage de l'absorption du bleu de méthyle. A partir de cette courbe, on peut extraire le coefficient molaire d'absorption maximale avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,998$.

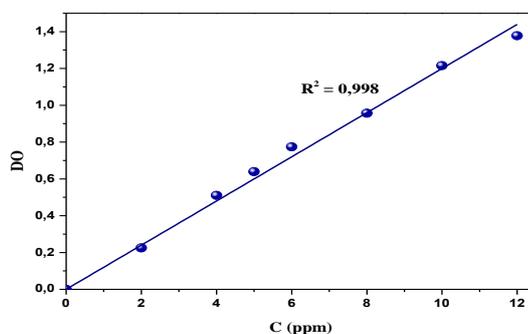


Figure II.23: La Courbe d'étalonnage de Bleu de Méthyle [37].

II.6.3.2. Procédure expérimentale de la catalyse et la photocatalyse des $\alpha\text{-MnO}_2$ pur et dopé

L'activité catalytique (sans irradiation) et photocatalytique (sous irradiation) des catalyseurs $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopé et dopé a été faite par un montage illustré sur la figure II.24.

La solution aqueuse du BM est maintenue sous agitation magnétique :

- Sans la présence des catalyseurs et sous irradiation pour déterminer l'effet de la photolyse du MB pour une concentration donnée ($6.10^{-6} \text{g.L}^{-1}$).
- Avec la présence des catalyseurs et sans irradiation pour déterminer l'effet de l'adsorption de BM sur la surface des cristallites des catalyseurs.
- Avec la présence des catalyseurs et sous irradiation pour déterminer l'effet photocatalytique des catalyseurs $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopé et dopé.

Après des intervalles de temps (2-3) min d'agitation magnétique de la solution de BM dans le noir (sans irradiation) pour étudier la cinétique d'adsorption catalytique, on extrait 4 ml de la suspension réactionnelle qui subi un effet traitement mécanique par une centrifugeuse, pour se débarrasser des solides et mesurer la concentration résiduelle de BM à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible Shimadzu UV 3101 PC dans la plage de 200 à 800 nm.

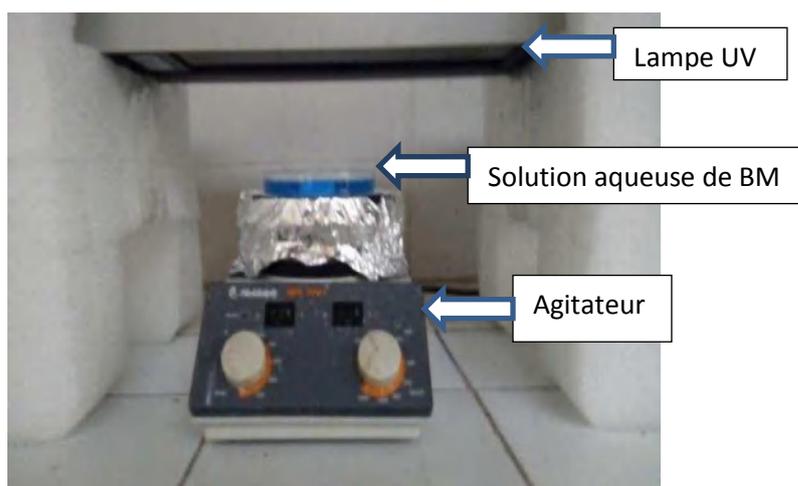


Figure II.24: Montage expérimental de l'activité photocatalytique de MnO_2 avec une lumière UV.

Dans le cas de l'évaluation de l'activité photocatalytique, après chaque 10 min d'irradiation, nous répétons les mêmes étapes pour étudier la cinétique de la photocatalyse. Toutes les mesures sont réalisées avec des bacs en quartz et un chemin optique de 1cm.

Les calculs de la concentration des résidus du colorant organique BM est obtenu à partir de l'équation suivante [77]:

$$\text{Taux de dégradation } (\tau\%) = \left[\frac{C_t - C_0}{C_0} \right] \times 100 \quad \% \quad \text{Eq. II.4}$$

Où

C_0 et C_t sont les concentrations initiale et à l'instant t de BM respectivement.

II.6.3.3. Dégradation avec l'énergie solaire

La manipulation expérimentale de l'activité photocatalytique en utilisant une irradiation solaire a été simple à réaliser. Dans des récipients en Pyrex, on dépose les différentes solutions de BM avec les poudres préparées de $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopé et dopé, ensuite les solutions sont exposées au soleil pendant une heure à une température moyenne de l'ordre de 30°C .

En absence des photocatalyseurs, on réalise la photolyse directe du BM dans les mêmes conditions afin d'estimer le taux de dégradation due simplement au BM.

Nous avons enregistré et analysé les spectres d'absorbance des solutions avec un spectrophotométrie UV-Visible afin d'évaluer l'activité photocatalytique sous irradiation solaire.

II.7. Conclusion

L'élaboration de nos échantillons sous forme de poudres nanocristallines $\alpha\text{-MnO}_2$ pure et dopé par les éléments Sr et Ba, a été réalisée par la méthode de synthèse hydrothermale.

Dans ce chapitre, on a résumé le principe des différentes méthodes de caractérisations utilisées pour étudier les propriétés structurales et optiques des échantillons élaborés.

Pour la partie concernant l'évaluation de l'activité catalytique et photocatalytique des matériaux élaborés, on a donné un aperçu sur le polluant organique et le protocole expérimental adopté.

Chapitre III

Caractérisation structurale et optique

du photocatalyseur MnO₂

III. Introduction

Dans ce chapitre, on présente les différentes propriétés physiques et chimiques des composés élaborés dans ce travail. Les poudres d'oxyde de manganèse non dopé (MnO_2) et dopé ont été synthétisées par la technique hydrothermale.

Les différents paramètres du travail sont choisis tels que la température, la durée de synthèse des poudres et la concentration initiale des compositions, c'est plus important pour le maintien des propriétés structurale, morphologique et optique avec un rendement catalytique et photocatalytique appréciable de ces derniers.

En plus, on a réalisé une étude de l'effet des dopants choisis Strontium (Sr) et Baryum (Ba), avec les différentes concentrations de 2, 4, 6, et 8 % en poids, sur les propriétés structurales et optiques des poudres du dioxyde de manganèse préparées dont le but d'augmentation leur activité catalytique et photocatalytique.

Plusieurs techniques permettent de faire une étude détaillée sur les matériaux de très faible taille tels que les nanocristaux des semi-conducteurs.

L'observation directe par, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge (FTT-IR), la spectroscopie Raman, la spectroscopie UV-visible et la spectroscopie photoluminescence (PL) sont parmi les méthodes les plus utilisées.

Ces méthodes sont souvent complémentaires et permettent de déduire beaucoup de paramètres qui caractérisent le matériau étudié.

III.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

III.1.1. Le but de la caractérisation

Le travail de cette thèse a débuté par la détermination des conditions de synthèse optimales qui permettent d'obtenir des poudres formées par la phase de MnO_2 non dopé. Il est fortement important de connaître le comportement des poudres de MnO_2 pure et dopée, synthétisées avec le même protocole, pour réaliser une étude comparative des caractéristiques physiques.

III.1.2. Étude du spectre de DRX de la poudre de MnO_2 pure et dopée Sr

Les diffractogrammes de rayons X des poudres élaborées de MnO_2 pure et dopée par Strontium sont illustrées par la figure III.1. Toutes les réflexions ont pu être indexées et en basant sur la fiche JCPDS Data card N° 44-0141, la structure obtenue est celle

de α -MnO₂, avec un groupe d'espace tétragonal de symétrie I4/m et les paramètres de la maille sont définies par $a = b = 9,7847 \text{ \AA}$ et $c = 2,8630 \text{ \AA}$ [10,45].

De plus, selon la fichier JCPDS Data card N° 44-0140, les pics de DRX obtenus pourraient également être attribué au composé α -MnO₂ (0.3 H₂O), qui présentent les mêmes caractéristiques cristallographiques que le composé tétragonal α -MnO₂.

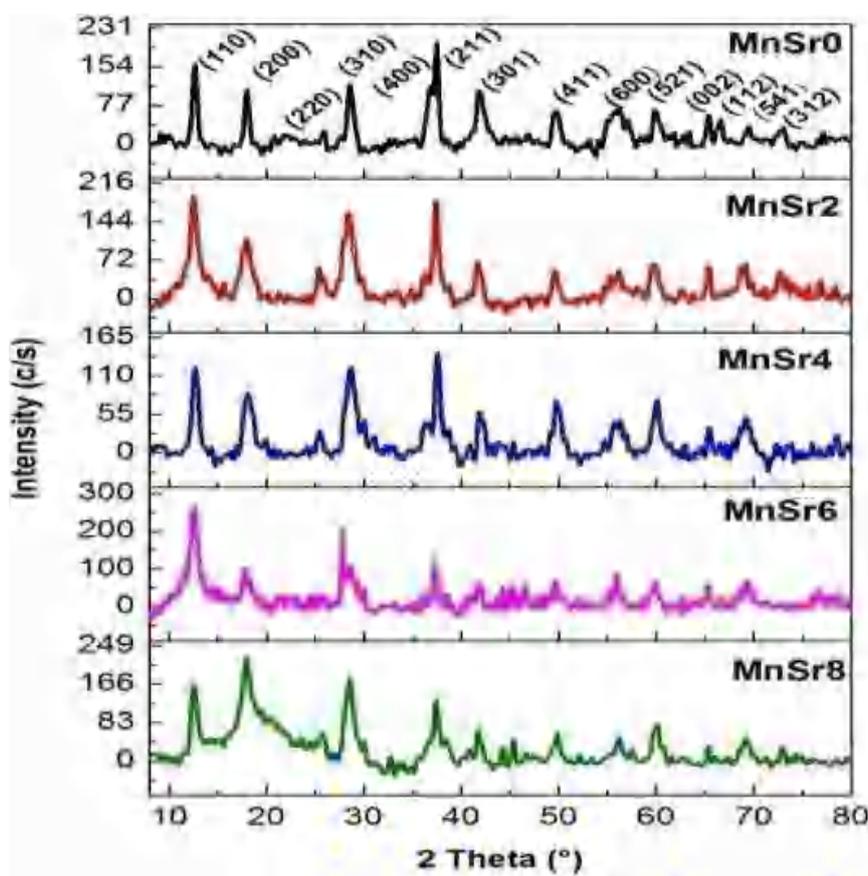


Figure III.1: Diagrammes DRX de α -MnO₂ NF pur et dopé au Sr.

Sur l'ensemble des diagrammes des DRX des composés élaborés, aucun pic n'a été attribué aux composés métalliques de Sr ou à des phases résiduelles.

Cela suggère que l'occupation des ions Sr²⁺ dans les larges tunnels de la maille α -MnO₂ a été faite avec succès (Fig. III.2).

Les molécules H₂O sont également logées dans ces tunnels [78].

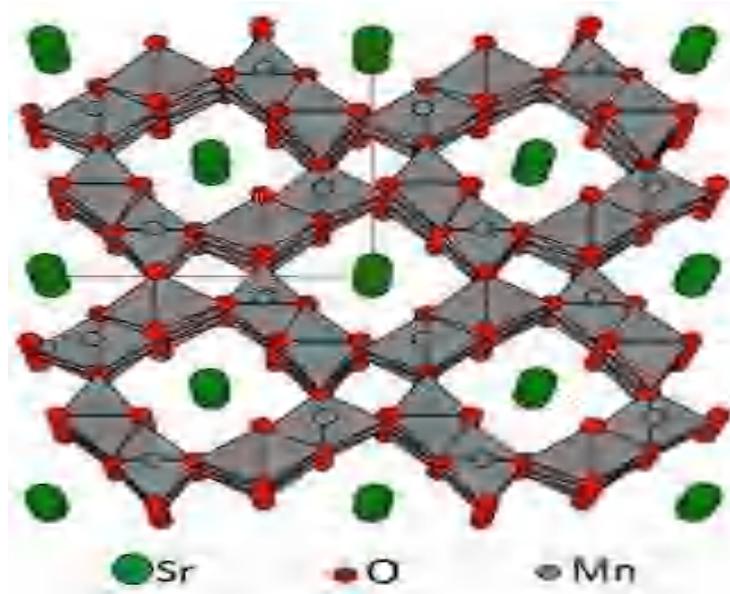


Figure III.2: La structure cristalline de α -MnO₂ avec les (2×2) et (1×1) tunnels le long de l'axe c.

En observant les spectres DRX (Fig. III.1), on remarque qu'une augmentation de la concentration du dopant Sr entraîne une diminution dans l'intensité maximale correspondant au pic le plus intense du plan cristallographique (211).

Cet effet pourrait être expliqué par le fait que les taux les plus élevés des concentrations de dopage au Sr (6 et 8% en poids) ont causé une pression plus importante et un désordre à l'intérieur du réseau cristallin de α -MnO₂.

Aussi, l'effet du dopage au Sr sur la structure α -MnO₂ a été étudié en déterminant la variation des paramètres de réseau (a et c) pour les échantillons non dopés et dopés au Sr en utilisant les équations suivantes [4]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq. III.1}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Eq. III.2}$$

En examinant les mesures reportées dans tableau III.1, on distingue, que le paramètre de réseau le long de l'axe c était presque constante, mais dans le plan (a, b) perpendiculaire à l'axe c, les paramètres de réseau le long des axes a et b ont subi quelques variations.

Echantillon	Plan de diffraction (200)		Plan de diffraction (002)	
	2 θ (°)	a=b (Å)	2 θ (°)	c (Å)
MnSr0	18.085	9.802	65.400	2.852
MnSr2	18.026	9.834	65.413	2.851
MnSr4	18.101	9.794	65.452	2.849
MnSr6	17.993	9.852	65.347	2.853
MnSr8	18.058	9.817	65.394	2.852

Tableau .III.1: Paramètres de réseau des NFs α -MnO₂ non dopées et dopées au Sr.

Ces faibles divergences ont été causées par des distorsions causées par le non stœchiométrie du réseau qui est due à l'incorporation des ions Sr²⁺ dans la matrice MnO₂ [79,80].

Ainsi, on peut déduire qu'il n'y avait pas des variations importantes des paramètres de maille (a et c), ceci confirme bien l'insertion des ions Sr²⁺ ($RSr^{2+} = 1,26 \text{ \AA}$) dans les tunnels les plus larges 2x2 (4,6 Å × 4,6 Å) le long de l'axe c de α -MnO₂ tétragonal [81].

Cette structure tunnel du α -MnO₂ permet de valoriser leurs performances dans le processus photocatalytique puisqu'il présente un redox processus impliquant le transfert d'électrons et des cations associés vers un maintien d'équilibre de neutralité électrique [81].

Les moyennes des tailles des particules D (hkl) qui correspondent aux plans de diffractants (110), (200) et (002) ont été calculées en utilisant l'équation de Scherrer (Eq. III.3) [4]:

$$D_{(hkl)} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. III.3}$$

La valeur D (hkl) exprimait la taille moyenne de la section transversale le long de l'axe c. On observe que les valeurs calculées des D (hkl) correspondent à des tailles moyennes nanométriques des cristallites (Tableau. III.2).

Tableau III.2: Les tailles moyennes des cristallites de α -MnO₂ pure et dopée Sr.

Echantillon	Tailles de Scherrer D (hkl) des cristallites					
	Plan (110)		Plan (200)		Plan (002)	
	2 θ (°)	D (nm)	2 θ (°)	D (nm)	2 θ (°)	D (nm)
MnSr0	12.680	13.95	18.085	14.86	65.405	21.23
MnSr2	12.576	07.76	17.998	06.59	65.414	21.24
MnSr4	12.729	09.94	18.174	07.83	65.483	22.08
MnSr6	12.578	08.21	17.989	09.90	65.348	32.16
MnSr8	12.609	13.33	17.993	11.26	65.394	27.61

La valeur de D (002) avec les concentrations plus élevées de dopage au Sr était la plus grande.

III.1.3. Analyse du spectre de DRX de la poudre de MnO₂ pure et dopé Ba

La superposition de tous les diffractogrammes de rayons X des poudres de MnO₂ pure et dopé par différentes concentrations de Ba sont présenté à la figure III.3.

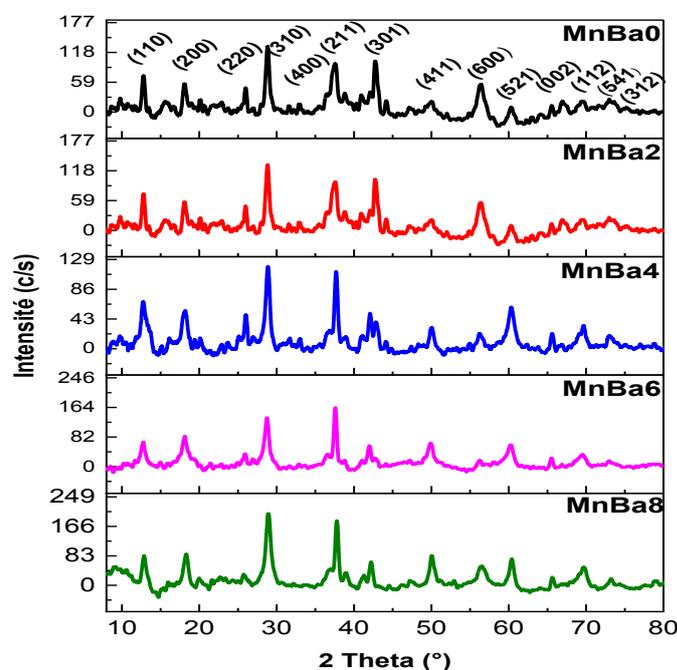


Figure III.3: Spectres de diffraction X de MnO₂ NFs pur et dopé au Ba.

On constate qu'ont la concentration du dopage augmente la phase α -MnO₂ est resté conservée. D'autre part, l'intensité des pics diminue et la largeur à mi-hauteur augmente avec l'élévation de la concentration du dopage.

Donc le dopage empêche la croissance des cristallites de MnO₂. Ce résultat signifie une diminution de la taille des cristallites.

Par ailleurs, on remarque que l'incorporation des ions Ba²⁺ dans le réseau cristallin de MnO₂ n'a pas affecté la structure cristalline et aucune phase de Baryum n'a été observée.

Cela suggère que le dopage des cations Ba²⁺ dans les larges tunnels du réseau α -MnO₂ a été faite avec succès.

Les valeurs de paramètres de maille, donnés dans le tableau III.3, sont très voisines de ceux rapportées dans la fiche JCPDS Data card N°44-043,44 141 et dont les valeurs paramétriques sont a =b = 9,7847 Å et c = 2,8630 Å [45].

Le décalage du paramètre de réseau (a, b) est principalement due au dopant occupant des positions interstitielles dans le réseau de α -MnO₂ tétragonal [81-83], par contre, le paramètre de réseau le long de l'axe c est presque constant.

Nos résultats sont en accord avec plusieurs recherches scientifiques [84,85].

Tableau .III.3: Paramètres de réseau (a, c) des NFs α -MnO₂ pur et dopés au Ba

Échantillon	Plan de diffraction (200)		Plan de diffraction (002)	
	2 θ (°)	a=b (Å)	2 θ (°)	c (Å)
MnBa0	18.256	9.7145	65.608	2.8439
MnBa2	18.098	9.8002	65.431	2.8506
MnBa4	18.256	9.8377	65.510	2.8475
MnBa6	17.098	9.8001	65.608	2.8439
MnBa8	18.098	9.8002	65.431	2.8508

Ainsi, on peut dire qu'il n'y avait pas des variations importantes des paramètres de maille (a et c), ce qui confirme aussi l'insertion des ions Ba^{2+} ($R_{Ba^{2+}} = 1,34 \text{ \AA}$) dans tunnels plus larges 2×2 ($4,6 \text{ \AA} \times 4,6 \text{ \AA}$) le long de l'axe c de $\alpha\text{-MnO}_2$ tétragonal [86,87] comme le montre la figure III.2.

Dans des travaux antérieurs, Liang et son équipe ont rapporté que la phase cristalline de $\alpha\text{-MnO}_2$ a montré une excellente performance d'oxydation du Ba [88]. Wang et al. a expliqué que les NFs $\alpha\text{-MnO}_2$ présentaient une oxydation catalytique et photocatalytique en raison de ses espèces d'oxygène adsorbées de concentration élevées et de forte réductibilité [89].

Il a été admis que l'activité catalytique peut être liée à la phase cristalline, à la morphologie et au fort redox comportement du matériau [90].

Les dimensions moyennes des cristallites de $\alpha\text{-MnO}_2$ sont évaluées par l'équation de Scherrer (Eq. III.3) le long de [002], [200] et [110] axes, les valeurs obtenues correspondent à l'échelle nanométrique.

Nous remarquons une augmentation de la taille des cristallites de MnO_2 par rapport aux échantillons dopés au Sr avec l'augmentation du dopage et qui est justifié par l'augmentation de la croissance de ces grains de long de [002] et [200] et cela est confirmé par les images de MEB.

Les données calculés du tableau III.4 indiquent que la taille des particules de MnO_2 est nanométrique et la valeur de D (002) exprimait la taille moyenne de la section transversale le long de l'axe c est approximativement constante par rapport aux axes [110], [200].

Tableau III. 4: Tailles moyennes des cristallites de $\alpha\text{-MnO}_2$

Echantillon	Tailles de Scherrer D (hkl) des cristallites					
	Plan (110)		Plan (200)		Plan (002)	
	2θ (°)	D (nm)	2θ (°)	D (nm)	2θ (°)	D (nm)
MnBa0	12.680	13.95	18.085	14.86	65.405	21.23
MnBa2	12.827	12.682	17.998	12.605	65.414	21.496
MnBa4	12.705	19.262	18.174	10.278	65.483	21.168
MnBa6	12.827	19.154	17.989	16.199	65.348	21.168
MnBa8	12.827	18.762	17.993	16.745	65.394	27.181

III.2. Analyse par la Spectroscopie Raman

III.2.1. Objectif de la Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse quantitative des composés organiques ou bien inorganiques. Cette analyse permet de déterminer la composition chimique et les phases existantes dans un composé. Elle permet encore d'avoir des renseignements sur la taille des nanoparticules. Cette particularité rend cette caractérisation complémentaire à celle des DRX.

La caractérisation par micro Raman des échantillons étudiés MnO_2 pur et dopé au Strontium et au Barium par différents pourcentages en poids (2, 4, 6 et 8%) a été réalisée avec une longueur d'onde d'excitation de 473 nm.

III.2.2. Analyse du spectre de Raman de la poudre de MnO_2 pure et dopé au Sr

Selon la littérature, l'oxyde de manganèse $\alpha\text{-MnO}_2$ possède une maille élémentaire de tétragonale et d'une symétrie de $I4/m$, permet d'avoir les centres Raman actif suivant les modes de vibration: $6A_g + 6B_g + 3E_g$ [91].

L'apparition et l'intensité des bandes Raman correspondant à ces modes sont liés à plusieurs facteurs dont la nature et la concentration des éléments dopants ainsi que la morphologie et la taille des cristallites [1, 2, 4, 92].

Les spectres de diffusion Raman des différentes poudres de MnO_2 élaborées sont présentés dans la figure III.4. On observe que ces spectres avaient une bande intense située dans un épaulement de haute fréquence à 634 cm^{-1} .

Ce groupe de modes A_g , correspond au mode symétrique vibrationnel d'étirement de la liaison Mn-O dans les octaèdres MnO_6 de la structure tétragonale de $\alpha\text{-MnO}_2$ [91], et la grande intensité indique une meilleure structure de NFs $\alpha\text{-MnO}_2$ avec des tunnels de type (2×2) [93].

On observe que l'intensité du mode A_g subit une diminution de l'intensité avec l'élévation de la concentration de dopage par les ions Sr^{2+} en effet, ces ions occupent les tunnels (2×2) de la structure de $\alpha\text{-MnO}_2$ (Fig. III.2) et interfèrent avec les vibrations des liaisons MnO des octaèdres MnO_6 [94].

De plus, la position de cette bande légèrement décalée vers les nombres d'ondes courtes parce que les tunnels occupés (2×2) étaient suffisamment larges, de sorte que les ions Sr^{2+} ne pouvaient provoquer que de petites distorsions même pour des concentrations relativement élevées.

D'autre part, la réduction de l'intensité de diffusion, en particulier dans l'Ag mode symétrique, peut être attribué à la rupture de symétrie cristalline translationnelle à longue portée causée par la formation de défauts dus au dopage [95].

Les images MEB confirmer cette suggestion (Fig.III. 6).

Une deuxième bande de faible intensité a été observée au voisinage de 342 cm^{-1} ; on peut l'attribuer au mode de déformation de Mn-O-Mn [96]. Le faible pic observé à 532 cm^{-1} est dû au confinement des phonons par défauts cristallins et distorsions locales du réseau dues au dopage Sr [97]. Une autre bande de vibration visible vers 816 cm^{-1} appartient aux harmoniques des modes attribués à la phase $\alpha\text{-MnO}_2$ [98].

Enfin, il convient de noter que toutes les bandes Raman actives apparaissant dans les spectres n'avaient pas été rapportés par des travaux antérieurs dans la littérature consacrés à la composé $\alpha\text{-MnO}_2$ [91, 95, 97]. La différence dans les résultats peut être attribuée à la variation des tailles et des morphologies des particules, les éléments dopants et les protocoles de synthèse.

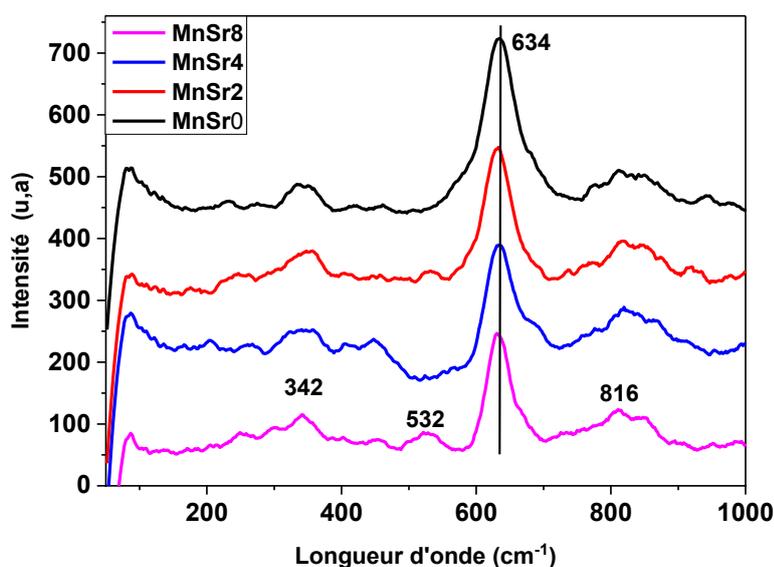


Figure III.4: Spectres Raman de $\alpha\text{-MnO}_2$ NFs pur et dopé au Sr avec différentes concentrations (2%, 4%, 6% et 8% en poids).

III.2.3. Analyse du spectre de Raman de la poudre de MnO_2 pure et dopé au Ba

Les différents spectres de diffusion Raman obtenus par ces nano poudres de MnO_2 sont exposés par la figure III.5.

On peut constater qu'il y a un fort accord avec les valeurs de données dans la littérature et nos résultats, ces résultats sont bien confirmés par ceux des rayons X des composés MnO_2 synthétisés. Nous avons obtenus presque les mêmes résultats pour MnO_2 dopé par Sr.

Les spectres Raman de MnO_2 dopé par Strontium et MnO_2 dopé par Baryum, Si l'on compare avec les différentes concentrations.

Le faible pic du nombre d'onde 532 cm^{-1} est attribué au confinement des phonons par défauts cristallins et distorsions locales du réseau dues au dopage Ba [97] est devenu plus faible, plus aigu et légèrement décalé vers les grandes fréquences (546 cm^{-1}) avec l'augmentation du pourcentage du Baryum. Ce changement est du probablement à la très légère augmentation des tailles cristallites. Ce phénomène est généralement observer dans les nanomatériaux. Ce résultat représente l'effet du confinement des phonons et relie l'élargissement et le déplacement de ces bandes à la taille des cristaux. Ce résultat confirme encore de plus la synthèse de cristallites de la phase α - MnO_2 de structure tétragonale.

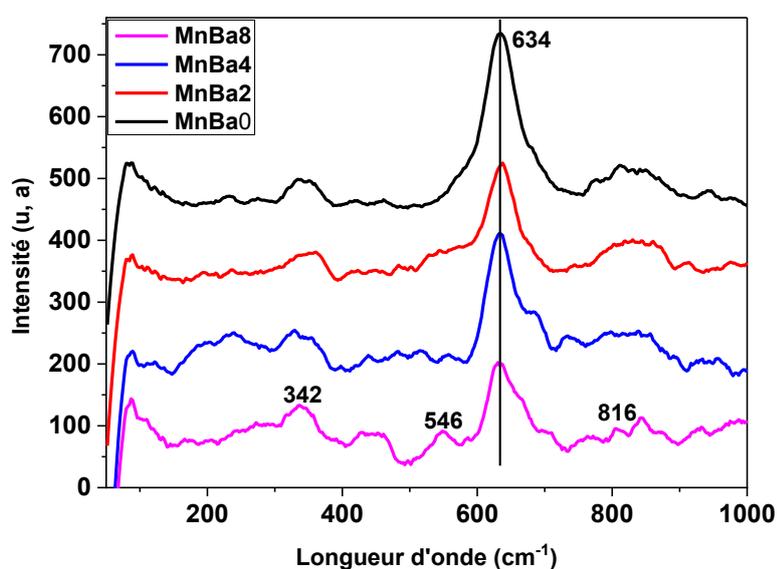


Figure III.5: Spectres Raman de MnO_2 NFs pur et dopé au Ba avec différentes concentrations (2%, 4%, 6% et 8% en poids).

III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

III.3.1. Objectif de la caractérisation MEB

La microscopie électronique à balayage est une méthode de visualisation directe à haute résolution de la surface d'un matériau. Les observations par MEB permettent de mettre en évidence des particularités de quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, on peut déduire la morphologie des cristallites qui composent le matériau et de déterminer leur taille. Les images MEB sont obtenues par un MEB du type JSM-7100 F.

III.3.2. Caractérisations MEB des poudres MnO₂ pure et dopée au Sr

Les images de microscopie électronique à balayage de morphologies de poudres de MnO₂ non dopé et dopé avec différentes concentrations de Sr (2, 4, 6 et 8% en poids) et obtenues après synthèse hydrothermal, sont visualisées par la figure III.6 (a, b, c, et d) avec un échelle de 100 nm.

Pour tous les échantillons, le modèle unidimensionnel (1D) de la morphologie des NWs peut être clairement observé. La même morphologie a été signalée précédemment pour les α -MnO₂ NFs dans la littérature [2,11].

Les NFs α -MnO₂ synthétisés avaient diverses dimensions (Tab. III.5) et ont été caractérisés par leurs longueurs, qui atteignent 5,91 μ m, et des sections efficaces nanométriques dont les tailles ont atteint 65,79 nm.

Cette observation indique la nature monocristalline de α -MnO₂ NFs non dopé et dopé au Sr. De plus, ces NFs étaient transparents et lisse, confirmant leur haute qualité.

D'après la figure 6a, on voit que les α -MnO₂ NFs non dopés avaient une morphologie à section carrée, dont la longueur d'arête n'était pas constante.

Pour les échantillons α -MnO₂ dopés au Sr présentés sur les figures 6 (b, c, d), les particules ont la même morphologie 1D avec quelques variations dans les dimensions. En général, Lorsque la concentration de Sr augmente, cela entraîne une diminution de la longueur tandis que le bord de la section transversale a augmenté légèrement (Tab. III.5).

Les valeurs des tailles de cristallites (section transversale) mesurées à partir d'images MEB étaient cohérents avec ceux calculés à partir de données XRD.

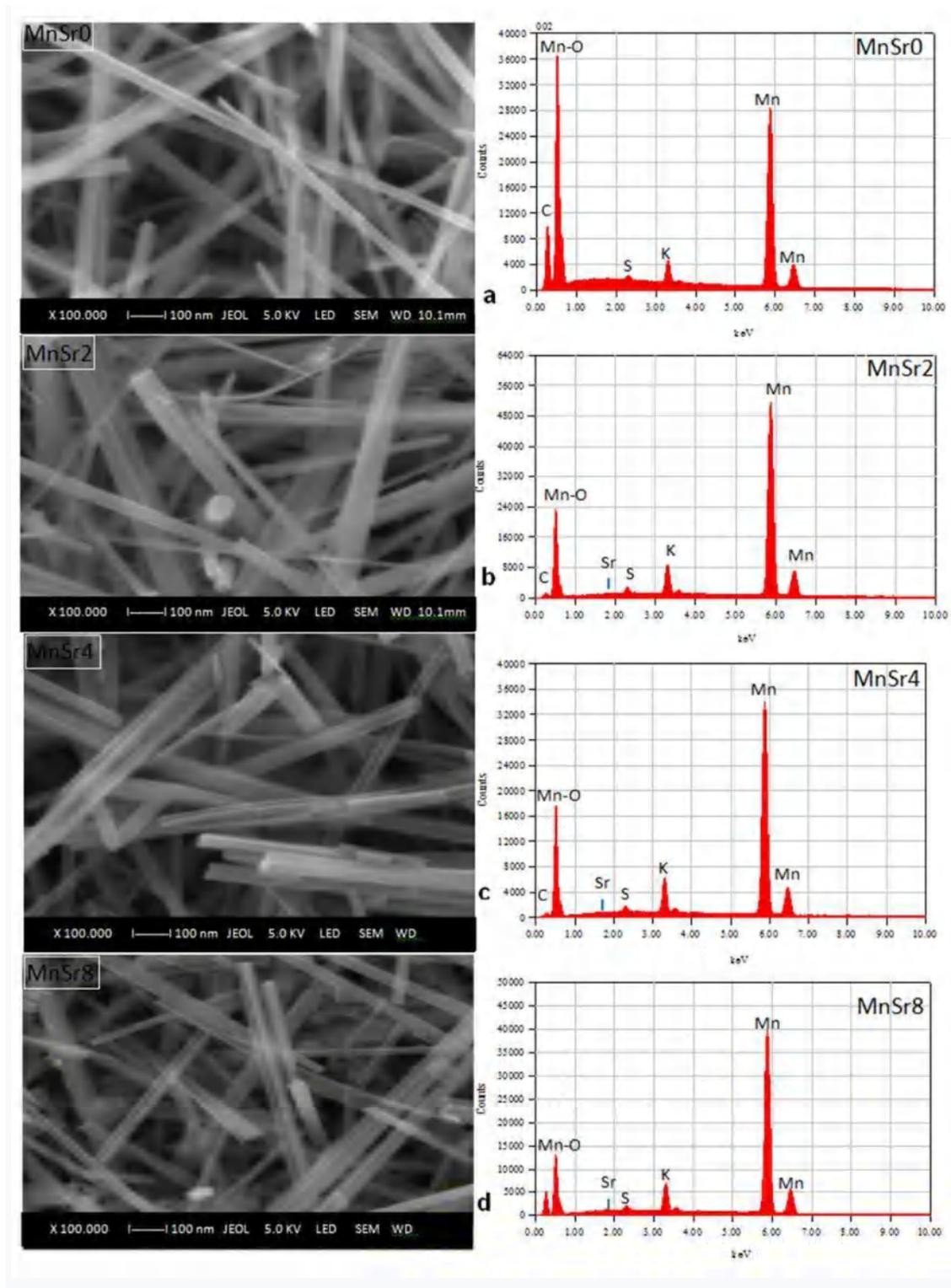


Figure III.6: Images MEB et spectres d'énergie des RX dispersive (EDX) de α - MnO_2 NFs pur et dopé au Sr.

De plus, à partir de tableau III.5, on peut voir que le dopage au Sr a un effet plus fort sur la longueur que le bord de la section transversale; cependant, la longueur relativement longue des particules empêchait leur agrégation, qui, à son tour, a

augmenté la surface de contact entre les α -MnO₂ NWs et la solution MB et a ainsi favorisé les activités catalytiques et photocatalytiques.

Tableau III.5: Dimensions des α -MnO₂ NFs, mesurées à partir d'images MEB et la surface moyenne des particules

Echantillon	Longueurs (μm)	Bords de section (μm)	Surface moyenne des particules (SA) (μm^2)	Rapport de surface
	Moyenne (μm)	Moyenne (nm)		
MnSr0	1.03 to 5.91	10.01 to 63.65	0.51	$\frac{0.51}{0.51} = 1$
	3.47	36.83		
MnSr2	0.83 to 3.11	10.16 to 65.67	0.30	$\frac{0.51}{0.30} = 1.70$
	1.97	37.91		
MnSr4	0.74 to 2.22	10.20 to 65.72	0.22	$\frac{0.51}{0.22} = 2.31$
	1.48	37.96		
MnSr8	0.28 to 2.17	10.32 to 65.79	0.18	$\frac{0.51}{0.18} = 2.83$
	1.22	38.05		

➤ Comparaison du SSA des NFs α -MnO₂

Le SSA est une caractéristique importante des NFs. Il exprime la surface totale des particules par unité de masse, il est particulièrement important dans l'étude des propriétés l'adsorption. Un SSA plus grand peut fournir plus de surface de contact entre les molécules polluantes d'une solution et les particules de catalyseur, augmentant ainsi le nombre de sites actifs pendant le processus catalytiques et photocatalytiques.

Beaucoup des expériences et des méthodes théoriques sont utilisées pour estimer la SSA des nanomatériaux [99,100], mais ils conduisent souvent à des divergences résultats en raison des limites de chaque méthode, telles que les fausses hypothèses théoriques de base et des méthodes expérimentales artéfacts résultant de la manipulation et de la préparation des échantillons.

Dans ce travail, seules les variations du SSA, en fonction de différentes concentrations de dopage au Sr, ont été examinées.

Dans le cas de la morphologie tétragonale, en considérant les tailles moyennes des particules du α -MnO₂ NFs mesurées à partir des images MEB (Tab. III.5) et en

supposant une distribution homogène des tailles, la surface d'une particule (SA) est calculée par l'équation III.4:

$$SA = 2Da^2 + 4DaDc \quad \text{Eq. III.4}$$

où Da est la section carrée transversale des α -MnO₂ NWs.

Dc est la longueur des α -MnO₂ NFs.

Il convient de noter que le SA (Tab. III.5) a diminué lorsque la concentration en Sr a augmenté.

Le SA d'une particule de l'échantillon MnSr8 était 2,83 fois plus petit que celui d'une particule de l'échantillon non dopé. Pour une même unité de masse d'échantillons, le nombre de particules sont plus élevé dans l'échantillon MnSr8 que dans l'échantillon pur, ceci nous permet d'admettre que le SSA possède également la même tendance de variation car il est aussi associé au nombre de particules dans l'échantillon.

Il a été observé que le dopage procurait plus des sites actifs en augmentant le SSA et améliorant ainsi le catalyseur et photocatalytiques activités des α -MnO₂ NFs synthétisés. Il a été observé que le dopage procurait plus des sites actifs en augmentant le SSA et améliore ainsi le processus de la catalytique et photocatalytique activité des α -MnO₂ NFs élaborés.

➤ Spectres d'énergie des RX dispersive (EDX)

L'analyse par EDX de la composition chimique des échantillons synthétisés (Fig. III.6) a démontré l'incorporation de dopant Sr dans le réseau α -MnO₂. Les résultats obtenus (Tab III.6) ont révélé une augmentation du nombre d'atomes de Sr à mesure que la concentration de dopage augmente et montre la non stœchiométrie du réseau α -MnO₂ dopé au Sr. Cette non-stœchiométrie aurait pu potentiellement améliorer la capacité catalytique activité des échantillons.

Tableau III.6: Pourcentage effectif d'atomes Sr dans la synthèse α -MnO₂ NFs.

Echantillon	Pourcentage Sr (atome%)
MnSr0	0.00
MnSr2	0.05
MnSr4	0.24
MnSr8	0.55

III.3.3. Caractérisations MEB des poudres MnO₂ pure et dopée au Ba

Les figures III. 7(a, b, c, et d) avec l'échelle 50 nm montrent les images des poudres cristallines de MnO₂ pure et dopée au Baryum avec les concentrations 2, 4, 6 et 8% en poids. A partir de ces images on peut constater que les poudres synthétisées sont constituées des cristallites avec une morphologie de fibres creuses de dimensions variables. La section a une géométrie quadratique et dont le paramètre est d'environ 83.26 nm alors que la longueur peut atteindre quelques microns (7.33 μ m) [96, 101, 102].

Les cristallites de MnO₂ sont interpénétrées en constituant un réseau assez dense qui est favorable pour les phénomènes de la catalyse et de la photocatalyse puisque ce type de réseau offre une grande surface spécifique qui présente un paramètre indispensable pour favoriser l'activité photocatalytique [102].

La comparaison des images des cristallites de MnO₂ pure et dopée permet de constater l'augmentation de la section des cristallites avec une diminution de leur longueur quand la concentration du dopage au Baryum augmente. Cette variation est due au rôle des atomes de dopage (Ba) dans le phénomène de nucléation pendant l'élaboration des cristallites de MnO₂ dopées au Ba.

Les dimensions moyennes des cristallites de MnO₂ en fonction de la concentration du dopage (Ba) sont rapportées par le tableau suivant :

Tableau III.7: Dimensions des NFs α -MnO₂, mesurées à partir d'images MEB, et la surface moyenne des particules.

Echantillon	Longueurs (μ m)	Bords de section (μ m)	Surface moyenne des particules (SA) (μ m ²)	Rapport de surface
	Moyenne (μ m)	Moyenne (nm)		
MnBa0	1.03 to 7.33	10.01 to 63.65	0.52	$\frac{0.52}{0.52} = 1$
	3.47	36.83		
MnBa2	0.83 to 3.19	11.31 to 65.67	0.30	$\frac{0.52}{0.30} = 1.73$
	1.97	37.91		
MnBa4	0.74 to 2.12	11.66 to 67.68	0.22	$\frac{0.52}{0.22} = 2.36$
	1.48	37.96		
MnBa8	0.28 to 1.79	12.81 to 83.26	0.18	$\frac{0.52}{0.18} = 2.88$
	1.22	38.05		

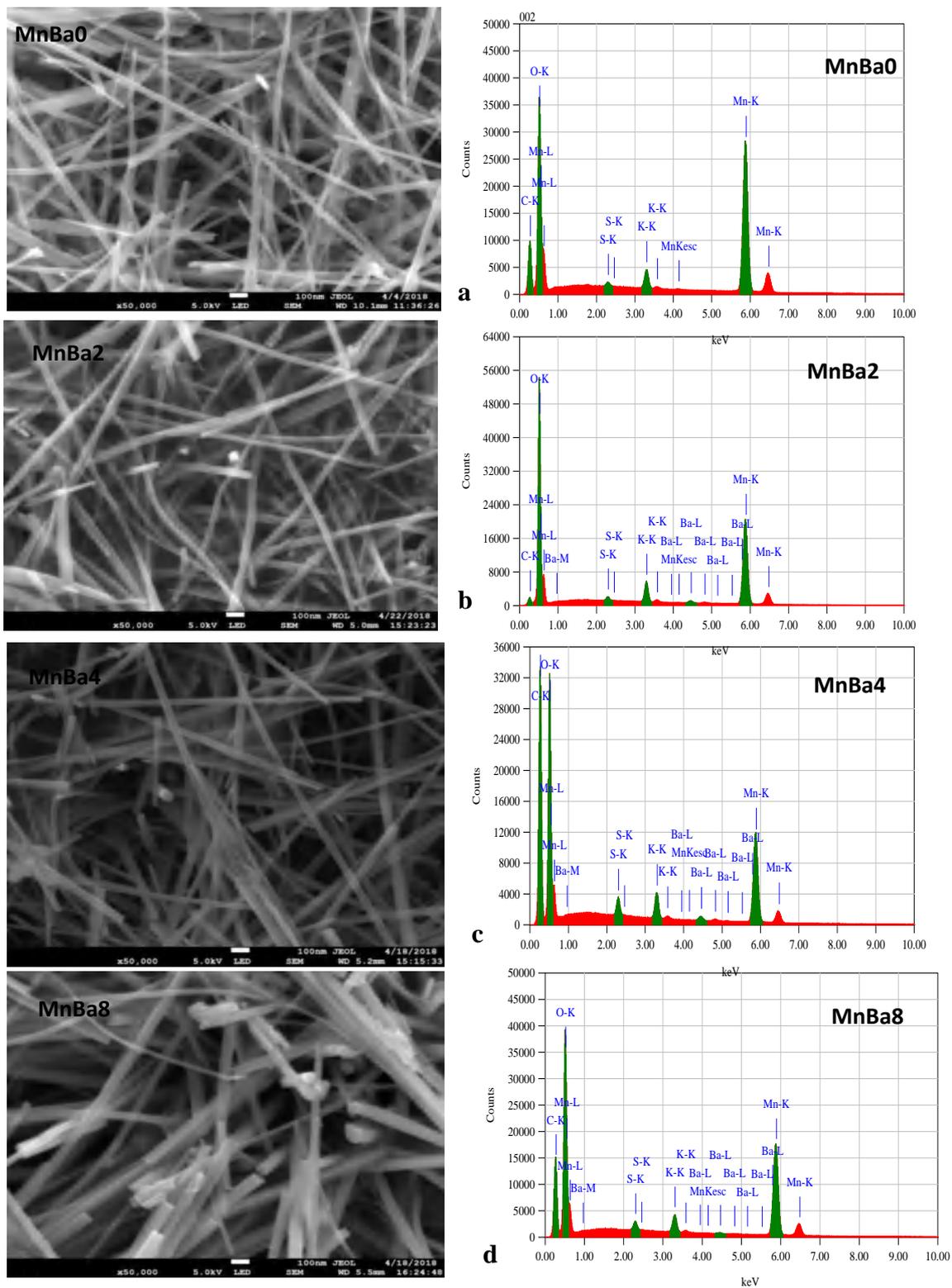


Figure III.7: Images MEB et spectres d'énergie des RX dispersive (EDX) de α -MnO₂ NFs non dopé et dopé au Ba.

➤ Spectres d'énergie des RX dispersive (EDX)

L'étude par EDX de la composition chimique des poudres α -MnO₂ dopées au Ba (Fig. III.7) a illustré l'incorporation de dopant Ba dans le réseau α -MnO₂.

Les résultats du tableau III.7 montrent bien que le SA du réseau α -MnO₂ augmente en fonction du dopage au Ba. Ceci est confirmé par le nombre de particules qui sont plus élevées dans l'échantillon MnBa8 que dans l'échantillon non dopé.

Ce résultat permet aussi d'expliquer l'amélioration des résultats de catalyse et de photocatalyse avec l'augmentation du dopage en Ba ce que indique que les atomes du dopant Ba occupent les sites actifs de réseau.

Les résultats calculés du tableau III.8 confirme qu'il y'a une relation proportionnellement entre l'augmentation du nombre d'atomes dans le réseau α -MnO₂ dopé Ba et l'accroissement de la concentration du dopant Ba.

Le dernier résultat conduit à une amélioration de l'activité catalytique et photocatalytique des cristallites de α -MnO₂ dopées Ba.

Tableau III.8: Pourcentage effectif d'atomes Sr dans la synthèse α -MnO₂ NFs.

Echantillon	Pourcentage Ba (atome%)
MnBa0	0.00
MnBa2	0.07
MnBa4	0.14
MnBa8	0.24

III.4. Analyse par Spectroscopie Infrarouge FT-IR

III.4.1. Le but de la caractérisation

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthodologie d'analyse largement utilisée pour comprendre l'effet des dopants Strontium et Barium utilisés sur la structure de molécules de α -MnO₂ préparées par la voie hydrothermal et faire une comparaison en vue de mettre en évidence la contribution des groupements fonctionnels.

III.4.2. Caractérisation des poudres MnO₂ pure et dopée Sr

Les spectres FT-IR des NFs α -MnO₂ non dopés et dopés au Sr sont rapportées sur la figure III.8.

Une comparaison de ces spectres avec ceux présentés dans la littérature, on peut confirmer que les fréquences observées à 467 cm⁻¹ ainsi que 521 cm⁻¹ correspondent aux caractéristiques des vibrations de la liaison interatomique Mn-O [103].

Une faible bande est visible à 619 cm⁻¹, ce qui avait été signalé précédemment être associés aux matériaux α -MnO₂ [92].

La bande située à 717 cm⁻¹ peut être assignée au mode d'étirement des octaèdres MnO₆ le long de la double chaîne dans les oxydes de manganèse avec une structure tunnel similaire à celle du groupe α -MnO₂ [92]. La fréquence située vers 1125 cm⁻¹ est assignée aux vibrations des groupements hydroxyles. On peut voir que dans les conditions hydrothermales, les structures symétriques des oxydes de MnO₂ avec les tunnels (2×2) et (1×1) étaient plus stables que les structures moins symétriques avec les tunnels (2×1) [11]. De plus, les molécules d'eau ou les cations tels que Sr²⁺ qui ont été introduits dans les tunnels des structures symétriques de MnO₂ lors de la synthèse ont contribué à construire et à stabiliser les structures [92].

En outre, il a été rapporté que, comme dans les échantillons de MnO₂ hydraté, les bandes de vibrations dues à l'interaction entre le Mn et les espèces environnantes incorporées dans les tunnels apparaissent vers 1270 cm⁻¹ et 1620 cm⁻¹ [92].

La bande apparue à 1400 cm⁻¹ peut être attribuée au type de la vibration de Mn-O-Mn dans les NFs α -MnO₂ [93] tandis que les vibrations à 1320 cm⁻¹ était associée aux vibrations de la liaison O-H liées à Atomes de Mn [104].

La présence de molécules d'eau et de cations Sr²⁺ dans les larges tunnels de la structure α -MnO₂ a conduit à une légère déformation des octaèdres de MnO₆, qui se

traduit par un léger déplacement vers les bandes de hautes fréquences dans les spectres FT-IR (Fig. III. 8).

On peut voir que la concentration de dopage au Sr augmente le décalage s'accroît. Cette observation est confirmée par les résultats de la DRX, qui ont montré que les paramètres du réseau variaient très peu. De même, l'intensité des bandes liées aux vibrations de la liaison Mn-O a diminué avec la présence de cations lourds Sr^{2+} , ce qui, aussi, a réduit les vibrations du réseau.

Il a été démontré que la position et l'intensité des bandes FT-IR sont influencées par la nature et la concentration des espèces incorporées dans les tunnels des structures MnO_2 [92,105].

Les vibrations O-H observées dans les spectres FT-IR suggèrent l'adsorption de molécules d'eau par la structure MnO_2 . Cette proposition est prise en charge par les modèles XRD des échantillons synthétisés qui peut être lié au composé $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot (0,3\text{H}_2\text{O})$.

Les propriétés hydratantes du MnO_2 peuvent améliorer la diffusion des cations à la surface des particules [104] en permettant une augmentation de l'activité catalytique.

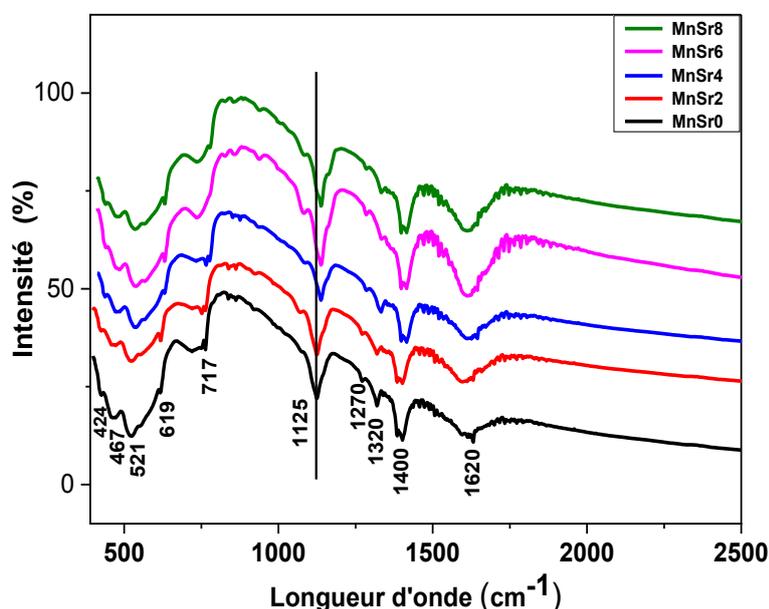


Figure. III.8: La spectroscopie infrarouge de poudres MnO_2 non dopé et dopé au Sr.

III.4.3. Caractérisation des poudres MnO_2 pure et dopée Ba

La figure III.9 présente les courbes de spectroscopie infrarouge de NF $\alpha\text{-MnO}_2$ et NFs $\alpha\text{-MnO}_2$ dopé Ba (2, 4, 6, 8 at. %). On observe un ensemble des bandes presque similaire aux bandes de NW $\alpha\text{-MnO}_2$ dopé Sr.

Ainsi, les fréquences situées à 461 cm^{-1} ainsi que celle à 521 cm^{-1} ont été attribuées à la caractéristique vibrationnelle de liaison chimique Mn-O, ceux situées à 711 cm^{-1} et 758 cm^{-1} sont associées au mode d'étirement des octaèdres MnO_6 et la bande située à 1065 cm^{-1} peut être accordée à la vibration des groupements hydroxyles, ces résultats étant en bon correspond avec la littérature [103]. En outre, ces bandes situées dans l'intervalle $1317\text{--}1321\text{ cm}^{-1}$ sont associées aux vibrations de la liaison O-H liées aux atomes de Mn [104] et la bande apparue vers 1632 cm^{-1} correspond à l'interaction entre le Mn et les espèces environnantes incorporées dans les tunnels [92].

La caractéristique d'analyse FT-IR des NFs $\alpha\text{-MnO}_2$ dopé Ba présentent presque les mêmes NFs $\alpha\text{-MnO}_2$ dopé Sr, ainsi on remarque une légère déformation des octaèdres de MnO_6 , qui provoque un léger déplacement vers les bandes de hautes fréquences dans les spectres FT-IR avec une diminution de l'intensité des bandes liées aux vibrations de la liaison Mn-O (Fig.III.9), ce décalage s'accroît avec l'augmentation de la concentration du dopant Ba, ceci est dû à la présence de cations de Ba^{2+} et de molécules d'eau observées sur les vibrations O-H dans les spectres FT-IR.

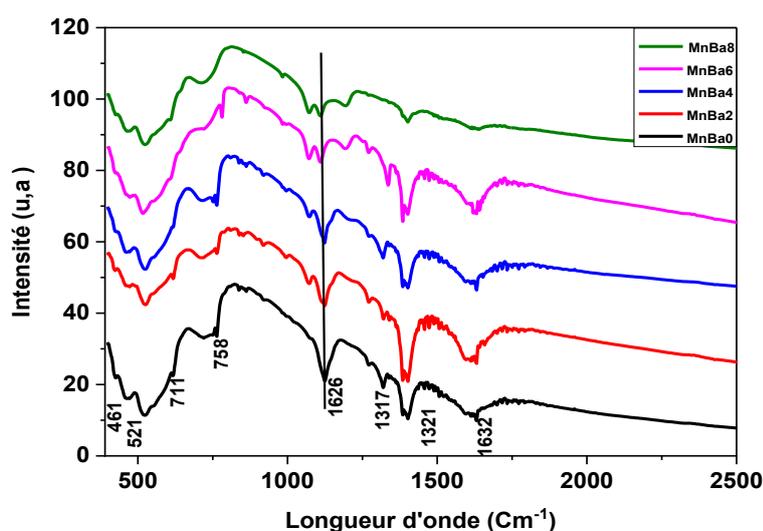


Figure III.9: Spectres FT-IR de NFs $\alpha\text{-MnO}_2$ pur et dopé au Ba.

III.5. Analyse optique

L'analyse des propriétés optiques se font par des méthodes non destructives et permettent d'évaluer beaucoup de paramètres. Il est possible de différencier deux de méthodes optiques [38]:

- Les méthodes d'analyse des propriétés optiques des matériaux qui permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.
- Les méthodes qui permettent d'étudier la réponse optique du matériau à l'excitation comme la photoluminescence et la cathodoluminescence.

III.5.1. Analyse par Spectroscopie UV-Visible

III.5.1.1. Le but de la caractérisation

Dans ce travail, l'influence du dopant Strontium et Baryum sur les propriétés optiques des poudres de MnO_2 à été étudié par Spectroscopie UV-Visible. L'énergie de la bande interdite des poudres de MnO_2 dopé peut changer en fonction de la concentration de (Sr, Ba). Cette variation peut avoir un effet sur les performances catalytique et photocatalytiques des poudres de MnO_2 dopé.

Différentes valeurs d'énergie de la bande interdite ont déjà été rapporté pour les nanomatériaux $\alpha\text{-MnO}_2$; ces valeurs varient dans l'intervalle de 1,32 à 4,1 eV selon la taille, morphologie et dopage des échantillons [81-106].

III.5.1.2 Analyse des poudres MnO_2 pure et dopée Sr et Ba

Les figures III.10 et III.11 présentent les spectres d'absorption optique des matériaux non dopés et dopés au Sr et Ba par différentes concentrations (0, 2, 4, 6 et 8 % en poids) des $\alpha\text{-MnO}_2$ NFs enregistrés dans le domaine 200 à 800 nm .

L'ensemble des échantillons présentent une large et faible bande d'absorption qui s'étend sur toutes les régions visibles, principalement provenant de la transition d-d des ions Mn^{4+} [81-106].

De plus, un pic était visible vers 374 nm et une forte absorption inférieure à 250 nm, qui peuvent apparaître principalement due à la transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction [81-106].

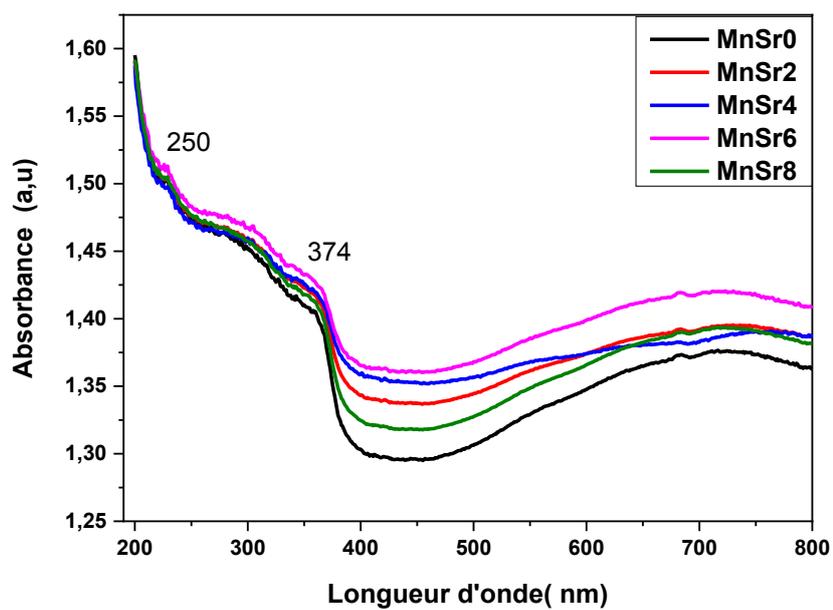


Figure III.10: Spectres d'absorbance des α -MnO₂ NFs pur et dopé au Sr.

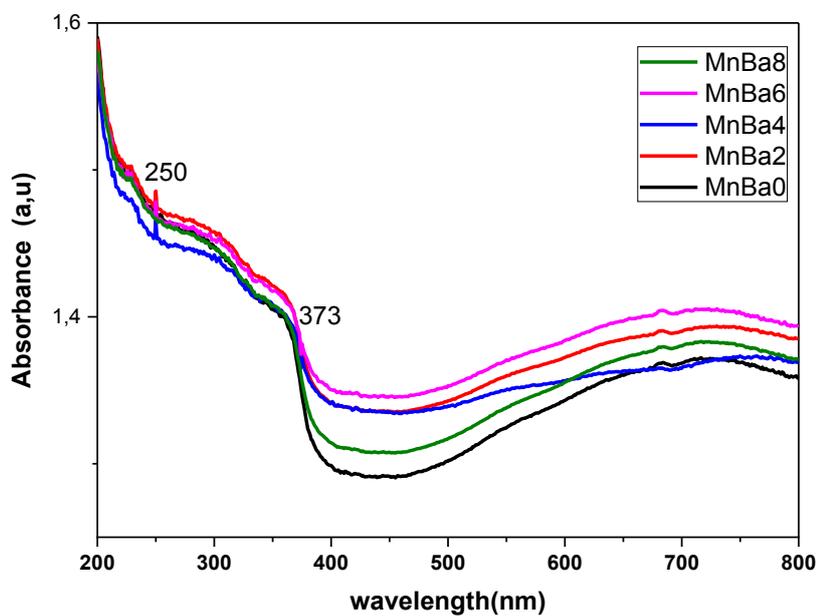


Figure III.11: Spectres d'absorbance des α -MnO₂ NFs pur et dopé au Ba.

On peut observer que l'intensité du pic de l'absorption augmente avec l'accroissement de la concentration de dopage au (Sr, Ba); cet effet peut être attribué à la génération d'états énergétiques supplémentaires au sein de la bande interdite qui provoque un élargissement du gap optique.

La formation de tels pièges dans le gap optique a conduit à une réduction du rapport de recombinaison des paires électron-trou photogénérées car les transitions de charge se produisent souvent à travers les défauts [1].

Pour les échantillons α -MnO₂ dopés au Sr et Ba, les spectres ont subi un très léger décalage dans le sens des longueurs d'onde plus élevées que le bord d'absorption.

Ce changement reflète une réduction de l'énergie de gap optique, qui présente un paramètre important de l'activité photocatalytique.

III.5.1.3. Les gaps optiques des poudres synthétisées MnO₂ pure et dopée Sr et Ba synthétisées

Les coefficients d'absorption F(R) des α -MnO₂ NFs synthétisés pure et dopée aux Sr et Ba, a été extrait des spectres de réflectance en utilisant l'équation du Kubelka-Munk (Eq. III.5) [1] dont la formule est :

$$F(R) = \frac{1-R^2}{2R} \quad \text{Eq. III.5}$$

Où R est la réflectance des échantillons.

L'énergie du gap optique (Eg) a été déterminée par la relation du Tauc (Eq. III.6) qui donnée par la formule suivante [5]:

$$(F(R) \cdot hv)^n = A(hv - Eg) \quad \text{Eq. III.6}$$

Où

A : Constante

hv : Energie des photons

$n = \frac{1}{2}$ pour les transitions indirectes permises

$n = 2$ pour les transitions directes permises

Le gap optique (E_g) des poudres MnO_2 pure et dopée Sr et Ba est obtenu à partir de l'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire des tracés $Tauc$ avec l'axe de l'énergie des photons.

Ces tracés sont illustrés par les figures III.12 et III.13.

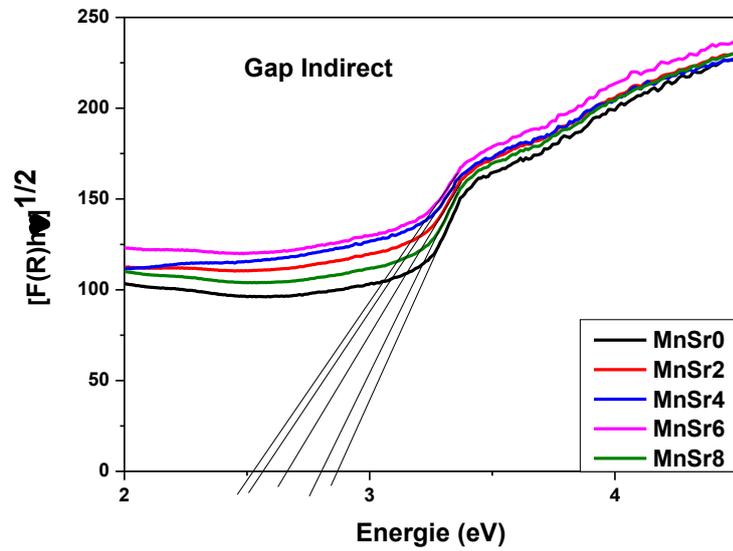


Figure III.12: Détermination du gap optique par la pente de Tauc pour les NFs α - MnO_2 pur et dopé au Sr.

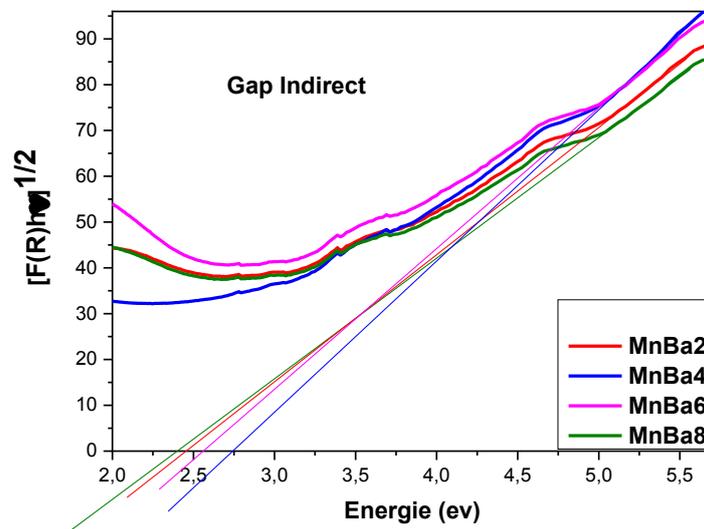


Figure III.13: Détermination gap optique par la pente de Tauc pour les NFs α - MnO_2 pur et dopé au Ba.

Les valeurs obtenues du gap optique interdit indirecte reportées dans les tableaux III. 9 et III.10, indiquent que ces valeurs ont diminué lorsque la concentration de dopage au Sr et Ba ont augmenté.

Le léger déplacement de l'énergie (E_g) vers des énergies plus basses était dû à la génération de nouveaux niveaux d'énergie qui sont en relation direct avec l'effet du dopage. Des résultats similaires ont été rapportés pour les composés α -MnO₂ NFs dopés au Co et au Cu [97].

Les valeurs obtenues de l'énergie du gap optique sont similaires à la littérature, il a été démontré que la morphologie du NW α -MnO₂ présente une transition électronique indirecte proche de la bande interdite de 2,23 eV [107].

Ces résultats nous permettent d'utiliser les rayonnements UltraViolet et solaire pour irradier les échantillons de α -MnO₂ élaborés pendant le processus de la photocatalytique.

Tableau III.9: Gap optique indirecte de NFs α -MnO₂ pur et dopé Sr.

Échantillon	Gap indirect (eV)
MnSr0	2.87
MnSr2	2.80
MnSr4	2.66
MnSr6	2.57
MnSr8	2.52

Tableau III.10: Gap optique indirecte de NFs α -MnO₂ pur et dopé Ba.

Échantillon	Gap indirect (eV)
MnBa2	2.46
MnBa4	2.75
MnBa6	2.56
MnBa8	2.41

III.5.1.4. L'énergie d'Urbach des poudres synthétisées MnO₂ pure et dopée Sr et Ba

L'énergie d'Urbach (EU) est une grandeur qui reflète l'effet de désordre structurel causé par le dopage sur le système des propriétés optiques des échantillons.

L'énergie d'Urbach (EU) a été déterminée en utilisant l'équation III.7 relative au coefficient d'absorption (ϵ) [108] :

$$\ln(\epsilon) = \ln(\epsilon_0) + \frac{h\nu}{EU} \quad \text{Eq. III.7}$$

Où ϵ_0 est une constante liée au matériau.

Pour les échantillons α -MnO₂, le coefficient d'absorption (ϵ) est équivalent à F(R).

L'EU peut être obtenue à travers du tracé de la courbe $\ln(F(R))$ en fonction de $h\nu$.

Ces courbes permettent d'avoir les mesures de L'EU à partir de l'inverse de la pente du segment linéaire et les valeurs obtenues sont données par les tableaux suivants.

L'augmentation de la valeur EU a montré davantage de désordre dans le réseau des échantillons dopés, entraînant une modification des propriétés optiques, qui, à son tour, peut influencer le processus photocatalytique.

Tableau III.11: Energie d'Urbach de NFs α -MnO₂ pur et dopé Sr.

Échantillon	Energie d'Urbach (meV)
MnSr0	266.66
MnSr2	307.69
MnSr4	363.63
MnSr6	470.59
MnSr8	533.33

Tableau III.12: Energie d'Urbach de NFs α -MnO₂ dopé Ba.

Échantillon	Energie d'Urbach (meV)
MnBa0	276.56
MnBa2	1700.00
MnBa4	1545.45
MnBa6	1888.88
MnBa8	1789.47

III.5.2. Analyse par Photoluminescence (PL)

III.5.2.1. Le but de la caractérisation

De ce travail, la mesure PL a été utilisée pour caractériser le transfert de charge, les porteurs photo-générés ainsi que la dissociation et la recombinaison des paires électron-trou des poudres MnO_2 non dopé et dopés par (Sr, Ba). Ces caractéristiques sont importantes pour avoir une activité photocatalytique favorable.

III.5.2.2. Analyse des poudres MnO_2 pure et dopée Sr et Ba

Les spectres PL, montrés sur les figures suivantes, des poudres MnO_2 non dopés et dopés au Sr et Ba respectivement, ont été enregistrés à température ambiante et avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm pour le dopant Sr et 415 nm pour ceux dopés au Ba.

Toutes les bandes d'émission observées sont situées dans le domaine violet-bleu-ver-jaune de la lumière visible.

La forte émission violette à 417 nm (fig. III.14) correspondait aux signaux d'émission en bord de bande de nanocristaux de $\alpha\text{-MnO}_2$ bien cristallisés [105].

Les bandes d'émission bleues qui se trouvent dans l'intervalle spectral allant de 450 nm à 491 nm (Figs. III.14, III.15), selon la littérature, peuvent être attribué aux défauts liés aux lacunes en oxygène [96,105].

De même, une émission verte large et faible est observée à 570 nm (fig. III.14) et à 586 nm (fig. III.15) peut être attribué à la fois aux liaisons pendantes en surface et aux défauts de surface [105].

Dans l'ensemble, l'intensité des bandes d'émission a diminué après le dopage dû à une nouvelle présence dans la bande interdite des niveaux d'énergies à travers laquelle les électrons excités étaient détendus.

Puisque cette étape augmente le temps de vie des particules excitées, ceci provoque une séparation électron-trou, il peut améliorer l'activité photocatalytique.

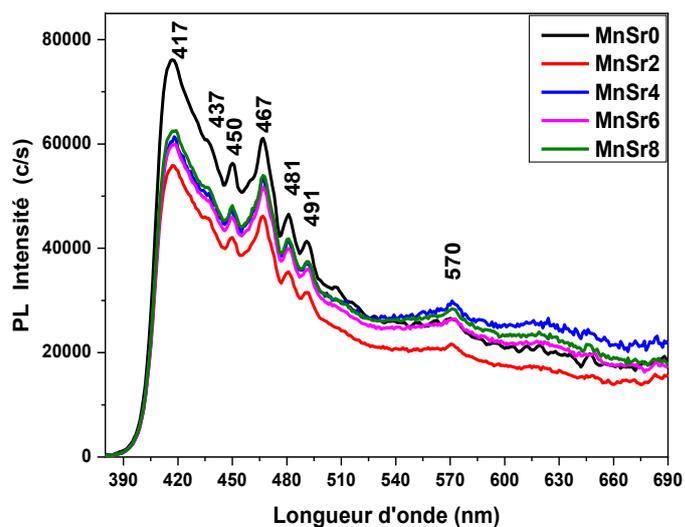


Figure III.14: Spectres PL de NFs α -MnO₂ pur et dopé au Sr (Excitation à 350 nm-Température ambiante).

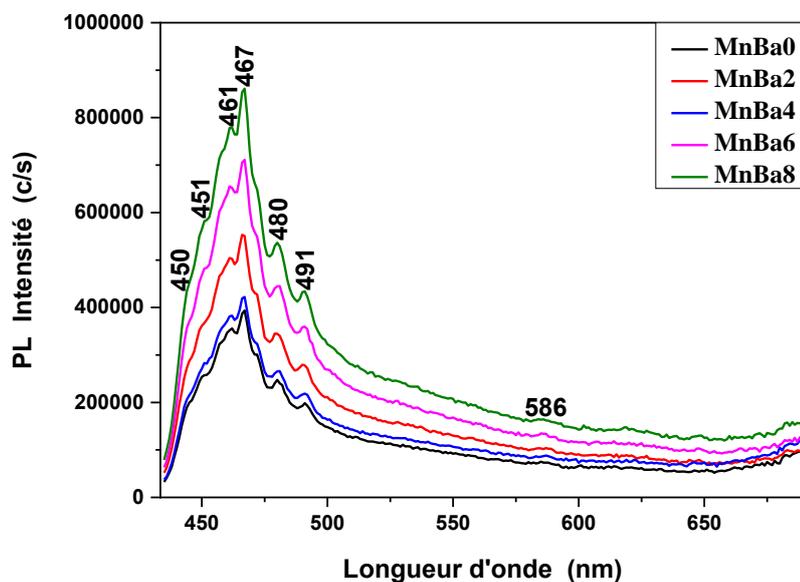


Figure III.15: Spectres PL de NFs α -MnO₂ pur et dopé au Ba (Excitation à 415 nm-Température ambiante)

III.6. Conclusion

La morphologie, la structure et les propriétés optiques des poudres de MnO_2 pur et dopé au Sr et Ba avec différentes concentrations (2, 4, 6, et 8% en poids), ont été étudiées.

La diffraction des rayons-X a révélé la synthèse de la phase $\alpha\text{-MnO}_2$. La spectroscopie Raman et les images de l'analyse MEB ont validé l'aspect nanométrique des cristallites formant toutes nos poudres.

L'analyse des échantillons par la spectroscopie UV-visible montre que dopage fait modifier la largeur de la bande interdite des poudres de MnO_2 et l'analyse par la photoluminescence confirme une activité dans la région visible et ultraviolette.

Ces résultats nous permettent de sélectionner ce matériau pour réaliser des applications catalytique et photocatalytique.

Chapitre IV

Activité catalytique et photocatalytique

de l'oxyde métallique MnO_2

IV. Introduction

Concernant ce chapitre, nous avons élaboré une étude sur la dégradation en obscurité et sous un rayonnement UV et aussi solaire d'un polluant organique; le bleu de méthylène, on utilise les poudres du dioxyde de manganèse MnO_2 pure et dopée au Strontium (Sr) et Baryum (Ba) avec des différents pourcentages (2%, 4%, 6%, et 8% en poids) élaborées par la méthode hydrothermal.

Pour que nous puissions déterminer les performances des matériaux élaborés, nous avons comparé l'activité photocatalytique du MnO_2 pur et dopé avec celles TiO_2 [109], ZnO [110], ZnS [111] et SnO_2 [4]. Ils ont été largement étudiés ces dernières années à cause de leur importante efficacité dans la dégradation de colorants organiques sous un rayonnement de lumière UV ou visible et ils sont considérés parmi les excellents photocatalyseurs pour le traiter les eaux polluées et pour éliminer les polluants organiques.

Le dioxyde de manganèse MnO_2 est considéré comme un des plus populaires matériaux vu son activité catalytique et photocatalytique élevées, grâce à sa stabilité, sa très faible toxicité, et son coût de production très réduit.

Il est important de signaler que nous avons effectué une analyse de la dépollution catalytique et photocatalytique du bleu de méthylène (BM) par les NFs MnO_2 dopé avec différentes concentrations de Sr et Ba et que nous avons essayé de déterminer le pourcentage de dopage le plus probable afin de parvenir à une meilleure performance catalytique et photocatalytique.

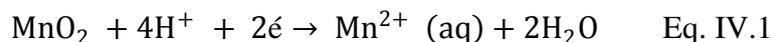
Le choix des différents paramètres d'élaboration du catalyseur tels que la méthode d'élaboration, le choix et le taux du dopant, ont des effets très importants dans l'étude catalytique et photocatalytique du BM irradié par un éclairage ultraviolet et par un rayonnement solaire qui est considéré comme une énergie inépuisable et propre.

IV.1. Le test catalytique

L'application des oxydes de manganèse dans la dégradation des polluants organiques bénéficie de sa forte activité d'oxydation et catalytique. D'après les recherches de l'équipe de Zhao [8], la dégradation du colorant de bleu de méthylène en présence de MnO_2 se fait en trois étapes suivant le schéma illustré par la figure IV.1.

Au début, le contact du bleu de méthylène en présence des oxydes de manganèse provoque des interactions par méthylation des amines qui provoque une diminution

du pic d'adsorption. Le MnO_2 en solution libère des électrons, qui sont responsables de la décomposition de la molécule selon l'équation IV.1.



Ensuite, Les liaisons conjuguées du noyau aromatique sont attaquées par l'ouverture du cycle benzénique. A la fin de la réaction, Seules les molécules uniques de benzène et les molécules inorganiques telles que les ions nitrite, le sulfate, le Mn^{2+} et les noyaux de benzène restent dans la solution.

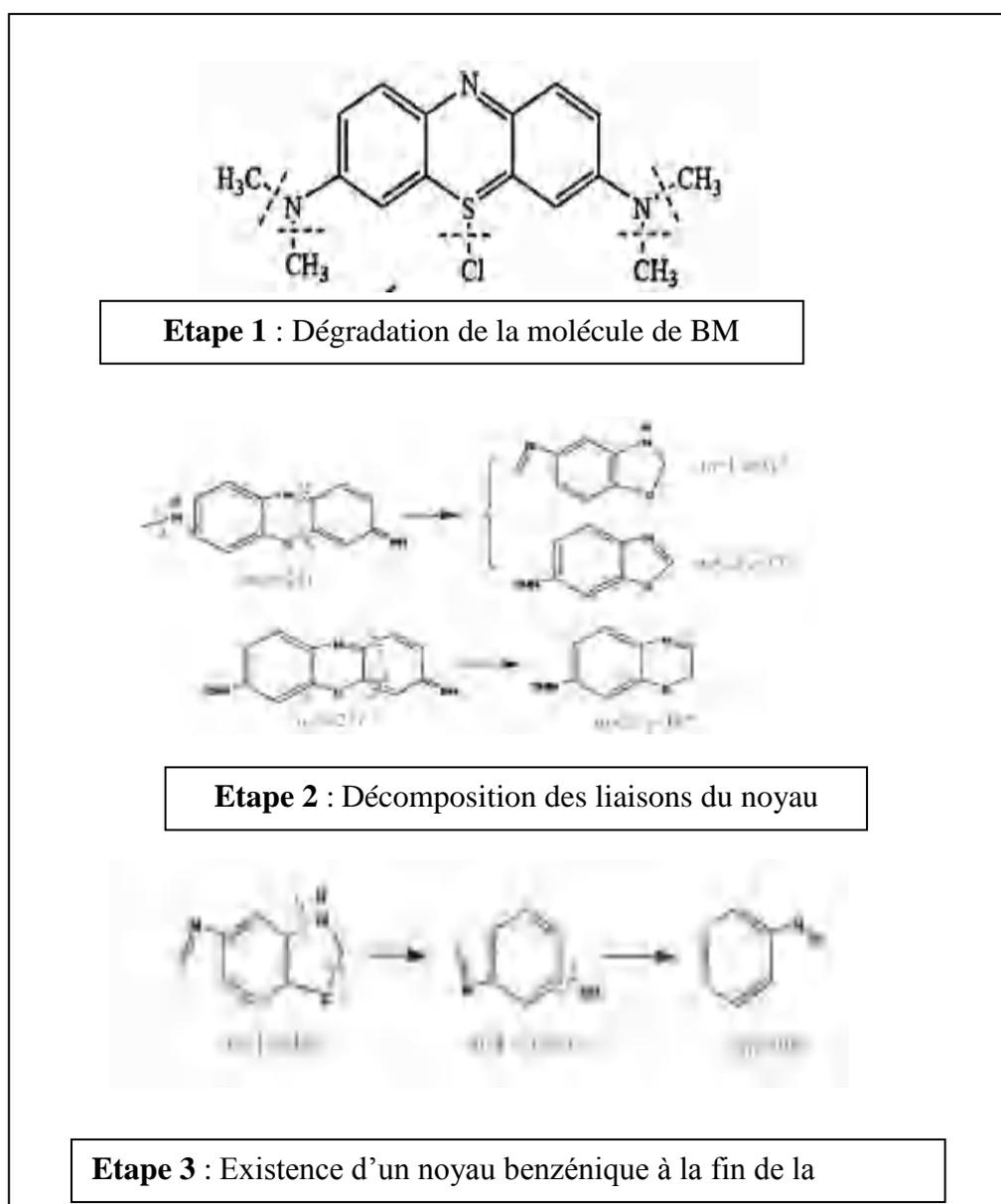


Figure IV.1: Les étapes de la dégradation possible de la molécule de BM en existence de MnO_2 [8]

IV.1.1. Critère de sélection du bleu de méthylène

Nous avons choisi le contaminant bleu de méthylène pour les raisons suivantes :

- Se dissout facilement dans l'eau.
- Se dégrade difficilement par photolyse.
- Ne s'adsorbe pas sous la valeur naturelle du pH.

IV.1.2. Propriétés catalytiques des NFs α -MnO₂

Les propriétés catalytiques des NFs α -MnO₂ non dopés et dopés Sr et Ba, ont été étudiés en utilisant d'une solution aqueuse de MB (6 mg l⁻¹) et 0,25 g de catalyseur α -MnO₂. Le mélange a été agité magnétiquement dans l'obscurité pour mettre le phénomène adsorption-désorption des molécules de bleu de méthylène à la surface des α -MnO₂ en équilibre.

La modification de la concentration de la solution du colorant MB, a été suivie par le changement de l'intensité du pic d'absorbance UV-Vis à 664 nm, qui correspond à l'absorbance maximale en MB.

IV.1.2.1. Propriétés catalytiques des NFs α -MnO₂ dopés Sr

Les spectres d'absorbance enregistrés après différents intervalles de temps d'agitation et l'évolution du rapport de concentration en MB (Ct/C0) des NFs α -MnO₂ dopés Sr sont illustrés par les figures IV.2 (a, b, c, d et e) respectivement.

Les courbes montrent une diminution de l'intensité d'absorbance de la solution MB lorsque le temps d'agitation et la concentration de Sr doping a augmenté.

Les changements dans les spectres UV-Visible ont révélé une décoloration importante de la solution de colorant MB [112]. L'adsorption a été très rapide au cours des deux premières minutes (Fig IV.2). Elle a atteint 49,93% et 99,63% de la concentration initiale de MB pour les échantillons non dopé et dopé MnSr8 respectivement.

Après 2 min, l'adsorption a ralenti et le phénomène adsorption-désorption de l'échantillon non dopé devient en équilibre à 66,86 % pendant la durée de 18 minutes.

L'adsorption catalytique de MB a été fortement améliorée par le dopage de Sr par rapport à la poudre non dopée.

Après 4 min, le colorant MB a été presque complètement absorbé par les échantillons MnSr6 et MnSr8.

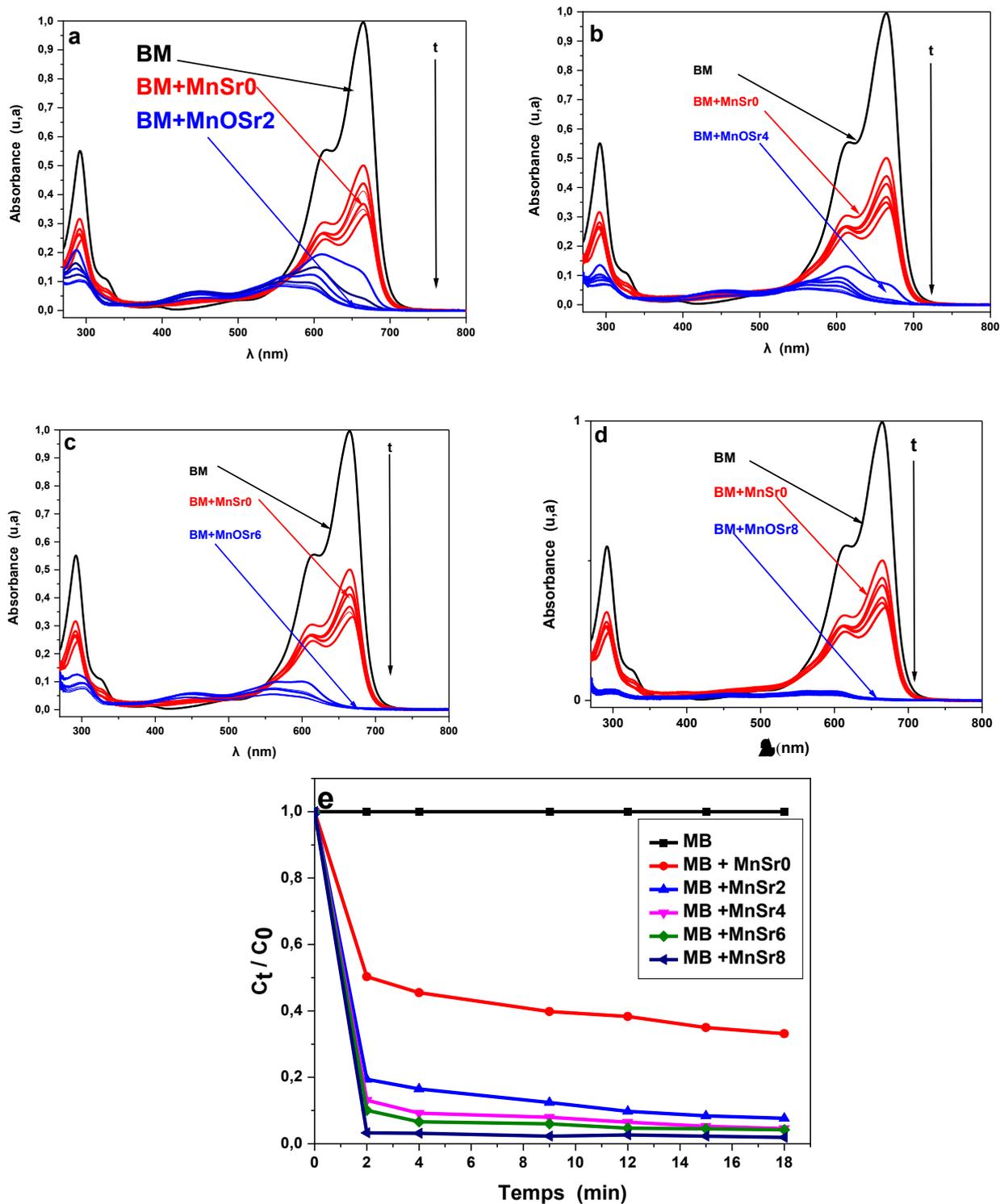


Figure IV.2: L'activité catalytique des NFs α -MnO₂ après différents intervalles de temps d'agitation dans l'obscurité:

(a, b, c, d) spectres d'absorbance en l'absence et en présence uniquement d'échantillons non dopés et de MnSr (2, 4, 6, et 8% en poids).

(e) évolution du rapport de concentration de MB (C_t/C_0) pour tous les échantillons.

Des mêmes résultats ont été rapportés récemment concernant les particules de Mn-oxydes de différentes tailles et morphologies qui ont été synthétisées en utilisant différentes techniques et précurseurs [113,114].

Cette haute efficacité est principalement due à l'augmentation du SSA des échantillons dopés, qui fournissent pour les molécules réactives de MB des sites plus actifs.

Le taux d'adsorption élevé obtenu en très peu de temps fait des NFs MnO₂ dopés Sr synthétisés un candidat potentiellement efficace pour des applications industrielles pratiques.

IV.1.2.2. Propriétés catalytiques des NFs α -MnO₂ dopés Ba

Les figures IV.3 (a, b, c, d et e) montrent les évolutions de la concentration d'une solution aqueuse de BM en l'absence et en présence du catalyseur et du rapport de concentration en MB (Ct/C0) respectivement des NFs α -MnO₂ dopés Ba.

On peut facilement déduire que le dopage par Ba de MnO₂ améliore la dégradation le MB de manière efficace par rapport au MnO₂ non dopé.

Notez que l'allure des courbes des MnO₂ dopé par Ba et MnO₂ dopé par Sr sont similaires.

Les spectres montrent lorsque l'augmentation du dopant Ba et la durée de la phase d'agitation, on obtient une diminution de l'intensité d'absorbance de la solution MB.

Les changements dans les spectres UV-Visible ont révélé une décoloration importante de la solution de colorant MB [112]. Où dans les 2 premières minutes l'adsorption a été très rapide; elle a atteint 49,68% et 84,30% de la quantité MB initialement présente dans les échantillons non dopés et MnBa8 respectivement.

Nous avons remarqué qu'une dégradation de moins de 66.86% et 99.11% au bout de 16 min pour MnO₂ pur et dopé 8%.

Donc l'activité catalytique de MnO₂ par rapport à l'échantillon non dopé a permis augmenter par le dopage Ba.

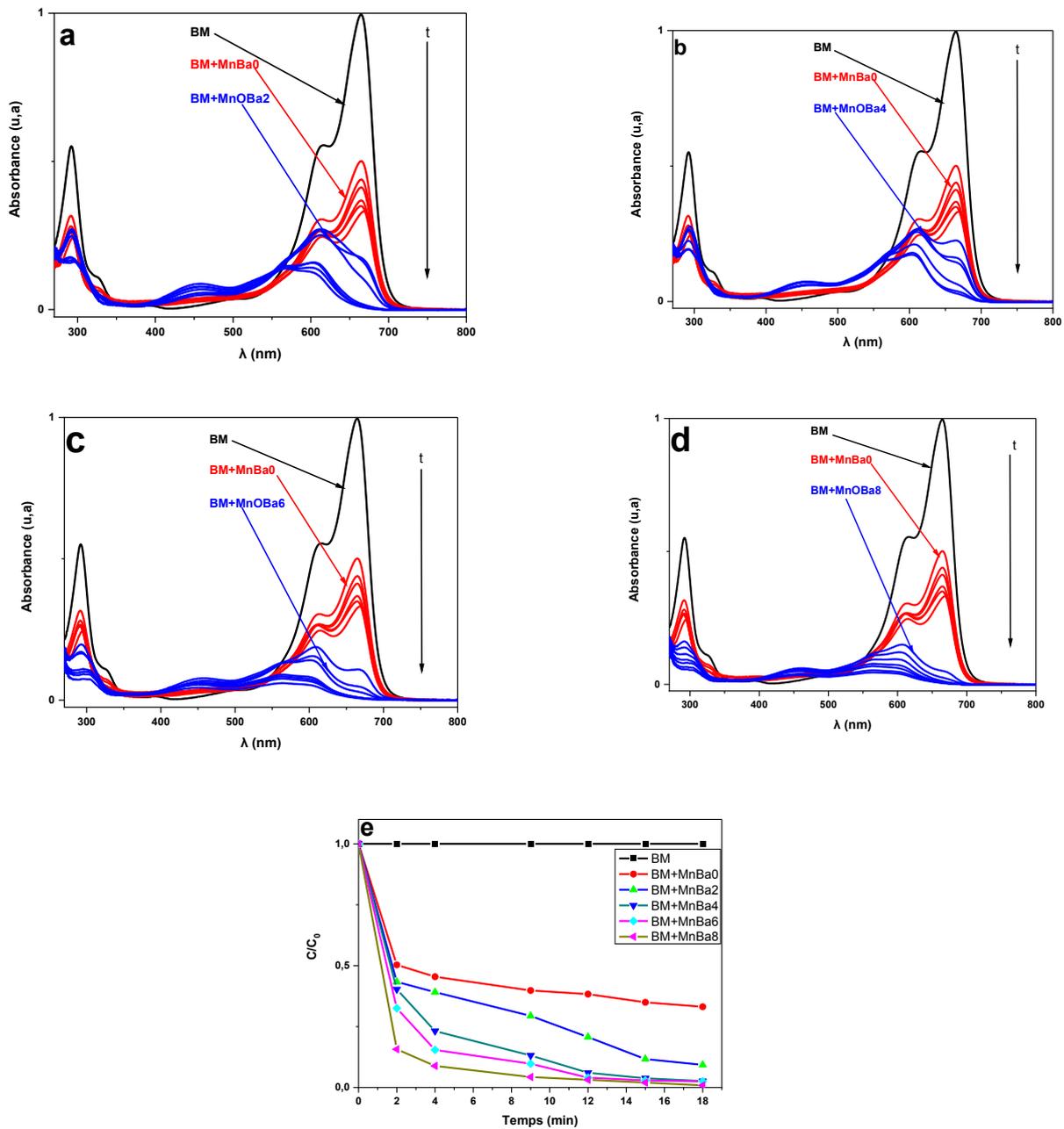


Figure IV.3: L'activité catalytique des α -MnO₂ NFs après différents intervalles de temps d'agitation dans l'obscurité:

(a, b, c, d) spectres d'absorbance en l'absence et en présence uniquement d'échantillons non dopés et de MnBa (2, 4, 6, et 8% en poids).

(e) évolution du rapport de concentration de MB (C_t/C_0) pour tous les échantillons.

IV.1.2.3. Mécanisme de l'activité catalytique des NFs α -MnO₂

Le mécanisme sous-jacent à la fixation de la molécule MB à la surface des catalyseurs α -MnO₂ dépend du type d'échange moléculaires entre les adsorbants et adsorbés [8,112].

La décoloration rapide de la solution MB observée lors de son contact avec les catalyseurs NFs α -MnO₂ peut être attribuée à l'effet des interactions électrostatiques, de l'échange d'ions, de la liaison hydrogène et/ou des forces van der Waals [115].

Un comportement d'adsorption similaire a également été signalé pour l'interaction d'autres composés organiques et de nombreux catalyseurs [8, 10, 115].

Des études de ce comportement ont été réalisées pour l'effet des divers paramètres entre eux la quantité initiale du colorant, la masse du catalyseur, le temps de contact, la vitesse d'agitation, la cristallinité, la structure, la morphologie, la taille des grains du catalyseur, la valeur du pH et la température du mélange aqueux [115,116]. D'autre part, pour étudier les processus d'adsorption, divers modèles cinétiques ont été proposés dans la littérature [4, 111, 115, 117]; ces modèles sont classés en modèles de diffusion et de réaction d'adsorption.

Les modèles les plus fréquemment utilisés à cet égard sont les modèles cinétiques pseudo-premiers et second degrés, le modèle de diffusion intraparticule et le modèle d'Elovich. Il convient de noter que chacun de ces modèles a ses propres limites [118].

Pour l'adsorption du colorant MB par des catalyseurs NFs non dopé et dopés par Sr-MnO₂, les meilleurs résultats ont été acquis lorsqu'on applique le modèle cinétique pseudo-second ordre.

Dans ce modèle, on suppose que l'adsorption se produit par réaction chimique, de sorte que l'adsorption est contrôlée par la vitesse de la réaction chimique. Par conséquent, le mécanisme d'adsorption est la chimisorption. Le modèle cinétique pseudo-second ordre est exprimé par l'équation suivante [119] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2} \frac{1}{q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. IV.2}$$

Où

k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) : Taux de pseudo-second ordre constant,

q_t (mg/g): Dosage de MB adsorbé par la surface de α -MnO₂ NFs pendant temps t (min),

q_e (mg/g): Taux d'adsorption à l'adsorption/désorption stabilisation.

La quantité de MB adsorbée au moment t (q_t) a été mesurée par l'équation IV.3 ultérieure [117]:

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V/m \quad \text{Eq. IV.3}$$

Où

C_0 (mg l^{-1}) : Concentration initiale de bleu de méthylène

C_t (mg l^{-1}) : Concentration au moment t (min),

$V(l)$: Volume de bleu de méthylène

$M(g)$: Masse de NF $\alpha\text{-MnO}_2$

La figure IV.4 symbolise la variation de t/q_t en fonction de t pour le modèle de pseudo-second ordre. Le segment linéaire du tracé nous a permis de déterminer k_2 et q_e . L'adaptation du modèle a été évaluée sur la base de la valeur du coefficient de corrélation (R^2). Une valeur R^2 proche de l'unité indique une meilleure simulation des données expérimentales.

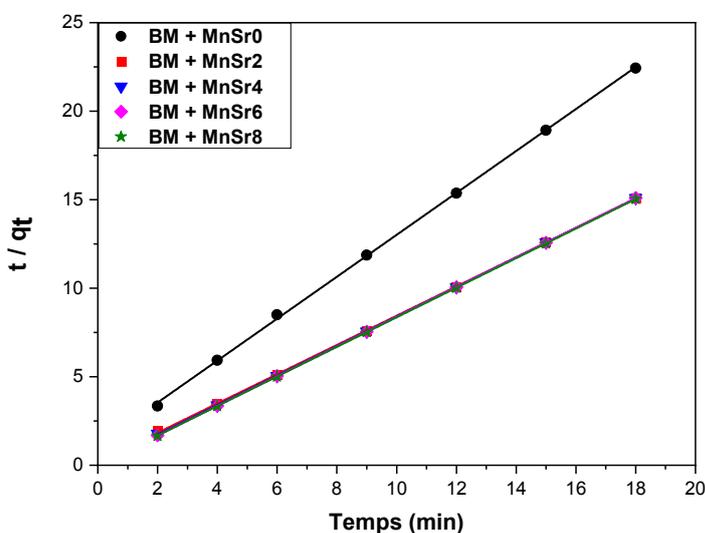


Fig IV.4: La pente et l'ajustement linéaire.

Les mesures de la corrélation coefficient (R_2) (Tab. IV.1) sont très proches de l'unité, indiquant que les mesures expérimentales conviennent bien au modèle pseudo-second ordre. Cela montre que l'évolution d'adsorption s'est produite selon chimisorptions.

De plus, les valeurs de k_2 indiquent que l'adsorption des molécules MB s'accélère lorsque l'augmentation de la quantité de dopage Sr.

De même, les quantités d'adsorption calculées (q_e cal) de MB obtenues à partir de la le modèle de pseudo- seconde ordre de commande sont dans le même interval des valeurs des quantités d'adsorption expérimentales observées (q_e exp), et qui prouve la stabilisation du modèle pseudo-second ordre afin de le processus d'adsorption.

Les résultats du phénomène de catalyse adsorption de α - MnO_2 NFs dopés au Sr synthétisés concernant le colorant MB était proche de celui rapporté dans la littérature récente [120,121].

Tableau IV.1: Constantes de taux de pseudo-second ordre (k_2) avec les coefficients de corrélation correspondants (R^2) et les Quantités de MB adsorbées (q_e) à l'équilibre

Samples	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	R^2	q_{ecal} ($mg\ g^{-1}$)	q_{eexp} ($mg\ g^{-1}$)
MnSr0	1.197	0,9996	0,844	0,802
MnSr2	3.641	0,9998	1,210	1,108
MnSr4	9.543	0,9999	1,199	1,145
MnSr6	134.519	1	1,193	1,149
MnSr8	146.201	1	1,197	1,176

IV.2. L'activité photocatalyse

L'initiation des réactions photocatalytiques se produit quand un semi-conducteur absorbe des photons avec une énergie égale ou supérieure à sa bande interdite ($h\nu \geq E_g$), à ce travail, Utilisez une lampe UV d'une longueur d'onde égale à 365 nm.

Le passage de la bande de valence à la bande de conduction est facilité par l'excitation des photons, conduisant à la génération de paires électron/trou (e^-/h^+).

La temps de vie des paires électron/trou est relativement important pour faciliter la capture des électrons provenant de la bande de conduction par transfert de surface

par des accepteurs appropriés et le transfert des trous provenant de la bande de valence par des donneurs adsorbés (Fig. IV.5).

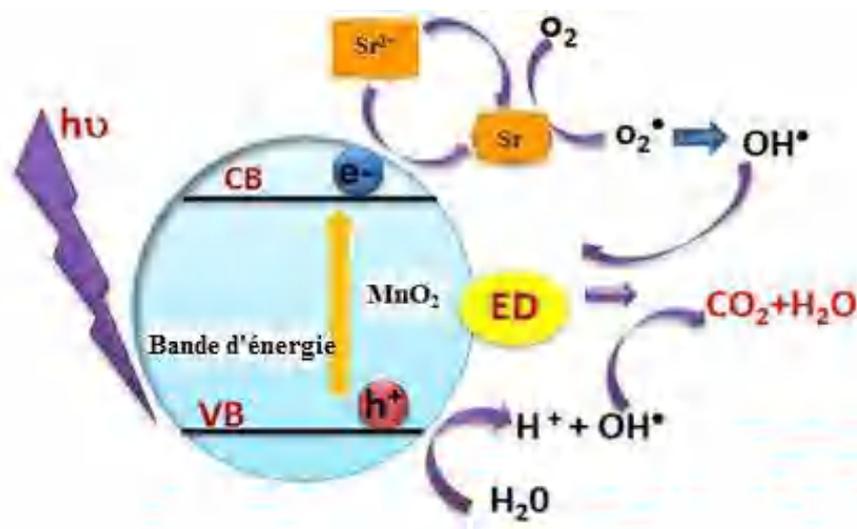
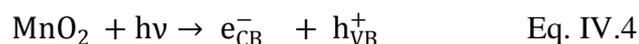


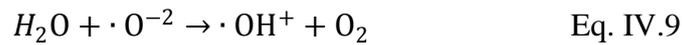
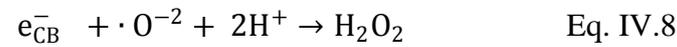
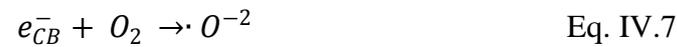
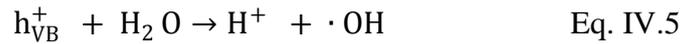
Figure IV.5 : L'effet photocatalyse par UV du mélange BM et les poudres de MnO₂ pur et dopé par Sr [37].

IV.2.1. Dégradation BM sous lumière UV avec les NFs α -MnO₂ pur et dopé au Strontium et Baryum

L'irradiation des oxydes de α -MnO₂ par une lumière appropriée peut produire des paires électron-trou, qui pourraient être considérées comme de puissants agents réducteurs et oxydants, respectivement (Eq IV.4) [111].



Les trous et les électrons photo-générés peuvent se bouger vers la surface des particules α -MnO₂ pour réagir avec l'eau et l'oxygène de la solution MB à partir les équations suivantes [111]:



Ces réactions conduisent à la formation de radicaux (OH), qui sont de puissants oxydants capables de minéraliser la majorité des polluants organiques [4].

Pour étudier l'activité photocatalytique des NFs α -MnO₂ synthétisés, la solution de MB a été soumise à une irradiation UV (365 nm) après équilibre d'adsorption et désorption dans l'obscurité.

Les figures IV.6 et IV. 7 (a, b, c, d, e) montrent la variation du courbe d'adsorbance UV-Visible du BM (5 ppm) en fonction du temps avec l'existence le nano poudre de MnO₂ non dopé ou dopé (Sr et Ba) respectivement soumis à un rayonnement UV de 365 nm.

Les spectres des échantillons MB irradiés pendant 60 min en présence de photocatalyseurs non dopés et dopés montrent clairement une décoloration complète des contaminants par rapport aux échantillons non dopés.

Il convient de noter que la photolyse directe du MB a montré un taux de dégradation inférieur à 6 % après 60 min, ce qui a été considéré comme négligeable [122] puisque le processus de photocatalyse dégrade davantage le colorant MB en présence de catalyseurs.

Les bandes d'absorbance observées à 446 et 558 nm (Fig IV.7) sont liées à la formation de produits intermédiaires obtenus lors de la chimisorption du MB [123], et à leur disparition sous irradiation UV indique le stade de minéralisation du MB.

Enfin, la disparition des bandes d'absorbance dans le domaine ultraviolet vers 291 et 327 nm, spécifiques au MB (Fig IV.6, Fig IV.7), a permis de conclure que le catalyseur MnSr8 et MnBa8 aient capable de provoquer la minéralisation complète du MB.

La minéralisation du MB peut se produire selon la réaction suivante [116] :



La variation du rapport pour la concentration C_t/C_0 concernant le colorant bleu de méthyle (MB) en fonction du temps t (avant et après irradiation UV) pour des catalyseurs $\alpha\text{-MnO}_2$ avec différentes concentrations de dopage au Sr et Ba respectivement, est présentée sur la figure IV.8.

On peut observer que pour l'échantillon non dopé, la dégradation photocatalytique du MB augmente avec l'augmentation du temps d'irradiation UV, atteignant 97,74 % et 95,80%) en 60 min.

Cependant, en présence de l'échantillon dopé au Sr et Ba respectivement, le processus photocatalytique a eu un effet minime puisque la quasi-totalité de la quantité de MB avait déjà été éliminée au cours du processus catalytique.

Ainsi, le dopage des NFs $\alpha\text{-MnO}_2$ par (Sr^{2+} et Ba^{2+}) a fortement favorisé l'élimination du colorant MB. Une élimination complète et rapide du MB a été observée après 4 min d'irradiation UV pour les échantillons MnSr6, MnSr8, MnBa6, MnBa8, ce qui confirme la très haute efficacité de ces deux échantillons.

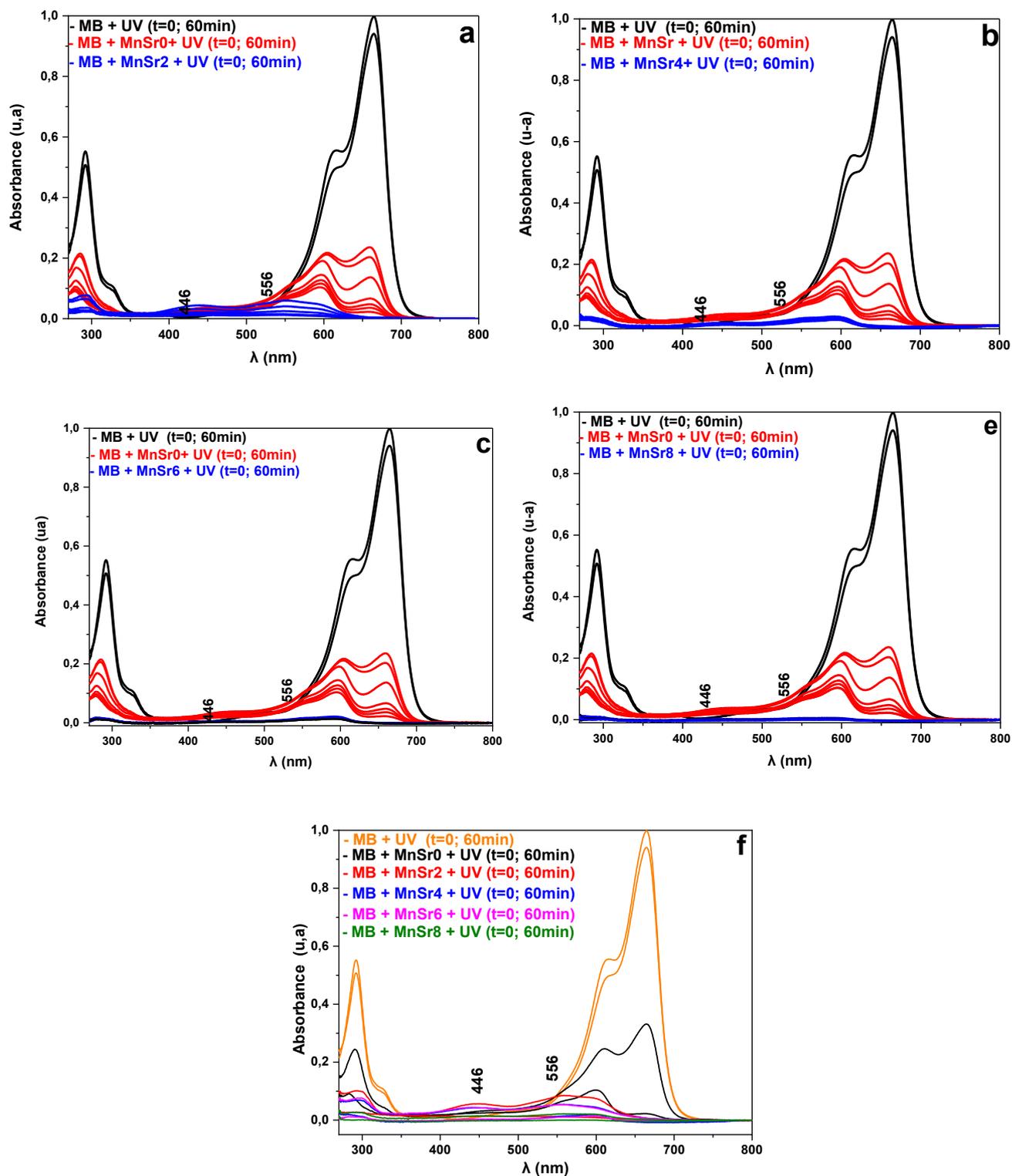


Figure IV.6: Spectres du MB adsorbé en l'absence et en présence de NFs α -MnO₂ non dopés et dopés au Sr sous irradiation UV (365 nm) à $t = 0$ et $t = 60$ min, qui sont respectivement le temps initial et final de dégradation par photocatalyse.

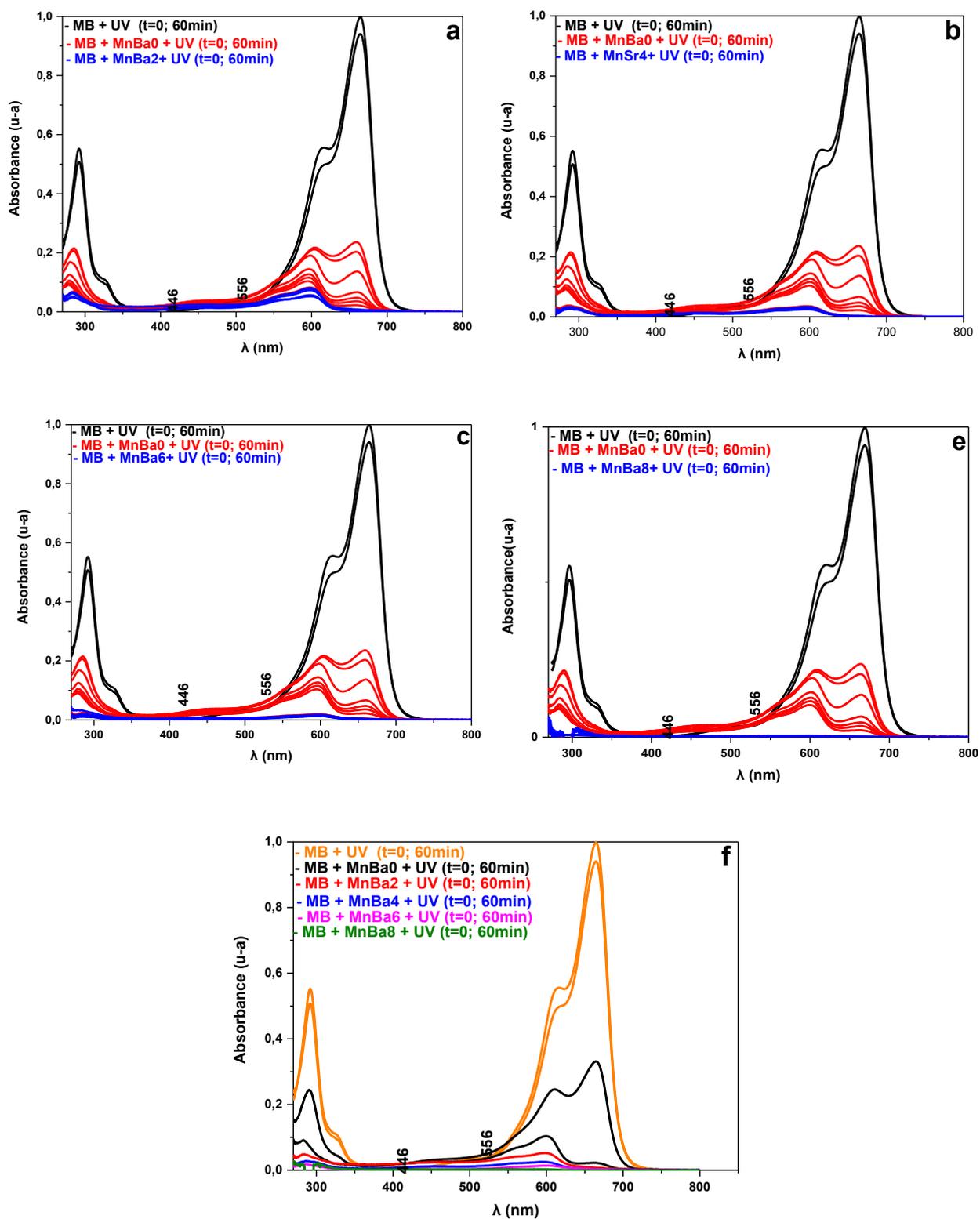


Figure IV.7: Spectres d'absorbance de la solution MB en l'absence et en présence de NFs α -MnO₂ non dopés et dopés au Ba sous irradiation UV (365 nm) à t = 0 et t = 60 min, qui sont respectivement le temps initial et final de dégradation par photocatalyse.

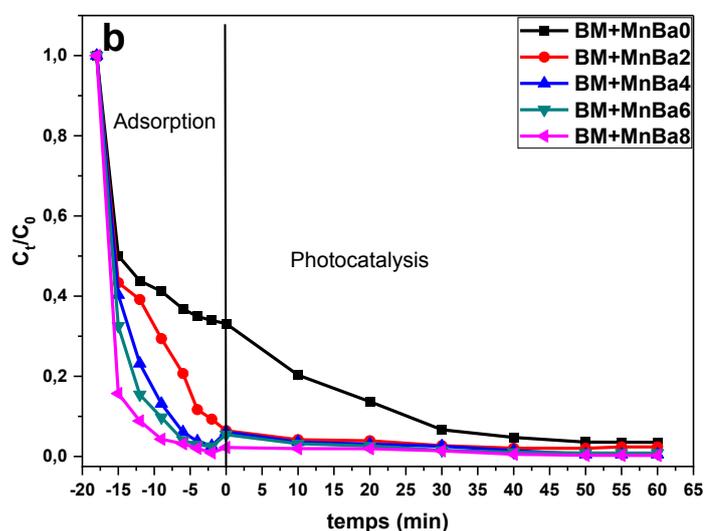
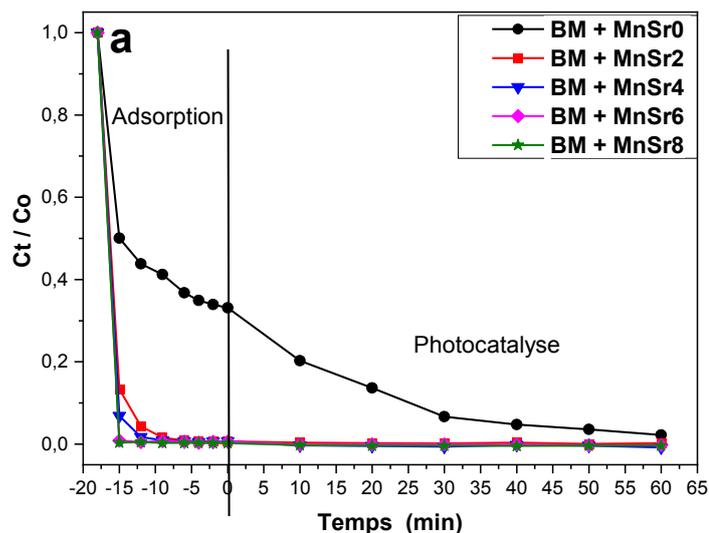


Figure IV.8: Rapports de concentration (C_t/C_0) du colorant MB en fonction du temps t (avant et après irradiation UV): dopé Sr(a), dopé Ba (b).

Pour la comparaison finale, certains résultats sur la dégradation de $\alpha\text{-MnO}_2$ avec de certains colorants organiques sont rassemblés en le tableau IV.2.

Il est clair pour le photocatalyseur $\alpha\text{-MnO}_2$ est très efficace dans la dégradation des colorants cationiques et anioniques.

Dans certains cas, la dégradation est presque complète pendant un court de temps de 10 minutes [2,124] ; cependant, cela est peu fréquent lorsque de nombreux autres photocatalyseurs sont utilisés.

Tableau IV.2: Comparaison des taux de dégradation de certains colorants organiques par le photocatalyseur α -MnO₂

Colorant	Taux de dégradation (%)	Temps d'irradiation (minutes)	Référence
Rhodamine B	99.99	10	[2]
Rhodamine-6G	95.64	10	[2]
Rouge Congo	97.14	10	[2]
Bleu de méthyle	96.39	10	[2]
Orange de méthyle	99.96	10	[2]
Bleu de méthylène	98	10	[124]
Bleu de méthylène	91.1	30	[125]
Orange de méthyle	89,8	120	[125]
Bleu de méthylène	100	4	Ce travail

IV.2.2. Dégradation du BM sous énergie solaire avec les NFs MnO₂ pur et dopé au Strontium et Baryum

L'élimination des polluants sous une énergie solaire est une nouvelle manière de traitement des substances organiques. Cette méthode est appelée la photocatalyse solaire et c'est une activité qui s'inscrit dans le cadre du développement viable se servant du soleil comme source d'énergie renouvelable.

Nous avons suivi la dégradation du BM (5 ppm) seulement sous rayonnement solaire de la même manière que pour l'irradiation UV et en présence des NFs de MnO₂ pur et dopé avec Sr et Ba à différentes concentrations (2%, 4%, 6%, et 8% en poids).

Les Figures IV.9 et IV.10 montrent que la photolyse du BM sous radiation solaire est de 19.89 % au bout de 60 min d'irradiation, ce qui est significatif.

Aussi, on distingue nettement le bon rendement de l'activité photocatalytique de MnO_2 pur sous lumière solaire traduite par une importante dégradation du BM d'environ 94,31 % au bout de 60 min de rayonnement.

Une dégradation encore plus meilleure et plus efficace d'environ (98.11 et 98.51%) ont été constatée pour le MnO_2 dopé Sr et Ba respectivement pour ce même temps.

Ce résultat est conforme à ceux acquis par les tracés linéaires C/C_0 en fonction du temps d'irradiation pour les échantillons synthétisés.

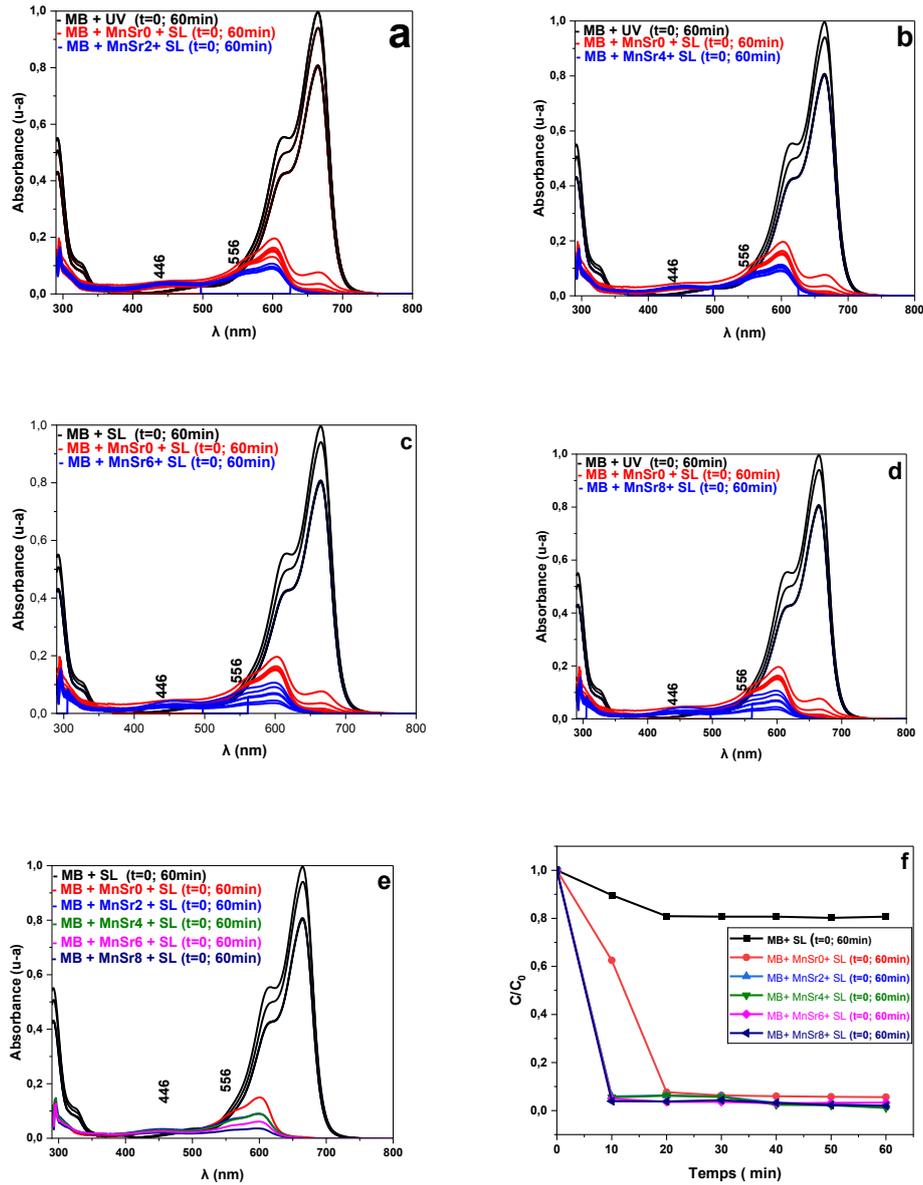


Figure IV.9: (a, b, c, d, e) Spectres d'absorbance de la solution MB en l'absence et en présence de NFs α -MnO₂ non dopés et dopés au Sr sous irradiation SR à t = 0 et t = 60 min, (f) évolution du rapport de concentration de MB (C_t/C_0) pour tous les échantillons synthétisés.

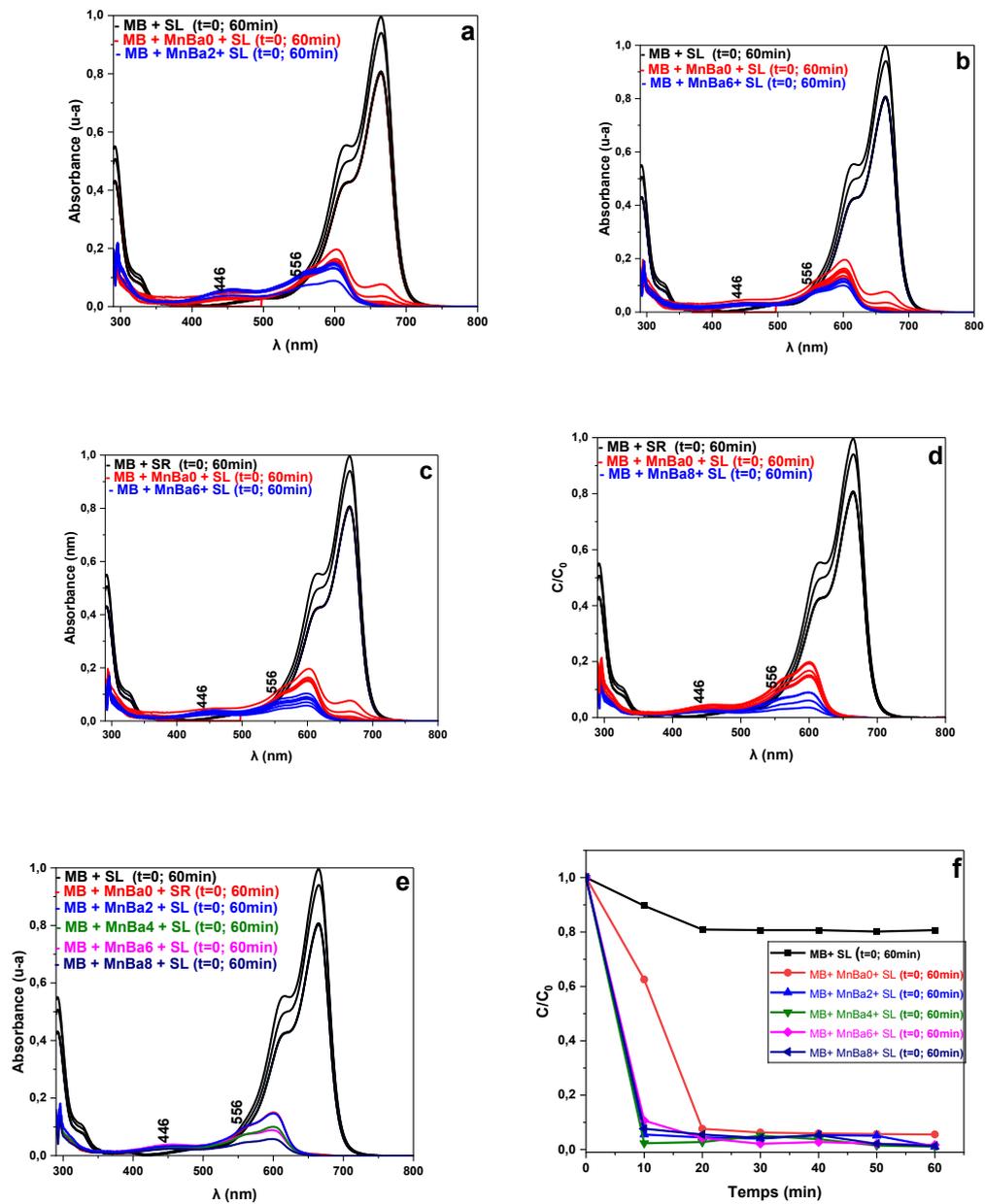


Figure IV.10: (a, b, c, d, e) Spectres d'absorbance de la solution MB en l'absence et en présence de NFs α - MnO_2 non dopés et dopés au Ba sous irradiation SR à $t = 0$ et $t = 60$ min,

(f) évolution du rapport de concentration de MB (C_t/C_0) pour tous les échantillons synthétisés.

IV.2.3. Comparaison entre la dépollution photocatalytique du BM avec des NFs de MnO₂ pur et dopé au (Sr-Ba) sous lumière UV et Solaire (SL)

Les figures IV.11 (a, b) portent l'ensemble des réactions de désintégration du BM en présence de semi-conducteurs élaborés MnO₂ pur et dopé au (Sr, Ba).

Nous remarquons nettement que l'ordre d'efficacité du pouvoir photocatalytique sous irradiation UV et solaire suivent presque la même évolution suivant :

$$\text{MnO}_2/\text{UV} \sim \text{MnO}_2/\text{SL} < \text{MnO}_2 \text{ dopé (Sr, Ba) /UV} \sim \text{MnO}_2 \text{ dopé (Sr, Ba) / SL}$$

Nous pouvons bien déduire qu'avec le rayonnement solaire, la photocatalyse en utilisant les NFs de MnO₂ dopé au Sr ou bien Ba est très efficace et peut remplacer le rayonnement UV, vue que c'est une source inépuisable, non polluante et sans danger.

A partir des courbes, on observe que le taux du dopage présente un facteur très important et la meilleure activité photocatalytique pour nos différents échantillons élaborés est celle des NWs de MnO₂ dopé (8%) (Sr, Ba) / SL.

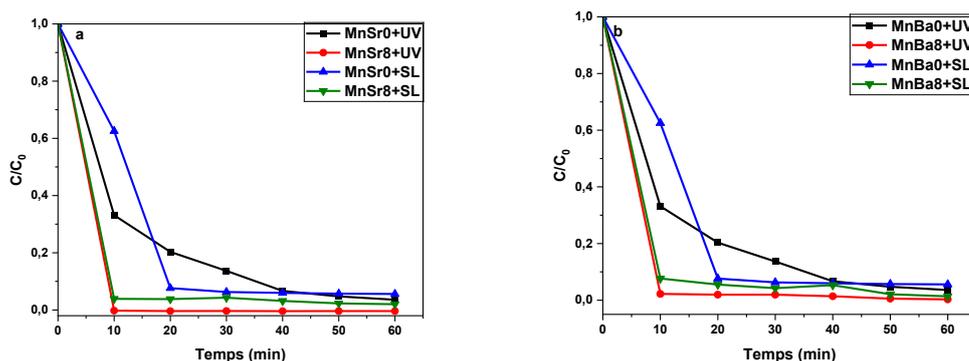


Figure IV.11 : la dégradation photocatalytique du BM par NFs de MnO₂ nom dopé et dopé par (Sr – Ba) sous irradiation UV et Solaire (SL).

IV.3. Conclusion

On a procédé à une expérience complète de la dégradation du MB par irradiation UV et solaire en utilisant des NFs composés de dioxyde de manganèse pur ainsi que de dioxyde de manganèse dopé (Sr et Ba) élaborées par la méthode hydrothermal.

Grâce à cette étude, nous a permis de remarquer que le choix du matériau et du dopant sont très importants, la technique de dopage, le taux du dopage aussi que la source de rayonnement dans l'amélioration des performances catalyse et photocatalyse d'un semi-conducteur.

L'effet du dopage par les éléments Sr et Ba s'avèrent une méthode très active pour améliorer le savoir catalyse et photocatalyse des nano poudre MnO_2 .

Conclusion générale

Conclusion Générale

La contribution de cette étude consiste en élaboration de nanomatériaux de dioxyde de manganèse (MnO_2) destinés à l'utilisation dans le domaine de la photocatalyse vu leurs réactivités aux photons.

Les nanostructures de, MnO_2 pur et dopé ont été synthétisées par la méthode hydrothermale.

Le but de ce travail consiste à élaborer des nanomatériaux qui possèdent des propriétés spécifiques, telles que la taille de cristaux, la forme et les propriétés optiques, qui sont déterminantes pour que les activités photocatalytiques soient plus importantes.

Pendant la préparation des échantillons, nous avons essayé d'améliorer les caractéristiques de morphologie, de structure et d'optique des MnO_2 pur et dopé au Strontium (Sr) et au Baryum (Ba) à différentes concentrations (2, 4, 6 et 8 % en poids).

Les échantillons élaborés ont subi beaucoup d'analyses par l'utilisation de différentes techniques de caractérisations. Parmi ces techniques utilisées on peut citer, la diffraction X, la microscopie électronique à balayage, l'analyse rayons X par la dispersion d'énergie, la photoluminescence (PL) ainsi que les spectroscopies infrarouge, Raman et UV-Visible.

L'analyse structurale des échantillons par la diffraction des rayons-X, a révélé la présence de la phase $\alpha\text{-MnO}_2$ qui possèdent une croissance sous forme de polycristalline et l'observation de tous les courbes des ensembles des poudres pure et dopée, indiquent des structures qui correspondent à la structure tétragonale rutil de MnO_2 .

Le dopage de la matrice MnO_2 a été faite avec succès, il est réalisé par l'incorporation des éléments de Sr et Ba pendant la synthèse hydrothermale. Le dopage n'a pas causé une détérioration de la qualité cristalline de MnO_2 dopés. Mais, on remarque que les taux les plus élevés des concentrations de dopage 6 et 8% en poids ont provoqué une certaine pression et un désordre à l'intérieur du réseau cristallin de $\alpha\text{-MnO}_2$ plus important que pour les faibles concentrations. La taille de tous les cristallites qui composent nos poudres sont nanométriques. Ceci est confirmé par les images du MEB et les spectres Raman.

L'étude par le MEB a montré un taux variable de concentration des dopants et une importante irrégularité aux joints des cristaux qui forment les poudres synthétisées.

L'analyse quantitative des images MEB a montré une diminution de la surface moyenne des particules (SA) qui peut être attribué à la petite taille des cristallites et au grand taux des défauts d'empilement.

La diminution de l'irrégularité de la surface et les l'existence de défauts superficiels rendent les poudres MnO_2 dopé (Sr, Ba) des candidats très intéressants aux applications catalytiques et photocatalytiques.

La spectroscopie Raman a confirmé l'existence de MnO_2 vu que les modes vibrationnels correspondant à la liaison Mn-O sont apparus sur les spectres de l'analyse Raman.

Les spectres FT-IR des NFs $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopés et dopés ont sont composés de plusieurs bandés situés à 467, 521 et 619 cm^{-1} qui sont associées aux matériaux $\alpha\text{-MnO}_2$. Les vibrations O-H observées dans les spectres FT-IR suggèrent l'existence de molécules d'eau adsorbées par la structure MnO_2 . Cette propriété hydratante du MnO_2 peut améliorer la diffusion des cations à la surface des particules en permettant une augmentant de l'activité catalytique.

L'analyse par la spectroscopie UV-visible a permis d'avoir les valeurs du gap de la bande interdite grâce aux mesures de la densité optique des matériaux élaborés.

Cette caractérisation a prouvé aussi que le dopage par les atomes de Sr et Ba, a pu améliorer la le gap optique des poudres de MnO_2 .

L'augmentation de la valeur EU a montré davantage de désordre dans le réseau des échantillons dopés, entraînant une modification des propriétés optiques, qui, à son tour, peut influencer le processus photocatalytique.

La spectroscopie photoluminescence des NFs $\alpha\text{-MnO}_2$ purs et dopés par Sr et Ba indique une émission ultraviolette et visible importante.

Le dopage des NFs $\alpha\text{-MnO}_2$ par (Sr^{2+} et Ba^{2+}) a fortement favorisé l'élimination du colorant MB. Une élimination complète et rapide du MB a été observée après 4 min d'irradiation UV pour les échantillons de grande concentration de dopage par Sr et Ba, ce qui confirme la très haute efficacité de ces échantillons élaborés. Les bandes d'absorbance observées à 446 et 558 nm sont liées à la formation de produits intermédiaires obtenus lors de la chimisorption du MB et à leur disparition sous irradiation UV indique le stade de minéralisation du MB.

Il est clair que le photocatalyseur $\alpha\text{-MnO}_2$ était très efficace dans la dégradation des colorants cationiques et anioniques. Dans certains cas, la dégradation est presque complète pendant un court de temps

Références

- [1] R. Boulkroune et al. Hydrothermal synthesis of Strontium-doped ZnS nanoparticles: structural, electronic and photocatalytic investigations. *Bull. Mater. Sci.* 42, 223 (2019).
- [2] A. Baral et al. Probing Environmental Remediation of RhB Organic Dye Using α -MnO₂ under Visible-Light Irradiation: Structural, Photocatalytic and Mineralization Studies. *ChemistrySelect*, 1 (14), 4277- 4285 (2016).
- [3] L. Xiao et al. Facile synthesis of mesoporous MnO₂ nanosheet and microflower with efficient photocatalytic activities for organic dyes. *Vacuum* 156, 291-297 (2018).
- [4] S. Haya et al. Sol-gel synthesis of Sr-doped SnO₂ thin films and their photocatalytic properties. *Materials Research Express* 4 (10), 106406 (2017).
- [5] M. Ayadi et al. Effect of cerium doping on the structural, optical and photocatalytic properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis method. *Materials Research Express* 6 (7), 076407 (2019).
- [6] B. Shahmoradi et al. Hydrothermal Synthesis of Surface-Modified, Manganese-Doped TiO₂ Nanoparticles for Photodegradation of Methylene Blue. *Environmental Engineering Science* 29 (11), 1032-1037 (2012).
- [7] X. Zhou. Hydrothermal preparation of ZnO-reduced graphene oxide hybrid with high performance in photocatalytic degradation. *Applied Surface Science* 258 (17), 6204-6211 (2012).
- [8] G. Zhao et al. Highly active MnO₂ nanosheet synthesis from grapheme oxide templates and their application in efficient oxidative degradation of methylene blue. *RSC Advances* 3 (31), 12909-12914 (2013).
- [9] Y. Zhang et al. Engineering birnessite-type MnO₂ nanosheets on fiber glass for pH-Dependent Degradation of Methylene Blue. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 83, 40-46 (2015).
- [10] M. Sun et al. Hydrothermal Synthesis of Boron-Doped MnO₂ and Its Decolorization Performance. *Journal of Nanomaterials* V2014, Article ID 175924, 150-156 (2014).
- [11] M. Wei et al. Synthesis of single-crystal manganese dioxide nanowires by a soft chemical process. *Nanotechnology* 16 (2), 245-249 (2005).
- [12] X. Lou et al. Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications. *Advances Materials* 20 (21), 3987-4019 (2008).
- [13]-Ahmed Yahia Kaouther, Lakhali Yousra. Etude de l'effet catalytique et photocatalytique de nanomatériaux semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques sur la dégradation de colorants organiques. Mémoire Master, université Constantine 1 (2018).
- [14] -Benmeziane Kahina, Lehlali Samira. Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amande. Mémoire Master, université A. mira Bejaia (2017).

- [15]- K. J. Laidler, J. H. Meiser. Physical Chemistry. Livre. Menlo Park, Calif. Benjamin/Cummings Pub. Co, c1982. ISBN 0-8053-5682-7. p 424 (1982).
- [16]- R. Calvet et al. Mise au point bibliographique adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. Caractéristiques générales de l'adsorption des pesticides. Annales Agronomiques 31, 385-427 (1980).
- [17]- J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS. Water traitement principales and designs. Livre. Ed. J. Wiley & Sons, New York. ISBN 041043842. p 696 (1985).
- [18]- Nadjiba Djefal. Application de la zéolite préparée à partir de source naturelle pour l'élimination des polluants. Thèse Doctorat. Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi (2017).
- [19]- S.U. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science. Livre V5, Elsevier, New York. ISBN 9781483257068 (1980).
- [20]- N. Senesi. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. Science of The Total Environment, V123(124), p 63-76 (1992).
- [21]- I. Martinelli. Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées. Lyon (1999).
- [22]- C. E. Chitour. Physico-chimie des surfaces. Livre, OPU. ISBN: 9961.0.0684.4 (2013).
- [23]- R. Huchon. Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports. Application à la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse Doctorat, université Lyon 1 (2016).
- [24]- A. Talidi. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse Doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat, (2006).
- [25]- I. I. Salam, T. J. Bandoz. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon. J. Colloid Interface Sci. 264(2):307-12 (2005).
- [26]- M. Bagane. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, Ann. Chim. Sci. 25, p 615-625 (2000).
- [27]- M. Faure et al. Photocatalysis and its applications for remediation: some problems before safe industrial use? Environnement, Risques & Santé 8, p 335-342, (2009).
- [28]- D. Pradhan. Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis. Livre. Materials Science Centre Indian Institute of Technology Kharagpur, India , ISBN: 978-3-319-62445-7, (2017).

- [29]- K. Rajeshwar et al. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. V9(4) p171-192 (2008).
- [30]- S. Rehman et al. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *J Hazard Mater*. 170(2-3) p 560–569 (2009).
- [31]- C. Querner. Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'architectures S-conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI. These Doctorat. Université de grenobles (2005).
- [32]- R. Ameta, S. C. Ameta. *Photocatalysis : Principles and Applications*. Livre. Taylor & Francis Group. ISBN 9781482254938. p. 1 (2017).
- [33] E. Baur et al. The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide. *Helv. Chem. Acta*. V7, pp. 910–915 (1924).
- [34] M. Mansour. Synthèse et caractérisations de matériaux à base d'oxyde de bismuth. Application a l'adsorption et la photocatalyse. Thèse Doctorat, université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (2020).
- [35] C. Klingshirn. ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem*. 8(6) pp. 782-803 (2007).
- [36] A. Rosset. Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire. Thèse Doctorat, université de Perpignan (2017).
- [37] A. Herzi. Elaboration et caractérisation des couches minces du semi-conducteur ZnO non dopé et dopé par l'Argent. Thèse Doctorat, université Constantine 1 (2020).
- [38] S. Haya. Elaboration de nanostructures du semi-conducteur SnO₂ dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photocatalytiques. Thèse Doctorat, université Constantine 1 (2018).
- [39] S. Parra et al. Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*. 36(1) p 75-85 (2002).
- [40] C.N. Satterfield. *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. MIT Press, Cambridge, MA, pp. 177-179 (1970).
- [41] D. F. Ollis. Contaminant degradation in water. *Environmental science & technology*. 19(6), pp. 480-484 (1985).
- [42] H. Yu et al. A general low-temperature route for large-scale fabrication of highly oriented ZnO nanorod/nanotube arrays. *Journal of the American Chemical Society*, 127(8), pp. 2378-2379 (2005).

- [43] W. Yu et al. Catalytic synthesis and structural characteristics of high-quality tetrapod-like ZnO nanocrystals by a modified vapor transport process. *Crystal growth & design*. 5(1) pp. 151-155 (2005).
- [44] Jr, P. H. Miller. The electrical conductivity of zinc oxide. *Physical review*, 60(12), 890 (1941).
- [45] Y. Wang et al. New insights into heterogeneous generation and evolution processes of sulfate radicals for phenol degradation over one-dimensional α -MnO₂ nanostructures. *Chemical Engineering Journal*, 266, pp. 12-20 (2015).
- [46] M. Anitha et al. Influence of annealing temperature on physical properties of Sn-doped CdO thin films by nebulized spray pyrolysis technique. *Materials Science and Engineering: B*, V 243 pp. 54-64 (2019).
- [47] X. Guo Shuo et al. The energy storage mechanisms of MnO₂ in batteries. *Current Opinion in Electrochemistry*. V 30, 100769 (2021).
- [48] S. Kammoun et al. Application de l'électrode à poudre de graphite à l'étude du comportement électrochimique des oxydes de manganèse en milieu non aqueux. *Journal de la Société Chimique de Tunisie*. V III(1) pp. 41-57 (1991).
- [49] I. Aguilar. Batteries aqueuses Zn-MnO₂ : études mécanistiques et pistes de développement pour des dispositifs réversibles à haute énergie. Thèse Doctorat. Université é Sorbonne (2022).
- [50] M. H. Lechasseur. Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO₂) pour application dans une supercapacité électrochimique. Thèse Doctorat. Université Québec (2010).
- [51] T. R. Dulski. *A Manual for the Chemical Analysis of Metals*. Livre. American Society for Testing and Materials: ASTM manual series V 25. ISBN 0803120664 (1996).
- [52] G. S. Zweifel, M. H. Nantz. *Modern Organic Synthesis*. Livre. W. H. Freeman. ISBN 0716772663 (2006).
- [53] E. Chalmin, Caractérisation des oxydes de Manganèse usage des pigments noirs au paléolithique supérieur. Thèse Doctorat. Université de Marne la Vallée (2003).
- [54] P. K. Bankar et al. Field Emission Behaviour of Manganese Oxide Nanorods Synthesized by Hydrothermal Method. *AIP Conference Proceedings* 1731, 120030 (2016).
- [55] I. W. K. Ouédraogo et al. Removal of Arsenic (V) from Aqueous Medium Using Manganese Oxide-Coated Lignocellulose/silica Adsorbents. *Toxicological & Environmental Chemistry*. V98(7) (2016).

- [56] A. Bahloul. Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC+MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂. Thèse Doctorat. Université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [57] A. Bahloul et al. Preparation and characterization of polybithiophene/ β -MnO₂ composite electrode for oxygen reduction. *Ionics* 17, pp. 239-246 (2011).
- [58] M. Makhloufi. L'élaboration et la caractéristique de matériaux nanostructurés, à savoir de Mn et le composite PPy /Ti en vue d'application aux générateurs électrochimiques et à la dépollution. Mémoire de magister. Université de Bejaia (2016).
- [59] A. A. Bolzan et al. Powder neutron diffraction study of pyrolusite, β -MnO₂. *Australian Journal of Chemistry*. 46(6), pp. 939-944 (1993).
- [60] N. Mimi. Les Nanomatériaux : Contribution à la Synthèse et à la Caractérisation du Bioxyde de Manganèse Nanostructuré. Mémoire Magister. Université de Bejaia (2006).
- [61] E. Jeffray. Manganèse oxyde minéral : crystal structures and economic and Environmental significance. *Production of national academy of Science USA* 96, pp. 3447-3454 (1999).
- [62] L. Bounab, M. Teffah. Synthèse de MnO₂ par voie hydrothermale en vue de son application comme matériau de dépollution. Mémoire Master. Université Abderrahmane Mira Bejaia (2019).
- [63] Y. Chabre et al. Proton intercalation in γ -MnO₂ from ramsdellite to groutite through groutellite. *Mat. Res. Soc.* V369. pp. 97-106 (1995).
- [64] C. M. Julien et al. Vibrational spectroscopy of electrode materials for rechargeable lithium batteries III. Oxide Frameworks. *Proceedings of the International Workshop, Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing, Sofia, Bulgaria* (2004).
- [65] Y. Xu et al. Hierarchical porous ε -MnO₂ from perovskite precursor: Application to the formaldehyde total oxidation. *Chemical Engineering Journal*. V 388, 124146 (2020).
- [66] D. Zheng et al. One-step preparation of single -crystalline β -MnO₂ nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B* 109, pp. 16439-16443 (2005).
- [67] J. Wu et al. Controllable hydrothermal synthesis of MnO₂ nanostructures. *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 3 pp. 201-205 (2013).
- [68] B.N. Mohanty et al. Kinetics of oxidative degradation of oxalatopentamine cobalt (III) perchlorate by aqueous colloidal manganese dioxide. *International Journal of Advance Chemical Science and Applications*. 2 pp. 2347-7601 (2014).
- [69] T. Yousefi et al. Synthesis, characterization, and supercapacitor studies of manganese (IV) oxide nanowires. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 16 pp. 868-876 (2013).

- [70] H. M. Lee et al. Electrodeposition of ManganeseNickel oxide films on a graphite sheet for electrochemical capacitors applications. *Materials*. 7 pp. 265-274 (2014).
- [71] H. Z. Wang et al. Facile preparation of Mn_2O_3 nanowires by thermal decomposition of $MnCO_3$. *Chemical Research in Chinese Universities*. 26(1) pp. 5-7 (2010).
- [72] N. Boufaa. Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO_2). Thèse Magister. Université Constantine 1 (2017).
- [73]. B. Sadouki. Elaboration et caractérisation des couches minces de dioxyde de manganèse dopés préparées par la technique sol-gel. Thèse Doctorat Université Ibn Khaldoun Tiaret (2022).
- [74] A. Aissat, E. Bouassa, TP diffraction X, Université Caen Basse, Normandie (2006).
- [75] V. Caron. Mécanosynthèse et vitrification à l'état solide d'alliages moléculaires. Thèse de Doctorat. Université Lille 1 (2006)
- [76] T. H. Kauffmann. Étude métrologique de solutions ioniques par spectrométrie Raman et analyses statistiques. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (2016).
- [77] B. Rahal. Thèse de Doctorat. Université Constantine 1(2017).
- [78] Z. Yang et al. Probing the Release and Uptake of Water in α - $MnO_2 \cdot xH_2O$. *Chemistry of Materials*. 29(4) pp. 1507-1517 (2017).
- [79] R. E. John et al. Surface-defect induced modifications in the optical properties of α - MnO_2 nanorods. *Applied Surface Science* 367, 43-51 (2016).
- [80] E. J. Reenu et al. High temperature ferroelectric behaviour in α - MnO_2 nanorodsrealised through enriched oxygen vacancy induced non-stoichiometry. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 19 pp. 28756-28771 (2017).
- [81] W. Liu et al. Near-Infrared-Driven Selective Photocatalytic Removal of Ammonia Based on Valence Band Recognition of an α - MnO_2 /N-Doped Graphene Hybrid CACSO. *V3(5)*, pp. 5537-5546 (2018).
- [82] W. Xiao et al. Growth of single-crystal α - MnO_2 nanotubes prepared by a hydrothermal route and their electrochemical properties. *Journal of Power Sources* V193, pp. 935–938 (2009).
- [83] J. Subhra et al. A Green Chemistry Approach for the Synthesis of Flower-like Ag-Doped MnO_2 Nanostructures Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy., *J. Phys. Chem. C*. V113, pp. 1386-1392 (2009).
- [84] B. Rajeeb et al. Optical, structural and electrical properties of Mn doped tin oxide thin films. *Bulletin of Materials Science*. V29 pp. 317-322 (2006).

- [85] B. Yuhas et al. Transition-metal doped zinc oxide nanowires. *Angew Chem., Int. Ed. Engl.* V45(3), pp. 420-3 (2006).
- [86] E. Saputra et al. Different Crystallographic One-dimensional MnO₂ Nanomaterials and Their Superior Performance in Catalytic Phenol Degradation. *Environ. Sci. Technol.* 4, V47(11), pp. 5882-7 (2013).
- [87] G. H. Yue et al. Solvothermal route synthesis of single-crystalline α -MnO₂ nanowires. *Journal of Crystal Growth.* V294(2), pp. 385-388 (2006).
- [88] S. Boyanov. Synthesis and N^{EE}1, Determination of ferrites from the CuO-Fe₂O₃ system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* V44(3), pp. 707-716 (1995).
- [89]- Shen, Xiong-Fei, et al. A Magnetic Route to Measure the Average Oxidation State of Mixed-Valent Manganese in Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS)₂. *Journal Of The American Chemical Society*, V127(17), pp. 6166-6167 (2005).
- [90]- A. M. Hashem et al. Synthesis, structure, magnetic, electrical and electrochemical properties of Al, Cu and Mg doped MnO₂. *Materials Chemistry and Physics.* V130, pp. 33-38 (2011).
- [91] T. Gao et al. A comparison study on Raman scattering properties of α - and β -MnO₂. *ACA.* V648 (2), pp. 235-239 (2009).
- [92] Y. Li et al. Facile controlled synthesis and growth mechanisms of flower-like and tubular MnO₂ nanostructures by microwave-assisted hydrothermal method. *CIS.* V369(1), pp. 123-128 (2012).
- [93] K. Ashwani et al. An efficient α -MnO₂ nanorods forests electrode for electrochemical capacitors with neutral aqueous electrolytes. *EA.* V220, pp. 712-720 (2016).
- [94] L. Mo, H. Zheng. Growth of MnO₂ nanoflakes on TiO₂ nanorods for pseudo capacitor. *JAC.* V788, pp. 1162-1168 (2019).
- [95] K. Rout et al. Acritical analysis of cation adsorption from single and binary solutions on low surface area β -MnO₂. *ASS.* V270, pp. 205-218 (2013).
- [96] A. M. Toufiq et al. Synthesis and Characterization of MnO₂ Nanowires: Lattice Vibrations and Photoluminescence Properties. *PSSC.* V14(10), 1700176 (2017).
- [97] D. Mondal et al. Synthesis and Property of Copper-Impregnated α -MnO₂ Semiconductor Quantum Dots. *Langmuir* V34(43), pp. 12702-12712 (2018).
- [98] D. Chen et al. Probing the Charge Storage Mechanism of a Pseudo capacitive MnO₂ Electrode Using in Operando Raman Spectroscopy. *CM.* V27(19), pp. 6608-6619 (2015).
- [99] D. Zhang, R. Luo. Modifying the BET model for accurately determining specific surface area and surface energy components of aggregates. *CBM.* V175, pp. 653-663 (2018).

- [100]- H. Y. Jeong et al. Characterization of synthetic: Crystal structure, particle size, and specific surface area. *GCA*. V72(2), pp. 493-505 (2008).
- [101] W. Xiao et al. Shape-Controlled Synthesis of MnO₂ Nanostructures with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction., *J. Phys. Chem. C*. V114(3) (2010).
- [102] J. Luo et al. Synthesis of single-crystal tetragonal α -MnO₂ nanotubes. *J. Phys. Chem. C* V112, pp. 12594-12598 (2008).
- [103] S. Maiti et al. Interconnected Network of MnO₂ Nanowires with a ‘Cocoonlike’ Morphology: Redox Couple-Mediated Performance Enhancement in Symmetric Aqueous Supercapacitor. *ACSAMI*. V6(13), pp. 10754-10762 (2014).
- [104] M. Mylarappa et al. A facile hydrothermal recovery of nano sealed MnO₂ particle from waste batteries: An advanced material for electrochemical and environmental applications. *MSE* V149(1), 012178 (2016).
- [105] A. M. Toufiq et al. Hydrothermal synthesis of MnO₂ nanowires: structural characterizations, optical and magnetic properties. *APA*. V116, pp. 1127-1132 (2014).
- [106]- S. Ahmed et al. Studies on MnO₂ Nanorods and Their Application for Supercapacitor. *CN*. V2 (1), pp. 45-52 (2017).
- [107] N. Sakai et al. Photocurrent generation from semiconducting manganese oxide nanosheets in response to visible light. *JPCB*. V109(19), pp. 9651-9655 (2005).
- [108] A. Somvanshi et al. Exploration of Electronic Structure, Vibrational Spectra and Defect Energy of Mn Incorporated Neodymium Orthoferrite Perovskites. *AIPCP*. V2115, 030073 (2019).
- [109] E. Cerro-Prada et al. Controlled Synthesis and Microstructural Properties of Sol-Gel TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Cement Composites. *Nanomaterials*. 9, 26 (2019).
- [110] S. A. H. Tabrizi , T. O. Do. Sol gel synthesis and photocatalytic activity of ZnO-Ag-Sm nanoparticles for water treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, pp 10986-10991 (2018).
- [111] H. R. Rajabi et al. High-performance pure and Fe³⁺ ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. V250–251 pp. 370–378 (2013).
- [112] T. Dhanasekaran et al. Preparation and Optical Studies of Layered Double Hydroxides for Photo Catalytic Degradation of Organic Dyes. *Mechanics, MSE*, 9 (1), 70-71 (2017).
- [113] K. Rajrana et al. Facile sono-chemical synthesis of nanocrystalline MnO₂ for catalytic and capacitive applications. *Phys. B: Condens. Matter*. V564, pp. 179-185 (2019).

- [114] J. Li et al. Green fabrication of porous microspheres containing cellulose nanocrystal/MnO₂ nanohybrid for efficient dye removal. *Carbohydr. Polym.* V270, 118340 (2021).
- [115] H. Mittal et al. Efficient organic dye removal from wastewater by magnetic carbonaceous adsorbent prepared from corn starch. *JECE.* V6(6), pp. 7119-713 (2018).
- [116] W. Wei et al. Fast Removal of Methylene Blue From Aqueous Solution By Adsorption Onto Poorly Crystalline Hydroxyapatite Nanoparticles. *DJNB.* V10(4), pp. 1343-1363 (2015).
- [117] M. A. Al-Ghouthi et al. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. *JHM.* V165 (1,3), pp. 589-598 (2009).
- [118] T. A. Abdullah et al. Preparation and characterization of MnO₂-based nanoparticles at different annealing temperatures and their application in dye removal from water. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* V18, 1499-1512 (2021).
- [119] M. Hui et al. A Highly Efficient Magnetic Chitosan “Fluid” Adsorbent with a High Capacity & Fast Adsorption Kinetics for Dyeing Wastewater Purification. *CEJ* V345, pp. 556-565 (2018).
- [120] H. Salari et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutant in aqueous solutions by S-scheme heterojunction in nickel molybdate nanocomposites. *J. Environ. Chem. Eng.* V9, 105903 (2021).
- [121] H. N. Tran et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *WR* V120 (1), 88-116 (2017).
- [122] W. Ding et al. Bovine serum albumin assisted synthesis of Ag/Ag₂O/ZnO photocatalyst with enhanced activity under visible light. *CSAPEA.* V568, pp. 131-140 (2019).
- [123] H. Zhang et al. Visualization of the formation and 3D porous structure of Ag doped MnO₂ aerogel monoliths with high photocatalytic activity. *ACSSCE.* V4 (12), pp. 6277-6287 (2016).
- [124] V. Balakumar et al. Ultrasonic synthesis of α -MnO₂ nanorods: An efficient catalytic conversion of refractory pollutant, methylene blue. *Ultrasonics Sonochemistry.* V62, 104870 (2020).
- [125] T. Zhao et al. Hydrothermal Synthesis of Three Structured MnO₂ Nanomaterials and Their Performance for Catalytic Oxidation of Resorcinol and Formaldehyde. *CL.*45 (4), pp. 457-459 (2016).

Abstract

Elaboration and Structural and Optical Characterization Photocatalytic Hybrid Nano Composites.

The aim of our research is to use a hydrothermal method to have photosensitive composite materials consisting of nanocrystals of the pure manganese oxide (MnO_2) semiconductor doped with Strontium (Sr) and Barium (Ba), intended for photocatalytic activities.

Structural characterizations by X-ray diffraction, spectroscopy Raman, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy were confirmed the presence of pure and doped $\alpha\text{-MnO}_2$ phase nanocrystals.

Optical characterizations by measuring optical absorption and photoluminescence were clearly showed that the samples produced exhibit optical activity in the near ultraviolet and visible range.

The photocatalytic analysis of the prepared samples was carried out with radiation in the ultraviolet range and by directly applying solar energy. The photocatalytic performances of doped MnO_2 powders is better than that of the non doped MnO_2 powders with reverence to methylene blue degradation.

Keywords

Hydrothermal method, Pure and doped MnO_2 , Methylene Blue, Optical absorption, Photocatalytic Activity.

ملخص

تحضير والتوصيف الهيكلي والبصري مركبات النانو الهجينة الضوئية التحفيزية

يتركز عمل هذه الأطروحة على تحضير مركبات نانومترية حساسة للضوء و استعمالها في تطبيقات التحفيز الضوئي.

خصص القسم الاول من الأطروحة لتحضير مواد الألياف النانومترية ثاني أكسيد المغنيزيوم MnO_2 المطعم ب Sr و Ba, وقد استعملت طريقة Hydrothermal لتحضير المركبات النانومترية .

في القسم الثاني من الأطروحة قمنا بدراسة مختلف الخصائص الفزيوكيميائية المنجزة على المواد المحضرة سابقا باستعمال التقنيات التالية : DRX , Raman, UV-Visible, FTIR, MEB,

في الأخير قمنا بمعاينة فعالية التحضير الضوئي لثاني أكسيد المغنيزيوم و أكسيد المغنيزيوم المطعم باستعمال الأشعة فوق بنفسجية و الأشعة الضوئية , حيث لوحظ ان الألياف النانومترية لثاني أكسيد المغنيزيوم المطعم أكثر فعالية من الألياف النانومترية لثاني المغنيزيوم القصدير الغير مطعم.

الكلمات المفتاحية

طريقة Hydrothermal , الألياف النانومترية لثاني أكسيد المغنيزيوم , أزرق المثيلين , الامتصاص البصري , التحفيز الضوئي.



Sabah MAMMERI

Elaboration Et Caractérisation Structurale Et Optique De Nano Composites Hybrides Photo Catalytiques

**Thèse
en vue de l'Obtention du Diplôme de
Doctorat En Sciences**

Résumé

Le but de notre étude est de contrôler les conditions d'élaboration des échantillons par la méthode hydrothermale pour avoir de matériaux composites photosensibles formés par des nanocristaux du semi-conducteur d'oxyde de manganèse (MnO_2) pur et dopé au Strontium (Sr) et Barium (Ba), apprêtés à des activités photocatalytiques. Les particularités structurales par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge et le microscope électronique à balayage ont toutes confirmé la présence de nanocristallines de la phase $\alpha\text{-MnO}_2$ purs et dopés. Les résultats des mesures optiques par l'absorption UV-visible et la photoluminescence montrent clairement que les échantillons élaborés possèdent une activité importante dans le domaine proche de l'ultraviolet et le visible. L'analyse photocatalytique des échantillons préparés a été réalisée avec un rayonnement dans le domaine ultraviolet et en appliquant directement l'énergie du soleil. La performance photocatalytique de poudres MnO_2 dopés s'est montrée plus importante que celle de poudres MnO_2 pur par rapport à la dégradation du bleu de méthylène.

Mots clés : Méthode hydrothermale, MnO_2 pur et dopé, Bleu de méthylène, Absorption optique, Activité Photocatalytique.

Directrice de thèse : Ouahiba HALIMI – **Université :** Constantine 1 – Frères Mentouri

Année Universitaire : 2023-2024