

## Article

# Photocatalyse de rose très efficace basée sur la lumière visible Production de colorant Bengal et d'hydrogène à l'aide d'Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites ternaires

Satish Yadav <sup>1</sup>, Asim Jilani <sup>2</sup> , Sarika Sachan et <sup>1</sup>, Pramod Kumar <sup>1,\*</sup>, Sajid Ali Ansari <sup>3</sup> , Mohammed Afzal <sup>4</sup>  
Mohammad Omaish Ansari <sup>2,\*</sup> 

<sup>1</sup> Laboratoire des matériaux fonctionnels, Département de chimie Prof. Rajendra Singh (Rajju Bhaiya), Institut des sciences physiques pour l'étude et la recherche, Université Veer Bahadur Singh Purvanchal, Jaunpur 222003, Uttar Pradesh, Inde ; sarikasachan27aug@gmail.com (SS)

<sup>2</sup> Centre de nanotechnologie, Université King Abdulaziz, Jeddah 21589, Arabie Saoudite ; asim.jilani@gmail.com Département de

<sup>3</sup> physique, Collège des sciences, Université King Faisal, PO Box 400, Al-Ahsa 31982, Arabie Saoudite ; sansari@kfu.edu.sa

<sup>4</sup> Département des sciences pharmaceutiques, programme de pharmacie, Batterjee Medical College, PO Box 6231, Jeddah 21442, Arabie Saoudite ; mohammad.afzal@bmc.edu.sa

\* Correspondance : pkchemistry.2009@gmail.com (PK) ; moansari@kau.edu.sa (MOA)

**Résumé :** Dans ce travail, un nanocomposite ternaire Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> a été synthétisé par une méthodologie chimique simple et ensuite étudié pour la dégradation photocatalytique du colorant rose bengale (RB) sous lumière visible ainsi que pour sa production d'hydrogène. L'analyse de la forme, de la taille et de la topographie par microscopie électronique à balayage et à transmission a révélé que tous les constituants sont bien intercalés et se situent dans la gamme nano. L'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> a montré la présence de Ti, O, Cu et Ag et l'absence de toute autre impureté, tandis que l'analyse cartographique a montré leur distribution uniforme. La spectroscopie de photons à rayons X a également montré une interaction réussie entre les composants. De plus, les changements dans l'état chimique du Ti2p ont été examinés. La bande interdite de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> en utilisant les relations de tracé de Tauc s'est avérée la plus faible à 2,86 eV par rapport au TiO<sub>2</sub> pur (3,28 eV), à l'Ag/TiO<sub>2</sub> binaire (3,13 eV) et au Cu/TiO<sub>2</sub> (3,00 eV). L'Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> a affiché l'intensité de photoluminescence la plus faible, suggérant l'efficacité de dégradation la plus élevée et le taux de recombinaison le plus bas. L'application de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> vers la dégradation photocatalytique du colorant RB a présenté un taux de dégradation d'environ 81,07 %, ce qui dépasse de 3,31 fois l'efficacité du TiO<sub>2</sub> pur. En dehors de cela, la production d'hydrogène de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub><sup>-1</sup>, suggérant que le cuivre et l'argent ont contribué de manière synergique, entraînant ainsi s'est avérée être de 17,1 µmol h<sup>-1</sup> g, soit la production accrue d'hydrogène de TiO<sub>2</sub> pur.

**Mots-clés :** colorant rose bengale ; région visible ; dégradation photocatalytique ; Nanocomposites ternaires Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>



Citation : Yadav, S. ; Jilani, A. ; Sachan, S. ; Kumar, P. ; Ansari, SA ; Afzal, M. ; Ansari, MO Photocatalyse très efficace basée sur la lumière visible de la production de colorant rose Bengale et d'hydrogène à l'aide de nanocomposites ternaires Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>. Chimie 2024, 6, 489-505. <https://doi.org/10.3390/chemistry6030028>

Rédacteurs académiques : Gianguido Ramis, Vincenzo Vaiano et Olga Sacco

Reçu : 15 avril 2024

Révisé : 29 mai 2024

Accepté : 30 mai 2024

Publié : 20 juin 2024



Copyright : © 2024 par les auteurs. Licencié MDPI, Bâle, Suisse.

Cet article est un article en libre accès distribué selon les termes et

conditions des Creative Commons Licence d'attribution (CC BY) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

L'eau est un élément essentiel à la survie de la vie sur Terre et est présente sur Terre sous forme de rivières, de mers, de lacs et d'eaux souterraines. La croissance rapide de la population, le développement, la révolution industrielle et le changement climatique ont contaminé tous les aspects des ressources en eau [1]. Les principaux contaminants présents dans l'eau sont les tanneries, le cuir, le caoutchouc, les teintures, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques alimentaires, la peinture d'imprimerie, etc. [2,3]. Parmi eux, les industries du textile, des produits pharmaceutiques, des peintures d'imprimerie et des tissus rejettent jusqu'à 17 à 20 % de colorants colorés dans les plans d'eau, ce qui a créé une pollution de l'eau [4]. Les colorants colorés synthétiques sont non biodégradables et hautement photostables [5]. Le colorant inhibe la lumière du soleil, diminue la solubilité de l'oxygène moléculaire dans l'eau, ce qui affecte la vie aquatique des organismes ainsi que l'écosystème aquatique, et a des effets toxiques et cancérigènes à long terme pour tous les écosystèmes.

Parmi les colorants organiques les plus utilisés, on trouve le colorant rose Bengale (RB), utilisé dans les industries photochimiques du textile, de l'imprimerie et des cosmétiques. Il doit être retiré de l'eau car il provoque des démangeaisons, des rougeurs, une inflammation, une irritation et des cloques lorsqu'il entre en contact direct avec la peau. Différentes méthodes, notamment la filtration sur membrane, la coagulation, la floculation et l'adsorption, ont récemment été utilisées pour dégrader la pollution par les colorants [6-8]. Cependant, toutes ces méthodes présentent des limites, notamment en termes d'effluents, de développement de boues et de difficulté à réactiver l'adsorbant. La photocatalyse est l'une des méthodes les plus courantes et les plus rentables pour décomposer les colorants RB de l'eau à l'aide de nanocatalyseurs efficaces [9]. La photocatalyse par lumière visible est un processus qui utilise l'énergie de la lumière visible pour déclencher une réaction chimique. Cela implique l'utilisation d'un photocatalyseur, capable d'absorber la lumière dans le spectre visible et de favoriser la conversion des réactifs en produit souhaité [10]. Récemment, cette technique a suscité beaucoup d'intérêt en raison de son respect de l'environnement, de sa polyvalence, de sa sélectivité, de son efficacité, de sa rentabilité et de sa durabilité, qui la rendent hautement applicable pour un grand nombre d'utilisations.

Les nanoparticules présentent des propriétés différentes de celles des matériaux en vrac, des espèces moléculaires ou des atomes dont elles sont dérivées, en raison de leur rapport surface/volume élevé [11]. Les différents types de nanoparticules de métaux de transition [12], d'oxydes de métaux de transition et de chalcogénures sont utilisés pour des applications variées, telles que le stockage d'énergie, le stockage de données magnétiques, les capteurs et les ferrofluides, ainsi que la dégradation photocatalytique des colorants organiques. Les nanoparticules, en particulier les nanoparticules d'oxydes métalliques, sont largement utilisées dans le domaine de la photocatalyse en lumière visible. Ces nanoparticules ont des propriétés uniques qui les rendent efficaces en photocatalyse pour diverses réactions. Par exemple, les nanoparticules d'oxydes métalliques telles que l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) [13], l'oxyde de zinc (ZnO) [14] et l'oxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) [15] ont été largement étudiées pour leurs capacités photocatalytiques. Cependant, l'utilisation de nanoparticules pour la photocatalyse présente certains inconvénients, tels que leur bande interdite élevée et l'exigence selon laquelle la bande interdite du photocatalyseur doit correspondre à l'énergie des photons de la lumière visible afin d'obtenir une photocatalyse efficace de la lumière visible. Malheureusement, de nombreuses nanoparticules d'oxydes métalliques ont une bande interdite qui correspond à la lumière ultraviolette (UV-Vis), limitant ainsi leur activité photocatalytique à la lumière visible. Au cours du processus de photocatalyse, les nanoparticules peuvent s'agglomérer, ce qui entraîne une diminution de la surface spécifique ainsi qu'une limitation des sites réactifs disponibles. Cette aggrégation peut se produire en raison de divers facteurs, tels qu'une concentration élevée, des changements de pH ou la présence d'impuretés [16]. Pour surmonter cette limitation, les chercheurs ont développé diverses stratégies, telles que le dopage, la modification de surface et l'altération de la bande interdite, pour activer les nanoparticules d'oxyde métallique sous un éclairage par la lumière visible. Ces modifications permettent aux nanoparticules d'absorber une gamme plus large de lumière, y compris la lumière visible, améliorant ainsi leur efficacité photocatalytique [17]. De nombreux oxydes de métaux de transition, tels que ZnO, TiO<sub>2</sub>, NiO et CuO, et des chalcogénures métalliques, tels que ZnS et MoS<sub>2</sub>, ont été utilisés pour éliminer les colorants colorés, les polluants industriels et les eaux usées pharmaceutiques [18-20]. L'oxyde de métal de transition le plus étudié pour la dégradation photocatalytique de la contamination ainsi que pour le colorant est le TiO<sub>2</sub>, qui possède un fort pouvoir oxydant, est non toxique et extrêmement stable vis-à-vis de la corrosion photo et chimique. La photocatalyse est une méthode prometteuse car peu coûteuse et respectueuse de l'environnement. Le TiO<sub>2</sub> a une bande interdite élevée. Plusieurs études montrent la diminution de la bande interdite du TiO<sub>2</sub> par le dopage de nouveaux métaux de transition tels que Cu, Ag, Au, Pt, Ni et Co, ainsi que de la polyaniline (PANI), du polypyrrole (PPY) et de l'oxyde de graphène réduit, qui s'étend le décalage spectral dans la région visible et augmente l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> [21]. Il a été démontré que le bleu de méthyle (MB) et l'orange de méthyle (MO) présentent une dégradation de 96,3 % et 97 % sous irradiation lumineuse UV-Vis en utilisant du TiO<sub>2</sub> synthétisé par la méthode solvothermique modifiée. Lin et coll. [22] ont démontré la dégradation photocatalytique (UV-VIS) du 2-chlorophénol toxique en utilisant un catalyseur TiO<sub>2</sub>. De même, Zhang et al. [23] ont étudié l'effet photoélectrique et les propriétés photocatalytiques du TiO<sub>2</sub> en le dopant avec des nanoparticules d'Ag pour améliorer la dégradation photoélectrique et photocatalytique. Mingxuan Sun et coll. [24] ont montré une nette amélioration du visible.

activité photocatalytique de la région, stabilité photochimique et recombinaison à faible charge à partir de  $\text{TiO}_2$  dopé au CdS et CdS/MoS<sub>2</sub>.

Sur la base de la discussion ci-dessus, nous avons synthétisé des composites ternaires  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  par la méthode solvothermique in situ pour la dégradation photocatalytique du colorant RB dans la région visible de la lumière. Le composite ternaire synthétisé  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  a été caractérisé pour ses caractéristiques structurales et morphologiques. Enfin, la dégradation photocatalytique du colorant RB et le phénomène de dégagement d'hydrogène dans la région visible ont été étudiés en profondeur.

## 2. Section expérimentale 2.1.

### Matériels et méthodes

Titane (IV)-isopropoxyde (TIP) 97% de Qualigens, sulfate de cuivre (II) pentahydrate 99,5% ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) de Sisco Research Laboratories, nitrate d'argent 99,8% ( $\text{AgNO}_3$ ) de Sigma Aldrich, acide ascorbique 99,7 % des laboratoires de recherche Sisco, borohydrure de sodium 98 % ( $\text{NaBH}_4$ ) des laboratoires de recherche Sisco, acide chlorhydrique 35 % ( $\text{HCl}$ ) des laboratoires de recherche Sisco (Mumbai, Inde) et colorant rose Bengale (RB) de Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA) ont été utilisés dans cette étude. De l'eau désionisée a été utilisée comme milieu réactionnel pour la procédure de synthèse.

La microscopie électronique à balayage par émission de champ (JEOL, JSM-7600F, FESEM, Tokyo, Japon) a été utilisée pour étudier la morphologie de surface et les compositions élémentaires. La microscopie électronique à transmission (JEOL, JSM, ARM-200F, HRTEM, Tokyo, Japon) a également été utilisée. La cartographie élémentaire a été enregistrée à l'aide d'un spectroscope à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) d'Oxford Instruments, Oxfordshire, Royaume-Uni, équipé de FESEM. Pour la détection élémentaire, la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) (ESCALAB 250 de Thermo Fisher Scientific, Warrington, Royaume-Uni) a été utilisée sur une source de rayons X Al K $\alpha$  monochromatisée  $\lambda$  1/4 1486,6 eV.

## 2.2. Synthèse de $\text{Ag@Cu/TiO}_2$

La synthèse de  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  a été réalisée par la méthodologie solvothermique. Dans cette méthode, 6 ml d'isopropanol ont été dispersés dans 86 ml d'eau et 6 ml de  $\text{HCl}$  y ont été ajoutés goutte à goutte. Au mélange d'isopropanol et d'acide, 5 ml de TIP ont été ajoutés lentement et le mélange entier a été mis sous agitation à 80 °C pendant 1 h, ce qui a donné une solution colloïdale blanche (appelée solution A). Cette solution colloïdale blanche a été soumise à centrifugation puis le  $\text{TiO}_2$  collecté a été lavé avec un excès de solvants (mélange d'eau et d'éthanol) et enfin séché dans une étuve à air à 80 °C pendant 6 h pour obtenir du  $\text{TiO}_2$  pur. Le  $\text{Cu/TiO}_2$  a été préparé en dissolvant 0,4 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dans 100 ml (pour une charge d'environ 5 % de Cu sur  $\text{TiO}_2$ ) d'eau et en utilisant 0,05 M de NaOH pour maintenir le pH à 12. À la solution ci-dessus de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 30 ml d'acide ascorbique 0,05 M ont été mélangés goutte à goutte et le résultat a été chauffé à 60 °C sous agitation continue pendant 1 h (Figure 1).

La couleur jaune du mélange a lentement viré au brun, ce qui indique le Cu formé (la dispersion de Cu a été appelée solution B). Finalement, les deux solutions (A et B) ont été mélangées sous agitation continue et le  $\text{Cu/TiO}_2$  résultant a été soumis à une centrifugation, lavé avec un excès de solvants (eau et éthanol) et enfin séché à 80 °C pendant 6 h pour obtenir du Cu. / $\text{TiO}_2$ . L' $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  a été préparé en préparant d'abord la solution colloïdale de nanoparticules d'Ag en dissolvant 0,12 g d' $\text{AgNO}_3$  dans 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , puis 30 ml de  $\text{NaBH}_4$  0,06 M y ont été ajoutés goutte à goutte. Le composite binaire  $\text{Cu/TiO}_2$  a été ajouté à la solution colloïdale d'Ag et le mélange entier a été agité en continu pendant 2 h. Ainsi, le composite  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  préparé a été lavé avec un excès de solvants (eau et éthanol) et finalement séché à 80 °C pendant 6 h pour obtenir  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  pur.

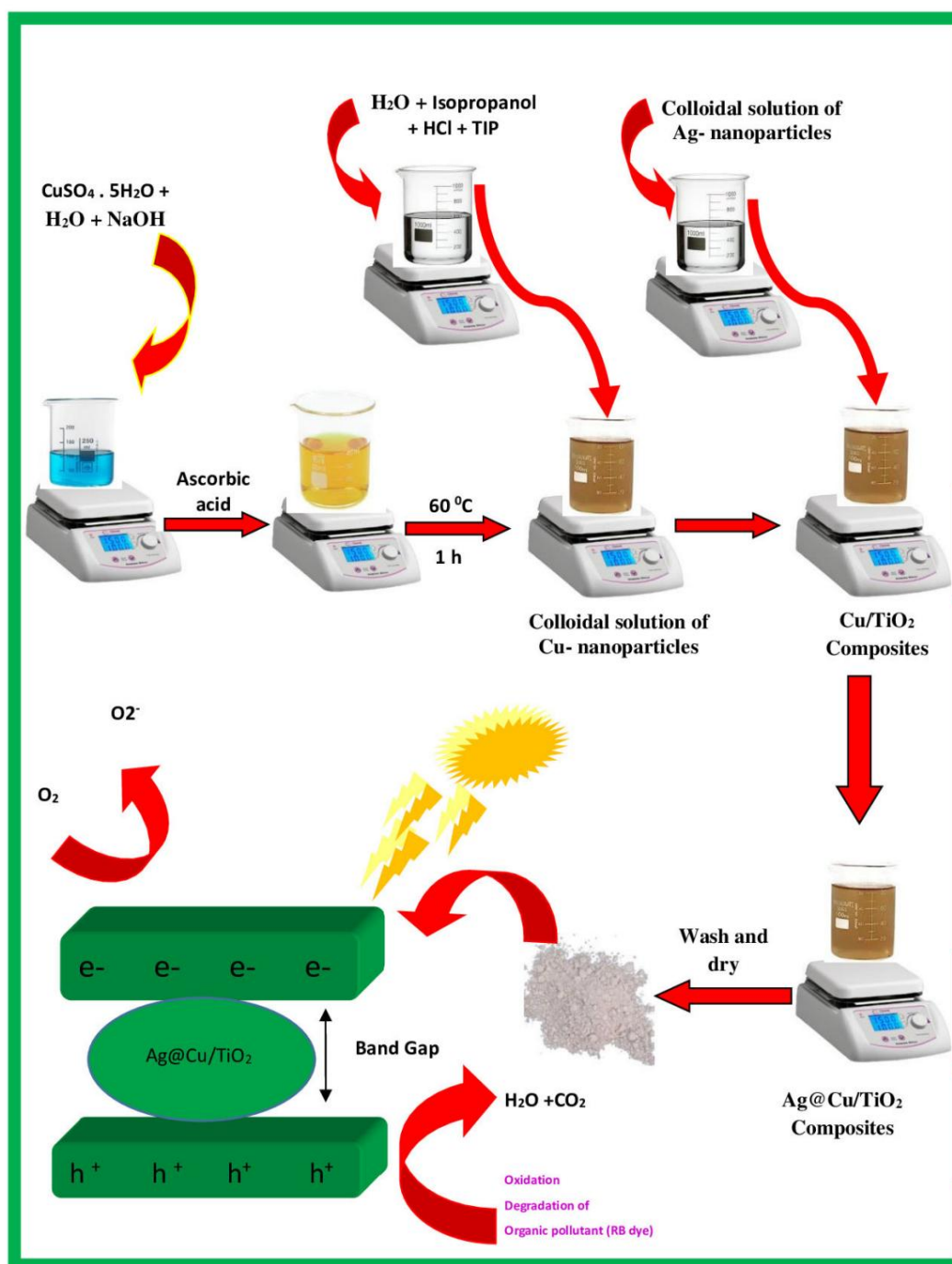


Figure 1. Illustration schématique de la synthèse de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>.  
Figure 1. Illustration schématique de la synthèse de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>.

### 2.3. Dégradation photocatalytique du RB et production d'hydrogène

#### 2.3. Dégradation photocatalytique du RB et production d'hydrogène

L'activité photocatalytique des catalyseurs synthétisés, à savoir le TiO<sub>2</sub> pur, Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub>, Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> a été évaluée par la mesure de la dégradation du RB. Les catalyseurs ont été préparés en solution de 250 mL contenant 30 mg de RB et 200 mg de catalyseur. Le mélange a été agité pendant 30 min dans le noir pour éliminer l'adsorption du RB sur le catalyseur (voir Figure supplémentaire S4). Le mélange a été irradié par la lumière visible agitée pendant 30 min à l'aide d'une lampe à rayons UV (voir Figure supplémentaire S4). Les substances radicalaires ont été mesurées à intervalles de 0, 20, 40 et 60 min par une série de 5000 rpm. Les résultats de la dégradation photocatalytique du RB par les photocatalyseurs Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> sont présentés dans la Figure 1.

L'efficacité de dégradation du TiO<sub>2</sub> pur, Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> a été calculée à l'aide de l'équation suivante [25].

$$\text{Dégradation (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Dans l'équation fournie,  $C_0$  représente la concentration initiale de colorant RB, tandis que  $C_t$  signifie la concentration de RB après un intervalle de temps spécifique (0, 20, 40 et 60 min). Ensuite, la constante de vitesse apparente ( $k$ ) a été déterminée à l'aide de l'équation suivante.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt \quad (2)$$

Pour évaluer la production d'hydrogène, le méthanol a été utilisé comme piègeur. Dans les processus de production d'hydrogène, les piègeurs jouent un rôle essentiel dans l'amélioration de l'efficacité. Ils relèvent des défis clés en capturant les paires électron-trou et en les empêchant de gaspiller l'énergie générée [1]. De plus, les piègeurs ciblent et éliminent sélectivement les molécules impliquées dans des réactions secondaires indésirables, protégeant ainsi les intermédiaires cruciaux nécessaires au dégagement d'hydrogène. De plus, ils peuvent faciliter le mouvement des charges photogénérées au sein du système, garantissant ainsi leur utilisation efficace pour la production d'hydrogène. Essentiellement, les récupérateurs agissent comme des gardiens, optimisant divers aspects du processus pour maximiser la production d'hydrogène [2].

### 3. Résultat et discussion

#### 3.1. Analyse morphologique de surface

L'analyse morphologique du TiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> a été réalisée par SEM (Figure 2) et TEM (Figure 3). Le SEM du TiO<sub>2</sub> pur montre des amas de particules rondes de petite taille regroupées en petits et grands agrégats. Les Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> présentent une morphologie similaire, avec tous les constituants de la gamme nano. On peut prédire à partir des micrographies que tous les constituants de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> sont bien intercalés les uns avec les autres. Les images TEM de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> montrent que tous les TiO<sub>2</sub>, Cu et Ag sont bien intercalés les uns avec les autres, la taille de certains TiO<sub>2</sub> étant légèrement supérieure à 100 nm.

L'analyse élémentaire des TiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> par EDS montre la présence de Ti et O dans le TiO<sub>2</sub>, Ti, O et Ag dans les Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu, Ti et O dans le Cu/TiO<sub>2</sub> et Cu, Ti, O et Ag dans Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>, illustrant ainsi la formation réussie du composite ainsi que l'absence de toute impureté. La distribution uniforme des éléments respectifs, telle que représentée par l'analyse cartographique (Figure 4), suggère l'efficacité de la méthodologie de synthèse.

#### 3.2. Analyse de la composition et de la composition

chimique de la surface La composition élémentaire et les groupes fonctionnels des catalyseurs préparés (TiO<sub>2</sub> pur, Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>) ont été étudiés par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). Les spectres d'enquête (Figure 5a) ont fourni des informations sur les éléments de surface, tandis que la composition détectée est illustrée sur la Figure 5b. Le TiO<sub>2</sub> pur a démontré une composition comprenant 58,1 % d'oxygène et 41,9 % de titane. Dans le cas de l'Ag/TiO<sub>2</sub>, les éléments étaient présents dans des pourcentages de 51,7 % d'oxygène, 45,3 % de titane et 3,0 % d'argent. De même, l'incorporation de cuivre dans le Cu/TiO<sub>2</sub> a été confirmée, avec une composition de 50,7 % d'oxygène, 43,0 % de titane et 6,3 % de cuivre. Le nanocomposite ternaire, appelé Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>, présentait une composition élémentaire de 35,4 % d'oxygène, 39,2 % de titane, 16,7 % d'argent et 8,7 % de cuivre.

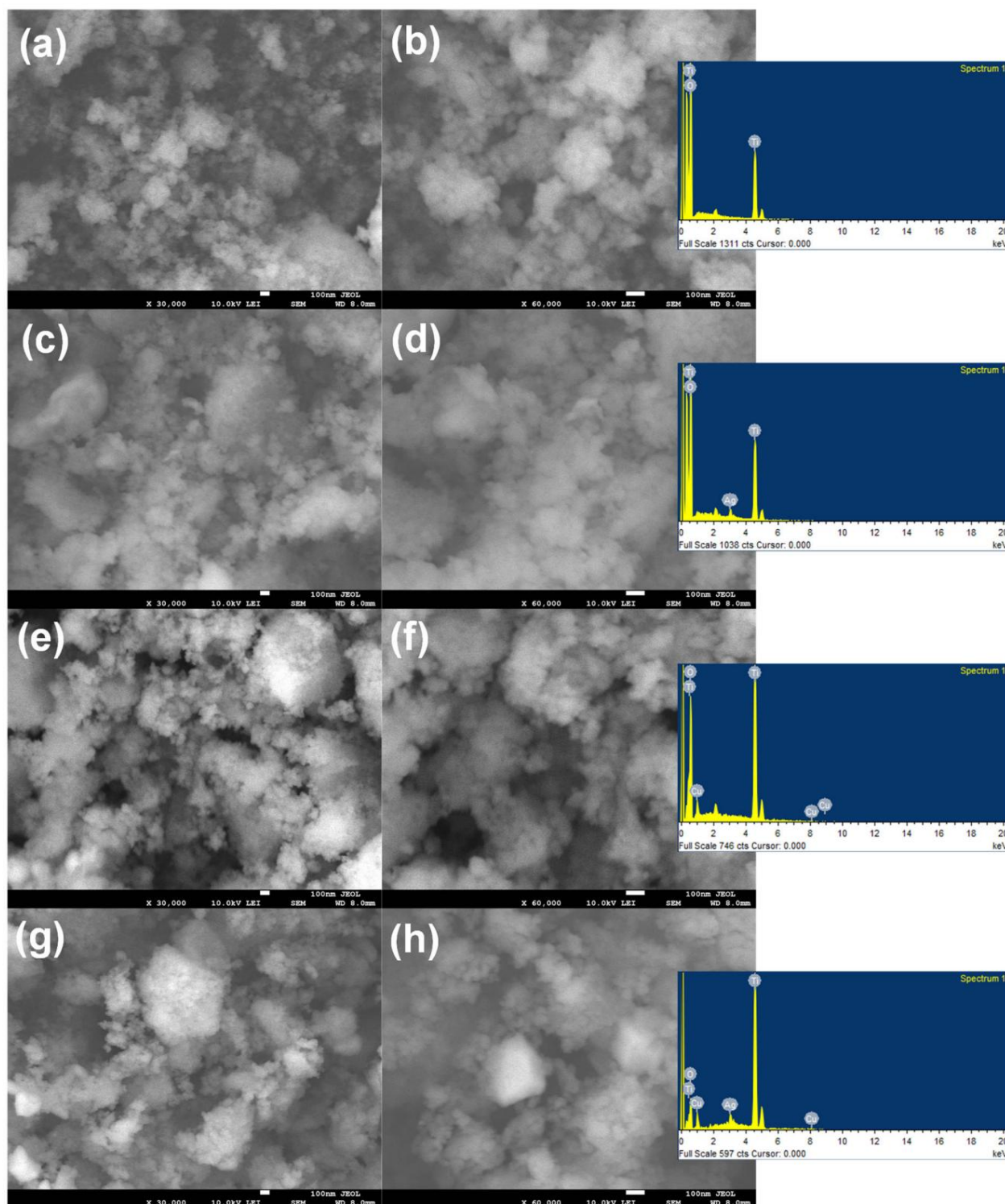


Figure 2. Micrographies MEB du  $\text{TiO}_2$  (a,b),  $\text{Ag/TiO}_2$  (c,d),  $\text{Cu/TiO}_2$  (e,f) et  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  (g,h), ainsi que leur analyse élémentaire respective.

L'analyse de l'état chimique du Ti2p a été explorée plus en détail pour élucider les interactions chimiques dans le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Cu/TiO}_2$  et  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  (Figure 6a – d). Dans l'analyse de l'état chimique du  $\text{TiO}_2$  pur (Figure 6a), des pics distincts à 457,99 eV et 463,67 eV ont été observés, correspondant à  $\text{Ti}2p_{3/2}$  et  $\text{Ti}2p_{1/2}$ , avec des contributions de 73,32 % et 26,68 %, respectivement. L'introduction d'Ag et de Cu dans le  $\text{TiO}_2$  a entraîné des altérations des apports de  $\text{Ti}2p_{3/2}$  et  $\text{Ti}2p_{1/2}$ . Plus précisément, l'échantillon  $\text{Ag/TiO}_2$  présentait

cotisations totales de 72,05% (Ti2p3/2) et 27,95% (Ti2p1/2). De même, le Cu/TiO2 a montré des contributions totales de 78,38 % (Ti2p3/2) et 21,62 % (Ti2p1/2). Le composite ternaire final, Ag@Cu/TiO2, a affiché des contributions totales de 72,31 % (Ti2p3/2) et 27,69 % (Ti2p1/2). En résumé, les changements observés dans les contributions en pourcentage atomique de Chemistry 2024, 6, FOR PEER REVIEW Ti2p3/2 et Ti2p1/2 dans le TiO2 pur suite à l'ajout d'Ag et de Cu signifient l'interaction réussie entre les composants.

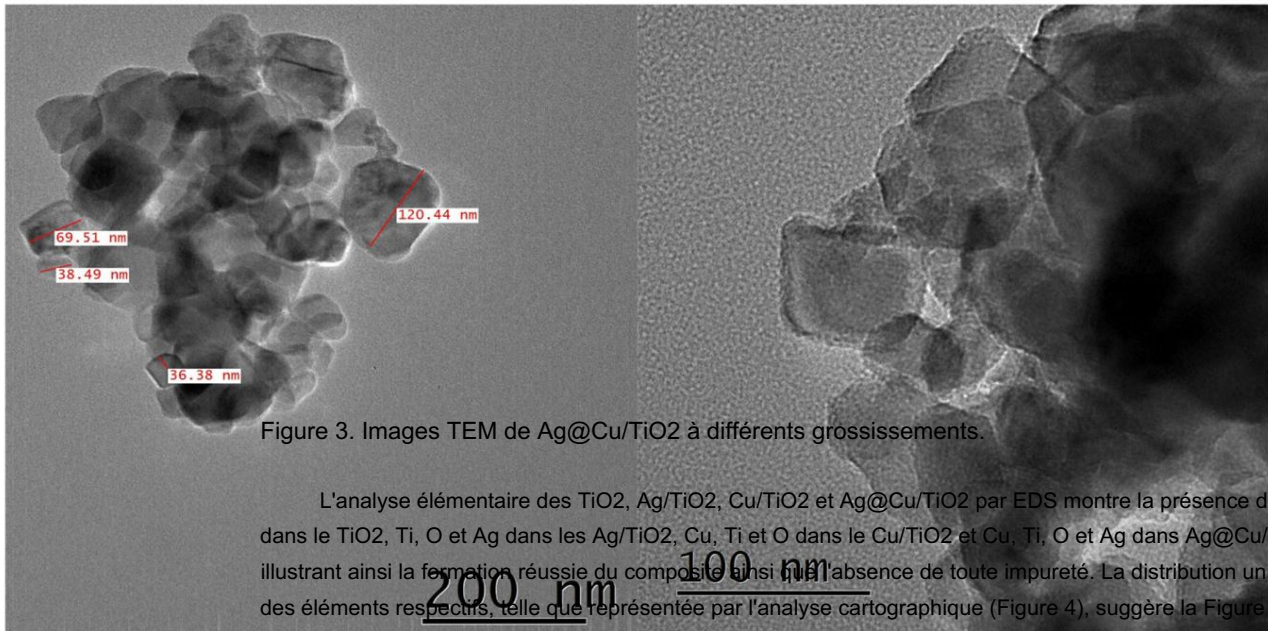


Figure 3. Images TEM de Ag@Cu/TiO2 à différents grossissements.

L'analyse élémentaire des TiO2, Ag/TiO2, Cu/TiO2 et Ag@Cu/TiO2 par EDS montre la présence de Ti et O dans le TiO2, Ti, O et Ag dans les Ag/TiO2, Cu, Ti et O dans le Cu/TiO2 et Cu, Ti, O et Ag dans Ag@Cu/TiO2, illustrant ainsi la formation réussie du composite ainsi que l'absence de toute impureté. La distribution uniforme des éléments respectifs, telle que représentée par l'analyse cartographique (Figure 4), suggère la Figure 3. Images TEM de Ag@Cu/TiO2 à différents grossissements. efficacité de la méthodologie de synthèse.

Figure 3. Images TEM de Ag@Cu/TiO2 à différents grossissements.

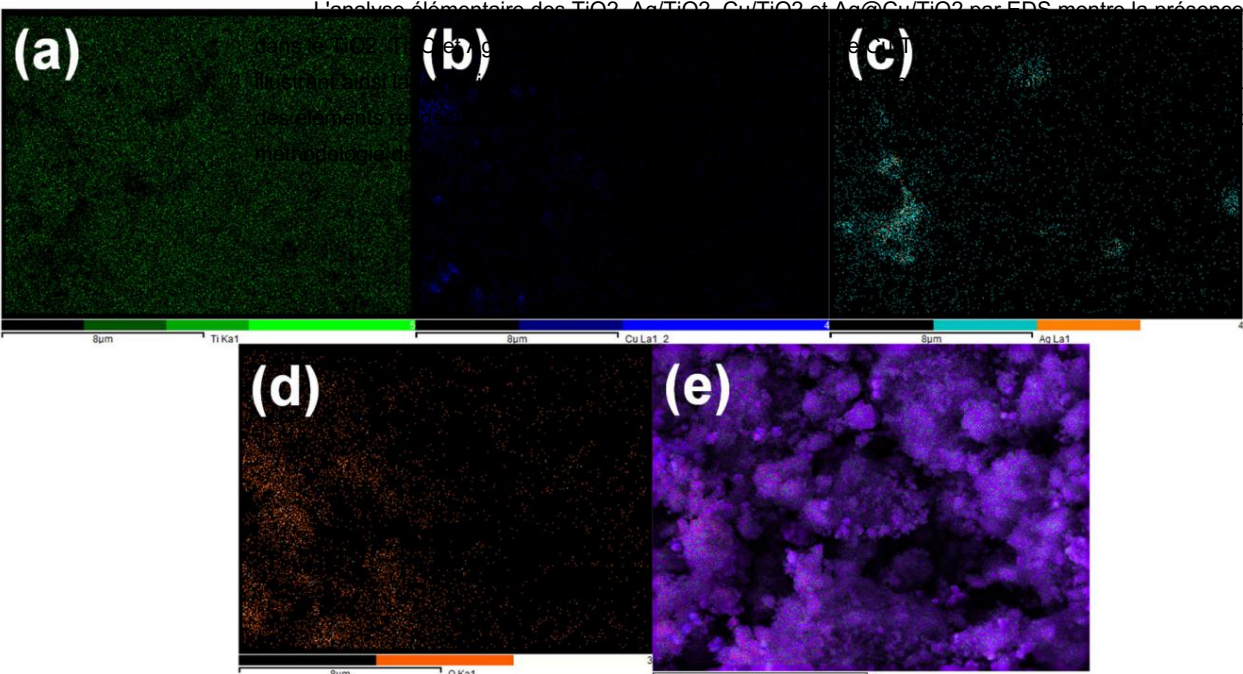
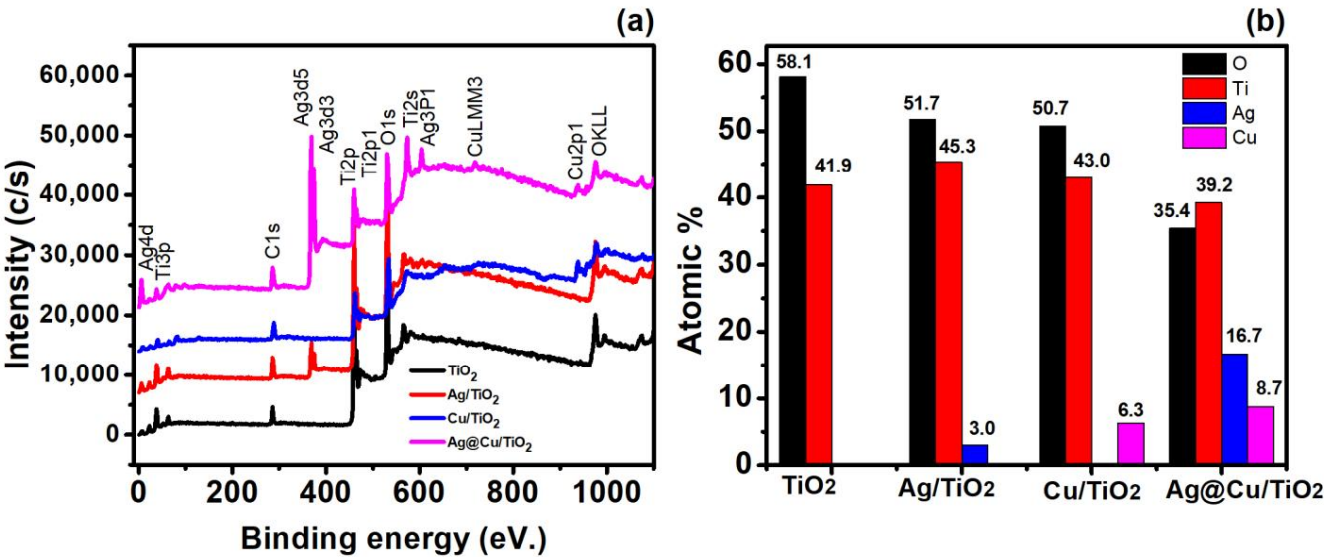


Figure 4. Distribution cartographique élémentaire des éléments Ti (a), O (b), Ag (c), Cu (d) et mixtes (e).

3.2. Analyse de la composition et de la composition

chimique de la surface La composition élémentaire et les groupes fonctionnels des catalyseurs préparés (TiO2 pur, Ag/TiO2, Cu/TiO2 et Ag@Cu/TiO2) ont été étudiés par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). Les spectres d'enquête (Figure 5a) ont fourni des informations sur les éléments de surface, tandis que la composition détectée est illustrée sur la Figure 5b. Le TiO2 pur a démontré une Figure 4. Distribution de cartographie élémentaire des éléments Ti (a), O (b), Ag (c), Cu (d) et n



Chimie 2024, 6, POUR EXAMEN PAR LES PAIRS

Figure 5. (a) Spectres d'enquête XPS et (b) composition de TiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>.

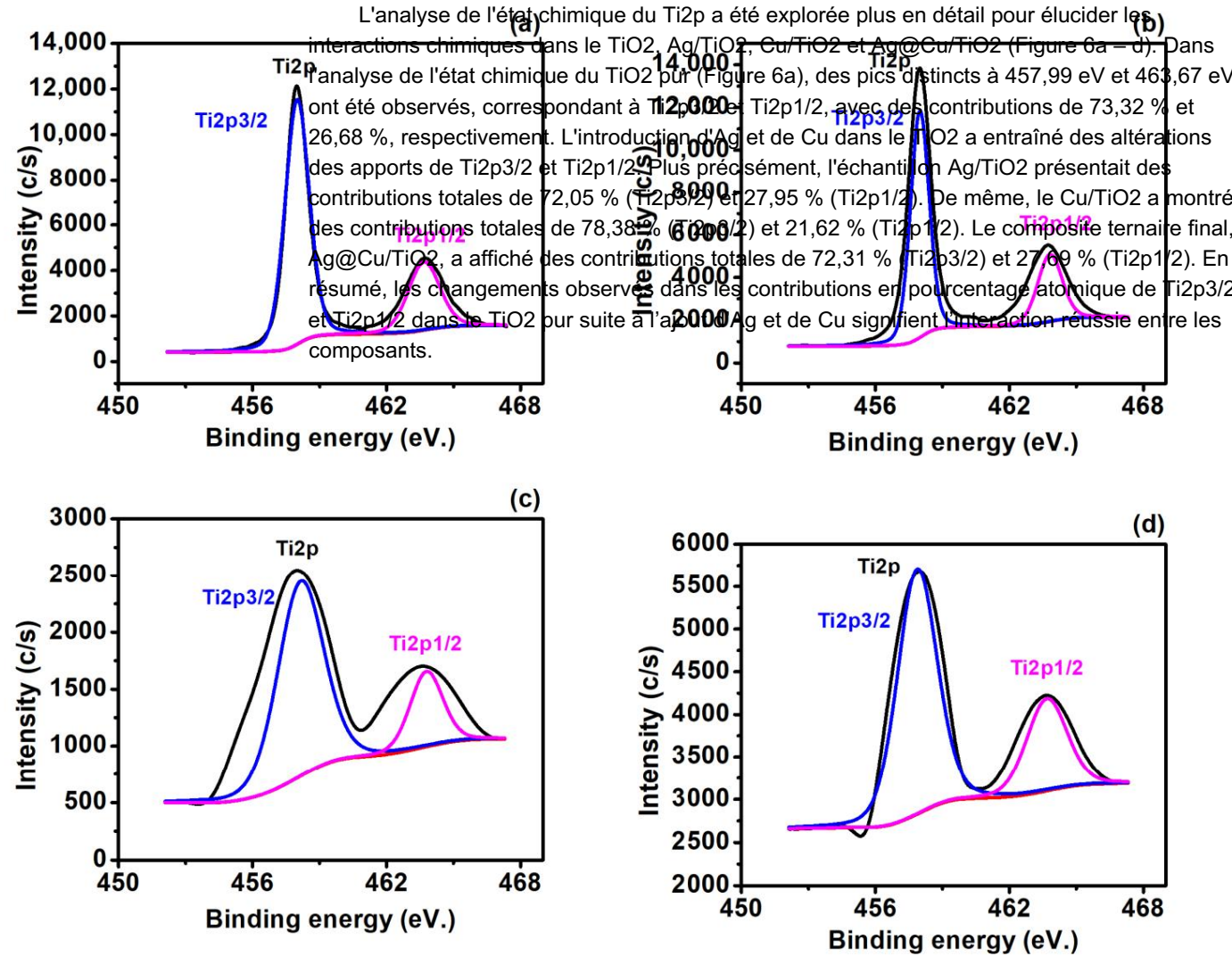


Figure 6. (a–d) Spectres haute résolution du Ti2p pour le TiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>.

Les spectres O1s du TiO<sub>2</sub> pur (Figure 7a) présentent deux pics principaux à environ 530 eV et 532,5 eV, attribués à l'interaction entre l'oxygène et le Ti à 530 eV et à la lacune en oxygène à 532,5 eV, respectivement [1]. Notamment, la présence d'Ag dans le TiO<sub>2</sub> (Ag/TiO<sub>2</sub>), comme le montre la figure 7b, entraîne une augmentation des lacunes en oxygène de 12,54 % à 13,1

Les spectres O1s du TiO<sub>2</sub> pur (Figure 7a) présentent deux pics principaux à environ 530 eV et 532,5 eV, attribués à l'interaction entre l'oxygène et le Ti à 530 eV et à la lacune en oxygène à 532,5 eV, respectivement [1]. Notamment, la présence d'Ag dans le TiO<sub>2</sub> (Ag/TiO<sub>2</sub>), comme le montre la figure 7b, entraîne une augmentation des lacunes en oxygène de 12,54 % à 13,12 %. Cette tendance se poursuit avec l'ajout de Cu au TiO<sub>2</sub> (Cu/TiO<sub>2</sub>) et au ternaire Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>. La lacune maximale en oxygène, atteignant 56,45 %, est observée pour le Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>. Ces lacunes servent de sites de capture actifs pour les molécules de colorants et les polluants, renforçant ainsi l'activité photocatalytique du matériau [2]. Ces résultats concordent avec nos résultats photocatalytiques, comme décrit plus loin dans la figure 9. De plus, un pic supplémentaire est évident à environ 534,6 eV pour l'Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>, attribué à la chimie de surface 2024, 6, POUR L'EXAMEN PAR LES PAIRS de l'oxygène (Os), contribuant en outre à l'activité photocatalytique améliorée du ternaire Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> par rapport au TiO<sub>2</sub> pur, Ag/TiO<sub>2</sub> et Cu/TiO<sub>2</sub>.

dix

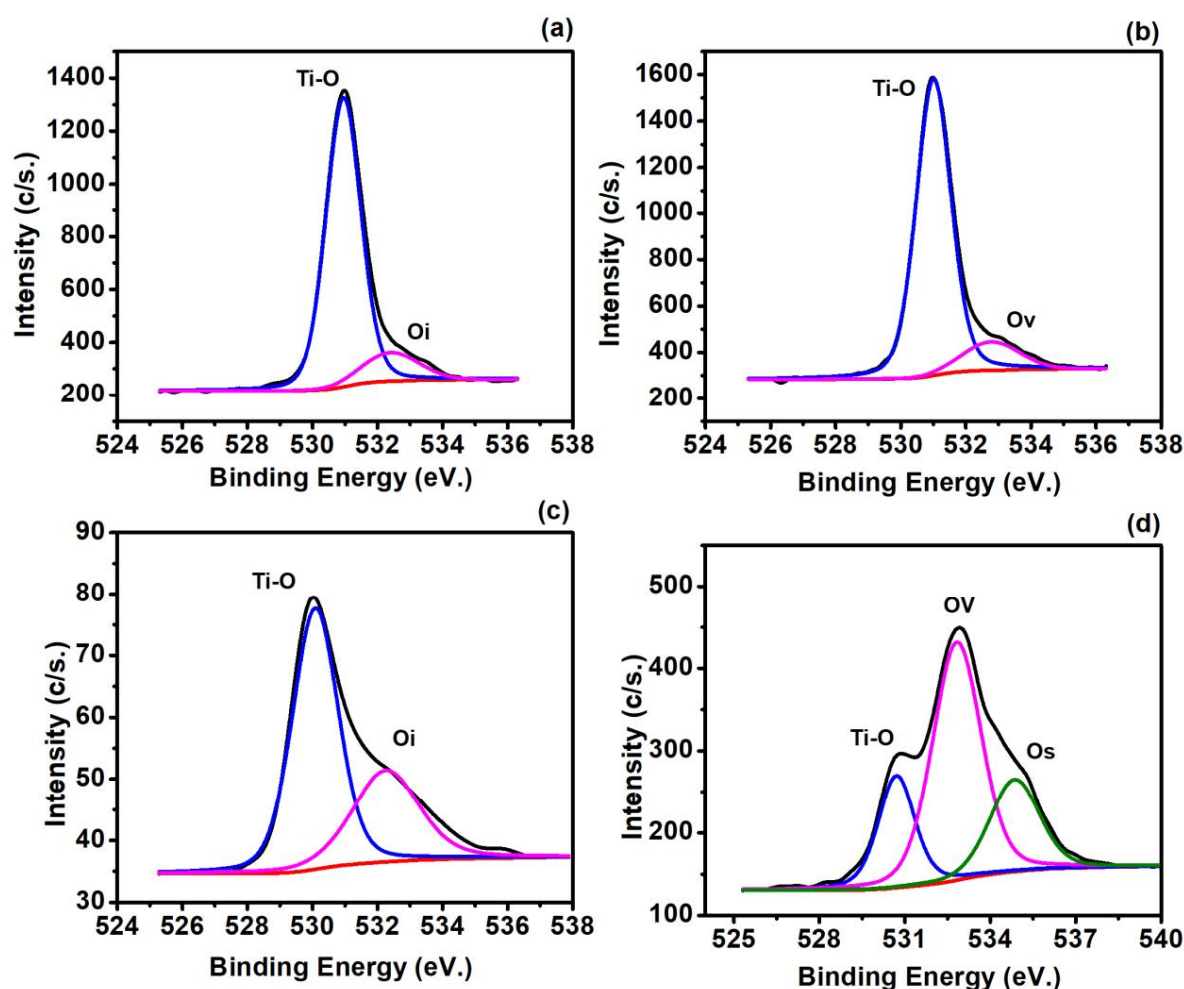


Figure 7. (a–d) O1s haute résolution du TiO<sub>2</sub> pur, Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>.

L'état chimique de l'Ag3d dans Ag/TiO<sub>2</sub> (Figure 8a) révèle des pics d'Ag3d5/2 à 268 eV et d'Ag3d3/2 à 374 eV, respectivement, avec des contributions de 59,90 % et 40,10 % [1]. Cependant, lors de l'ajout de Cu à Ag/TiO<sub>2</sub> (Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>), comme illustré sur la figure 8b, ces pics subissent de légers changements, les pourcentages passant à 59,03 % et 40,97 %, respectivement. L'analyse Cu2p3 de Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> est présentée à la figure 9c,d. Les pics observés à 937 eV sont attribués à l'interaction du Cu avec l'oxygène (CuOx), tandis que ceux à 945,5 eV correspondent au pic du shake-up du satellite, avec des contributions de 27,46 % et 30,71 %, respectivement [1]. Cette modification de la contribution du pic du satellite de secousse soutient en outre l'amélioration de l'activité photocatalytique du pic du satellite de secousse et soutient en outre l'amélioration de l'activité photocatalytique du ternaire Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>.

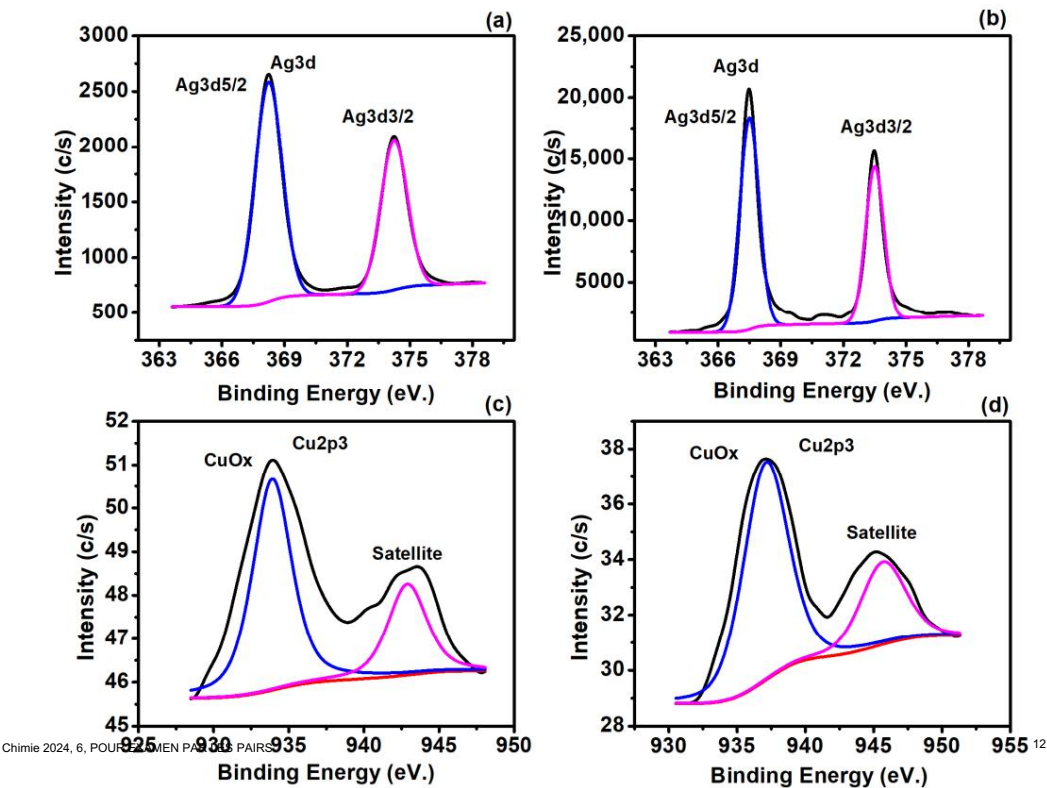


Figure 8. (a, b) Spectres Ag3d de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$ , et (c, d) analyse  $\text{Cu2p3}$  de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$ . ce qui entraîne une dégradation photocatalytique améliorée du RB.

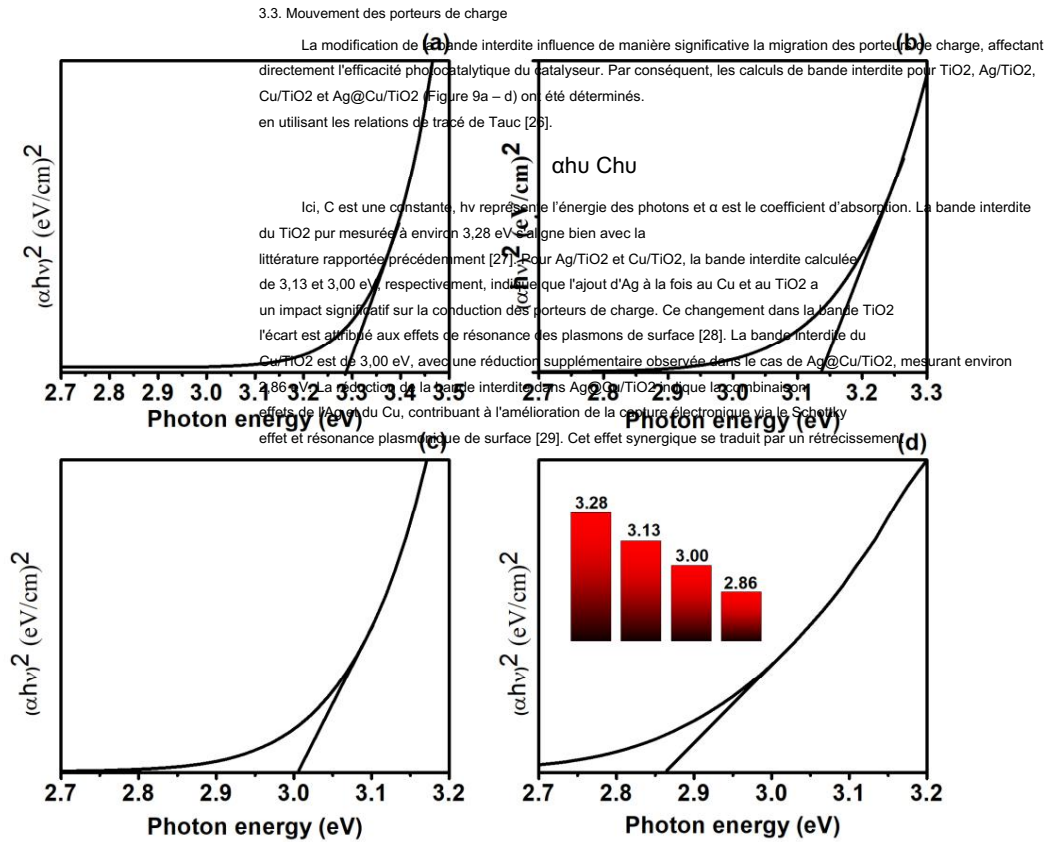


Figure 9. Analyse de bande interdite de (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{Ag/TiO}_2$ , (c)  $\text{Cu/TiO}_2$  et (d)  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  et un encadré montrant le changement de la bande interdite.

3.4. Rapport de recombinaison de charge

Le taux de recombinaison des charges est inversement proportionnel aux performances photocatalytiques. Les rapports de recombinaison de charges du  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Cu/TiO}_2$  et  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  ont été déterminés grâce aux spectres de photoluminescence, comme illustré sur la figure 10. L'analyse des spectres de photoluminescence a révélé que le  $\text{TiO}_2$  présentait un pic de haute intensité par rapport aux  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Cu/TiO}_2$  et  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$ , indiquant un taux de recombinaison élevé pour le  $\text{TiO}_2$ , conduisant par conséquent à une efficacité photocatalytique plus faible.

### 3.3. Mouvement des porteurs de charge

La modification de la bande interdite influence de manière significative la migration des porteurs de charge, affectant directement l'efficacité photocatalytique du catalyseur. Par conséquent, les calculs de bande interdite pour TiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> (Figure 9a – d) ont été déterminés à l'aide des relations de tracé de Tauc [26].

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^n$$

Par exemple

Ici, C est une constante,  $h\nu$  représente l'énergie des photons et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption. La bande interdite du TiO<sub>2</sub> pur mesurée à environ 3,28 eV correspond bien à la littérature précédemment rapportée [27]. Pour Ag/TiO<sub>2</sub> et Cu/TiO<sub>2</sub>, la bande interdite calculée de 3,13 et 3,00 eV, respectivement, indique que l'ajout d'Ag à la fois à Cu et à TiO<sub>2</sub> a un impact significatif sur la conduction des porteurs de charge. Ce changement dans la bande interdite du TiO<sub>2</sub> est attribué aux effets de résonance des plasmons de surface [28]. La bande interdite du Cu/TiO<sub>2</sub> est de 3,00 eV, avec une réduction supplémentaire observée dans le cas de l'Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>, mesurant environ 2,86 eV. La réduction de la bande interdite dans Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> indique les effets combinés de Ag et Cu, contribuant à l'amélioration de la capture électronique grâce à l'effet Schottky et à la résonance plasmonique de surface [29]. Cet effet synergique se traduit par une bande interdite réduite, des mouvements accélérés des électrons et des trous dans Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>, entraînant ainsi une dégradation photocatalytique accrue du RB.

### 3.4. Rapport de recombinaison de charge

Le taux de recombinaison des charges est inversement proportionnel à la performance photocatalytique. Les rapports de recombinaison de charges du TiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> ont été déterminés à travers les spectres de photoluminescence, comme le montre la figure 10. L'analyse des spectres de photoluminescence a révélé que le TiO<sub>2</sub> présentait un pic de haute intensité. En comparaison avec Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>, ce qui indique un taux de recombinaison élevé pour le TiO<sub>2</sub>, conduisant par conséquent à une efficacité photocatalytique plus faible. À l'inverse, Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> avait une faible intensité, suggérant une efficacité de dégradation plus élevée. PAIRS, les résultats de photoluminescence s'alignent sur nos résultats photocatalytiques, qui indiquent que l'efficacité de dégradation est la suivante : Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> > Cu/TiO<sub>2</sub> > Ag/TiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>.

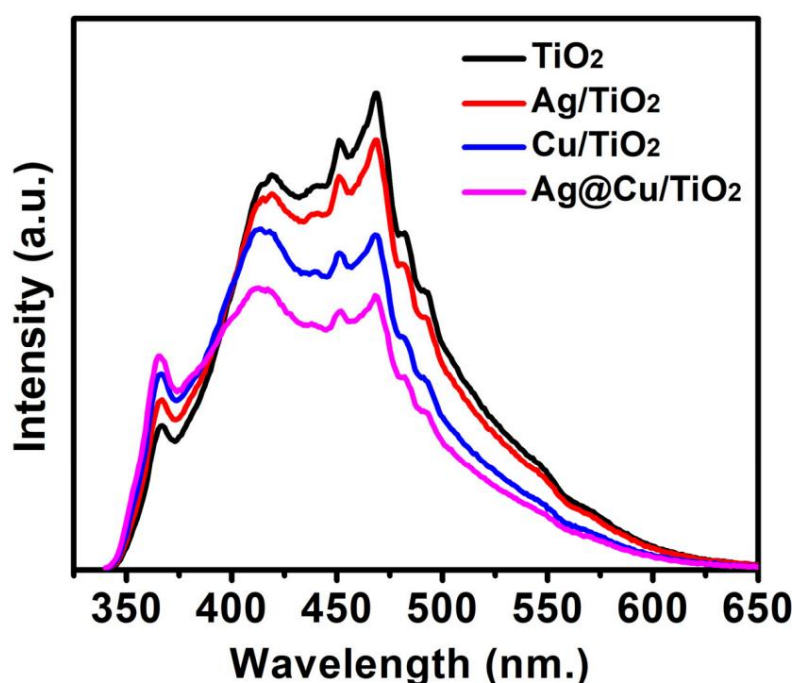


Figure 10. Rapport de recombinaison de charge du TiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>.

### 3.5. Dégradation photocatalytique du

RB Le spectre UV-Vis dépendant du temps du RB sous irradiation UV-Vis est représenté sur la figure 9a, où le pic d'absorption caractéristique se situe à  $\lambda_{max}$  de 545 nm, qui est la principale caractéristique du RB. En observant la figure 9a, il devient évident qu'avec l'augmentation du temps d'irradiation de 0 à 60 m, le pic d'absorption diminue progressivement, indiquant la dégradation de RB b par TiO<sub>2</sub>, A/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et A@Cu/TiO<sub>2</sub>. sous la lumière visible.

### 3.5. Dégradation photocatalytique

du RB Le spectre UV-Vis dépendant du temps du RB sous irradiation UV-Vis est représenté sur la figure 9a, où le pic d'absorption caractéristique se situe à  $\lambda_{\text{max}}$  de 545 nm, qui est la principale caractéristique du RB. En observant la figure 9a, il devient évident qu'avec l'augmentation du temps d'irradiation de 0 à 60 m, le pic d'absorption diminue progressivement, indiquant la dégradation du RB par le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Cu/TiO}_2$  et  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  sous la lumière visible.

Les figures 9b et c illustrent les statistiques de dégradation, démontrant que l'efficacité de dégradation du  $\text{TiO}_2$  pur est d'environ 24,41 % dans un rayon de 60 m d'irradiation. Cette efficacité relativement faible est due à sa large bande interdite et à son taux de recombinaison de charges élevé. Avec l'intégration de Ag, l'efficacité de dégradation du  $\text{TiO}_2$  pur a augmenté jusqu'à environ 34,73 % sur la même durée. Cette amélioration est due à la résonance de photoluminescence de surface induite par l'argent, qui supprime la recombinaison des porteurs de charge, intensifiant par conséquent la dégradation du RB par l' $\text{Ag/TiO}_2$  [25].

L'efficacité de dégradation du  $\text{Cu/TiO}_2$  était d'environ 68,38 %, soit 2,82 fois celle du  $\text{TiO}_2$  pur. Cette amélioration est due au taux de recombinaison réduit des charges et à l'introduction de sites actifs tels que des lacunes d'oxygène dans le  $\text{TiO}_2$  pur, ce qui entraîne une capture plus efficace des molécules RB et améliore ainsi l'efficacité de dégradation du  $\text{Cu/TiO}_2$  [26]. De même, l'effet combiné de l'argent et du cuivre est évident dans l'efficacité photocatalytique du ternaire  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$ , qui a présenté un taux de dégradation d'environ 81,07 %, soit 3,31 fois celui du  $\text{TiO}_2$ . L'amélioration notable est due à la réduction effective de la recombinaison des paires électron-trou et à l'introduction de sites plus actifs pour la capture des molécules RB. De plus, l'incorporation d'argent et de cuivre dans le  $\text{TiO}_2$  a entraîné une absorption accrue de la lumière, contribuant ainsi à l'amélioration globale. De plus, à mesure que l'efficacité de dégradation augmente, la constante de vitesse de réaction du  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Cu/TiO}_2$  et  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  s'est avérée être d'environ  $2,76 \times 10^{-2}$ ,  $5,94 \times 10^{-2}$ ,  $1,91 \times 10^{-2}$  et  $7,11 \times 10^{-3}$ , respectivement.

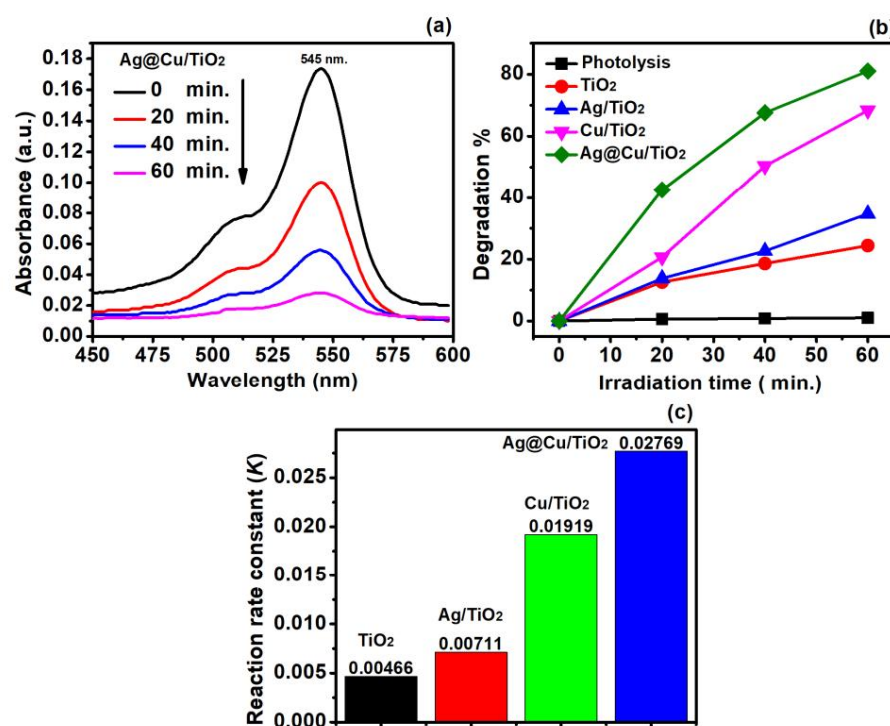


Figure 11. (a) Spectre UV-Vis dépendant du temps du RB pour  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$ , et (b) statistiques de dégradation et (c) constante de vitesse de réaction. Les statistiques de dégradation et la constante de vitesse de réaction ont été optimisées de 200 mg de chaque catalyseur dans une solution de 250 mL contenant 30 mg/L de colorant RB. valeur optimisée de 200 mg de chaque catalyseur dans une solution de 250 mL contenant 30 mg/L de colorant RB.

#### 3.5.1. Effet de la concentration de RB

La concentration du colorant est un facteur crucial car elle peut augmenter ou diminuer l'efficacité photocatalytique du catalyseur. Pour examiner cela, une série de réactions ont été réalisées à différentes concentrations de RB, à savoir 5, 20, 30, 40 et 50 ppm, tout en gardant le dosage de l' $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  fixé à 200 mg/250 mL et l'intensité lumineuse d'une lampe halogène de 500 W. Comme le montre la figure 12a, la dégradation du RB s'est avérée être à son apogée, autour de 81,07 %, à une concentration de RB de 30 ppm. Les résultats ont révélé une augmentation progressive

3.5.1. Effet de la concentration de RB

La concentration du colorant est un facteur crucial car elle peut augmenter ou diminuer l'efficacité photocatalytique du catalyseur. Pour examiner cela, une série de réactions ont été réalisées à différentes concentrations de RB, à savoir 5, 20, 30, 40 et 50 ppm, tout en gardant le dosage de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> fixé à 200 mg/250 mL et la lumière intense à une lampe halogène de 500 W. Comme le montre la figure 12a, la dégradation du RB s'est avérée être à son apogée, autour de 81,07 %, à une concentration de RB de 30 ppm. Les résultats ont révélé une augmentation progressive du taux de dégradation de 5 ppm à 30 ppm, avec des valeurs de dégradation d'environ 49,5 %, 57,1 %, 70,9 % et 81,07 % pour 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm et 30 ppm, respectivement. Notamment, la dégradation du RB a commencé à diminuer au-delà de 30 ppm, avec des valeurs de dégradation de 75,9 % et 65,2 % pour 40 ppm et 50 ppm, respectivement. Les performances photocatalytiques très efficaces de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> sont dues à la disponibilité croissante de molécules de colorant RB pour l'excitation et le transfert d'énergie avec une concentration croissante de RB [30]. Cependant, dès le dépassement d'un niveau de concentration critique, dans notre cas 30 ppm, les molécules de colorant commencent à absorber le rayonnement au lieu d'être absorbées par l'Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité photocatalytique de l'Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> [31].

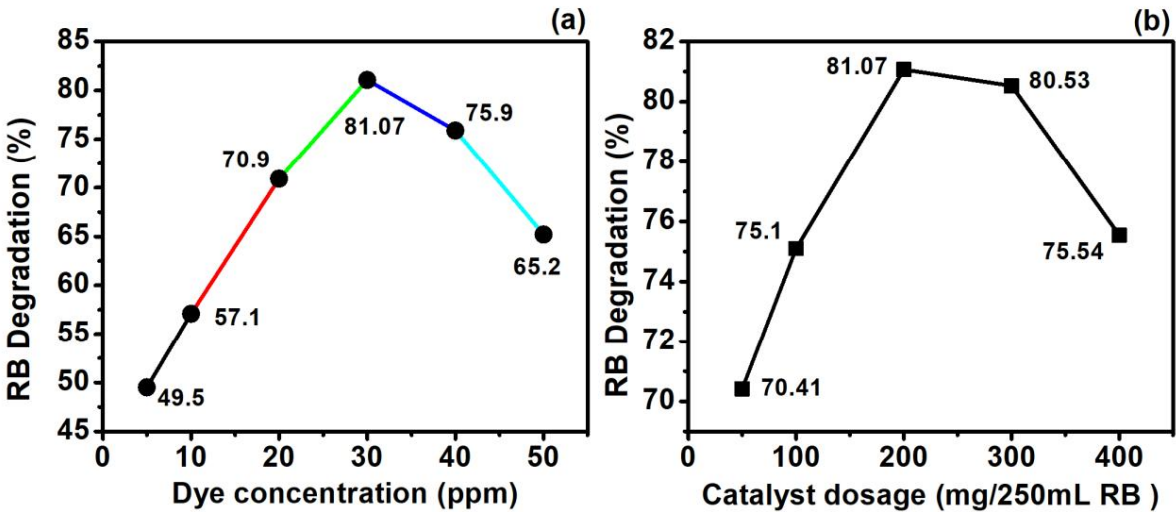


Figure 12. (a) Effet de la concentration de RB sur la dégradation du RB. (b) Variation des dosages de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> à 50 mg/250 mL, 100 mg/250 mL, 200 mg/250 mL, 300 mg/250 mL et 400 mg/250 mL.

3.5.2. Effet du dosage Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>

La dégradation photocatalytique dépend de la quantité de catalyseur dans la solution. Pour étudier la variation de l'efficacité de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> dans la dégradation du RB, des dosages de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> de 50 mg/250 mL, 100 mg/250 mL, 200 mg/250 mL, 300 mg/250 mL et 400 mg/250 mL, tandis que l'intensité lumineuse de 500 W, la durée de l'irradiation (0 à 60 min), l'intensité lumineuse de 500 W et la concentration de RB (20 ppm) sont maintenus constants.

Les résultats (Figure 12b) ont montré que l'efficacité de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> envers la dégradation d'environ 81,07 % à 200 mg/250 mL, augmentation de 100 mg/dosage. Plus précisément, 200 mg/250 mL a atteint 81,07 % de dégradation, améliorée de 5,1 % par rapport à 100 mg/250 mL et 81,07 % à 200 mg/250 mL. Cette efficacité de dégradation Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> peut être attribuée à la présence des molécules de RB. Cependant, si l'on observe que la dégradation du RB augmente avec le dosage de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>, on mesure que la dégradation de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> augmente, qui est de 200 mg/250 mL à 300 mg/250 mL, une légère réduction de l'efficacité, qui était d'environ 80,53 %. Cette efficacité a encore diminué jusqu'à 75,54 % à 400 mg/250 mL.

Cette baisse d'efficacité peut être attribuée à la désorption et à la diffusion de la lumière au-delà d'un certain seuil de dosage de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> [29].

La réutilisation cyclique de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> a été évaluée sur sept cycles consécutifs (voir Figure S2). Remarquablement, la réutilisabilité est restée stable à 79,96 % même après le septième cycle. Ces résultats soulignent le potentiel prometteur de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> pour le colorant RB

Cette baisse d'efficacité peut être attribuée à la désorption et à la diffusion de la lumière au-delà d'un certain seuil de dosage d'Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> [29].

La réutilisation cyclique de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> a été évaluée sur sept cycles consécutifs (voir Figure S2). Remarquablement, la réutilisabilité est restée stable à 79,96 % même après le septième cycle. Ces résultats soulignent le potentiel prometteur de Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> pour la dégradation du colorant RB sous la lumière visible.

### 3.5.3. Mécanisme photocatalytique proposé

La figure 13 représente la voie de dégradation suggérée Ag@Cu/TiO<sub>2</sub> du RB. Il existe trois manières possibles de former des hétérojonctions binaires et ternaires avec TiO<sub>2</sub>.

Le niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée de Cu est situé entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) de TiO<sub>2</sub>, ce qui facilite la formation d'hétérojonction binaire. Sous irradiation par la lumière visible, Cu/TiO<sub>2</sub> facilite le transfert de trous vers Cu, conduisant au transport d'électrons vers le CB de TiO<sub>2</sub>. Le grand nombre de trous dans le Cu réagissent avec le RB, provoquant une oxydation et une dégradation ultérieure du RB. De plus, le CB généré se produit dans une hétérojonction binaire Ag@TiO<sub>2</sub> en raison des différences entre les fonctions de travail. Ag@TiO<sub>2</sub> agit comme un piège à électrons. Le transfert d'électrons à partir de TiO<sub>2</sub> vers le CB de Ag se produit dans une hétérojonction binaire Ag@TiO<sub>2</sub> en raison des différences dans la réduction de la recombinaison des charges en créant une barrière Schottky. Ceci, à son tour, améliore les fonctions de photocatalytique sous la lumière visible [33]. De plus, le réservoir plasmonique de surface de l'Ag réduit la recombinaison de charges en créant une barrière Schottky. Ceci, à son tour, la résonance non (SPR) augmente l'activité photocatalytique en encourageant la migration des électrons et améliore la dégradation photocatalytique sous la lumière visible [33]. De plus, l'Ag fait surface grâce à la récolte de photons. La migration des trous vers Cu facilite la production de résonance plasmonique (SPR) augmentant l'activité photocatalytique en favorisant les hétérojonctions ternaires électroniques dans Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>, où les électrons sont transférés vers le CB de migration par récolte de photons. La migration des trous vers le Cu facilite la production du TiO<sub>2</sub> et finalement vers le CB de l'Ag. Ici, ils accélèrent les processus d'oxydation des hétérojonctions ternaires dans Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>, où les électrons sont transférés au CB et à la réduction, produisant des radicaux libres. Le processus de dégradation commence lorsque le RB absorbe le TiO<sub>2</sub> et finalement le CB de l'Ag. Ici, ils accélèrent les processus d'oxydation de ces radicaux, et la réduction, produisant des radicaux libres. Le processus de dégradation commence lorsque le RB absorbe ces radicaux.

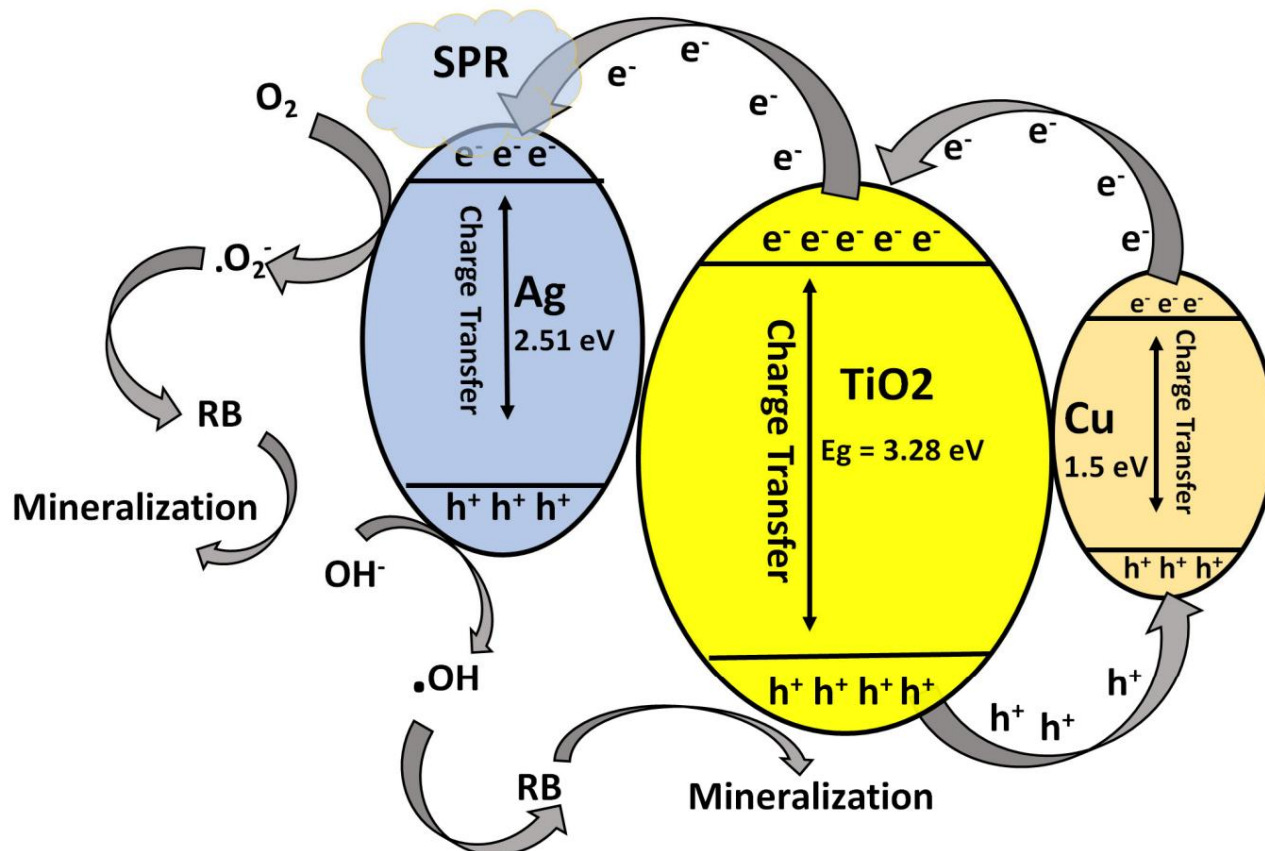


Figure 13. Mécanisme de dégradation proposé du RB par Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>.

Figure 13. Mécanisme de dégradation proposé du RB par Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>.

### 3.6. Production d'hydrogène

En utilisant une concentration de 20 % de méthanol comme piègeur, nous avons évalué la génération photocatalytique d'hydrogène du TiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> et Ag@Cu/TiO<sub>2</sub>. Les résultats, comme

### 3.6. Production d'hydrogène

En utilisant une concentration de 20 % de méthanol comme piègeur, nous avons évalué la génération photocatalytique d'hydrogène du  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Cu/TiO}_2$  et  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$ . Les résultats, comme le montre la figure 14, indiquent que le  $\text{TiO}_2$  pur présentait un taux de production d'hydrogène plus lent ( $8,4 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ), mais le taux de dégagement d'hydrogène dans l' $\text{Ag/TiO}_2$  augmentait de manière significative jusqu'à  $10,1 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$  lors de l'incorporation d'Ag. Cette amélioration peut être dû au rôle de l'Ag dans l'amélioration de la séparation des porteurs de charge [34]. De plus, il a été observé que le  $\text{Cu/TiO}_2$  avait une capacité de production d'hydrogène supérieure à celle de l' $\text{Ag/TiO}_2$ , avec une valeur approximative de  $14,4 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ . La production d'hydrogène de  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  s'est avérée être d'environ  $17,1 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ , ce qui suggère que la synergie Ag et Cu de  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  a contribué de manière synergique à l'amélioration de la production d'hydrogène du  $\text{TiO}_2$  pur [35]. L'analyse XPS des O 1s indique une augmentation notable des lacunes en oxygène pour  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  par rapport au  $\text{TiO}_2$  pur,  $\text{Cu/TiO}_2$  et  $\text{Ag/TiO}_2$ . Cette observation pour l' $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  par rapport au  $\text{TiO}_2$  pur,  $\text{Cu/TiO}_2$  et  $\text{Ag/TiO}_2$  constitue un autre facteur contribuant à l'augmentation de la production d'hydrogène.

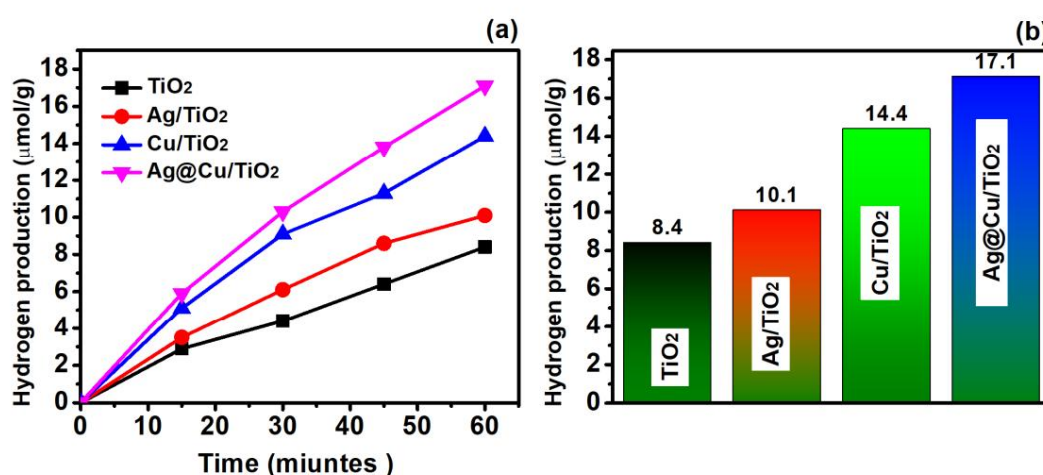


Figure 14. (a) Taux de production d'hydrogène du  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Cu/TiO}_2$  et  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  avec un piègeur. Concentration de 20 % de méthanol comme piègeur.

## 4. Conclusions

En résumé, le nanocomposite ternaire  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  a été synthétisé avec succès par la méthode chimique. La caractérisation morphologique et structurale a montré que les deux composants étaient uniformément répartis, bien intercalés et se trouvaient dans la gamme nanométrique (3,28 nm). Le  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  a montré une bande interdite de 2,86 eV par rapport à la bande combinée (3,28 eV), par rapport à  $\text{Ag/TiO}_2$  (3,13 eV) et  $\text{Cu/TiO}_2$  (3,00 eV). Le  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  a montré une intensité de photoluminescence la plus faible, suggérant l'efficacité de dégradation la plus élevée et l'intensité de recombinaison des électrons la plus basse. La dégradation photocatalytique du RB par  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  a le taux de dégradation le plus élevé, soit 81,07 %, soit  $3,31 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , soit 3,31 fois celle du  $\text{TiO}_2$ . De même, la constante de vitesse pour  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  s'est avérée être de  $2,76 \times 10^{-2}$ , soit 5,94 fois celle de  $\text{TiO}_2$  et  $1,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . De même, la constante de vitesse de réaction pour  $\text{Ag/TiO}_2$  et  $\text{Cu/TiO}_2$  était respectivement de  $7,11 \times 10^{-3}$  et  $1,31 \times 10^{-2}$ . En dehors de cela, la production d'hydrogène de  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  s'est avérée être respectivement de  $1,31 \times 10^{-2}$ . En dehors de cela, la production d'hydrogène de  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  s'est avérée être de  $17,1 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ , ce qui suggère que Ag et Cu ont contribué de manière synergique à l'amélioration et s'est avérée être de  $17,1 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ , ce qui suggère que Ag et Cu de  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$  ont contribué de manière synergique à la production d'hydrogène du  $\text{TiO}_2$  pur, améliorant la production d'hydrogène.

Documents supplémentaires : Les informations complémentaires suivantes peuvent être téléchargées sur : <https://www.mdpi.com/xxx/s1>. Les informations complémentaires suivantes peuvent être téléchargées sur : <https://www.mdpi.com/xxx/s1>. Figure S1 : Réutilisabilité de  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$ . Figure S2 : Données UV pour (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{Ag/TiO}_2$ , (c)  $\text{Cu/TiO}_2$  et (d)  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$ . Figure S3 : XRD de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Cu/TiO}_2$  et  $\text{Ag@Cu/TiO}_2$ . La figure S4a montre la dégradation du RB en utilisant du  $\text{TiO}_2$  pur comme catalyseur, tandis que la figure S4b montre la dégradation du RB en utilisant du  $\text{TiO}_2$  pur sous divers niveaux de pH allant de 7 à 9.

Contributions des auteurs : Conceptualisation, SY, AJ, PK, SAA et MOA ; Conservation des données, SS et SY ; Analyse formelle, SY, SS et SAA ; Acquisition de financement, SY et PK ; Enquête SY, AJ, PK, SAA, MOA et MA ; Méthodologie, SY, PK, AJ et MOA ; Administration de projet, SY, AJ, PK et MOA ; Ressources, SY, AJ, PK et MOA ; Logiciels, SS et MA ; Supervision, AJ, PK et MOA ; Validation, SY et MA ; Visualisation, SY, PK, SAA et MOA ; Rédaction : brouillon original, SY et MA ; Rédaction : révision et édition, SY, AJ, PK et MOA Tous

Chimie 2024, 6, POUR EXAMEN PAR LES PAIRS version publiée du manuscrit

Chimie 2024, 6, POUR EXAMEN PAR LES PAIRS

Conflits d'intérêts : Les auteurs ne déclarent aucun conflit d'intérêts. Les données d'origine ont été mises à disposition sur demande.

## Les références

## Les références

W. Applications polyvalentes des systèmes à circulation électrochimique dans le traitement de l'eau. Tang, W. Applications polyvalentes des systèmes à circulation électrochimique dans le traitement de l'eau. Tang, W. Applications polyvalentes des systèmes à circulation électrochimique dans le traitement de l'eau.

Processus Chimique. Inq. Ing. 2023, 47(1), 145400. [CrossRef]

2. Huang, L.; Huang, X.; Yan, J.; Liu, Y.; Jiang, H.; Zhang, H.; Li, Q. Progrès de la recherche sur l'application de la pérovskite en adsorption et élimination photocatalytiques des polluants. Les auteurs déclarent un conflit d'intérêt. En adsorption et élimination photocatalytiques des polluants de l'eau. J. Hazard. Matre. 2023, 442, 130024.

3. Noor, R.; Maqsood, A.; Baig, A.; Pandé, CB; Zahra, SM; Saad, A.; Anwar, M.; Singh, Saskatchewan Une étude complète sur l'eau. Pollution Pollut. Region Asie du Sud : Pakistan. Climat Urbain. 2023, 48, 101413. [Réf. croisée]

4. Huang, ST.; Lee, WW.; Chang, J.-L.; Huang, WS.; Chou, S.-Y.; Chen, C.-C. Synthèse hydrothermale de nanocubes SrTiO<sub>3</sub> : Caractérisation, activités photocatalytiques et voie de dégradation. J. Taiwan Inst. Chimique. Ing. 2014, 45, 1927-1936. [Référence croisée]

5. Solayman, HM.; Hossen, MA.; Abd Aziz, A.; Yahya, New York ; Honnetement, LK ; Ching, SL; Monir, MU ; Zoh, K.-D. Performance Évaluation des technologies de traitement des eaux usées par teinture : une revue. J. Environ. Chimique. Ing. 2023, 11, 109610. [Réf. croisée]

6. Beheshti, A.; Hashemi, F.; Behvandi, H.; Mayer, P.; Atzel, D. Capacité d'adsorption sélective élevée pour le colorant rouge Congo d'une nouvelle 3D Complexe supramoléculaire et son hybride magnétique. Inorg. Chimique. Devan. 2018, 5, 684-704. [Réf. croisée]

7. Amiri, S.; Vatanpour, H.; Wang, WW.; Chao, Optimisation du processus de coagulation-floculation pour l'élimination efficace de l'arsenic des substances hautement Eaux souterraines contaminées par la méthodologie de surface de réponse. Molécules 2022, 27, 7953. [CrossRef] [PubMed]

8. Gan, Y.; Ding, C.; Xu, B.; Liu, Z.; Zhang, S.; Cui, Y.; Wu, B.; Huang, W.; Song, X. Contrôle de la pollution par l'antimoine (Sb) par coagulation et Filtration membranaire dans le traitement de l'eau et des eaux usées : un examen complet. J. Hazard. Matre. 2023, 442, 130072. [Référence croisée] [PubMed]

9. Saeed, U.; Jilani, A.; Iqbal, J.; Al-Turaiif, H.; Tiges de nitrure de carbone graphitique assisté par oxyde de graphène réduit @ ZnO pour une amélioration Dégradation physique et photocatalytique. Inorg. Chimique. Commun. 2022, 142, 109623. [Réf. croisée]

10. Blázquez-Morealeja, A.; Moyá, P.; Marín, ML; Bosca, F. Synthèse de nouveaux photocatalyseurs hétérogènes à base de rose Bengale pour la désinfection et une décontamination efficaces des eaux usées. Catal. Aujourd'hui 2023, 413, 113948. [CrossRef]

11. Flores, J.; Florès, V.; Moscoso, J.; Lopez, M.; Mil. Photocatalytic degradation of organic pollutants by Rose Bengal-SiO<sub>2</sub> avec un et sans noyau de magnétite dans le traitement de l'eau et des eaux usées. J. Hazard. Matre. 2023, 442, 130072. sans noyau de magnétite pour la dégradation et la destruction des médicaments. Catal. Aujourd'hui 2023, 413, 113994. [CrossRef]

12. Kirubakaran, DD; Velusamy, J.; Emadian, SS; Krishnamurthy, S.; Devadoss, A.; Nagarajan, S.; Das, S.; Pitchaimuthy, S. Points quantiques CdS biofonctionnalisés : une étude de cas sur la toxicité des nanomatériaux dans les eaux usées photocatalytiques Processus de traitement. ACS Omega 2023, 8, 19413-19424. [Référence croisée] [PubMed]

13. Lei, B.; Robertson, N. Mesocristaux TiO<sub>2</sub> : Immobilisation, fluoration de surface et application dans le traitement photocatalytique de l'eau. Appl. Le surf. Sci. 2023, 616, 156487. [Réf. croisée]

14. Arabkhanhi, P.; Saeedi, N.; Sadeghi, H.; Nounpour-Sisakht, S.; Gharaghani, M.; Astaram, A. Vert médiateur des extraits de plantes Synthese de nanocomposites d'oxyde de zinc et de nanofibres de carbone dotées de propriétés photocatalytiques et antimicrobiennes très efficaces pour le traitement des eaux usées. J. Hazard. Matre. 2023, 442, 130024.

15. Guo, M.; Yuan, B.; Sun, J.; Xiao, J.; Dong, J.; Caution, Y.; Yang, H.; Wei, D.; Wang, W., et coll. Conception rationnelle du molybdène Absorbent solaire au sulfure d'oxyde de tungstène avec dégradation photocatalytique améliorée vers la purification des eaux usées par colorant. Interface Sci. 2023, 631, 33-43. [Référence croisée] [PubMed]

16. Christoforidis, KC; Fornasiero, P. Production photocatalytique d'hydrogène : une faille dans l'approvisionnement énergétique futur. ChemCatChem 2017, 9, 1523-1544. [Référence croisée]

17. Dong, S.; Feng, J.; Fan, M.; Pi, Y.; Hu, L.; Han, X.; Liu, M.; Solei, J.; Sun, J. Développement récents dans le domaine photocatalytique hétérogène Traitement de l'eau à l'aide de photocatalyseurs sensibles à la lumière visible : une revue. RSC Adv. 2015, 5, 14610-14630. [Référence croisée]

18. Palaniyandiar, S.; Suresh Kumar, R.; Jayaraj, V.; Sankaranarayanan, V.N.; Sankaranarayanan, V.N.; Sankaranarayanan, V.N. Nanorods vers la dégradation de l'eau. J. Hazard. Matre. 2020, 31, 14795-14809. https://doi.org/10.1007/s10854-020-04043-w

16. Christoforidis, KC; Fornasiero, P. Production photocatalytique d'hydrogène : une faille dans l'approvisionnement énergétique futur. ChemCatCh 19. Tayeb, AM; Hussein, DS Synthèse de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et leur activité photocatalytique pour le bleu de méthylène. Suis. 2017, 9, 1523-1544. https://doi.org/10.1002/cctc.201601659.

17. Dong, S.; Feng, J.; Fan, M.; Pi, Y.; Hu, L.; Han, X.; Liu, M.; Solei, J.; Sun, J. Développement récents dans le photocatal hétérogène

20. Li, Z.; Meng, Y.; Zhao, Z. Développement récent sur la photocatalyse basée sur MoS<sub>2</sub> : une revue. J. Photochem. Photobiol. C Traitement de l'eau Photochem à l'aide de

18. Palanisamy, VK; Manoharan, K. ; Raman, K. ; Sundaram, R. Comportement photocatalytique efficace des nanorodes de sulfure de zinc piloté par la lumière du soleil vers la dégradation du rose Bengale. *J. Mater. Sci. Maître. Electron.* 2020, 31, 14795-14809. [\[Référence croisée\]](#)
19. Tayeb, AM; Hussein, DS Synthèse de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et leur activité photocatalytique pour le bleu de méthylène. *Suis. J. Nanomatère.* 2015, 3, 57-63.
20. Li, Z. ; Meng, X. ; Zhang, Z. Développement récent sur la photocatalyse basée sur MoS<sub>2</sub> : une revue. *J. Photochem. Photobiol. C Photochimie.* Rév.2018, 35, 39-55. [\[Référence croisée\]](#)
21. Li, Z. ; Wang, S. ; Wu, J. ; Zhou, W. Progrès récents dans les photocatalyseurs TiO<sub>2</sub> défectueux pour les applications énergétiques et environnementales. *Renouveler. Soutenir. Energy Rev.* 2022, 156, 111980. [\[CrossRef\]](#)
22. Chun-Te Lin, J. ; Sopajaree, K. ; Jitjanesuwan, T. ; Lu, M.-C. Application de la lumière visible sur le dioxyde de titane dopé au cuivre catalysant la dégradation des chlorophénols. *Sept. Purif. Technologie.* 2018, 191, 233-243.
23. Zhang, H. ; Wang, G. ; Chen, D. ; Niv, X. ; Li, J. Ajustement des performances photoélectrochimiques des nanocomposites Ag-TiO<sub>2</sub> via Réduction/oxydation de l'Ag. *Chimique. Maître.* 2008, 20, 6543-6549. [\[Référence croisée\]](#)
24. Soleil, M. ; Wang, Y. ; Croc, Y. ; Soleil, S. ; Yu, Z. Construction de composites ternaires MoS<sub>2</sub>/CdS/TiO<sub>2</sub> avec photocatalytique amélioré Activité et stabilité. *J. Alliances Compd.* 2016, 684, 335-341. [\[Référence croisée\]](#)
25. Dustgeer, M. ; Asma, ST; Jilani, A. ; Raza, K. ; Hussein, SZ ; Shakoor, Manitoba ; Iqbal, J. ; Abdel-wahab, MS; Darwesh, R. Synthèse et caractérisation d'un nouveau film mince de Cu<sub>2</sub>O pulvérisé monophasé : activité structurelle, antibactérienne et dégradation photocatalytique du bleu de méthylène. *Inorg. Chimique. Commun.* 2021, 128, 108606. [\[Réf. croisée\]](#)
26. Jilani, A. ; Iqbal, J. ; Rafique, S. ; Abdel-wahab, MS; Jamil, Y. ; Al-Ghamdi, AA Enquêtes sur le changement d'état chimique des photoélectrons morphologiques, optiques et à rayons X des couches minces de ZnO. *Optik* 2016, 127, 6358–6365. [\[Référence croisée\]](#)
27. Kumari, A. ; Zaman, M. ; Kumar, A. ; Singh, VR ; Ghosh, A. ; Sahoo, Saskatchewan ; Rahaman, A. ; Mandal, Saskatchewan ; Bhunia, S. Une approche alternative pour étudier le comportement photocatalytique du TiO<sub>2</sub> à l'aide de techniques spectroscopiques avancées basées sur le synchrotron. *J. Mater. Ing. Effectuez* 2023, 32, 10391-10401. [\[Référence croisée\]](#)
28. Shi, Y. ; P'tit.; Xu, Z. ; Guo, F. ; Li, Y. ; Shi, W. Le couplage synergique des effets piézoélectriques et plasmoniques régule la barrière Schottky dans les nanoparticules d'Ag/hétérostructure de nanofeuilles ultra-minces g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour améliorer l'activité photocatalytique. *Appl. Le surf. Sci.* 2023, 616, 156466. [\[Réf. croisée\]](#)
29. Di, S. ; Guo, S. ; Wang, Y. ; Wang, W. ; Jung, YM; Chen, L. ; Wang, L. Effet de résonance plasmonique de surface sur le transfert de charge dans Ag @ Composites Cu<sub>2</sub>O-rGO. *Maître. Chimique. Phys.* 2023, 301, 127621. [\[Référence croisée\]](#)
30. Hanafi, MF; Sapawe, N. Effet de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique du colorant bleu brillant Remazol en utilisant Catalyseur au nickel. *Maître. Aujourd'hui Proc.* 2020, 31, 318-320. [\[Référence croisée\]](#)
31. Reza, KM; Kurny, A. ; Gulshan, F. Paramètres affectant la dégradation photocatalytique des colorants utilisant du TiO<sub>2</sub> : une revue. *Appl. Sciences de l'eau.* 2017, 7, 1569-1578. [\[Référence croisée\]](#)
32. Mansfeldova, V. ; Zlamalova, M. ; Tarabkova, H. ; Janda, P. ; Vorokhta, M. ; Piliā, L. ; Kavan, L. Fonction de travail des monocristaux de TiO<sub>2</sub> (Anatase, Rutile et Brookite) : effets de l'environnement. *J. Phys. Chimique. C* 2021, 125, 1902-1912. [\[Référence croisée\]](#)
33. Huang, K. ; Li, C. ; Zheng, Y. ; Wang, L. ; Wang, W. ; Meng, X. Avancées récentes sur la photocatalyse à base d'argent : inhibition de la photocorrosion, amélioration de la réactivité à la lumière visible et accélération de la séparation des charges. *Sept. Purif. Technologie.* 2022, 283, 120194. [\[Référence croisée\]](#)
34. Yadav, AA; Faim, YM ; Kang, S.-W. Nanostructure d'oxyde de cuivre en forme de boule spongieuse modifiée par de l'oxyde de graphène réduit pour une production améliorée d'hydrogène photocatalytique. *Maître. Rés. Taureau.* 2021, 133, 111026. [\[Réf. croisée\]](#)
35. Wu, D. ; Liu, H. ; Chen, J. ; Liu, W. ; Hisstand, G. ; Wang, T. Hydrogels de graphène réduits microporeux 3D réticulés intégrés à des NP de Cu comme photocatalyseur pour l'évolution de l'hydrogène. *J. Interface Colloïde Sci.* 2020, 577, 441-449. [\[Référence croisée\]](#)

Avis de non-responsabilité/Note de l'éditeur : Les déclarations, opinions et données contenues dans toutes les publications sont uniquement celles du ou des auteurs et contributeurs individuels et non de MDPI et/ou du ou des éditeurs. MDPI et/ou le(s) éditeur(s) déclinent toute responsabilité pour tout préjudice corporel ou matériel résultant des idées, méthodes, instructions ou produits mentionnés dans le contenu.