



HAL
open science

ELABORATION DE TiO₂ SOUS FORME DE COUCHE MINCE DOPÉE ET NANOTUBULAIRE : CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE ET PERFORMANCE PHOTOCATALYTIQUE

Atef Atyaoui

► **To cite this version:**

Atef Atyaoui. ELABORATION DE TiO₂ SOUS FORME DE COUCHE MINCE DOPÉE ET NANOTUBULAIRE : CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE ET PERFORMANCE PHOTOCATALYTIQUE. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT : . tel-00864900

HAL Id: tel-00864900

<https://theses.hal.science/tel-00864900>

Submitted on 23 Sep 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE THESE

Présenté pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT EN COTUTELLE EN CHIMIE

Par :

Atef Atyaoui

Ingénieur en Chimie Analytique & Instrumentation

Sujet :
**ELABORATION DE TiO₂ SOUS FORME DE COUCHE MINCE
DOPEE ET NANOTUBULAIRE : CARACTÉRISATION
ÉLECTROCHIMIQUE ET PERFORMANCE
PHOTOCATALYTIQUE**

Soutenu le 1^{er} mars 2013 devant la commission d'examen :

Mme. Najoua SRASRA	Président de jury	Professeur	UPMC
Mme Mme Valérie KELLER	Examineur	Directeur de Recherches	UdS
Mr Mohamed Kadri YOUNES	Examineur	Professeur	F.S.T
Mme Farzaneh AREFI-KHONSARI	Examineur	Professeur	F.S.T
Mme. L. BOUSSELMY	Directeur de thèse	Maître de conférences	CERTE
Mme. E.SUTTER	Directeur de thèse	Professeur	UPMC



Année universitaire 2012-2013



Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier tous ceux qui y ont contribué, directement ou indirectement, lors des quatre années en cotutelle.

Je tiens tout particulièrement à remercier Mme Latifa Bousselmi, Maître de conférences et Mme Eliane Sutter, Professeur, promoteurs de cette thèse de doctorat en cotutelle et dont les idées, les conseils et les critiques, mais aussi les encouragements, m'ont été d'une aide précieuse. Les deux ont fait plus que leur devoir comme directeurs de thèse et c'est pourquoi ils ont ma reconnaissance la plus profonde.

Je remercie vivement Monsieur Hubert Cachet, Docteur bénévole au laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, de son investissement sans compter dans ce sujet et de ses qualités humaines.

Je remercie le professeur X, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur Mohamed Kadri Younes, professeur à la Faculté des Sciences de Tunis (FST), et Madame Valérie Keller, Docteur au laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, pour leur participation à l'évaluation scientifique de ces travaux en tant que rapporteurs et puis en tant que membres dans le jury. Je les remercie aussi pour la rédaction des rapports dans les délais très contraignants.

J'adresse mes remerciements à Madame Farzaneh Arefi-Khonzari, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, d'avoir accepté de participer au jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les équipes des laboratoires Traitement des Eaux Usées et Interfaces et Systèmes Electrochimiques, enseignants, chercheurs, étudiants, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et dont la bonne humeur permanente m'a permis de travailler dans une ambiance agréable tout au long de cette thèse.

Je remercie mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce je suis. Ma reconnaissance envers eux est inexprimable.

Sommaire

Introduction ----- 1

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I- Les semi-conducteurs ----- 3

I-1- Introduction	3
I-2- Propriétés des semi-conducteurs	4
I-2-1- Semi-conducteurs purs	4
I-2-2- Nature de la conduction dans un semi-conducteur pur	4
I-2-3- Semi-conducteurs dopés	4
I-3- Electrochimie des semi-conducteurs	5
I-3-1- Différence entre une interface métal/électrolyte et semi-conducteur/électrolyte	5
I-3-1- Conduction électrique des semi-conducteurs et échange des électrons avec l'électrolyte	6

III- Le dioxyde de titane ----- 8

III-1- Phases anatase et rutile	8
III-2- Procédés d'élaboration d'une couche de dioxyde de titane	9
III-2-1- Les oxydes chimiques	9
III-2-2- Les oxydes thermiques	9
III-2-4- Oxydation électrolytique par plasma	10
III-2-3- Les oxydes électrochimiques	10

IV- Le traitement de l'eau par photocatalyse ----- 11

IV-1- Introduction à la photocatalyse hétérogène	11
IV -2- La catalyse	11
IV -3- La photocatalyse hétérogène	12
IV -4- Applications de la photocatalyse à la décontamination de l'eau	15
IV -5- Facteurs principales influençant la photocatalyse hétérogène: phénomène d'adsorption et phénomène de recombinaison	15
IV -5- Facteurs secondaires influençant la photocatalyse hétérogène	16
IV -5-1- La photolyse directe	16
IV -5-2- Influence d'accepteurs d'électrons (O ₂ , H ₂ O ₂ ...)	17
IV -5-3- Influence du pH	18
IV -5-4- Influence de la concentration en catalyseur	19
IV -5-5- Influence du flux lumineux	19
IV -5-6- Influence de la température	20
IV -5-7- Influence d'ions en solution	20
IV -5-8- Catalyseur supporté	21

V- La photoélectrocatalyse ----- 21

V-1- Introduction	21
V-2- Principe de la photoélectrocatalyse	21
V-3- Facteurs influençant la photoélectrocatalyse	22
V-4- Exemples d'oxydation de polluants organiques	25
V-4-1- Méthanol	25
V-4-2- Black Amido	26

VI- La modification de la nature de la surface: Déposition électrochimique des terres rares ----- 30

VII- La modification de la structure de la surface : La structure nanotubulaire ----- 30

VII-1- Introduction	30
VII -2- Elaboration des nanotubes de TiO ₂	31
VII -2- 1 Composition de l'électrolyte	31
VII -2- 2 Tension d'anodisation	32
VII -3- Effet de la géométrie et morphologie sur la photoactivité des nanotubes	37

VII -4- Effet des états de surface sur l'activité des nanotubes de TiO ₂	37
---	----

Chapitre 2 : Conditions expérimentales

I- Elaboration d'une couche de TiO₂ par oxydation anodique (mince et nanotubulaire) --	46
I-1- Principe de la préparation de TiO ₂ par oxydation anodique	46
I-2- Préparation des électrodes	46
I-3- Les techniques d'anodisation	47
I-3- Cas d'une couche mince de TiO ₂	47
I-3- Cas d'une couche nanotubulaire de TiO ₂	48
II- La déposition électrochimique du cérium (IV) sur l'électrode de Ti/TiO₂	49
III- Cellules, réactifs, électrolyte et montage	50
IV- Techniques électrochimiques	51
IV-1- Techniques électrochimiques stationnaires	51
IV-1-1- Suivi du potentiel en circuit ouvert	51
IV-1-2- Courbes de polarisation	52
IV-2- Techniques électrochimiques transitoires	52
IV-2-1- La chronoampérométrie	52
IV-2-2- La voltamétrie cyclique	53
IV-2-3- La spectroscopie d'impédance électrochimique	53
V- Méthodes d'analyses	55
V-1- Diffraction des RX	55
V-2- Microscopie RAMAN	56
V-3- Microscopie Electronique à Balayage MEB	57

Chapitre 3 : Résultats expérimentaux

A- Une couche mine de TiO₂ modifiée avec des espèces de Cérium

I- Introduction	59
II- Caractérisation des électrodes	60
II-1- La structure cristallographique de la surface des électrodes:DRX	60
II-2- La morphologie de la surface: MEB	61
III- Comportement de l'interface en présence d'un polluan type (méthanol)	62
III-1- Suivi de l'évolution du potentiel libre -	62
III-2- Les réponses en photocourant	64
III-3- La voltamétrie linéaire	65
III-4- La spectroscopie d'impédance électrochimique	66
IV- La photolyse, photocatalyse et photoélectrocatalyse du Black Amido sur une électrode de TiO₂	70
V- Comparaison avec l'interface de la couche mince non dopée	72
VI- Conclusion	73

B- Une couche nanotubulaire de TiO₂

B-1/ Effet du milieu d'anodisation	77
I- Caractérisation analytique des électrodes	78
I-1- La structure cristallographique de la surface des électrodes: RAMAN	78
I-2- La morphologie de la surface des électrodes: MEB	79
I-3- Caractéristique géométrique des couches nanotubulaires	80

I-4- Caractéristique électrochimique des couches nanotubulaires -----	83
II- Comportement de l'inteface en présence d'un polluan type (méthanol) -----	91
II-1- Suivi de l'évolution du potentiel libre - -----	91
II-2- Les réponses en photocourant-----	92
II-3- La voltamétrie cyclique-----	94
II-3- 1 Comportement cathodique -----	94
II-3- 2 Comportement anodique -----	96
II-4- La spectroscopie d'impédance électrochimique-----	97
III- Performances photocatalytiques des électrodes nanotubulaire de TiO₂ -----	101
IV- Conclusion -----	103
B-2/ Effet du potentiel d'anodisation-----	133
I- Caractérisation analytiques des électrodes -----	108
I-1- Formation des nanotubes de TiO ₂ -----	108
I-2- La morphologie de la surface des électrodes: MEB-----	110
I-3- La structure cristallographique de la surface des électrodes:DRX,RAMAN -----	112
II- Comportement de l'interface en présence d'un polluan type (méthanol) -----	115
II-1- Suivi de l'évolution du potentiel libre - -----	115
II-2- Les réponses en photocourant-----	117
II-3- Comportement des couches NT dans le domaine cathodique-----	145
II-4- La spectroscopie d'impédance électrochimique-----	120
III- Comportement de l'interface en présence d'un polluan type (Black Amido) -----	122
III-1- Suivi de l'évolution du potentiel libre - -----	122
III-2- Les réponses en photocourant-----	123
III-3- Réponse en photoélectrocatalyse -----	124
IV- Performances photocatalytiques des électrodes nanotubulaire de TiO₂-----	125
V- Performances photo-électro-catalytiques des électrodes nanotubulaire de TiO₂ -----	127
VI- Conclusion -----	128
Conclusion -----	-132

Introduction

L'utilisation à outrance des pesticides, engrais et herbicides ; le rejet des effluents industriels (même faiblement concentrés en produits toxiques) ainsi que le stockage des déchets ménagers (décharges municipales) sont les principales sources de contamination des eaux de surface et des nappes phréatiques. Il est évident que si l'on veut avoir une eau qui soit consommable et sans risque pour la santé humaine et l'environnement, il faut premièrement limiter la pollution à la source et deuxièmement traiter la pollution résiduelle de manière à obtenir la qualité nécessaire en vue d'un recyclage ou pour protéger l'environnement suite à un déversement dans le milieu récepteur.

Le traitement de l'eau est une combinaison de processus physiques, mécaniques, chimiques et biologiques tels que la filtration, la floculation, la décantation, la désinfection ou encore l'oxydation chimique des polluants organiques. Le traitement idéal est celui qui consiste à éliminer les composés organiques toxiques par voie biologique. Cependant, certains composés organiques " biologiquement récalcitrants " résistent à ce traitement, soit parce qu'ils se dégradent trop lentement (c'est le cas des macromolécules), soit parce qu'ils empoisonnent les microorganismes, cas de certains composés chimiques tel que les herbicide, colorants...etc.

Des progrès récents dans le traitement des composés organiques " biologiquement récalcitrants " par techniques d'oxydations avancées (TOA) ont été atteints. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en sels minéraux. En effet, ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Ces méthodes sont basées sur l'irradiation U.V. de l'eau à traiter, en présence d'eau oxygénée (H_2O_2/UV), d'ozone (O_3/UV) ou d'une combinaison des deux ($O_3/H_2O_2/UV$) afin de former des radicaux hydroxyles à haut pouvoir d'oxydation. Ces derniers peuvent aussi être générés suite à l'excitation d'un semi-conducteur, par des photons émis par une lampe UV ou le soleil, lorsqu'il est au contact de l'eau : c'est la photocatalyse.

Le laboratoire Traitement et Recyclage des Eaux Usée (LTRE), du Centre de Recherches et des Technologies des Eaux (CERTÉ) développe le procédé photocatalytique dans un objectif d'amélioration des performances pour une application industrielle dans le contexte tunisien. Le photocatalyseur le plus utilisé pour cet objectif est le TiO_2 .

Le laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), Université Pierre et Marie Curie, s'intéresse aux métaux et semi-conducteurs et le comportement des interfaces.

Cette étude est menée dans le cadre d'une collaboration (co-tutelle de thèse) entre les deux laboratoires (LTEU et LISE). L'objectif est l'élaboration des électrodes de TiO₂ préparées par oxydation anodique du titane avec **différentes structures** (couche mince et nanotubes) et modifiées avec des espèces de cérium par électrodéposition. L'objectif est d'agir sur les propriétés physiques et électrochimiques de la couche de TiO₂ afin d'améliorer les performances photocatalytiques. Pour cet objectif, l'étude a été réalisée en présence et en absence de lumière UV-A et de concentration variables de polluants types.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres :

➤ Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique relative au, semi-conducteur TiO₂, à son application en photocatalyse et aux différents paramètres influençant son rendement photocatalytique.

➤ Le second chapitre, est consacré aux conditions expérimentales et à la présentation des méthodes mises en œuvre dans le cadre de ce travail pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces et nanotubes de TiO₂.

➤ Le troisième chapitre groupe les résultats expérimentaux et comporte trois parties. La première partie est consacrée à la caractérisation d'une couche mince de TiO₂ modifiée avec des espèces de cérium. La deuxième et la troisième partie, portent sur le comportement de l'interface des films de nanotubes de TiO₂ (NTT) obtenus dans différents électrolytes (effet de l'électrolyte) et en imposant différents potentiels d'anodisation (effet du potentiel). L'influence des propriétés électroniques et des caractéristiques géométriques de ces films sur l'efficacité photocatalytique a été étudiée.



Chapitre I

Etude bibliographique

Dans ce chapitre, une synthèse bibliographique consacrée à la présentation du matériau photocatalyseur (TiO₂), considéré le plus intéressant semi-conducteur du fait de ses caractéristiques propres. Puis, est abordée l'importance de la photocatalyse dans la désinfection des eaux usées ainsi que les différents paramètres influençant cette technique. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est axée sur la présentation de la *photoélectrocatalyse*, *la modification de la nature de la surface*, par dopage ou déposition électrochimique des métaux et de *sa structure* sous des formes bien précises et leurs rôles sur l'amélioration de l'activité photocatalytique du TiO₂.

I- Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs tels que TiO₂, ZnO, CdS, SnO₂ ont prouvé leur activité sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde appropriée et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs. Toutefois, les recherches menées jusque là ont toutes montré que le dioxyde de titane est le matériau le plus intéressant du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation, de la non toxicité et son prix de revient relativement bas. Dans un premier temps, il nous apparaît utile de présenter les propriétés des semi-conducteurs.

I-1- Introduction

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides utilisés pour la fabrication des composants électroniques. Le matériau semi-conducteur le plus utilisé est le silicium (Si). Autres matériaux semi-conducteurs : germanium(Ge), arséniure de gallium (AsGa), phosphore d'indium (InP)...

Ils sont caractérisés par leur résistivité qui peut varier de 10⁻⁴ Ω.m à 10² Ω.m en fonction de la température (ρ diminue lorsque T augmente) : ils se situent donc entre les conducteurs et les isolants.

Les semi-conducteurs ont été découverts au XIX^{ème} siècle mais leurs applications pratiques ont commencé en 1947 avec la découverte du transistor qui a remplacé les tubes à vide, encombrants, peu fiables et grands consommateurs d'énergie.

Composants à semi-conducteurs : diodes à jonction, transistors bipolaires, transistors à effet de champ (JFET et MOSFET), composants de puissance (thyristors, triacs, IGBT...), circuits intégrés [1].

I-2- Propriétés des semi-conducteurs

I-2-1- Semi-conducteurs purs

Les semi-conducteurs purs sont des solides cristallisés : les atomes sont régulièrement disposés dans l'espace, ils forment un cristal. Dans le cas du silicium par exemple, chaque atome possède quatre électrons périphériques qu'il met en commun avec les quatre atomes voisins → liaisons entre atomes assurant la rigidité du cristal.

Sous l'effet de la température ambiante, certains électrons peuvent acquérir une énergie suffisante pour quitter une liaison entre deux atomes → il y a alors création d'une paire électron/trou. L'atome de silicium correspondant devient alors un ion positif [1].

I-2-2- Nature de la conduction dans un semi-conducteur pur

Un semi-conducteur pur ou intrinsèque est un semi-conducteur dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs. Le courant électrique dans un semi-conducteur pur est constitué :

- d'électrons libres qui se déplacent entre les atomes de silicium ;
- d'électrons liés qui peuvent se déplacer de trou en trou : équivalent au déplacement d'un trou. Un trou est donc équivalent à une charge +e sautant d'atome en atome.

Dans un semi-conducteur pur, chaque électron libéré crée un trou → concentration de trous = concentration d'électrons libres ($\approx 10^9 \text{ e}^-/\text{cm}^3$ pour le silicium à 25 °C).

Plus la température augmente, plus il y a création de paires électron/trou → augmentation de la conductivité d'un semi-conducteur avec la température [2].

I-2-3- Semi-conducteurs dopés

Dans un cristal de semi-conducteur pur, on ajoute des impuretés (atomes étrangers) possédant 5 électrons périphériques pour un type N, ex : arsenic, phosphore, antimoine. C'est le dopage. Parmi ces 5 électrons périphériques, 4 forment des liaisons avec des atomes de silicium, le cinquième devient un électron libre. Les atomes d'impuretés sont appelés **donneurs** (d'électrons). Ils deviennent des ions positifs fixes par rapport au cristal.

Le nombre d'électrons libres augmente dans le cristal → concentration d'électrons libres > concentration de trous. *Les électrons sont majoritaires* et les trous sont minoritaires, le semi-conducteur est de *type N*.

De même, si on ajoute à un cristal de semi-conducteur pur des atomes d'impuretés possédant 3 électrons périphériques, il manque un électron pour assurer une liaison → création d'un trou qui peut accepter un électron : les impuretés sont des **accepteurs** (d'électrons), ex: bore, gallium, aluminium, indium. Ils deviennent des ions négatifs fixes par rapport au cristal. Le nombre de trous augmente : concentration de trous > concentration d'électrons libres. *Les trous sont majoritaires* et les électrons minoritaires. Le semi-conducteur est de *type P* [2].

I-3- Electrochimie du semi-conducteur

La présentation de l'électrochimie du semi-conducteur qui va suivre restera très succincte. Seuls les éléments utiles à la compréhension des mécanismes étudiés sont détaillés.

I-3-1- Différence entre une interface métal/électrolyte et semi-conducteur/électrolyte

L'électrode métallique est considérée, suivant les conditions de polarisation, un puits ou une source parfaite d'électrons, si bien que la charge superficielle de l'électrode se trouve confinée dans une épaisseur beaucoup plus petite que l'épaisseur de la *couche d'Helmutz* (**Fig1-4**). La différence de potentiel qui s'instaure entre l'électrode et l'électrolyte dans ce cas presque exclusivement dans la solution, dans la double *couche électrochimique*.

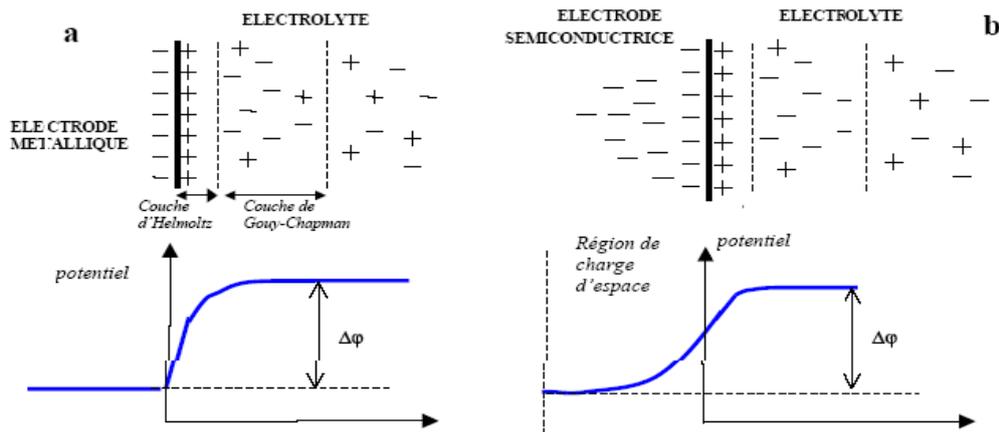


Fig1-4: Représentation schématique de l'interface métal/électrolyte(a) et semi-conducteur /électrolyte(b) [2].

Dans un semi-conducteur, le nombre de porteurs de charges est beaucoup plus faible et la charge au sein du matériau se répartit sur une épaisseur non négligeable, typiquement de quelques dizaines d'Angströms : c'est **la région de charge d'espace**. La quasi-totalité de la différence de potentiel s'établit cette fois dans l'électrode. Comme dans la double couche électrochimique, la région de charge d'espace est assimilable à une capacité que l'on nomme **capacité de charge d'espace** [3].

I-3-2- Conduction électrique des semi-conducteurs et échange des électrons avec l'électrolyte

La différence de potentiel, qui s'établit dans un semi-conducteur en contact avec un électrolyte conduit à une courbure des bandes énergétique de conduction et de valence. Trois situations sont alors possibles :

- L'équilibre électrochimique est tel qu'aucune différence de potentiel ne s'établit entre l'électrode et la solution, ou bien l'électrode est polarisée de manière à ce que cette différence de potentiel soit nulle : Les bandes sont plates (**fig 1-5-a**). Le potentiel pour lequel cette situation est observée est nommé **potentiel de bande plate** (V_{pb}).
- Pour un semi-conducteur de type n (resp. type p), l'électrode est polarisée anodiquement (resp. cathodiquement), (**fig 1-5-b**). Les porteurs majoritaires (électrons pour un semi conducteur de type n et trous pour un type p) sont transférés profondément dans l'électrode et ne peuvent participer aux réactions électrochimiques. Le semi-conducteur est dit alors en **situation d'appauvrissement**.

- Pour un semi-conducteur de type n (resp. type p), l'électrode est polarisée cathodiquement (resp. anodiquement) (**fig 1-5-c**). Les porteurs majoritaires s'accumulent cette fois à la surface de l'électrode. L'établissement d'un courant entre l'électrode et l'électrolyte est possible. Les éventuelles réactions électrochimiques sont possibles. Le semi-conducteur est dit alors en *situation d'accumulation*.

Dans tous les cas, la différence entre l'énergie des bords des bandes de conduction ou de valence (E_{cs} et E_{vs}) et celles des bandes au sein du matériau (E_c et E_v) est appelée *courbure de bandes*.

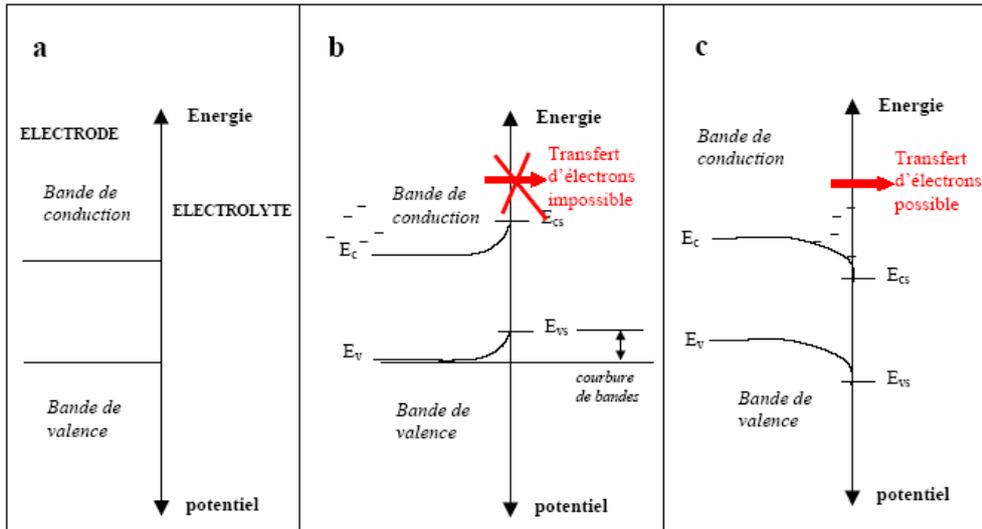


Fig1-5 : Situations énergétiques possibles d'un semi-conducteur de type n. Situations de bande plates(a) ; Situation d'appauvrissement(b) ; Situation d'accumulation(c) [3].

La situation d'appauvrissement interfaciale (**fig 1-5-b**) est très utile pour caractériser la nature d'un semi-conducteur (type n ou type p). En effet, dans une telle configuration de charge, la capacité d'interface C vérifie la relation de **Mott-schotky** :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{dc}^2} + \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e_0 N} \left(V - V_{bp} - \frac{kT}{e_0} \right)$$

C_{dc} étant la capacité de double couche, ϵ la constante diélectrique du milieu d'étude, ϵ_0 La permittivité du vide, N le taux de dopage, e_0 la charge de l'électron, k la constante de Boltzman, T la température, V_{pb} potentiel de bande plate et V le potentiel appliqué à l'électrode. $V - V_{bp}$ représente la courbure des bandes du semi-conducteur et le tracé $1 / C^2$ en

fonction potentiel appliqué conduira donc à une droite de pente positive pour un semi-conducteur de type n et négative pour un de type p [3].

III- Le dioxyde de titane

III-1- Phases anatase et rutile

TiO₂ existe sous différentes formes cristallographiques. Nous nous sommes intéressés aux phases anatase et rutile. Comme le titane métallique, TiO₂ possède de nombreuses applications technologiques. L'anatase possède un indice de réfraction élevé et n'absorbe pas dans le visible ; ses propriétés optiques en font un très bon pigment blanc pour plastiques, peintures ou papiers. La phase anatase a aussi été étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses études sont également menées sur ces phases pour leurs applications en photocatalyse [4]. Les structures des phases anatase et rutile sont présentées respectivement par les **figures 1-1 et 1-2**.

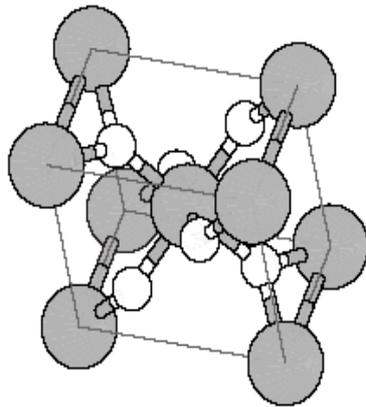


Fig1-1: Structure de la phase rutile de TiO₂. Grandes sphères : Ti. Petites sphères : O.

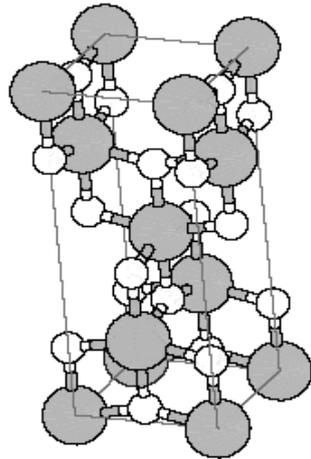


Fig1-2: Structure de la phase anatase de TiO_2 , maille conventionnelle. Grandes sphères : Ti, Petites sphères : O.

III-2- Procédés d'élaboration d'une couche de dioxyde de titane

Les techniques d'élaboration sont nombreuses. Notre recherche bibliographique nous a conduit aux principales méthodes présentées ci-dessous. Toutefois, les critères de coût de revient et d'utilisation sur de grandes surfaces ne permettent de retenir que quelques unes dont la mise en œuvre est envisageable dans le domaine du traitement des eaux usées [5].

III-2-1- Les oxydes chimiques

Une fine couche de dioxyde de titane TiO_2 peut être déposée sur un substrat quelconque à partir d'une solution aqueuse par la méthode L.P.D (liquid Phase Deposition). Le substrat peut être un métal, une céramique ou une tranche de silicium.

III-2-2- Les oxydes thermiques

Une couche d'oxyde peut être générée sur un substrat de titane par voie thermique. Pour obtenir l'oxyde de titane en mode thermique il faut assurer des conditions opératoires bien précises citées dans la littérature.

II-2-3- Oxydation électrolytique par Plasma [6]

C'est une technique de revêtement assez récente. Elle consiste tout d'abord à déposer un film de titane d'épaisseur 240 ± 20 nm en utilisant le procédé PVD d'après la **figure 1-3**.

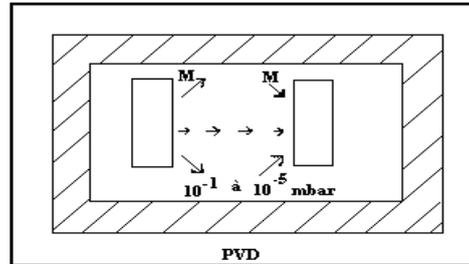


Fig1-3: Schéma de principe du procédé PVD [5].

Le substrat est de l'aluminium oxydé et la source est constituée de titane. On réalise un vide de 4.10^{-7} mbar, ensuite, on procède à une pulvérisation dans 99,998 % d'argon à 5.10^{-3} mbar. Le film obtenu est constitué de 99,6 % de titane avec des impuretés de Cr, Al, Mn, Ni, V de l'ordre de 500 ppm, du fer et du cuivre dont les proportions sont respectivement 300 et 200 ppm.

La deuxième étape de cette technique consiste en une polarisation anodique du substrat de titane dans un électrolyte approprié (basique).

Contrairement aux autres techniques par dépôt, l'avantage principal de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir un film uniforme et qui a surtout une bonne adhérence au substrat.

III-2-4- Les oxydes électrochimiques

Une couche d'oxyde sur un substrat de titane peut être générée électrochimiquement soit en mode potentiostatique soit en mode galvanostatique. La nature et la croissance de la couche dépendent des conditions opératoires :

- nature et pH de la solution.
- méthode utilisée.

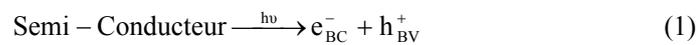
- température.

Cette méthode de préparation a été retenue pour notre travail expérimental.

IV- Le traitement de l'eau par photocatalyse :

IV-1- Introduction à la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est apparue dans les années 1970 [7]. Cette technique consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur [8]. Ce matériau subit une excitation par rayonnement qui permet à un électron de la bande de valence d'être éjecté dans la bande de conduction suivant la réaction suivante [9,10]:



Le trou h^+ formé peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé à la surface du semi-conducteur pour former des radicaux OH° très oxydants. En général, le semi-conducteur utilisé est le dioxyde de titane car il est stable et non toxique.

IV-2- La catalyse

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible [11]. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface). La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

La vitesse r_c d'une réaction catalytique se définit théoriquement comme le nombre de moles de réactif transformé par unité de temps et par unité de surface du catalyseur. La surface réelle d'une quantité donnée de catalyseur étant parfois difficile à connaître, on préfère dans la pratique définir r_c par rapport à l'unité de masse de ce catalyseur :

$$r_c = A_c * \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) * g(C_k) \quad (3)$$

r_c et A_c étant exprimés en $\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. La fonction $g(C_k)$ correspond à la fonction des concentrations.

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis diffuser dans la phase fluide.

IV-3- La photocatalyse hétérogène

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernaient le comportement photoélectrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large gap initiés par Fujishima et Honda [12]. Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photoinduite sur des électrodes de TiO_2 rutile.

Malgré le fort engouement dans ces recherches, la conversion efficace en hydrogène par le soleil n'a pas dépassé quelques pour-cent. Ceci est dû à la faible quantité de lumière recueillie par le TiO_2 car l'absorption fondamentale se situe dans la région des U.V, représentant environ 5% du spectre solaire (fig1-6).

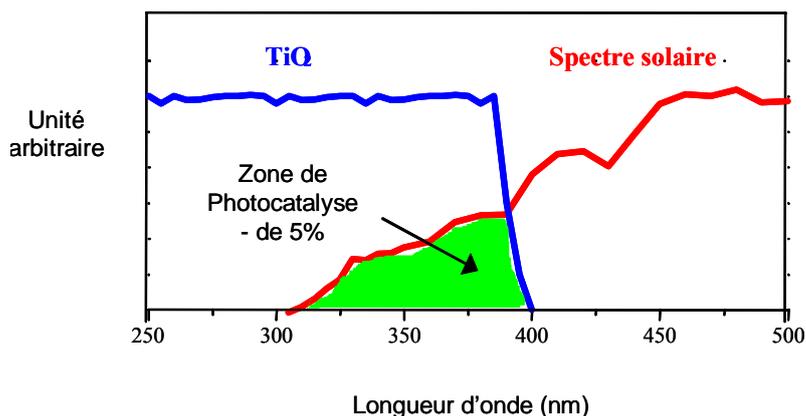


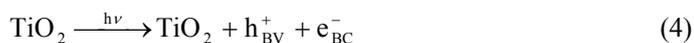
Fig1-6: Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO_2 [11].

Dans le milieu des années 80, l'intérêt s'est porté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs. La recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du TiO_2 dans l'eau [13].

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [14]. L'anatase a un gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm) [15]. L'anatase

a été montré comme étant la forme la plus active. Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après 385 nm (**fig1-6**).

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm (**fig1-7**). Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h⁺) et un site de réduction (un électron e⁻) [16]:



Les indices BC, BV et ads signifient respectivement bande de conduction, bande de valence et composé adsorbé.

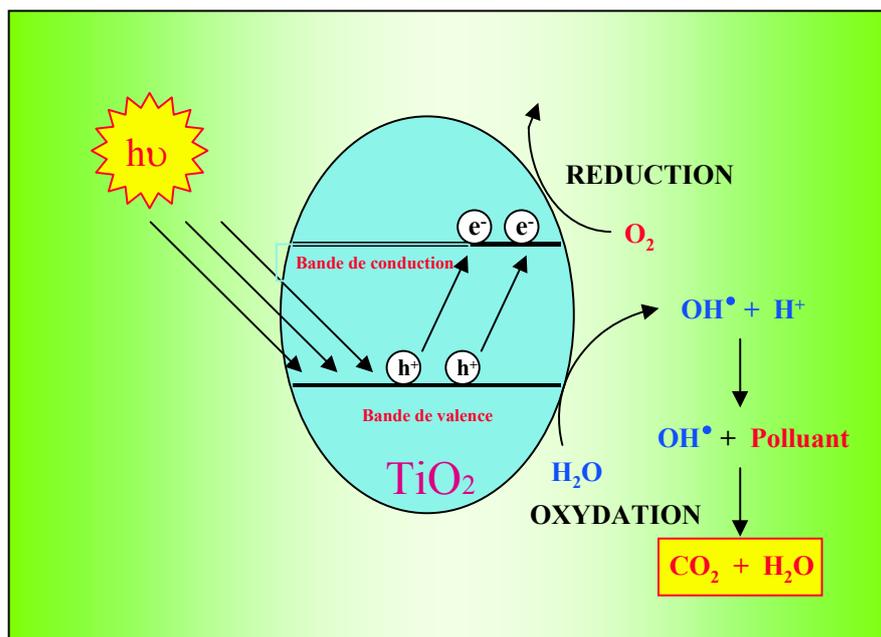


Fig1-7: Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique à la surface d'une nanoparticule de TiO₂ [16].

Les trous h⁺ réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH⁻ adsorbés et les produits organiques (R) adsorbés à la surface du semi-conducteur (équations 5 à 7) en formant des radicaux hydroxyles [17] et des produits intermédiaires notés R[°] :



Dans le cas des nanoparticules, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes [18]. Cette réaction limite la recombinaison des charges (équation 8):

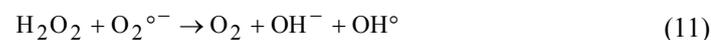


En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde [19]) :



Ces réactions expliquent l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [20]. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [21]. De plus, seule une fraction du spectre solaire (5% environ, **fig1-6**) est effectivement utilisable pour la dégradation.

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux [22] (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) [23,24] limitant la recombinaison des charges.



Le peroxyde d'hydrogène a le double avantage d'absorber dans l'U.V. et de conduire à la formation de nouveaux radicaux hydroxyles :



Malheureusement, le coefficient d'absorption molaire est faible entre 300 et 400 nm (composante U.V. du spectre lumineux de la lampe). Il est alors nécessaire d'utiliser une très forte concentration en peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des produits.

IV-4- Applications de la photocatalyse à la décontamination de l'eau

Le dioxyde de titane est un des matériaux les plus basiques dans notre vie de tous les jours. Il est utilisé dans une grande variété de peintures, de cosmétiques et dans l'alimentaire. Aujourd'hui, la consommation annuelle de TiO_2 dans le monde dépasse les trois millions de tonnes.

Pour des raisons évidentes, le type de TiO_2 qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photocatalyse. La photoactivité du dioxyde de titane conduit à la décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface. Ce phénomène peut être un problème, car les peintures contiennent des molécules qui peuvent être dégradées par l'action photocatalytique.

Dans d'autres cas, la photoactivité du TiO_2 joue un rôle positif : par exemple pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des produits toxiques, des bactéries, etc.... Pour toutes ces applications, la technologie photocatalytique peut être l'objet de développements industriels [14].

IV-5- Facteurs principales influençant la photocatalyse hétérogène : phénomène d'adsorption et phénomène de recombinaison

Suite à son potentiel d'application dans la minéralisation complète des polluants organiques, sous éclairage UV, le TiO_2 a été largement étudié et est déjà utilisé dans de nombreux procédés industriels [25]. Toutefois, Il existe deux facteurs qui affectent directement la dégradation photocatalytique des polluants organiques : le phénomène d'adsorption et de recombinaison [26]. Le premier pourrait être amélioré en augmentant la surface spécifique de l'électrode TiO_2 . Le deuxième reste l'inconvénient majeur limitant l'efficacité photocatalytique et entravant ainsi l'application pratique de cette méthode à l'échelle industrielle dans le domaine environnemental [27]. Par conséquent, dans le but d'améliorer l'adsorption des polluants, de diminuer l'effet de recombinaison des paires électrons trous photo générés et d'étendre le domaine d'absorption de TiO_2 dans le visible, des modifications de ce matériau ont été suggérées ce qui permettrait d'améliorer son activité photocatalytique [28]. Plusieurs solutions ont été proposées, parmi lesquelles : la modification de la structure de TiO_2 (permet surtout l'augmentation de la surface spécifique), la photoélectrocatalyse (permet la diminution de la recombinaison des paires e^-h^+),

l'électrodéposition et le dopage de TiO₂ (permet la diminution de la recombinaison et d'étendre l'absorption du catalyseur vers le visible) par des métaux de transition et par des terres rares....On reviendra plus en détail sur le principe de ces approches dans les paragraphes (V , IV, IIV) suivants.

IV-6- Autres facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène par le TiO₂ est influencée par un grand nombre de facteurs. Ainsi, pour obtenir une bonne activité photocatalytique il est nécessaire de travailler dans les conditions suivantes :

IV-6-1- La photolyse directe

La dégradation photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Lors de l'absorption des photons, les molécules passent à un état excité et cet excès d'énergie peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation qui entraînent :

- des modifications physiques : processus de désactivation radiatifs (fluorescence) ou non radiatifs (transfert d'énergie à une molécule ou photosensibilisation, transition d'un état excité à un autre état d'énergie inférieure).
- des modifications chimiques : la molécule peut subir une modification directe de son état excité en produit stable ou conduire à un intermédiaire réactif, par exemple un radical, capable d'amorcer une réaction en chaîne. Ces modifications peuvent avoir lieu sur la molécule isolée ou faire intervenir un autre réactif, par exemple l'oxygène.

L'absorption d'un quantum d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule. Le rendement quantique ϕ d'une réaction photochimique est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui réagissent sur le nombre de photons absorbés en un temps donné [29,30].

$$\Phi = \frac{r}{I_a} \quad (14)$$

Avec r : le nombre de moles réagissant par unité de temps,

I_a : le nombre de moles de photons absorbés par unité de temps,

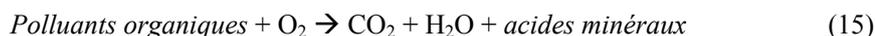
Trois cas sont alors envisageables,

- si $\phi = 1$: chaque photon absorbé produit une transformation chimique ;
- si $\phi < 1$: d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique ;
- si $\phi > 1$: une réaction en chaîne se met en place à partir d'un produit de transformation chimique.

Le domaine de longueur d'onde utilisé se situe généralement entre 200 et 700 nm (U.V. et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont, en général, trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques.

IV-6-2- Influence d'accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 , ...)

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement d'origine organique. L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire [31] :



L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur [32]. L'oxygène diminue la recombinaison trou/électron et forme des espèces $O_2^{\circ-}$ très réactives [33].

L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène est meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène [34]. L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3,0 eV tandis que pour le H_2O_2 elle est de 2,2 eV. De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH° par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H_2O_2 , sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié. *Le pH du milieu* joue un rôle important car l'ajout de H_2O_2 conduit à la formation de radicaux hydroperoxydes HO_2° en milieu acide :



Le pKa de la réaction précédente est de 4,88. La réaction de formation des radicaux HO_2° est donc favorisée en milieu acide. Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent :



A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en H_2O_2 a un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

IV-6-3- Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO_2 ainsi que la taille des agrégats [35]. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Il est de 6,5 environ pour le TiO_2 DEGUSSA P25 qui est le TiO_2 le plus utilisé en photocatalyse expérimentale. Pour des valeurs de pH supérieures ou inférieures à 6,5, la surface de l'oxyde est chargée. Donc, Il faut travailler en milieu acide ou basique pour que le TiO_2 ait une charge de surface (en fonction du polluant à détruire). Cette charge permet d'augmenter mais aussi de diminuer l'adsorption des polluants sur le catalyseur. La figure 1-8 présente un exemple d'adsorption/répulsion entre la surface de TiO_2 et un polluant en fonction du pH.

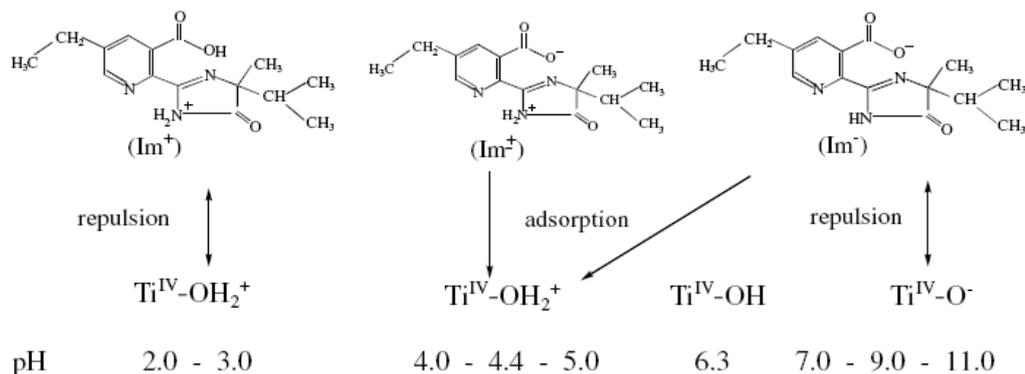


Fig1-8 : Exemple d'adsorption d'un polluant (imazethapyr) à la surface de TiO_2 , à différentes valeurs de pH [36].

IV-6-4- Influence de la concentration en catalyseur

La concentration en catalyseur est déterminante surtout pour les systèmes à catalyseur en suspension. Dans ce cas, elle doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluant mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement [37]. Il existe un optimum pour chaque cas (exemple **figure 1-9**).

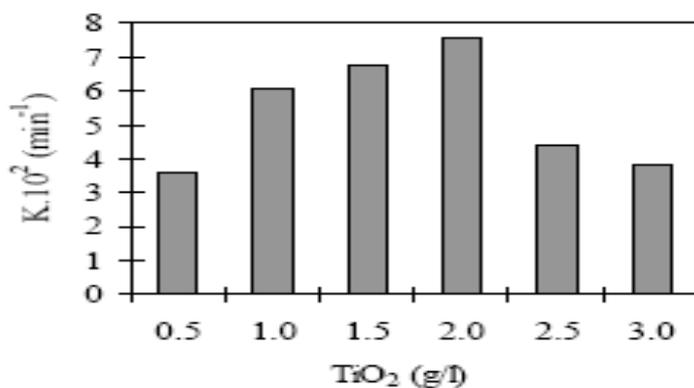


Fig1-9 : Exemple d'influence de la $[\text{TiO}_2]$ sur la cinétique de dégradation d'un polluant (Yellow Cibacron (YC)) à pH naturel [38].

IV-6-5- Influence du flux lumineux

Il n'est pas nécessaire de travailler avec une source lumineuse très puissante car le processus est limité par le transfert de masse à la surface du catalyseur. La **figure 1-10** montre

que l'expression de la vitesse de réaction (r) varie en fonction de l'intensité de la lumière (I) d'excitation. En effet à faibles valeurs de I la loi est linéaire alors qu'à moyennes valeurs, r est fonction de $I^{0,5}$. Par contre à des intensités importantes, la vitesse de réaction est indépendante de I .

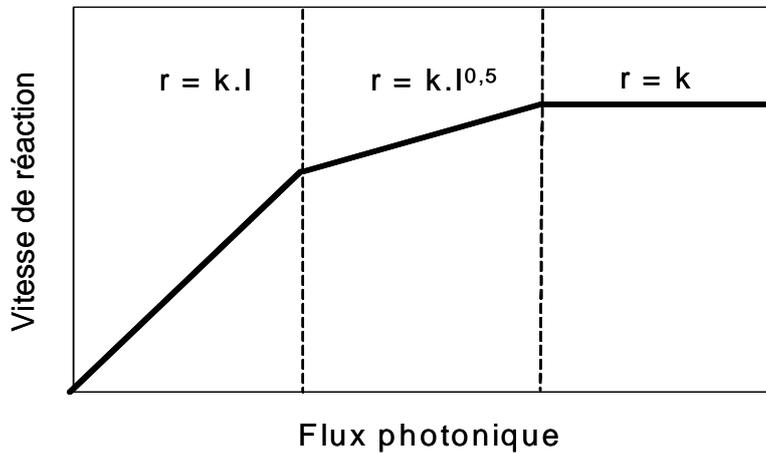


Fig1-10: Influence du flux photonique (flux lumineux I) sur la cinétique r de photodégradation [39].

IV-6-6- Influence de la température

La température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation, une température ambiante permet des économies d'énergie [33].

IV-6-7- Influence d'ions en solution

La présence d'ions métalliques est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques. Ainsi, la variation de la vitesse de photodégradation a été observée pour les hydrocarbures aromatiques, les acides benzoïques, les composés phénoliques, et d'autres composés organiques en présence d'ions métalliques, essentiellement Cu^{2+} , Fe^{3+} et Ag^+ [40].

Sykora [41] et coll. ont montré que l'influence des ions est fortement dépendante de la nature et de la concentration de l'ion considéré. La variation de la vitesse de photodégradation

par ajout d'ions métalliques peut être attribuée, dans un premier temps, à la faculté que possède cet ion à capturer les électrons formés à la surface du catalyseur, réduisant ainsi la recombinaison trou/électron. La vitesse d'annihilation trou/électron étant réduite, la quantité de radicaux hydroxyles à la surface du TiO₂ en est augmentée.

IV-6-8- Catalyseur supporté

Il est préférable d'utiliser un catalyseur supporté pour éviter l'étape de filtration à la fin du traitement photocatalytique. Toutefois, le système peut être limité par le phénomène de diffusion à l'interface du catalyseur. La vitesse de dégradation est alors fonction des conditions hydrodynamiques [42].

V- La photoélectrocatalyse

V-1- Introduction

La photocatalyse hétérogène par le TiO₂ a été largement étudiée pour le traitement de l'eau. Plusieurs études ont montrées que l'application de cette méthode peut conduire à l'élimination complète de la coloration, détoxification, et minéralisation des colorants textiles dans l'eau. Par contre, vu la rapidité de la recombinaison des paires e^-h^+ photogénérés, la réalisation d'un système pratique relatif à l'oxydation photocatalytique n'a pas été achevée avec succès.

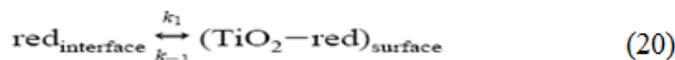
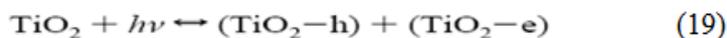
Récemment plusieurs essais ont été effectués pour augmenter l'efficacité photocatalytique du TiO₂. Ces essais incluent la déposition des métaux nobles, dopage des ions, addition des co- adsorbant inorganiques et la technologie photoélectrochimique [43 ,44].

V-2- Principe de la photoélectrocatalyse

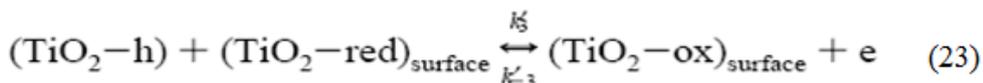
La photoélectrocatalyse apparait une technique prometteuse pour les études menées sur la dégradation photocatalytique des polluants organiques. Elle est basée sur l'application d'un potentiel anodique extérieur à l'électrode de travail conduisant à la photogénération des paires

é-h⁺ dans différentes directions, ce qui implique une réduction de la vitesse de recombinaison de ces paires électron - trou et donc une accélération de l'oxydation des composés organiques [43,44].

Le processus de la réaction photoélectrocatalytique (PEC) à l'anode peut être schématisé comme suit [45]:



Un autre schéma réactionnel possible est la réaction directe entre le trou (h⁺) et la substance organique en une seule étape de transfert de charge.



V-3- Facteurs influençant la photoélectrocatalyse

La photoélectrocatalyse est essentiellement influencée par le potentiel imposé, le pH et la concentration initiale du polluant. En effet pour avoir une bonne activité photoélectrocatalytique il faut travailler dans les conditions suivantes : avoir un potentiel imposé le plus élevé possible [46, 47] car ceci minimise mieux la recombinaison des paires e⁻/h⁺, il faut que le pH soit acide ou basique pour que le TiO₂ ait une charge de surface et la concentration du polluant doit être minimale.

- Effet du potentiel appliqué :

L'effet du potentiel appliqué sur la dégradation photoélectrocatalytique a été largement étudié [43, 46,47]. Ces études ont montré que la vitesse de dégradation est fortement dépendante du potentiel appliqué. En effet, une augmentation du potentiel appliqué conduit à une augmentation de la vitesse de dégradation. Ceci est dû non seulement au fait

que le potentiel externe permet la diminution de la recombinaison des paires e^-/h^+ photogénérées, mais aussi à l'amélioration des réactions d'électro-oxydation directe et/ou indirecte des anodes sous des potentiels appliqués élevés. Par exemple, la figure 1-11 montre que la constante de la vitesse de dégradation augmente de 0,023 à 0,0539 (2,5 fois), lorsque le potentiel appliqué passe de 2V à 30V

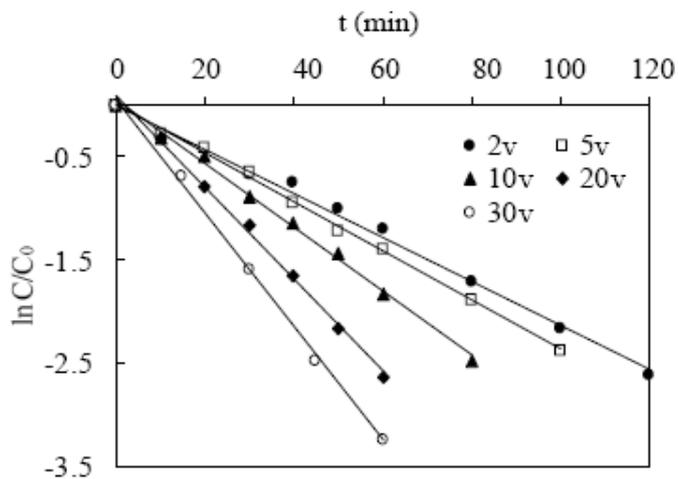


Fig1-11 : Exemple d'influence du potentiel appliqué sur la cinétique de la photoélectrocatalyse d'un polluant (RBOKR) [43].

- **Effet de la concentration initiale du polluant :**

La dégradation photoélectrocatalytique diminue pour des concentrations initiales élevées du polluant organique. Cet effet est lié à l'excès des molécules adsorbées à la surface du catalyseur qui vont occuper les sites actifs du catalyseur et par la suite causer une diminution de la quantité des radicaux oxydants OH^\bullet . De plus, une grande partie de la lumière est absorbée par ces molécules et une faible proportion atteint la surface et par conséquent l'efficacité de photodégradation diminue.

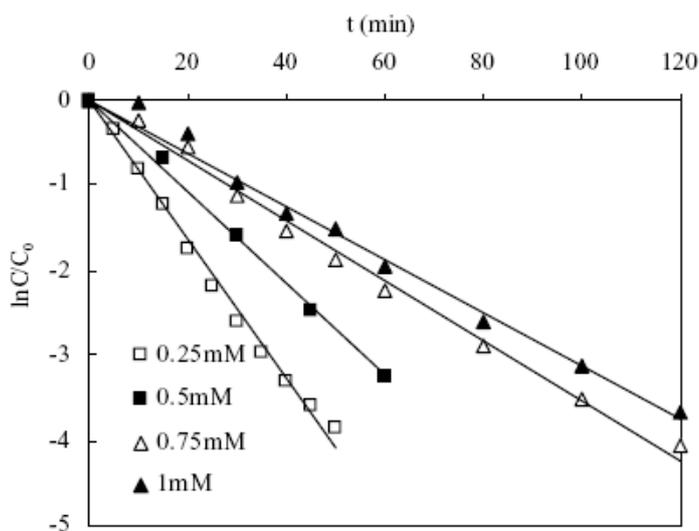


Fig1-12 : Exemple d'influence de la concentration initiale du polluant sur la cinétique de la photoélectrocatalyse d'un polluant (RBOKR) [43].

- **Effet du pH :**

La valeur du pH affecte énormément la vitesse de dégradation photoélectrocatalytique des composés organiques. Généralement, il faut travailler en milieu acide ou basique pour que le TiO_2 ait une charge de surface en fonction du polluant à détruire favorisant son adsorption à l'interface. De plus, dans certaines conditions, la dégradation photoélectrocatalytique est favorisée en milieu alcalin à cause de la formation d'une quantité de radicaux OH° très importante à ces valeurs de pH [48].

L'effet du pH et de la concentration du méthanol ont été étudiés sous un potentiel imposé de 1V [49]. Le photocourant enregistré est plus important : 8 et 52,6 $\mu A /cm^2$ respectivement pour une concentration de méthanol de 0 et 0,1M. Il augmente linéairement avec la concentration en méthanol selon une loi linéaire de pente 0,45.

Lorsque le pH de la solution est situé entre [10-13], le photocourant augmente rapidement en fonction du pH. L'évolution du photocourant, dans ce cas, est liée à la formation des radicaux OH° à grand pouvoir oxydants, il en résulte par conséquent une amélioration de l'oxydation du méthanol aux valeurs basiques de pH.

V-4- Exemple d'oxydation de polluants organiques.

Nous allons présenter le mécanisme de dégradation des deux polluants utilisés dans notre étude pour caractériser les électrodes produites et leurs performances photocatalytiques.

V-4-1- Méthanol

Un modèle du mécanisme de l'oxydation photoélectrochimique en présence du méthanol est illustré dans la figure 1-13 :

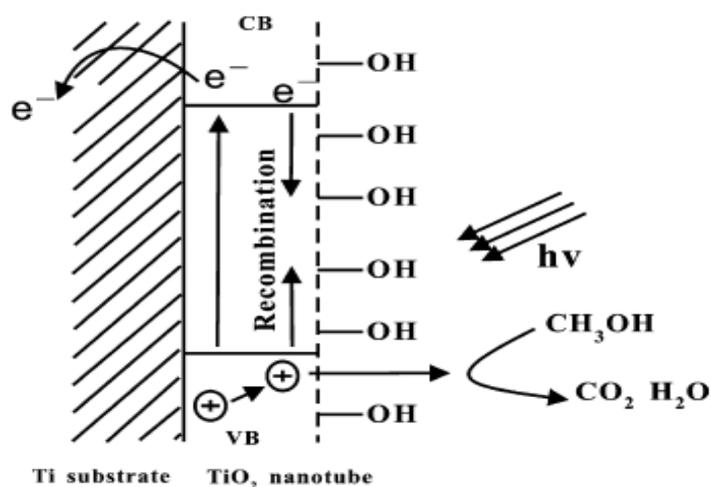


Figure 1-13: modèle du mécanisme de l'oxydation photoélectrochimique en présence du méthanol [46].

Lorsque l'électrode de TiO_2 est irradiée par une lumière ultra-violette, les électrons passent dans la bande de conduction en laissant des trous dans la bande de valence. L'application d'un potentiel externe à l'électrode de TiO_2 crée un champ électrique dans la zone de charge d'espace qui permet une bonne séparation entre les électrons et les trous, minimisant ainsi leur recombinaison, ce qui implique l'augmentation de l'efficacité photoélectrochimique. L'application d'un potentiel anodique favorise l'accumulation des trous à la surface du photocatalyseur. Le méthanol est facilement adsorbé à la surface de l'électrode recouverte par des groupements OH (propriété hydrophile de la surface), et il sera facilement oxydé par les trous à la surface. De plus, la présence du méthanol adsorbé peut empêcher la

recombinaison des électrons et des trous existant à la surface parce que la concentration des trous diminue par transfert rapide au méthanol caractérisé par sa tendance élevée à capturer les trous [46].

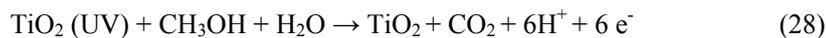
L'oxydation du méthanol peut être décrite comme suit : Lorsque l'électrode de TiO₂ est irradiée par une lumière ultra-violette, on assiste à une production d'un pair électron-trou selon la réaction suivante :



Les trous photogénérés à la surface peuvent réagir avec les espèces méthoxy du méthanol (CH₃O) selon la réaction suivante :



Le méthanol est donc oxydé par les trous et les électrons sont collectés à la surface en générant un courant d'oxydation :



Selon [46] et [47] on a pu constater que le méthanol s'oxyde à des potentiels voisins de 0,4 V sur des électrodes de TiO₂, mais cette valeur dépendrait de la méthode avec laquelle l'électrode a été élaborée. De plus, la vitesse de la réaction d'oxydation est d'ordre 1 par rapport à la concentration en méthanol.

V-4-2- Black Amido [50]

La dégradation du black Amido a été étudiée en détail par M.A. Meetani et al, par une photocatalyse homogène (UV/H₂O₂), au cours de laquelle la production des radicaux oxydants OH° a lieu suite à l'absorption des rayons UV par le peroxyde d'hydrogène. La catalyse homogène diffère de la photocatalyse hétérogène (UV/TiO₂), au cours de laquelle la production de radicaux est assurée par la réaction entre les molécules d'eau adsorbées à la surface du catalyseur et les trous photogénérés). Le suivi de la réaction de dégradation photocatalytique a été effectué en utilisant la spectroscopie UV-Visible, la chromatographie

liquide à haute performance (HPLC) et la chromatographie liquide couplée à spectroscopie de masse (LC-MS) en vue de déterminer les différents mécanismes de dégradation et les différents produits intermédiaires. Il a été trouvé que la réaction de dégradation du black amido est initiée par les radicaux OH° formés par photolyse des molécules de peroxyde d'hydrogène. Ces radicaux se fixent préférentiellement sur les groupements fonctionnels riches en électrons de la molécule du colorant et conduisent à différents mécanismes de dégradation y compris la dénitruration, la désulfonation et la diazotisation, comme le montre la **figure 1-14**.

Ouverture radicalaire de la fonction azoïque

Les radicaux OH° se fixent d'une manière préférable sur les groupements azoïques en raison de la présence des bandes ou de liaisons π au niveau de ces groupements. L'attaque a lieu au niveau du doublet ou à proximité de l'atome de l'azote du groupement azoïque conduisant à plusieurs chemins d'ouverture de la molécule et à un nombre identifiable de produits (**figure 1-14**) comme les hydroxyle-amines (*structure 1, 11*) les hydroxyl-hydrazines (*structure 8, 10, 11*) les composés "nitrosoïques" (*structures 1, 4*) et diazoïques (*structures 6, 9*). Cette ouverture du groupement $\text{N}=\text{N}$ peut aussi conduire à des amines (*structure 3*) et à des "ketoïmines" (*structure 2*). D'après les résultats d'analyses, un résultat intéressant a été observé c'est que le groupement azoïque attaché au phényle non substitué est plus susceptible à l'attaque OH° . Ceci pourrait être attribué en se basant sur le fait que le groupement azoïque attaché au groupement nitrophényle est relativement en déficit d'électrons en le comparant avec celui attaché au phényle. La perte du groupement $\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ est une autre possibilité qui peut favoriser la formation des phénols (**figure 1-14, structure 7**) et des arènes (**figure 1-14, structure 5**).

Dénitruration radicalaire (schéma 1)

L'attaque des radicaux OH° sur les groupements nitro conduit à la perte de l'acide nitrique (HNO_3) et à la formation d'un radical aromatique (**schéma 1**) et qui peuvent réagir de nouveau avec OH° ou bien l'atome d'hydrogène pour former le phénol et l'arène respectivement. Des exemples de produits de dénitruration sont proposés dans la **figure 1-14** (*structures 2, 6, 7, 10*).

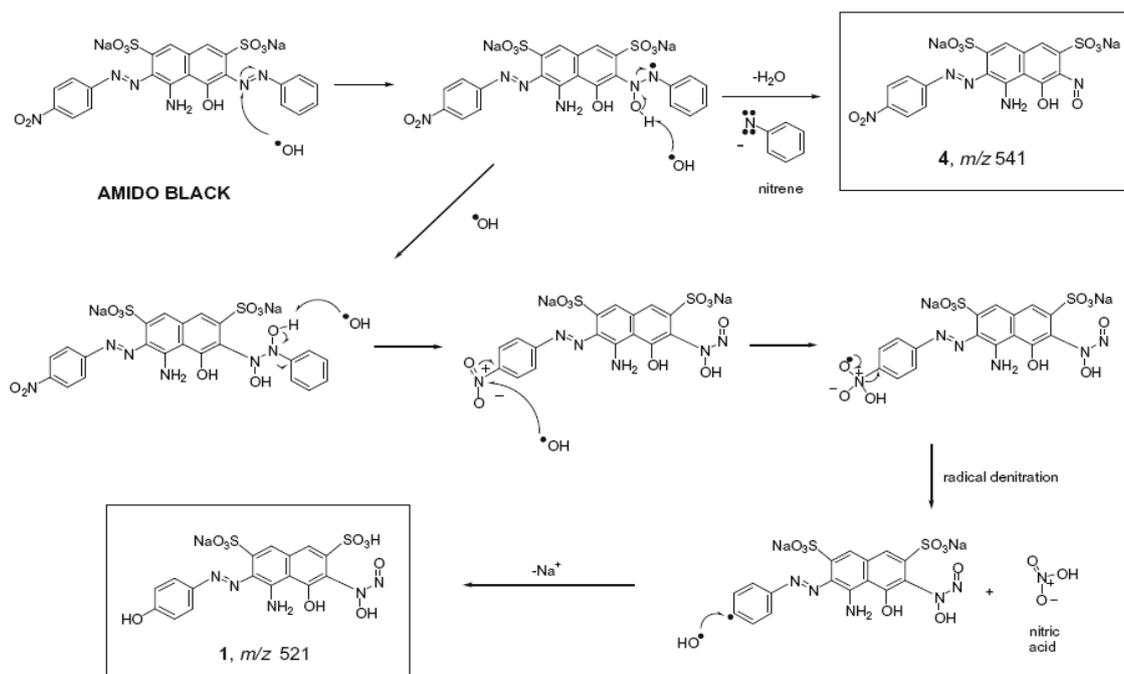


Schéma 1 : dénitration radicalaire et ouverture de la fonction azoïque

Désulfonation radicalaire et formation des sulfones (schéma 2)

La perte de la molécule H_2SO_4 ou bien $NaHSO_4$ a été aussi observé (Fig. 4, structures 3, 6, 7, 10, 11). Ce ci est obtenu suite à l'attaque de OH^\bullet à la molécule sulfonates et le radical aromatique obtenue permet la production des phénols ou des "arènes". L'élimination du radical $^\bullet ONa$ du groupement "sulfonates" est aussi possible donnant lieu au composé "sulfone" comme le montre la **figure 1-14** (structures 5, 6, and 9).

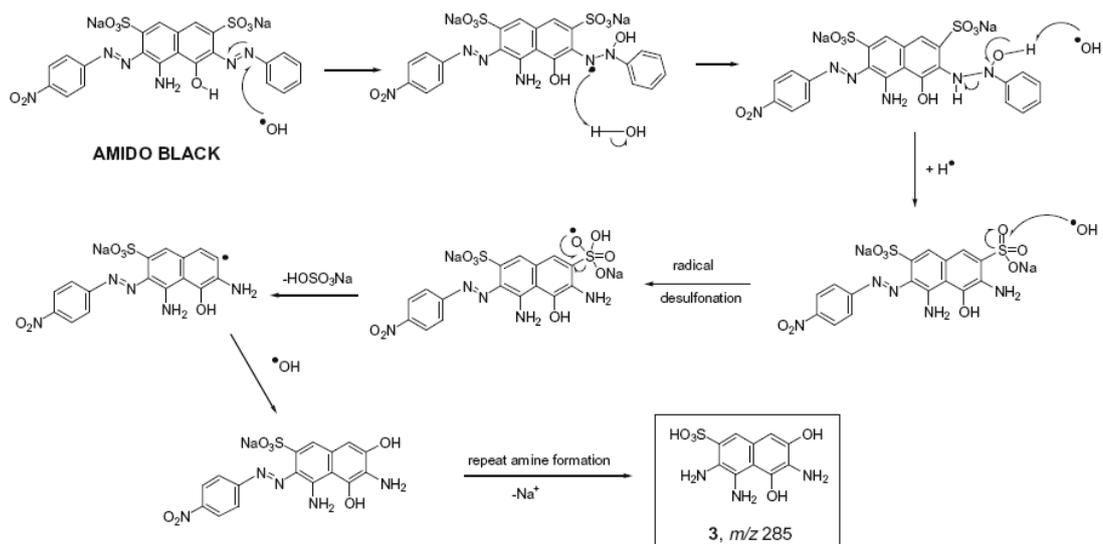


Schéma 2 : Désulfonation radicalaire et formation de l'amine à partir de la fonction azoïque

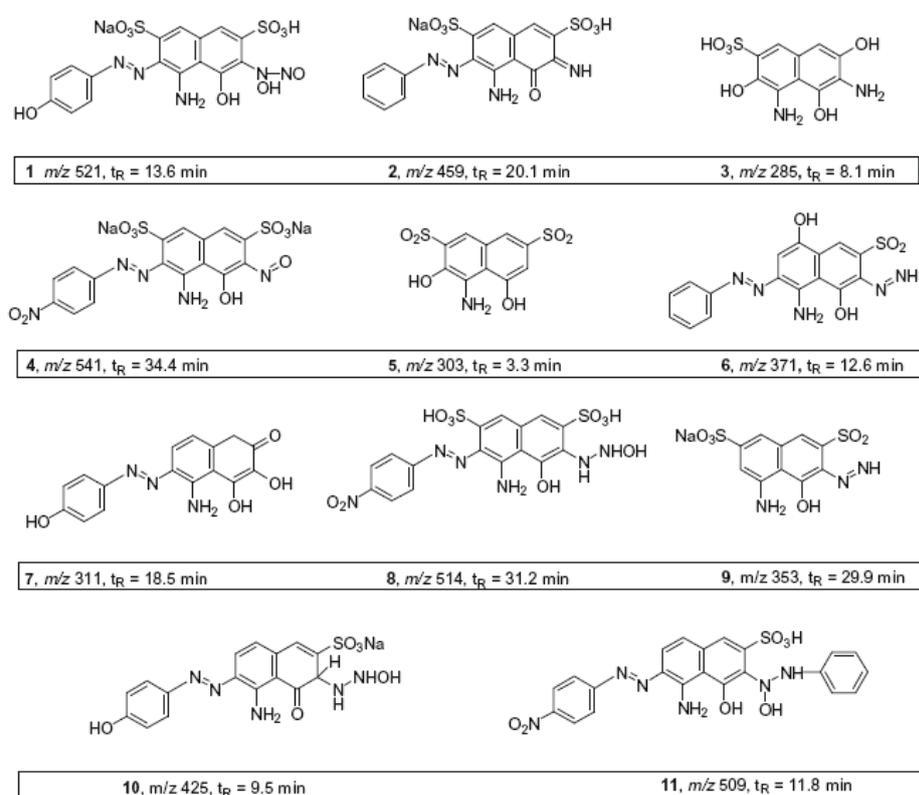


Figure 1-14: Les structures proposées des produits de dégradation du Black Amido

VI-Modification de la nature de TiO₂ : Déposition électrochimique des terres rares

L'absorption fondamentale de TiO₂ se situant dans la région des U.V représentée par moins de 5% du spectre solaire ($E_g(\text{TiO}_2) = 3.2 \text{ eV}$), la modification du TiO₂ est nécessaire pour améliorer son efficacité sous irradiation naturelle solaire ou visible et diminuer l'effet de recombinaison des paires électrons trous photogénérés. Plusieurs méthodes ont été développées parmi lesquelles le dopage par des métaux de transition [51], le couplage avec d'autres semi-conducteurs [52], la déposition des métaux nobles [53] et le dopage par des métaux rares [54], afin de diminuer le gap du photocatalyseur, diminuer la vitesse de recombinaison des paires e^-h^+ photogénérées et améliorer l'efficacité de transfert de charge interfacial (à l'interface TiO₂ /électrolyte). Particulièrement, l'activité photocatalytique du TiO₂ pourrait être largement améliorée en le dopant avec des ions lanthanides parce que ces derniers pourraient former des complexes avec plusieurs bases de Lewis, des acides organiques, des amines, des aldéhydes, des alcools et des thiols par interaction des groupes fonctionnels de ces composés avec leurs orbitaux f [55].

TiO₂ dopé avec des terres rares a été préparé par la méthode sol gel [56], le procédé hydrothermal [57], la synthèse solvo-thermale en une seule étape [58], la précipitation homogène [59] et la déposition électrochimique (DEC) [60, 61]). La dernière méthode est considérée comme une méthode facile et bon marché pour élaborer le matériau photocatalyseur.

VII- La modification de la structure de TiO₂ : La structure nanotubulaire de TiO₂ (amélioration de l'adsorption)

VII-1-Introduction

Les propriétés des matériaux fonctionnels sont fortement dépendantes de leurs microstructures. Les matériaux nano dimensionnels comme les nanofils, nanotiges, nanofibres et nanotubes ont attiré beaucoup d'attention due à leurs nouvelles architectures permettant d'atteindre des performances élevées dans différentes applications [62]. Récemment, plusieurs recherches ont attiré l'attention sur la structure nanotubulaire de TiO₂ [63] grâce à sa surface spécifique élevée en comparaison avec les autres structures de TiO₂ [27] qui est un facteur

déterminant pour la performance photocatalytique puisque elle permet une augmentation de l'absorption des molécules organiques durant la réaction photocatalytique [64].

L'amélioration de la surface sans augmentation de la surface géométrique à longtermes été considérée d'une grande importance technologique. La création d'une structure nanotubulaire à été considérée comme l'une des méthodes les plus convenables pour atteindre cet objectif. De plus, la recombinaison des paires électrons trous photogénérés pourrait être minimisée si les électrons sont rapidement transportés. La large surface de la structure nanotubulaire de TiO₂ peut améliorer l'efficacité de la conversion de l'énergie lumineuse et maximiser la quantité de charges photogénérées. Par ailleurs, la structure nanotubulaire implique une amélioration du transport d'électrons conduisant à une vitesse élevée du transfert de charge et donc à une photo-efficacité élevée [26].

VII-2- Elaboration des nanotubes de titane

Les nanotubes de TiO₂ ont été produits par plusieurs méthodes y compris la synthèse avec modèle [65] la déposition électrophorétique [66], le processus hydrothermal [67] et l'anodisation [68]. Parmi ces méthodes de fabrication, la synthèse électrochimique présente des avantages tels que la bonne force d'adhésion mécanique et la bonne conductivité électronique puisque la couche croît directement sur le substrat métallique de titane ce qui permet de contrôler facilement l'épaisseur et la morphologie des films de TiO₂ [69].

La fabrication des nanotubes de TiO₂ par oxydation anodique de titane dans des solutions à base d'ions fluore a été établie pour la première fois par Grimes et all en 2001 [70]. Les études qui suivent sont concentrées sur le contrôle précis de la morphologie de ces nanotubes (longueur, taille des pores et épaisseur des murs) vue qu'elle a un effet direct sur la photoactivité des couches et elle est fortement dépendante des paramètres d'élaboration électrochimique (durée d'anodisation, température d'anodisation et *surtout composition de l'électrolyte et tension d'anodisation*) [71].

VII-2-1- Composition de l'électrolyte

Dans tous les cas la présence des ions fluorure est nécessaire pour produire la structure nanotubulaire [72]. La morphologie des nanotubes (diamètre, longueur et épaisseurs de la paroi des nanotubes) change d'un électrolyte à un autre et la modification de la concentration de l'un des constituants de l'électrolyte, elle-même, implique une modification de l'architecture des nanotubes. La première génération de nanotubes de TiO₂ a été élaborée dans

des électrolytes d'acide fluorhydrique seul ou bien d'acides mixtes à base d'acide fluorhydrique [73, 74]. L'épaisseur de ce type de couches était limitée et n'a pas dépassée l'intervalle de 500 à 600 nm. Les études qui suivirent ont conduit à la deuxième génération de nanotubes caractérisée par une longueur de tube supérieure à 2 µm obtenue en utilisant des solutions tampons contenant des fluorures de sodium (NaF) et de fluorure d'ammonium (NH₄F) à la place d'acide fluorhydrique (HF) [75, 76] et en tenant compte de l'importance du gradient de pH dans le tube [77]. La troisième génération a concerné les nanotubes obtenus en présence de solvants organiques permettant d'obtenir des nanotubes avec des murs très lisses et de longueurs dépassant 7 µm en présence de glycérol, avec un petit diamètre de tube dans l'acide carboxylique et avec un arrangement hexagonal [78] et une hauteur comprise entre une dizaine et une centaine de µm dans l'éthylène glycol, par optimisation de quelques paramètres d'élaboration [79].

VII-2-2-Tension d'anodisation

Le facteur le plus important contrôlant le diamètre de tube (d) est la tension d'anodisation (V) [73, 74]. Il a été montré que ce diamètre est proportionnel à la tension d'anodisation et en général la relation est décrite par l'équation suivante :

$$d = k \times V \quad (29)$$

La constante $k = 2 \times f_a$, où f_a désigne le facteur de croissance de la couche d'oxyde qui est égal à 2.5 nm/V pour le TiO₂ [80, 81].

Dans le cas des couches de nanotubes de TiO₂, une large variété de diamètres des nanotubes pourrait être obtenue selon le type d'électrolyte utilisé. Par exemple, pour des expériences réalisées dans un électrolyte contenant un mélange d'acide phosphorique et fluorhydrique, le diamètre variait de 15 à 120 nm pour des potentiels allant de 1 à 25V. Récemment, des diamètres plus importants allant de 20 à 300 nm, ont été obtenus dans un milieu composé de glycérol, d'eau et de fluorure d'ammonium, pour des tensions d'anodisation compris entre 2 et 40V [80, 81]. Par contre pour des potentiels élevés les nanotubes s'ouvrent entre eux et on perd la structure nanotubulaire. Dans la plupart des études effectuées sur les nanotubes de TiO₂, le domaine de potentiel testé pour avoir ce type de structure est compris entre 1 et 60 V.

Processus de formation des nanotubes de TiO₂[71]

La croissance de la couche compacte de TiO₂ sur la surface métallique du Ti et la formation des tubes (dans l'approche la plus simple) est gouvernée par la compétition entre la formation anodique d'oxyde selon la réaction (30) et son dissolution chimique en un complexe soluble de fluorure de titane selon la réaction (31). Ce complexe pourrait être formé directement par réaction entre les ions fluorures en solution et les cations Ti⁴⁺ rapidement transformés à l'interface (électrolyte/couche d'oxyde) sous l'effet du champ électrique appliqué selon la réaction (32).



La réaction (30) décrit la formation de la couche d'oxyde compact de TiO₂ (**Fig15**) en absence d'acide fluorhydrique (HF). Les espèces métalliques oxydées (Ti⁴⁺) réagissent avec les ions O²⁻ provenant de l'eau (H₂O) pour former la couche d'oxyde. La croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par le transport des ions (O²⁻ et Ti⁴⁺) et comme le système est soumis à un potentiel d'anodisation constant, le champ électrique dans la couche est progressivement réduit par l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Le processus de formation de la couche compact est autolimité.

La **Figure 1-15-b** montre une courbe typique de l'évolution du courant en fonction du temps d'anodisation du titane en milieu d'acide sulfurique (en absence d'HF). La diminution de la force du champ conduit à une diminution exponentielle du courant en fonction du temps due à la formation de la couche d'oxyde compact avec une épaisseur bien déterminée. De plus, à l'interface TiO₂/électrolyte, les ions Ti⁴⁺ peuvent se précipité en une couche d'hydroxyde de type Ti(OH)_xO_y, dans ce type d'électrolyte.

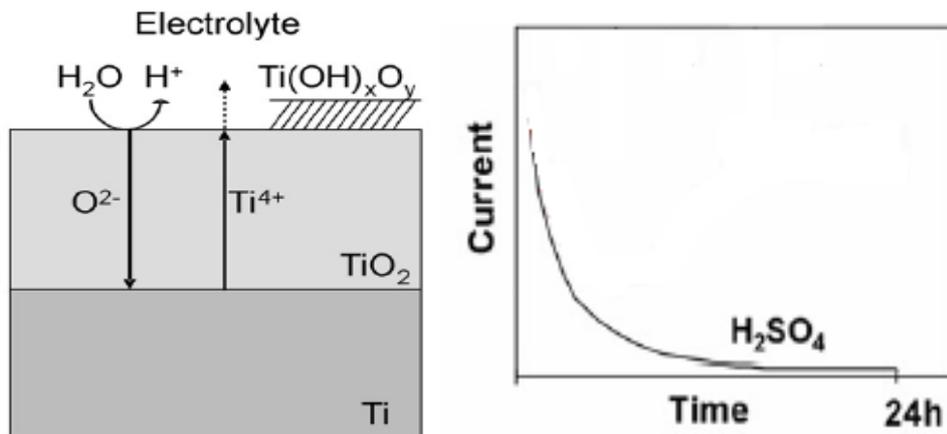


Fig1-15 : Représentation schématique de l'anodisation du titane (formation de la couche d'oxyde compact de TiO_2) (a) et courbe courant-temps (b) dans un milieu d'acide sulfurique (H_2SO_4) [71].

En présence d'ions fluorure, la situation devient moins simple comme le montre la **fig. 1-16-a**. Ceci est principalement due aux effets des ions fluorures : Le premier effet est leur capacité de former des complexes soluble dans l'eau de type TiF_6^{2-} selon la réaction (31). Le deuxième effet est lié à la taille de l'ion : en effet le petit rayon des ions F^- leur permet d'entrer dans le treillage de TiO_2 et d'être transportés à travers l'oxyde sous l'effet du champ électrique appliqué et d'entrer en compétition avec les ions O^{2-} . La capacité de la formation du complexe conduit à une attaque chimique permanente (dissolution) de l'oxyde formé et empêche la précipitation de l'hydroxyde $Ti(OH)_xO_y$. En effet en présence des ions F^- les ions Ti^{4+} sont transformés en ions complexes de type TiF_6^{2-} , avant d'atteindre l'interface oxyde /électrolyte et précipitent en une couche d'hydroxyde $Ti(OH)_xO_y$. C'est pour cette raison que dans la courbe de l'évolution du courant en fonction du temps (**fig. 1-16-b**), en présence des ions fluorures, on observe une petite augmentation du courant pendant un laps de temps court (phase II) après sa chute exponentielle initiale (phase I) pour atteindre par la suite un état quasi-stable du courant (phase III) et qui est d'autant plus important que la concentration des ions fluorures est importante.

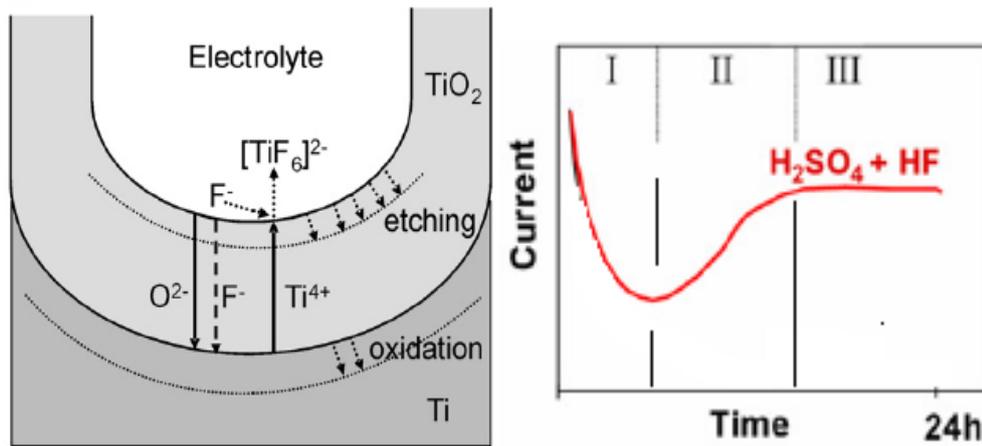


Fig. 1-16 : Représentation schématique de l'anodisation du titane (formation de la couche nanotubulaire de TiO_2) (a) et courbe courant-temps (b) en présence de l'acide fluorhydrique [71].

Ce type de courbe d'anodisation courant-temps a été précédemment rapporté dans le cas de la formation d'une structure poreuse organisée sur d'autres types de matériaux. L'évolution du courant est attribuée aux différentes étapes du processus de la formation des pores comme le montre la **figure 1-17**. Au cours de la première étape la formation de la couche compacte (ou barrière) entraîne la chute du courant (I). Durant la deuxième étape, la surface est localement activée et les pores commencent à croître de manière aléatoire (II). L'augmentation de la taille des pores conduit à une augmentation de la surface active et ainsi à une augmentation du courant. Après une certaine durée, plusieurs pores sont initiés et une évolution de la couche en une structure arborescente. Par conséquent chaque pore commence à interférer avec les autres et à entrer en compétition pour le courant disponible. Ceci conduit dans certaines conditions optimales à une situation où les pores partagent en parts égales le courant disponible. Une structure ordonnée caractérisée par un état stable de courant est établie (III). L'étape de la phase d'initiation des pores a été contrôlée par des images MEB et la séquence décrite dans la **fig. 1-17** a pu être observée et confirmée [71].

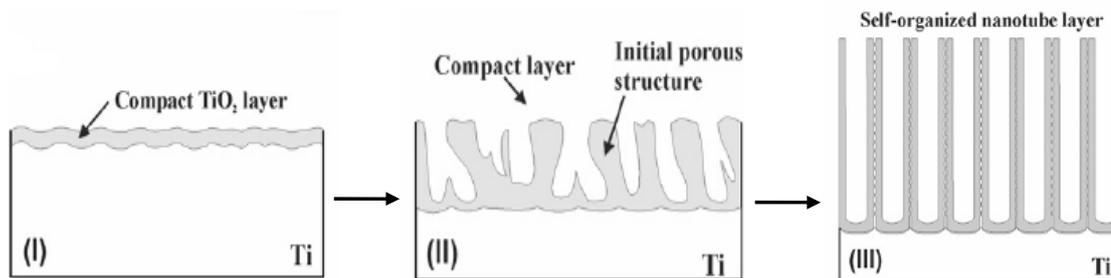


Fig. 1-17 : Représentation du processus de formation de la couche nanotubulaire de TiO_2 [71].

Le fait que l'épaisseur de la couche et la densité de courant atteindront une valeur limite après un certains temps de polarisation (d'anodisation) pourrait être expliqué par une situation d'état stable représentée dans la **fig. 1-18**. En effet durant l'anodisation, l'augmentation continue de la couche à l'interface interne métal /oxyde et sa dissolution chimique se produisent simultanément. L'état stationnaire est établie lorsque la vitesse de croissance des pores à l'interface interne (métal /oxyde) est égale à la vitesse de dissolution réduisant l'épaisseur du film d'oxyde à l'interface externe (oxyde /électrolyte). Dans cette situation, la couche de nanotubes continue à progresser au détriment du substrat du titane sans modification de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

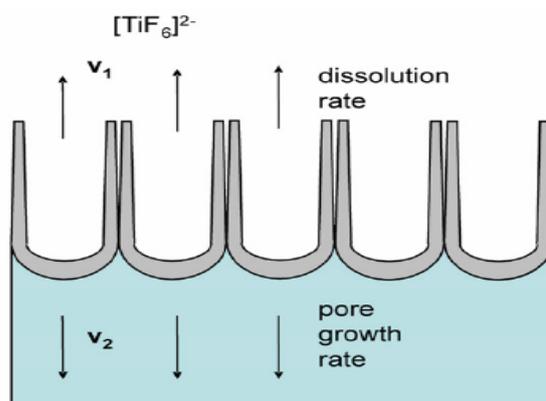


Fig. 1-18 : Situation d'agrandissement de l'état stable caractérisé par des vitesses égales de dissolution et de formation de TiO_2 [71].

Les densités de courant stationnaires étant relativement élevées, on peut en déduire que les deux vitesses de réaction (dissolution et croissance) se produisent aussi à des vitesses élevées.. Il faut noter que la dissolution chimique a lieu sur toute la hauteur des tubes ce qui conduit à une morphologie en forme de V, avec des parois de tubes à la partie supérieure moins épaisses qu'au pied des tubes.

La raison de la séparation en tubes (par opposition à la structure nanoporeuse), n'est pas encore claire. D'après Macak et al [71], ce phénomène pourrait être attribué à l'accumulation des fluorures dans le bas des tubes entraînant une structure de TiO_2 plus soluble dans la zone inter-tubes ou inter-pores.

VII-3- Effet de la géométrie et morphologie sur la photoactivité des nanotubes

Les études antérieures menées sur les nanotubes de TiO_2 ont montré que la photoactivité est fortement dépendante de la géométrie (diamètre, épaisseur des murs des tubes et surtout la longueur), de la morphologie (structure ordonnée, lisse, rigueuse,..) et de l'état cristallin des nanotubes. L'effet de la longueur des nanotubes sur la photoactivité a été étudié dans les références [82, 83] et il a été trouvé que l'efficacité de la photo conversion et de la photo réponse augmentent avec l'augmentation de la longueur. Par contre, Yuekun Lai et al [84] tout en confirmant ce résultat ont signalé qu'une très grande augmentation de la longueur n'est pas toujours bénéfique et qu'il existe une valeur optimale de la longueur correspondant à la meilleure photoactivité. Ils ont expliqué ce résultat par le fait qu'une augmentation de la longueur augmente bien l'absorption des photons incidents mais qu'à partir d'une certaine hauteur de tube, la pénétration de la lumière à l'intérieure de la couche est limitée à la partie externe du film. De plus, la probabilité de recombinaison entre les électrons et les trous photogénérés augmente avec l'épaisseur de la couche de TiO_2 . Concernant la structure cristalline, il a été montré que le dioxyde de titane sous sa forme anatase présente l'efficacité de conversion de l'énergie solaire et l'activité catalytique les plus élevées [71].

VII-4- Effet des états de surface sur l'activité des nanotubes de TiO_2

Le phénomène de séparation-recombinaison des paires e^-h^+ photogénérés, qui affecte fortement le processus de transport de charges, dépend de l'architecture de la couche semi-conductrice et du nombre d'états localisés (états de surfaces) situés dans le gap de TiO_2 , (dans le cas de la synthèse par anodisation, ils sont créés durant les étapes d'anodisation et calcination). Ces états de surfaces peuvent agir comme sites de recombinaison (dans ce cas ils sont appelés *les pièges d'électrons superficiels ou peu profond*) ou bien comme *sites énergétiques* actifs dans le processus de transfert de charge (les sites intervenant dans le processus de transfert de charge sont appelés les pièges d'électrons profonds) [85].

Les pièges d'électrons profonds ont été attribués principalement à des sites de type Ti^{3+} et à des lacunes d'oxygène dans les couches de TiO_2 [86, 87] alors que les sites de recombinaison ont été attribués, par exemple, à des espèces de type peroxy de titane [88].

Plusieurs auteurs [89] ont montrés que l'occupation par des électrons de quelques états situés dans la bande de conduction ou dans le gap constitue un paramètre clé contrôlant la cinétique de la recombinaison des charges photogénérées puisque ces états sont actifs et

servent de médiateurs dans le processus de transfert de charges. L'occupation de ces états de surfaces est produite par apport d'énergie lumineuse ou bien par application d'un potentiel extérieur.

Bisquert et al [86] ont publié plusieurs travaux permettant de comprendre les différents types et l'emplacement de ces états de surfaces. Ils ont montré que la distribution en énergie des états se fait de manière exponentielle en dessous de la bande de conduction et qu'il existe également des pièges d'électrons profonds localisés à environ 0.5 eV en dessous de la bande de conduction. Les états localisés sont associés à des défauts cristallins et à une coordination incomplète des ions Ti^{4+} de surfaces. De plus, une densité particulièrement élevée de ces états se rencontre dans les nanostructures caractérisées par un rapport de surface sur volume élevé.

Sutter et al [90] ont observé une augmentation durable de la capacité des films nanostructurés de TiO_2 après une excitation lumineuse. Cette augmentation d'un facteur de cent de la capacité de la couche de charge d'espace a été attribuée au remplissage d'états de surfaces par les électrons photogénérés, conduisant à l'activation des murs des tubes par l'insertion d'hydrogène.

P.Xiao et al ont montré que la présence des états de surface, de type Ti^{3+} et lacunes d'oxygènes, dans les nanotubes de TiO_2 , améliore d'une manière considérable les propriétés électrochimiques de l'électrode des nanotubes conduisant à l'amélioration de la vitesse de transfert de charge. De plus, ils ont étudié l'influence de la composition du gaz de recuit sur la génération de ces états de surfaces. Ils ont trouvé que la densité d'états et l'amélioration des propriétés électrochimiques augmentent en passant du dioxygène (O_2) à l'oxyde de carbone (CO) et au diazote (N_2) [87].

Références Bibliographiques

- [1] P. Horowitz, W. Hill. "The art of electronics". Cambridge University Press, (1994).
- [2] N.Turki et L.Hassine, Physique des semi-conducteurs, 2003.
- [3] Mendibide Christophe, thèse de doctorat, l'Ecole doctorale Matériaux de Lyon, (2003).
- [4] Virgine Trinte, thèse de doctorat de l'école polytechnique, (2006).
- [5] Mokhless Boukhriss, Mastère en Génie des Procédés en Production Mécanique, ESSTT, (2006).
- [6] Daqing Wei, Yu Zhou, Dechang Jia, Yaming Wang, Chemical treatment of TiO₂-based coatings formed by plasmaelectrolytic oxidation in electrolyte containing nano-HA, calcium salts and phosphates for biomedical applications, Journal of Applied Surface Science, 254, 1775–1782, (2008).
- [7] D.Bockelmann, M .Lindner, D.Bahnemann, From nano-sized particles to commercial products: the search for novel photocatalysts, Fine particles Science and Technology, 675-689, (1996).
- [8] S. Horikoshi, N.Serpone, S.Yoshizawa, J.Knowland, H.Hidaka, Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 120, 63-74, (1999).
- [9] R.Matthews, Photocatalysis in water purification: possibilities, problems and prospects, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers, (1993).
- [10] Y.Matatov-Meytal, M. Sheintuch, Catalytic abatement of water pollutants, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 309-326, (1998).
- [11] B.Torck, Catalyse acido-basique, Technique de l'ingénieur, J 1200, (1992).
- [12] A. Fujishima, K. Honda, Water Splitting at n-TiO₂ Electrodes, Nature 238 (1972) 37.
- [13] A.Mills, S.Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997) 1-35.
- [14] D.M. Blake, P.C. Maness, Z. Huang, W. A. Jacoby, Application of the photocatalytic chemistry of TiO₂ to disinfection and the killing of cancer cells, Separation and Purification Methods, 28 (1999) 1-50.
- [15] K. Rajeshwar, Photoelectrochemistry and the environment; Journal of Applied Electrochemistry, 25 (1995) 1067-1082.

- [16] S. C. Ameta, R. Ameta, J.Vardia, Ali Z., Photocatalysis : a frontier of photochemistry, *Journal of India Chemistry Society*, 76 (1999) 281-287.
- [17] S.Yamazaki, S. Matsunaga, K. Hori, Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets, *Water Research*, 35 (2001) 1022-1028.
- [18] K.Tanaka, M.Capule, T.Hisanaga, Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action, *Chemical Physics Letters* 187 (1991) 73-76 .
- [19] J.Rasaiah, J. Hubbard, R. Rubin, S. H.Lee, Kinetics of bimolecular recombination processes with trapping, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 652-662.
- [20] I.Yuksel, Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of TiO₂: an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 96 (1996) 175-180 .
- [21] G. Rothenberger, J. Moser, M.Gratzel, N.Serpone, D. K.Sharma, Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *Journal of American Chemical Society* 107 (1985) 8054-8059.
- [22] J. Cunningham, P. Sedlak, Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂ sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 77 (1994) 255-263.
- [23] V. Brezova, A. Blazkova, Phenol decomposition using Mn⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 109 (1997) 177-183.
- [24] C. Hachem, F.Bocquillon, O. Zahraa, M.Bouchy, Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes and Pigments* 49 (2001) 117-125.
- [25] Chun-Hua Liang, Fang-Bai Li, Cheng-Shuai Liu, Jia-Long Lu, Xu-Gang Wang. The enhancement of adsorption and photocatalytic activity of rare earth ions doped TiO₂ for the degradation of Orange I. *Dyes and Pigments* 76 (2008) 477- 484.
- [26] Zhonghai Zhang, Yuan Yuan, Yanju Fang, Linhong Liang, Hongchun Ding, Guoyue Shi, Litong Jin. Photoelectrochemical oxidation behavior of methanol on highly ordered TiO₂ nanotube array electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 610 (2007) 179–185.
- [27] Ning Wang, Xinyong Li, Yuxin Wang, Xie Quan, Guohua Chen. Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method. *Chemical Engineering Journal* 146 (2009) 30–35.
- [28] Jin S, Shiraishi F. Photocatalytic activities enhanced for decomposition of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide. *Chem Eng J* 97 (2004) 203-11.

- [29] M.Schiavello, V.Augugliaro, V. Loddo, L.Palmisano, Quantum yield of heterogeneous photocatalytic systems: further application of an experimental method for determining the absorbed photon flow, *Research Chemical Intermed.* 25 (1999) 213-227.
- [30] V.Augugliaro, V. Loddo, G.Marci, L.Palmisano, Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous TiO₂ suspensions, *Journal of Catalysis* 166 (1997) 272-283.
- [31] I.Poulios, M. Kositzi, A. Kouras, Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 115 (1998) 175-183.
- [32] M. A. Henderson, W. S.Epling, C. L. Perkins, C. H.Peden, U. Diebold, Interaction of molecular oxygen with the vacuum-annealed TiO₂ (110) surface : molecular and dissociative channels, *Journal of Physical Chemistry* 103 (1999) 5328-5337.
- [33] T.Konovalova, L.Kispert, V. Konovalov, Surface modification of TiO₂ nanoparticles with carotenoids. EPR study, *Journal of Physical Chemistry* 103 (1999) 4672-4677.
- [34] I.Baudin, J. M. Laine, D. D.Dionysiou, M. T.Suidan, Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B : Environmental* 26 (2000) 153-171.
- [35] H.Tamura, N.Katayama, R.Furuichi, Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with frumkin isotherm (1), *Environmental Science & Technology* 30 (1996)1198-1204.
- [36] Renata Runi Ishiki, Hamilton Mitsugu Ishiki, Keiko Takashima. Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO₂/H₂O interface. *Chemosphere* 58 (2005) 1461-1469.
- [37] D.Dionysiou, M.Suidan, E.Bekou, I.Baudin, J. Laine, Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B : Environmental*, 26 (2000) 153-171.
- [38] Ghanem Zayani, Latifa Bousselmi, Pierre Pichat, Farouk Mhenni, and Ahmed Ghrabi , Photocatalytic Degradation of four Textile Azo Dyes in Aqueous TiO₂ Suspensions: Practical Outcomes and Revisited Pathways, *J. Adv. Oxid. Technol*, Vol. 9, N^o.1, (2006).
- [39] S.Malato , *Solar detoxification*, chapitre 4, Edition de l'UNESCO, (2002).
- [40] M. I. Litter, Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, 23 (1999) 89-114.
- [41] J.Sykora, Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects, *Coordination Chemistry Reviews*, 159 (1997) 95-108.
- [42] L. Bousselmi, S. U. Geissen, H. Schroeder, Textile Wastewater Treatment and Reuse by Solar Catalysis: Results from a Pilot Plant in Tunisia, *Water Science and Technology* 49 (2004) 331-337.

- [43] Wenbing Zhang, Taicheng An, Xianming Xiao, Photoelectrocatalytic degradation of reactive brilliant orange K-R in a new continuous flow photoelectrocatalytic reactor, *Applied Catalysis A*: 255 (2003) 221-229.
- [44] Junshui Chen, Meichuan Lui, Jidong Zhang. Photocatalytic degradation of organic wastes by electrochemically assisted TiO₂ photocatalytic system, *Journal of Environmental Management* 70 (2004) 43-47.
- [45] H. Liu, X.Z. Li, Y.J. Leng, and W.Z. Li. An alternative approach to ascertain the rate-determining steps of TiO₂ photoelectrocatalytic reaction by electrochemical impedance spectroscopy, *J.Phys.Chem.B* 107 (2003) 8988-8996.
- [46] Zhonghai Zhang, Yuan Yuan, Yanju Fang, Photoelectrochemical oxidation behavior of methanol on highly ordered TiO₂ nanotube array electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 610 (2007) 179-185.
- [47] Dianlu Jiang, Huijun Zhao, *Journal of Photochemistry and Photobiology : Chemistry* 144 (2001) 197-204.
- [48] Cheng-Cai Wang, Chung-Kung Lee, Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters , *Dyes and Pigments* 76 (2008) 817-824.
- [49] Atyaoui Atef, Ben Youssef Adel, Bousselmi Latifa, Master en Chimie Analytique, Université de Tunis El Manar-Faculté des Science de Tunis, (2008).
- [50] M.A. Meetani , S.M. Hisaindee, F. Abdullah, S.S. Ashraf, M.A. Rauf, Liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis of photodegradation of a diazo compound: A mechanistic study, *Chemosphere* 80 (2010) 422–427.
- [51] D.H. Kim, S.I.Woo, S.H. Moon, H.D. Kim, B.Y. Kim, J.H. Cho, Y.G. Joh, E.C. Kim, Effect of Co/Fe co-doping in TiO₂ rutile prepared by solid state reaction, *Solid State Commun.* 136 (2005) 554.
- [52] C. Wang, B.-Q. Xu, X. Wang, J. Zhao, Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ mixture, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3500.
- [53] F.B. Li, X.Z. Li, Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment, *Appl. Catal. A: Gen.* 228 (2002) 15.
- [54] Y. Xie, C. Yuan, X. Li, Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using Lnⁿ⁺-TiO₂ sol in aqueous solution under visible light irradiation, *Mater. Sci. Eng. B* 117 (2005) 325.
- [55] Ranjit KT, Willner I, Bossmann SH, Braun AM. Lanthanide oxide-doped titanium dioxide photocatalysts: novel photocatalysts for the enhanced degradation of p chlorophenoxyacetic acid. *Environ Sci Technol* 35 (2001) 1544.

- [56] S. Zhang, Z. Zheng, J. Wang, J. Chen, Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO₂ film at ambient temperature, *Chemosphere* 65 (2006) 2282–2288.
- [57] J. Xiao, T. Peng, R. Li, Z. Peng, C. Yan, Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1161–1170.
- [58] Y. Xie, C. Juan, Photocatalysis of neodymium ion modified TiO₂ sol under visible light irradiation, *Applied Surface Science* 221 (2004) 17–24.
- [59] D. Falcomer, M. Daldosso, C. Cannas, A. Musinu, B. Lasio, S. Enzo, A. Speghini, M. Bettinelli, A one-step solvothermal route for the synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ doped with lanthanide ions, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 2452–2457.
- [60] GONG Xiao-zhong, TANG Jiao-ning, Preparation and characterization of La-Co alloy nanowire arrays by electrodeposition in AAO template under nonaqueous system, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18 (2008) 642–647.
- [61] Jiaxin Li, Heng Lai, Electrodeposition of RE–TM (RE = La, Sm, Gd; TM = Fe, Co, Ni) films and magnetic properties in urea melt, *Journal of Alloys and Compounds* 477 (2009) 547–551.
- [62] Yibing Xie. Photoelectrochemical application of nanotubular titania photoanode. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3399–3406.
- [63] C. Ruan, M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15754–15759.
- [64] Ya-Fang Tu, Sheng-You Huang, Jian-Ping Sang, Xian-Wu Zou, Synthesis and photocatalytic properties of Sn-doped TiO₂ nanotube arrays, *Journal of Alloys and Compounds* 482 (2009) 382–387.
- [65] Kobayashi S, Hamasaki N, Suzuki M, Kimura M, Shirai H, Hanabusa K. Preparation of helical transition-metal oxide tubes using organogelators as structure-directing agents, *J Am Chem Soc* 124 (2002) 6550–1.
- [66] Miao Z, Xu D, Ouyang J, Guo G, Zhao X, Tang Y. Electrochemically induced sol-gel preparation of single-crystalline TiO₂ nanowires, *Nano Lett* 7 (2002) 717–20.
- [67] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir* 14 (1998) 3160–3.
- [68] Ruan CM, Paulose M, Varghese OK, Mor GK, Grimes CA. Fabrication of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Using an Organic Electrolyte, *J Phys Chem B* 109 (2005) 15754–9.

- [69] Jie Lin, Ruilong Zong, Mi Zhou, Yongfa Zhu, Photoelectric catalytic degradation of methylene blue by C60-modified TiO₂ nanotube array, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 425–431.
- [70] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331.
- [71] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11 (2007) 3–18.
- [72] Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, Craig A. Grimes. A review on highly ordered vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2011–2075.
- [73] Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, David D, Perrin. MY, Aucouturier M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy, *Surf Interface Anal* 27 (1999) 629.
- [74] Beranek R, Hildebrand H, Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes, *Electrochem Solid-State Lett* 6 (2003) B12.
- [75] Macak JM, Sirotna K, Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. *Electrochim Acta* 50 (2005) 3679.
- [76] Ghicov A, Tsuchiya H, Macak JM, Schmuki P. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. *Electrochem Commun* 7 (2005) 505.
- [77] Macak JM, Tsuchiya H, Schmuki P. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium. *Angew Chem* 44 (2005) 2100.
- [78] Macak JM, Albu SP, Schmuki P. Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes. *Phys Stat Sol (RRL)* (2007) 1:R181.
- [79] Albu SP, Ghicov A, Macak JM, Schmuki P. 250 μm long anodic TiO₂ nanotubes with hexagonal self-ordering, *Physica. Status. Phys Stat Sol (RRL)* (2007) 1:R65.
- [80] Tsuchiya H, Schmuki P. Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H₂SO₄/NH₄F electrolytes. *Electrochem Commun* 6 (2004) 1131.
- [81] Tsuchiya H, Macak JM, Taveira LV, Ghicov A, Schmuki P. Self-organized porous TiO₂ and ZrO₂ produced by anodization, *Corros Sci* 43 (2005) 3324.
- [82] J.H. Jung, H. Kobayashi, K.J.C. van Bommel, S. Shinkai, T. Shimizu, Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO₂ structures using an organogel template *Chem. Mater.* 14 (2002) 1445.

- [83] S. Kobayashi, N. Hamasaki, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa, Preparation of helical transition-metal oxide tubes using organogelators as structuredirecting agents *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002).
- [84] Yuekun Lai, Huifang Zhuang, Lan Sun, Zhong Chen, Changjian Lin. Self-organized TiO₂ nanotubes in mixed organic–inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6536–6542.
- [85] Hiroaki Tsuchiya, Jan M. Macak, Andrei Ghicov, Arlindo S. Rader, Luciano Taveira, Patrik Schmuki. Characterization of electronic properties of TiO₂ nanotube films. *Corrosion Science* 49 (2007) 203–210.
- [86] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, E.M. Barea, E. Palomares, *Inorg Chim Acta* 361 (2008) 684.
- [87] Peng Xiao, Honglin Fang, Guozhong Cao, Yunhuai Zhang, Xiaoxing Zhang. Effect of Tiⁿ⁺ defects on electrochemical properties of highly-ordered titania nanotube arrays. *Thin Solid Films* 518 (2010) 7152–7155.
- [88] Martine Ulmann, Norma R. de Tacconi, and Jan Augustynski. Behavior of Surface Peroxo Species in the Photoreactions at TiO₂. *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 6523-6530.
- [89] K. Zhu, T.B. Vinzant, N.R. Neale, A.J. Frank, Removing structural disorder from oriented TiO₂ nanotube arrays: reducing the dimensionality of transport and recombination in dye-sensitized solar cells. *Nano Lett* 7 (2007) 3739.
- [90] P. Pu, H.Cachet , E.M.M.Sutter, Electrochemical impedance spectroscopy to study photo-induce defects on self-organized TiO₂ nanotube arrays, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5938–5946.



Chapitre II

Conditions expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse, utilisées dans cette étude. Une description des matériaux (électrodes de TiO_2 préparées par oxydation anodique), de l'électrolyte et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

I- Elaboration de films de TiO_2 par oxydation anodique du titane

De nombreuses méthodes sont utilisées pour la préparation du dioxyde de titane. Dans ce travail, on s'intéressera à la préparation de TiO_2 par oxydation anodique du titane.

I-1- Principe de la préparation de TiO_2 par anodisation du titane

La présence de films d'oxyde à la surface du titane confère à ce métal des propriétés intéressantes à divers égards : frottement, corrosion.

L'oxydation anodique de nombreux métaux, effectués en milieu acide sulfurique, conduit à la formation des films dont l'épaisseur varie linéairement avec la valeur de la tension appliquée [1].

Les électrodes utilisées dans notre étude ont été élaborées dans un travail antérieur réalisé par un étudiant dans le cadre de l'obtention de son diplôme de mastère. Le paragraphe suivant présente la méthode expérimentale relative à la préparation de ces électrodes selon cette référence [2].

I-2- Préparation des électrodes

Il s'agit d'une plaque de titane (Alfa Aesar) dont la pureté est de 99,7 % et l'épaisseur de 2 mm dans la quelle des pastilles de 15 mm de diamètre ($S = 176 \text{ mm}^2$) ont été découpées.

Ces pastilles sont obtenues moyennant un système de poinçonnage constitué d'un poinçon et d'une matrice de diamètres respectifs de 15 et 15,5 mm.

Les échantillons sont ensuite enrobés par une résine chimiquement inerte (Mercaprex KM-T). La connexion est assurée à l'aide d'un fil conducteur passant dans un tube en pyrex conformément à la **figure 2-1** et le contact électrique sur la face arrière de l'électrode est obtenu moyennant une colle conductrice au carbone.

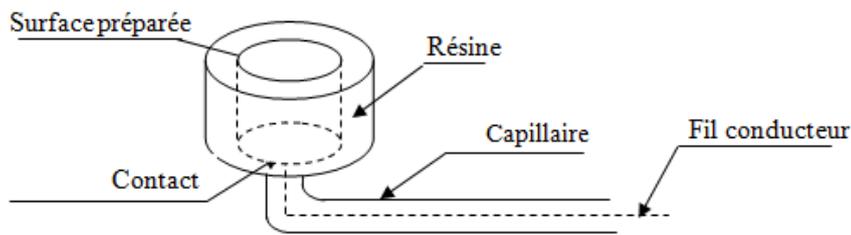


Fig2-1 : Schéma d'un échantillon [3].

Les échantillons subissent par la suite un polissage mécanique à l'aide d'une polisseuse rotative sous jet d'eau déionisée en utilisant du papier abrasif de granulométries différentes : 180, 320, 400, 600, 1000 et 1200.

Les échantillons obtenus sont rincés à l'eau déionisée et séchés à l'air comprimé. Ils sont alors immédiatement plongés dans l'électrolyte afin de minimiser l'oxydation superficielle.

I-3- Technique d'anodisation

I-3-1- Cas d'une couche mince de TiO₂

Le mode potentiostatique a été utilisé pour imposer un potentiel constant qui varie de 0 à 160 V (qui sera noté par la suite E_{imp}) et ceci à l'aide d'un potentiomètre. Le principe consiste à appliquer une différence de potentiel entre une électrode de travail (électrode de titane) et une contre électrode (électrode de cuivre, 12cm²) qui joue le rôle de << pseudo référence >> car la réaction cathodique est la réduction des ions H⁺. L'oxydation se déroule en milieu aéré à température ambiante dans l'acide sulfurique 0.5 M.

Le montage suivant (**Fig. 2-2**) a été utilisé pour réaliser l'anodisation électrochimique.

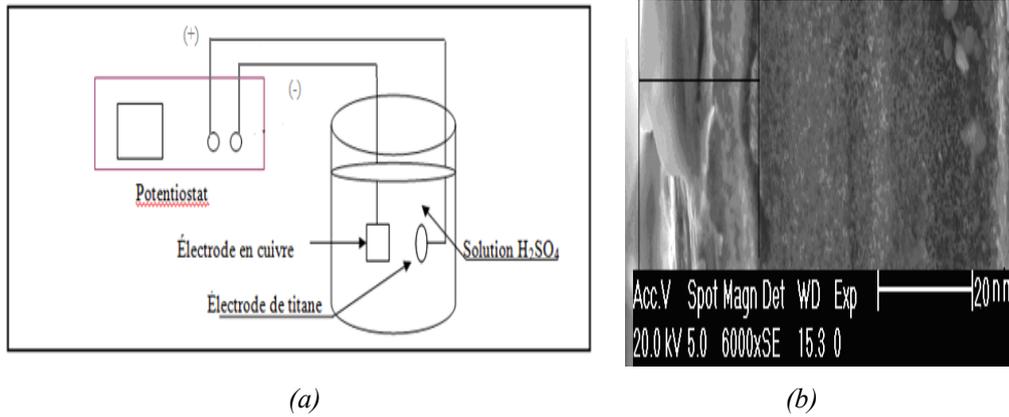


Fig2-2: (a) Dispositif d'anodisation électrochimique et (b) photo MEB de la couche formé au potentiel 140 V [2].

L'oxyde de titane obtenu par voie potentiostatique a une couleur qui varie en fonction du potentiel appliqué (argent pour une tension d'anodisation égal à 0 V au gris clair pour celle de 160 V). La couche est formée d'amas d'oxyde de TiO_2 juxtaposés et l'ensemble du film est compact (figure 2-2-b). L'épaisseur varie de 14 (potentiel d'oxydation 100V) à 25 nm [2].

I-3-1- Cas d'une couche nanotubulaire de TiO_2

En raison de la recherche d'une structure tubulaire bien définie dans cette partie, on utilise une cellule spéciale fabriqué au laboratoire LISE où la disposition et la distance entre l'électrode de travail (Ti) et la contre électrode sont bien fixés.

Les nanotubes de TiO_2 (NTT) sont fabriqués en utilisant la méthode d'oxydation anodique. Les expériences électrochimiques sont effectuées à température ambiante en utilisant un générateur de courant continu dans une cellule à deux électrodes où le titane est l'électrode de travail (2 mm d'épaisseur, 15 mm de diamètre ($S= 1,76 \text{ cm}^2$) et une pureté de 99,6%, ici la surface active est de 0.65 cm^2) et le platine est la contre électrode (feuille de platine, $S=1 \text{ cm}^2$). Avant l'anodisation, la pastille de titane est mécaniquement polie avec différents papiers abrasifs, rincée avec de l'acétone et de l'eau déionisée dans un bain ultrasons et séchée à l'azote.

Influence de la nature de l'électrolyte

L'anodisation est effectuée à 20 V pendant 45 min dans trois types d'électrolytes selon les procédures suivants: Ethylene glycol contenant 3 masse % NH_4F and 2 vol % H_2O (NT1)

[3]; une solution de fluorure de tetrabutyl ammonium $0,27 \text{ molL}^{-1}$ préparée dans du formamide contenant 3% d'eau déionisée (NT2) [4, 5]; une solution de Na_2SO_4 1M avec 1wt% de NH_4F . Le pH de cette solution est initialement ajusté à 3 avec de l'acide sulfurique puis à 7 avec de la soude (NT3) [6]. Enfin, la pastille est calcinée à 500°C pendant 2 heures avec une vitesse de chauffage/refroidissement de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Influence du potentiel d'anodisation

Pour la synthèse des NTT avec différents diamètres, il s'agit de la même procédure utilisée pour la fabrication des NTT dans différents électrolytes. Seulement, ici on fait varier le potentiel d'anodisation en gardant le même électrolyte (ethylene glycol + 3 masse % NH_4F + 2 vol% H_2O , correspondant aux films de NTT présentant les meilleures propriétés photoélectrochimiques et photocatalytiques), avec une durée d'anodisation de 45min.

II- La déposition électrochimique du cérium (IV) sur l'électrode de Ti/TiO₂

Les échantillons de TiO_2 modifiés avec des espèces de Cérium ont été préparés par la méthode de déposition électrochimique selon la procédure suivante [7]:

Les essais de déposition ont été effectués à température ambiante dans une cellule à trois électrodes en utilisant l'électrode de TiO_2 ($S=1,76 \text{ cm}^2$; préparée par oxydation anodique du titane à 120V), de platine et de calomel saturé comme électrode de travail, auxiliaire et référence, respectivement. Tous les potentiels dans le texte sont référés par rapport à l'électrode au calomel saturé. Une solution d'acide sulfurique 0,5M est utilisée comme électrolyte support. Les électrodes de travail sont, en premier lieu, immergées dans une solution d'acide sulfurique et nitrique très concentrée pour une demi-heure. Ensuite, elles sont rincées avec de l'eau distillée et enfin placées dans l'électrolyte support. Tout d'abord, l'électrode de travail est soumise à une activation électrochimique par un balayage rapide de potentiel avec une vitesse de $1\text{V}/\text{s}$ pendant 20 min. Dans une seconde étape, on remplace l'électrolyte et l'électrode est stabilisée par un balayage cyclique de potentiel avec une vitesse de $100 \text{ mV}/\text{s}$ entre -0.17 et 1.28 V dans l'électrolyte désaéré. Enfin, la déposition est réalisée par une application potentiostatique de $-2,2\text{V}$ pendant 20 min, dans la solution contenant du sulfate de Cérium ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$) à une concentration de 10^{-3}M .

III- Cellule, électrolyte et montage

Les unités de base de l'analyseur électrochimique et photoélectrochimique utilisées sont :

- Une cellule en verre ayant une contenance de 1L et possédant un hublot en quartz (qui contrairement au verre, laisse passer la lumière UV). Elle est positionnée perpendiculairement au faisceau conformément à la **figure 2-3**. Elle est basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont :
 - Une électrode de travail: électrode de TiO_2 de surface active égal à 1.73 cm^2 .
 - Une électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{ECS}} = 241 \text{ mV} / \text{ENH}$ (ENH électrode normale à hydrogène, $E_{\text{ENH}} = 0 \text{ V}$).
 - Une électrode auxiliaire (parfois aussi, appelée contre électrode) : électrode de Pt, elle assure le passage du courant dans le circuit électrique et sa mesure.
- Un potentiostat-galvanostat de type PGZ 301 piloté par un logiciel voltmaster 4. Les potentiels sont présentés par rapport à ECS.
- Une lampe de Xe d'intensité 125W qui émet principalement dans l'UV-A (domaine d'absorption du TiO_2) et illumine la totalité de la surface de l'électrode.
- La solution de l'électrolyte est composée de NaOH 0,1M (le volume de la solution est égal à 1L).

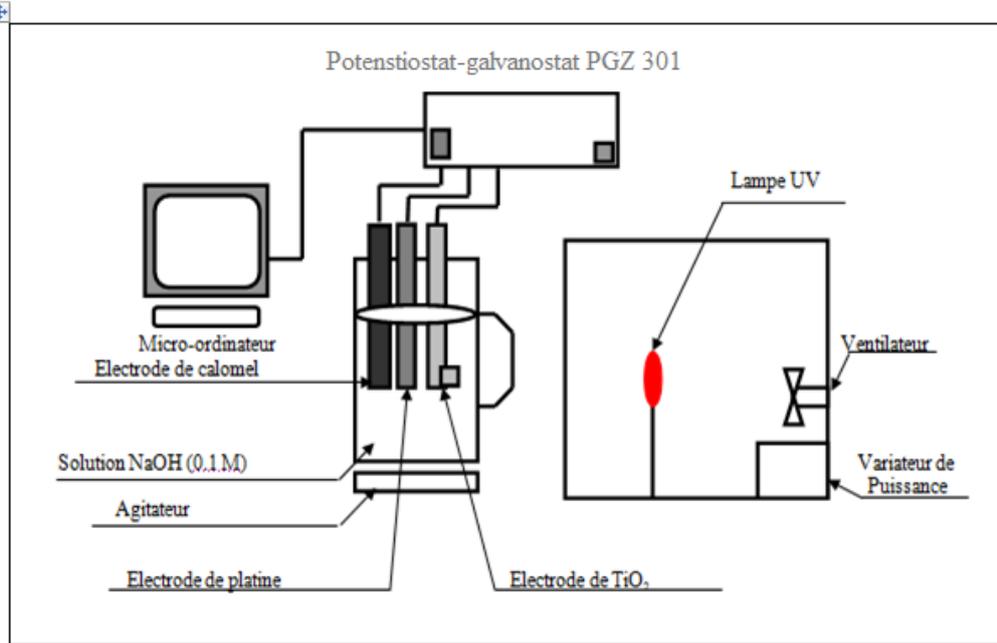


Fig2-3 : Schéma du dispositif expérimental

IV- Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

IV-1- Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

IV-1- 1- Suivi du potentiel en circuit ouvert

Egalement appelé potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation ... [8]. Le potentiel libre a été mesuré en fonction du temps et ce

pendant 30 min pour l'ensemble des expériences menées en absence et en présence d'une excitation lumineuse.

IV-1- 2- Courbes de polarisation

La présence du film peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée [8]. Les courbes de polarisation ont été tracées dans le cas de l'électrolyte seul et en présence de différentes concentrations en méthanol pour un domaine compris entre -0.6 V et 3 V, en vue d'étudier l'effet de la concentration sur la photoélectrocatalyse du méthanol. La vitesse de balayage est de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ces techniques stationnaires peuvent être toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettent en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient dans certains cas indispensable.

IV-2 - Techniques transitoires

Les différentes techniques transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

IV-2-1- La chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel et à enregistrer, en fonction du temps, le courant qui traverse l'interface électrode /électrolyte. Le choix de la tension d'excitation est dicté généralement par les courbes de polarisation I-E.

L'exploitation de ces courbes chronoampérométriques pour la solution de l'électrolyte seul et en présence de 0,1 mM de méthanol est effectuée pour déterminer l'effet du potentiel appliqué et ce en balayant un domaine de potentiel allant de -0.6V à 4 V avec un pas de 200 mV et pour chaque potentiel, on enregistre le photocourant stationnaire après 30 min à partir des courbes I-t.

IV-2-2- La méthode à balayage en potentiels: Voltamétrie cyclique

Les mesures de Voltamétrie cyclique reviennent à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparitions et / ou disparition des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction). Le balayage est effectué selon les potentiels suivants : de -2 V à 2 V puis retour à -2V avec une vitesse de 100 mVs⁻¹.

IV-2-3- La spectroscopie d'impédance électrochimique

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

La force de cette technique par rapport aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, la contribution des étapes lentes apparaît, comme par exemple les phénomènes de transport ou de diffusion en solution.

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $|\Delta E|$ et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (en rad.s⁻¹) ; le potentiel imposé à l'électrode est égal à $E(t) = E + \Delta E$ avec $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$. Il est en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que $I(t) = I + \Delta I$ avec $\Delta I = |\Delta I| \exp[j(\omega t - \Phi)]$, Φ correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les digrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- La résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation) ;
- La capacité d'impédance $Z_c = -j / C\omega$;
- L'inductance d'impédance $Z = jL\omega$

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système.
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

Un diagramme type d'impédance est représenté par la **figure 2-4** où la partie imaginaire est rapportée en fonction de la partie réelle dans une représentation de Nyquist.

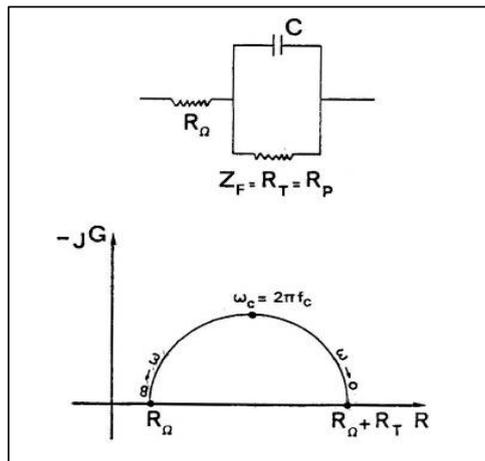


Fig2-4: Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent de l'interface électrode/électrolyte [9].

Le diagramme ci-dessus représente dans le cas idéal (où on a une vraie capacité) une boucle sous forme de demi-cercle dont le centre est situé sur l'axe des réels. En réalité, on obtient une boucle dont le centre est décalé sur l'axe des réels. Ce phénomène est généralement attribué à la présence d'une C.P.E.

Dans la littérature , on appelle « C.P.E. » (Constant Phase Element) un élément de circuit distribué qui peut être représenté par un nombre fini de composants purs (R, C ou L) ; ce système ne possède pas une constante de temps caractéristique mais une infinité de constantes, distribuées autour d'une valeur moyenne. Ce comportement de type C.P.E est lié:

- A l'hétérogénéité de surface du film d'oxyde formé par voie électrochimique.
- A la présence d'impuretés sur la surface (couche de contamination) mais aussi incorporées dans l'oxyde (lacunes d'oxygène) pendant la formation de la couche créant des états localisés dans la bande interdite (**figure 2-5**) [9].

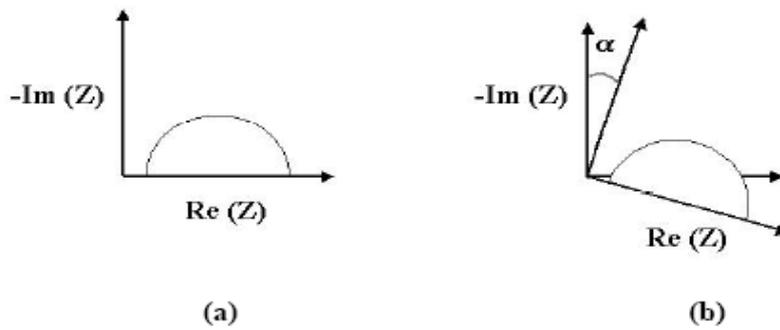


Fig2-5: Déphasage (α) observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques [8].

Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées en utilisant une plage de fréquence comprise entre 100 kHz et 10 mHz avec dix points par décade au potentiel libre.

V-Méthode d'analyse

La méthode de caractérisations chimique de surface (comme la diffraction des rayons X) est souvent indispensable pour étudier la structure de la surface.

V-1- La diffraction des rayons X (X-ray diffraction)

Les plans cristallins ont la propriété de dévier les rayons X (que nous noterons par la suite RX) dans certaines directions caractéristiques ; ce phénomène appelé diffraction de RX, permet d'identifier le cristal et de déterminer l'architecture de la matière à l'échelle des atomes par l'emploi d'un faisceau monochromatique de longueur d'onde de l'ordre de l'Angstrom.

La diffraction des RX, d'usage courant, est une méthode d'identification non destructive. Les spectres obtenus jouent le rôle d'empreintes digitales, caractéristiques de la substance étudiée.

Un cristal peut être composé d'un très grand nombre d'atomes ; le plus souvent, les ondes émises dans une direction donnée s'éliminent car, pour chaque onde, il existe une famille donnée de plans réticulaires pour laquelle toutes les ondes émises dans leurs directions sont en phase et s'ajoutent. Si λ est la longueur d'onde du rayonnement et d_{hkl} la distance entre les plans réticulaires, les incidences particulières sont celles pour lesquelles l'angle θ du rayon incident avec les plans réticulaires vérifie la relation de Bragg :

$$n_d \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{où } n_d \text{ est un entier.}$$

Les directions des diffractions sont situées dans le même plan que les directions d'incidence et forment le même angle θ avec les plans réticulaires : on dit que les plans réticulaires réfléchissent les R.X [2].

Les analyses par diffraction des RX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type P analytical X'Pert PROMAD. Ce diffractomètre comporte un générateur de RX de caractéristique (40 mA, 40 KV); les rayonnements diffractés sont recueillis par un détecteur de type X'Celerator.

V-2- La spectroscopie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser. L'échantillon-cible réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente étant diffusée élastiquement sans changement d'énergie. Le second correspond à des photons en nombre très limité pouvant interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée pour le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule ou du matériau concernée.

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre structural à courte, qu'à moyenne ou grande distance, ainsi que le type de liaison d'un composé et sa structure cristalline. Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de

composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée [10].

La caractérisation de la structure cristalline a été obtenue par un spectromètre Raman de type JOBIN YVON-OLYMPUS.

V-3- La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons. Pour les matériaux peu conducteurs, une métallisation peut être effectuée par exemple à l'aide de carbone ou d'or.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, de longueurs d'onde caractéristiques pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : Il s'agit du mode EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. On peut éditer autant de cartes X qu'il y a d'éléments à analyser.

Dans ce travail, les clichés ont été obtenus sur un microscope SEM-FEG Ultra 55. C'est un MEB muni d'un canon à émission de champ permettant une résolution à l'échelle du nm.

Références chapitre2

- [1] Aziri Djedjiga, Mastère de Chimie Appliquée et Génie des Procédés Industriels, l'Université de Paris, 2005.
- [2] Mokhless Boukhriss, Mastère en Génie des Procédés en Production Mécanique, ESSTT, (2006).
- [3] H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7235-7241.
- [4] P. Pu, H. Cachet, E.M.M.Sutter, Electrochemical impedance spectroscopy to study photo-induced defects on self-organized TiO₂ nanotube arrays, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5938–5946.
- [5] F. Fabregat-Santiago, E.M. Barea, J. Bisquert, G.K. Mor, K. Shankar, C.A. Grimes, High carrier density and capacitance in TiO₂ nanotube arrays induced by electrochemical doping, *J. Am. Chem. Soc* 130 (2008) 11312-11316.
- [6] S. Sreekantan, L. M. Hung, Effects of Electrolyte Natures on the Formation of Well-Ordered Titania Nanotubes Produced Via Anodisation, *Journal of Physical Science*, Vol. 20 (2009) 61–71.
- [7] S.H. Bonilla a, J.G.A. Carvalho a, Platinum surface modification with cerium species and the effect against the methanol anodic reaction, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 617 (2008) 203–210.
- [8] Bommersbach Pascale, thèse de doctorat , l'Ecole Doctorale Maériaux de Lyon, (2005).
- [9] Saadia Jebnoun, DEA de Chimie Appliquée et Génie des Procédés Industriels, l'Ecole Nationale Supérieur de Chimie de Paris, (2004).
- [10] Laarej MERAD, thèse de doctorat , Etude par Spectroscopie Raman et modelisation d'une resine composite RTM, l'Université Paul Verlaine – Metz, 2010.



Chapitre III

Résultats expérimentaux

A-Caractérisation de l'interface d'une couche mince de TiO₂ modifiée avec du cérium /électrolyte

I-Introduction

Comme il a déjà été signalé au chapitre I, le principal inconvénient que présente le dioxyde de titane est son domaine d'absorbance limité aux UV. Parmi les méthodes préconisées pour améliorer son efficacité sous irradiation naturelle solaire, il y a le dopage par des métaux de transition [1], le couplage avec d'autres semi-conducteurs [2], la déposition des métaux nobles [3] et le dopage par des terres rares [4], afin de diminuer la largeur du gap du photocatalyseur, diminuer la vitesse de recombinaison des paires e^-h^+ photogénérées et améliorer l'efficacité de transfert de charge interfacial (à l'interface TiO₂ /électrolyte). Il a ainsi été démontré que l'activité photocatalytique du TiO₂ pourrait être largement améliorée en le dopant avec des ions lanthanides parce que ces derniers sont susceptibles de former des complexes avec plusieurs bases de Lewis, des acides organiques, des amines, des aldéhydes, des alcools et des thiols par interaction des groupes fonctionnels de ces composés avec leurs orbitales f [5].

L'objectif de cette partie est donc de modifier un film de TiO₂ obtenu par anodisation anodique à 120 V avec des espèces de cérium par électrodéposition [12]. Les performances du film modifié sont ensuite comparées à celles du film non modifié lors de l'étude de son comportement photoélectrochimique en présence du méthanol. L'activité photoélectrocatalytique des électrodes préparées pour la dégradation du Black Amido a également été étudiée. Le Black Amido est un colorant azoïque typique toxique et non biodégradable utilisée dans l'industrie textile et choisie comme polluant type.

La morphologie et la structure des électrodes modifiées ont été déterminées par MEB et DRX. Enfin, les performances photoélectrochimiques des électrodes ont été testées dans une solution de soude 0,1M contenant différentes concentrations de méthanol..

L'électrode en Titane a été oxydée à 120V pour produire une couche mince de TiO₂ dont les propriétés photoélectrochimiques ont été décrites dans un travail antérieur [13]. L'épaisseur de TiO₂ ainsi obtenue est de l'ordre de 25 nm.

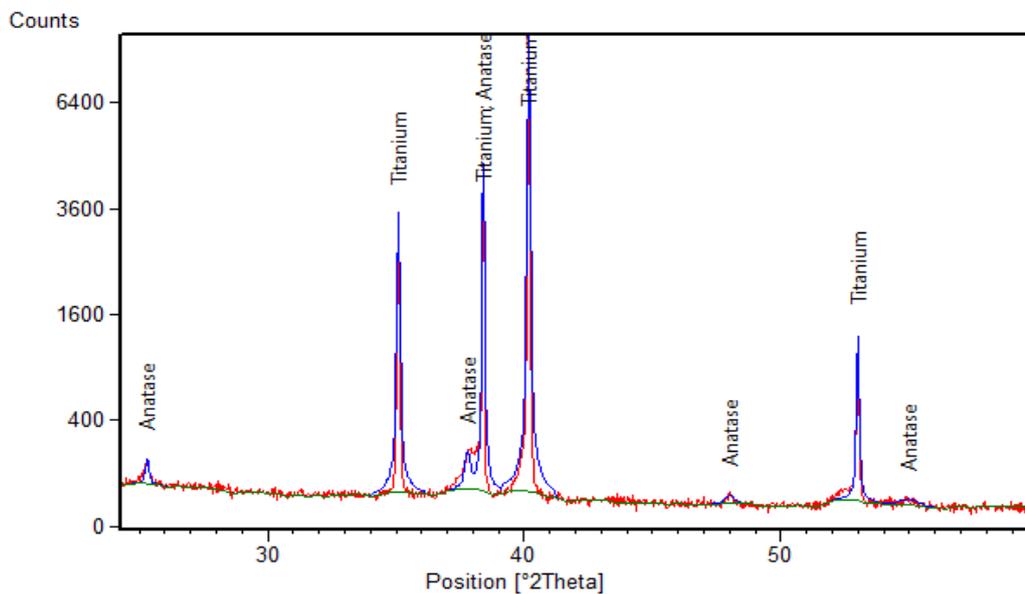
La déposition électrochimique des composés de cérium à la surface de l'électrode de dioxyde de titane (TiO_2) est effectuée par la méthode potentiostatique en appliquant -2.2V pendant 20 min dans une solution acide de sulfate de Cérium IV $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

II- Caractérisation analytique

II-1- La diffraction de rayon X (XRD)

Le comportement cristallographique des couches de TiO_2 non modifiées et modifiées avec des espèces de cérium est caractérisé par des mesures de diffraction de rayon X (XRD) comme le montre la figure 1. La figure 1-a de TiO_2 non modifié présente un groupe de pics caractéristique de la phase anatase à 2θ égale à 25.30° , 37.79° , 38.57° , 48.04° , 55.06° . Par contre, pour l'échantillon obtenu après avoir répété le processus de déposition 3 fois de suite, (figure 1-b) les pics caractéristiques de la phase anatase disparaissent et deux nouveaux pics de diffraction, attribués à l'oxyde de titane et du cérium ($\text{CeO}_{1.6}\cdot 2\text{TiO}_2$), apparaissent clairement à 40.91° et 59.29° .

Plusieurs études ont montrés que le dopage avec du cérium non seulement augmente la surface spécifique des nanoparticules de TiO_2 , mais aussi inhibe la transformation de l'anatase en rutile.



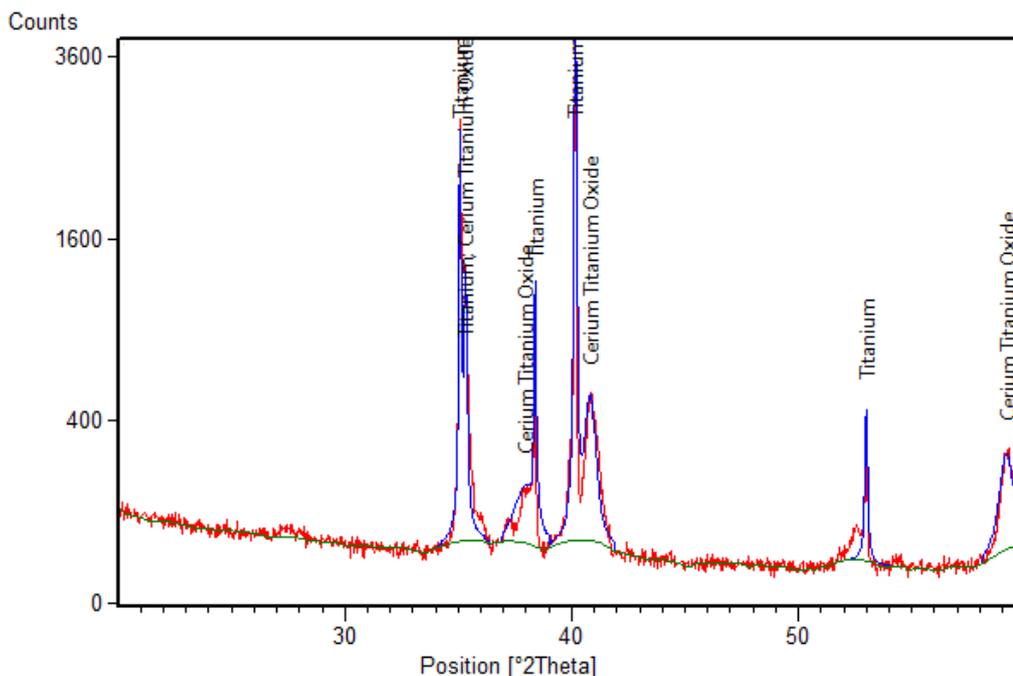
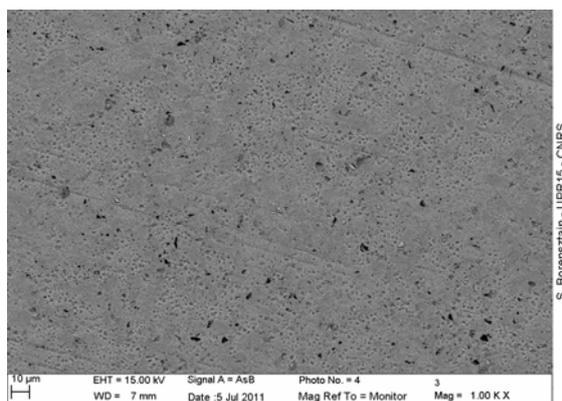


Fig.1. spectres de DRX des électrodes de TiO₂ non modifiée (a) et modifiée avec du Ce (IV) après la troisième déposition (b).

La présence de raies caractéristiques du titane métallique est due à la faible épaisseur de la couche d'oxyde de titane (25 nm) et rend l'exploitation quantitative des spectres trop délicate.

II-2- La Microscopie électronique à balayage

La morphologie de la surface des échantillons de TiO₂ et Ce-TiO₂ a été observée par un microscope électronique à balayage de type (FEG-SEM). La **Fig.2 (a-b)** présente respectivement l'image MEB et le spectre EDX de l'échantillon de TiO₂ modifié avec du cérium après avoir subi trois fois le processus de déposition. Il n'y a pas de changement au niveau de la morphologie de la surface après la déposition du cérium. Ceci pourrait être attribué à une bonne dispersion des espèces de cet élément dans la couche de TiO₂. De plus, les pics caractéristiques du cérium sont bien présents dans le spectre EDX, ce qui confirme la présence de l'oxyde de titane et du cérium. Le pourcentage atomique du cérium dans la couche de TiO₂ a été estimé à 1, 4 et 8 at % pour la première, deuxième et troisième électrodeposition, respectivement.



(a)

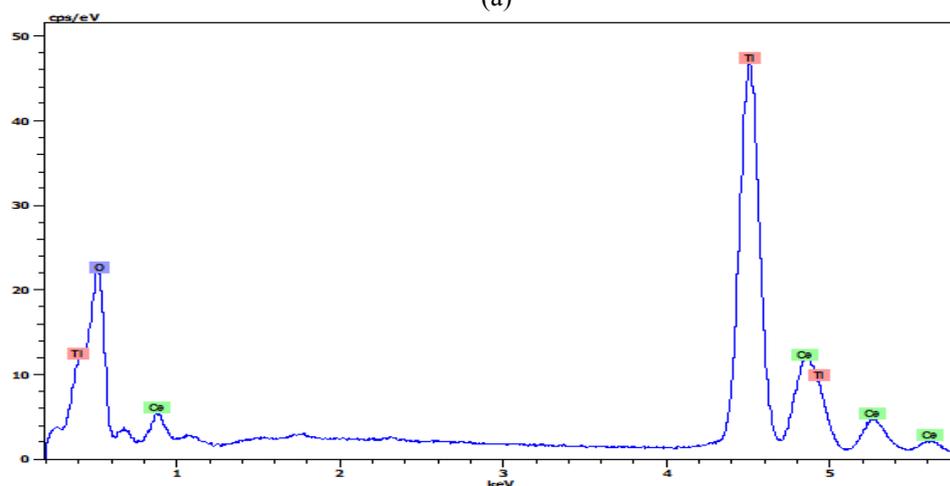


Fig.2. Image MEB (a) et spectre EDX (b) de l'électrode de TiO_2 après avoir répété 3 fois de suite le processus de dépôt sur la même électrode.

III- Comportement de l'interface en présence d'un polluant type (méthanol)

III-1-Le potentiel en circuit ouvert

Le potentiel en circuit ouvert est le potentiel mixte correspondant à tous les couples redox dans la solution, à la surface et à l'interface et son allure donne une première information sur le changement de la surface de l'électrode [14]. Dans tous les cas de figures, E_{oc} a été mesuré après 30min de durée nécessaire pour atteindre l'état stationnaire. La **fig. 3** résume les résultats de l'évolution du potentiel en circuit ouvert en fonction de la concentration du méthanol à l'obscurité et sous éclairage pour les différentes électrodes de TiO_2 modifiées avec du cérium, dans l'électrolyte support et pour différentes concentrations

en méthanol. Les résultats montrent que, contrairement à l'obscurité où le potentiel libre des différentes électrodes reste presque invariant en fonction de l'augmentation de la concentration du méthanol indiquant ainsi l'absence d'une réaction d'oxydation à l'interface (TiO₂ modifiée /électrolyte+méthanol), sous éclairciment, il évolue vers des valeurs plus négatives et cette diminution est d'autant plus importante que la concentration du méthanol augmente. En effet la valeur du potentiel libre est de -0.78 et -0.73 V/SCE dans 100 mM de méthanol alors qu'elle n'est que de -0.60 et -57 V/SCE pour l'électrolyte support pour la première et deuxième déposition, respectivement. On constate également que les valeurs de photopotential (différence de potentiels entre obscurité et éclairciment) sont toujours plus grandes dans le cas de la première déposition par comparaison aux deuxième et troisième dépositions, comme le montre la figure 3b. Une valeur plus grande du photopotential traduit une activité photocatalytique plus importante dans le cas de la 1^{ère} déposition. Celle-ci peut être due soit à une meilleure séparation des charges photogénérées, soit à un taux d'absorption de la lumière plus élevé.

L'amélioration de l'oxydation du méthanol en présence du cérium est due à un effet catalytique nommé "mécanisme de lacunes ou de vacances d'oxygène". En effet la couche réduite de l'oxyde de cérium est capable d'emmagasiner de l'oxygène d'une manière suffisante à la catalyse de l'oxydation du méthanol [12].

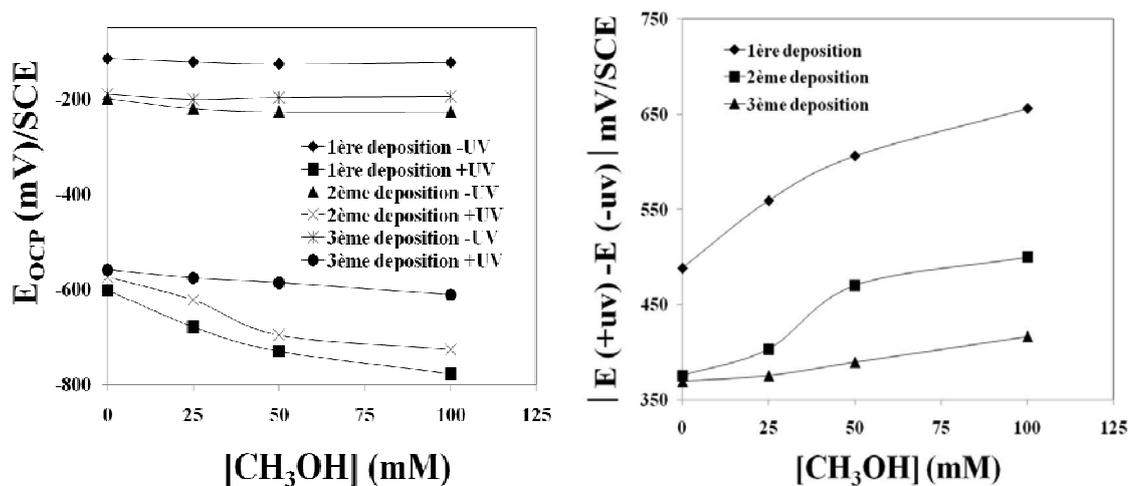


Figure 3: (a) potentiel en circuit ouvert en fonction de la concentration en méthanol, à l'obscurité et sous éclairciment ; (b) ΔE en fonction de la concentration du méthanol, lampe Xe 150W.

III-2- Photocourant

Pour mieux étudier l'efficacité de la séparation de charges photo induites par l'oxyde de cérium électrodéposé sur l'électrode de TiO_2/Ti , des mesures de la réponse en photocourant ont été effectuées à un potentiel de 0,8V (**Fig.4**). La réponse en photocourant de l'électrode de TiO_2 après l'étape d'activation électrochimique (étape de balayage de potentiel à la vitesse de 1V/s) à été mesurée pour s'assurer que la modification du photocourant n'est pas liée à l'étape d'activation mais uniquement à la déposition du cérium. Il a été trouvé qu'il n'y avait pas de changement dans la valeur du photocourant avant et juste après cette étape dans le processus d'électrodéposition. Les résultats montrent que le photocourant augmente avec la déposition du cérium en absence du méthanol. En effet, il augmente de 18.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour l'électrode de TiO_2 non modifiée à 57 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en présence du cérium (première déposition). Le maximum du photocourant est toujours enregistré au niveau de l'électrode obtenue après la première déposition du cérium, que ce soit en absence ou en présence du méthanol. L'effet bénéfique de la déposition du cerium sous illumination UV pourrait être expliqué par une meilleure efficacité de la séparation de charges e^-h^+ photo induites. La configuration électronique 4f du Ce joue un rôle très important dans le transfert de charges interfacial et l'élimination de leur recombinaison. En effet, il est connu que les ions lanthanides (Ce, La, Eu, Sm, ...) ont une bonne capacité de piégeage des électrons de la bande de conduction. Ce(IV) localisé dans les sites interstitiels piège les électrons photogénérés et diminue ainsi le phénomène de recombinaison des paires e^-h^+ [15].

Qu'il s'agisse de la première deuxième ou troisième déposition, le photocourant augmente régulièrement avec la concentration en méthanol, qui est connu pour être un bon consommateur de trous photogénérés (hole scavenger). Par contre, dans le cas de la deuxième et troisième déposition, la valeur du photocourant est globalement plus faible que celui de la première déposition. Ceci pourrait être due au fait qu'il existe une valeur optimale de la quantité d'ions de Ce dans l'électrode de TiO_2 correspondant à la meilleure séparation des charges photogénérées. Quand la quantité de cérium augmente, celui-ci peut jouer le rôle de centre de recombinaison des paires e^-h^+ qui conduit à la diminution de la photoactivité de TiO_2 . Une autre explication possible est que le cérium bloque les sites d'adsorption pour le méthanol ou pour les ions OH^- de la solution, étape indispensable aux réactions de photocatalyse. Dans notre cas, la concentration optimale du cérium correspond à la première déposition.

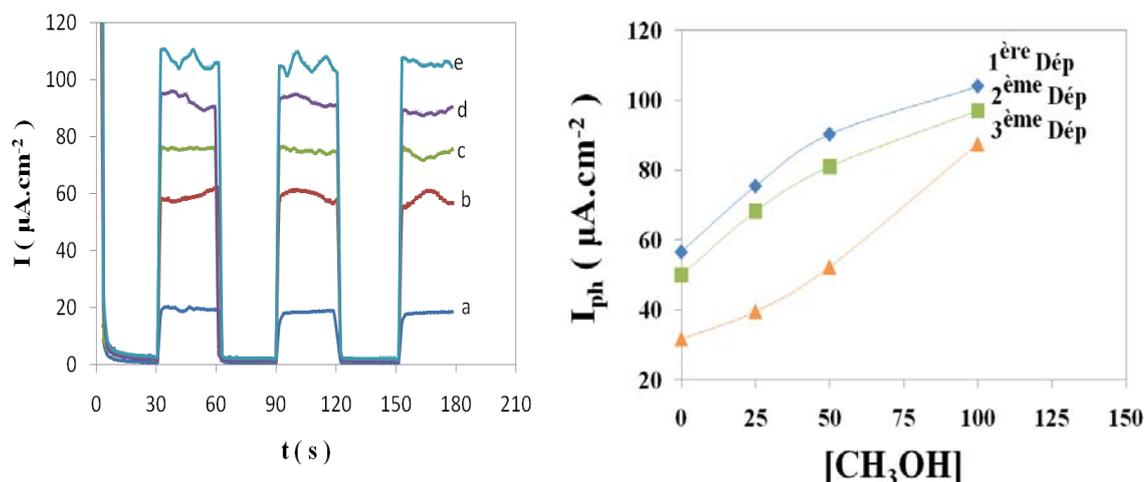


Figure 4: (a) Photocourant en fonction du temps; a) avant deposition (TiO_2 seule), b), c), d) et e) après la première deposition pour 0, 25, 50 et 100 mM de methanol respectivement ; (b) photocourant en fonction de la concentration du méthanol pour les différentes dépositions, photocourant mesuré à 0.8 V.

III-3- La voltamétrie linéaire

Les voltammogrammes de différentes électrodes ont été tracés à partir de -1,5V avec une vitesse de 50 mVs^{-1} . La figure 5 donne les résultats correspondant au comportement de l'électrode après la première déposition. Les courants cathodiques observés à des potentiels inférieures à -1V, sont dus à la réduction de l'eau sur les électrodes élaborées. Le 1^{er} pic d'oxydation à -0,6V observé à l'obscurité et sous éclairage est souvent attribué à une des réactions inverses des réactions provoquées par la polarisation cathodique préalable : par exemple il peut correspondre à l'oxydation du Ti (III) en Ti (IV) [16]. Le pic d'oxydation entre 0.4V and 0.7 V n'est observé que sous éclairage et peut être attribué à la photooxydation du méthanol. La figure 5b, montre d'ailleurs clairement que l'amplitude de ce pic augmente avec la concentration en méthanol. Dans l'intervalle 1.3-1.6V le pic d'oxydation pourrait être lié à l'oxydation du Ce (III) en Ce (IV) dont le potentiel redox est de 1,44V/ESH [20]. Un résultat plus surprenant est que l'amplitude de ce pic augmente avec la concentration en méthanol (Fig 5b). Sachant que le Ce(IV) constitue un bon piège à électrons photogénérés [7], on peut penser qu'une augmentation de la concentration en méthanol qui lui-même piège les trous photogénérés, augmente le nombre d'électrons susceptibles d'être piégés par le Ce(IV) en formant du Ce(III). Celui-ci est alors réoxydé lors de l'oxydation anodique.

Après la deuxième et troisième déposition, le pic correspondant à l'oxydation du Ti (III) en Ti (IV) n'apparaît plus et une diminution de la hauteur des autres pics est observée. Ce phénomène pourrait être attribué à un blocage partiel des sites actifs de TiO₂ par les espèces de cérium à des concentrations élevées, entraînant une vitesse de recombinaison plus importante des charges photogénérées (é⁻ h⁺) [17]. En particulier, dans le cas de la troisième déposition, le pic correspondant à l'oxydation du méthanol est très mal défini. On peut penser que dans ces conditions, le blocage par les ions cérium des sites d'adsorption des hydroxydes et/ou du méthanol est responsable de la diminution de l'oxydation photocatalytique du méthanol, ce qui se traduit par la diminution du courant de pic.

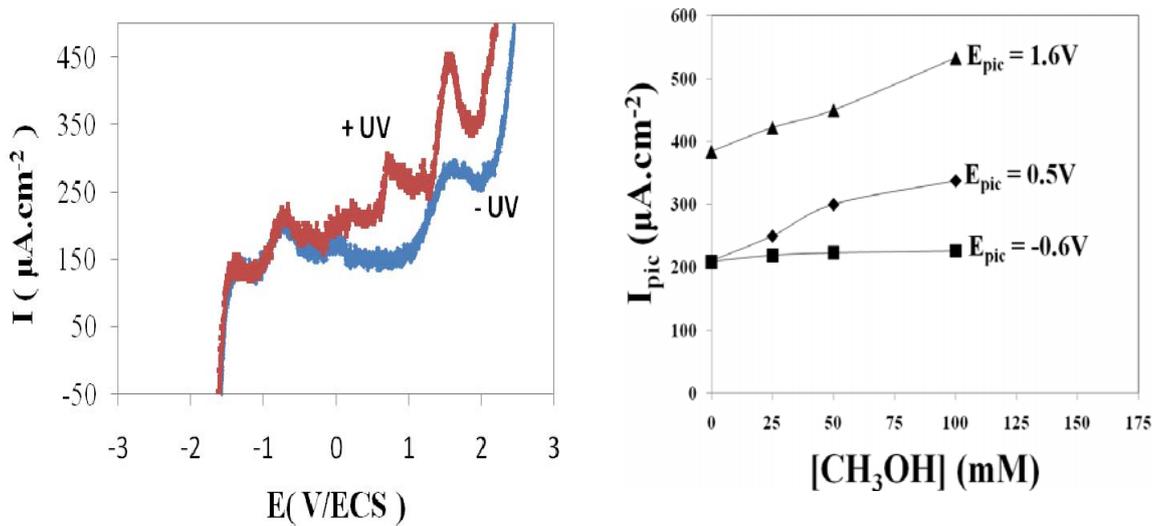


Figure 5: (a) Courbes de voltamétries linéaires de l'électrode (première déposition) en présence de 50 mM de méthanol à l'obscurité et sous éclairage, avec une vitesse de 50 mV/s, (b) I_{pic} de la concentration du méthanol à différent potentiel de pic sous illumination (première déposition).

III-3- La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées au potentiel en circuit ouvert dans un domaine de fréquence allant de 10⁵–10⁻² Hz, avec une tension sinusoïdale d'amplitude 10 mV, et avec 10 points de mesure par décade. La **Fig.6** présente les diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist de l'électrode de TiO₂ modifiée avec des espèces de cérium pour la première déposition à l'obscurité et sous éclairage avec 50 mM de méthanol.

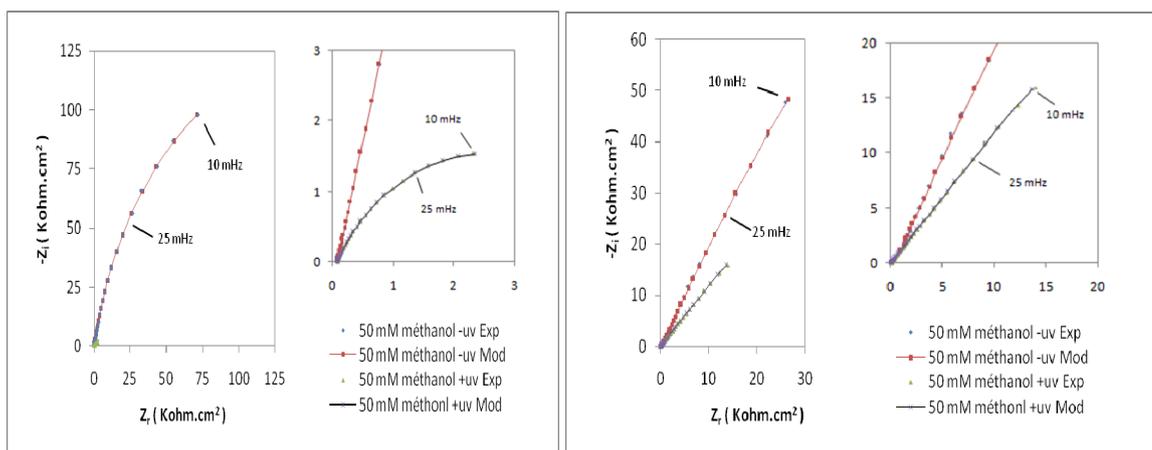


Fig.6. Diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist en présence de 50 mM de méthanol, (a) première déposition, (b) troisième déposition.

a) A l'obscurité, le diagramme de Nyquist traduit un comportement très capacitif, avec un démarrage quasi-vertical de la courbe. Comme à ce potentiel la valeur du courant est nulle, aucun transfert de charge ne se produit et la réponse enregistrée correspond essentiellement à la capacité de la couche semiconductrice de TiO_2 . L'impédance de l'interface peut en première approximation être représentée par un circuit RC en série avec la résistance d'électrolyte R_s , ou plus finement par un circuit R(CPE) en série avec R_s , où CPE est un élément à phase constante qui traduit un comportement capacitif non idéal.

L'impédance d'un élément à phase constante est définie par l'équation ci-dessus :

$$\frac{1}{Z} = Q_o (j\omega)^n \quad (32)$$

Avec Q_o la constante représentative du CPE (Fs^{n-1})

n l'exposant du CPE

ω la fréquence angulaire (rad s^{-1})

En référence au travail de Brug et al. [18], la capacité correspondante peut alors être extraite à partir des paramètres n , Q_o du CPE si celui-ci est en série avec une résistance R , par la relation suivante :

$$C = \frac{(RQ_o)^{1/n}}{R} \quad (33)$$

Les diagrammes d'impédance ont été tracés à l'obscurité en présence de concentrations variables en méthanol (0, 25, 50 et 100 mmol L^{-1}) et présentent tous la même allure que celui de la **figure 6**, avec les mêmes caractéristiques, à savoir une résistance R de

100 à 200 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ et une valeur de capacité de l'ordre de 10 à 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Cette valeur de capacité est un peu élevée pour une capacité usuelle de zone de charge d'espace ($<1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) et semble plus proche de la valeur habituellement mesurée pour une capacité de double couche. On peut donc supposer que la valeur expérimentale de 10 à 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ fait intervenir les deux types de capacité.

b) Sous éclaircissement, le diagramme de Nyquist présente clairement une boucle que l'on peut facilement extrapoler à basse fréquence sur l'axe des ordonnées. Le circuit équivalent généralement utilisé dans ce cas est le même que celui utilisé à l'obscurité auquel on rajoute un autre circuit RC (ou R(CPE)) en série pour traduire le transfert de charge photoinduit.

En notation de Boukamp, R (R₁ CPE₁) (R₂ CPE₂) est le circuit le plus adéquat pour la représentation des diagrammes dans lequel R (R₁ CPE₁) a les mêmes significations qu'à l'obscurité et le circuit (R₂ CPE₂) correspond au transfert de charge photoinduit.

La variation de la résistance R₂ est représentée sur la **figure 7** en fonction de la concentration en méthanol. On voit que R₂ diminue lorsque la concentration du méthanol augmente, ce qui traduit un transfert de charge vers la solution favorisée par la présence de méthanol.

De plus, le phénomène de transfert de charge devient plus facile et rapide pour les électrodes modifiées avec des espèces de cérium. En effet, par exemple pour une concentration en méthanol de 25 mM, R_{ic} diminue et C_{sc} augmente de 40 à 9.8 $\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ et de 19 à 54.3 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$ en passant de l'électrode de TiO₂ seule (n'est pas montré ici) à l'électrode modifiée avec des espèces de cérium pour la première déposition, respectivement.

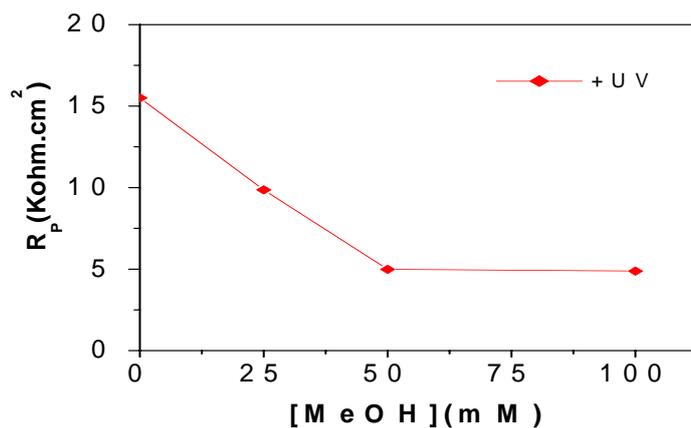


Fig.7: évolution de la résistance de transfert de charge R_2 pour la première déposition en fonction de la concentration de méthanol sous irradiation (+UV).

c) Influence du nombre de passages lors de la déposition des espèces de cérium.

Fig.8 montre que les valeurs de la résistance de transfert de charge pour une concentration donnée de méthanol (ici 50 mmol L⁻¹) pour la deuxième et troisième déposition sont plus élevées qu'après la première déposition, ce qui indique que le phénomène de transfert de charge devient de plus en plus difficile en augmentant la concentration du cérium, en accord avec les résultats obtenus précédemment concernant l'évolution du photocourant (**Figure 8**).

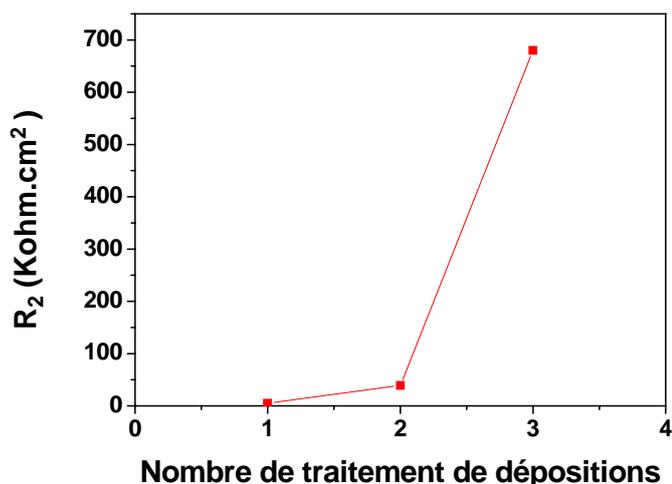


Fig. 8 : Résistance de transfert de charge R_2 pour une concentration en méthanol de 50 mmol L^{-1} sous irradiation (+UV) en fonction du nombre de traitement de dépôts.

IV- La dégradation photocatalytique du Black Amido

La dégradation photocatalytique (PC) et photoélectrocatalytique (PEC) à un potentiel de 1V du TiO_2 modifiée avec des espèces du cérium (3ème déposition) ont été réalisées dans un réacteur de 100 mL et en utilisant une lampe Xénon 150 W. Les activités photocatalytiques et photoélectrocatalytiques des électrodes ont été évaluées en suivant la décolorisation de la solution aqueuse du colorant. Le changement de la concentration du colorant (10 mg/L) mis sous agitation et en contact avec l'électrode de travail, à l'obscurité et après 30 min, est utilisé pour évaluer le degré d'adsorption du photocatalyseur. Cette concentration est utilisée comme point zéro dans l'étude cinétique de la dégradation PC et PEC du colorant en utilisant les électrodes ainsi préparées. La concentration du black amido, après des intervalles de temps réguliers d'illumination, est mesurée en utilisant un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant de 618 nm.

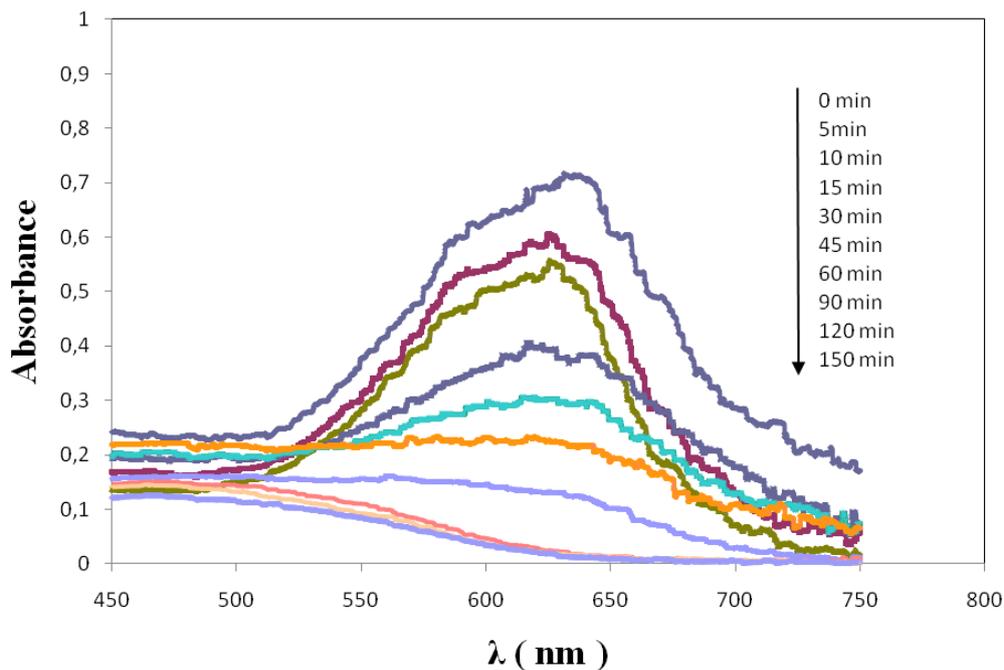


Figure 9: Spectre UV-visible de la dégradation PEC du Black Amido à différents temps d'irradiation ($C_0 = 10 \text{ mg/l}$, IV).

La Fig. 9 montre le spectre d'absorption du black amido en utilisant le processus de dégradation photoélectrocatalytique (PEC) dans le domaine de longueur d'onde 450–750 nm. Les deux autres processus de décolorisation photolyse (P) et photocatalyse (PC) ont été aussi réalisés. La décolorisation du black amido augmente avec le temps d'irradiation et cette décolorisation est plus importante dans le cas de dégradation PEC que dans les deux autres cas de dégradation P et PEC. En effet, il a été trouvé qu'après 150 min de réaction, une efficacité de décoloration du black amido de 96% est obtenue en utilisant la PEC alors qu'elle est de 45.50 et 68.32 % en utilisant le processus de décoloration P et PC, pour le même temps de réaction, respectivement (Fig. 10). La cinétique de décoloration P, PC et PEC est d'ordre un par rapport à la concentration en BA de 10 mg/L avec une constante de réaction égale à $k = 0.004 \text{ min}^{-1}$, $R = 0.976$; $k = 0.007 \text{ min}^{-1}$, $R = 0.980$ et $k = 0.012 \text{ min}^{-1}$, $R = 0.990$, respectivement (Fig. 11).

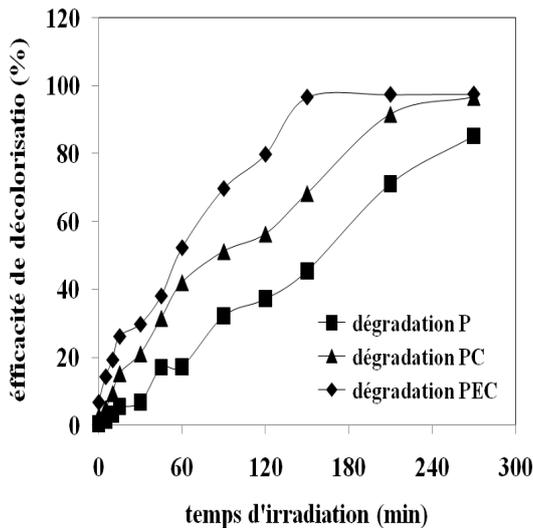


Figure 10: Effet de de l'efficacité de de décolorisation P, PC et PEC du black amido par l'électrode préparée.

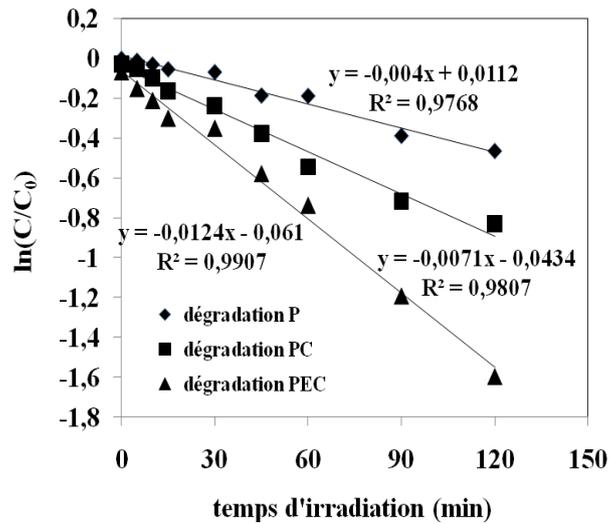


Figure 11 décolorisation P, PC et PEC du black amido ($C_0 = 10 \text{ mg/l}$, $1V$, $\lambda = 618 \text{ nm}$).

Les résultats expérimentaux montrent que la vitesse de décolorisation PEC du black amido est plus rapide qu'en utilisant les deux autres processus de dégradation. Ce résultat pourrait être attribué à l'effet du champ électrique externe qui implique une réduction de la recombinaison des paires électrons-trous (e^-h^+) photogénérés et par la suite à l'amélioration de l'efficacité de dégradation photocatalytique.

V- Comparaison avec l'interface de la couche mince non dopée

En comparant le comportement photo-électrochimique de la couche mince de TiO_2 nu et modifiée avec des espèces de cérium, on trouve que la photo activité de l'électrode est améliorée suite à sa modification par l'électro-déposition du cérium. En effet, les réponses de photocourant ont montré l'augmentation de la valeur du photocourant de l'électrode après l'avoir modifiée avec du cérium. Le photocourant passe de 20 à $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en passant de 0 à 10^{-3} M de cérium (première déposition). Ce résultat est confirmé par les analyses de spectroscopie d'impédance de l'interface $\text{TiO}_2/\text{électrolyte}$. Le phénomène de transfert de charge devient plus rapide et facile en présence du cérium.

VI- Conclusion

La photoréactivité d'une couche mince de TiO₂ pure obtenue par anodisation électrochimique du titane et modifiée par des espèces de cérium par la technique de déposition électrochimique a été testée dans ce travail. Les résultats photo-électrochimiques montrent que photoactivité est améliorée suite à la déposition du cérium et qu'il existe une concentration optimale de l'élément dopant. Cet optimum correspond à la première déposition et il est associé à une meilleure efficacité de séparation des paires e^-h^+ photo-générés. Cette amélioration de la photoactivité est attribuée à la configuration électronique 4f spécifique du cérium (Ce). Sous irradiation, cette configuration joue un rôle important dans le transfert de charge inter-facial et l'élimination de la recombinaison des charges photo-générés. Par contre, pour une concentration élevée du cérium ($>10^{-3}M$, cas de la deuxième et troisième déposition), la photoactivité diminue. En effet, quand la concentration du cérium augmente, la bande constituée de ce dernier devient large et par conséquent le gap de séparation des charges devient étroit et le phénomène de recombinaison devient plus rapide.

La décolorisation PEC du black amido en utilisant l'électrode modifiée avec du cérium (3^{ème} déposition) a été étudiée et il a été trouvé qu'elle présente une efficacité de décolorisation supérieure à celle obtenue en utilisant le processus photolytique et photocatalytique. Cette amélioration est due au fait que l'application d'un potentiel externe à l'électrode de travail implique une amélioration de la séparation des charges photogénérés qui sont responsables des réactions redox, ce qui conduit à l'amélioration de la décolorisation du black amido.

Références de la partie A

- [1] D.H. Kim, S.I.Woo, S.H. Moon, H.D. Kim, B.Y. Kim, J.H. Cho, Y.G. Joh, E.C. Kim, Effect of Co/Fe co-doping in TiO₂ rutile prepared by solid state reaction, *Solid State Commun.* 136 (2005) 554.
- [2] C. Wang, B.-Q. Xu, X. Wang, J. Zhao, Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ mixture, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3500.
- [3] F.B. Li, X.Z. Li, Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment, *Appl. Catal. A: Gen.* 228 (2002) 15.
- [4] Y. Xie, C. Yuan, X. Li, Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using Lnⁿ⁺-TiO₂ sol in aqueous solution under visible light irradiation, *Mater. Sci. Eng., B* 117 (2005) 325.
- [5] Ranjit KT, Willner I, Bossmann SH, Braun AM. Lanthanide oxide-doped titanium dioxide photocatalysts: novel photocatalysts for the enhanced degradation of p chlorophenoxyacetic acid. *Environ Sci Technol* 2001; 35:1544.
- [6] S. Zhang, Z. Zheng, J. Wang, J. Chen, Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO₂ film at ambient temperature, *Chemosphere* 65 (2006) 2282–2288.
- [7] J. Xiao, T. Peng, R. Li, Z. Peng, C. Yan, Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1161–1170.
- [8] Y. Xie, C. Juan, Photocatalysis of neodymium ion modified TiO₂ sol under visible light irradiation, *Applied Surface Science* 221 (2004) 17–24.
- [9] D. Falcomer, M. Daldosso, C. Cannas, A. Musinu, B. Lasio, S. Enzo, A. Speghini, M. Bettinelli, A one-step solvothermal route for the synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ doped with lanthanide ions, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 2452–2457.
- [10] GONG Xiao-zhong, TANG Jiao-ning, Preparation and characterization of La-Co alloy nanowire arrays by electrodeposition in AAO template under nonaqueous system, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18(2008) 642-647.
- [11] Jiabin Li, Heng Lai, Electrodeposition of RE-TM (RE = La, Sm, Gd; TM = Fe, Co, Ni) films and magnetic properties in urea melt, *Journal of Alloys and Compounds* xxx (2008) xxx-xxx.
- [12] S.H. Bonilla a, J.G.A. Carvalho a, Platinum surface modification with cerium species and the effect against the methanol anodic reaction, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 617 (2008) 203–210.

- [13] A.Atyaoui, A. Ben Youssef, L. Bousselmi, 2009, Photoelectrocatalytic activity for water treatment of TiO₂/Ti electrodes prepared by anodization, *Water Science & Technology: Water Supply—WSTWS* | 10.5 | 2010, 868-875.
- [14] Zhonghai Zhang, Yuan Yuan, Photoelectrochemical oxidation behavior of methanol on highly ordered TiO₂ nanotube array electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 610 (2007) 179–185.
- [15] Tianzhong Tong, Jinlong Zhang, Baozhu Tian, Feng Chena, Dannong He, Masakazu Anpo, Preparation of Ce–TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 382–388.
- [16] Fabiana Y. Oliva, Lucia B. Avalle, Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline TiO₂ films on titanium substrates, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 146 (2002) 175–188.
- [17] Jiangrong Xiao, Tianyou Peng, Ran Li, Zhenghe Peng, Chunhua Yan, Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1161–1170.
- [18] Brug G.J., van den Eeden A.L.G., Rehbach M.S., Sluyters J.H., *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275.

B-Characterisation de l'interface d'une couche de nanotubes de TiO₂/électrolyte

Introduction

Depuis la mise au point du procédé de synthèses de couches de TiO₂ nanotubulaires (par Grimes etc..), les propriétés photocatalytiques des couches minces de TiO₂ nanotubulaires (NT) ont été étudiées par plusieurs groupes et il a été trouvé qu'elles ont une efficacité de décomposition plus élevée que celle d'une couche de nanoparticules de Degussa P25 dans les mêmes conditions expérimentales [1-2]. L'efficacité photocatalytique est due essentiellement à deux facteurs : le premier est la très grande surface spécifique de la couche nanotubulaire permettant l'adsorption d'une plus grande quantité de molécules organiques durant la réaction photocatalytique [2]. Le deuxième facteur est le transport de charges photogénérées à travers la couche. Les films nanotubulaires de structure unidimensionnelle et alignée perpendiculairement au substrat ont montré une amélioration de l'efficacité de la collecte des charges grâce à un transport rapide à travers le film et donc une diminution de la vitesse de recombinaison des charges photogénérées [3-4]. Pour les couches nanostructurées, les cinétiques interfaciales sont aussi fortement affectées par la présence d'états de surface susceptibles de piéger des électrons dans la couche et le transport de charges se fait alors par un mécanisme de piégeage-dé piégeage [5-6].

Parmi les différentes méthodes de fabrication de nanotubes, l'anodisation électrochimique dans un milieu fluorhydrique offre une bonne adhérence mécanique et une bonne conductivité électrique puisque la couche croît directement à partir du substrat métallique de titane [1,7-8].

La morphologie est fortement affectée par les conditions d'élaboration telles que la composition de l'électrolyte (concentration en ions fluorure, pH, quantité d'eau et présence d'un solvant organique...), la durée d'anodisation, la tension d'anodisation... La calcination est nécessaire pour cristalliser le matériau et en même temps contrôler la forme cristalline des couches nanotubulaires de TiO₂ (anatase, rutile, anatase-rutile ou bien brookite). Yu et al [9] ont montré que la température de calcination a une grande influence sur l'activité photocatalytique. Un chauffage thermique avec une température comprise entre 450-600°C conduit à l'obtention d'un matériau de structure cristalline anatase, connue comme la phase la plus photo active. Par ailleurs, il a été montré qu'un traitement par la vapeur thermique à

180°C au lieu de la calcination [10], ou bien l'application d'un traitement chimique des parois des tubes après la calcination [11] améliore encore l'activité photocatalytique.

L'étude de la relation entre la morphologie et les propriétés des couches nanotubulaires de TiO₂ dans différents électrolytes a été effectuée par Zlamal et al [12]. Ils ont suggéré que des parois de tubes épaisses sont nécessaires pour une bonne performance catalytique car elles permettent une séparation plus efficace des paires électron-trou. La présence d'une haute densité d'états électroniques localisés en profondeur dans le gap des nanotubes de TiO₂ a été mise en évidence par Taveira et al [13], mais aucune corrélation claire entre la présence de ces états électroniques ou pièges, et l'activité photocatalytique de la couche n'a été rapportée.

Le but de ce chapitre est d'établir une corrélation entre d'une part l'activité photocatalytique, et d'autre part la morphologie des couches nanotubulaires, ainsi que la densité des états de surface présents dans les couches.

Dans la première partie de ce chapitre on étudiera l'influence de la nature de l'électrolyte lors de la synthèse pour les mêmes valeurs de potentiel d'anodisation et de durée de traitement. Dans la 2^{ème} partie de ce chapitre, on étudiera l'influence du potentiel d'anodisation dans une même solution (l'éthylène glycol) et pendant la même durée d'anodisation.

La photoactivité des différentes couches est suivie par des mesures de photo-potentiel et de photo-courant. La spectroscopie d'impédance est aussi utilisée pour l'étude des propriétés de conduction. Toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées dans un milieu alcalin et en présence de méthanol jouant le rôle d'accepteur de trous. Les propriétés photocatalytiques ont été comparées en suivant la dégradation d'un colorant azoïque tel que le Black Amido.

B-1/Effet du milieu d'anodisation

Trois types de couches nanotubulaires d'épaisseurs similaires ont été synthétisés par anodisation à 20V pendant 45 min. Le premier type est formé dans l'éthylène glycol contenant 3% masse de fluorure d'ammonium et 2% vol d'eau [14] dans le but d'obtenir des parois de tubes lisses. Le deuxième est synthétisé dans une solution de formamide contenant 0,27 mol L⁻¹ de fluorure de tétrabutyl ammonium et 3% d'eau [15,16] pour avoir des parois de tube rugueuses. Le troisième type est obtenu en absence du solvant organique dans une

solution aqueuse contenant 1 molL^{-1} de sulfate de sodium et 1% masse de fluorure d'ammonium [17].

I -Caractérisation analytique des électrodes

I-1 Analyse par spectroscopie Raman

La Spectroscopie Raman peut indiquer la présence des différentes formes cristallines du titane (anatase, rutile et brookite) même à des quantités très faibles. En fait, le spectre Raman de l'anatase seul met en évidence la présence de six bandes situées à 144 (Eg), 197 (Eg), 399 (B1g), 513 (A1g), 519 (B1g) et 639 cm^{-1} (Eg) [18]. D'autre part, la phase rutile se caractérise par quatre modes actifs en Raman situés à 143 (B1g), 447 (Eg), 612 (A1g), et 826 cm^{-1} (B2g) [19]. La phase brookite présente 3 bandes Raman localisés à 366, 326 et 247 cm^{-1} [20]. Dans notre cas, le spectre Raman des NT montre la présence des bandes typiques de l'anatase (Fig. 1). Aucun pic actif du rutile n'a été observé, ce qui indique que l'anatase connue pour être la phase la plus photo active est le constituant principal des trois échantillons.

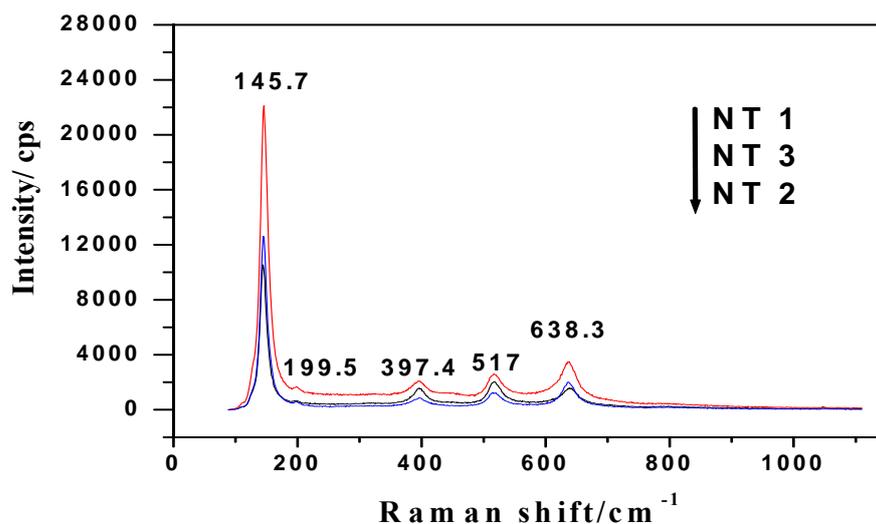
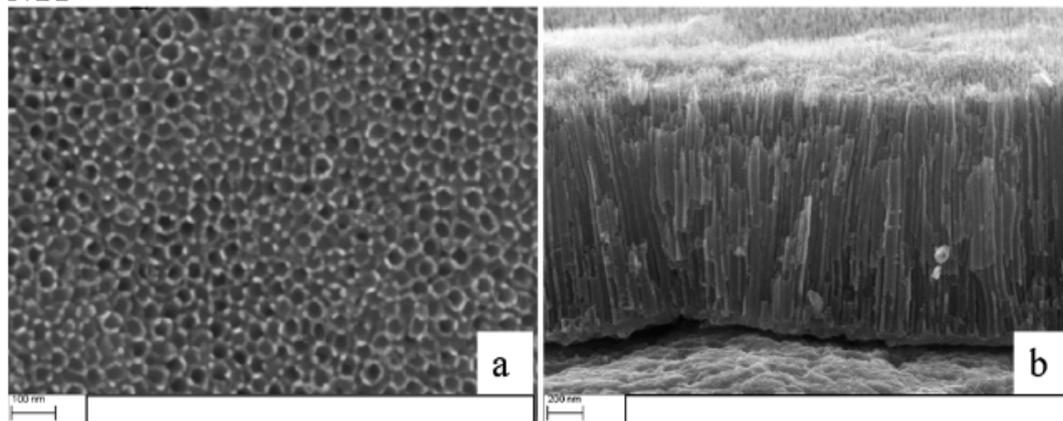


Fig.1 : spectre Raman des trois couches de TiO_2

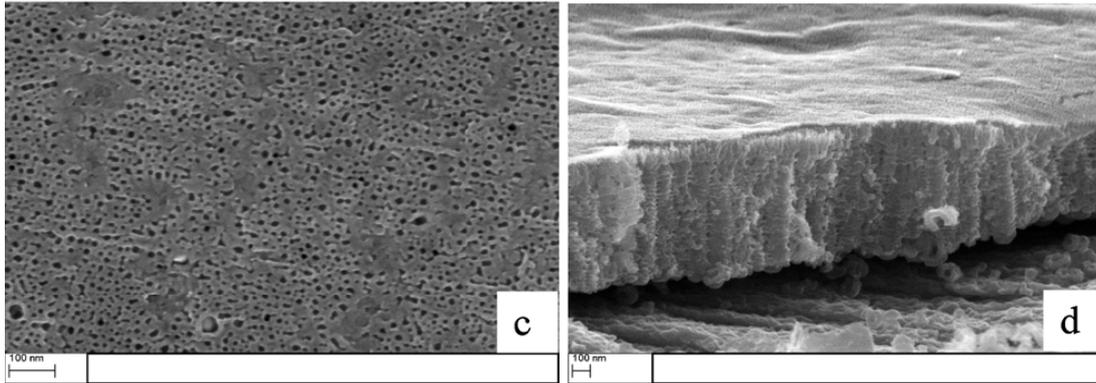
I-2 Analyse par microscopie électronique à balayage

La Fig.2 montre les images MEB des couches des NT préparées par anodisation du titane à 20 V pendant 45 min dans les 3 différents électrolytes. On peut constater, à partir des vues de dessus des images MEB que les NT1 synthétisés dans l'éthylène glycol sont plus uniformes et bien orientés que les autres substrats (NT2 et NT3). La couche NT2 obtenue dans le fluorure de tétrabutyl ammonium présente des parois de tubes rugueuses et les tubes sont connectés entre eux par des anneaux (structure de type « bambou »). Les nanotubes de la couche NT3 formés dans un électrolyte sans solvant organique sont plus espacés entre eux en comparaison avec ceux des couches NT1 et NT2 ; ils sont moins ordonnés et leur diamètre augmente de la partie externe vers l'interface tube/substrat. Les couches NT1, NT2 et NT3 sont constituées d'un rassemblement de nanotube de longueur 1,2, 0,8 et 1,7 μm , d'un diamètre intérieur de 40 (diamètre de pore uniforme), 16-31 et 62-81 nm et d'une épaisseur de parois des tubes de 15 nm, 17-22 et 13-21 nm, respectivement. Il est aussi clair à partir de ces images que les tubes sont ouverts en haut et fermés au bas.

NT1



NT 2



NT 3

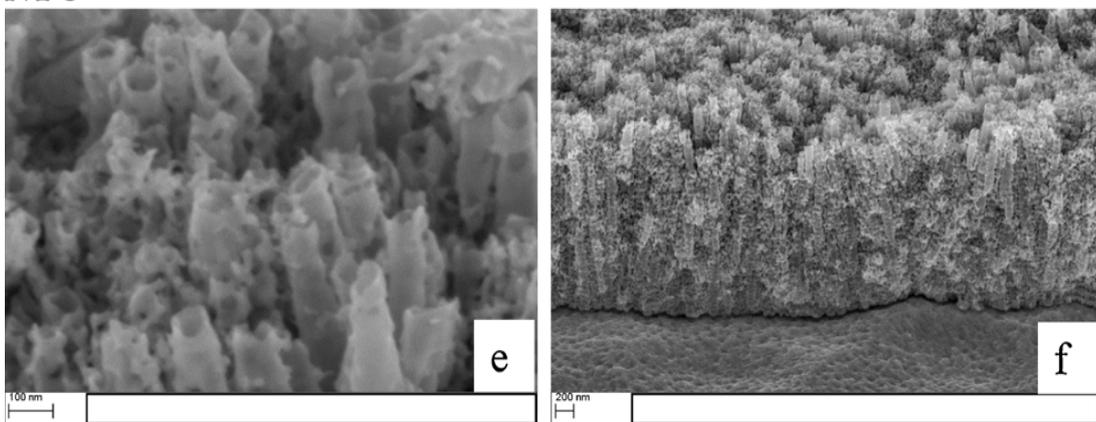


Fig. 2: images MEB des nanotubes de TiO₂ formées sur le substrat de Ti: (a), (c) and (e) vue de dessus; (b) (d) (f) vue en coupe de NT1, NT2 et NT3, respectivement.

I-3 Caractéristique géométrique des couches nanotubulaires

Les valeurs moyennes des paramètres géométriques des nanotubes déterminés à partir des analyses MEB : La longueur (L), le diamètre extérieur (D_{ext}) et le diamètre intérieur (D_{int}), l'épaisseur des parois (w), l'espace entre les nanotubes (y) sont présentés dans le **tableau 1**.

Table 1 Paramètres géométriques moyens des 3 couches de nanotubes de TiO_2 (surface géométrique = 0.64 cm^2). L : longueur des tubes; D_{in} : diamètre interne; D_{ext} : diamètre externe; y : espace entre les tubes; w : épaisseur des parois, H : facteur de rugosité, d_{NT} : densité des tubes. $S\%$: fraction solide

Electrode	L (nm)	D_{in} (nm)	D_{ext} (nm)	y (nm)	w (nm)	H	surface spécifique (cm^2)	$d_{NT} \text{ cm}^{-2}$	$S\%$
NT1	1250	40	70	20	15	61	39	1.410^{10}	0.36
NT2	800	23	63	20	20	36	23	$1.7 \cdot 10^{10}$	0.47
NT3	1700	70	106	20	18	45	29	0.4710^{10}	0.23

Il est à noter que les trois couches nanotubulaires sont caractérisées par une épaisseur de paroi de valeur identique

Pour calculer les caractéristiques géométriques, le réseau hexagonal de nanotubes uniformes, identiques et séparés de la même distance a été considérés (**Figure 3**) [15,21].

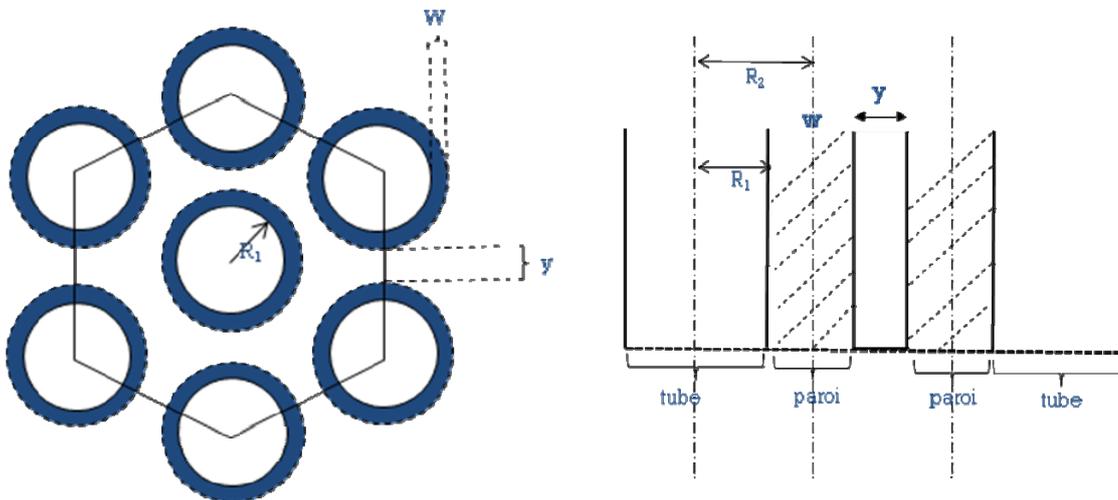


Fig 3 : Modèle géométrique utilisé pour calculer les caractéristiques géométriques d'une couche nanotubulaire. (a) face supérieure (b) vue latérale.

L'équation 1 peut être utilisée pour l'estimation du facteur de rugosité H définie comme étant le rapport de la surface cylindrique intérieure et extérieure par rapport à la correspondante surface projetée

$$H = \frac{8\pi LR_2}{\sqrt{3}(4R_2 - 2R_1 + y)^2} \quad (1)$$

Avec :

$$R_1 = \frac{1}{2} D_{int}, \quad R_2 = R_1 + \frac{1}{2} e_m$$

Les valeurs calculées du facteur de rugosité H et de la surface spécifique correspondante calculée par l'équation (2) sont aussi rapportées dans le tableau 1 :

$$S_{spécifique} = H \times S_{géométrique} \quad (2)$$

La surface spécifique est du même ordre de grandeur pour les trois couches avec une valeur légèrement plus grande pour NT1. Bien que NT3 possède la hauteur de tube la plus élevée, il faut noter que sa surface spécifique est inférieure à celle de NT1, à cause d'un vide plus grand entre les tubes. En utilisant le même modèle géométrique que ci-dessus, la densité des tubes est donnée par l'équation suivante :

$$d_{NT} = \frac{2}{\sqrt{3}(4R_2 - 2R_1 + y)^2} \quad (3)$$

La fraction solide de la surface est définie comme étant la partie supérieure de la surface capable d'absorber les photons incidents et elle est calculée comme suit :

$$S_{\%} = \frac{\pi}{4} \times (D_{ext}^2 - D_{int}^2) d_{NT} \quad (4)$$

Les valeurs de la fraction solide et de la densité des tubes sont aussi données dans le **tableau 1**.

I-4 Caractérisation électrochimique des électrodes

Diagrammes d'impédances

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) s'est avérée être une méthode efficace pour le contrôle des propriétés électroniques des oxydes métalliques ordonnés nanostructurés, et la caractérisation des états énergétiques dans la couche [22-23]. SIE est utilisée dans ce travail pour comparer les comportements des différentes couches de TiO_2 en fonction de la nature des milieux de synthèse. Une étude complète a d'abord été réalisée sur les 3 types de NT en fonction du potentiel appliqué. La stratégie utilisée pour établir les comparaisons, est de toujours faire à l'obscurité les mesures d'impédance en fonction du potentiel appliqué, mais d'une part avant, et d'autre part après une durée d'éclairement de 3 heures. Le fait de faire les mesures à l'obscurité permet de s'affranchir de la contribution d'un phénomène de transfert de charge dans le domaine de potentiel correspondant à une situation de déplétion et donc de faire des mesures avec un courant continu quasi-nul à l'obscurité. On peut ainsi plus facilement séparer les contributions respectives de la zone de charge d'espace et des états de surface. D'autre part cela permet de mesurer les effets photoinduits irréversibles, c'est-à-dire qui ne sont pas annihilés dès que l'excitation lumineuse est interrompue.

Les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist montrent un comportement essentiellement capacitif avec une augmentation quasi verticale de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle (**Fig 4**). Dans tout ce travail nous allons donc privilégier la représentation en mode Bode qui donne plus d'informations.

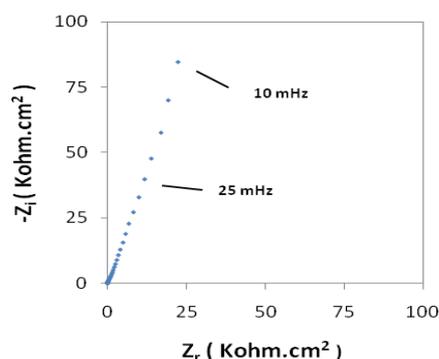


Figure 4 : Diagramme d'impédances dans la représentation de Nyquist à l'obscurité pour NT2 à 0.1V.

Les diagrammes d'impédances en représentation de Bode des nanotubes (NT1, NT2, NT3) à l'obscurité pour différents potentiels imposés allant de -0.7V à 0.1V, présentent des allures similaires. A titre d'exemple, la **Fig 5** donne les résultats relatifs à NT2. La **Fig 5a** donne la variation du module d'impédance en fonction de la fréquence et on observe une diminution du module lorsque le potentiel devient plus cathodique. Ceci peut être attribué à la diminution de la résistance de transfert de charge et par conséquent à l'augmentation de la vitesse de transfert de charge lorsque le potentiel de l'électrode se rapproche du potentiel de bande plate. Sur la **Fig 5b**, la variation de la phase en fonction de la fréquence montre clairement l'existence de deux constantes de temps pour des potentiels inférieure à -0.4V avec une augmentation de la contribution hautes fréquences lorsque le potentiel augmente. Les digrammes d'impédances peuvent ainsi être caractérisés en utilisant le circuit de base (R-CPE) décrivant le phénomène de transfert de charge auquel on ajoute en parallèle le circuit (R_{ss},C_{ss},W_{ss}) caractérisant les états de surface et le tout en série avec la résistance de l'électrolyte (**fig 6**).

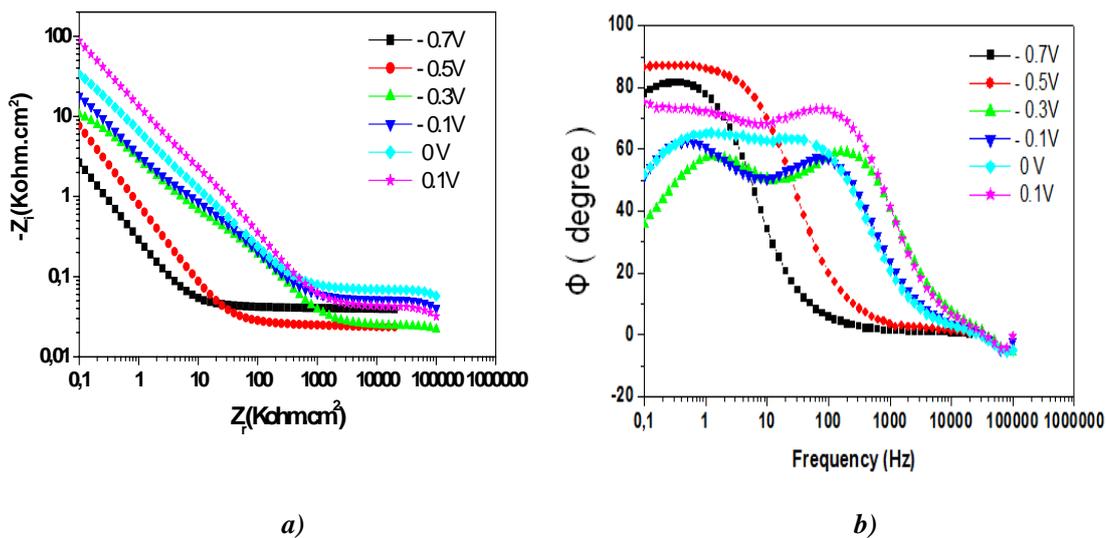


Fig. 5 : Diagrammes d'impédances en représentation de Bode, à l'obscurité pour différents potentiels appliqués : module (a) et phase (b) en fonction de la fréquence

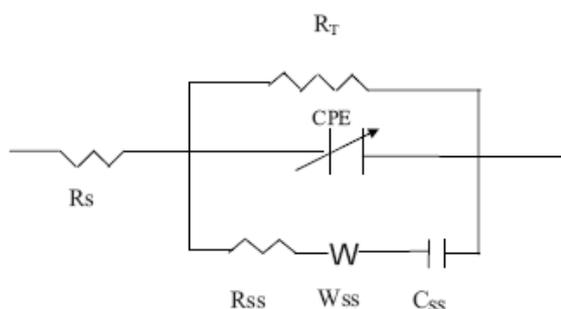


Fig. 6: Circuit électriques équivalent utilisé pour la modélisation des digrammes d'impédance à l'obscurité

Après 3 heures d'éclairement UV (Fig.7), la lumière est éteinte et les digrammes d'impédances sont à nouveau enregistrés à l'obscurité pour évaluer l'effet photo induit de manière irréversible sur les couches nanotubulaires. Dans ce cas, les diagrammes d'impédances présentent presque les mêmes valeurs de modules et de phases pour les différents potentiels. De plus, une seule constante de temps est observée. Le comportement des couches nanotubulaires peut à présent être décrit en utilisant un circuit R-CPE simple en série avec la résistance de l'électrolyte (fig 8). Il est clair que l'exposition UV a induit une modification durable dans les couches nanotubulaires.

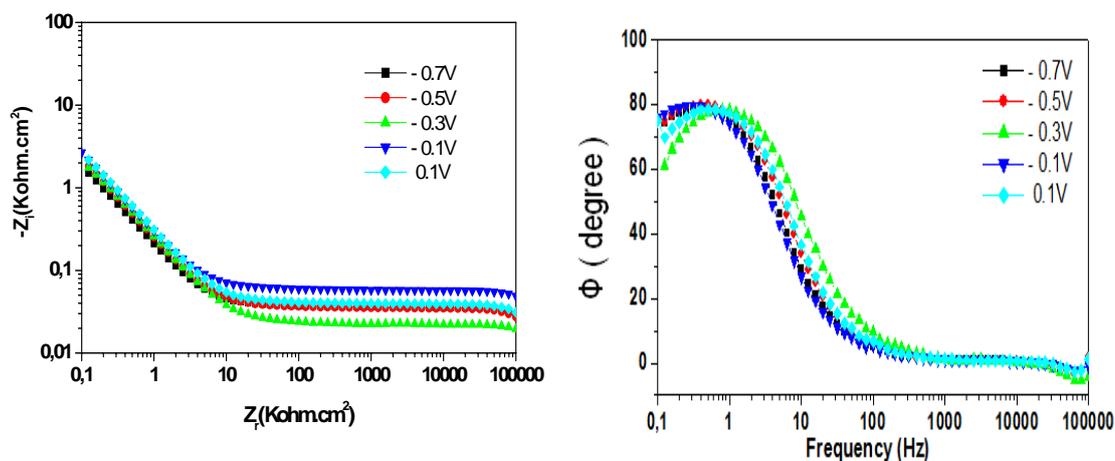


Fig. 7 : Diagrammes d'impédances après éclairement pour différents potentiels.

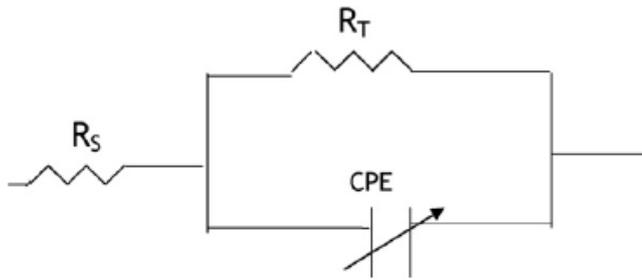


Fig. 8: Circuit électriques équivalent utilisé pour la modélisation des digrammes d'impédance après 3 heures d'éclairement UV.

zone de charge d'espace. Pour la zone de charge d'espace du semi-conducteur, un élément de phase constante (CPE) a été utilisé à la place d'une capacité. Bien que le comportement de la zone de charge d'espace soit proche de celui d'une capacité idéale (avec un exposant CPE entre 0,90 et 0,98), la capacité estimée C_{sc} a été calculée en utilisant l'équation de Brugg *et al* [24]:

Supprimé : Caractérisation de la

Supprimé : ¶

$$C = (RQ_0)^{1/n} / R \quad (5)$$

R est définie par $1/R = 1/R_S + 1/R_T$

Les paramètres R_S , R_T , Q_0 des circuits électriques équivalents R_S (R-CPE) (R_{ss} - C_s - W_{ss}), à l'obscurité et R_S (R_T -CPE) après l'éclairement UV, ont été déduits à l'aide du logiciel ZSimpWin 3.2. R_S est la résistance de l'électrolyte, R_T est la résistance de transfert de charge et Q_0 est la constante représentative de CPE ($\Omega^{-1} s^n$), n est son exposant et R_S (R_T -CPE) après l'éclairement UV.

La Fig.9 présente les valeurs de la capacité de charge d'espace pour les différentes électrodes nanotubulaires en fonction de quelques valeurs de potentiels imposés. On remarque que la capacité de charge d'espace augmente lorsque le potentiel imposé devient de plus en plus négatif. Ceci est dû à la diminution de la largeur de la couche de charge d'espace lorsque le potentiel se rapproche de la bande de conduction. De plus, une augmentation significative de la capacité est observée en passant de l'obscurité à l'éclairement puis retour à l'obscurité pour les différents échantillons avec un facteur d'augmentation supérieur à 100 fois pour des

potentiels inférieurs à $-0.5V$. Cette énorme augmentation photo induite de la capacité a également été observée par **P.Pu et al [15]** et a été attribuée à l'activation durable des parois de tubes. En effet avant éclairage, les parois des tubes peuvent être considérées comme inactives et seul le socle entre les tubes et le substrat subit la variation de la courbure de bandes ($C_{sc} \approx 6 \mu F$ à $0,1V$) alors qu'elle est de $470 \mu F$ pour la même valeur de potentiel après éclairage pour NT1.

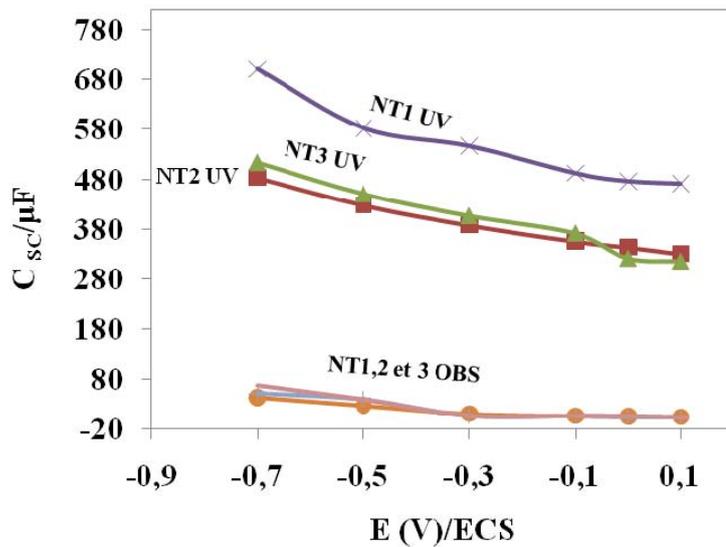


Fig. 9 : Capacité de charge d'espace des différentes électrodes pour différents potentiels imposés avant et après éclairage.

Supprimé : Fig. 9

Supprimé : ¶

L'analyse complète de la loi de variation de la courbure des bandes d'énergie dans un film nanotubulaire a été faite par Pu et al.[15] Ainsi dans la structure tubulaire semiconductrice, on peut considérer qu'une zone de charge d'espace circulaire s'étend dans les parois latérales des tubes comme le montre la **Figure 10**.

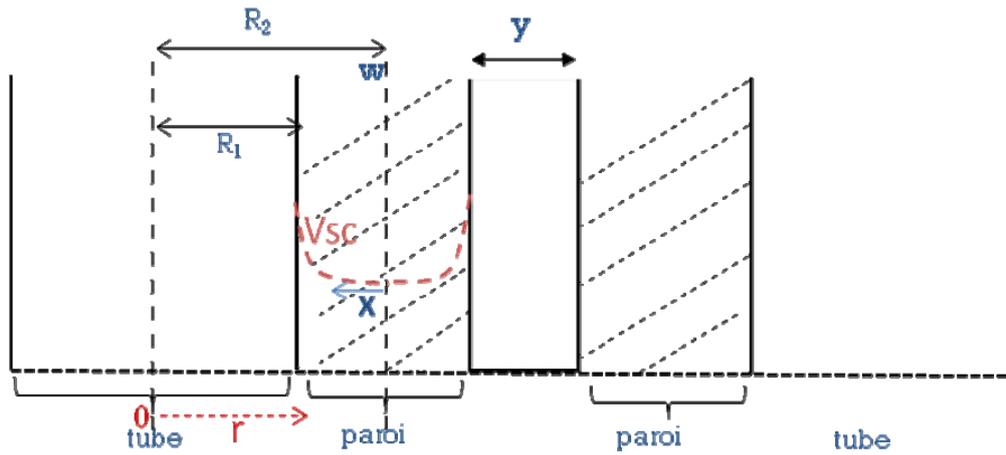


Figure 10. Vue latérale d'un tube montrant la forme de la charge d'espace dans une paroi.

La courbure de bande s'étend dans une demi-paroi de tube et x qui représente la demi-largeur de la zone neutre dépourvue de courbure varie entre 0 et $w/2$. Le régime de déplétion totale est atteint pour $x=0$. La capacité de charge d'espace est liée aux paramètres géométriques de la couche tubulaire par la relation :

$$C_{SC} = \epsilon\epsilon_0 / (2R_2 \ln (R_2 - x / R_1)), \quad (6)$$

x varie entre 0 et $w/2$ et dépend du taux de dopage. En effet selon [15] x est d'autant plus grand que le taux de dopage est élevé. En d'autres termes, plus la paroi du tube est dopée, plus étroite est la zone de charge d'espace et plus la courbure de bande est limitée à une bande étroite à la surface du tube.

Nous avons appliqué cette relation après éclaircissement aux 3 types de couches nanotubulaires synthétisées dans ce travail et les résultats sont reportés dans le **tableau 2**.

Tableau 2 : Détermination de la demi-largeur de la zone neutre en utilisant l'équation 6.

Type de couche	Csc calculée avec $x=0$ en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Csc limite (mesurée à 0.1V) en μF	S spécifique (tableau 1) en cm^2	Csc limite en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	x calculé par équation (6) en nm	w/2 nm
NT1	5,3	470	39	12	7	7.5
NT2	3,1	340	23	15	10	10
NT3	4,4	320	29	11	9	9

Bien que les paramètres géométriques soient des valeurs moyennes approximatives, la comparaison entre les valeurs de Csc calculées et les valeurs expérimentales montrent que dans les 3 types de couches x est très voisin de la demi-largeur des parois des tubes, ce qui signifie que la zone de charge d'espace est confinée à l'extrême surface des tubes et donc que le taux de dopage des tubes est très élevé après éclairage.

En résumé, avant éclairage, seule la couche compacte aux pieds des tubes contribue à la réponse en capacité. Après éclairage, l'augmentation de Csc est liée d'une part à une activation de la surface totale des parois des tubes et d'autre part à un taux de dopage élevé des parois des tubes qui entraîne le confinement de la zone de charge d'espace dans une bande étroite à la surface interne et externe des parois (x très voisin de w/2)

Caractérisation des états de surfaces

Les valeurs de la capacité des états de surfaces C_{ss} en fonction de la valeur du potentiel imposé pour les différentes électrodes et qui déduites à partir du circuit électrique équivalent à l'obscurité sont présentés dans la **Fig.11**.

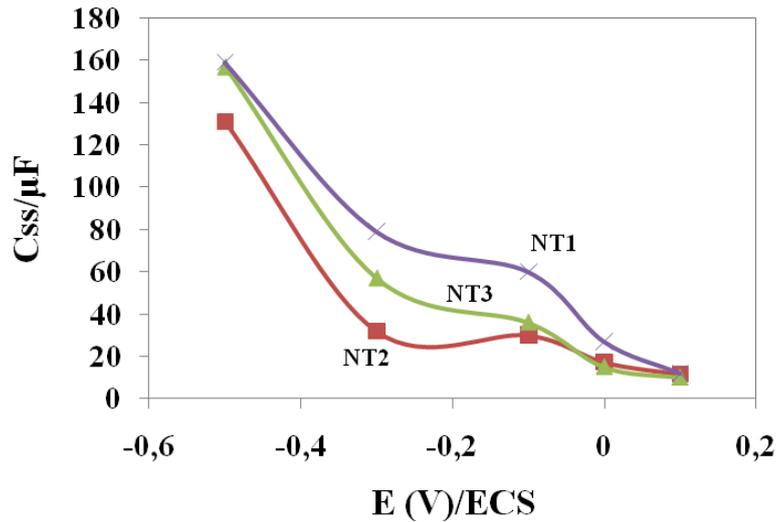


Fig. 11 : Capacité des états de surface avant éclaircissement des différentes électrodes pour différents potentiels imposés : $N_{ss} = 5 \cdot 10^{15} \exp(-4E) \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (**NT1**), $N_{ss} = 2.52 \exp(-3.64E) \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (**NT2**), $N_{ss} = 2.2 \exp(-4.47E) \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (**NT3**).

Les 3 types d'électrodes se comportent de la même manière. En effet elles présentent toutes une évolution de type exponentielle de la capacité des états de surface en fonction du potentiel imposé avec une large bosse de capacité pour des valeurs de potentiel comprises entre -0,3 et 0 V centré au voisinage de -0,15 V et qui pourrait correspondre à un état de surface additionnel localisé dans le gap autour de -0,15V..

L'absence d'une contribution à hautes fréquences après éclaircissement (**Fig.7**) ne signifie pas forcément que les états de surface ont été complètement neutralisés lors de l'éclaircissement. Il semble plus probable que la réponse des états de surface se produise à présent à la même fréquence que celle de la zone de charge d'espace, c'est-à-dire à fréquence plus basse et qu'on ne puisse plus faire la distinction entre les deux phénomènes. Si tel est le cas, cela signifie que l'éclaircissement a entraîné une modification chimique des états de surface.

II- Comportement de l'interface en présence d'un polluant type (méthanol) en milieu NaOH 0,1mol L⁻¹

II-1- Le potentiel libre

La Fig. 12 présente l'évolution du potentiel libre en fonction de la concentration du méthanol pour les électrodes nanotubulaires à l'obscurité et sous éclaircissement. A l'obscurité, la valeur du potentiel libre est légèrement inférieure dans le cas de la couche NT1 (-0.55V) que dans les autres couches NT2 (-0.50 V) et NT3 (-0.52 V). Par contre, sous illumination un changement clair du potentiel libre vers des valeurs négatives est observé et elles sont minimales à 100 mM de méthanol (-1.05V pour NT1). La Fig. 12 (b) montre la variation du photopotential (différence de potentiel libre entre obscurité et éclaircissement) en fonction de la concentration du méthanol et que la valeur du photopotential est plus importante au niveau de NT1 que les autres substrats NT2 et NT3.

Lorsque le système est au potentiel libre, le photocourant anodique est associé à une réaction cathodique de consommation des électrons photogénérés de même amplitude. Par conséquent, l'augmentation de la valeur du photopotential avec l'augmentation de la concentration du méthanol peut être attribuée à une augmentation de la vitesse de la réaction anodique de consommation des trous par le méthanol et donc à une augmentation du nombre d'électrons dans la couche. En comparant les valeurs de photopotential des trois couches de NTT, on peut constater que la séparation des charges électrons (e^-) et trous (h^+) est plus efficace au niveau du film NT1.

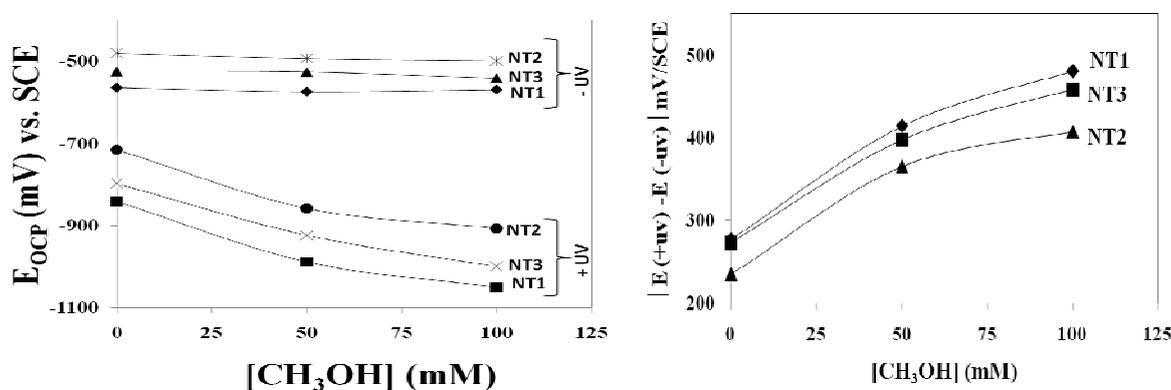


Fig.12: (a) Potentiel en circuit ouvert enregistré pendant 30 min après avoir atteint un état stable en fonction de la concentration du méthanol, à l'obscurité (-UV) et sous éclaircissement (+UV); (b) ΔE en fonction de la concentration du méthanol

II-2- Les réponses en photocourant

Les mesures du photocourant ont été réalisées à 0.8V, dans un domaine de potentiel où la saturation en photocourant est atteinte et où la vitesse de recombinaison des charges photogénérées peut être négligée. Dans ces conditions, le photocourant I_{photo} peut être estimé à partir de la relation empirique suivante :

$$I_{photo} = K \times S_{spécifique} \times S_{\%} \times L \times \alpha \quad (7)$$

$S_{spécifique}$, L et $S_{\%}$ ont été définis ci-dessus et leurs valeurs sont consignées dans le **tableau 1**. α désigne le coefficient d'absorption pour le domaine spectral de la lumière incidente ($\alpha = 0.5 \mu\text{m}^{-1}$) pour l'anatase [3].

K dépend du flux de photons incidents Φ_0 et du taux de recouvrement θ des espèces réactives à la surface des nanotubes. K a la dimension d'une densité de courant (A.cm^{-2}) et peut être décrite par :

$$K = q \times \Phi_0 \times \theta \quad (8)$$

Avec q la charge élémentaire.

La **fig.13-a** montre que le photocourant de l'électrode NT1 est toujours supérieur à celui des échantillons NT2 et NT3, en l'absence et en présence du méthanol. En absence de méthanol, les espèces réactives sont principalement les ions OH^- adsorbés.

Pour une intensité lumineuse constante et pour une concentration donnée en espèces réactives, K demeure constant. En absence de méthanol et en se basant sur l'équation 5, on peut calculer théoriquement les photocourants des électrodes NT2 et NT3 après avoir déterminé la valeur de K à partir du résultat expérimental du photocourant de l'électrode NT1. Les valeurs expérimentales et calculées sont comparées dans le **tableau 3**. Il apparaît que la différence entre les photocourants mesurés peut être attribuée à la différence entre les caractéristiques géométriques des couches. Les valeurs élevées de photocourant pour NT1 sont donc à corrélérer avec sa surface spécifique élevée et une fraction solide $S_{\%}$ suffisamment importante pour qu'elle absorbe la radiation incidente de manière significative.

Tableau 3 : Comparaison entre le photocourant expérimental et calculé en se basant sur les paramètres géométriques des NTT obtenus dans différents électrolytes.

Electrode	I_{photo} (μA) expérimentale	$L\alpha$ ($\alpha=5000 \text{ cm}^{-1}$)	$S_{spécifique} \times S_{\%} \times L\alpha$	I_{photo} (μA) calculé
-----------	---	---	---	---------------------------------------

NT1	230	0.62	8.7	230
NT2	70	0.40	4.1	108
NT3	160	0.87	5.8	153

La **Fig. 13a et b** montrent que les réponses en photocourant des 3 types de tubes dépendent aussi de la concentration en méthanol. La **Fig. 13a** présente les réponses de photocourant de l'électrode NT1 obtenus en imposant 0.8V/ECS et en alternant obscurité (chute brusque du photocourant) et éclaircissement (augmentation brusque du photocourant). L'augmentation du photocourant en fonction de la concentration de méthanol pour les trois types de couches (**Fig. 13b**) est linéaire pour des valeurs de concentrations comprises entre 0 et 100 mM. Par conséquent, l'évolution du photocourant dans cet intervalle de concentration est d'ordre 1 par rapport avec la concentration en méthanol. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de Zhang et al. [25] qui ont montré le même comportement linéaire pour des concentrations inférieures à 100 mmol L⁻¹ en méthanol et une limitation du photocourant par l'intensité de la lumière à des concentrations plus élevées. L'augmentation de la vitesse d'oxydation du méthanol par les trous h⁺ photogénérés est en accord avec les résultats de l'évolution du potentiel libre en fonction de la concentration du méthanol, sous éclaircissement.

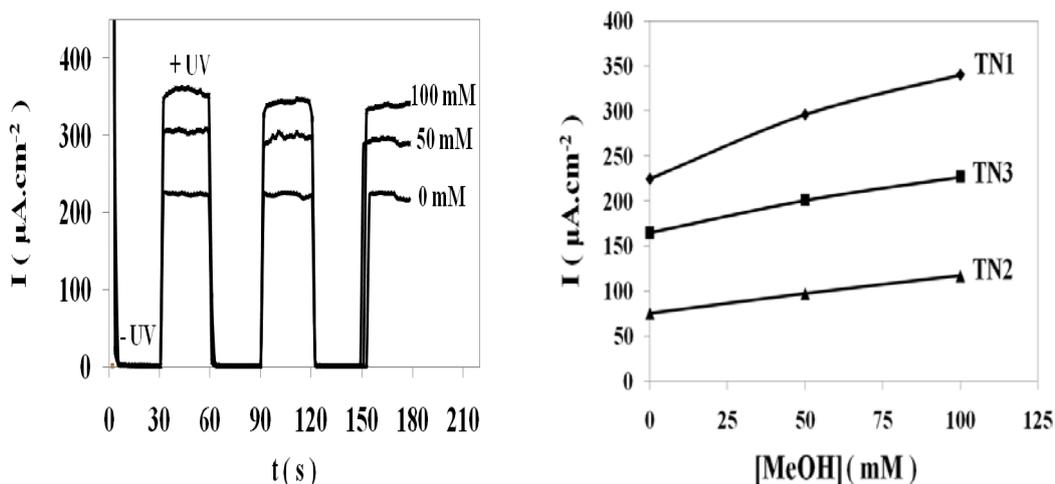


Fig. 13: (a) Photocourant en fonction du temps pour l'électrode NT1 (b) Photocourant en fonction de la concentration du méthanol pour les différentes électrodes. (milieu NaOH 0,1 M)

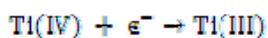
II-3- La voltamétrie cyclique

Dans une solution aérée et dans le domaine de polarisation cathodique de TiO₂, plusieurs caractéristiques peuvent être observées : Outre la réduction de l'oxygène et de l'eau,

il y a l'insertion des cations (H^+) dans l'oxyde et la réduction de Ti(IV) de l'oxyde en Ti(III) qui se produisent simultanément [26, 27]. Ce dernier processus est souvent réversible et il a été montré qu'il modifie les propriétés électroniques de la couche en générant des états d'énergie supplémentaires au sein de la bande gap [15]. La Fig. 14a montre les voltammogrammes $i=f(E)$ des trois électrodes dans la solution de soude 0,1M contenant 100 mM de méthanol. Le balayage est effectué à partir du potentiel libre (environ -0.5V), vers des potentiels cathodiques (-2V), puis retour vers des potentiels anodiques (2V). Au cours du balayage retour un pic à ≈ -1.5 V est observé pour les trois types de couche mais son amplitude varie d'une couche à une autre. Le plateau du courant dû à la réduction de l'oxygène est observé pour des potentiels compris entre -1 et -1.5 V alors que celle de l'eau se produit à des potentiels plus négatifs. Il faut noter qu'il n'y a pas de caractéristique spécifique pour l'insertion du cation ou bien pour la réduction de l'oxyde. De ce fait, si ces réactions se produisent le courant correspondant est inclus dans le courant cathodique total.

II-3 -1- Comportement cathodique

On va s'intéresser essentiellement au courant de plateau dû à la réduction de l'oxygène. La réduction cathodique de l'oxygène à l'obscurité a été étudiée sur plusieurs types de cathodes compactes de TiO_2 . Dans tous les cas, elle est supposée qu'elle se produit par un mécanisme à 4 électrons [28] et via certains sites actifs à la surface de TiO_2 . Selon Baez et al [29] la réduction de l'oxygène, est initiée par la réaction de surface :



Suivie par un transfert d'électrons du Ti (III) à l'oxygène. Puisque la réduction de l'oxygène se produit par interaction avec les sites Ti (III), le courant de réduction de l'oxygène est susceptible d'être une indication de la quantité des sites Ti (III) présents dans les trois types de couches.

Les sites Ti (III) sont produits suite à la polarisation cathodique de la surface de TiO_2 mais il a été aussi montré qu'ils pouvaient être photogénérés par irradiation de la couche de TiO_2 (excitation avec une énergie supérieure au gap) [15].

La Fig. 14b montre l'évolution du palier de courant de réduction de l'oxygène dans le cas de l'électrode NT1. Il est clair qu'à l'obscurité, le courant du palier ne dépend pas de la concentration en méthanol. Sa valeur est à peu près égale à 1.4×10^{-4} A. Par contre, sous

irradiation, il augmente avec la concentration du méthanol. Les résultats des autres électrodes NT2 et NT3 sont similaires à celui de NT1 (**Fig. 14c**).

Puisque le TiO_2 est un semi-conducteur de type n, le courant cathodique photo-induit n'est pas un vrai photocourant. Cette variation du courant sous éclairage pourrait être attribuée à la photogénération d'états de surface supplémentaires dans la couche de TiO_2 (comme les sites de Ti (III), à potentiel de circuit ouvert. En effet, l'augmentation du courant cathodique est en corrélation avec ces états supplémentaires.

A l'obscurité, les courants de paliers de réduction de l'oxygène pour les trois couches sont très proches (entre 75 et 140 μA) et indépendants de la concentration en méthanol. La légère différence entre les valeurs de courant pourrait être due à la différence entre leurs surfaces actives. De plus, il est à noter que pour les mêmes conditions de travail et en tenant compte de la surface géométrique de l'électrode (0,64 cm^2), une valeur de densité du courant d'environ $2 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ est généralement obtenue pour une couche compacte de TiO_2 . Par conséquent, à l'obscurité, les parois des nanotubes ne participent probablement pas à la réaction de réduction d'oxygène, et seule la partie inférieure (c.-à-d. la couche compacte ou barrière située entre les nanotubes et le métal de titane) des tubes est susceptible d'être active.

- Sous irradiation en absence du méthanol :

Sous éclairage, le courant cathodique augmente pour les trois couches d'un facteur 3, 4 et 2 respectivement pour NT1, NT2 et NT3. Si cette augmentation du courant était liée à l'activation de la surface des parois des nanotubes, considérée comme inactive à l'obscurité, NT1 devrait présenter la plus grande augmentation en raison de sa plus grande surface spécifique (**tableau 1**), ce qui n'est pas le cas puisque la valeur la plus importante est enregistrée au niveau de NT2. Ceci peut être attribué au fait que pendant l'exposition à la lumière, plus d'états de surface sont photogénérés (ayant comme rôle le stockage de photoélectrons) au niveau des parois de la couche NT2, et sont ensuite susceptibles de fournir des électrons pour la réduction de l'oxygène.

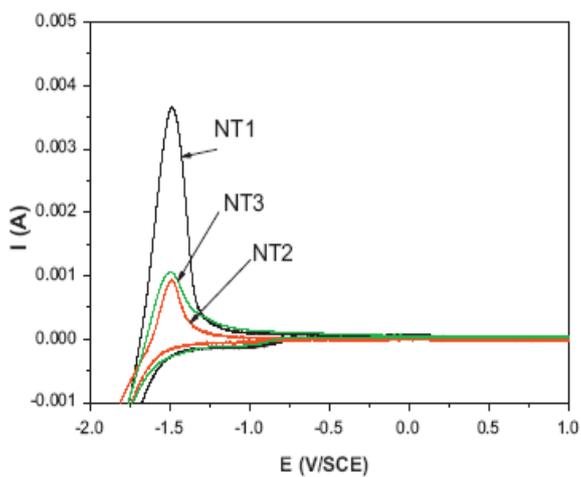
- Sous irradiation en présence du méthanol :

Dans cette condition, la dépendance du courant cathodique à la concentration du méthanol est similaire pour les 3 types d'électrodes et comme précédemment ceci est à

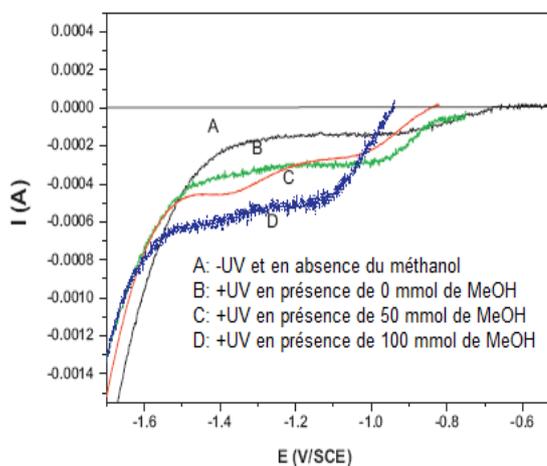
corrélés à l'aptitude du méthanol à piéger des trous, entravant ainsi la recombinaison des paires $e-h^+$ au potentiel de circuit ouvert et par conséquent plus de photoélectrons sont susceptibles d'être stockés dans des états de surface.

II-3 -2- Comportement anodique

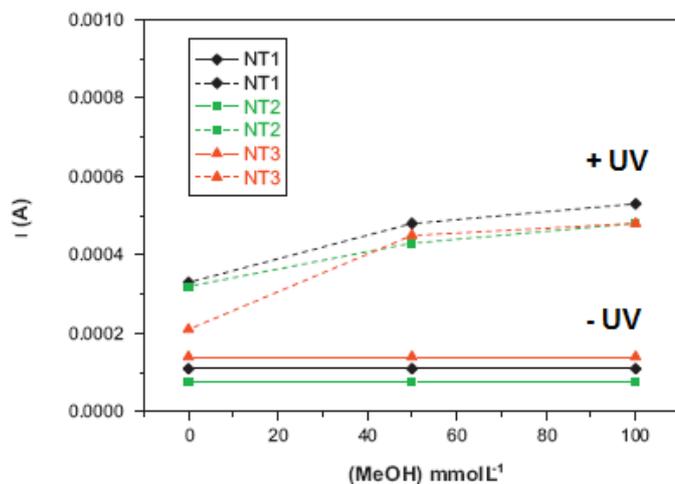
Le pic qui apparaît à -1.5V durant le balayage retour du potentiel a été souvent observé dans la littérature et a été généralement attribué à l'inverse de réactions se produisant au cours du balayage cathodique, telles que l'oxydation de Ti (III) au Ti (IV) [26,30] ou la désinsertion des protons. Ces deux réactions nécessitent des états d'énergie dans la couche d'oxyde et la surface du pic est donc une indication de la présence de tels états et de la réversibilité de la réaction de chargement-déchargement. L'exploitation quantitative de ce pic est difficile à réaliser à cause de la difficulté de séparer les différents phénomènes.



(a)



(b)



(c)

Fig. 14: Voltammogrammes ($v = 50 \text{ mV/s}$) dans une solution de $\text{NaOH } 0.1 \text{ M}$: (a) pour les 3 couches NTT dans le domaine de potentiel anodique et cathodique; (b) pour NT1 seulement dans le domaine de cathodique à l'obscurité et sous éclaircissement; (c) évolution du courant cathodique mesuré à -1.3V en fonction de la concentration en méthanol.

II-4- La spectroscopie d'impédance électrochimique

La Fig.15 montre des diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist pour l'électrode NT1, à l'obscurité et sous éclaircissement, en l'absence de méthanol dans l'électrolyte support au potentiel à circuit ouvert. A l'obscurité, le comportement est essentiellement capacitif, tandis que sous irradiation une étape supplémentaire du au transfert de charge entre la couche de TiO_2 et l'électrolyte doit être prise en considération.

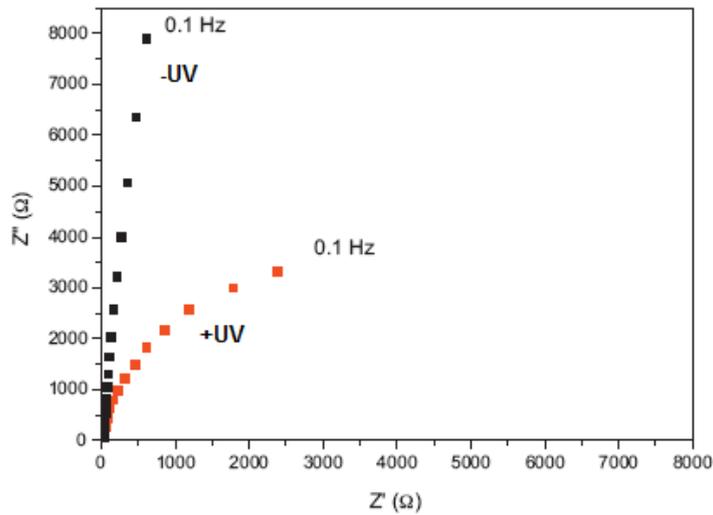


Fig.15. Diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist pour la couche NTI dans la solution de l'électrolyte (0.1 mol/L de NaOH) à l'obscurité et sous éclairage.

A l'obscurité

A l'obscurité, où aucun transfert de charge n'est prévu, le comportement des couches d'oxyde peut être bien représenté par les deux circuits RC de la **figure 16a** circuit équivalent de la partie I.4.

Supprimé :

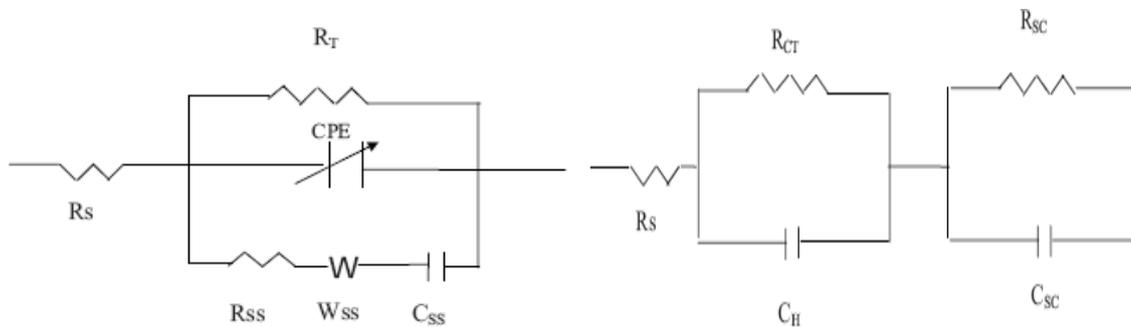


Fig. 16: Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des diagrammes d'impédance: (a) à l'obscurité; (b) sous éclairage.

Les valeurs de Csc and C_{ss} obtenues à l'obscurité (**tableau 4**) varient entre 16 et 47 μF pour les trois électrodes et ne dépendent pas de la concentration en méthanol. Ceci est en

accord avec les résultats du potentiel en circuit ouvert où les valeurs du potentiel libre étaient presque similaires en présence et en absence du méthanol.

Les valeurs de la capacité des états de surface gardent le même ordre de grandeur pour les 3 concentrations de méthanol. Elles varient entre 140 et 160 μF pour NT1 et NT3 et elles sont légèrement inférieures pour NT2 (entre 80 et 140 μF). Il est à noter qu'un circuit simple Rp-CPE en série avec la résistance d'électrolyte peut être aussi utilisé mais avec une erreur de modélisation légèrement plus élevée. Dans ce dernier cas, la capacité équivalente est proche de la somme des capacités parallèles Csc et C_{ss}.

Supprimé : ¶

Tableau 4 : Les valeurs de capacité de la zone de charge d'espace et des états de surface des 3 couches déterminés à partir des digrammes d'impédance

Electrode/dark	[MeOH] mmolL ⁻¹	Q ₀ /μΩ-1s ⁿ	n	Csc/(μF) calculé	C _{ss} /μF
NT1	0	47	1	47	145
NT1	50	37	1	37	164
NT1	100	38	1	38	161
NT2	0	21	0.94	20	100
NT2	50	39	0.95	28	86
NT2	100	35	0.95	25	137
NT3	0	34	0.96	25	136
NT3	50	23	0.95	16	145
NT3	100	38	1	38	154

Sous éclaircissement

La **Fig. 12** montre qu'en passant de l'obscurité à l'éclaircissement le potentiel en circuit ouvert atteint une valeur très négative et proche de la bande de conduction. Le circuit équivalent utilisé dans ce cas est représenté dans la **Fig. 16b**. Il est constitué d'un circuit RC caractérisant le phénomène de transfert de charge (R_{tc} , C_H) à l'interface semi-conducteur / électrolyte auquel on ajoute en série un circuit RC caractéristique de la couche semi-conductrice (R_{sc} , C_{sc}) et le tout est en série avec la résistance de l'électrolyte R_s . Les paramètres R_{tc} et C_H désignent la résistance de transfert de charge et la capacité de la couche de Helmholtz, respectivement. L'erreur relative sur la modélisation des diagrammes d'impédances, en utilisant ce circuit, est inférieure à 2%. Pour le semi-conducteur, la capacité

C_{sc} contient en même temps la capacité de la zone de charge d'espace et la capacité des états de surfaces. Sous éclairage, les potentiels de circuit ouvert sont proches du potentiel de la bande de conduction. Dans ces conditions les états de surfaces sont pour la plupart remplis par les électrons photogénérés et dans ce cas là, les valeurs de la capacité du semi-conducteur peuvent être principalement dus à la capacité de la couche de charge d'espace. Les valeurs de C_H , C_{sc} et R_{tc} des trois couches nanotubulaires obtenues durant l'exposition à la lumière UV et pour les différentes concentrations de méthanol sont listées dans le **tableau 5**. Les valeurs de la résistance du transfert de charge sont similaires pour les trois électrodes et leur diminution en fonction de l'augmentation de la concentration du méthanol est en bonne corrélation avec l'augmentation de la vitesse de transfert de charge.

En passant de l'obscurité à l'éclairage, une augmentation de la valeur de C_{sc} est observée pour les trois types de films. Ceci pourrait être du non seulement à l'évolution du potentiel libre vers des valeurs très cathodiques (proche de la bande de conduction) mais aussi à l'augmentation de la surface active suite à l'activation des murs des tubes par la lumière UV [15]. La capacité du semi-conducteur augmente aussi avec l'augmentation de la concentration du méthanol, ce qui est aussi en corrélation avec des valeurs de potentiels libres élevées lorsque la concentration en méthanol augmente. Ceci est attribué au fait que la quantité du méthanol adsorbé sur les surfaces des nanotubes est plus importante pour des concentrations élevées en méthanol conduisant à l'accumulation de plus d'électrons en générant des nouveaux états de surface sous forme de Ti (III).

Un autre résultat très important qui montre clairement que toute la surface, y compris les parois des tubes, est active durant l'irradiation, est l'augmentation importante de la valeur de la capacité de la double couche. En effet, la valeur de la capacité de la double couche est généralement égale à $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ dans les solutions aqueuses. Dans notre cas, la division des valeurs, extraites du **tableau 5**, de la capacité de double couche par la surface spécifique des trois électrodes (valeurs mentionnées dans le **tableau 1**), donne des valeurs de C_H comprises entre 28 and $85 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

La division de la valeur de la capacité du semi-conducteur par la surface spécifique des trois couches nanotubulaires est aussi notée dans le **tableau 5**. L'électrode NT2 présente la densité de capacitance (la valeur de la capacité de semi-conducteur) la plus élevée malgré sa faible valeur de photopotentiel (**Fig.12**). Ceci, pourrait être du à la génération d'une quantité d'états de surfaces plus importante dans le cas de l'électrode NT2, en comparaison avec les deux autres électrodes NT1 et NT3. Cette explication est proposée en se basant sur l'hypothèse formulée dans le paragraphe ci-dessus et considérant que C_{sc} renfermait en même

temps la capacité de la couche de charge d'espace (Csc) et la capacité des états de surfaces (Css).

Tableau 5 : Les valeurs de la capacité d'Helmoltz et du semi-conducteur des 3 couches déterminées à partir des digrammes d'impédances sous UV.

Electrode/dark	[MeOH] mmolL ⁻¹	C _H (μF)	C _H /S _{spé} (μF/cm ²)	R _{CT} (Ω)	C _{sc} (μF)	C _{sc} /S _{spé} (μF/cm ²)
NT1	0	1970	50	20	315	8.1
NT1	50	1973	50	18	325	8.3
NT1	100	1104	28	14	676	17.3
NT2	0	1961	85	13	301	13
NT2	50	1160	50	11	330	14.3
NT2	100	1078	47	4	591	26.7
NT3	0	1667	57	37	259	8.9
NT3	50	883	30	5	380	13.1
NT3	100	1083	36	4	620	21.3

III- Performances photocatalytiques des électrodes.

La variation de la concentration relative du Black Amido en fonction du temps d'irradiation (**Fig.17a**) est effectuée pour comparer l'efficacité photocatalytique des trois couches nanotubulaires.

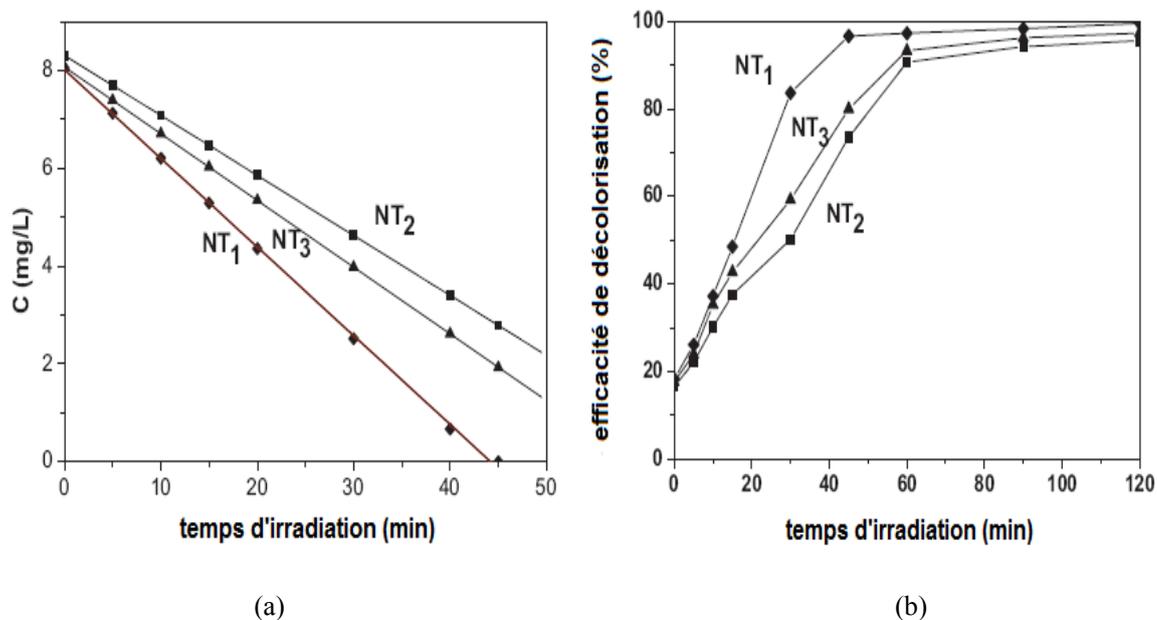


Fig. 17 : (a) Dégradation PC du black amido ($C_0 = 10$ mg/L, $\lambda = 618$ nm); (b) efficacité de décoloration du Black Amido.

Il a été observé que la dégradation du colorant se produit plus rapidement en utilisant l'électrode NT₁ qu'avec les deux autres couches nanotubulaires de TiO₂. La **Fig. 17b** montre qu'une efficacité de décoloration de 96.6% est achevée après un temps de réaction égal à 45 min en utilisant l'électrode NT₁ alors qu'elle est de 73.5 et 80.0 % en utilisant NT₂ et NT₃ respectivement. Il est à noter que l'efficacité de décoloration mesurée sur une couche compacte de TiO₂ dans les mêmes conditions expérimentales est de 17% (n'est pas montré dans ce chapitre) pour le même temps de réaction.

La raison souvent utilisée pour expliquer le bon comportement photocatalytique d'une couche nanotubulaire de TiO₂ est qu'elle présente une surface spécifique très large permettant une surface de contact élevée pour l'absorption des colorants et des polluants.

Dans notre travail, la fraction solide de la surface qui dépend du vide entre les tubes et de l'épaisseur des murs des tubes est aussi prise en considération pour l'estimation du niveau d'excitation de la couche d'oxyde. Les mesures du photocourant des électrodes nanotubulaires de TiO₂ dans le domaine de saturation (domaine correspondant au maximum de photocourant) montrent clairement que la différence de l'efficacité entre les trois couches peut être attribuée à la différence entre leurs morphologies : surface spécifique et fraction solide de la surface. Puisque les performances photocatalytiques des électrodes sont en corrélation avec ceux du photocourant, la comparaison entre NT₁, NT₂ et NT₃ conduit à

attribuer l'efficacité photocatalytique élevée de NT1 à sa valeur élevée du produit ($S_{\text{spec}} \cdot S\% \cdot L \cdot \alpha$) sous irradiation. L'épaisseur des parois des tubes ne peut pas être utilisée comme paramètre pour comparer les performances photocatalytiques des trois types de couches, comme ça été suggéré par M. Zlamal et al [12], puisque sa valeur est similaire pour les trois électrodes.

En passant de l'obscurité à l'éclairement, les mesures potentiodynamiques dans le domaine de potentiel cathodique confirment que l'augmentation élevée de la vitesse de réduction de l'oxygène, dans le cas de NT2 en comparaison avec NT1 et NT3, est due à la quantité élevée des états de surfaces au niveau de cette électrode NT2. Ces mesures sont en accord avec ceux de l'impédance réalisées au potentiel libre et qui montrent que l'augmentation la plus élevée de la capacité du semi-conducteur, sous UV, est obtenue pour NT2. A partir de ces résultats, il semble que les performances photocatalytiques de la couche nanotubulaire sont principalement déterminées par la surface spécifique et la fraction solide de la surface de la couche (où les photocharges sont créées) et qu'elles ne sont pas influencées par les états de surfaces.

IV-Conclusion

Les électrodes de nanotubes de TiO_2 ont été obtenues par anodisation du titane à 20V pendant 45 min dans trois différents types d'électrolytes. Les trois types de couche ont présenté des longueurs de tubes similaires (entre 800 et 1700 nm) et la même épaisseur des parois des tubes (entre 15 et 20 nm). L'électrode élaborée dans l'éthylène glycol (NT1) a présenté le photocourant et l'activité de dégradation du polluant les plus élevés. Ce résultat est attribué à un bon compromis entre une surface spécifique élevée et une fraction solide suffisante pour une absorption efficace des photons incidents et de leur conversion en paires électrons trous (e^-h^+).

En passant de l'obscurité à l'éclairement, l'électrode NT2, caractérisée par une surface rugueuse, a présenté l'augmentation la plus élevée dans la photogénération d'états de surfaces (états pièges) dans les parois des tubes. Ce résultat a été confirmé par les mesures d'impédance, sous éclairage, où NT2 présentait l'augmentation la plus élevée de la capacité de semiconducteur. A partir de ces résultats, il semble que les états pièges n'ont aucune influence sur l'activité photocatalytique de la couche nanotubulaire. Une des raisons pourrait être que les états de surfaces photogénérés sont susceptibles de piéger les photoélectrons et

sont différents de ceux qui se recombinent avec les trous ou bien à travers lesquels les trous sont transférés à l'électrolyte.

Références de la partie B-1

- [1] C. Ruan, M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Crimes, Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15754–15759.
- [2] Y.F. Tu, S.Y. Huang, J.P. Sang, X.W. Zou, Synthesis and photocatalytic properties of Sn-doped TiO₂ nanotube arrays, *J. Alloys Compd* 482 (2009) 382–387.
- [3] R.P. Lynch, A. Ghicov, P. Schmuki, A photo-electrochemical investigation of self-organized, TiO₂ nanotubes, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) G76-G84.
- [4] K. Zhu, T.B. Vinzant, N.R. Neale, A.J. Frank, removing structural disorder from oriented TiO₂ nanotubes arrays: reducing the dimensionality of transport and recombination in dye-sensitized solar cells, *Nano Lett.* 7 (2007) 3739-3746.
- [5] F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, Cyclic voltammetry studies of nanoporous semiconductors: Capacitive and reactive properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes in aqueous electrolyte, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 758-768.
- [6] S.A. Haque, Y. Tachibana, R.L. Willis, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug, J. R. Durrant, Parameters influencing charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 538-547.
- [7] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, 90 (2006) 2011-2075.
- [8] S. Li, G. Zhang, D. Guo, L. Yu, W. Zhang, Anodization fabrication of highly ordered TiO₂ nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12759-12765.
- [9] J. Yu, B. Wang, Effect of calcinations temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays, *Appl. Catal. B* 94 (2010) 295-302.
- [10] J. Yu, G. Dai, B. Cheng, Effect of crystallization methods on morphology and photocatalytic activity of anodized TiO₂ nanotube array films, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 19378-19385.
- [11] G. Dai, J. Yu, G. Liu, Synthesis and enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity of p-n junction BiOI/TiO₂ nanotube arrays, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 7339- 7346.
- [12] M. Zlamal, J. M. Macak, P. Schmuki, J. Krysa, Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO₂ nanotubes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2822-2826.

- [13] L. Taveira, A. Sagués, J.M. Macak, P. Schmuki, Impedance Behavior of TiO₂ Nanotubes formed by anodization in NAF electrolytes, *J. Electrochem.Soc.* 155 (2008) C293-C302.
- [14] H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7235-7241.
- [15] P. Pu, H.Cachet, E.M.M.Sutter, Electrochemical impedance spectroscopy to study photo-induced defects on self-organized TiO₂ nanotube arrays, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5938–5946.
- [16] F. Fabregat-Santiago, E.M. Barea, J. Bisquert, G.K. Mor, K. Shankar, C.A. Grimes, High carrier density and capacitance in TiO₂ nanotube arrays induced by electrochemical doping, *J. Am. Chem. Soc* 130 (2008) 11312-11316.
- [17] S. Sreekantan, L. M. Hung, Effects of Electrolyte Natures on the Formation of Well-Ordered Titania Nanotubes Produced Via Anodisation, *Journal of Physical Science*, Vol. 20 (2009) 61–71.
- [18] K. Yanagisawa, J. Ovenstone, Crystallization of anatase from amorphous titania using the hydrothermal technique: effects of starting material and temperature, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7781–7787.
- [19] K.L. Frindell, M.H. Bartl, A. Popitsch, G.D. Stucky, Sensitized luminescence of trivalent europium by three-dimensionally arranged anatase nanocrystals in mesostructured titania thin films, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 959-962.
- [20] M.P. Moret, R. Zallen, D.P. Vijay, S.B. Desu, Brookite-rich titania films made by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 366 (2000) 8–10.
- [21] A.G. Kontos, A.I. Kontos, D.S Tsoukleris, V. Likodimos, J. Kunze, P. Schmuki, P. Falaras, Photo-induced effects on self-organized TiO₂ nanotube arrays: the influence of surface morphology, *Nanotechnology* 20 (2009) 045603 1-9.
- [22] W.H. Leng, Z. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Investigation of the kinetics of a TiO₂ Photoelectrocatalytic reaction involving charge transfer and recombination through surface states by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15008-15023.
- [23] A.G. Munoz, Semiconducting properties of self-organized TiO₂ nanotubes, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4167-4176.
- [24] G.J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275-295.

- [25] Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, G. Shi, L. Jin, Photoelectrochemical oxidation behaviour of methanol on highly ordered TiO₂ nanotube array electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 610 (2007) 179-185.
- [26] A. Ghicov, H. Tsuchiya, R. Hahn, J. M. Macak, A. G. Munoz, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: H⁺ insertion and strong electrochromic effects, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 528-532.
- [27] H. Pelouchova, P. Janda, J. Weber, L. Kavan, Charge transfer reductive doping of single crystal TiO₂ anatase, *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 73-83.
- [28] S. V. Mentus, Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 27-32.
- [29] V. B. Baez, J. E. Graves, D. Pletcher, The reduction of oxygen on titanium dioxide electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 340 (1992) 273-286.
- [30] G. Boschloo, D. Fitzmaurice, Electron accumulation in nanostructured TiO₂ (anatase) electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1117-1123.

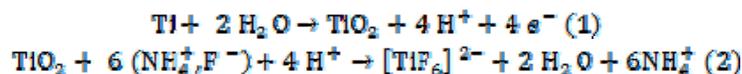
B-2 / Effet du potentiel d'anodisation

Dans cette partie, on compare le comportement des nanotubes de TiO₂ (NTT) obtenus par anodisation du titane dans l'électrolyte (éthylène glycol/ NH₄F/eau) en appliquant différents potentiels d'anodisation et en gardant constante la durée et la composition du milieu d'anodisation. La structure et la morphologie de la surface ont été étudiées par DRX, spectroscopie Raman et MEB, respectivement. Les diamètres internes, les longueurs des tubes et les épaisseurs de parois des nanotubes de TiO₂ obtenus sont de (42-89-124 nm), (1.2-3.3-12.7 μm) et (12-15-18 nm) pour des potentiels d'anodisation égaux à 20, 40 et 60V, respectivement. L'effet de la structure des nanotubes y compris le diamètre, la longueur et l'épaisseur des murs des tubes sur les propriétés photoélectrochimiques et les activités photocatalytiques des électrodes ont été étudiés.

I- Caractérisation des électrodes

I-1 Formation des nanotubes de TiO₂

Pour un électrolyte donné, la tension d'anodisation est le paramètre qui exerce le plus d'influence sur la structure des tubes (longueur des tubes, épaisseur des murs des tubes et surtout le diamètre des tubes) [1]. La **Fig. 1** montre l'évolution du courant en fonction du temps durant la formation des NTT suite à l'anodisation du titane par l'application de différents potentiels d'anodisation (20, 40 et 60V) tout en gardant la même durée de traitement (45 min) et le même électrolyte (3 wt% NH₄F- 2 wt% eau déionisée dans l'éthylène glycol). La formation de la structure nanotubulaire dans un électrolyte à base d'ions fluorure est gouvernée par la compétition entre la formation anodique de l'oxyde et sa dissolution chimique sous forme des complexes des ions fluorhydriques [2], selon les réactions (1) et (2), respectivement :



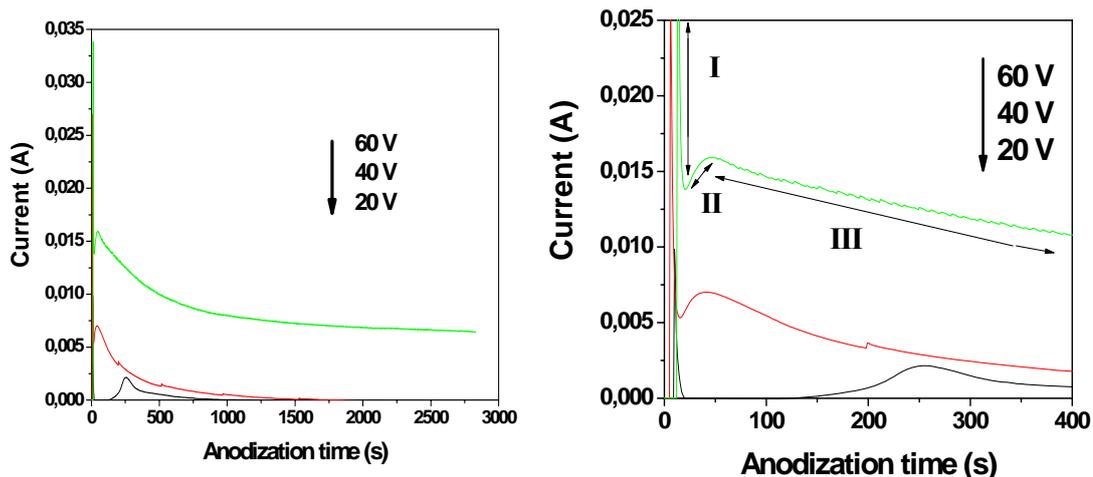


Fig.1: Variation du courant en fonction du temps lors de l'anodisation du titane à différentes tensions (20V, 40V and 60V) pendant 45 min dans la solution de l'électrolyte: 3 masse% NH_4F - 2 masse% eau dans l'éthylène glycol.

Ce type de courbe courant-temps a été précédemment observé pour la formation des matériaux de structures poreuses ordonnées [3]. Une telle allure de courant peut être attribuée aux différentes étapes de formation de la structure poreuse du film. Au cours de la première étape, une chute de courant est observée. Elle est due à la formation d'une couche barrière (compacte) de TiO_2 sur le substrat de titane (I). Dans la deuxième étape, le courant augmente pendant un laps de temps court due à une activation locale de la surface par les ions fluorure donnant lieu à une formation aléatoire de quelques pores (II), ce qui se traduit par l'augmentation du courant. Enfin, après un certain temps, plusieurs pores sont créés et chaque pore commence à interférer avec les autres et à les concurrencer au niveau du courant disponible. Ceci conduit, sous des conditions optimales, à une situation où les pores partagent équitablement le courant disponible conduisant à une structure ordonnée caractérisée par un courant stationnaire (III).

La **Fig.1** montre que les trois échantillons ont la même allure de courbe courant-temps et que le courant stationnaire (phase III) augmente avec la tension d'anodisation. Ce résultat pourrait être attribué au fait que la couche de NTT produite à 60V possède une surface spécifique plus élevée. En effet, des études antérieures [4] indiquent que lorsque le potentiel d'anodisation est assez élevé, la vitesse de dissolution de la couche barrière située en dessous des nanotubes est importante donnant lieu à des nanotubes de grande longueur. Les valeurs

des courants obtenus à 40 et 20V sont similaires. Donc, des surfaces spécifiques équivalentes sont attendues pour ces deux électrodes.

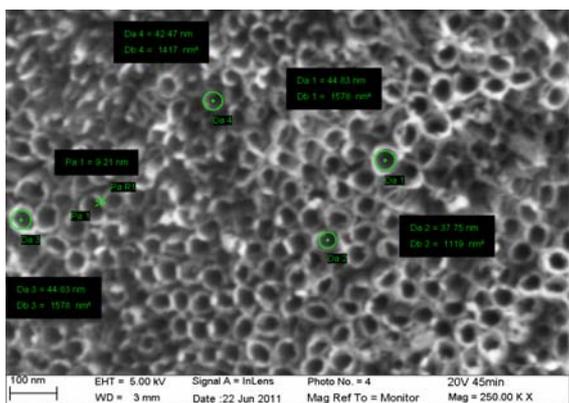
Il est clair, à partir de la **Fig.1**, que le temps correspondant à la phase (II) diminue avec l'augmentation de la tension d'anodisation. Il est particulièrement élevé à 20V à cause de la faible vitesse de formation des pores à cette tension.

I-2- Analyse par microscopie électronique à balayage

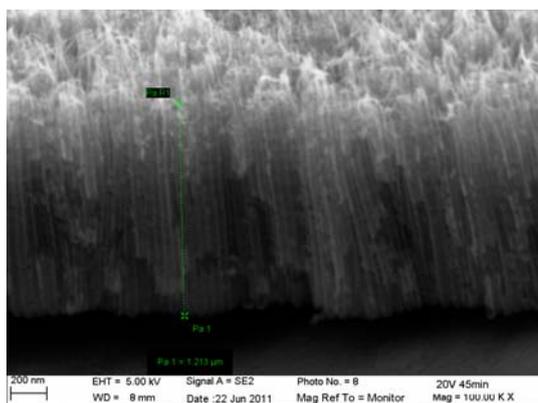
La **Fig. 2** montre les images MEB des échantillons anodisés à 20V, 40V et 60V. Des nanotubes de TiO₂ de structure ordonnée ont été obtenus pour les trois valeurs de potentiel. Les valeurs moyennes du diamètre, de la longueur et de l'épaisseur des parois des tubes et les autres paramètres géométriques (**tableau 1**) ont été estimées à partir des images MEB et en se basant sur les références [5, 6, 7] pour l'étude d'un modèle géométrique de nanotubes de TiO₂ espacés de manière égale. Il a été trouvé le diamètre des nanotubes dépend linéairement du potentiel d'anodisation appliqué (**Fig 3a**), ce qui est en accord avec les études précédentes [8, 1]. A des vitesses d'anodisation élevées, la vitesse d'oxydation est élevée conduisant à la formation des nanotubes longs [4]. Dans notre cas, la vitesse d'augmentation du diamètre et de l'épaisseur des murs (**Fig 3b**) des tubes suit une relation linéaire en fonction de la variation du potentiel de 20 à 60V, comme le montre la **fig.3**. La vitesse d'augmentation du diamètre est à peu près égale à 2 nm/V, ce qui est en accord avec les travaux de Macak et al [2]. Concernant la variation de la longueur des NTT en fonction du potentiel d'anodisation appliqué, une énorme augmentation de la longueur des tubes est enregistrée lorsqu'on passe de 40 à 60V (de 3.3 à 12.7 μm).

Table 1 Paramètres géométriques des 3 couches de nanotubes de TiO₂ (surface géométrique = 0.64 cm²). L: longueur des tubes; D_{in}: diamètre interne; D_{ext}: diamètre externe; y: vide entre les tubes; w: épaisseur des murs, H: facteur de rugosité, d_{NT}: densité des tubes, S% : la fraction solide.

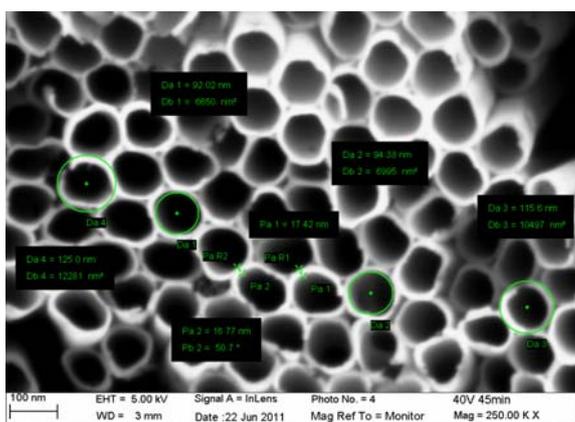
Electrode	L (nm)	D _{in} (nm)	D _{ext} (nm)	y (nm)	w (nm)	H	Specific surface (cm ²)	d _{NT} cm ⁻²	S%
20V	1213	42.5	66.5	20	12	64	41	1.5410 ¹⁰	0.31
40V	3319	89.5	120.5	60	15	78	50	6.0210 ⁰⁹	0.18
60V	12770	124	170	80	18	238	153	4.8710 ⁰⁹	0.16



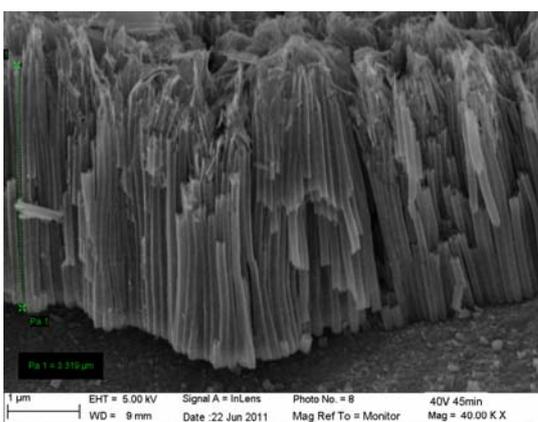
(a)



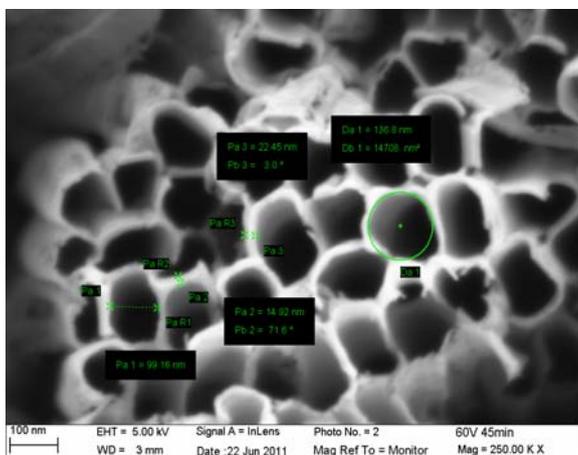
(b)



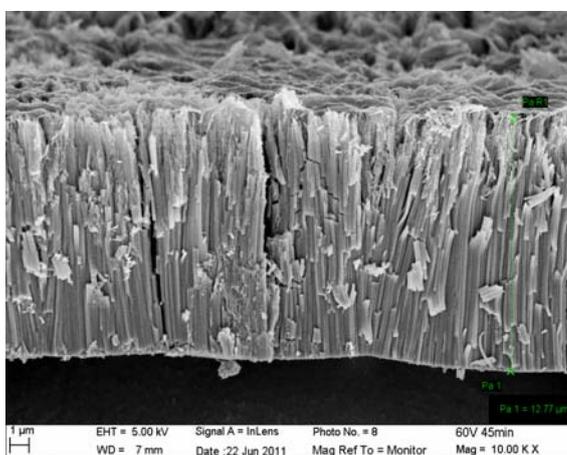
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 2: images MEB des nanotubes de TiO_2 formés sur le substrat de Ti: (a), (c) and (e) vue de dessus; (b) (d) (f) vue en coupe à 20V, 40V et 60V, respectivement.

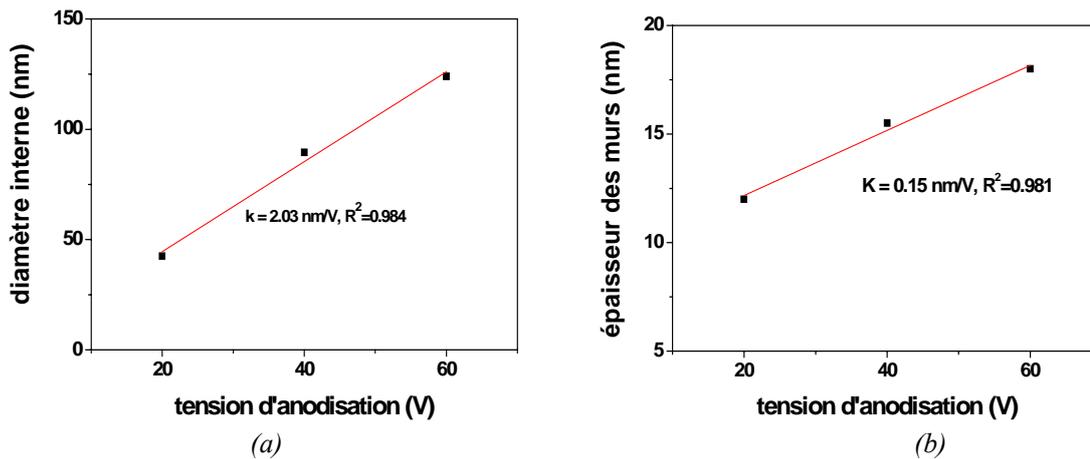


Fig.3: (a) Diamètre des tubes et (b) épaisseur des murs des tubes en fonction de la tension d'anodisation

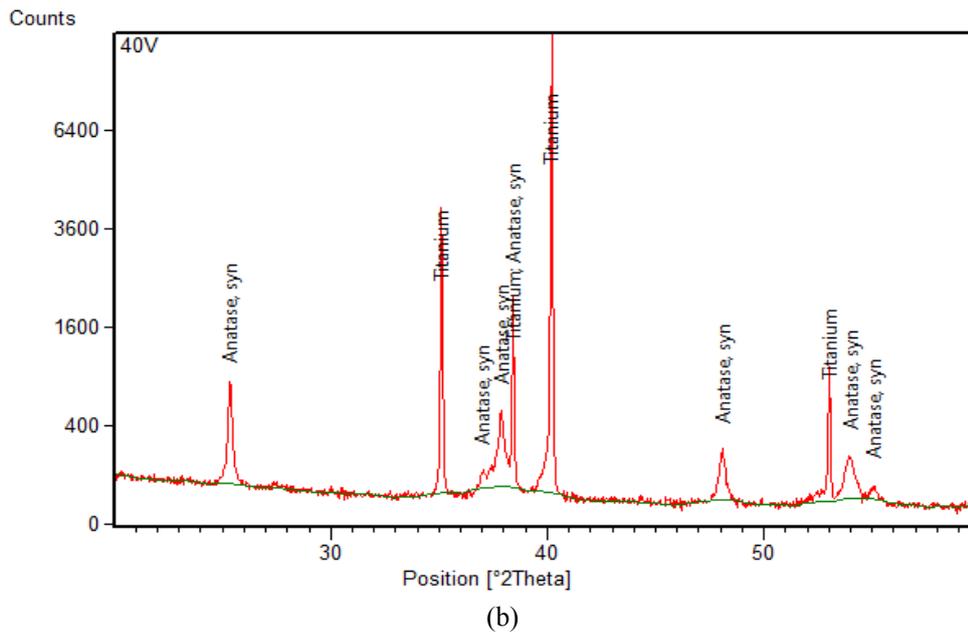
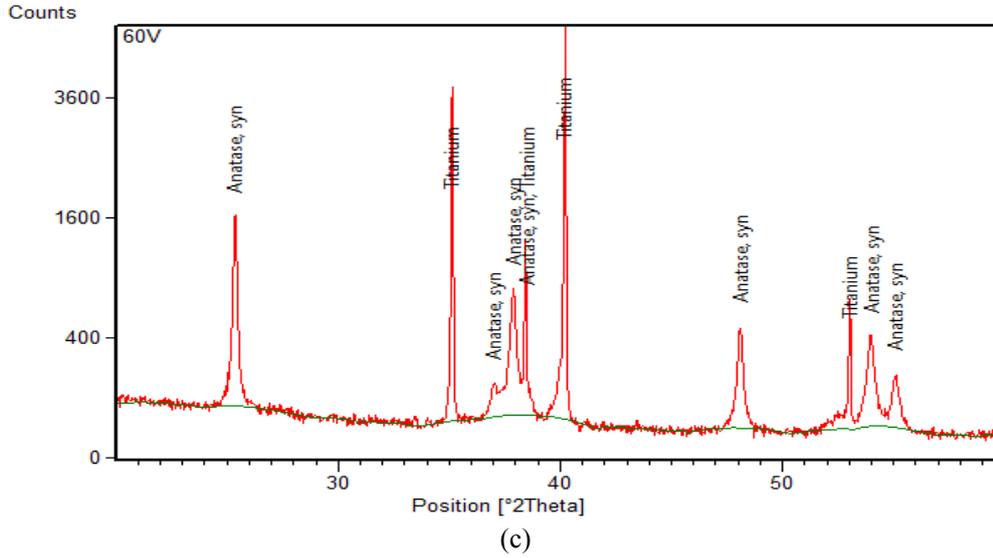
I-3 Analyse par DRX et par spectroscopie Raman

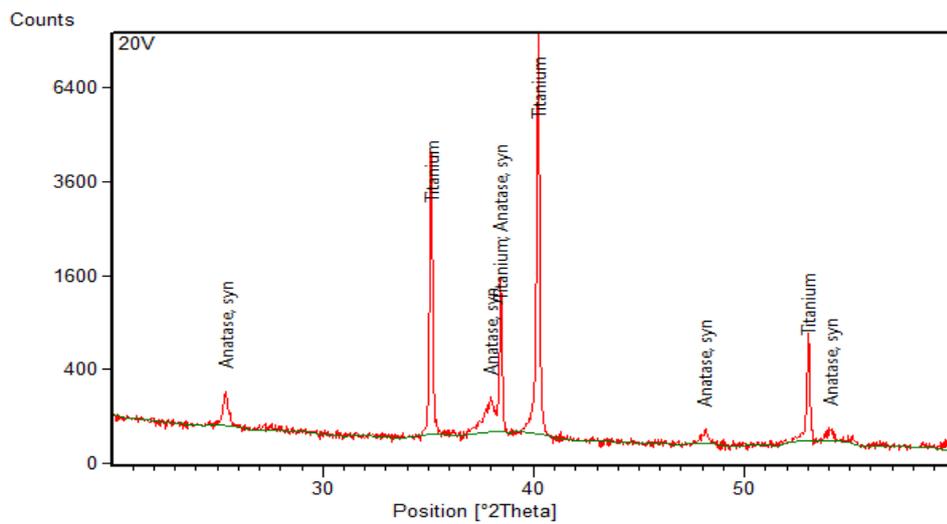
Après calcination à 500°C, La structure cristallographique des nanotubes de TiO₂ à différentes tensions d'anodisation est caractérisée par la technique de diffraction de rayon X (DRX) et la spectroscopie Raman, comme le montre les Fig. 4 et 5, respectivement. Les pics de diffraction DRX sont tous attribués à la phase anatase de TiO₂ [Reference Pattern 01-073-1764 pour le dioxyde de titane sous forme anatase et 01-089-2959 pour les pics du substrat de titane], et qui sont en bon accord les analyses des spectres Raman [9], qui montrent aussi les pics caractéristiques de l'anatase et l'absence de ceux de la phase rutile. La taille moyenne des cristallites (particules ou grains) de TiO₂ à été estimée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer appliquée au plan réticulaire (101) (premier pic du spectre DRX), comme suit [10]:

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Où D est la dimension de la cristallite, λ est la longueur d'onde de la radiation de RX (Cu K α = 0.15406 nm), θ est l'angle de diffraction, β est la largeur à mi hauteur du pic. En se basant sur cette équation, la taille moyenne des cristallites est d'environ 10, 8 et 8 nm pour les échantillons anodisés à 20, 40 et 60 V, respectivement. Ces valeurs sont inférieures à celles trouvées par Zhonghai Zhang et al [11] (18.11 nm) and Vishal K. Mahajan et al [10] (20.4 nm), pour des films de TiO₂ préparés dans les électrolytes éthylène glycol-fluorure

d'ammonium et acide phosphorique-fluorure de sodium, respectivement. La taille des cristallites est un facteur important dans la détermination de la stabilité des phases cristallines des nanotubes de TiO₂. Une petite taille de cristallite indique une meilleure stabilité de la phase anatase [12]. Donc, on peut considérer que les couches préparées à 40 et 60V conduisent à des édifices plus stables.





(a)

Fig. 4: Spectres DRX des échantillons anodisés à 20V (a), 40V (b) et 60V(c).

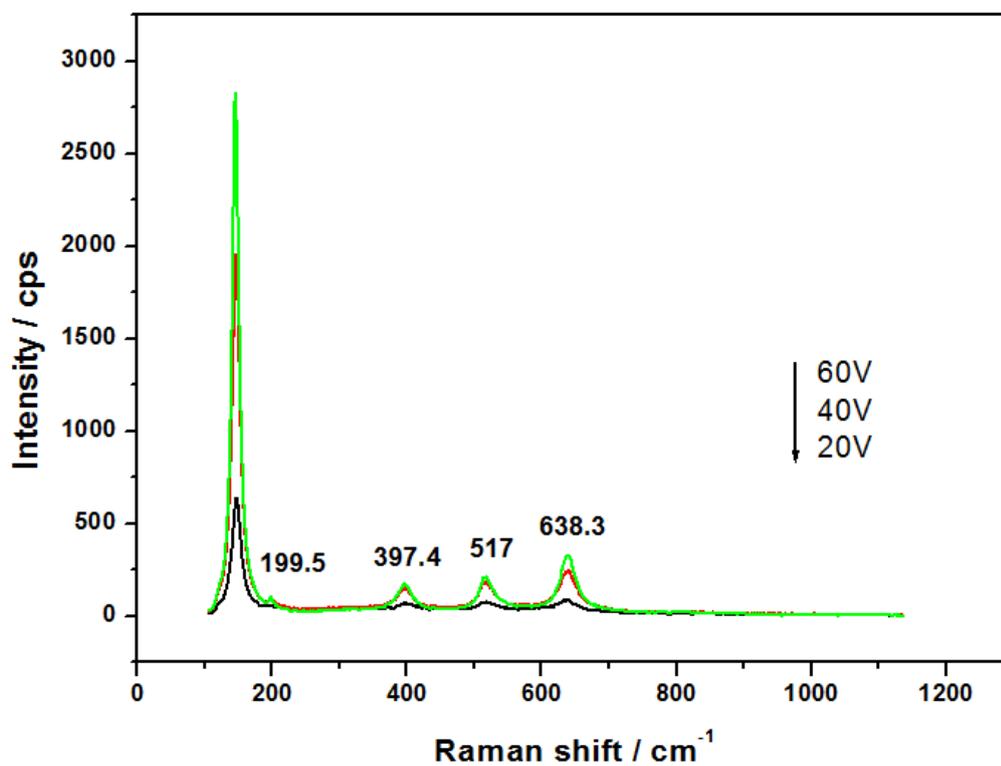


Fig. 5: Spectres Raman des nanotubes de TiO₂ préparés à différents potentiels d'anodisation.

II- Comportement de l'interface en présence d'un polluant type : le méthanol en milieu basique

II-1 Potentiel en circuit ouvert (PCO)

La réponse du photopotential, en milieu aéré dans une solution de soude NaOH 0.1 M, est considérée comme l'accumulation des électrons à la surface du photocatalyseur [13, 14]. Le photopotential des nanotubes anodisés à 60V est plus élevé que celui des deux autres électrodes synthétisées à 20 et 40V, ce qui indique qu'il y a accumulation de plus de photoélectrons dans la couche obtenue à tension élevée. Après le retour à l'obscurité des électrodes ayant subi une étape d'illumination, le potentiel libre de l'électrode reprend lentement sa valeur initiale par relargage des électrons emmagasinés au cours de l'irradiation de l'électrode. Pour une telle couche semi-conductrice, un retour lent de la valeur du potentiel libre à la valeur d'équilibre enregistré à l'obscurité renseigne sur la longue durée de vie des paires $e-h^+$ photogénérés et par conséquent une activité photocatalytique élevée est attendue au niveau de cette couche [14]. D'après les courbes de relaxation du potentiel libre, la couche de NTT élaborée à 60V est celle qui présente la meilleure photo activité en comparaison avec les deux autres couches de NTT anodisées à 20 et 40V, puisqu'elle a le potentiel libre sous UV le plus négatif et la vitesse de relaxation la plus faible (Fig.6). L'addition du méthanol, sous UV, provoque une diminution du potentiel libre vers des valeurs plus négatives (Fig.7), ce qui traduit le fait que l'addition du méthanol améliore la séparation des charges $e-h^+$ photogénérées.

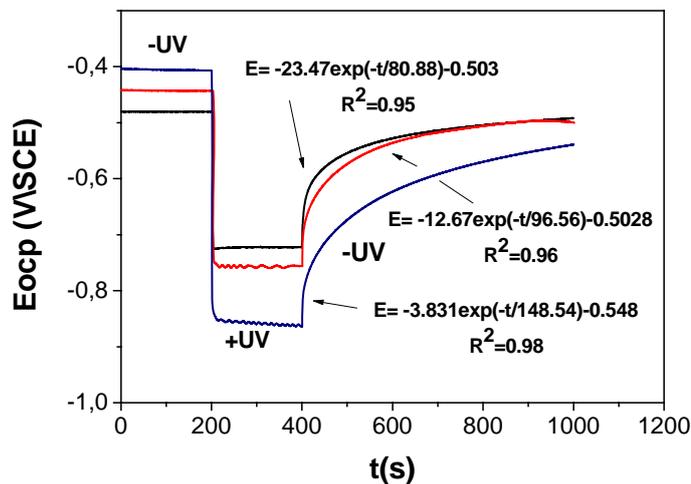


Fig.6: Photopotentiels en circuit ouvert en alternant obscurité –éclairage pour les films de NTT, $[NaOH] = 0.1M$.

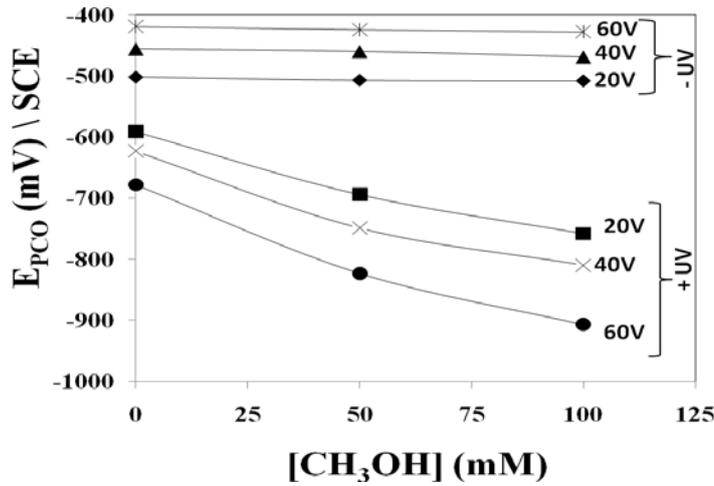


Fig.7: Potentiel en circuit ouvert enregistré pendant 30 min après avoir atteint un état stable en fonction de la concentration du méthanol, à l'obscurité (-UV) et sous éclairage (+UV).

II-2 Les réponses en photocourant

Pour étudier l'effet de la tension d'anodisation sur les propriétés photoélectrochimiques des films des NTT, des tests de photocourant ont été réalisés sous UV à 0.8V/ECS (potentiel correspondant à la valeur maximale de photocourant, palier de photocourant stable), comme le montre la **Fig.8(a)**. D'un côté, on peut observer que le photocourant de tous les échantillons chute à presque zéro (quelques nA) lorsque la source de lumière est éteinte, ce qui indique que les charges photogénérées sont séparées de manière efficace sur ces types d'électrodes et que le courant généré sous UV est un pur photocourant. D'un autre côté, le photocourant augmente de 201 $\mu A/cm^2$ à 244 $\mu A/cm^2$ et à 296 $\mu A/cm^2$ (**Fig. 8 (b)**) lorsque la tension d'anodisation augmente de 20 à 40 et à 60 V, dans les mêmes conditions d'analyse. Il a été montré dans des études précédentes, que le transfert de charges dépend essentiellement de la microstructure des films de TiO_2 , qu'il est très efficace sous la forme nanotubulaire [15], et que le photocourant d'une couche de NTT dépend essentiellement de sa surface spécifique [16].

Précédemment (**partie B1**) le photocourant a été exprimé par la relation suivante [5] :

$$I_{photo} = K \times S_{spécifique} \times S_{\%} \times L \times \alpha \quad (7)$$

Où α , $S_{spécifique}$, L et $S_{\%}$ ont été définis dans la **partie B-1**.

Dans le cas présent, en passant de l'électrode synthétisée à 20V à celles obtenues à 40V et 60V, la surface spécifique augmente d'un facteur 1.2 et 3.7 respectivement alors que le photocourant augmente d'un facteur 1.2 pour le premier cas mais seulement de 1.5 pour le deuxième cas.

En comparant les échantillons préparés à 20 et 40V, l'augmentation du photocourant peut être corrélée avec l'augmentation de la surface spécifique. La situation est différente lorsqu'on compare entre eux les échantillons obtenus à 20 et 60V. En effet, la faible augmentation du photocourant pour l'électrode élaborée à 60V indique qu'une seule partie et non pas toute la surface de cette électrode est active, la profondeur de pénétration de la lumière dans la couche étant limitée par la valeur du coefficient d'absorption α .

Lorsque du méthanol est ajouté à l'électrolyte support, le photocourant de tous les échantillons augmente et cette augmentation est toujours plus importante au niveau de l'électrode synthétisée à 60V (**Fig. 8 (b)**). Ceci confirme que l'addition du méthanol permet le transfert d'un plus grand nombre de photo trous à la surface des films.

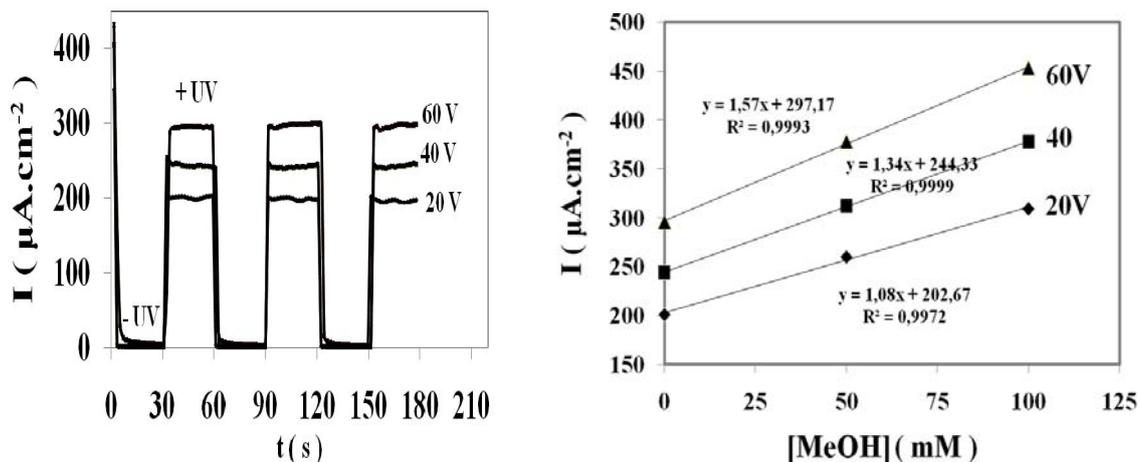


Figure 8: (a) Créneaux de photocourant en fonction du temps pour les films de NTT (b) Photocourant en fonction de la concentration en méthanol pour les 3 types d'électrodes.

II-3 Comportement des couches NT dans le domaine cathodique

Comme il a été vu précédemment (paragraphe II-3 de la **partie B-1**), le courant de réduction de l'oxygène peut être un indicateur permettant de quantifier les états de surface Ti

(III) présents dans les couches de NTT, puisque cette réaction a lieu suite à l'interaction de l'oxygène avec ces états de surface [5]. Par conséquent dans cette partie, on s'intéresse à l'étude du domaine de la réduction de l'oxygène. La **Fig.9 (a)** montre les voltammogrammes cathodiques enregistrés entre le potentiel en circuit ouvert et -2V pour les différentes couches de NTT, dans l'électrolyte support sous irradiation et à une vitesse de balayage égale 50 mV/s.

A l'obscurité

A l'obscurité, le courant cathodique mesuré à -1.2V est faible et reste quasi constant lorsqu'on fait varier la concentration en méthanol et il est égal à environ 112, 141 et 151 μA pour les couches NTT préparées à 20, 40 60V, respectivement. Ces valeurs qui sont du même ordre de grandeur sont aussi similaires à celle mesurée pour une couche compacte de NTT préparée dans les mêmes conditions [6]. Par conséquent, à l'obscurité et dans ce domaine de potentiel, les murs des NTT ne semblent pas participer à la réaction de réduction de l'oxygène et seul le socle au pied des tubes semble conducteur : la surface active est donc à peu près égale à la surface géométrique.

Sous éclaircissement

Par contre, sous UV (**Fig.9 a**), la densité de photocourant augmente et atteint 184, 234 et 387 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans l'électrolyte support pour les électrodes préparées à 20, 40 and 60V, respectivement. En passant de l'électrode synthétisée à 20V à celle obtenue à 40V, le courant cathodique (toujours mesuré à -1.2V sous UV) augmente par un facteur égal à 1.2, ce qui est en accord avec l'augmentation de la surface spécifique. Pour l'électrode préparée à 60V, le facteur d'augmentation du courant cathodique est de 2.1 et il est inférieur à celui correspondant à l'augmentation de la surface spécifique. Ceci confirme une nouvelle fois que la surface active est limitée par la profondeur de pénétration de la lumière incidente dans la couche.

Lorsque la concentration en méthanol augmente dans l'électrolyte support, le courant cathodique des différents échantillons augmente (**Fig.9 b**). Ceci implique que le méthanol possède une bonne efficacité de séparation des paires e-h⁺ photogénérées rendant plus de photoélectrons disponibles pour être stockés dans les parois de tubes (sous forme de Ti(III) par exemple.

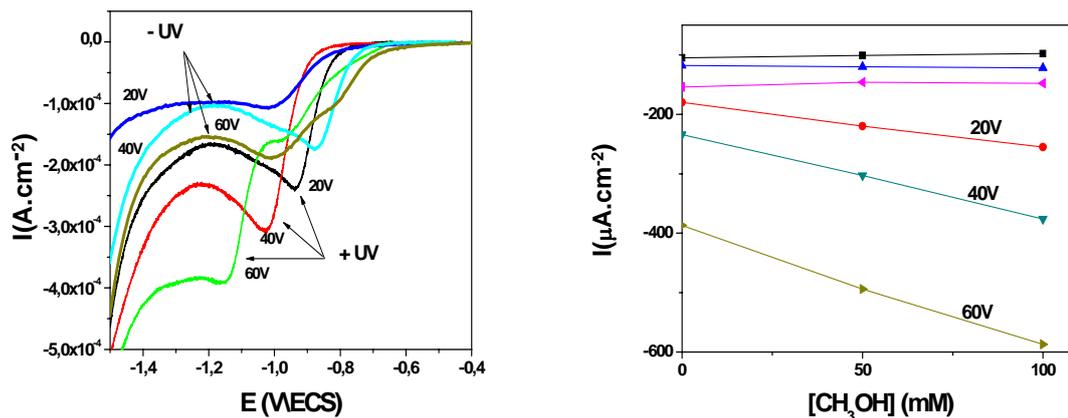


Fig.9. (a) Voltammogrammes cathodiques réalisées dans une solution 0,1M de NaOH ($v = 50$ mV/s) en l'absence de méthanol; (b) courant de réduction en fonction de la concentration en méthanol à l'obscurité et sous éclaircissement mesuré à -1.2 V, pour les 3 électrodes.

II-4 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour étudier les propriétés électroniques des NTT élaborées avec différentes tensions d'anodisation. Les diagrammes en représentation de Nyquist (**Fig. 10**) ont été tracés à l'obscurité, en imposant une tension sinusoïdale de 10 mV, à potentiel en circuit ouvert et avec dix fréquences par décade. Toutes les mesures ont été réalisées en milieu NaOH 0,1 mol L⁻¹.

L'analyse quantitative des diagrammes a été effectuée en utilisant les circuits électriques équivalents proposés dans notre étude précédente pour la caractérisation des électrodes de NTT [11], $Re(R_T(CPE)(R_{SS}C_{SS}W_{SS}))$ à l'obscurité et justifiés dans la **partie B1** (**Fig 6**). Ce circuit est capable de modéliser ou d'interpréter le comportement des NTT avec une erreur relative inférieure à 1%. Pour l'élément CPE, les paramètres de simulation, donnent des valeurs de n comprises entre 0.93 et 0.91 pour les NTT préparées à 20 et 40V, ce qui indique une faible déviation par rapport au comportement idéal d'une capacité pure. Par contre n diminue à 0.75 pour l'électrode obtenue à 60V, ce qui traduit une plus grande dispersion des propriétés électroniques dans la couche pouvant être associée à sa rugosité élevée, comme le montrent les images MEB (**Fig.2**). Comme précédemment la valeur de la capacité équivalente de la zone de charge d'espace est calculée en utilisant l'équation de Brug et al (équation 5 de la **partie B-1**) [17]:

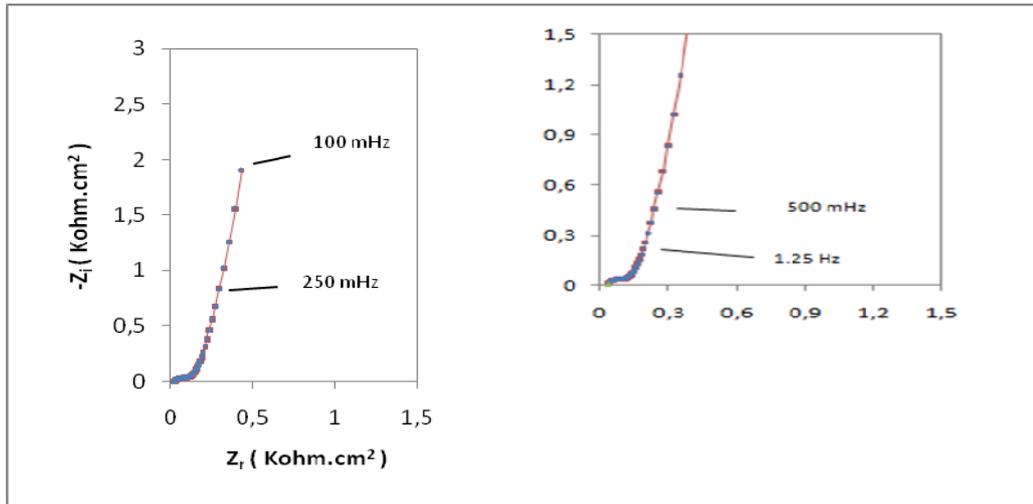


Fig. 10. Diagrammes d'impédances dans la représentation du Nyquist pour la couche anodisée à 60V à l'obscurité (-UV) dans l'électrolyte support ($[NaOH]=0.1M$).

A l'obscurité, les valeurs de la capacité des états de surface et de la couche de charge d'espace restent constantes lorsqu'on fait varier la concentration du méthanol, pour les trois couches de NTT (**tableau 2**).

Pour la zone de charge d'espace, des valeurs similaires ont été trouvées, en comparant les valeurs de C_{SC} du tableau 2 avec celles obtenues pour une couche compacte [6]. Ceci indique les propriétés semi-conductrices concernent essentiellement le fond des tubes et qu'au potentiel en circuit ouvert, la courbure de bande dans les parois des tubes peut être négligée. La valeur élevée de C_{sc} estimée pour l'électrode synthétisée à 60V ne peut pas être facilement expliquée. Notons que le calcul de C_{sc} à partir de la valeur de Q_{CPE} et de la relation (Brugg) est très approximatif à cause d'une valeur du coefficient n ($n=0.75$) particulièrement faible.

Le résultat important c'est la grande valeur de la capacité d'états de surface pour l'électrode anodisée à 60V et qui est à peu près 66 et 25 fois plus grande que celle obtenue au niveau des électrodes synthétisées à 20 et 40V, respectivement. Ce résultat pourrait être un indice sur la concentration élevée des états de surfaces dans la couche de NTT préparée à 60V. Les états de surfaces sont toujours corrélés avec les défauts de structure et pourront jouer un rôle très important dans le mécanisme de transfert de charge dans les couches de TiO_2 nanostructurées [18].

Table 2

Paramètres d'ajustement pour les diagrammes d'impédance des électrodes de NTT anodisées à différentes tension dans la solution de NaOH 0.1M, en utilisant le circuit proposé à l'obscurité.

Anodization Voltage (V)	Obscurité		
	20	40	60
$R_s (\Omega)$	26	25	29
CPE-T (ou Q) en $\mu (\Omega^{-1} s^n)$	5.12	4.82	62.1
CPE-P (ou n)	0.94	0.91	0.75
$R_T (K\Omega)$	10^3	$8 \cdot 10^{12}$	$9 \cdot 10^{12}$
$C_{SS} (\mu F)$	16	45	898
$R_{SS} (K\Omega)$	8.8	1.4	0.09
$C_{SC} (\mu F)$	2.8	2.1	7.2
$C_{sc} (\mu F/cm^2)$ avec $s = 0,64 \text{ cm}^2$	4.3	3.2	11.1

III- Comportement de l'interface en présence d'un polluant type (Black Amido) en milieu NaOH 0,1mol L⁻¹

III-1 Au potentiel en circuit ouvert (PCO)

L'addition du Black Amido (BA) à l'électrolyte support, sous UV, implique une évolution du potentiel libre des électrodes de NTT vers des valeurs positives **Fig.11**. Ce comportement est totalement différent de celui observé en présence de méthanol [5, 13]. Dans ce dernier cas, le photo-potentiel diminue vers des valeurs plus négatives à cause de la réaction du méthanol avec les trous (h^+) et par conséquent à l'accumulation des électrons à l'interface (**voir figure7**). Par contre, selon les résultats obtenus, il paraît que le BA est un accepteur d'électrons et non pas des trous.

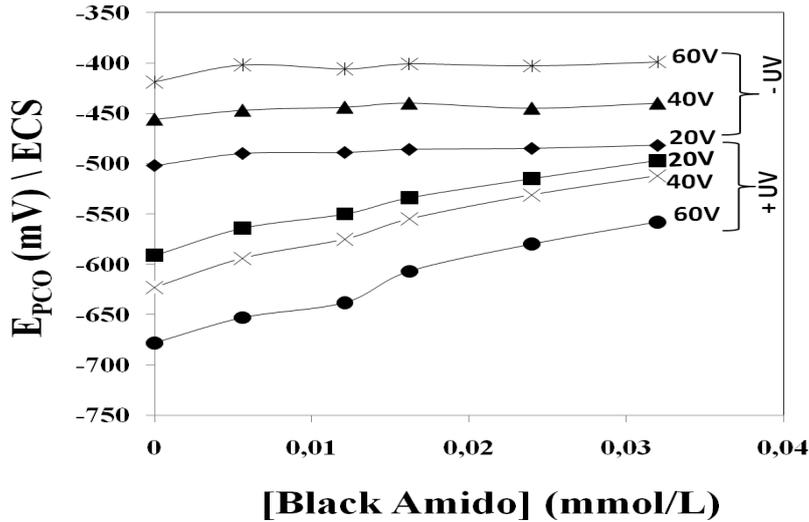


Fig.11: Potentiel en circuit ouvert enregistré pendant 30 min après avoir atteint un état stable en fonction de la concentration du BA, à l'obscurité (-UV) et sous éclairage (+UV). préciser pour quelle électrode

III.2 Les réponses en photocourant

L'effet de la concentration initiale en BA sur les réponses en photocourant, a été étudié (**Fig. 12 (a et b)**), et on constate que la valeur du photocourant diminue lorsque la valeur de la concentration initiale augmente. Ce résultat est en accord avec celui de l'évolution du potentiel en circuit ouvert (E_{PCO}), sous UV (**figure 11**). Cette forte diminution du photocourant à des concentrations élevées du BA pourrait être expliquée par l'absorption de la lumière UV-A par le BA qui dépend de la concentration initiale et peut fortement diminuer l'intensité de la lumière à l'interface du catalyseur TiO_2 .

Il faut noter l'augmentation du photocourant après une certaine durée d'irradiation (**Fig. 12 (a)**), entre le premier et le troisième créneau qui peut être attribuée à l'oxydation progressive du BA, sur les électrodes de NTT, entraînant une décoloration de la solution, et simultanément une augmentation du photocourant.

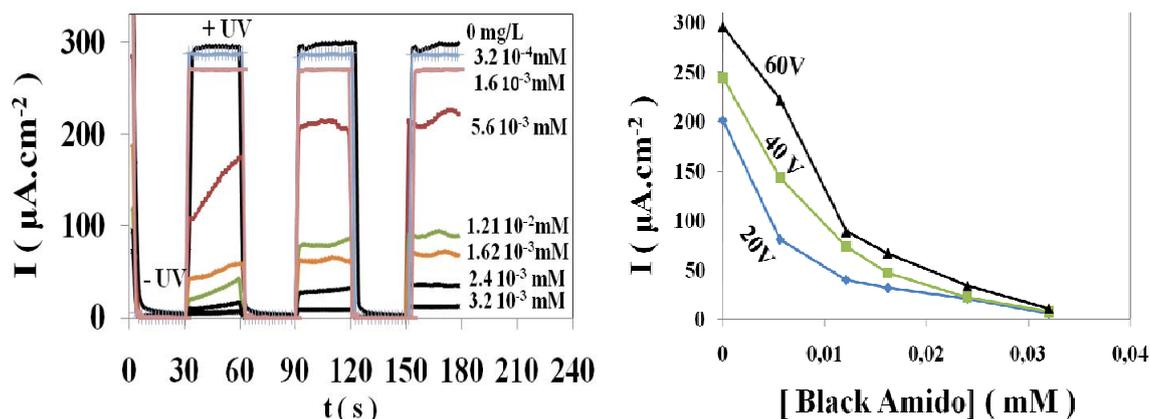


Figure 12: (a) Photocourant en fonction du temps pour les différentes concentrations en BA pour l'électrode de NTT préparée à 60V et (b) Photocourant en fonction de la concentration du BA mesuré sur le 3^{ème} crêneau (entre 150 et 180 s) pour les 3 électrodes.

III.3 Réponse en photoélectrocatalyse

L'évolution du photocourant des NTT obtenue en imposant 1V (processus photoélectrocatalytique (PEC)) est suivie jusqu'à la décoloration totale d'une solution de BA de concentration égale à 10 mg/L (Fig.13). Dans le cas de la couche synthétisée à 60V, en absence du BA, le photocourant passe rapidement de 400 à 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ puis reste presque stable durant toute la durée du test (3 h). Par contre, pour la même électrode, lorsque le BA est présent dans l'électrolyte support, le photocourant chute très vite de 150 à 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, puis augmente de nouveau après presque 2h d'illumination suite à la décoloration de la solution. Les trois électrodes suivent le même comportement, avec des valeurs de photocourant légèrement différentes. Néanmoins il faut noter que les valeurs de photocourant n'atteignent jamais les valeurs mesurées en absence de BA, même au bout de quelques heures d'éclairage, après décoloration totale de la solution. Ce résultat est probablement dû au fait que les produits issus de la décomposition de BA par procédé photocatalytique aussi bien que par procédé photo électrocatalytique sont susceptibles d'absorber les radiations UV-A ou de bloquer par adsorption des sites actifs à la surface de TiO_2 .

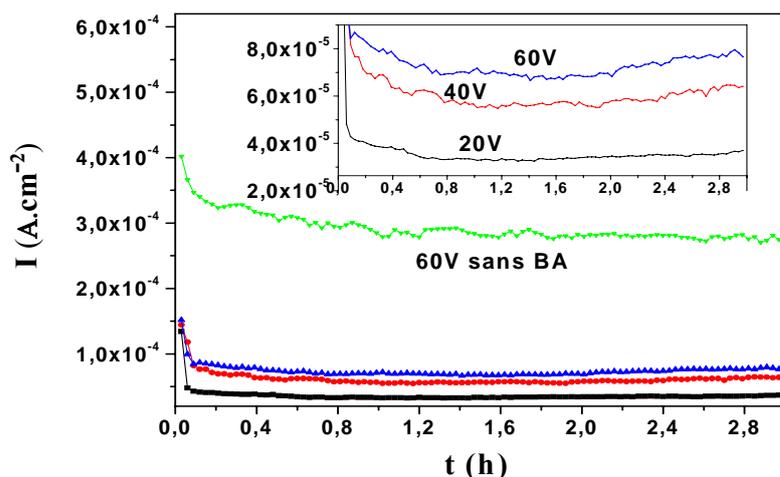


Figure 13: Réponses en photocourant au cours du processus photoélectrocatalytique (PEC) pour les différentes électrodes de NTT en présence de 0.0162 mM de BA. Pour l'électrolyte support seule la réponse de l'électrode préparée à 60V est représentée. Potentiel imposé (1 V).

V- Performances photocatalytiques des NTT

L'activité photocatalytique des films de NTT obtenus à différentes tensions d'anodisation est évaluée en suivant la décoloration d'une solution aqueuse de Black Amido, sous éclairage UV (**Fig. 14-a**). L'électrode est en premier lieu immergée dans la solution du BA (10mg/L (0.0162 mM)), à l'obscurité pour une demi-heure pour atteindre l'équilibre d'adsorption avant l'illumination UV. On a commencé par le suivi de la décoloration du BA par la lumière UV-A sans utiliser les électrodes de NTT (photolyse : UV) afin d'identifier la contribution de cette lumière dans la décoloration du colorant (**Fig. 14-b**). Cette contribution est de 47% après 30 min d'illumination. La présence des NTT augmente fortement l'efficacité de cette décoloration. En effet, une efficacité de 100% est obtenue après la même durée de réaction. La couche nano tubulaire préparée à 60V présente l'activité photocatalytique la plus élevée. L'efficacité de photodégradation en utilisant les NTT est comparée avec celle du TiO₂ P25 connu pour son efficacité élevée par rapport à d'autres catalyseurs commerciaux. La courbe de décoloration en utilisant le TiO₂ P25 en suspension avec une concentration de 1g/L est illustrée dans la **Fig. 14-a**. Il a été trouvé que les trois électrodes de NTT présentent une efficacité de décoloration supérieure à celle du TiO₂ P25.

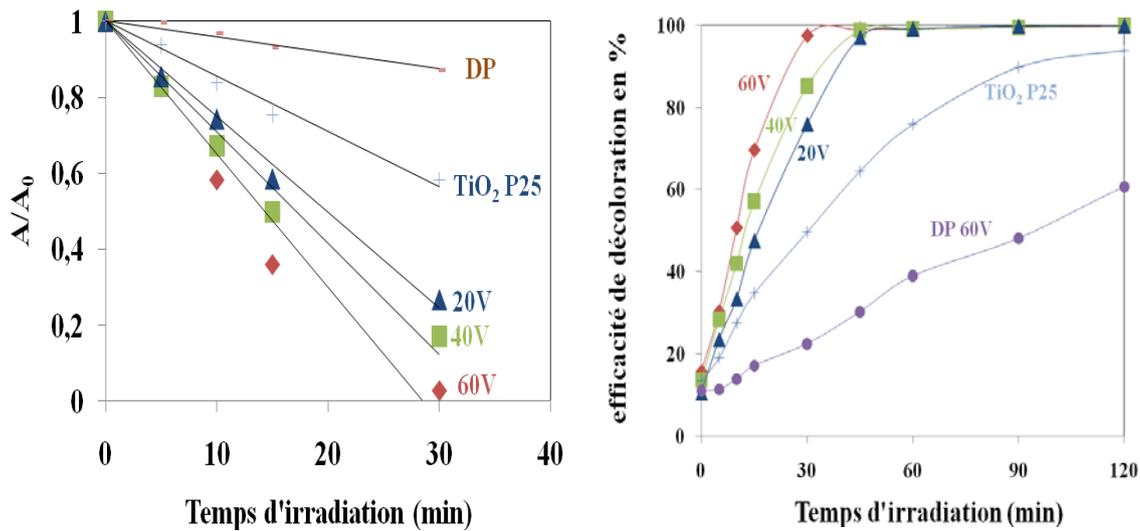


Fig.14. (a) La décoloration photocatalytique (PC) du BA ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $\lambda = 618 \text{ nm}$) par les couches de NTT et en utilisant une poudre de TiO_2 Degussa P25 (1 g/L) ; la courbe DP est relative à la photolyse directe; (b) efficacité de décolorisation du BA.

La cinétique de décoloration des électrodes de NTT est comparée en utilisant une faible concentration de BA (3.5 mg/L (0.0052 mM)) afin de pouvoir négliger l'absorption élevée de la lumière UV-A par le BA à forte concentration. La vitesse de la réaction obéit à une cinétique de réaction d'ordre zéro (**Fig. 15-a**) avec une constante cinétique égale à 0.045 , 0.061 et 0.084 min^{-1} pour les électrodes obtenues à 20 , 40 et 60 V , respectivement. La **Fig. 15-b** montre bien que les vitesses de réaction sont directement corrélées à la valeur des photocourants et donc directement liées à la profondeur de pénétration de la lumière dans les couches et aux paramètres géométriques.

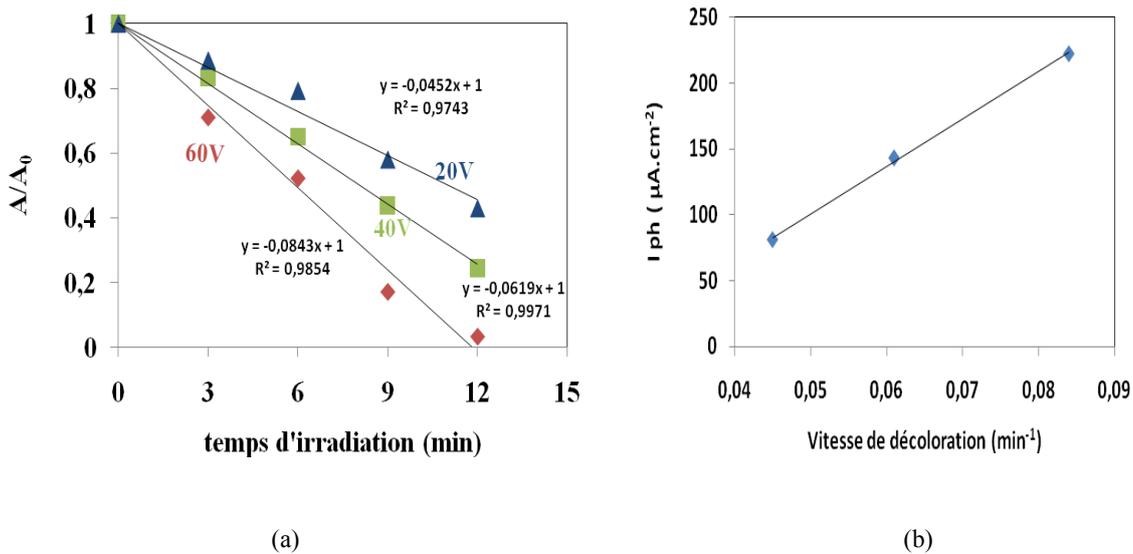


Fig.15. (a) La décoloration photocatalytique (PC) du BA ($C_0 = 3.5 \text{ mg/L}$ (0.0052 mM), $\lambda = 618 \text{ nm}$) par les NTTs; (b) Photocourant des NTTs en fonction de la vitesse de décoloration

VI- Performances photoélectrocatalytiques des NTT

Des tests de décoloration photoélectrocatalytique (PEC) en utilisant les films de NTT ont aussi été réalisés à titre de comparaison avec les résultats de décoloration photocatalytiques (PC) obtenus avec les mêmes électrodes (**Fig. 16**). Avec le processus PEC, 59 %, 65. % et 78.%, de la solution de colorant est décolorée après seulement 15 min d'irradiation en utilisant les NTT anodisées à 20, 40 et 60V, respectivement alors qu'elle est de 48%, 57. % et 70. pour la même durée d'irradiation au cours du procédé PC.

L'amélioration de l'efficacité de décoloration en utilisant le processus PEC (UV+NTT+ 1V) est due à la contribution du potentiel appliqué dans la séparation des charges photo induites, dans un domaine de potentiel où les recombinaisons sont négligeables [19]. Par conséquent, les électrons et les trous auront plus d'opportunités pour participer aux réactions d'oxydoréductions.

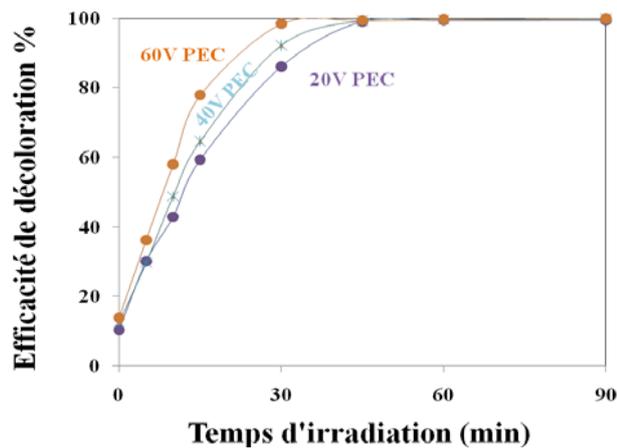


Fig. 16. Efficacité de décoloration PEC du BA.

V- Conclusion

Dans ce chapitre, différentes couches de NTT ont été préparées par anodisation en appliquant différentes tensions d'anodisation dans le même électrolyte et en gardant la même durée d'anodisation :

- Les paramètres géométriques de la structure des NTTs tels que l'épaisseur des parois des tubes, ou le diamètre des tubes, augmentent linéairement avec la tension d'anodisation. La croissance de la longueur des tubes ne suit pas une loi linéaire en fonction du potentiel : on a pu noter une augmentation brutale de la longueur lorsqu'on passe de 40 à 60V lors de la synthèse des couches de TiO_2 .

- Le photocourant augmente en fonction du potentiel d'anodisation utilisé lors de la synthèse, conséquence de l'augmentation de la surface spécifique et de la surface solide susceptible d'absorber la lumière. Néanmoins, sa valeur est limitée par la profondeur de pénétration de la lumière dans la couche. En tenant compte du coefficient d'absorption $0.5 \mu\text{m}^{-1}$, les NTT avec $2 \mu\text{m}$ de longueur devraient présenter le maximum d'absorption. Au-delà de cette valeur limite, une augmentation supplémentaire de la longueur n'augmente pas le pouvoir absorbant de la couche mais risque au contraire de s'opposer au transfert des charges photogénérées entre la surface extérieure de la couche et le substrat.

- Des mesures de photocourant ont été réalisées en présence de molécules organiques dégradables : le méthanol, incolore, dans un premier temps, puis le Black Amido, coloré, en

milieu alcalin dans un second temps. Dans le 1^{er} cas, le photocourant augmente avec la concentration en méthanol confirmant le caractère « consommateur de trous » de cette molécule. Dans le deuxième cas la capacité de la solution de BA à absorber le rayonnement UV-A est responsable de la diminution du photocourant lorsque la concentration en BA augmente.

-Les mesures d'impédances montrent que l'électrode obtenue à 60V présente la valeur la plus élevée de la capacité des états de surface C_{SS} en la comparant avec celles obtenues aux potentiels d'anodisation plus faibles. Comme c'est également pour cette électrode que l'on obtient le photocourant le plus élevé, on ne peut pas dire *a priori* si ces états de surface exercent une influence quelconque sur le rendement photocatalytique.

- La décoloration photocatalytique est la plus importante avec l'électrode produite à 60V qui présente la plus grande surface spécifique et la plus grande fraction solide capable d'absorber la lumière incidente. L'application d'un potentiel dans un domaine où la vitesse de recombinaison des paires h^+e^- est négligeable n'améliore que légèrement le rendement de la réaction de décoloration du Black Amido.

Références de la partie B-2

- [1] Bauer S, Kleber S, Schmuki P, TiO₂ nanotubes: tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes *Electrochem Commun* (2006); 8:1321.
- [2] J.M. Macak et al., TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11 (2007) 3–18
- [3] Parkhutik VP, Shershulsky VI, Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium, *J Phys D* (1992); 25:1258.
- [4] Z. Lockman, Sreekantan S, Ismail S, et al, Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes, *Journal of Alloys and Compounds* 503 (2010) 359–364.
- [5] A. Atyaoui, L. Bousselmi, H. Cachet, Peng Pu, E.M.M. Sutter , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 224 (2011) 71– 79.
- [6] P.Pu, H.Cachet, E.M.M. Sutter, Electrochemical impedance spectroscopy to study photo-induced defects on self-organized TiO₂ nanotube arrays, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5938–5946.
- [7] A.G. Kontos, A.I. Kontos, D.S. Tsoukleris, V. Likodimos, J. Kunze, P. Schmuki, P. Falaras, Photo-induced effects on self-organized TiO₂ nanotube arrays: the influence of surface morphology, *Nanotechnology* 20 (2009), 045603 1-9.
- [8] J.L. Zhao, X.H.Wang, T.Y. Sun, L.T. Li, In situ templated synthesis of anatase single-crystal nanotube arrays, *Nanotechnology* 16 (2005) 2450.
- [9] Sachin S. Malwadkar, Ramakrishna S. Gholap, Physico-chemical, photo-catalytic and O₂-adsorption properties of TiO₂ nanotubes coated with gold nanoparticles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 203 (2009) 24–31.
- [10] Vishal K. Mahajan, Susanta K. Mohapatra, Mano Misra, Stability of TiO₂ nanotube arrays in photoelectrochemical studies, *international journal of hydrogen energy* 33 (2008) 5369 – 5374.
- [11] Zhonghai Zhang, Md. Faruk Hossain , Takakazu Takahashi, Photoelectrochemical water splitting on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation, *Int J Hydrogen Energy* 35 (2010) 8528-8535.
- [12] Korosi L, Gekany I. Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2006); 28(1-3):146-54.
- [13] A. Atyaoui, A. Ben Youssef, L. Bousselmi, Photoelectrocatalytic activity for water treatment of TiO₂/Ti electrodes prepared by anodization, *Water Science & Technology: Water Supply—WSTWS* | 10.5 | 2010.

- [14] K. Vinodgopal, S. Hotchandani, P.V. Kamat, Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 9040-9044.
- [15] F.Y. Oliva, L.B. Avalle, E. Santos, O.R. Camara, Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline TiO₂ films on titanium substrates, *J. Photochem. Photo-biol. A: Chem.* 146 (2002) 175-188.
- [16] H. Yang, C. Pan, Diameter-controlled growth of TiO₂ nanotube arrays by anodization and its photoelectric property, *Journal of Alloys and Compounds* 492 (2010) L33-L35.
- [17] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275-295.
- [18] Soon Hyung Kang, Jae-Yup Kim, Yung-Eun Sung, Role of surface state on the electron flow in modified TiO₂ film incorporating carbon powder for a dye-sensitized solar cell, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5242-5250.
- [19] X. Quan; X. Ruan; H. Zhao; S. Chen; Y. Zhao, Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO₂ nanotube film electrode, *Environmental Pollution* 147 (2007) 409-414.

Conclusion générale

Le présent travail a porté sur l'élaboration des électrodes de TiO₂ préparées par oxydation anodique du titane avec **différentes structures** (couche mince compacte et nanotubulaire) et modifiées avec des espèces de cérium par **électrodéposition**. L'objectif était d'agir sur les propriétés physiques et électrochimiques de la couche de TiO₂ afin d'améliorer les performances photocatalytiques. Pour cet objectif, l'étude a été réalisée en présence et en absence de lumière UV-A et avec des concentrations variables de polluants types : le méthanol et un colorant azoïque l'Amido Black.

Dans une première partie, nous avons élaboré des couches minces de TiO₂ préparées par oxydation anodique du titane à 120 V en milieu H₂SO₄ 0,5M. L'électrode anodisée à 120V a présenté une résistance de polarisation faible (33 Kohm.cm²) et un photocourant assez élevé (14 µA/cm²). Ce photocourant est important en milieu basique (réaction des ions OH⁻ avec h⁺), à forte concentration en polluant (suite à son oxydation par OH[•] ou h⁺) et lorsqu'un potentiel entre 1 et 2V/ECS est imposé (photo-**électro**-catalyse) diminuant la recombinaison e⁻/h⁺.

La photo-réactivité d'une couche mince de TiO₂ pure compacte obtenue par anodisation électrochimique du titane et modifiée par des espèces de cérium par la technique de déposition électrochimique a ensuite été étudiée. L'objectif était d'améliorer les propriétés électrochimiques et photocatalytiques en agissant sur la vitesse de recombinaison entre e⁻ et h⁺ générés. Différents pourcentages de Cérium ont été testés.

Les résultats photo-électrochimiques montrent que la photo activité est améliorée suite à la déposition du cérium et qu'il existe une concentration optimale de l'élément dopant. Cet optimum correspond à un pourcentage atomique Ce/Ti de 0.6 at% et il est associé à une meilleure efficacité de séparation des paires e⁻-h⁺ photo-générés. Cette amélioration de la photoactivité est attribuée à la configuration électronique 4f spécifique du cérium (Ce). Sous irradiation, cette configuration peut jouer un rôle important dans le transfert de charge interfacial et agit sur la recombinaison des charges photo-générés. Par contre, pour une concentration élevée du cérium, la photo activité diminue. En effet, quand la concentration du cérium augmente, la bande constituée de ce dernier devient large et par conséquent le gap de séparation des charges devient étroit et le phénomène de recombinaison devient plus rapide.

L'amélioration de la photoactivité reste limitée pour une application réelle et le travail a été orienté vers l'élaboration des nano tubes de TiO₂ connus par une grande surface spécifique et une grande réactivité. L'un des objectifs était de corrélérer leurs propriétés physiques au comportement électrochimique de l'interface et à la performance photocatalytique.

Les couches nano-tubulaires de TiO₂ sont obtenues par anodisation du titane à 20 V pendant 45 min dans trois types d'électrolytes : éthylène glycol-fluorure d'ammonium-eau (NT1), fluorure de tetrabutylammonium (NT2), sulfate de sodium- fluorure d'ammonium-eau (NT3). Les trois types de couche ont présenté des longueurs de tubes entre 800 et 1700 nm et la même épaisseur de parois des tubes (entre 15 et 20 nm). L'électrode élaborée dans l'éthylène glycol (NT1) a présenté le photocourant (230 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) et l'activité de décoloration du polluant les plus élevées (100 % après 45 min). Ce résultat a été attribué à l'obtention d'une surface spécifique et d'une fraction solide élevées responsables de l'absorption des photons incidents et de leurs conversions à des paires électrons trous (e^-h^+). En passant de l'obscurité à l'éclairement, l'électrode NT2, caractérisée par une surface rugueuse, a présenté l'augmentation la plus élevée dans la photogénération des états de surfaces (états pièges) dans les murs des tubes. Ce résultat a été obtenu suite à une caractérisation des interfaces par spectroscopie électrochimique d'impédance qui permet de quantifier la capacité de charge d'espace et ainsi que celle des états de surface. Toutefois, les états de surfaces photo générés apparaissent d'influence limitée sur le photocourant ou la dégradation photocatalytique.

L'électrolyte d'anodisation permettant d'atteindre le meilleur rendement photocatalytique (éthylène glycol-fluorure d'ammonium-eau (NT1)) a été retenu, pour étudier l'influence des caractéristiques géométriques des tubes sur les comportements électrochimique et photocatalytique. Dans cet objectif, différentes couches de NTT ont été préparées par anodisation en appliquant des tensions d'anodisation variant entre 20V et 60V dans l'éthylène glycol. Les diamètres internes, les longueurs et les épaisseurs de parois des nanotubes de TiO₂ obtenus étaient de (42-89-124 nm), (1.2-3.3-12.7 μm) et (12-15-18 nm) pour un potentiel d'anodisation égal à 20, 40 et 60V, respectivement. Les résultats expérimentaux ont montré que la structure géométrique des NTT y compris la surface spécifique et la longueur des nanotubes affecte leur photo activité. Néanmoins l'activité photocatalytique des NTT, qui est proportionnelle au photocourant, paraît surtout dépendre de

la fraction solide de TiO_2 irradiée, elle-même limitée par la profondeur de pénétration de la lumière dans la couche.

L'électrode obtenue à 60V dans la solution éthylène glycol-fluorure d'ammonium présente la plus grande surface spécifique et la plus grande fraction solide. Elle présente aussi les rendements photocatalytique et photoélectrocatalytique les plus élevés (rendement PC de décoloration de 100% après seulement 30 min). Les mesures d'impédance électrochimique ont par ailleurs mis en évidence la présence d'une grande densité d'états de surface dans cette même électrode. Mais les résultats de ce travail ne permettent pas de conclure si ces états de surface exercent une quelconque influence sur les rendements photocatalytique ou photoélectrocatalytique.

Résumé en français

Le présent travail a porté sur l'élaboration des électrodes de TiO₂ préparées par oxydation anodique du titane avec **différentes structures** (couche mince et nanotubes) et modifiées avec des espèces de cérium par **électrodéposition**. L'objectif est d'agir sur les propriétés physiques et électrochimiques de la couche de TiO₂ afin d'améliorer les performances photocatalytiques. Pour cet objectif, l'étude a été réalisée en présence et en absence de lumière UV-A et avec des concentrations variables de polluants de type méthanol ainsi qu'un colorant azoïque, l'Amido Black.

Les résultats photo-électrochimiques montrent que la photo activité est améliorée suite à la déposition du cérium et qu'il existe une concentration optimale de l'élément dopant. Cet optimum correspond à un pourcentage atomique Ce/Ti de 0.6 at% et il est associé à une meilleure efficacité de séparation des paires e^-h^+ photo-générés.

Les couches nanotubulaires de TiO₂ sont obtenues par anodisation du titane à 20 V pendant 45 min dans trois types d'électrolytes : un mélange d'éthylène glycol, de fluorure d'ammonium et d'eau (NT1), un mélange de fluorure de tetrabutyl ammonium et de formamide (NT2), et un mélange de sulfate de sodium, de fluorure d'ammonium et d'eau (NT3). L'électrode élaborée dans l'éthylène glycol (NT1) présente le photocourant et l'activité de décoloration du polluant les plus élevées. Ce résultat est attribué à la bonne concordance entre d'une part la surface spécifique et la fraction solide élevées responsables de l'absorption des photons incidents et d'autre part à une faible vitesse de recombinaison des paires électrons trous.

Mots clés : TiO₂, dopage, nanotubes, photocatalyse, impédance, traitement de l'eau

Abstract

In the present work, titanium dioxide thin layers were prepared using anodic oxidation. Different structures were obtained and were modified by cerium electrodeposition. The aim of the study was to find the best conditions in order to improve the photocatalytic properties which were measured under UV-A light with two pollutants: methanol and the black amido dye. The photo-electrochemical results show that the photo-activity is improved when cerium is present in the layer, with a Ce/Ti ratio close to 0.6 atom%. This is due to a better separation of photogenerated electron-hole pairs.

The layers with nanotube-array were obtained through anodisation of titanium at 20V, during 45 min in three different electrolytes: a mixture of ethylene glycol-ammonium fluoride and water (NT1), a mixture of tetrabutylammonium fluoride-formamide (NT2), and a mixture of sodium sulphate-ammonium fluoride and water (NT3). Photocatalytic results showed that the degradation of dye proceeds much faster in the presence of NT1. This result is attributed to the higher specific surface and higher solid fraction, which improve the absorption of incident light. Moreover in NT1 the rate of charge recombination is assumed to be lowest.