



**HAL**  
open science

# Matériaux nanocomposites à base d'oxydes conducteurs pour la génération d'énergie électrique en milieux humides et pour de nouvelles applications électrocatalytiques

Valentin Ledoux

► **To cite this version:**

Valentin Ledoux. Matériaux nanocomposites à base d'oxydes conducteurs pour la génération d'énergie électrique en milieux humides et pour de nouvelles applications électrocatalytiques. Matériaux. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2019. Français. NNT : 2019EMAL0002 . tel-02894565

**HAL Id: tel-02894565**

**<https://theses.hal.science/tel-02894565v1>**

Submitted on 9 Jul 2020

**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.

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR D'IMT MINES ALÈS

En chimie théorique, physique, analytique

École doctorale N°459 - Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche – Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA) – Pôle RIME

## Étude de matériaux semi-conducteurs pour la génération d'énergie électrique en milieux humides

Présentée par Valentin LEDOUX

Le 25 Janvier 2019

Sous la direction de Alexeï VSTRATOV  
et José-Marie LOPEZ-CUESTA

Devant le jury composé de

Pr	Christophe	COLBEAU-JUSTIN, Université Paris-Sud, IPC	Rapporteur
DR CNRS, HDR	Andrei	KANAEV, Université Paris 13, LSPM	Rapporteur
Pr	André	AYRAL, Université de Montpellier, IEM	Examineur
Pr	Stéphane	DANIELE, Université Lyon 1, IRCELYON	Examineur
DR CNRS, HDR	Nicolas	KELLER, Université de Strasbourg, ICPEES	Examineur
MR, HDR	Alexeï	EVSTRATOV, IMT Mines Alès, C2MA	Directeur de thèse
Pr	José-Marie	LOPEZ-CUESTA, IMT Mines Alès, C2MA	Co-directeur de thèse

Présidée par le professeur André Ayrál



# THESE DE DOCTORAT

## DE L'INSTITUT DES MINES-TELECOM MINES ALES

En chimie théorique, physique, analytique

École doctorale N°459 - Sciences Chimiques Balard

présentée par

**Valentin LEDOUX**

Sous la direction de Alexeï EVSTRATOV et José-Marie LOPEZ-CUESTA

### **Étude de matériaux semi-conducteurs pour la génération d'énergie électrique en milieux humides**

Soutenue le 25 Janvier 2019

*Devant le jury composé de*

Pr	Christophe	COLBEAU-JUSTIN,	Université Paris-Sud, IPC	Rapporteur
DR CNRS, HDR,	Andrei	KANAEV,	Université Paris 13, LSPM	Rapporteur
Pr	André	AYRAL,	Université de Montpellier, IEM	Examineur
Pr	Stéphane	DANIELE,	Université Lyon 1, IRCELYON	Examineur
DR CNRS, HDR,	Nicolas	KELLER,	Université de Strasbourg, CPEES	Examineur
MR, HDR,	Alexeï	EVSTRATOV,	IMT Mines Alès, C2MA	Directeur de thèse
Pr	José-Marie	LOPEZ-CUESTA,	IMT Mines Alès, C2MA	Co-directeur de thèse

*Présidée par le professeur André Ayral*



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier José-Marie LOPEZ-CUESTA de m'avoir permis de réaliser cette thèse dans le Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA). Je tenais aussi à le remercier pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ces trois ans et lors de la rédaction de ce manuscrit. Mais aussi pour la confiance qu'il a placée en moi, j'espère m'en montrer digne.

Un grand merci à Alexis EVSTRATOV de m'avoir proposé ce sujet, offert cette chance de vivre cette belle expérience qu'est la thèse et de m'avoir poussé jusqu'au bout. J'ai bien conscience de ne pas avoir été toujours facile à vivre mais j'espère avoir comblé tes attentes. Merci encore pour cette confiance que tu m'as accordée et renouvelée, je ferai le maximum pour répondre à tes espérances. Bien évidemment merci pour tes conseils et ta présence, que ça soit lors des manips ou lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je me devais d'adresser un message tout particulier à Solange, notre super secrétaire. Je parle en mon nom mais je sais que cet avis est partagé au sein du laboratoire, tu es ma super héroïne à moi. Tu as toujours la réponse à tous les petits problèmes du doctorant et si jamais tu ne l'as pas dans ta besace, tu la trouves en moins de temps qu'il ne faut pour le dire. J'avais déjà une bonne estime de toi en 2014 lors de mon stage mais maintenant je t'adore même si j'aime moins quand tu m'engueules (même si c'est à raison). Nous avions dit avec Aliénor que nous te construirions une statue à la fin de nos thèses, ça ne sera pas pour tout de suite donc je te dresse un petit monument ici. Merci aussi de m'avoir réconcilié avec l'administration.

Ma gratitude va aussi à nos deux techniciens Lionel et Romain. Au premier tout d'abord pour sa présence parfois rassurante, son aide technique et surtout, pour les petites blagues et expériences que nous avons pu partager. À Romain pour avoir pris le relais lors de mes déplacements et avoir permis la mise en place des expériences. Tout simplement : « Merci Flick et Fluck pour votre assistance et pour toujours me faire rire, un peu malgré vous ».

Un grand merci aussi aux partenaires du projet « HUNTER » pour leurs accueils lors de mes déplacements à l'étranger. Ceci s'adresse tout particulièrement à Andrey pour son amicalité, je n'ai pas eu le temps de m'ennuyer à Caparica et j'ai presque commencé à apprécier le foot. Mais aussi à toute l'équipe de Nikolai POKLONSKI à Minsk et surtout à ce dernier. On m'avait dit les gens de l'EST un peu froids et distants, j'ai découvert des gens accueillants et ouverts et prompts à partager, autour d'un thé et de gâteaux, aussi bien des connaissances scientifiques et techniques que des moments plus simples malgré la barrière de la langue. Mon plus grand regret est de n'avoir pas réussi à apprendre le russe afin d'améliorer nos échanges. Merci encore, j'espère que nous aurons l'occasion de retravailler ensemble à l'avenir.

Aliénor, je te l'ai déjà dit mais je le grave dans le marbre ici, « tu es ma petite réussite », je suis très content d'avoir pu participer à ton recrutement en thèse et de t'avoir rencontré. Content car tu m'as apporté sur le plan scientifique mais surtout sur le plan humain, je ne sais pas pourquoi mais j'ai vraiment le sentiment de beaucoup discuter à cœur ouvert avec toi. Je sais que tu vas t'en sortir pour la fin de ta thèse et j'espère que l'on arrivera à conserver un contact a posteriori, même si, me connaissant, ça ne sera pas facile.

Mickaël, merci d'avoir su créer un petit groupe soudé avant ton départ pour la presque Bretagne (mais clairement le vrai Nord). Donc merci à Aurélie alias le « petit

bout » ou le « petit machin » et à Nicolas pour les bons moments passés au labo, à la cantine mais surtout à l'extérieur. Il est bon de se rappeler que l'on peut vivre en dehors du labo. J'ai aussi une petite pensée pour Isabel qui, même si elle n'est que de passage parmi nous, a su s'intégrer, me faire rire et passer de bons moments.

Plus généralement, je tiens à exprimer ma reconnaissance et mon plaisir à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer au cours de ces trois ans et avec lesquelles j'ai pu travailler et/ou passer de bons moments. Vous êtes trop nombreux pour être cités ici mais la thèse fut pour moi une belle et riche expérience, tant sur le plan humain que scientifique.

Enfin toute ma reconnaissance va à mon père pour m'avoir poussé à réaliser une thèse alors que je doutais. « Je ne peux que t'encourager à suivre la voie qui te mènera vers l'excellence intellectuelle », je me souviendrai de ces mots si un jour la situation se présente à nouveau à moi. Merci à toi et à Véronique de m'avoir supporté à la maison pendant presque deux ans. Je ne sais pas pour vous mais pour moi ce fut très agréable.

Je ne peux pas oublier ma mère qui elle aussi m'a poussé, et ce depuis bien longtemps, à toujours aller plus loin et à acquérir autant de connaissances que possible. La thèse semble un aboutissement logique de cette démarche. Elle a su me soutenir dans cette expérience même si je ne lui ai pas toujours donné l'occasion de le manifester. Merci aussi pour la relecture de ce manuscrit, j'espère que ce n'était pas trop pénible.

Pour terminer, je remercie aussi mon frère Baptiste d'avoir, lui aussi, bien voulu se prêter au jeu de la relecture. J'ai semé tellement de fautes dans ce manuscrit qu'une paire d'yeux supplémentaire n'était pas de trop. J'espère que tu as apprécié la lecture.

À tous ceux que j'ai pu oublier et qui se reconnaîtront : « Merci pour tout ».

Valentin



# Table des matières

---

<b>1. INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>1</b>
<b>2. INTERACTIONS ENTRE L'EAU ET DES OXYDES SEMI-CONDUCTEURS .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 GÉNÉRALITÉS SUR LA PRODUCTION D'ÉNERGIE ET SA FUTURE ÉVOLUTION .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2 GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS.....</b>	<b>9</b>
2.2.1 QU'EST-CE QU'UN SEMI-CONDUCTEUR ? .....	9
2.2.2 CONDUCTION DANS LES SEMI-CONDUCTEURS .....	11
<b>2.3 PROCÉDÉS PHOTOCATALYTIQUES ET ÉLECTROCATALYTIQUES .....</b>	<b>13</b>
2.3.1 QU'EST-CE QUE LA PHOTOCATALYSE ET L'ÉLECTROCATALYSE ? .....	13
2.3.2 GÉNÉRATION DE GAZ ÉNERGÉTIQUES PAR ÉLECTROLYSE.....	15
2.3.3 GÉNÉRATION DE GAZ ÉNERGÉTIQUES PAR PHOTOCATALYSE : WATER-SPLITTING.....	19
2.3.4 ÉLIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES EN MILIEUX HUMIDES PAR PHOTOCATALYSE .....	21
2.3.4.1 <i>Dépollution de l'air humide</i> .....	21
2.3.4.2 <i>Dépollution de l'eau</i> .....	24
2.3.5 ÉLIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES DANS L'EAU PAR ÉLECTROCATALYSE. ....	26
<b>2.4 PROJET CARNOT-MINES N°00503 .....</b>	<b>28</b>
2.4.1 CONTEXTE .....	28
2.4.2 OBJECTIFS DE RECHERCHE DE PROJET CARNOT MINES N°005003.....	29
2.4.3 PRINCIPAUX RÉSULTATS OBTENUS LORS DE L'EXÉCUTION DU PROJET CARNOT-MINES N°00503 .....	30
<b>2.5 DESCRIPTION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATÉRIAUX ACTIFS.....</b>	<b>32</b>
2.5.1 DIOXYDE DE TITANE, $TiO_2$ .....	32
2.5.2 DIOXYDE D'ÉTAIN, $SnO_2$ .....	34
2.5.3 DIAMANT DOPÉ AU BORE (BORON DOPED DIAMOND, BDD) .....	38
2.5.4 CONCLUSIONS INTERMÉDIAIRES .....	40
<b>2.6 CONCLUSIONS.....</b>	<b>41</b>
<b>3. OBJECTIFS DE RECHERCHE .....</b>	<b>45</b>
<b>4. MATÉRIAUX ET MÉTHODES .....</b>	<b>49</b>
<b>4.1 MATÉRIAUX ÉTUDIÉS.....</b>	<b>50</b>
4.1.1 MATÉRIAUX COMMERCIAUX .....	50
4.1.1.1 <i>TCO22-15 SOLARONIX, <math>SnO_2:F</math></i> .....	50

4.1.1.2 Oxyde d'indium-étain, ITO.....	51
<b>4.1.2 MATÉRIAUX NON COMMERCIAUX .....</b>	<b>52</b>
4.1.2.1 Dioxyde d'étain dopé, ou non, en fluor, SnO <sub>2</sub> et SnO <sub>2</sub> :F.....	52
4.1.2.2 Supports couverts d'oxyde métallique non stœchiométrique, SnO/SnO <sub>2</sub> .....	52
4.1.2.3 p-Silicium dopé avec du bore, p-Si:B.....	53
<b>4.1.3 ÉLECTRODES MÉTALLIQUES DE RÉFÉRENCE .....</b>	<b>54</b>
4.1.3.1 Aluminium, Al <sup>0</sup> .....	54
4.1.3.2 Cuivre et cuivre doré, Cu <sup>0</sup> et Cu <sup>0</sup> /Au <sup>0</sup> .....	54
<b>4.2 MÉTHODES DE PRÉPARATION ET DE SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX .....</b>	<b>54</b>
<b>4.2.1 PULVÉRISATION CATHODIQUE MAGNÉTRON OU MAGNETRON SPUTTERING.....</b>	<b>55</b>
4.2.1.1 Principe général.....	55
4.2.1.2 Protocole de dépôt par la technique de magnetron sputtering.....	56
<b>4.2.2 SOL-GEL &amp; DIP-COATING .....</b>	<b>56</b>
4.2.2.1 Principe général.....	56
4.2.2.2 Choix des substrats pour le dépôt.....	59
4.2.2.3 État de l'art pour la synthèse de SnO <sub>2</sub> et SnO <sub>2</sub> :F.....	60
4.2.2.4 Protocole mis en œuvre pour la synthèse de SnO <sub>2</sub> et SnO <sub>2</sub> :F .....	63
4.2.2.5 État de l'art pour la synthèse de γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
4.2.2.6 Protocole mis en œuvre pour la synthèse de γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
<b>4.2.3 SPRAY-PYROLYSIS.....</b>	<b>69</b>
4.2.3.1 Principe général.....	69
4.2.3.2 Protocole de synthèse de SnO <sub>2</sub> dopé, ou non, en fluor.....	70
<b>4.2.4 DORURE PAR ÉLECTRODÉPOSITION.....</b>	<b>71</b>
4.2.4.1 Préparation d'une solution de dorure à partir d'une pièce d'or.....	71
4.2.4.2 Électrodéposition .....	73
<b>4.3 MÉTHODES D'ANALYSES MISES EN ŒUVRE.....</b>	<b>76</b>
<b>4.3.1 PH-MÉTRIE RÉACTIONNELLE .....</b>	<b>76</b>
<b>4.3.2 SONDAGE DES RADICAUX HYDROXYLES, HO<sup>•</sup>.....</b>	<b>78</b>
4.3.2.1 Rhodamine-B, Rh-B .....	80
4.3.2.2 Oxydation de l'hydroquinone (HQ) en benzoquinone (BQ) .....	83
4.3.2.3 Oxydation des cations de plomb, Pb <sup>2+</sup> .....	85
<b>4.3.3 MESURE DE RÉSISTANCE 4 POINTS, MÉTHODE VAN DER PAUW .....</b>	<b>86</b>
<b>4.3.4 MESURE DE L'EFFET HALL .....</b>	<b>87</b>
<b>4.3.5 MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE, AFM .....</b>	<b>89</b>
<b>4.3.6 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ET SPECTROSCOPIE À RAYONS X À DISPERSION D'ÉNERGIE, MEB/ EDX .....</b>	<b>90</b>

4.3.6.1	<i>Principe général</i> .....	90
4.3.6.2	<i>Interactions entre le faisceau électronique sonde et la matière</i> .....	92
4.3.7	DIFFRACTION DES RAYONS X, DRX .....	94
4.3.8	MÉTHODES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES .....	95
4.3.8.1	<i>Spectroscopie d'absorption UV-Visible pour le dosage de HQ/BQ</i> .....	95
4.3.8.2	<i>Détermination de l'épaisseur du film d'oxydes par réfractométrie et interférométrie</i> .....	96
4.3.8.3	<i>Détermination du Bandgap (ou gap)</i> .....	97
4.3.8.4	<i>Plasma à couplage inductif, ICP</i> .....	101
<b>4.4</b>	<b>MONTAGES EXPÉRIMENTAUX .....</b>	<b>102</b>
4.4.1	PROTOCOLE GÉNÉRAL DE MESURE .....	102
4.4.2	RÉGIME STATIQUE .....	102
4.4.3	RÉGIME « SEMI-DYNAMIQUE ».....	104
4.4.3.1	<i>Montage N°1</i> .....	104
4.4.3.2	<i>Montage N°2 : Cellule 3D équipée d'un pont de Wheatstone</i> .....	104
4.4.4	RÉGIME DYNAMIQUE.....	106
<b>5.</b>	<b>RÉSULTATS &amp; DISCUSSION .....</b>	<b>111</b>
<b>5.1</b>	<b>SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX ACTIFS .....</b>	<b>112</b>
5.1.1	SYNTHÈSE DE $\text{SnO}_2\text{:F}$ PAR DIP-COATING .....	112
5.1.2	SYNTHÈSE DE $\text{SnO}_2$ PAR SPRAY-PYROLYSIS .....	120
5.1.3	SYNTHÈSE DE $\text{SnO}/\text{SnO}_2$ PAR MAGNETRON SPUTTERING (MS).....	122
5.1.4	MESURE DE RÉSISTANCE 4 POINTS ET EFFET HALL .....	129
5.1.5	ÉVOLUTION DE LA RÉSISTANCE DE LA PLAQUE SOLARONIX EN FONCTION DE LA TENSION D'ASSISTANCE .....	130
5.1.6	RÉSULTATS SPECTROSCOPIQUES : ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'OXYDE ET BANDGAP .....	132
5.1.7	TABLEAU RÉCAPITULATIF DES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX ACTIFS.....	139
5.1.8	PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX ACTIFS, DE LEURS CARACTÉRISATIONS ET LEURS DOMAINES D'UTILISATION .....	140
<b>5.2</b>	<b>SONDAGE DES RADICAUX HYDROXYLES PAR pH-MÉTRIE RÉACTIONNELLE .....</b>	<b>142</b>
<b>5.3</b>	<b>SONDAGE DES RADICAUX HYDROXYLES PAR OXYDATION DE <math>\text{Pb}^{2+}</math> EN <math>\text{PbO}_2</math> .....</b>	<b>147</b>
5.3.1	OXYDATION DES CATIONS $\text{Pb}^{2+}$ À LA SURFACE DES ÉLECTRODES MÉTALLIQUES .....	147
5.3.2	OXYDATION DES CATIONS $\text{Pb}^{2+}$ À LA SURFACE DES ANODES D'OXYDES.....	148
5.3.2.1	<i>Anode SOLARONIX</i> .....	148
5.3.2.2	<i>Anode ITO</i> .....	149
5.3.2.3	<i>Anode <math>\text{SnO}/\text{SnO}_2</math> élaborée par Magnetron Sputtering</i> .....	150
5.3.2.4	<i>Anode <math>\text{SnO}_2</math> élaborée par dip-coating et par spray-pyrolysis</i> .....	151

5.3.3 LES LIMITES DU PROCÉDÉ .....	152
5.3.3.1 <i>Évolution du courant en fonction de la nature de l'anode</i> .....	152
5.3.3.2 <i>Consommation de Pb<sup>2+</sup> en fonction de la nature de l'anode</i> .....	154
5.3.4 UNE VOIE D'AMÉLIORATION DU PROCÉDÉ .....	155
<b>5.4 RÉSULTATS OBTENUS EN RÉGIME STATIQUE.....</b>	<b>156</b>
5.4.1 RENDEMENT DE L'OXYDATION DE HQ EN BQ EN FONCTION DE LA NATURE DE L'ANODE UTILISÉE .....	156
5.4.2 COMPARAISON DES DONNÉES ÉLECTRIQUES RELEVÉES POUR CHAQUE ÉLECTRODE.....	158
5.4.2.1 <i>Comparaison entre l'anode SOLARONIX et l'anode d'aluminium</i> .....	158
5.4.2.2 <i>Comparaison d'autres anodes métalliques et d'oxydes</i> .....	159
5.4.3 QUANTIFICATION DU PHÉNOMÈNE RELEVÉ À LA SURFACE DES ANODES D'OXYDES.....	159
5.4.3.1 <i>Détermination de l'énergie d'activation du procédé</i> .....	159
5.4.3.2 <i>Estimation de la vitesse de réaction</i> .....	161
5.4.4 LES LIMITES DE LA CELLULE STATIQUE.....	162
5.4.4.1 <i>La limite de diffusion</i> .....	162
5.4.4.2 <i>La représentativité du modèle</i> .....	164
<b>5.5 L'EAU COMME « CARBURANT ÉLECTRONIQUE ».....</b>	<b>165</b>
5.5.1 CONSIDÉRATION ÉNERGÉTIQUE POUR L'OXYDATION DE L'ANION D'HYDROXYLE HO <sup>-</sup> EN RADICAL HYDROXYLE HO <sup>•</sup> .....	165
5.5.2 MÉCANISME RÉACTIONNEL PROSPECTÉ .....	168
<b>5.6 RÉSULTATS OBTENUS EN RÉGIME « SEMI-DYNAMIQUE » .....</b>	<b>173</b>
<b>5.7 RÉSULTATS OBTENUS EN RÉGIME DYNAMIQUE .....</b>	<b>174</b>
5.7.1 COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS AVEC UNE ANODE DE CUIVRE DORÉE ET UNE ANODE D'ALUMINIUM .....	174
5.7.2 INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTÉRIEURS.....	175
5.7.2.1 <i>Influence de la concentration en HQ et BQ</i> .....	175
5.7.2.2 <i>Influence de l'agitation</i> .....	177
5.7.2.3 <i>Influence de la distance entre les électrodes</i> .....	180
5.7.3 ESTIMATION DE L'EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE DU PROCÉDÉ .....	182
5.7.4 CONCLUSIONS.....	184
<b>5.8 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES .....</b>	<b>184</b>
5.8.1 SYNTHÈSE ET DÉPÔT DE $\gamma$ -AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> À LA SURFACE D' $\alpha$ -AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	184
5.8.1 TRAVAUX EFFECTUÉS LORS DU SÉJOUR À L'UNIVERSITÉ DE CAPARICA (PORTUGAL) DU 5 OCTOBRE 2017 AU 5 DÉCEMBRE 2017 .....	189

5.8.1.1 Protocole de dépôt des films polymères chargés de nanoparticules d'oxydes métalliques par spray-pyrolysis.....	189
5.8.1.2 Résultats obtenus lors du dépôt de films plastiques chargés en nanoparticules par spray-pyrolysis .....	192
5.8.1.3 Conclusions intermédiaires .....	197

## **6. CONCLUSIONS GÉNÉRALES & PERSPECTIVES DE RECHERCHE ..... 199**

### **6.1 SOUTIENS FINANCIERS ET MATÉRIELS ..... 207**

### **6.2 ACTES DE RAYONNEMENT ..... 207**

## **ANNEXES ..... 1**

ANNEXE A. INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES SUR LE COMPOSÉ COMMERCIAL TCO22-15 SOLARONIX	2
ANNEXE B. PROCÉDÉ DE CZOCHRALSKI.....	3
ANNEXE C. CARACTÉRISTIQUES DU VERRE COMMERCIAL VITREFLAM.....	4
ANNEXE D. DONNÉES TOXICOLOGIQUE DES COMPOSÉS FLUORÉS .....	6
ANNEXE E. INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES SUR LE DEMI-NAPOLÉON (PIÈCE EN OR) .....	7
ANNEXE F. TABLEAUX DE VALEURS PERMETTANT DE TRACER LES GRAPHIQUES DE LA FIGURE 4.3.2—2	8
ANNEXE G. TABLEAU DE VALEURS PERMETTANT DE TRACER LE GRAPHIQUE DE LA FIGURE 4.3.2—3 .	10
ANNEXE H. PARAMÈTRES DU SPECTROMÈTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE POUR LE DOSAGE DE HQ ET BQ	11
ANNEXE I. ÉTALONNAGE DU SPECTROMÈTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE POUR LE DOSAGE DE HQ ET BQ	12
ANNEXE J. ÉTALONNAGE DE LA POMPE PÉRISTALTIQUE UTILISÉE DANS LE MONTAGE DYNAMIQUE ....	14
ANNEXE K. AUTRES REPRÉSENTATIONS SCHÉMATIQUES DU MONTAGE DYNAMIQUE.....	15
ANNEXE L. RÉSISTIVITÉ DE L'ÉCHANTILLON TCO22-15 SOLARONIX MESURÉE À TEMPÉRATURE AMBIANTE ET À DIFFÉRENTS ENDROITS DE LA SURFACE.....	16
ANNEXE M. SPECTRE D'ABSORPTION UV UTILISÉ POUR DÉTERMINER LA VALEUR DU GAP D'UN PLAQUE SOLARONIX	17
ANNEXE N. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE SPEED .....	18
ANNEXE O. ÉVOLUTION DU COURANT LORS DES TESTS D'OXYDATION DE Pb <sup>2+</sup> EN FONCTION DE LA NATURE DE L'ANODE ET DE LA TENSION D'ASSISTANCE .....	19

ANNEXE P.	COMPARAISON DES CONCENTRATIONS FINALES EN HQ ET BQ DANS LES SOLUTIONS DE TEST EN FONCTION DE LA NATURE DE L'ANODE ET DE LA PUISSANCE D'ASSISTANCE EN CONDITIONS STATIQUES	21
ANNEXE Q.	AUTRES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX PRÉSENTANT L'INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION DU MILIEU SUR LA VALEUR DU COURANT MESURÉ EN SORTIE DE CELLULE .....	22
ANNEXE R.	MODÈLES PROPOSÉS POUR ESTIMER L'EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE DU PROCÉDÉ GÉNÉRATEUR ÉTUDIÉ DANS LE CADRE DU PROJET « HUNTER » .....	24
ANNEXE S.	ARTICLE OPENACCESS SOUMIS AU JOURNAL « POWERS SOURCES » .....	27

# Liste des figures

---

<b>Figure 2.2.2—1</b> : Illustration de la théorie des bandes pour les 3 classes de matériaux ....	13
<b>Figure 2.3.1—1</b> : Positions des zones interdites de semi-conducteurs classiques en photocatalyse [40] .....	14
<b>Figure 2.3.1—2</b> : Nombre de résultats obtenus lors de la recherche de termes associés à la photocatalyse (source : Scopus 2017) [41] .....	15
<b>Figure 2.3.2—1</b> : Schéma de fonctionnement des trois types de cellules électrolytiques pour la production de dihydrogène [47].....	18
<b>Figure 2.3.2—2</b> : La chaîne « hydrogène » .....	19
<b>Figure 2.3.3—1</b> : Schéma électrique du montage photocatalytique réalisé par Honda et publié dans nature en 1972 [55] .....	19
<b>Figure 2.3.3—2</b> : Schéma de la structure d'une « feuille artificielle », développée par D. Nocera, pour la production de H <sub>2</sub> et O <sub>2</sub> [58].....	21
<b>Figure 2.3.4—1</b> : Schéma de l'acte photocatalytique sur la surface du dioxyde de titane cristallin : oxydation totale d'un composé organique volatil (COV) [72].....	23
<b>Figure 2.5.1—1</b> : Structures cristallographiques du TiO <sub>2</sub> : (a) – anatase ; (b) – rutile ; (c) – brookite [113].....	33
<b>Figure 2.5.2—1</b> : Diagramme de phase de l'oxyde d'étain [126].....	35
<b>Figure 2.5.2—2</b> : Diffractogrammes DRX de films FTO en fonction de la température de dépôt : (a) – à 25 °C ; (b) – à 40 °C ; (c) – à 60 °C [132] .....	36
<b>Figure 2.5.2—3</b> : Structure cristalline tétragonale du dioxyde d'étain : (a) – plan (110) ; (b) – plan (101) (sphère bleues – atomes d'étain (cations), sphères rouges – atomes d'oxygène (anions)).....	37
<b>Figure 2.5.2—4</b> : Structure cristalline du plan (211) du dioxyde plan (sphère bleues – atomes d'étain (cations), sphères rouges – atomes d'oxygène (anions)).....	37
<b>Figure 2.5.3—1</b> : (a) – Diagramme de phase du diamant [138] ; (b) – Structure cristallographique du diamant. Les orientations cristallines (100) et (111) sont représentées en vert et rouge [139].....	39
<b>Figure 4.1.1—1</b> : Vue générale des plaques transparente conductrices TCO22-15 SOLARONIX composées d'oxyde d'étain fluoré (SnO <sub>2</sub> :F).....	51
<b>Figure 4.1.1—2</b> : Photographie d'une plaque d'oxyde d'indium-étain (ITO) commerciale fournie par le partenaire BSU .....	52
<b>Figure 4.1.2—1</b> : Photographie d'une plaque SnO/SnO <sub>2</sub> obtenue par magnetron sputtering .....	53
<b>Figure 4.1.2—2</b> : Photographie d'une plaque 10 x 10 cm de p-Silicium dopé bore fournie par l'équipe partenaire de la BSU.....	53
<b>Figure 4.2.1—1</b> : Schéma de fonctionnement du magnetron sputtering <a href="http://www.glassalia.com/public/glassalia/guide/vitrage_type_a_couche/vitrage_type_a_couche2.html">http://www.glassalia.com/public/glassalia/guide/vitrage_type_a_couche/vitrage_type_a_couche2.html</a> .....	56
<b>Figure 4.2.2—1</b> : Voies de synthèses possibles à partir d'une solution d'alcoxydes métalliques [159] .....	58

<b>Figure 4.2.2—2</b> : Schéma du dip-coating [162] .....	59
<b>Figure 4.2.2—3</b> : Photographies (a) – d’une plaque de verre 5 x 5 cm corrodée par HF ; (b) – d’une plaque de verre réfractaire VITROFLAMME 5 x 5 cm ; (c) – d’une pièce d’ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> commerciale à enduire .....	60
<b>Figure 4.2.2—4</b> : Spectres DRX de SnO <sub>2</sub> en fonction du dopage en fluor apporté par (a) – NH <sub>4</sub> F [188] ; (b) – par SnF <sub>2</sub> [189] .....	62
<b>Figure 4.2.2—5</b> : Photographies de différentes solutions éthanol + SnCl <sub>2</sub> après quelques heures de vieillissement.....	64
<b>Figure 4.2.2—6</b> : Spectre DRX de (a) – la $\gamma$ -alumine [194] ; (b) – l’ $\alpha$ -alumine [195] .....	65
<b>Figure 4.2.2—7</b> : Mailles élémentaires (a) – de l’alpha et (b) – de la gamma-alumine [196] .....	66
<b>Figure 4.2.2—8</b> : Photographie du gel de boehmite permettant la synthèse de la $\gamma$ -alumine .....	69
<b>Figure 4.2.3—1</b> : Représentation schématique d’une installation de spray-pyrolysis .....	70
<b>Figure 4.2.4—1</b> : Analyse MEB/EDX d’un demi-napoléon non-boursable.....	71
<b>Figure 4.2.4—2</b> : Photographies (a) – d’une solution d’eau régale (b) – d’une solution d’eau régale au commencement de la dissolution d’une pièce d’or et (c) – de la même solution une fois la pièce quasi dissoute.....	72
<b>Figure 4.2.4—3</b> : Photographie du précipité de cyanure aurique obtenu après filtration....	73
<b>Figure 4.2.4—4</b> : Photographie d’une plaque de cuivre (a) – avant et (b) – après nettoyage à l’acide nitrique dilué (0,1 M).....	74
<b>Figure 4.2.4—5</b> : Photographie (a) – d’une plaque de cuivre et d’une pince crocodile (dépôt terne); (b) – d’une plaque de cuivre (dépôt brillant) dorées par électrodéposition .....	75
<b>Figure 4.2.4—6</b> : Analyse MEB/EDX (a) – d’un dépôt doré terne ; (b) – d’un dépôt doré brillant réalisés par électrodéposition .....	75
<b>Figure 4.3.1—1</b> : Vue générale (a) – du pH-mètre de laboratoire InoLab 720 ; (b) – de l’électrode SCHOTT à membrane de verre.....	76
<b>Figure 4.3.2—1</b> : Représentation du 2-désoxyribose.....	79
<b>Figure 4.3.2—2</b> : Évolution des concentrations de la rhodamine B représentée par des unités d’absorbance en fonction des concentrations générées des radicaux hydroxyyles dans le système réactionnel de Fenton à différentes teneurs initiales .....	82
<b>Figure 4.3.2—3</b> : Évolution de la concentration de la rhodamine-B via la concentration des radicaux HO <sup>•</sup> générés dans le système réactionnel de Fenton .....	83
<b>Figure 4.3.2—4</b> : Photographie de l’installation pour le test d’oxydation de Pb <sup>2+</sup> à la surface d’une plaque d’oxyde d’indium-étain (ITO).....	86
<b>Figure 4.3.3—1</b> : Représentation de la mesure d’une résistance en méthode 4 points [228] .....	87
<b>Figure 4.3.4—1</b> : Schéma (a) – des contacts électriques (zones noires) et du dimensionnement de l’échantillon expérimental TCO22-15 SOLARONIX ; (b) – du montage électrique pour la mesure de l’effet Hall .....	88
<b>Figure 4.3.5—1</b> : (a) – Vue d’ensemble de l’AFM Asylum Oxford MFP3D disponible au C2MA de l’IMT Mines Ales ; (b) – photographie de l’unité de mesure de l’AFM en fonctionnement.....	90

<b>Figure 4.3.6—1</b> : Schéma du principe de fonctionnement d'un MEB en mode environnemental [235] .....	91
<b>Figure 4.3.6—2</b> : Les différents régimes de diffusion dans un MEB environnemental [235] .....	92
<b>Figure 4.3.6—3</b> : Schéma de la poire de diffusion issue de l'interaction entre le faisceau électronique incident et l'échantillon dans un MEB [238] .....	93
<b>Figure 4.3.6—4</b> : Photographie du MEB utilisé au C2MA.....	94
<b>Figure 4.3.7—1</b> : Photographie du diffractomètre à rayons X BRUKER D8 Advance présent au C2MA.....	95
<b>Figure 4.3.8—1</b> : Vue général du spectrophotomètre UV-Visible UV-160A SHIMADZU .....	96
<b>Figure 4.3.8—2</b> : (a) – Vue d'ensemble du spectrophotomètre Photon RT 200-3000 (Essenceoptics) utilisé par la BSU pour les mesures de réflectométrie ; (b) – résultats obtenus après analyse de TCO22-15 SOLARONIX .....	97
<b>Figure 4.3.8—3</b> : Vues d'ensemble des spectrophotomètres UV-Vis à double faisceaux (a) – SPECORD 200 and (b) – SPECORD M40 (Analytic Jena AG, Germany) utilisés par le Saint-Petersburg State Institute of Technology (technical university) pour l'acquisition des spectres de transmission des échantillons semi-conducteurs.....	98
<b>Figure 4.3.8—4</b> : (a) – Spectre de transmission typique d'un film SnO <sub>2</sub> :F déposé par SPEED sur un verre couvert d'alumine ; (b) – Courbe de $\alpha h\nu^2$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$ utilisée pour estimer le bandgap optique d'un film FTO déposé par SPEED [246] .....	99
<b>Figure 4.3.8—5</b> : Distribution énergétique des porteurs de charges dans un semi-conducteur selon Fermi-Dirac.....	100
<b>Figure 4.3.8—6</b> : Vue générale du spectromètre ICP ACTIVA Horiba Jobin Yvon en fonctionnement à l'IMT MA .....	101
<b>Figure 4.4.1—1</b> : Vue générale du (a) – générateur de tension continue AGILENT 6612C ; (b) – multimètre de laboratoire AGILENT 34410A 6 1/2 DIGIT .....	102
<b>Figure 4.4.2—1</b> : Unité de test en laboratoire (a) - schéma du circuit électrique [ <a href="http://www.larapedia.com/chemistry_notes/Electrochemistry.html">http://www.larapedia.com/chemistry_notes/Electrochemistry.html</a> ] ; (b) - vue d'ensemble ; (c) – anode d'oxyde d'étain fluoré (plaque commerciale SOLARONIX) couverte d'un masque en plexiglas ; (d) cathode de cuivre dorée.....	103
<b>Figure 4.4.3—1</b> : Représentation schématique du montage électrique associé au montage semi-dynamique.....	104
<b>Figure 4.4.3—2</b> : Cellule de test imprimée en 3D (a) – Photographie du montage de la cellule de test imprimée en 3D ; (b) schéma électrique d'un pont de Wheatstone .....	106
<b>Figure 4.4.4—1</b> : Schéma électrique du montage en régime dynamique .....	107
<b>Figure 4.4.4—2</b> : Photographies du montage dynamique (a) – vue d'ensemble ; (b) – caisson de test (cf. Annexe K pour le schéma électrique) .....	107
<b>Figure 5.1.1—1</b> : Spectres DRX de poudres en fonction de leur dopage en fluor : (a) – 0 % <sub>w</sub> ; (b) – 5 % <sub>w</sub> ; (c) – 12 % <sub>w</sub> ; (d) – 10 % <sub>w</sub> – poudre de couleur brune ; (e) – 10 % <sub>w</sub> - poudre de couleur noire.....	113
<b>Figure 5.1.1—2</b> : Spectres DRX de films SnO <sub>2</sub> :F à différentes teneur en fluor (% <sub>w</sub> ) déposés sur un substrat de verre .....	114

<b>Figure 5.1.1—3 :</b> (a) – Photographie d’une plaque de verre couverte de SnO <sub>2</sub> ; (b) – Image MEB de la même plaque de verre ; Spectres EDX de la (c) – zone 1 ; (d) – zone 2 .....	116
<b>Figure 5.1.1—4 :</b> Photographie d’une plaque de verre corrodée par traitement acide au HF concentré .....	117
<b>Figure 5.1.1—5 :</b> Distribution du courant obtenue en utilisant Asylum Oxford MFP3D AFM en mode de mesure ORCA pour : (a) – un verre couvert SnO <sub>2</sub> :F (10 % <sub>w</sub> en fluor) réalisé au C2MA ; (b) – la plaque commercial TCO22-15 Solaronix.....	117
<b>Figure 5.1.1—6 :</b> Image MEB de dépôt de SnO <sub>2</sub> à la surface de pastilles alvéolaires en $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : (a) – réalisé à partir d’un sol-gel « standard » ; (b) – réalisé à partir d’un gel très visqueux.....	119
<b>Figure 5.1.1—7 :</b> (a) – Photographie d’une pièce alvéolaire théoriquement couverte de SnO <sub>2</sub> ; (b) – Image MEB de la pièce alvéolaire ; (c) – Photographie d’une paque de verre couverte de SnO <sub>2</sub> :F et de carbone ; (d) – photographie d’une pastille alvéolaire couverte de SnO <sub>2</sub> et de carbone (couleur grise).....	120
<b>Figure 5.1.2—1 :</b> Analyse EDX et image MEB d’un échantillon SnO <sub>2</sub> déposé par spray-pyrolysis à la surface d’un verre vitrocéramique réfractaire (VITROFLAM).....	121
<b>Figure 5.1.3—1 :</b> Spectre Raman des échantillons SnO/SnO <sub>2</sub> de la BSU .....	123
<b>Figure 5.1.3—2 :</b> Spectre de diffraction des rayons X des échantillons SnO/SnO <sub>2</sub> de la BSU .....	125
<b>Figure 5.1.3—3 :</b> Modèles de billes des surfaces (110) de SnO <sub>2</sub> : (a) — Plan cristallin quasi parfait (110) ; (b) — Plan cristallin (110) après élimination de tous les pontages oxygène et de quelques anions oxygène de la couche supérieure (les billes noires représentent les cations Sn <sup>4+</sup> et les billes blanches les anions O <sup>2-</sup> ) [252].....	125
<b>Figure 5.1.3—4 :</b> Structure des surfaces de SnO <sub>2</sub> (110) : (a) — parfaitement stœchiométrique et (b) — fortement réduite supérieure (les billes noires représentent les cations Sn <sup>4+</sup> et les billes blanches les anions O <sup>2-</sup> ) [128].....	126
<b>Figure 5.1.4—1 :</b> (a) – Courbe Voltampère ; (b) – mesure moyenne de la résistance en fonction de la tension d’assistance à température ambiante d’une plaque commerciale TCO22-15 Solaronix .....	129
<b>Figure 5.1.6—1 :</b> Représentation schématique d’une couche SnO <sub>2</sub> déposée sur une plaque de verre et des indices nécessaire au calcul de son épaisseur.....	133
<b>Figure 5.1.6—2 :</b> Indices de réfraction n de SnO <sub>2</sub> et du verre (SiO <sub>2</sub> ), calculés à partir de l’équation (5.15), en fonction de la longueur d’onde du faisceau incident .....	134
<b>Figure 5.1.6—3 :</b> Spectre traçant (aE) <sup>2</sup> en fonction de l’énergie photonique (hv) permettant de déterminer l’énergie du bandgap de Solaronix .....	136
<b>Figure 5.1.6—4 :</b> Spectrogrammes d’absorption UV d’échantillons SnO <sub>2</sub> :F élaborés au C2MA par méthode sol-gel .....	137
<b>Figure 5.1.8—1 :</b> Cellule cristalline unitaire de SnO <sub>2</sub> et modèles sphériques de surfaces stœchiométriques de SnO <sub>2</sub> : (a) — plan cristallin (110) (zone ombrée); (b) — surface (110) ; (c) — surface (101) ; (d) — surface (211) [265-266] ; ((b, c, d) : les boules grises représentent les cations Sn <sup>4+</sup> , les boules rouges représentent les anions O <sup>2-</sup> ).....	143
<b>Figure 5.3.1—1 :</b> Dépôt de plomb métallique à la surface de la cathode de cuivre dorée (cerclé de rouge) .....	148

<b>Figure 5.3.2—1</b> : Dépôt du dioxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ) obtenu après 30 min d'expérience avec l'anode SOLARONIX TCO22-15 dans la solution contenant $\text{Pb}^{2+}$ à $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en fonction de la tension d'assistance $U = (a) - 2,5 \text{ V}$ ; $(b) - 3,0 \text{ V}$ ; $(c) - 5,0 \text{ V}$ .....	149
<b>Figure 5.3.2—2</b> : Dépôt du dioxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ) obtenu après 15 min d'expérience avec l'anode ITO couverte d'une goutte de solution contenant $\text{Pb}^{2+}$ à $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en fonction de la tension d'assistance $U = (a) - 1,7$ ; $(b) - 2,0 \text{ V}$ ; $(C) - 4,0 \text{ V}$ .....	150
<b>Figure 5.3.2—3</b> : Dépôt du dioxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ) obtenu après 15 min d'expérience avec l'anode $\text{SnO}/\text{SnO}_2$ couverte d'une goutte de solution contenant $\text{Pb}^{2+}$ à $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en fonction de la tension d'assistance $U = (a) - 2,0$ ; $(b) - 4,0 \text{ V}$ .....	151
<b>Figure 5.3.2—4</b> : Photographie du montage expérimental mise en place pour le test d'oxydation de $\text{Pb}^{2+}$ avec des anodes d'oxydes non commerciales.....	152
<b>Figure 5.3.3—1</b> : Évolution du courant à la sortie de la cellule au cours de la consommation de $\text{Pb}^{2+}$ en fonction de la nature de l'anode pour $6,0 \text{ V}$ .....	153
<b>Figure 5.3.3—2</b> : Dosage par ICP du taux de $\text{Pb}^{2+}$ consommés en fonction de la tension d'assistance .....	155
<b>Figure 5.3.4—1</b> : Schéma de la cellule pour le dépôt de $\text{PbO}_2$ avec anode et cathode séparées.....	156
<b>Figure 5.4.1—1</b> : Comparaison des concentrations finales en HQ et BQ dans les solutions de test en fonction de la nature de l'anode et de la puissance d'assistance.....	157
<b>Figure 5.4.2—1</b> : Évolution du courant mesuré en régime statique à la sortie de la cellule en fonction de la nature de l'anode et de la tension d'assistance.....	158
<b>Figure 5.4.3—1</b> : Nombre de radicaux hydroxyles générés (i.e. nombre d' $e^-$ récupérés à partir de l'eau) par une anode Solaronix en fonction de l'énergie fournie à la surface .....	161
<b>Figure 5.4.4—1</b> : Suivi du courant $I$ en sortie de la cellule électrolytique à anode métallique en fonction de la tension d'assistance avec concentration initiale en hydroquinone $C_0(\text{HQ}) = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	163
<b>Figure 5.4.4—2</b> : Suivi du courant en sortie de cellule électrolytique équipée d'une anode en aluminium en fonction de la concentration initiale en hydroquinone pour $U = 9 \text{ V}$ .....	164
<b>Figure 5.5.1—1</b> : Représentation de : (a) — l'anion hydroxyde isolé, $\text{HO}^-$ ; (b) — l'anion hydroxyde complexé avec une molécule d'eau, $\text{H3O2} - [\text{273}]$ .....	166
<b>Figure 5.5.1—2</b> : Diagrammes énergétiques schématiques du système $\text{H3O2} - \text{HO}^- + \text{H}_2\text{O}$ [274].....	167
<b>Figure 5.5.1—3</b> : Représentation de : (a) — l'anion hydroxyde complexé avec 3 molécules d'eau, $\text{H7O4}^-$ ; (b) — l'anion hydroxyde complexé avec 4 molécules d'eau (forme limite), $\text{H9O5}^-$ [273] .....	168
<b>Figure 5.5.2—1</b> : Cycle unitaire de modification de surface des oxydes métalliques semi-conducteurs.....	172
<b>Figure 5.5.2—1</b> : Évolution du courant mesuré à l'aide d'un ampèremètre en sortie de cellule électrolytique équipée d'une anode Solaronix en régime « semi-dynamique ».....	174
<b>Figure 5.7.2—1</b> : Évolution du courant mesuré à l'aide d'un ampèremètre en sortie de cellule électrolytique, équipée d'une anode de cuivre dorée, en fonction de la tension d'assistance et de la concentration en composé organique (HQ) .....	176

<b>Figure 5.7.2—2</b> : Évolution du courant mesuré à l'aide d'un ampèremètre en sortie de cellule électrolytique, équipée d'une anode Solaronix, en fonction de la tension d'assistance et de la concentration en composé organique (HQ) .....	177
<b>Figure 5.7.2—3</b> : Évolution du courant mesuré à l'aide d'un ampèremètre en sortie de cellule électrolytique, équipée d'une anode de cuivre dorée, en fonction de la tension d'assistance et de la vitesse de circulation du milieu réactionnel .....	178
<b>Figure 5.7.2—4</b> : Évolution du courant mesuré à l'aide d'un ampèremètre en sortie de cellule électrolytique, équipée d'une Solaronix, en fonction de la tension d'assistance et de la vitesse de circulation du milieu réactionnel.....	179
<b>Figure 5.7.2—5</b> : Évolution du courant mesuré, à l'aide d'un ampèremètre, en sortie de cellule électrolytique, équipée d'une Solaronix, en fonction de la tension d'assistance, de la vitesse de circulation du milieu réactionnel et de la concentration en composé organique (HQ) .....	180
<b>Figure 5.7.2—6</b> : Courant mesuré en sortie d'une cellule équipé d'une anode Solaronix en fonction de la distance entre l'anode et la cathode.....	182
<b>Figure 5.7.3—1</b> : Calcul de l'efficacité énergétique en fonction de la tension d'assistance et de la vitesse d'agitation pour une cellule équipé d'une anode : (a) — Solaronix (FTO) ; (b) — ITO .....	183
<b>Figure 5.7.3—2</b> : Calcul de l'efficacité énergétique en fonction de la tension d'assistance et de la vitesse d'agitation pour une cellule équipée d'une anode SnO/SnO <sub>2</sub> élaborée par MS184	
<b>Figure 5.8.1—1</b> : Image MEB (a) – d'une pastille commerciale vierge d' $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (b) – d'une pastille commerciale couverte de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	186
<b>Figure 5.8.1—2</b> : Analyse DRX d'une poudre d'alumine obtenue après calcination d'un gel de boehmite déposé à la surface d'une pastille $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> commerciale.....	186
<b>Figure 5.8.1—3</b> : Image MEB et analyse EDX associée d'une poudre $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtenue à partir d'une pastille commerciale vierge .....	188
<b>Figure 5.8.1—4</b> : Image MEB et analyse EDX associée de la surface d'une pastille commerciale en alumine réfractaire couverte d'une couche de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	188
<b>Figure 5.8.1—1</b> : Photographie d'une plaque de verre micro-lithographiée utilisée pour des dépôts par spray-pyrolysis de films PMMA.....	190
<b>Figure 5.8.1—2</b> : Schémas des différents motifs de spray à suivre pour obtenir un film d'épaisseur homogène.....	191
<b>Figure 5.8.1—3</b> : Schéma pour la mesure de l'épaisseur des échantillons de mesure (les carrés noirs représentent des zones sans dépôt) .....	192
<b>Figure 5.8.1—4</b> : Photographie d'une plaque de verre couverte d'un film plastique chargé de nanoparticules d'oxyde semi-conducteur .....	193
<b>Figure 5.8.1—5</b> : Photographies de plaques lithographiées couvertes d'une film plastique chargé en nanoparticules d'oxydes semi-conducteurs présentant : (a) — deux épaisseurs différentes ; (b) — quatre épaisseurs différentes.....	195
<b>Figure 5.8.1—6</b> : Photographies substrats de verre couverts d'aluminium présentant un décollement des films plastiques (PMMA) déposés à leurs surfaces .....	197

# Liste des tableaux

---

<b>Tableau 1–1</b> : Présentation des partenaires du projet « HUNTER » .....	3
<b>Tableau 2–1</b> : Potentiels d'oxydation (vs électrode à hydrogène) de différents agents chimiques présents en photocatalyse.....	24
<b>Tableau 2–2</b> : Propriétés des trois principales phases cristallines du dioxyde de titane [113, 120, 125] .....	34
<b>Tableau 2–3</b> : Propriétés et applications du diamant.....	40
<b>Tableau 4–1</b> : Caractéristiques principales du produit commercial SOLARONIX TCO22-15	51
<b>Tableau 4–2</b> : Effet de la température de recuit sur les différentes propriétés de SnO <sub>2</sub> .....	63
<b>Tableau 4–3</b> : Influence du pH sur la taille des nanoparticules et le type d'alumine synthétisée [199] .....	67
<b>Tableau 4–4</b> : Influence de la température de calcination sur la taille des nanoparticules et le type d'alumine synthétisée, pour une synthèse à pH = 9 et un temps de calcination de 4 h [199].....	68
<b>Tableau 5–1</b> : Résistances de films SnO <sub>2</sub> :F déposés sur des plaques verres ( 5 x 5 cm)	115
<b>Tableau 5–2</b> : Tailles moyennes des cristallites de SnO <sub>2</sub> et de SnO présentes dans les couches conductrices de certains matériaux actifs à base d'oxydes élaborées en employant le procédé de pulvérisation cathodique par magnétron .....	124
<b>Tableau 5–3</b> : Résultats des mesures de l'effet Hall pour l'échantillon A .....	129
<b>Tableau 5–4</b> : Résultats des mesures de l'effet Hall pour l'échantillon B .....	130
<b>Tableau 5–5</b> : Mesures de l'intensité de courant électrique dans un circuit contenant une plaque Solaronix comme résistance .....	131
<b>Tableau 5–6</b> : Indices de réfraction de SnO <sub>2</sub> et du verre issus de la littérature.....	133
<b>Tableau 5–7</b> : Estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde SnO <sub>2</sub> :F d'une plaque Solaronix en fonction de la longueur d'onde incidente .....	135
<b>Tableau 5–8</b> : Résultats obtenus après traitement des spectres de la Figure 5.1.6—4 selon l'approche de Fermi-Dirac .....	138
<b>Tableau 5–9</b> : Tableau récapitulatifs des paramètres physico-chimiques des matériaux employés.....	140
<b>Tableau 5–10</b> : Récapitulatif des analyses effectuées, propriétés physico-chimique et des mises en œuvre de l'ensemble des matériaux.....	141
<b>Tableau 5–11</b> : Nombre d'anions oxygène terminaux exposés au niveau des plans cristallins (110), (101), (211) dans les limites de la cellule unitaire SnO <sub>2</sub> et des surfaces unitaires correspondantes .....	144
<b>Tableau 5–12</b> : Résultats obtenus lors de la séance d'essais pH-métriques du système «anode SnO <sub>2</sub> :F TCO22-15 SOLARONIX - eau désionisée» en conditions statiques ( $V_{input}$ - tension d'entrée; $P_{spécifique}$ - puissance spécifique appliquée à la surface de l'anode; $\Delta pH_{réel}$ - pH mesuré [ $\Delta H^+$ ], [ $HO^*$ ] - évolution des concentrations ou quantités de $H^+$ et de $HO^*$ ). ...	146
<b>Tableau 5–13</b> : Mise en relation de la tension d'assistance, l'énergie fournie par électron récupéré et le nombre d'électron récupérés pour une anode Solaronix utilisée en conditions statiques .....	160

<b>Tableau 5–14 :</b> Évolution de la conductivité d’une solution aqueuse en fonction de sa concentration en HQ et BQ .....	175
<b>Tableau 5–15 :</b> Estimation de la résistance de la cellule et de courant théoriquement mesuré à sa sortie en fonction de la distance entre les électrodes, de la conductivité du milieu et de la surface des électrodes .....	181
<b>Tableau 5–16 :</b> Résultats obtenus lors du dépôt par spray-pyrolysis de films plastiques chargés de différents types de nanoparticules d’oxydes semi-conducteurs sur des substrats de verre .....	194
<b>Tableau 5–17 :</b> Résultats obtenus lors du dépôt par spray-pyrolysis de films plastiques chargés en ZrO/ZrO <sub>2</sub> sur des substrat lithographiés .....	195
<b>Tableau 5–18 :</b> Résultats obtenus lors du dépôt par spray-pyrolysis de films plastiques chargés en ZrO/ZrO <sub>2</sub> sur des substrats lithographiés.....	196

# Liste des équations

---

<b>Équation :</b> (2.1) .....	10
<b>Équation :</b> (2.2) .....	11
<b>Équation :</b> (2.3) .....	11
<b>Équation :</b> (2.4) .....	11
<b>Équation :</b> (2.5) .....	11
<b>Équation :</b> (2.6) .....	14
<b>Équation :</b> (2.7) .....	16
<b>Équation :</b> (2.8) .....	21
<b>Équation :</b> (2.9) .....	22
<b>Équation :</b> (2.10) .....	22
<b>Équation :</b> (2.11) .....	22
<b>Équation :</b> (2.12) .....	22
<b>Équation :</b> (2.13) .....	22
<b>Équation :</b> (2.14) .....	22
<b>Équation :</b> (2.15) .....	22
<b>Équation :</b> (2.16) .....	22
<b>Équation :</b> (2.17) .....	22
<b>Équation :</b> (2.18) .....	22
<b>Équation :</b> (2.19) .....	22
<b>Équation :</b> (2.20) .....	27
<b>Équation :</b> (2.21) .....	27
<b>Équation :</b> (2.22) .....	27
<b>Équation :</b> (2.23) .....	27
<b>Équation :</b> (2.24) .....	27
<b>Équation :</b> (2.25) .....	27
<b>Équation :</b> (2.26) .....	27
<b>Équation :</b> (2.27) .....	29
<b>Équation :</b> (2.28) .....	29
<b>Équation :</b> (2.29) .....	31
<b>Équation :</b> (2.30) .....	31
<b>Équation :</b> (4.1) .....	64
<b>Équation :</b> (4.2) .....	64
<b>Équation :</b> (4.3) .....	65
<b>Équation :</b> (4.4) .....	66

<b>Équation : (4.5)</b> .....	66
<b>Équation : (4.6)</b> .....	74
<b>Équation : (4.7)</b> .....	74
<b>Équation : (4.8)</b> .....	77
<b>Équation : (4.9)</b> .....	77
<b>Équation : (4.10)</b> .....	77
<b>Équation : (4.11)</b> .....	77
<b>Équation : (4.12)</b> .....	81
<b>Équation : (4.13)</b> .....	81
<b>Équation : (4.14)</b> .....	83
<b>Équation : (4.15)</b> .....	83
<b>Équation : (4.16)</b> .....	84
<b>Équation : (4.17)</b> .....	84
<b>Équation : (4.18)</b> .....	84
<b>Équation : (4.19)</b> .....	84
<b>Équation : (4.20)</b> .....	84
<b>Équation : (4.21)</b> .....	84
<b>Équation : (4.22)</b> .....	84
<b>Équation : (4.23)</b> .....	84
<b>Équation : (4.24)</b> .....	84
<b>Équation : (4.25)</b> .....	85
<b>Équation : (4.26)</b> .....	85
<b>Équation : (4.27)</b> .....	85
<b>Équation : (4.28)</b> .....	85
<b>Équation : (4.29)</b> .....	86
<b>Équation : (4.30)</b> .....	88
<b>Équation : (4.31)</b> .....	88
<b>Équation : (4.32)</b> .....	88
<b>Équation : (4.33)</b> .....	89
<b>Équation : (4.34)</b> .....	89
<b>Équation : (4.35)</b> .....	89
<b>Équation : (4.36)</b> .....	89
<b>Équation : (4.37)</b> .....	92
<b>Équation : (4.38)</b> .....	94
<b>Équation : (4.39)</b> .....	96
<b>Équation : (4.40)</b> .....	98

<b>Équation : (4.41)</b> .....	98
<b>Équation : (4.42)</b> .....	99
<b>Équation : (4.43)</b> .....	99
<b>Équation : (4.44)</b> .....	99
<b>Équation : (4.45)</b> .....	100
<b>Équation : (4.46)</b> .....	100
<b>Équation : (4.47)</b> .....	100
<b>Équation : (4.48)</b> .....	105
<b>Équation : (4.49)</b> .....	105
<b>Équation : (4.50)</b> .....	105
<b>Équation : (5.1)</b> .....	123
<b>Équation : (5.2)</b> .....	132
<b>Équation : (5.3)</b> .....	132
<b>Équation : (5.4)</b> .....	133
<b>Équation : (5.5)</b> .....	134
<b>Équation : (5.6)</b> .....	144
<b>Équation : (5.7)</b> .....	157
<b>Équation : (5.8)</b> .....	159
<b>Équation : (5.9)</b> .....	162
<b>Équation : (5.10)</b> .....	170
<b>Équation : (5.11)</b> .....	170
<b>Équation : (5.12)</b> .....	170
<b>Équation : (5.13)</b> .....	170
<b>Équation : (5.14)</b> .....	170
<b>Équation : (5.15)</b> .....	170
<b>Équation : (5.16)</b> .....	171
<b>Équation : (5.17)</b> .....	171
<b>Équation : (5.18)</b> .....	171
<b>Équation : (5.19)</b> .....	171
<b>Équation : (5.20)</b> .....	171
<b>Équation : (5.21)</b> .....	171
<b>Équation : (5.22)</b> .....	171
<b>Équation : (5.23)</b> .....	171
<b>Équation : (5.24)</b> .....	180
<b>Équation : (5.25)</b> .....	181
<b>Équation : (5.26)</b> .....	182



# Liste des abréviations

---

**%<sub>n</sub>** : Pourcentage atomique.

**%<sub>w</sub>** : Pourcentage massique.

## A

**A** : Absorbance aussi appelée densité optique, mesure quantitative de l'absorption UV-visible, à une longueur d'onde donnée, d'un matériau :  $A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$ .

**AFM**: Atomic Force Microscopy i.e. microscopie de force atomique, technique d'analyse de surface (cf. paragraphe 4.3.5 p.89).

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Alumine ou oxyde d'aluminium. Oxyde métallique cristallisant sous forme cubique présent naturellement à la surface de tout objet en aluminium n'ayant pas subi un traitement spécifique (couche de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur). Son gap,  $E_g \approx 8,3 - 8,7$  eV en fait un isolant.

**AOTs** : Advanced oxidation technology, ou technologie d'oxydation avancée

## B

**BA** : Acide de Brönsted.

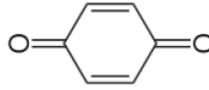
**BB** : Base de Brönsted.

**BC** (ou CB) : Bande de conduction (cf. paragraphe 2.2.2 p.11).

**BE** : Binding energy, ou énergie de liaison

**Boursable** : Ce dit d'une pièce dont l'usure et l'état de conservation la rende négociable à un prix supérieur à celui du métal qui la compose ( $\equiv$  pièce de collection). Par extension, une pièce non-boursable à la valeur du métal qui la compose (valeur de la masse d'or pour une pièce en contenant 90% ou plus).

**BQ** : Benzoquinone (cf. HQ Pour plus d'informations)



Représentation de Lewis de la Benzoquinone

**BSE** : Back-Scattered Electrons, i.e. électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Ils sont renvoyés dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie (cf. paragraphe 4.3.6 p.90)

**BSU** : Belarusian State University, ou Université d'État de Biélorussie, partenaire dans le cadre du projet « HUNTER » (cf. l'introduction).

**BV** : (ou VB) : Bande de valence (cf. paragraphe 2.2.2 p.11).

## C

**C** : Célérité de la lumière dans le vide,  $c = 299\,792\,458\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

**CO** : Conductive oxide i.e. oxyde conducteur, comme par exemple  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ou  $\text{TiO}_2$

## D

**Ddp** : Différence de potentiel

**Dil.** : Dilué(e)

**DMFA** : Diméthylformamide (aussi noté DMF), solvant organique de formule :  $\text{HCO-N}(\text{CH}_3)_2$

**DRX** : Diffraction des rayons X (cf. paragraphe 4.3.7 p.94).

## E

**e** : Charge élémentaire,  $e = 1,602 \times 10^{-19}\text{ C}$

**Eau bip** : Eau bi-permutée, eau déionisée à l'aide d'une membrane échangeuse d'ions.

$$\sigma_{\text{eau bip}} \approx 10\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

**Eau régale** : Ou littéralement "eau des rois" est un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique concentrées en proportion volumique 1:2. Ce mélange est capable de dissoudre la plupart des métaux, notamment l'or, grâce à la production de dichlore.

**EDX** : Energy dispersive X-ray spectrometry ou spectroscopie à dispersion d'énergie (cf. paragraphe 4.3.6 p.90)

**E<sub>f</sub>** : Niveau de Fermi

**EMA** : Ancien sigle pour École des Mines d'Alès devenu Institut Mines Telecom (IMT) - Mines d'Alès (IMT-Mines Alès ou IMT MA)

**EPI** : Équipement de protection individuel, c'est-à-dire tous les équipements de protection que peut porter l'opérateur (gants, lunettes, blouse, etc...)

**Éq.** : équation

## E

**f.é.m.** : Force électromotrice

**Fig.** : Figure

**FTO** : Fluorine Tin Dioxide i.e. dioxyde d'étain fluoré, SnO<sub>2</sub>:F

## G

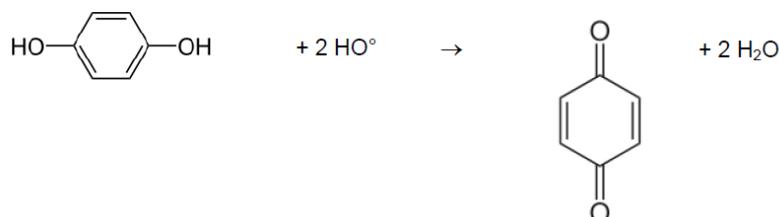
**Gap** : Aussi appelé bandgap ou bande ( $\equiv$  zone) interdite. Correspond dans le cas d'un semi-conducteur ou d'un isolant, aux niveaux d'énergie auxquels on ne peut pas trouver d'électrons. Le gap est donc associé à une énergie, notée  $E_g$  caractéristique du matériau considéré (cf. paragraphe 2.2 p.9).

## H

**h** : Constante de Planck,  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

**h<sup>+</sup>** : Trou électronique

**HQ** : Hydroquinone, molécule organique employée comme agent de réduction des radicaux hydroxyle (cf. paragraphe 4.3.2.2 p.83).



Équation d'oxydation de l'hydroquinone (HQ) en benzoquinone (BQ) par les radicaux hydroxyles

**HRS** : Hydroxyl Radical Scavenger i.e. piège à radical hydroxyle, terme désignant, dans ce manuscrit, une molécule, organique ou non, pouvant réagir avec les radicaux hydroxyles (HQ par exemple)

## I

**IR** : Spectroscopie Infrarouge

**ISS** : Ion Scattering Spectrometry, ou Spectrométrie par faisceau d'ions  
[http://iramis.cea.fr/Phocea/file.php?class=cours&file=/ludovic.douillard/Spectrometrie\\_par\\_faisceau\\_d\\_ions.pdf](http://iramis.cea.fr/Phocea/file.php?class=cours&file=/ludovic.douillard/Spectrometrie_par_faisceau_d_ions.pdf) valide au 05/12/2018

**ITO** : Indium tin oxide, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub>

**IUPAC** : International Union of Pure and Applied Chemistry

## L

**LA** : Acide de Lewis

**LB** : Base de Lewis

## M

**MEB** : Microscopie Électronique à Balayage (aussi utilisé pour microscope électronique à balayage) (cf. paragraphe 4.3.6 p.90).

**MS** : Magnetron-sputtering cf. paragraphe 4.2.1 p. 55

## N

**N.C.** : Non Communiqué

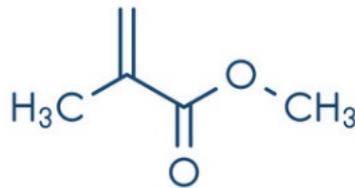
**N.M.** : Non mesurée

## P

**Pb<sup>0</sup>/Pb<sup>2+</sup>/PbO<sub>2</sub>** : Plomb sous ses différentes formes, solide/anionique/dioxyde. Le plomb sous forme solide se présente sous la forme d'un dépôt allant de gris sombre à noir tandis que le dioxyde de plomb (parfois nommé aussi oxyde de plomb dans ce manuscrit) présente une couleur allant de rougeâtre à brunâtre. Cf. paragraphe 5.3

**PC** : Plastifiant, molécule ou un oligomère qui rend un plastique souple et flexible. Il abaisse la température de transition vitreuse du matériau final en s'insérant entre les chaînes macromoléculaires et en remplaçant une partie des interactions polymère-polymère par des interactions polymère-plastifiant.

**PMMA** : Poly(Methyl MethAcrylate), ou polyméthacrylate de méthyle, polymère obtenu par polymérisation de méthacrylate de méthyle (cf. ci-dessous)



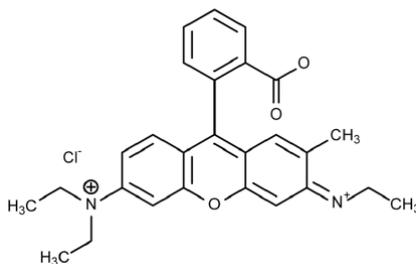
Représentation du méthacrylate de méthyle

## Q

**Qque(s)** : Quelque(s)

## R

**Rh-B** : Rhodamine-B (cf. paragraphe 4.3.2.1)



## Représentation de la Rhodamine-B selon Lewis

**ROS** : Reactive oxygen species, ou espèce réactive oxygénée ; désigne une espèce radicalaire oxygénée (HO<sup>•</sup> ou NO<sup>•</sup>) ou pouvant produire des radicaux oxygénés (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par exemple)

## S

**SE** : Secondary Electrons, i.e. électrons secondaires, ils sont émis lorsque le faisceau primaire qui a perdu une partie de son énergie excite les atomes de l'échantillon (cf. paragraphe 4.3.6 p.90).

**SEM** : Scanning Electron Microscopy ou microscopie électronique à balayage (MEB) en français

**SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>:F** : Dioxyde d'étain/dioxyde d'étain dopé en fluor (cf. paragraphes 2.5.2 et 4.1.2.1).

**SOLARONIX** : Plaque de verre commerciale revêtue par PVD d'une couche de SnO<sub>2</sub>:F. Plus de détails en Annexe A

**SPEED** : Streaming Process for Electrodeless Electrochemical Deposition, cf. Annexe N pour plus de détails.

## T

**T** : Transmittance, mesure quantitative de l'absorption UV-visible, à une longueur d'onde donnée, d'un matériau :  $T = \frac{I}{I_0}$  (I, l'intensité transmise et I<sub>0</sub>, l'intensité incidente).

**T°C** : Température exprimée en degré Celsius, °C.

**TC** : Transfert de charges

**TCO** : Transparent conductor oxide i.e. oxyde conducteur transparent. ITO et les composés à base de SnO<sub>2</sub> sont regroupés sous ce terme.

**TM** : Transfert de matière

## U

**UPS** : UV Photoelectron Spectroscopy, ou spectroscopie de photoélectrons UV. Technique d'analyse quantitative de la composition élémentaire de surface basée sur la mesure de

l'énergie cinétique de photons émis par une surface frappée par un faisceau UV, cf. XPS

## X

**XPS** : X-ray Photoelectron Spectroscopy, ou spectroscopie de photoélectrons X. Technique d'analyse quantitative de la composition élémentaire de surface basée sur la mesure de l'énergie cinétique de photons émis par une surface frappée par un faisceau de photons X. Plus de détails :

[http://iramis.cea.fr/Phocea/file.php?class=cours&file=/ludovic.douillard/Spectrometrie\\_de\\_photoelectrons1.pdf](http://iramis.cea.fr/Phocea/file.php?class=cours&file=/ludovic.douillard/Spectrometrie_de_photoelectrons1.pdf) valide au 06/12/2018



# 1. Introduction générale

---

La recherche actuelle est une poursuite quasi-directe du projet Carnot Mines N°00503 - Action « Énergie – Génie des Procédés » (EGP) « *Analyse critique des solutions techniques utilisées pour la production de l'hydrogène et prospection des principes d'action pour une source alternative de l'énergie électrique* » (noté projet Carnot par la suite) porté par une équipe de recherche de l'IMT Mines Alès (ex-EMA) et mené à terme en septembre 2013 après 3 ans de prospection. Initialement démarré sous le titre de « Production d'hydrogène par photocatalyse », le projet Carnot avait pour véritable objectif la prospection d'un nouveau concept permettant d'élargir la gamme des sources d'énergies renouvelables. Lors de cette étude l'équipe a relevé un comportement particulier des composés d'oxydes métalliques conducteurs laissant entrevoir la possibilité de récupérer des charges électriques élémentaires à partir de milieux humides. Davantage d'informations à propos de ce projet sont fournies dans la section 2.4.

En complément du suivi des traces du projet Carnot, cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet européen HORIZON-2020 MSCA-RISE N°691010 « HUNTER » démarré en décembre 2016 et arrivant à terme 48 mois plus tard en novembre 2019. Ce projet, doté d'un budget de 873 000 € dont 108 000 € pour l'IMT Mines Alès, a pour objectif de développer des dispositifs électriques innovants convertissant l'humidité présente dans des milieux environnementaux en électricité. Les installations développées doivent capturer l'électricité atmosphérique et des charges « cachées » milieux liquides en la transformant en courant électrique.

Un avancement du projet « HUNTER » était assurée par la mise en place d'un réseau de partage des connaissances en science des matériaux, physique et chimie entre des partenaires du monde universitaire et industriel venant du Portugal, de la France, de la Finlande, de l'Ukraine, de la Biélorussie (les coordonnées détaillées de l'ensemble des partenaires sont fournies dans le Tableau 1-1 ci-dessous). Ce consortium multidisciplinaire devait évaluer et tenter de résoudre les problèmes technologiques (conceptualisation et de mise en œuvre de dispositifs électriques, par exemple) et fondamentaux (mécanismes de génération et de transport de charges électriques, par exemple). Les membres du consortium ont de nombreuses années d'expérience sur l'élaboration de matériaux nano-structurés, sur la caractérisation physico-chimique et électro-physique de systèmes à basse dimension, ainsi que dans le domaine des sciences des semi-conducteurs et de leurs applications, notamment photocatalytiques.

<b>Participant No</b>	<b>Participant organisation name</b>	<b>Country</b>
<b>ACADEMIC BENEFICIARIES</b>		
Coordinator RTO Partner (1)	<b>UNINOVA</b> INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO DE NOVAS TECNOLOGIAS <a href="http://www.uninova.pt/cemop">http://www.uninova.pt/cemop</a> , <a href="http://www.cenimat.fct.unl.pt">http://www.cenimat.fct.unl.pt</a>	PORTUGAL
RTO Partner (2)	<b>NOVA ID</b> ASSOCIACAO PARA A INNOVACAO E ESENVOLVIMENTO DA FCT <a href="http://www.requimte.pt/laqv">http://www.requimte.pt/laqv</a>	PORTUGAL
RTO Partner (3)	<b>ENSTIMA</b> LE CENTRE DES MATÉRIAUX DES MINES D'ALÈS ECOLE NATIONALE SUPERIEUR DES TECHNIQUES INDUSTRIELLES ET DES MINES D'ALES <a href="http://c2ma.mines-ales.fr/">http://c2ma.mines-ales.fr/</a>	FRANCE
UNI Partner (4)	<b>LUT</b> LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO <a href="http://www.lut.fi/">http://www.lut.fi/</a>	FINLAND
RTO Partner (5)	<b>DIPE</b> DONETSK INSTITUTE OF PHYSICS & ENGINEERING NAMED AFTER O.O. GALKIN, NAS OF UKRAINE <a href="http://www.donphti.ac.donetsk.ua/info_en.htm">http://www.donphti.ac.donetsk.ua/info_en.htm</a>	UKRAINE
<b>NON-ACADEMIC BENEFICIARIES</b>		
SME Partner (6)	<b>SOLENE-R</b> SOLUTIONS ENERGETIQUES RENOUVABLES <a href="http://www.solene-r.com/">http://www.solene-r.com/</a>	FRANCE
SME Partner (7)	<b>BLUEORIZON</b> PROJECTOS DE ENGENHARIA E CERTIFICAÇÃO ENERGÉTICA <a href="http://www.blueorizon.pt/">http://www.blueorizon.pt/</a>	PORTUGAL
<b>THIRD COUNTRY</b>		
UNI Partner (8)	<b>BSU</b> BELARUSIAN STATE UNIVERSITY <a href="http://www.bsu.by/en/main.aspx">http://www.bsu.by/en/main.aspx</a>	BELARUS

*Tableau 1-1 : Présentation des partenaires du projet « HUNTER »*

Initialement, l'objectif officiel du projet « HUNTER » lors de son démarrage a été de développer, au niveau de prototype, un dispositif permettant de convertir l'humidité atmosphérique en électricité dans la plage d'humidité comprise entre 20 et 100%. Cet objectif a évolué lors de l'exécution du projet. Il a été jugé intéressant par les partenaires de prospecter aussi une possibilité de récupérer la charge électrique « cachée » dans l'eau liquide. Cette tâche a été confiée au C2MA de l'IMT Mines Alès.

Une coopération européenne étroite est l'occasion pour chacun de développer une ouverture internationale et de tisser des liens avec des partenaires provenant d'horizons scientifiques variés. Le déroulement de l'étude présentée dans ce manuscrit m'a ainsi permis d'effectuer 4 séjours de partage de connaissances, pour un total de 7 mois, chez les

partenaires d'UNINOVA de l'Université de Caparica au Portugal et de la Belarusian State University (BSU) à Minsk en Biélorussie.





## **2. Interactions entre l'eau et des oxydes semi- conducteurs**

---

## 2.1 Généralités sur la production d'énergie et sa future évolution

Notre époque est, et ce depuis plus d'une vingtaine d'années, une période de transition énergétique, c'est à dire l'abandon progressif de l'utilisation des sources d'énergies fossiles, comme la combustion d'hydrocarbures hautement polluante, ou l'utilisation d'énergies issues de réactions nucléaires, polluantes sur le long terme et extrêmement dangereuses en cas de dysfonctionnement comme on a pu le voir par le passé avec les catastrophes de Tchernobyl et plus récemment de Fukushima. Ces sources doivent donc être abandonnées au profit de sources d'énergies dites renouvelables. C'est-à-dire des sources énergétiques dont la consommation ne réduit pas les ressources à l'échelle humaine [1], telles que l'énergie éolienne ou l'énergie photovoltaïque, pour ne citer que les plus connues. On compte actuellement 7 grandes familles de procédés, se distinguant par des mécanismes d'action très différents [2-10], pour une contribution de 17-18% de la production totale d'énergie électrique [1]. Ce chiffre est en constante augmentation. Cependant, si la production énergétique issue de ces procédés peut être estampillée « énergie renouvelable », ce n'est pas toujours le cas de ce qui se trouve en amont de ces procédés. Par exemple, à l'heure actuelle l'hydrogène est produit à plus de 90% [11-13] à partir d'énergies fossiles (hydrocarbures, charbon, gaz naturel). Il faut tout de même noter que la production de l'hydrogène et le développement des méthodes de production renouvelables ont été remis sur le devant de la scène avec la COP21 (fin 2015) et la commercialisation des premiers moteurs à piles à combustible en 2016 [14-17]. Néanmoins, encore aujourd'hui, aucun de ces procédés « renouvelables » ne concurrence encore, en termes de rendement, les méthodes de vapo-reformage du gaz naturel et de distillation des hydrocarbures que l'on souhaite abandonner. Les méthodes de production renouvelables de l'hydrogène restent donc, pour le moment, très minoritaires dans la production énergétique [18-20].

Les investissements mondiaux pour le développement des énergies renouvelables sont estimés entre 250 et 300 milliards USD chaque année depuis 2011 [21-24], 7000 milliards USD d'investissements [25] sont envisagés d'ici 2030. Au vu des enjeux économiques monstrueux, le secteur attire et mobilise des laboratoires de pointe en R&D, fortement équipés, tels que le Massachusetts Institut of Technology (MIT, USA), ou le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA, France), ce qui semble rendre toute tentative de recherche de la part de laboratoires plus modestes impossible. Cependant, il reste une place importante pour ces petites équipes pour la prospection et la

conceptualisation de thématiques totalement innovantes, qui peuvent potentiellement élargir le secteur de recherche des énergies.

Ce chapitre est consacré aux matériaux d'oxydes semi-conducteurs qui sont des composés d'avenir, étudiés depuis 60 ans, pour de nombreuses applications énergétiques et environnementales. On peut citer entre autres : le photovoltaïque, la détection de gaz dans l'air, la génération de gaz énergétiques ... La recherche bibliographique, présentée ci-dessous, est plus particulièrement centrée sur les interactions entre les semi-conducteurs et l'eau pour des applications électrolytiques ainsi que sur la décontamination de l'air humide et de l'eau. Ces deux domaines peuvent sembler très éloignés, comme cela est présenté par la suite, mettent en fait en jeu des procédés relativement proches.

Le développement de ce chapitre s'articule autour de trois grands axes :

- Dans un premier temps, il est proposé une définition et une présentation générale des propriétés des semi-conducteurs suivies de la présentation de leur application dans les processus d'électrocatalyse et de photocatalyse pour la génération de gaz énergétiques et la dépollution des milieux humides. Ce premier point permet de mettre en évidence l'état des connaissances sur les interactions entre la surface des oxydes métalliques semi-conducteurs et l'eau ainsi que les espèces chimiques réactives mises en jeu au cours de ces processus.
- Dans un second temps, le projet Carnot-Mines mené par une équipe de l'IMT Mines Alès (IMT MA) dirigée par A. Evstratov entre 2010 et 2013, est présenté accompagné de ses principaux résultats. Ce projet revêt une importance capitale puisqu'il est l'une des pierres fondatrices de ce projet de thèse. Il permet aussi de faire le lien entre les processus présentés dans le premier point et le processus développé dans ce manuscrit.
- Enfin dans une troisième partie, sont détaillées les caractéristiques physico-chimiques des principaux matériaux actifs employés dans l'électrocatalyse et la photocatalyse, ainsi que dans cette thèse.

## 2.2 Généralités sur les semi-conducteurs

### 2.2.1 Qu'est-ce qu'un semi-conducteur ?

Les matériaux ayant la plus faible résistivité à température ambiante, typiquement inférieure à  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , sont les métaux (cuivre, or, argent, aluminium...). La conduction

électrique s'effectue essentiellement par les électrons libres dont la concentration diffère peu d'un métal à l'autre (de  $10^{22}$  à  $10^{23}$   $\text{cm}^{-3}$ ) quelle que soit sa pureté. Une augmentation de la température provoque une légère augmentation de la résistivité, pouvant s'expliquer par le fait que les électrons libres sont gênés dans leur déplacement par les vibrations (croissantes avec la température) des atomes du métal.

Les matériaux dont la résistivité est typiquement supérieure à  $10^8$   $\Omega\cdot\text{cm}$  sont considérés comme isolants ; c'est le cas pour le verre, le mica, la silice ( $\text{SiO}_2$ ), le carbone (diamant), etc. Cette fois l'augmentation de la température peut provoquer la libération d'électrons (ainsi que de "trous") qui peuvent participer à la conduction électrique, ce qui provoque une baisse de la résistivité avec la température.

Entre les métaux et les isolants se trouvent les semi-conducteurs (SC), dont la résistivité varie de  $10^{-3}$  à  $10^4$   $\Omega\cdot\text{cm}$  (ou plus). La conduction électrique se fait par les électrons et les trous, ou de façon préférentielle par l'un ou l'autre type de porteurs de charge. Un semi-conducteur peut être soit pur auquel cas il est dit "intrinsèque", soit dopé par des impuretés auquel cas il est dit "extrinsèque". Autrement dit, un matériau semi-conducteur est un matériau présentant à la fois un caractère isolant et un caractère conducteur dépendant des conditions extérieures. De plus, il est important de noter que contrairement aux conducteurs une augmentation de la température entraîne une diminution de la résistivité. L'équation (2.1) ci-dessous [26] met en évidence la relation entre le nombre d'électrons « libres » qui participent à la conduction et la température (T) :

$$n = p = n_i(T) = A \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.1)$$

où  $n$  : le nombre d'électrons « libres »,

$p$  : le nombre de trous électroniques,

$A$  : une constante liée à la nature du matériau.

L'équation (2.1) ci-dessus traduit le fait que plus la température est élevée, plus il est fréquent qu'un électron obtienne l'énergie nécessaire pour franchir la bande interdite. Plus le gap ( $E_g$ ) est grand, et plus l'énergie qu'un électron doit acquérir pour le franchir devient importante. Cette remarque implique donc qu'un matériau à grand gap (cf. paragraphe 2.2.2 pour la « théorie des bandes ») a une meilleure stabilité thermique ce qui le rend intéressant pour l'électronique de puissance.

## 2.2.2 Conduction dans les semi-conducteurs

Dans le modèle classique, un corps est isolant s'il ne contient pas d'électrons mobiles. Dans un conducteur, des électrons sont peu liés aux noyaux et peuvent se déplacer dans le réseau cristallin. On a alors :

$$J = \frac{I}{S} = n \cdot e \cdot V \quad (2.2)$$

avec  $J$  : la densité de courant,  
 $I$  : l'intensité du courant,  
 $n$  : le nombre de porteurs de charges,  
 $V$  : la tension entre les extrémités du matériau,  
 $S$  : la section du matériau.

En outre la vitesse des électrons est proportionnelle à la force à laquelle ils sont soumis, autrement dit la vitesse des électrons et le champ électrique sont liés par l'équation ci-dessous :

$$E = \frac{V}{L} \quad (2.3)$$

avec  $E$  : le champ électrique,  
 $L$  : la longueur du matériau considérée,

d'où la vitesse des électrons soumis à ce champ :

$$v_{e^-} = \mu \cdot E \quad (2.4)$$

avec  $v_{e^-}$  : la vitesse des électrons,  
 $\mu$  : la mobilité des électrons au sein du matériau,

l'équation finale est donc :

$$J = n \cdot e \cdot \mu \cdot E = \sigma \cdot E = \frac{E}{\rho} \quad (2.5)$$

avec  $\sigma$  : la conductivité du matériau considéré,  
 $\rho$  : la résistivité du matériau considéré.

Le modèle classique a été remplacé par le modèle quantique des bandes d'énergie. Dans l'atome isolé les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets. Dans un cristal, par suite des interactions entre les atomes, ces niveaux discrets s'élargissent et les électrons occupent des bandes d'énergie permises, la bande de valence et la bande de conduction,

séparées par des bandes interdites (bandgap ou gap). La répartition des électrons par niveaux énergétiques obéit aux lois de la thermodynamique statistique. Au zéro absolu, seuls les niveaux de plus basse énergie sont peuplés, autrement dit seule la bande de valence est occupée.

Dans les isolants, les bandes d'énergie les plus faibles sont entièrement pleines. La largeur de la bande interdite, aussi appelée gap ou bandgap, est grande ( $> 5$  eV). Il n'y a pas de niveaux d'énergie accessibles et pas de conduction. A titre d'exemple, la résistivité du diamant est  $\rho = 10^{12} \Omega \cdot m$ , celle du mica varie entre  $\rho = 10^{10} \Omega \cdot m$  et  $\rho = 10^{15} \Omega \cdot m$  [27-28]

Dans les conducteurs, la dernière bande occupée, la bande de conduction, est partiellement remplie : il existe beaucoup de niveaux énergétiques disponibles, la conduction électrique est grande et le gap est nul. La bande de conduction et la bande de valence n'ont donc pas d'existence propre puisqu'elles sont confondues. La résistivité de bons conducteurs métalliques, tels que l'argent ou le cuivre, est de l'ordre de  $10^{-8} \Omega \cdot m$  [27-28], cf. ci-dessous :

$$\rho_{Ag} = 1,6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m / \rho_{Cu} = 1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m / \rho_{Al} = 2,8 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$$

Pour les semi-conducteurs, le taux de remplissage de la dernière bande occupée est soit très faible, soit très important, notamment en fonction de la nature et de la quantité des impuretés. La largeur de la bande interdite est faible puisqu'elle est comprise entre 0 eV et 5 eV. La conduction est faible et varie beaucoup avec la température. Contrairement aux métaux, la conduction augmente avec la température. Par exemple, pour le silicium et le germanium, leurs résistivités à 300 K valent :

$$\rho_{Si} = 2400 \Omega \cdot m \text{ et } \rho_{Ge} = 0,5 \Omega \cdot m$$

La Figure 2.2.2—1 ci-dessous résume rapidement la théorie des bandes présentée dans les paragraphes ci-dessus.

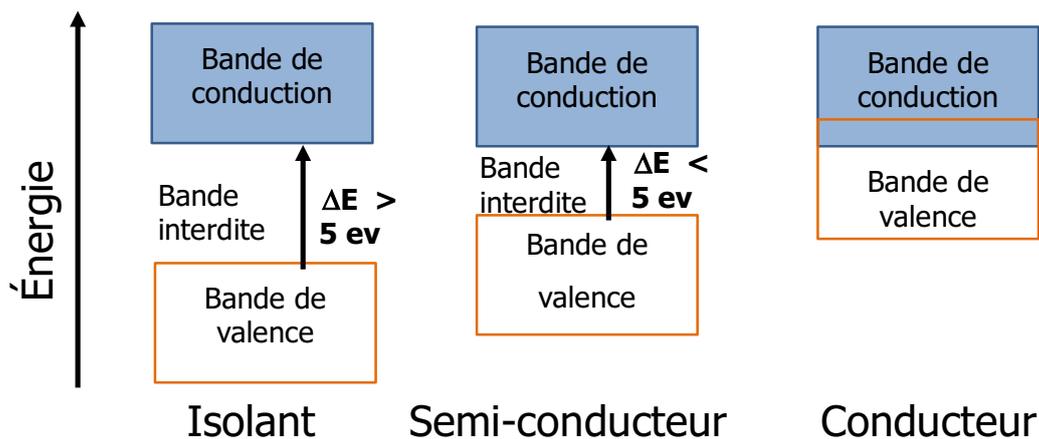


Figure 2.2.2—1 : Illustration de la théorie des bandes pour les 3 classes de matériaux

## 2.3 Procédés photocatalytiques et électrocatalytiques

Les semi-conducteurs ont de nombreux domaines d'applications tels que l'électronique ou les applications photovoltaïques, etc [29-31], néanmoins ce paragraphe se focalise uniquement sur deux procédés, l'électrocatalyse et la photocatalyse. Ces deux domaines sont détaillés ci-dessous car ils mettent essentiellement en œuvre des semi-conducteurs particuliers, les oxydes métalliques, et s'intéressent aux interactions entre l'eau et la surface de ces semi-conducteurs, ce qui est au cœur de ce projet de thèse, ainsi qu'aux espèces chimiques mises en jeu au cours de ces interactions.

Ce paragraphe est développé de la manière suivante :

- Dans un premier temps, une présentation générale de la photocatalyse et de l'électrocatalyse est faite.
- Puis dans un second et un troisième temps, deux applications de ces procédés sont détaillées, la génération de gaz énergétiques et la dépollution des milieux. Pour chacune de ces applications une différence entre l'électrocatalyse et la photocatalyse est faite afin de présenter les spécificités de chacun des procédés.

### 2.3.1 Qu'est-ce que la photocatalyse et l'électrocatalyse ?

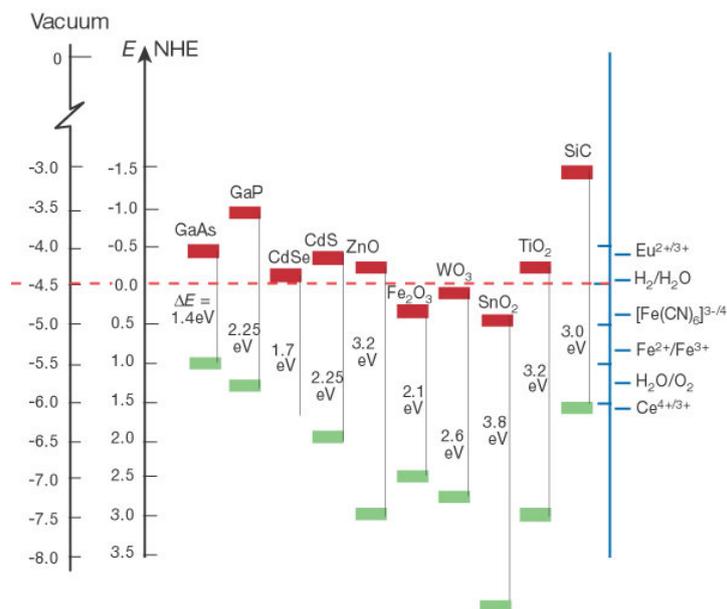
La photocatalyse se définit comme la dégradation d'un composé (le plus souvent organique) à la surface d'un catalyseur semi-conducteur exposée à un rayonnement lumineux. Pour que cela soit possible, il faut que le catalyseur soit activé, c'est-à-dire que

l'énergie fournie par la lumière soit au moins égale au gap du semi-conducteur (cf. paragraphe ci-dessus). L'énergie fournie par une longueur d'onde ( $\lambda$ ) donnée se calcule à l'aide de la relation de Planck-Einstein (ou relation de Planck) ci-dessous :

$$E_{\lambda} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2.6)$$

où  $h$  : la constante de Planck,  $6,63 \cdot 10^{-34}$  J·s,  
 $\nu$  : la fréquence de l'onde lumineuse en Hertz,  
 $c$  : la célérité de la lumière,  $299\,792\,458$  m·s $^{-1}$ .

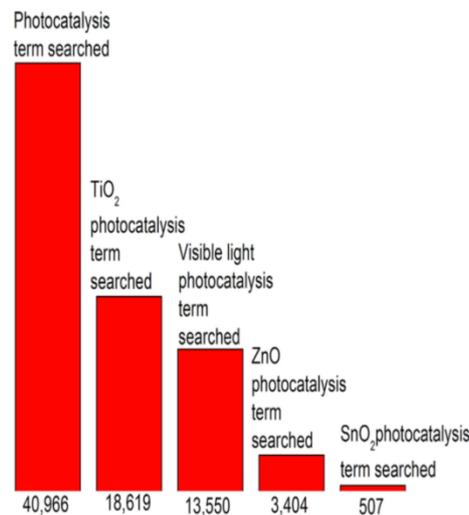
Une fois le semi-conducteur activé, diverses réactions chimiques d'oxydo-réduction, détaillées dans les paragraphes suivants, peuvent se produire à la surface de ce dernier. Le semi-conducteur est considéré comme le catalyseur puisqu'il supporte les réactions chimiques sans être dégradé. Actuellement, malgré quelques rares exceptions [32-39], la quasi-totalité des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse sont cristallins. Quelques exemples des semi-conducteurs les plus couramment utilisés en tant que photocatalyseurs sont présentés Figure 2.3.1—1.



**Figure 2.3.1—1** : Positions des zones interdites de semi-conducteurs classiques en photocatalyse [40]

Malgré la diversité de semi-conducteurs affichée ci-dessus, le dioxyde de titane,  $\text{TiO}_2$ , reste le matériau photocatalytique de référence (cf. Figure 2.3.1—2) et donc le plus employé dans ce domaine. Néanmoins, le développement de solutions à base de dioxyde de titane met de plus en plus en avant les limites fonctionnelles de ce dernier (notamment son gap

élevé), ce qui offre de l'espace pour le développement de nouveaux matériaux photocatalytiques plus performants — tels que l'oxyde de manganèse, l'oxyde de zinc, le diamant dopé au bore (BDD) ou d'autres encore plus complexes.



**Figure 2.3.1—2** : Nombre de résultats obtenus lors de la recherche de termes associés à la photocatalyse (source : Scopus 2017) [41]

Par analogie, l'électrocatalyse est la dégradation de composés, organiques ou non, à la surface d'un catalyseur semi-conducteur alimenté par un champ électrique. Ici encore l'énergie correspondante doit au moins être égale au gap du semi-conducteur (cf. paragraphe ci-dessus). Les métaux et en particulier les métaux nobles (Pt, Au, Ag mais aussi le Ni et d'autres métaux de transition) sont depuis longtemps connus pour leurs propriétés électrocatalytiques. Dans les années 1960, il est clairement apparu qu'une partie des propriétés prêtées aux métaux étaient dues à la couche d'oxyde qui les recouvre. Parmi les oxydes simples, le dioxyde de ruthénium (RuO<sub>2</sub>) et le dioxyde d'iridium (IrO<sub>2</sub>) ont été les objets de nombreux travaux [42] et ont montré des activités électrocatalytiques élevées. Les oxydes mixtes contenant un ou plusieurs cations de métaux de transition représentent également une classe de composés particulièrement attractifs pour les applications électrocatalytiques [43-46].

## 2.3.2 Génération de gaz énergétiques par électrolyse

La réaction électrochimique peut être considérée comme étant la résultante de plusieurs processus complexes reliés principalement par des phénomènes de transfert de charge (TC) et de transport de matière (TM). La cinétique globale d'une réaction électrochimique sera déterminée par l'étape la plus lente due au transport de matière ou au transfert de charges.

Toute réaction électrochimique met en jeu au moins un agent réducteur qui s'oxyde (cède des électrons) et un agent oxydant qui se réduit (capte des électrons).

Par convention, l'électrode qui est le siège de l'oxydation est appelée anode et l'électrode où se produit la réduction est appelée cathode.

L'électrolyse permet de favoriser des réactions d'oxydoréduction dans le sens contraire à celui de l'évolution thermodynamiquement favorable, il faut pour cela que la source d'alimentation extérieure fournisse une différence de potentiel supérieure à la force électromotrice (f.é.m.), notée  $\Delta E$ , que produirait la réaction spontanée inverse. L'origine du mot électrolyse vient de « électro » pour désigner l'électricité et « lyse » (du grec *lysis*) qui signifie dissolution ou décomposition. La première électrolyse a été celle de l'eau ( $H_2O$ ), réalisée en 1800 ; elle permettait sous effet d'un courant électrique continu de décomposer  $H_2O$  en dihydrogène ( $H_2$ ) à la cathode et en dioxygène ( $O_2$ ) à l'anode. Cette réaction de décomposition a lieu selon l'équation chimique ci-dessous :



Lors d'une réaction d'oxydation, les électrons passent de l'électrolyte à l'électrode et le courant est considéré « positif ». Inversement, quand les électrons passent de l'électrode vers l'électrolyte, c'est une réaction de réduction et le courant est considéré « négatif ».

Le procédé d'électrolyse de l'eau, initialement réalisé avec de l'eau à pH 7, a connu de nombreuses améliorations au fil des années afin de le rendre concurrentiel. Aujourd'hui plusieurs procédés sont en concurrence :

➤ L'électrolyse alcaline (AEC en anglais) :

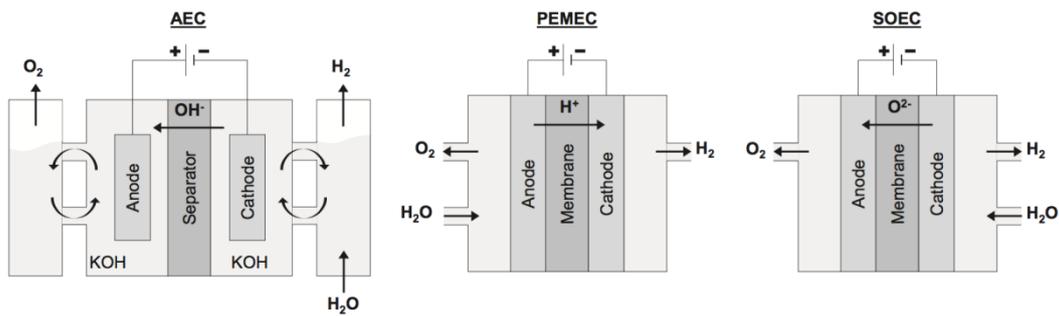
C'est le procédé le plus employé dans l'industrie et est donc le plus mature. Les électrolyseurs se présentent en modules de petite ou moyenne capacité ( $\equiv$  le volume d'hydrogène produit varie entre 0,5 - 800  $Nm^3 \cdot h^{-1}$ ) utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (ou potasse), dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25% en masse à 80 °C jusqu'à 40% à 160 °C). La potasse est préférée à la soude, essentiellement pour des raisons de conductivité ionique supérieure à niveaux de température équivalents, et de meilleur contrôle des impuretés chlorures et sulfates.

➤ L'électrolyse acide PEM (Proton Exchange Membrane, PEMEC) :

Elle se distingue de la précédente par un électrolyte solide à membrane polymère conductrice de protons. Les avantages de cette technologie sont l'absence d'électrolyte liquide, la compacité, la limitation des problèmes de corrosion, des performances sensiblement supérieures et une moindre influence de la variation des conditions opératoires (intéressant pour les sources renouvelables intermittentes). Cependant, le coût d'une membrane en polymère et l'utilisation d'électro-catalyseurs à base de métaux nobles conduisent à des équipements plus onéreux que les électrolyseurs alcalins de même capacité. L'électrolyse à membrane polymère est considérée, néanmoins, comme une technologie d'avenir car elle bénéficie de nombreux développements sur les piles à combustible et de la réduction des coûts associée. L'électrolyse à membrane polymère de petite capacité est d'ores et déjà une technologie mature, utilisée depuis plusieurs dizaines d'années pour des applications sous-marines et spatiales.

➤ L'électrolyse à haute température (PCFC ou SOEC) :

Cette technologie est directement issue des développements de la pile à combustible de type PCFC ou SOFC (cf. Figure 2.3.2—1), fonctionnant respectivement dans les gammes 400 – 600°C et 650 – 1000°C. Elle se révèle prometteuse si on l'alimente à la fois en électricité et en chaleur pour maintenir la température élevée souhaitée ; le rendement peut alors être supérieur à 80% si on ne prend pas en compte la chaleur de vaporisation de l'eau. Elle est essentiellement destinée à être couplée à un système solaire à concentration ou à un réacteur nucléaire à haute température. Elle est au stade du développement dans divers laboratoires comme CERAMATEC, Idaho National Engineering and Environmental Lab. aux USA et au CEA/LITEN.



**Figure 2.3.2—1** : Schéma de fonctionnement des trois types de cellules électrolytiques pour la production de dihydrogène [47]

Le coût de l'hydrogène produit localement par électrolyse est d'abord et avant tout lié à celui de l'électricité. Pour l'heure, le coût estimé de la production  $H_2$  par ces différentes techniques varie entre 20 et 70 \$ / GJ, avec un assez large consensus autour de 27-55 \$/GJ (100 - 200 € / MWh th) [48], ce qui est bien supérieur au prix de l'hydrogène produit par vapo-reformage du gaz naturel et du pétrole. C'est pourquoi, à l'heure actuelle, l'hydrogène issu de l'hydrolyse représente environ 1% de la production totale (cf. Figure 2.3.2—2). Néanmoins, cela ne permet pas de disqualifier ces techniques de production car les prix des matières fossiles sont destinés à augmenter. De plus, la production de l'hydrogène par électrolyse peut être vue comme un moyen de stockage de l'énergie électrique.

Enfin, le développement de photocatalyseurs ouvre la voie à la production de l'hydrogène à partir d'énergies renouvelables (la lumière du soleil) limitant ainsi les coûts énergétiques à la seule production et à l'entretien des installations et des matériaux actifs.

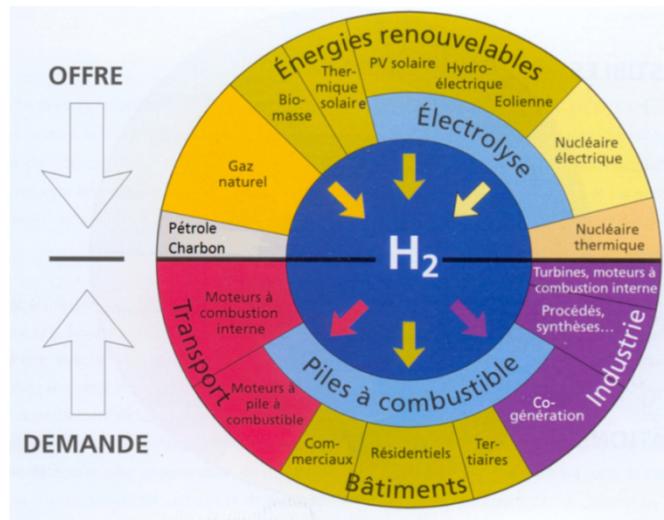


Figure 2.3.2—2 : La chaîne « hydrogène »

### 2.3.3 Génération de gaz énergétiques par photocatalyse : Water-splitting

Un comportement "inhabituel" des anodes à base d'oxydes dans les milieux aqueux, comparé aux anodes métalliques, a commencé à attirer l'attention des chercheurs dès 1950 - 1960 [49-51]. Il a été observé que le rendement net de l'oxydation anodique des polluants organiques et inorganiques dans l'eau sur les anodes non métalliques (oxydes) était toujours plus élevé que sur les anodes métalliques dans les mêmes conditions expérimentales [52-54]. Ainsi, une idée de l'existence d'un certain effet supplémentaire contribuant conjointement et simultanément au processus principal d'oxydation électrolytique, réalisé conformément à la loi d'électrolyse de Faraday, a été avancée. Néanmoins, la pierre angulaire a été posée lors de la réalisation de la première pile photo-électrochimique pour water-splitting en 1972 par Fujishima et Honda [55].

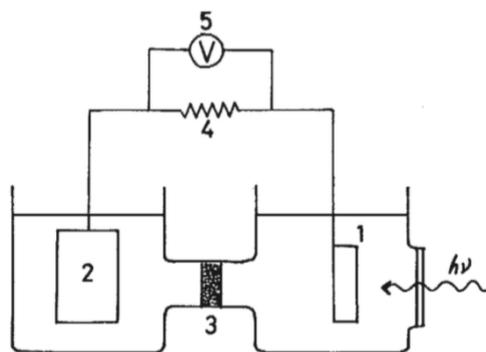


Figure 2.3.3—1 : Schéma électrique du montage photocatalytique réalisé par Honda et publié dans nature en 1972 [55]

Les auteurs, après avoir irradié  $n$ -TiO<sub>2</sub> avec un rayonnement UV (> 415 nm), ont noté l'apparition d'un courant électrique anodique et la génération de gaz aux électrodes. Cette génération a eu lieu pour une différence de potentiel de -0,5 V (vs électrode au calomel saturé, ECS) dans une solution à pH 4,7 — ce qui est bien inférieure au potentiel standard de décomposition de l'eau (1,23 V). Les auteurs précisent que le processus ne démarre que lorsque l'énergie fournie par le rayonnement est supérieure au gap du photocatalyseur. En effet le seuil de 415 nm correspond à une énergie de 3,0 eV, soit le gap de TiO<sub>2</sub> (cf. Tableau 2-2). Ils notent, en outre, que l'ajout de composés réducteurs tels que Fe<sup>3+</sup> augmente l'efficacité du procédé.

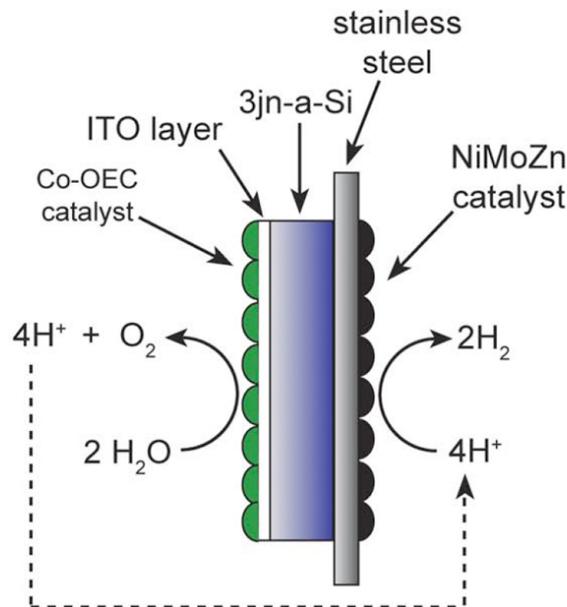
Cette publication est souvent considérée comme la première véritable application photocatalytique. Le développement de la photocatalyse est passé par l'utilisation d'une vaste gamme d'oxydes semi-conducteur [56], l'amélioration de la contre-électrode métallique (utilisation de co catalyseurs Pt/Zr, par exemple [56]) et aussi l'optimisation du milieu réactionnel. L'aboutissement de la photocatalyse le plus prometteur à l'heure actuelle est la photosynthèse artificielle. Plusieurs projets sont encore au stade de développement, mais le plus efficace et le plus proche d'être commercialisé est celui de D. Nocera [57-60], un ancien chercheur du MIT. Contrairement au procédé de Fujishima et Honda, son dispositif est d'un seul et unique bloc (cf. Figure 2.3.3—1). Il se compose d'un feuillet de silicium encadré d'une couche d'oxyde de cobalt et d'une couche d'un alliage métallique de nickel. Le silicium doit alimenter le dispositif en générant des e<sup>-</sup> libres lorsqu'il est illuminé, ces électrons sont alors transmis à l'oxyde de cobalt ce qui permet l'oxydation catalytique de l'eau en dioxygène à sa surface. Au cours de l'oxydation de l'eau, des protons H<sup>+</sup> sont créés dans le milieu et sont mis en jeu à la surface du catalyseur métallique afin de produire du dihydrogène.

Ce procédé présente de nombreux avantages :

- Il fonctionne dans un milieu neutre (pH = 7 et aucun composé particulier n'est nécessaire dans le milieu pour assurer le bon déroulement des réactions d'oxydo-réduction) à température ambiante,
- Les matériaux utilisés sont moins coûteux que ceux encore utilisés en photocatalyse hétérogène (absence de platine),
- Il est autonome dès qu'il est exposé à la lumière du jour.

Par contre, le rendement photovoltaïque de ce dispositif est encore améliorable, il est estimé entre 2,5 et 5% à l'heure actuelle. Malgré tout cela, le coût de l'hydrogène produit (entre 5 et 6 € le kilogramme) est seulement 2 à 3 fois plus élevé que celui de H<sub>2</sub> obtenu par

vapo-reformage du méthane (la méthode de production la plus utilisée) [61-62]. Ce processus a de belles perspectives de développement pour les années à venir.

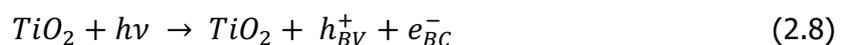


**Figure 2.3.3—2** : Schéma de la structure d'une « feuille artificielle », développée par D. Nocera, pour la production de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> [58]

## 2.3.4 Élimination des polluants organiques en milieux humides par photocatalyse

### 2.3.4.1 Dépollution de l'air humide

L'énergie fournie par un rayonnement lumineux à un semi-conducteur cristallin permet aux électrons de quitter la bande de valence (BV) pour passer dans la bande de conductivité (BC) créant ainsi des agents de réduction dans la BC. Dans le même temps, le déplacement de ces électrons entraîne la formation d'agents oxydants (trous électroniques positifs h<sup>+</sup>) dans la bande de valence. Dans le cas du dioxyde de titane (le plus documenté) le processus de la création des paires « électrons – trous » peut être représenté par la réaction suivante :



Les porteurs de charge libres (PCL), e<sup>-</sup><sub>CB</sub> et h<sup>+</sup><sub>VB</sub>, sont des agents de réduction et d'oxydation très puissants. En présence d'un milieu contenant de l'eau (vapeur ou liquide) et de l'oxygène, ces agents réagissent avec les complexes d'adsorption surfaciques (H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>, O<sub>2ads</sub>, etc.).

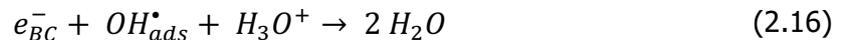
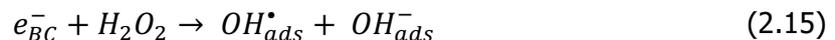
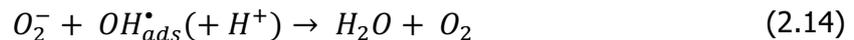
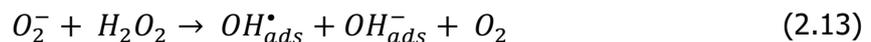
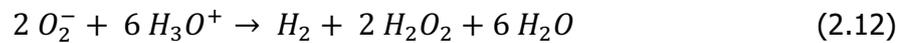
Il est communément admis que es électrons libres sont captés par les molécules d'oxygène adsorbées sur la surface (réaction (2.9)) :



En revanche, les trous électroniques de la bande de valence réagissent avec les donneurs d'électrons tels que les anions HO<sup>-</sup> (réaction (2.10)), naturellement présents, en formant les radicaux HO<sup>•</sup>:



Une fois les radicaux O<sub>2</sub><sup>-</sup> et HO<sup>•</sup> formés, les réactions de recombinaison peuvent également se produire, comme, par exemple, les réactions ((2.12) – (2.17)) [63-66].



Outre les réactions ci-dessus, la réaction de recombinaison « électron – trou positif » est aussi à prendre en compte et peut avoir lieu dans le volume de la particule ou sur sa surface :



A cause des réactions de recombinaison ((2.12) – (2.18)), le rendement photonique (« quantum yield »), qui peut être défini selon l'équation (2.19) [67], ne dépasse jamais le taux de 10% dans le cas de composés actifs à base de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> [68] utilisées en tant que photocatalyseurs :

$$\phi = \frac{N_{molec}}{n_{ph}} \quad (2.19)$$

où  $\phi$  : le rendement photonique (« quantum yield »),

$N_{molec}$  : la quantité de molécules décomposées, ou produites, lors de l'action photocatalytiques (mol·s<sup>-1</sup>),

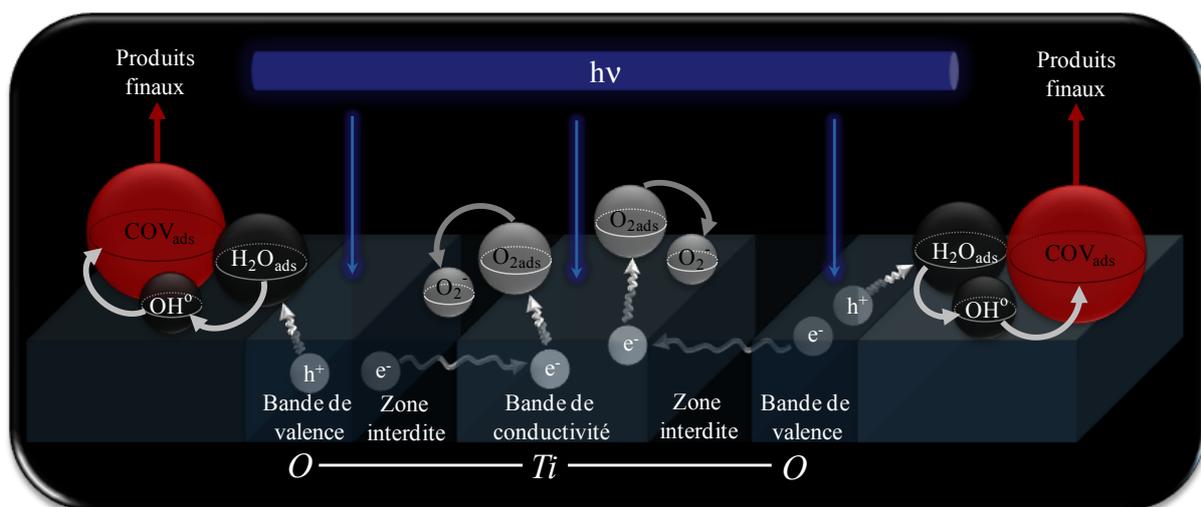
$n_{ph}$  : la quantité de photons absorbé par le photocatalyseur.

La photocatalyse hétérogène est appliquée pour le traitement de milieux contaminés (air intérieur et milieux aqueux) depuis les années 1980 [69].

En contact avec les polluants (par exemple, des composés organiques volatils, COV, cf. Figure 2.3.4—1), les photocatalyseurs hétérogènes les adsorbent sur leurs surfaces sous formes de complexes d'adsorption qui sont ensuite dégradés par les espèces actives ( $\text{HO}^\bullet$  ou  $\text{O}_2^-$  par exemple) provenant de réactions entre le milieu réactionnel et les LPC formés sous irradiation du composé [70] (réactions (2.9) – (2.17)). La décomposition des complexes d'adsorption libère les surfaces actives, assurant ainsi la continuité des activités photocatalytiques des générateurs de porteurs de charges libres (GPCL) utilisés. Cinq étapes obligatoires, doivent être impérativement réalisées durant le procédé photocatalytique [71] :

- (1) - diffusion des agents réactionnels du milieu externe vers la surface ;
- (2) - adsorption des agents réactionnels sur la surface sous forme de complexes de transition instables ;
- (3) - réaction(s) chimique(s) des complexes de transition adsorbés ;
- (4) - désorption des produits de réaction(s) ;
- (5) - diffusion des produits à partir de la surface vers le milieu externe.

Le schéma de l'acte photocatalytique sur la surface du dioxyde de titane cristallin est présenté dans la Figure 2.3.4—1.



**Figure 2.3.4—1** : Schéma de l'acte photocatalytique sur la surface du dioxyde de titane cristallin : oxydation totale d'un composé organique volatil (COV) [72]

Théoriquement, en l'absence de compétition entre les différentes réactions d'oxydation et avec un temps de contact suffisamment long, un photocatalyseur peut, par l'action oxydante de  $HO^\bullet$  (et de celles des sous-produits issus des réactions de recombinaison, cf. Tableau 2–1), complètement minéraliser un composé organique.

Agent	Potentiel standard d'oxydation, V	Référence
$HO^\bullet$	2,8	[73-74]
$h_{BV}^+$	2,7	[73-74]
$O_3$	2,07	[73-74]
$H_2O_2$	1,78	[73-74]
$H_2O$ à $pH = 0$	1,28	[74-75]
$H_2O$ à $pH = 5,5$	0,91	[74, 76]
$H_2O$ à $pH = 7$	0,81	[74-75]
$O_2$	1,20	[73-74]

**Tableau 2–1** : Potentiels d'oxydation (vs électrode à hydrogène) de différents agents chimiques présents en photocatalyse.

### 2.3.4.2 Dépollution de l'eau

Les techniques de traitement de l'eau sont nombreuses et présentent de multiples problèmes dont les plus critiques sont présentées ci-dessous :

- un coût important (dépendant de la technique employée) qui rend parfois le traitement de faibles concentration de polluant difficiles ;
- la génération d'une pollution secondaire (par exemple dans le cas de l'adsorption sur charbon actif ou celui de l'oxydation chimique telle que la chloration) ;
- la non dégradation des polluants (et donc leur concentration) dans le cas des méthodes de filtration et d'adsorption physique.) ;
- La plupart des procédés de désinfection, qu'ils soient biologiques ou chimique (chloration, ozonation) ne permettent pas la dégradation de la majorité des polluants organiques et notamment des composés aromatiques que l'on

retrouve dans les hydrocarbures ou les médicaments. En outre les procédés biologique sont très dépendants des conditions expérimentales (pH, température) [77].

L'ensemble de ces problèmes a conduit au développement des Technologies Avancées d'Oxydation (AOTs). Celles-ci sont basées sur la génération de radicaux HO<sup>•</sup> à partir de précurseurs moins oxydants. On peut citer :

- les procédés chimiques et photochimique en phase homogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV),
- les procédés d'oxydation électrochimique et sonochimique,
- ou encore, la radiolyse [78].

On y retrouve aussi la photocatalyse hétérogène qui présente de nombreux avantages :

- faibles coûts (seulement du TiO<sub>2</sub> et de la lumière sont demandés afin d'assurer le fonctionnement),
- dégradation non-sélective des composés organiques,
- possibilité de dégrader les polluants considérés comme bio-récalcitrants,
- minéralisation totale des polluants sans formation de produits d'oxydation intermédiaires,
- insolubilité de TiO<sub>2</sub> dans l'eau,
- non-toxicité des matières actives utilisées.

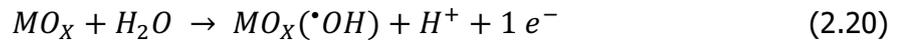
L'application de la photocatalyse hétérogène pour la purification de l'eau est limitée par l'emploi du TiO<sub>2</sub> sous forme de nanoparticules. En effet, celles-ci peuvent contaminer le milieu à traiter et ne peuvent pas en être éliminées après utilisation sans avoir recours à des techniques très coûteuses. L'immobilisation de la phase active dans une matrice macroscopique est encore à l'étude mais à largement progressée ces dernières années. De plus, comme l'eau absorbe fortement UV, l'activation des photocatalyseurs est beaucoup plus difficile dans l'eau que dans l'air, ce qui limite encore son application à grande échelle malgré ses points forts (énoncés plus haut).

### 2.3.5 Élimination des polluants organiques dans l'eau par électrocatalyse.

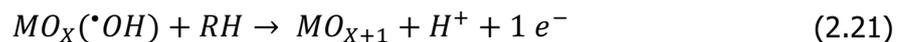
L'application de l'électrocatalyse pour la dépollution de l'eau est née des faiblesses de la photocatalyse en milieu aqueux, et plus précisément des difficultés d'activations des surfaces des matériaux (liées à l'absorption du rayonnement par l'eau et la difficulté d'illuminer complètement un matériau massif présentant une large surface développée, autrement dit avec une grande porosité). Il est d'ailleurs important de noter que le développement de l'électrocatalyse s'est fait à travers le développement de systèmes mixtes photo-électrocatalytiques [79]. Photocatalyse et électrocatalyse sont fondamentalement très proches, l'unique différence étant la source d'activation : lumière pour l'une, différence de potentiel pour l'autre. Le changement de milieu a aussi un impact, l'eau n'est plus un facteur limitant dans le milieu liquide et l'oxygène peut être considéré comme absent (tant qu'il n'est pas produit à l'une des électrodes), les intermédiaires réactionnels de type anion superoxyde ne peuvent donc pas exister.

C'est la mise au point, à la fin des années 1990s, d'une électrode innovante en diamant dopé au bore (BDD) [80-81] étudiée en détail par des techniques de résonance de spin électronique, qui a permis de mieux comprendre la nature des espèces actives augmentant les capacités oxydantes des anodes non-métalliques : la formation de radicaux hydroxyles quasi-libres adsorbés physiquement ( $\text{HO}^\bullet$ ) sur la surface du BDD a été démontrée. Dans le même temps, cette électrode a montré un très haut potentiel d'oxydation pour la réaction de dégagement d'oxygène, OPOE (entre + 2,2 et + 2,6 V). Outre l'électrode BDD, d'autres compositions à base d'oxyde (Ti /  $\text{PbO}_2$ , Ti /  $\text{RuO}_2$ , Ti /  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ , Ti /  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ , Ti /  $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{TaO}_2\text{-IrO}_2$ , etc.) [49, 81-83], ont été testés comme matériaux anodiques prometteurs pour des applications de dépollution électrochimiques des eaux. En particulier, il a été constaté que certaines anodes (par exemple, Ti /  $\text{PbO}_2$ , Ti /  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  [81]) manifestaient à la fois des valeurs OPOE relativement élevées (entre + 1,8 et + 2,2 V) et une faible enthalpie d'adsorption des radicaux hydroxyles à leur surfaces. Un dernier élément témoigne de la nature physique de l'adsorption de  $\text{HO}^\bullet$  à la surface de l'anode, ce qui contribue certainement à accroître la réactivité du radical hydroxyle. Un mécanisme probable de formation de radicaux hydroxyles à la surface d'une anode d'oxyde a été proposé pour la première fois [84], puis a été largement discuté [49, 81, 85]. En général, il est supposé que l'étape de réaction initiale correspond toujours à l'oxydation des molécules d'eau conduisant à la formation de radicaux

hydroxyles adsorbés physiquement ou chimiquement (complexe d'adsorption  $MO_x(\cdot OH)$ ), où  $MO_x$  désigne la surface d'une anode d'oxyde :

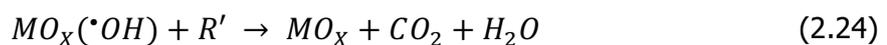
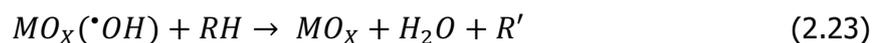


La réactivité du complexe d'adsorption  $MO_x(\cdot OH)$  dépend de la nature du matériau de l'électrode. Si la surface de l'anode interagit fortement avec les radicaux  $HO\cdot$  (par exemple, dans le cas de certaines anodes ayant des composants à oxydes mixtes —  $RuO_2-TiO_2$ ,  $IrO_2-Ta_2O_5$ , etc. [81]), un oxyde ou superoxyde dit  $MO_{x+1}$  [49, 81] peut être formé selon la réaction (2.21). D'après [81], cette réaction peut se produire pour une anode d'oxyde lorsque des états d'oxydation plus élevés des cations sont disponibles. Cette réaction se produit au-delà du potentiel d'oxydation standard correspondant au dégagement de l'oxygène. Les auteurs [49, 81] postulent également que l'oxygène chimisorbé dans le couple redox  $MO_{x+1} / MO_x$  agit comme un site actif pour la réaction d'oxydation sélective des espèces organiques dissoutes selon le schéma (2.22).

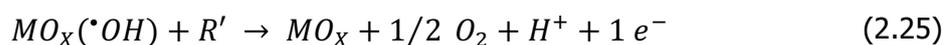


où  $RH$  et  $ROH$  sont des composés organiques en solution, respectivement dans un état réduit et un état oxydé.

À l'inverse, d'après [49, 81, 84], les radicaux  $HO\cdot$  physisorbés sont capables d'incinérer les composés organiques présents en solution jusqu'à  $CO_2$  et  $H_2O$  (réactions (2.23) et (2.24)) :



Il est également souligné que les réactions ((2.20) - (2.24)) entrent toujours en compétition avec la réaction de dégagement d'oxygène via la décomposition chimique des espèces d'oxydes supérieurs



L'ensemble des informations fournies par [49-54, 80-88], révèlent que de nombreuses études du comportement des anodes à base d'oxydes ont permis de mettre en évidence la capacité de leurs surfaces à former des radicaux hydroxyles adsorbés, les plus puissants oxydants pouvant apparaître dans les milieux aqueux (le potentiel d'oxydation standard du couple  $H_2O / HO\cdot$  est égal à + 2,8 V [80, 83]). Cependant, le mécanisme de

formation des radicaux hydroxyles sur les surfaces d'oxydes n'a pas été étudié en détail — ni du point de vue de la nature des centres actifs impliqués dans ce processus, ni du point de vue des conditions énergétiques requises pour permettre la transformation de l'eau adsorbée (ou des produits de sa dissociation) en radicaux hydroxyles en une seule étape.

## 2.4 Projet CARNOT-MINES N°00503

### 2.4.1 Contexte

Initialement démarré sous le titre conventionnel « Production d'hydrogène par photocatalyse », ce travail visait une prospection d'une nouvelle approche au problème global des énergies renouvelables. Ce projet a été confié à l'équipe de recherche « Interfaces Fonctionnalisées pour l'Environnement et la Sécurité » (IFES) du Centre LGEI de l'École Nationale Supérieure des Mines d'Alès (EMA) actuellement IMT Mines Alès. Consciente de l'ambition d'un tel projet et de ressources énormes (présentées plus haut) que mobilise cette problématique, par rapport à celles dont elle disposait, l'équipe de recherche a décidé de bien élargir le secteur de recherche et de mener le projet en cours sur la voie de développement de nouveaux matériaux composites interactifs, dont les applications éventuelles restent dans le domaine d'énergies renouvelables mais ne prévoient pas des usages directs obligatoires pour l'électrolyse photocatalytique de l'eau. Ce choix plaçait l'équipe de recherche sur une voie parallèle à celle ouverte en 2009 par les travaux du Dr Daniel G. Nocera (présentés plus haut) [57, 59-60, 89-90] réalisés au Massachusetts Institut of Technology (MIT), et les chercheurs d'autres universités tels que Z. Yi et *al.* [91].

La base scientifique du projet CARNOT-MINES N°00503 comportait certains résultats des travaux de recherche menés à l'EMA depuis l'année 2004. En ce qui concerne l'aspect innovant majeur de ces résultats, il s'agissait d'une aptitude de certains matériaux interactifs photosensibles à favoriser la génération des porteurs de charge libres (électrons, trous électroniques) d'un signe électrique préconisé (phénomène GPCL-S : « Génération Sélective des Porteurs de Charge Libres »). Une révélation de ce phénomène particulier, inconnu auparavant, a permis de concevoir et d'élaborer des matériaux photocatalytiques interactifs fonctionnant soit en tant que générateurs sélectifs de trous électroniques (produits appartenant au groupe GPCL-Sh<sup>+</sup>), soit en tant que générateurs sélectifs d'électrons (produits appartenant au groupe GPCL-Se<sup>-</sup>). Les propriétés des matériaux actifs constituant le groupe GPCL-Sh<sup>+</sup> correspondaient parfaitement à l'ensemble des exigences modernes imposées aux produits qui sont capables de générer des radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup> dans des milieux humides [72].

D'autres connaissances scientifiques particulières appartenant à l'équipe de recherche chargée de l'exécution du projet CARNOT-MINES N°00503 et utilisées lors de conceptualisation d'un composite interactif fonctionnant en tant que « pompe à électrons » sont citées ci-dessous :

- modèle théorique pour la prédiction des réactivités de surfaces d'oxydes dans les interactions acido-basiques selon le mécanisme de Lewis,
- mise au point des matériaux nanocomposites interactifs manifestant, au choix, les propriétés GPCL-Sh<sup>+</sup> (génération sélective de trous électroniques) ou les propriétés GPCL-Se<sup>-</sup> (génération sélective d'électrons),
- mise en évidence du fait que l'alternance des propriétés GPCL-Sh<sup>+</sup>/ GPCL-Se<sup>-</sup> s'effectue par une reconfiguration géométrique du système interactif « composant photosensible – composant d'assistance »,
- mise en évidence du fait que des photocatalyseurs composites fonctionnant selon le mécanisme GPCL-Sh<sup>+</sup>, dont les surfaces manifestent de grandes acidités selon Brønsted, disposent des meilleures capacités réactionnelles grâce à la transformation forcée, sous action des supports assistants, des sites acides de Brønsted en sites basiques de Lewis étant les centres actifs des réactions d'oxydation photocatalytique,
- mise en évidence du fait qu'un nouvel équilibre entre la forme moléculaire et les formes ioniques de l'eau adsorbée sur la surface d'un produit photocatalytique appliqué dans un procédé d'oxydation (cf. la section précédente) entraîne, dans la phase aqueuse, une acidification inévitable de la surface d'échantillon causée par la consommation oxydante des ions d'hydroxydes HO<sup>-</sup>, selon les réactions suivantes :



Les références [72, 92-109] présentent, d'une façon plus détaillée, les principaux résultats des travaux de recherche concernés.

## 2.4.2 Objectifs de recherche de projet CARNOT MINES N°005003

L'équipe de recherche a concentré ses efforts sur une prospection d'aptitude de certains matériaux d'oxyde à pouvoir récupérer des charges électriques élémentaires

(électrons) directement à partir de l'eau et de pouvoir les transmettre vers un consommateur extérieur. Cette action doit s'effectuer sans transformation de l'eau en gaz énergétiques. Par contre, une altération chimique de l'eau en tant que milieu réactionnel est considérée comme acceptable.

Selon le postulat théorique majeur adopté au préalable, les besoins énergétiques d'un matériau solide fonctionnant dans la phase aqueuse en tant que « pompe à électrons » doivent être comblés par de fortes interactions donneur-accepteur :

- soit entre ses composants actifs (cas d'un matériau composite à l'interactivité intrinsèque),
- soit entre le composant actif (CA) d'un solide et un champ énergétique extérieur appliqué au CA afin de le maintenir dans un état de déficit en charges électriques élémentaires (cas d'un matériau composite à l'interactivité induite).

D'autres objectifs de recherche appelés à aider l'aboutissement de l'objectif majeur sont répertoriés ci-dessous :

- Concevoir des matériaux solides appropriés étant capables de jouer les rôles de « pompe à électrons » dans des milieux aqueux et d'élaborer (ou d'obtenir) des échantillons de test ;
- concevoir et mettre en application une/des méthode(s) analytique(s) permettant de suivre et de quantifier le processus du déchargement électrique d'un milieu aqueux sous action d'un matériau solide jouant le rôle de « pompe à électrons » ;

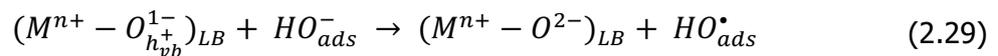
### 2.4.3 Principaux résultats obtenus lors de l'exécution du projet CARNOT-MINES N°00503

Il a été supposé par l'équipe de recherche que l'eau elle-même puisse être considérée comme source des charges électriques élémentaires. Plus particulièrement, que les anions d'hydroxyles adsorbés sur les surfaces de solides, qui manifestent de fortes capacités d'attraction d'électrons, soient en mesure de se transformer en radicaux HO<sup>•</sup> et de fournir leurs électrons à partir du niveau 2p à la bande de valence des solides accepteurs.

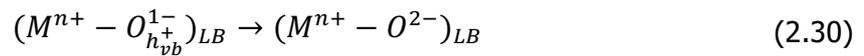
Un effet particulier et inconnu auparavant, justifiant le fait que certains matériaux composites sont capables d'oxyder directement des ions d'hydroxyle OH<sup>-</sup> en radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup> sans excitation énergétique complémentaire (chauffage, éclairage, ...), a été révélé.

Une hypothèse que les matériaux conducteurs non métalliques procédant à l'oxydation directe des anions  $\text{OH}^-$  adsorbés sur leurs surfaces peuvent également promouvoir le transfert des charges électriques récupérées vers des consommateurs extérieurs a aussi été qualitativement prouvée.

Il a été démontré par les auteurs que sur une surface d'oxyde mise en contact direct avec de l'eau la formation des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  est due à la destruction oxydante des anions d'hydroxyle adsorbés sur les sites basiques de Lewis étant déficitaires en électrons. Le processus s'effectue selon le schéma réactionnel suivant :



Le processus référé ci-dessus s'accompagne par une libération d'un électron qui est récupéré par l'oxyde engagé dans la réaction. Étant en même temps un conducteur, cet oxyde est théoriquement capable de servir au milieu aqueux de relais assurant le transfert de ses charges électriques élémentaires à l'extérieur. Cependant, afin que les transformations suivantes :



s'effectuent en continu, le matériau d'oxyde doit être assisté. Le but de cette assistance est de maintenir le déficit d'électrons dans la zone de valence et donc garantir une permanence de l'état  $(M^{n+} - O_{h_{vb}^{1-}})_{LB}$ . Pour des oxydes conducteurs, l'assistance d'accepteur peut être fournie par le champ électrique continu provenant, par exemple, d'une source d'énergie indépendante.

Sur la surface d'un oxyde conducteur électriquement assisté, le processus (2.29) s'initialise avec des apports en énergie très modestes qui sont équivalents à la valeur de la zone interdite de l'oxyde concerné. Ce point a pu être observé à de multiples reprises lors de l'exécution du projet CARNOT-MINES N°00503 et n'est pas relevé dans la littérature étudiée.

L'équipe de recherche note que cet aspect est très important car il semble rendre légitime l'approche proposée du point de vue énergétique : avec une faible alimentation en énergie provenant de l'extérieur, il devient possible de générer le courant électrique continu directement à partir de l'eau contaminée par des composés organiques en solution. Néanmoins, cette approche n'a pas pu être davantage développée au cours de ce projet.

Lors de réalisation du projet CARNOT-MINES N°00503, l'hydroquinone était employée comme sonde modèle de radicaux hydroxyles. Cette méthode, aussi employée dans le cadre de cette thèse, est décrite au point 4.3.2.2. Les auteurs notent qu'un remplacement de cette

sonde par une autre (ou, plutôt, par d'autres qui sont présentes dans des eaux urbaines usées), ainsi qu'un changement brutal d'échelle et des conditions hydrodynamiques du procédé, entraîneront une altération des paramètres opératoires, dont les valeurs sont définies à l'échelle du laboratoire dans les conditions statiques.

Cependant, la première estimation effectuée par l'équipe de recherche semble assez prometteuse : une enceinte garnie des plaques conductrices élaborées en verre couvert du dioxyde d'étain dopé au fluor et ayant la surface géométrique totale de 480 m<sup>2</sup> peut générer un courant continu d'une intensité de 6 A, à partir d'un flux de de 5 m<sup>3</sup>/h d'eaux contaminées par des composés organiques solubles, un courant continu d'une intensité de 6 A. Une source d'alimentation indépendante ayant la puissance électrique de 150 W doit être également appliquée.

## 2.5 Description physico-chimique des matériaux actifs

Ce dernier paragraphe a pour vocation de présenter les propriétés physicochimiques de matériaux semi-conducteurs représentatifs de ceux utilisés dans les procédés photocatalytiques et électrocatalytiques, dans le projet Carnot-Mines ainsi que dans cette thèse. Dans cette optique, les propriétés des matériaux suivants sont détaillées ci-dessous :

- Le dioxyde de titane, TiO<sub>2</sub>, car il est l'oxyde métallique le plus utilisé et le plus étudié pour toutes les applications photocatalytiques. Il sert donc de référence dans ce domaine.
- Le dioxyde d'étain, SnO<sub>2</sub>, car il est représentatif des oxydes métalliques conducteurs possédant un gap élevé (> 3,0 V). On retrouve aussi dans cette catégorie ZnO par exemple. Il est aussi le composé modèle choisi et mis en œuvre au cours de cette étude.
- Le diamant dopé au bore, BDD, car il est un matériau prometteur pour les applications électrocatalytiques.

### 2.5.1 Dioxyde de titane, TiO<sub>2</sub>

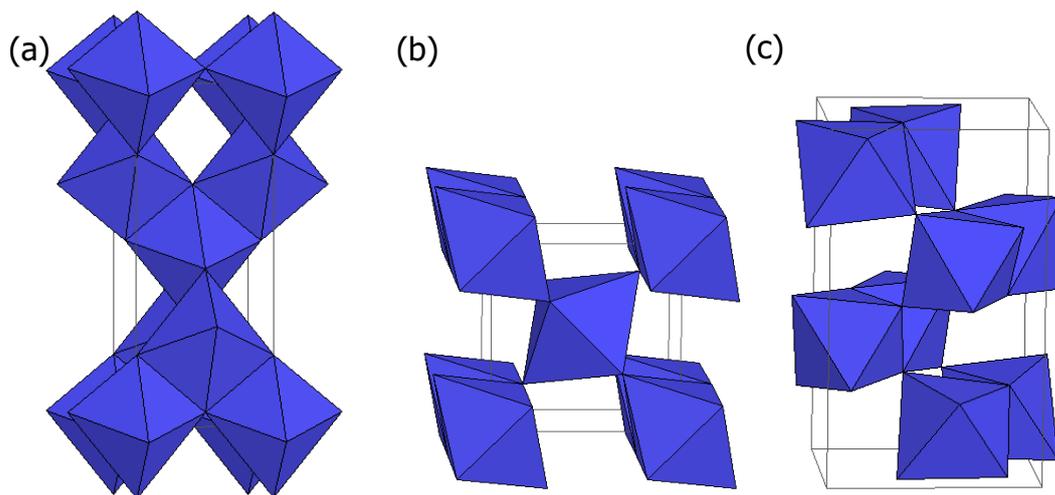
Le titane est le quatrième métal le plus abondant après l'aluminium, le fer et le magnésium et le neuvième plus abondant élément sur la Terre.

Le dioxyde de titane se présente le plus généralement sous forme d'une poudre blanche. En raison de son faible coût de production et de sa non-toxicité pour l'être humain, sauf à l'état nanométrique, il a de nombreuses applications. Ainsi on le retrouve en tant que

pigment dans les peintures, comme colorant alimentaire (colorant E171 [110], présent, par exemple, dans les dentifrices). Le  $\text{TiO}_2$  fait également partie des couches protectrices anticorrosion, d'implants osseux, etc....

Grâce à sa bonne activité photocatalytique, sa stabilité chimique (notamment en milieux humides), sa disponibilité commerciale et son faible coût de fabrication, le dioxyde de titane sous la forme cristalline est actuellement le produit actif le plus répandu en tant que photocatalyseur industriel.

Le dioxyde de titane existe majoritairement sous trois formes différentes de cristallinité : le rutile, l'anatase et la brookite (cf. Figure 2.5.1—1). De nombreuses autres phases peuvent aussi être élaborées sous haute pression (ex : cotunnite [111], hollandite [112]). Il est à noter que le  $\text{TiO}_2$  peut également disposer de formes non stœchiométriques de type  $\text{TiO}_{2-x}$  ou  $\text{TiO}_{2+x}$ .



**Figure 2.5.1—1** : Structures cristallographiques du  $\text{TiO}_2$  : (a) – anatase ; (b) – rutile ; (c) – brookite [113]

Le rutile forme un réseau cristallin tétragonal composé d'un réseau tétraédrique de cations entourés par des octaèdres d'oxygènes (cf. Figure 2.5.1—1b). La distance inter-ionique moyenne dans cette forme cristalline est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O, ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti [114-116]. L'anatase, formant aussi un réseau cristallin tétragonal, se compose d'une structure tétraédrique de cations plus allongée [116-117] et entourée par des octaèdres d'oxygènes irréguliers, avec des distances Ti-O (1,917 Å en moyenne) sensiblement égales à celles du rutile (cf. Figure 2.5.1—1a). La structure cristalline de la brookite est orthorhombique. Les distances Ti-O peuvent être considérées

comme similaires à celles des autres structures cristallines stœchiométriques (cf. Figure 2.5.1—1c) [118].

Le dioxyde de titane peut être élaboré en utilisant une multitude de méthodes à partir d'une phase liquide ou gazeuse : sol-gel, CVD, spray-pyrolysis, ou encore par combustion, pour n'en citer que quelques-unes.

Propriétés	TiO <sub>2</sub>		
	Anatase	Rutile	Brookite
Masse molaire (g/mol)	79,890		
Système cristallin	tétragonale	quadratique	orthorhombique
a (Å)	3,782	4,587	5,436
b (Å)	3,782	4,587	9,166
c (Å)	9,502	2,953	5,132
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	3830	4240	4170
Volume par unité TiO <sub>2</sub> (Å <sup>3</sup> )	34,1	31	32,2
Gap, E <sub>g</sub> (eV)[119-120]	3,2 [121-122]	3,05 [121-122]	3,1-3,5 [123-124]

*Tableau 2–2 : Propriétés des trois principales phases cristallines du dioxyde de titane [113, 120, 125]*

## 2.5.2 Dioxyde d'étain, SnO<sub>2</sub>

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. Sa densité est de l'ordre de 7,3 g·cm<sup>-3</sup>. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620 °C.

L'étain appartient à la série des métaux de transition. Son état d'oxydation « Z » peut être égal à 2 ou 4. Sa structure électronique correspond à la configuration [Kr] 3d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>. A l'état massif, il se présente sous deux formes :

- En dessous de 13°C, il est dit étain blanc ( $\alpha$ -Sn) et cristallise sous la structure cubique face centrée (CFC).
- Au-dessus de 13°C ( $\beta$ -Sn), il cristallise dans la structure quadratique centrée selon sa valeur de Z.

À sa température de fusion, soit 232 °C, l'étain peut réagir avec l'oxygène de l'air formant ainsi plusieurs oxydes en équilibre thermodynamique. Ses états d'oxydation sont sous la forme de SnO métastable et de SnO<sub>2</sub> stable. SnO se retrouve souvent, en conditions atmosphériques standard, sous la forme de SnO<sub>2</sub> stable. Il y a donc seulement une phase stable, nommée cassitérite (forme minérale) ou rutile (structure cristallographique). Le diagramme de phases suivant (cf. Figure 2.5.2—1) permet de constater que SnO<sub>2</sub> est thermodynamiquement stable à la température ambiante et bien au-delà. Ceci est un atout majeur pour un certain nombre d'applications détaillées par la suite.

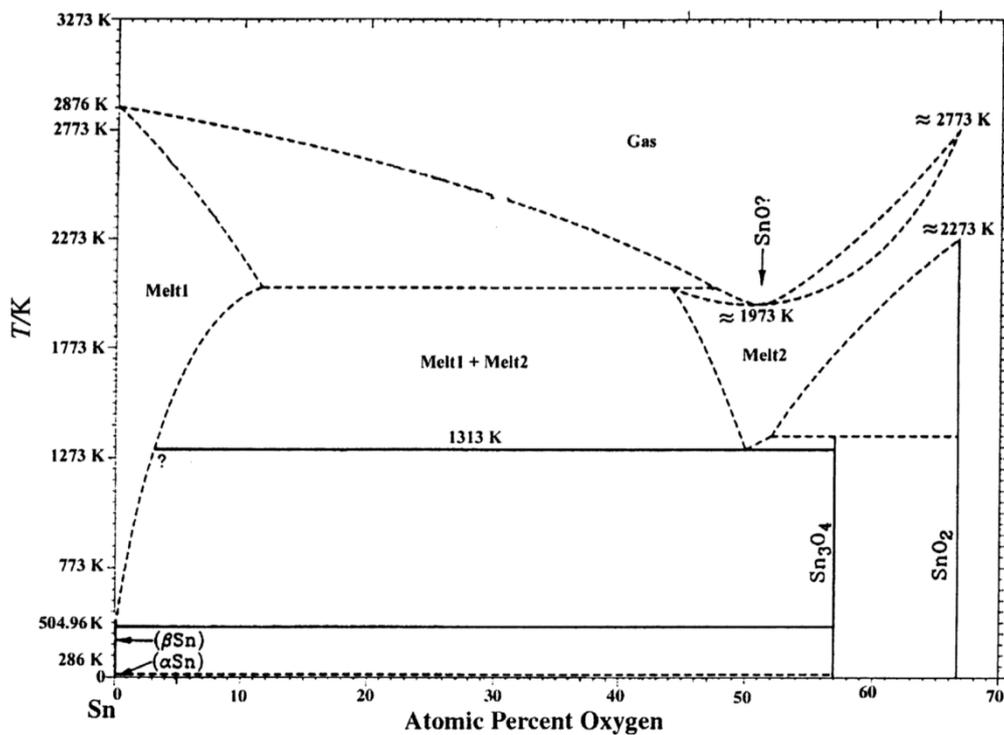
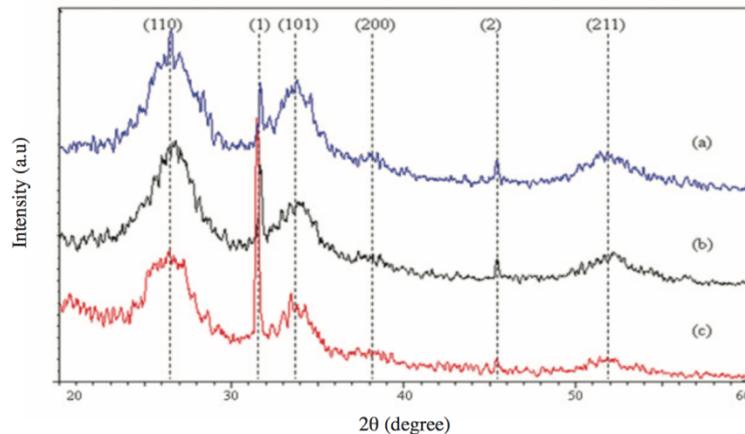


Figure 2.5.2—1 : Diagramme de phase de l'oxyde d'étain [126]

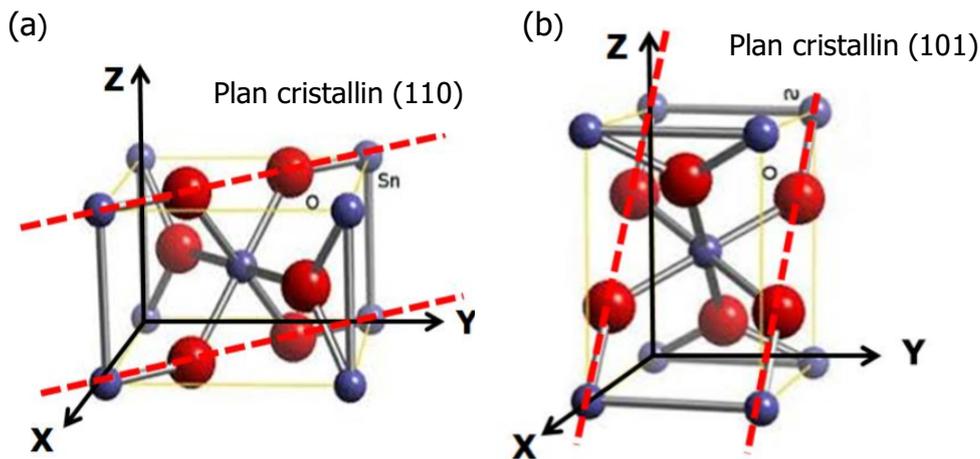
La structure du dioxyde d'étain est de type rutile. La maille élémentaire est quadratique et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène, cf. la Figure 2.5.2—3 et la Figure 2.5.2—4. L'atome d'étain occupe le centre d'un cœur composé de six atomes d'oxygène placés approximativement aux coins d'un octaèdre quasi-régulier, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets

d'un triangle isocèle équilatéral. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace P42/mnm). Les paramètres de réseau sont :  $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.186 \text{ \AA}$  [127-129]. Les rayons ioniques du cation  $\text{Sn}^{4+}$  et de l'anion  $\text{O}^{2-}$  ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. D'après la littérature,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO) présente 3 plans cristallins différents, [110], [101] et [211] à leurs surfaces [130-132].



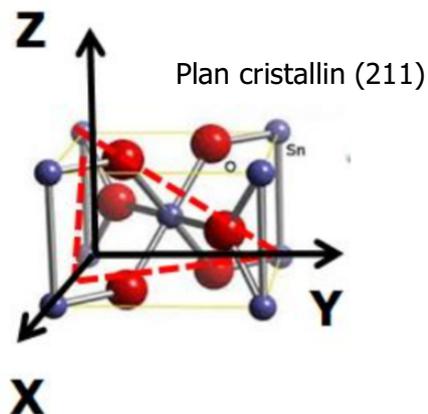
**Figure 2.5.2—2 :** Diffractogrammes DRX de films FTO en fonction de la température de dépôt : (a) – à 25 °C ; (b) – à 40 °C ; (c) – à 60 °C [132]

La Figure 2.5.2—3 permet de constater que les plans 110 et 101 sont similaires puisque le second est obtenu en effectuant une rotation du premier de 90° autour de l'axe X, ils présentent donc le même nombre de sites actifs mais une surface cristalline différente. Chacun de ces plans est composée de 5 anions oxygènes  $\text{O}^{2-}$  (plus de détails au paragraphe 5.2). Ceci est important car ce sont ces anions qui constituent les sites réactionnels mis en jeu au cours du mécanisme réactionnel proposé dans le cadre du projet « HUNTER » (cf. paragraphe 5.5.2).



**Figure 2.5.2—3** : Structure cristalline tétragonale du dioxyde d'étain : (a) – plan (110) ; (b) – plan (101) (sphère bleues – atomes d'étain (cations), sphères rouges – atomes d'oxygène (anions))

Par contre le troisième plan cristallin que l'on retrouve à la surface de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , visible sur la Figure 2.5.2—4, est différent des deux premiers puisqu'il présente un nombre différent d'anions  $\text{O}^{2-}$ , 4 contre 5 pour les précédents. Grâce aux paramètres de mailles on peut calculer la surface de chacun des plans cristallins (plus de détails au paragraphe 5.2).



**Figure 2.5.2—4** : Structure cristalline du plan (211) du dioxyde plan (sphère bleues – atomes d'étain (cations), sphères rouges – atomes d'oxygène (anions))

Sous sa forme stœchiométrique,  $\text{SnO}_2$  est un isolant, mais lorsqu'il est déficitaire en oxygène ( $\text{SnO}_{2-x}$ ) le dioxyde d'étain se révèle être un semi-conducteur de type  $n$  avec un bandgap allant de 3,2 à 4,0 eV [133-134]. Bien que la conductivité semble être due à la formation de défauts intrinsèques, le mécanisme exact n'est pas totalement bien compris. La rupture de la stœchiométrie de  $\text{SnO}_2$  peut-être due à la présence de lacunes d'oxygène ou à l'existence d'ions étain interstitiels entraînant alors la réduction d'un portion d'ions  $\text{Sn(IV)}$  en ions  $\text{Sn(II)}$  afin de compenser le déséquilibre de charge. La conductivité électronique

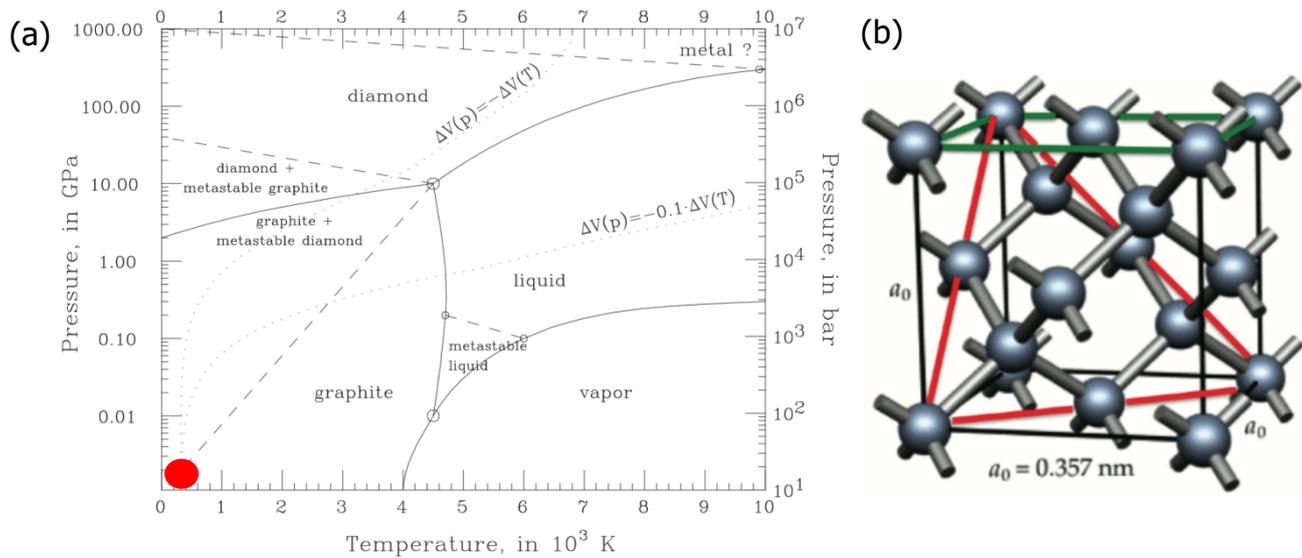
pourrait alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de Sn(II) vers les sites de Sn(IV). Les données expérimentales suggèrent que la non-stœchiométrie dans SnO<sub>2</sub> est causée par des lacunes d'oxygène plutôt que par des ions étain interstitiels

Dans la gamme de température 200-1350 °C, Mizusaki et *al.* [135] ont mis en évidence l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à la composition stœchiométrique de SnO<sub>2</sub>. La densité de lacunes (définie par  $x$  dans SnO<sub>2-x</sub>), dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-2</sup> %<sub>at</sub>.

La concentration d'électrons dans SnO<sub>2</sub> pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. L'hypothèse selon laquelle la conductance électrique, à condition de considérer des lacunes d'oxygène doublement ionisées, est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène et suit une loi en  $P_{O_2}^{-1/6}$  a été vérifiée expérimentalement [136] en étudiant l'évolution de la conductance électrique de SnO<sub>2</sub> en fonction de la pression partielle d'oxygène.

### 2.5.3 Diamant dopé au bore (Boron doped diamond, BDD)

Le diamant est une des formes allotropiques du carbone. Comme le montre son diagramme de phase P (T), présenté à la Figure 2.5.3—1a, il est thermodynamiquement stable à hautes pressions et hautes températures ( $P > 1000$  GPa à 300 K). Ces conditions sont réunies dans le manteau terrestre, où il est formé naturellement, à plusieurs centaines de kilomètres de profondeur. Dans les conditions standard de températures et de pressions, représentées par le point rouge, il est métastable ; une barrière d'activation de 728 kJ•mol<sup>-1</sup> [137] sépare la phase diamant de la phase graphite.



**Figure 2.5.3—1 :** (a) – Diagramme de phase du diamant [138] ; (b) – Structure cristallographique du diamant. Les orientations cristallines (100) et (111) sont représentées en vert et rouge [139]

Le diamant cristallise dans un réseau de Bravais cubique à faces centrées dans lequel la moitié des sites tétraédriques sont occupés (cf. Figure 2.5.3—1b). Le paramètre de maille est de :  $a = 3,57 \text{ \AA}$ . Chaque atome de carbone, hybridé  $sp^3$ , possède quatre voisins avec lesquels il partage des liaisons covalentes. Cette structure est très dense ; le diamant contient  $1,76 \cdot 10^{23}$  atomes par  $\text{cm}^3$ .

Le diamant présente de nombreuses propriétés remarquables qui sont résumées dans le Tableau 2–3. La forte énergie de ses liaisons  $sp^3$  carbone/carbone, par exemple, lui confère des propriétés mécaniques et chimiques propices à des applications électrocatalytiques. En effet, il est stable chimiquement dans une plus grande plage de pH/température et de solvants que  $\text{TiO}_2$  qui est le semi-conducteur de référence. Sa structure de bande et en particulier la largeur de sa bande interdite font de lui le matériau privilégié pour l’élaboration de dispositifs haute puissance (diodes Schottky, transistors etc.).

Propriétés	Valeur	Applications
Dureté	$10^4 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$	Outil de découpe et de polissage, enclume de pression, NEMS
Module d'Young	1200 GPa	
Module de compressibilité	440 GPa	
Indice de réfraction Transparence	2,41 (à 590 nm)	Fenêtre optiques

	225 nm à IR lointain	
Réactivité chimique Réactivité immunologique Largeur fenêtre électrochimique	Inerte < 600 °C Bio-inerte 2,5 - 3,5 V (dans l'eau)	Matériau d'interface avec le vivant, capteur, biocapteur
Bande interdite Conductivité thermique Mobilité des électrons Mobilité des trous Champ de claquage	5,48 eV (à 300K) 25 (à 300 K) W•cm <sup>-1</sup> •K <sup>-1</sup> 1000 cm <sup>2</sup> /V•s 2000 cm <sup>2</sup> /V•s 10 MV/cm	Dispositif pour l'électronique de puissance, Cellule beta- voltaïques, dissipateur thermique
Affinité électronique	Faible, voire négative	Dispositifs à émission d'électrons

**Tableau 2-3** : Propriétés et applications du diamant

Le dopage au bore permet, en fonction de la teneur en bore, de réduire la valeur du bandgap ( $\approx 3,5 - 4,0$  eV [140]) afin que le diamant puisse être utilisé comme un semi-conducteur tel que TiO<sub>2</sub>, tout en conservant les propriétés physicochimiques, présentées ci-dessus. L'ensemble de ses propriétés font du BDD l'un des matériaux les plus prometteurs pour l'ensemble des applications électrocatalytiques, néanmoins la maîtrise des procédés de dopage reste le principal obstacle au développement de ce matériau comme en témoignent les nombreuses études à ce sujet [141-145].

## 2.5.4 Conclusions intermédiaires

Les matériaux actifs (dont trois exemples représentatifs sont décrits dans le paragraphe précédent) pour les applications présentées ci-dessus doivent répondre aux critères listés ci-dessous. Ils doivent :

- être chimiquement et mécaniquement stables dans les conditions d'utilisation.
- être libres de tous composés toxiques et de nanoparticules ;
- présenter une conductivité de type  $n$  ;

- avoir une composition ionique favorable, c'est-à-dire que leurs surfaces disposent d'une grande concentration des sites actifs cibles (anions d'oxygène de surface partiellement oxydés appelés centres de base de Lewis, LB) ;
- être facilement disponibles du point de vue commercial et technologique.

## 2.6 Conclusions

La demande croissante en énergie, couplée aux nouveaux impératifs environnementaux, a créé une augmentation de la dynamique de développement des énergies renouvelables. De nombreuses solutions existent et sont étudiées afin de relever les défis liés à l'abandon des énergies fossiles.

Dans ce cadre, la génération de gaz énergétiques est encore minoritaire vis-à-vis des autres techniques. Le développement des oxydes semi-conducteurs, composés prometteurs pour cette application, est relativement récent. En outre, il s'est fait au travers d'un composé majeur,  $\text{TiO}_2$ , destiné principalement à deux applications : la photoélectrolyse et la photocatalyse pour la dépollution de l'air humide. Ceci laisse la porte ouverte au développement de nouveaux matériaux actifs et à la prospection de nouvelles applications, les travaux menés par G. Nocera en sont la parfaite illustration.

La génération de radicaux hydroxyles par les anodes d'oxydes semi-conducteurs, au cœur de la photocatalyse et de l'électrocatalyse, a bien été étudiée, notamment dans le cadre du traitement des eaux polluées par électrocatalyse. Les différents auteurs arrivent à différencier deux classes d'oxydes, en fonction de l'affinité des radicaux avec leurs surfaces, mais aucun ne traite réellement du cœur du problème : dire comment ces radicaux peuvent être générés à partir de l'eau ? Et ceci avant même que la production de gaz énergétiques ( $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$ ) n'ait lieu. Dans la continuité de cette remarque, personne ne propose un mécanisme crédible de génération de ces radicaux.

Enfin personne n'évoque la possibilité de récupérer les charges électriques issues du processus de formation des radicaux alors même que toutes les publications consultées soulignent l'existence d'un mécanisme de génération de charges électriques complémentaires. De par son projet CARNOT-MINES N°00503 (présenté plus haut), l'équipe de recherche d'IMT Mines Alès semble avoir ouvert la voie à un nouveau mécanisme inconnu et prometteur pour la génération d'énergie électrique à partir de l'eau.

Cette thèse a donc pour projet de combler ces deux derniers points. D'une part, proposer un mécanisme détaillé et réaliste pour la génération des radicaux hydroxyles à la surface des oxydes métalliques semi-conducteurs. Et d'autre part, explorer la voie ouverte

par l'équipe de recherche et le projet CARNOT-MINES N°00503, afin de démontrer la faisabilité de la récupération de charges électriques à partir de l'eau en utilisant, dans des conditions adaptées, des oxydes métalliques semi-conducteurs. Ces objectifs sont davantage détaillés dans le chapitre suivant.





# 3. Objectifs de recherche

---

L'étude de la littérature, présentée dans le chapitre précédent « Interactions entre l'eau et des oxydes semi-conducteurs », a permis de mettre en avant quelques points importants :

- Un comportement particulier, par rapport à une anode métallique standard, des oxydes métalliques servant d'anodes et demeurant en milieu aqueux a été observé il y a déjà une soixante d'années.
- La description de ce comportement à travers les interactions entre l'eau et la surface des anodes d'oxydes est absolument insuffisante car :
  - aucune explication n'est fournie quant à la capacité de l'eau moléculaire ou de ses anions d'hydroxyles à servir d'agents réducteurs, c'est-à-dire à céder leur charge électronique.
  - les sites réactionnels situés sur les surfaces d'oxyde responsable de ses comportements inhabituels ne semblent ni identifiés, ni décrits du point de vue de leur fonctionnement.
- Pour autant, l'emploi d'oxydes métalliques semi-conducteurs à gap large ( $>2,0$  eV) a été profondément étudié, notamment dans le cadre des applications électrocatalytiques pour la dépollution de l'eau. Dans des conditions adéquates, la capacité des anodes d'oxyde à éliminer des composés organiques aromatiques a été pertinemment démontrée, ce qui est impossible avec des électrodes métalliques classiques et très difficile avec des oxydants forts tels que  $\text{Cl}_2$  ou  $\text{O}_3$ . L'explication la plus probable de cet effet est l'existence ou l'apparition dans les milieux réactionnels de composés avec un potentiel d'oxydo-réduction plus élevé que celui de  $\text{O}_3$  ( $E_0 = 2,07$  V ; cf. tableau 2-1). Les trous électroniques formés à la surface des oxydes métalliques peuvent potentiellement jouer ce rôle (cf. tableau 2-1) mais il semble peu probable qu'ils ne participent pas aussi à la formation d'autres agents oxydants plus forts – par exemple, les radicaux hydroxyles ( $E_0 = 2,8$  V ; cf. tableau 2-1). La présence de radicaux hydroxyles sur les surfaces des matériaux actifs composés d'oxydes métalliques fait donc peu de doutes même si les preuves formelles et objectives sont manquantes.

Le projet Carnot, décrit dans le chapitre précédent (cf. paragraphe 2.4), a donné suite au sujet de la thèse présenté dans ce manuscrit mais avec des objectifs considérablement élargis. Pour rappel, l'aboutissement du projet Carnot a laissé entrevoir, d'après l'équipe de recherche, la possibilité de générer un courant électrique à partir de l'eau

en utilisant d'électrodes d'oxyde métallique adéquates. Cette possibilité n'avait jamais été explorée jusqu'à présent.

Afin de combler les manques présentés ci-dessus et de poursuivre la recherche initiée au cours du projet Carnot, les travaux réalisés au cours de ces trois années d'étude et présentés dans ce manuscrit, devaient satisfaire les objectifs suivants :

1. Comprendre pourquoi l'eau est capable de se comporter en tant qu'agent réducteur et donc partager sa charge électrique avec des consommateurs extérieurs au travers des surfaces d'oxydes métalliques.
2. Conceptualiser le mode d'action des anodes d'oxydes dans les milieux humides. Développer une vision claire sur le mécanisme de ce phénomène, l'étudier de façon détaillée et confirmer objectivement ses étapes principales par l'intermédiaire de résultats expérimentaux.
3. Conceptualiser, tant du point de vue des compositions chimiques que des propriétés physico-chimiques et électro-physiques, des matériaux actifs prometteurs applicables en tant que générateurs de charges électriques élémentaires à partir des milieux humides.
4. Choisir, élaborer et tester des matériaux actifs appropriés, c'est-à-dire répondant aux exigences, en terme de compositions chimiques et de propriétés électro-physiques, fixées au cours du point précédent.
5. Conclure par la proposition d'une méthode d'estimation de l'efficacité énergétique du procédé en cours de développement et sur les perspectives d'applications.



# 4. Matériaux et Méthodes

---

Ce chapitre peut être divisé en 3 parties distinctes :

- Une partie matériaux où les différents composés étudiés, commerciaux ou non, sont présentés (cf. section 4.1). Les raisons de leur utilisation ainsi que les propriétés connues avant analyse sont détaillés dans ce paragraphe. Le point 4.2 décrit l'ensemble des protocoles expérimentaux, ainsi que les considérations bibliographiques permettant leur établissement, mis en œuvre pour obtenir les produits non commerciaux.
- Une partie analyse (cf. point 4.3) où l'ensemble des techniques analytiques employées est détaillé. On y retrouve des méthodes originales telles que la pH-métrie réactionnelle ou les différentes méthodes de sondages de radicaux hydroxyles mais aussi des méthodes classiques telles que la microscopie électronique à balayage. L'objectif de ce point est de fournir les clefs nécessaires à la compréhension des résultats obtenus et les interprétations qui en découlent.
- Une partie expérimentale (cf. point 4.4) où sont décrits, avec l'ensemble de leurs paramètres, les montages expérimentaux mis en œuvre durant cette étude.

## 4.1 Matériaux étudiés

### 4.1.1 Matériaux commerciaux

#### 4.1.1.1 TCO22-15 SOLARONIX, $\text{SnO}_2:\text{F}$

Le verre revêtu d'oxyde d'étain (FTO) dopé au fluor, nommé SOLARONIX, est un produit commercial (<https://www.solaronix.com>) (cf. Annexe A). Le dépôt par PVD (procédé non détaillé par le fabricant) garantit une adhérence optimale des couches d'oxyde sur le substrat. Grâce à son inertie chimique, la surface du verre revêtu par la technologie SOLARONIX peut résister aux acides et aux bases, ce qui la rend très bien adaptée à une large gamme d'applications. Différentes résistivités des couches conductrices sont disponibles, les verres à revêtement SOLARONIX FTO figurent donc parmi les substrats d'oxydes les plus conducteurs disponibles sur le marché. Ces substrats tolèrent les traitements à haute température sans perte de conductivité et sont proposés dans une variété d'épaisseurs et de tailles. Les principales caractéristiques techniques et une vue générale des substrats conducteurs commerciaux SOLARONIX sont présentés dans le Tableau 4-1 et la Figure 4.1.1-1 ci-dessous. L'ensemble de ses propriétés et son prix

« modéré », si on se limite à des pièces de petites tailles, en fait un matériau idéal pour servir de référence pour les oxydes semi-conducteurs manifestant des propriétés conductrices.

#### **TCO22-15**

Transparent Conducting Oxide Coated Glass.

TCO22-15 is a 2.2 mm thick sodalime glass coated on one side with a conductive fluorine doped tin oxide layer, having a sheet resistivity of 15  $\Omega$ /sq.

Glass type:.....sodalime  
Glass thickness:.....2.2 mm  
Conducting layer: .....FTO [fluorine tin oxide,  $\text{SnO}_2\text{:F}$ ]  
Surface resistivity:.....~15 ohm/sq.  
Transmission:.....> 80 % from 400 to 700 nm



**Tableau 4-1** : Caractéristiques principales du produit commercial SOLARONIX TCO22-15

**Figure 4.1.1-1** : Vue générale des plaques transparente conductrices TCO22-15 SOLARONIX composées d'oxyde d'étain fluoré ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ )

#### **4.1.1.2 Oxyde d'indium-étain, ITO**

L'échantillon étudié est un produit commercial fourni par le partenaire BSU (cf. Figure 4.1.1-2). ITO dispose, d'après la littérature [146-154] et nos propres mesures (cf. section 5 « Résultats & Discussion ») des propriétés physico-chimiques similaires à celles de  $\text{SnO}_2\text{:F}$ . Il devrait donc manifester un comportement très semblable à celui du SOLARONIX. Cela permet donc de choisir un second oxyde semi-conducteur de référence manifestant, lui aussi, les propriétés conductrices. Les résultats obtenus avec ITO seront donc comparés, dans un premier temps, avec ceux obtenus en utilisant SOLARONIX puis avec l'ensemble des autres matériaux testés dans les mêmes conditions.



*Figure 4.1.1—2 : Photographie d'une plaque d'oxyde d'indium-étain (ITO) commerciale  
fournie par le partenaire BSU*

## 4.1.2 Matériaux non commerciaux

### 4.1.2.1 Dioxyde d'étain dopé, ou non, en fluor, $\text{SnO}_2$ et $\text{SnO}_2:\text{F}$

Ces matériaux ont été élaborés, au C2MA, par le biais de différentes techniques décrites dans les paragraphes 4.2.2 et 4.2.3 ci-dessous. Les objectifs principaux de ces synthèses étaient :

- Dans un premier temps, de se réappropriier le matériel de test en se passant de matériaux commerciaux.
- Dans un second temps, de tester de matériaux présentant différents paramètres physico-chimiques (taux de dopage et de cristallinité, par exemple) afin de déterminer l'influence de ces paramètres sur les résultats obtenus.
- Enfin, elles devaient permettre la synthèse de matériaux d'oxydes conducteurs ayant des géométries différentes (non plates) en vue de futures applications (cf. paragraphe 4.2.2.2).

### 4.1.2.2 Supports couverts d'oxyde métallique non stœchiométrique, $\text{SnO}/\text{SnO}_2$

Ces matériaux ont été élaborés à la BSU par la technique magnétron sputtering (MS), cf. le paragraphe 4.2.1 où la méthode appliquée est décrite de manière détaillée. L'objectif était de créer un matériau d'oxyde métallique semi-conducteur non stœchiométrique, ce dernier est visible à la Figure 4.1.2—1. Pour cela l'échantillon produit doit être chargé de défauts de structure afin d'améliorer ses propriétés électriques et catalytiques, à la manière d'un dopage en fluor ( $\equiv$  dopage de type  $n$ ). La pertinence de cette démarche et les résultats qu'elle peut fournir sont discutés dans la section 5.1.3.



**Figure 4.1.2—1** : Photographie d'une plaque SnO/SnO<sub>2</sub> obtenue par magnetron sputtering

#### 4.1.2.3 *p*-Silicium dopé avec du bore, *p*-Si:B

Ce matériau a été élaboré par un institut moscovite, the Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry « GIREDMET » (<http://www.giredmet.ru/en>). Ce matériau est produit en utilisant le procédé de Czochralski (plus de détails en Annexe B) et présente une excellente conductivité électrique. Ce matériau sert de référence pour les matériaux semi-conducteurs à gap faible (1,1 eV dans ce cas) [155-156].



**Figure 4.1.2—2** : Photographie d'une plaque 10 x 10 cm de *p*-Silicium dopé bore fournie par l'équipe partenaire de la BSU

## 4.1.3 Électrodes métalliques de référence

### 4.1.3.1 Aluminium, $Al^0$

Les électrodes métalliques sont dites électrodes de référence car elles n'ont, à priori, aucune interaction spécifique avec l'eau en dehors des conditions d'électrolyse de l'eau.

L'aluminium a été employé dans un premier temps car il était déjà disponible au laboratoire, peu coûteux et résistant à la corrosion en milieu aqueux, dans nos conditions opératoires, grâce à la présence à sa surface d'une couche naturelle d' $\alpha$ -alumine,  $\alpha-Al_2O_3$ . Cette couche, d'une épaisseur de 0,2 nm [157] est parfaitement cristallisée sous la forme cubique [157], présente un gap d'environ 8,8 eV [158] ce qui permet de la considérer comme parfaitement isolante. Il est considéré que son épaisseur sur la surface d'aluminium n'empêche pas le corps métallique de manifester les propriétés conductrices « pures ». Néanmoins, la légitimité d'application d'un matériau de référence constitué d'un vrai conducteur revêtu d'une couche fine non-conductrice pose de nombreuses questions. C'est pourquoi nous avons également prospecté l'application d'une autre référence métallique dépourvue de composants non-conducteurs.

### 4.1.3.2 Cuivre et cuivre doré, $Cu^0$ et $Cu^0/Au^0$

Le cuivre doré a toujours été employé comme contre-électrode. Son utilisation comme anode métallique de référence (notée électrode dorée dans la suite du document) a nécessité la mise en place d'une élaboration maison (cf. paragraphe 4.2.4) afin de pouvoir aisément jouer avec la taille des électrodes proposées et de limiter les coûts. Il est à noter que certaines manipulations ponctuelles ont pu être effectuées juste avec une électrode de cuivre, notamment chez le partenaire BSU. Néanmoins, dans ce cas, et moyennant quelques précautions particulières, aucune différence avec les autres électrodes métalliques de référence n'a pu être constatée, cf. section 5 « Résultats & Discussion ».

## 4.2 Méthodes de préparation et de synthèse des matériaux

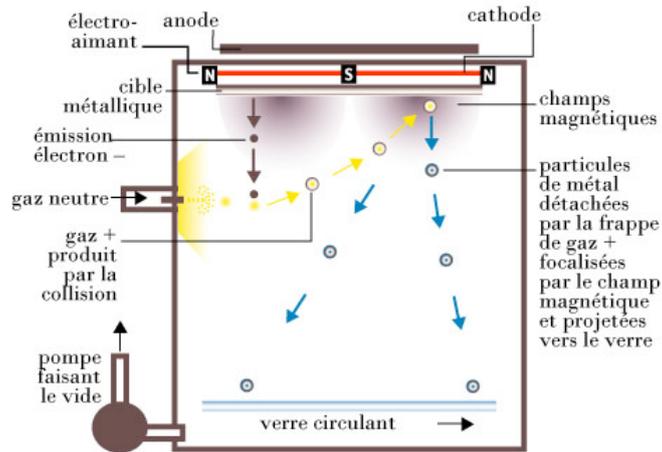
Les points suivants présentent les différentes techniques et protocoles utilisés afin de mettre en œuvre les échantillons des matériaux non commerciaux nécessaires à cette étude. Le port des équipements de protection individuel (EPI), l'utilisation du matériel et d'un

environnement de travail adaptés sont des conditions nécessaires à leur bonne réalisation, même si cela n'est pas rappelé systématiquement dans chacun des paragraphes suivants.

## 4.2.1 Pulvérisation cathodique magnétron ou magnetron sputtering

### 4.2.1.1 *Principe général*

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt de couches minces faisant partie de la famille des méthodes PVD (Physical Vapor Deposition). Elle consiste à condenser des particules métalliques arrachées à une source solide, aussi appelée cible, sur un substrat (cf. Figure 4.1.2—1). L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutrons dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les composantes positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement à la cible, provoquant ainsi la pulvérisation de la couche métallique sous la forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interactions entre le substrat et le film. L'emploi de magnétrons, utilisant de forts champs électriques et magnétiques, permet d'entraîner les électrons suivant des trajectoires hélicoïdales autour des lignes du champ magnétique. Ces trajectoires permettent d'augmenter le nombre de collisions ionisantes avec les composants gazeux neutres près de la surface de cible. Cela entraîne une pulvérisation plus intense de la cible et donc une vitesse de dépôt plus élevée que celle obtenue par l'application d'un simple champ électrique n'engendrant aucune variation de trajectoire des électrons.



**Figure 4.2.1—1** : Schéma de fonctionnement du magnetron sputtering

[http://www.glassalia.com/public/glassalia/guide/vitrage\\_type\\_a\\_couche/vitrage\\_type\\_a\\_couche2.html](http://www.glassalia.com/public/glassalia/guide/vitrage_type_a_couche/vitrage_type_a_couche2.html)

### 4.2.1.2 Protocole de dépôt par la technique de magnetron sputtering

Les couches d'étain non stœchiométriques  $\text{SnO}_x$  ont été déposées sur des plaques de verre supportées par une lame métallique. Ces dépôts ont été effectués par une pulvérisation cathodique d'une cible d'étain métallique alimentée en courant continu dans une atmosphère d'argon. Le dépôt était suivi d'un recuit en deux étapes dans l'air. Tout d'abord, l'échantillon était maintenu à 200 °C pendant 2 heures, puis il a été chauffé à 375 °C également pendant 2 heures. Ce protocole était mis en œuvre par nos collègues de la BSU.

## 4.2.2 Sol-gel & dip-coating

### 4.2.2.1 Principe général

La technique sol-gel, ou « solution-gélification », est un procédé d'élaboration de matériaux permettant d'obtenir des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques afin de produire des verres, des céramiques et des composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution.

La définition la plus couramment utilisée d'un gel d'oxyde est la suivante :

« Le gel d'oxyde est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant avec des liaisons chimiques assurant sa cohésion mécanique, lui donnant ainsi un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité

macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals » [159-161].

Avant que l'état de gel ne soit atteint, on parle du sol, le système est alors une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide. Le temps nécessaire pour que le sol passe à l'état de gel est appelé le temps de gel ou le point de gel. Néanmoins le système continue d'évoluer une fois ce point atteint, on parle alors de vieillissement du gel.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

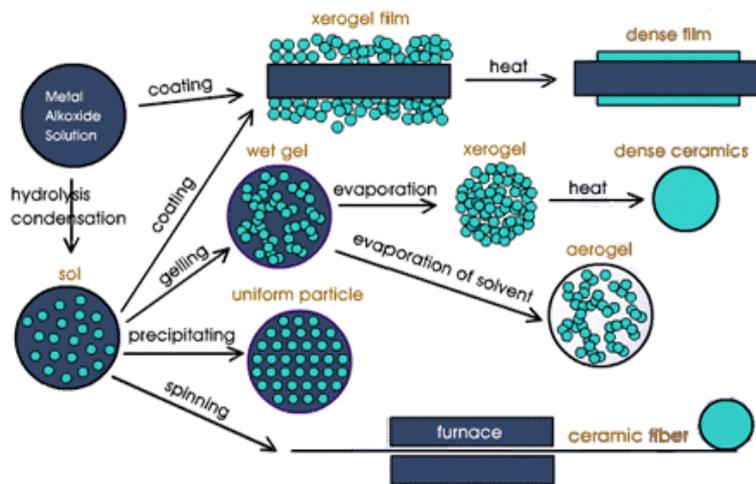
- Voie inorganique ou colloïdale : on utilise alors des sels métalliques (chlorures, nitrates, ...) en solution aqueuse pour former le sol-gel. Cette voie est difficile à contrôler, donc encore très peu utilisée. Néanmoins, malgré les difficultés qu'elle présente, elle est la voie privilégiée dans la littérature pour obtenir des matériaux céramiques tels que les alumines. C'est pourquoi on emploiera cette voie pour la synthèse de la  $\gamma$ -alumine (cf. ci-dessous)
- Voie métallo-organique ou polymérique : le sol-gel est obtenu à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. C'est la voie la plus employée pour la synthèse de  $\text{SnO}_2$

Dans les deux cas, la réaction est initiée par une hydrolyse entraînant la formation de groupes M-OH. Ensuite la condensation est caractérisée par la formation de liaisons M-O-M. Ces réactions sont influencées par la température, le pH, la nature du précurseur, du solvant et les concentrations des réactifs (les plus significatifs sont le pH et le rapport  $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{M}]$ ). L'action de ces deux réactions conduit à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M (ou M-OH-M). Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent s'effectuer :

- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons), entraîne une augmentation de la viscosité apparente du gel,
- le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation),
- la transformation de phase ou synérèse, c'est-à-dire le rétrécissement du gel avec expulsion du solvant à cause du phénomène de réticulation.

Indépendamment de la synérèse, le gel peut aussi sécher, soit dans l'air, soit dans les conditions supercritiques. Dans les deux cas, un réseau plus ou moins dense sans solvant peut être obtenu. À partir d'une même solution, et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes, comme on peut le voir dans la Figure 4.2.2—1. Des matériaux obtenus peuvent être denses (monolithes de verres ou de

céramiques), des poudres, des aérogels (grâce à un séchage supercritique), des fibres ou encore des gels poreux ainsi que des films ou des couches minces.



*Figure 4.2.2—1 : Voies de synthèses possibles à partir d'une solution d'alcoxydes métalliques [159]*

Les deux procédés les plus connus pour l'élaboration de couches minces sont le trempage-retrait (dip-coating) et l'enduction centrifuge (spin-coating). Tous les deux sont utilisés à la température ambiante et la pression ordinaire. Pour un sol ou un gel donné, les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt. Le trempage consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxydes et à la retirer, idéalement à vitesse contrôlée. Le film liquide s'écoule à la surface, y adhère et se solidifie rapidement grâce à l'évaporation du solvant (cf. Figure 4.2.2—2). Dans ce cas, les réactions d'hydrolyse et de condensation sont initiées par la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère ambiante. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation qui marque l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur de la couche déposée. Elle peut varier de 100 nm à quelques micromètres en fonction de la viscosité, la concentration en précurseur dans le sol et la vitesse de tirage. Une augmentation des valeurs de ces paramètres entraîne une augmentation de la taille de la couche mince. Cette technique permet d'obtenir, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces d'une pièce pouvant être de très grandes dimensions. De plus, elle peut permettre d'enduire des pièces avec des géométries plus complexes, même si le contrôle de l'homogénéité du film devient difficile.

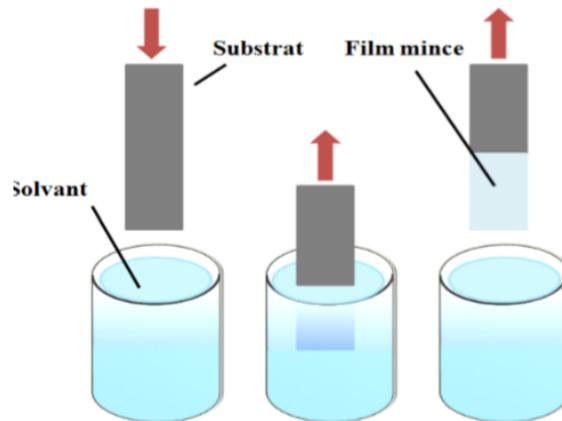


Figure 4.2.2—2 : Schéma du dip-coating [162]

Pour conclure, la synthèse de matériaux par la méthode sol-gel présente des avantages indéniables :

- possibilité de déposer des couches minces d'oxydes minéraux même à basse température,
- dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération,
- réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération,
- possibilité de préparer des matériaux hybrides organo-minéraux.

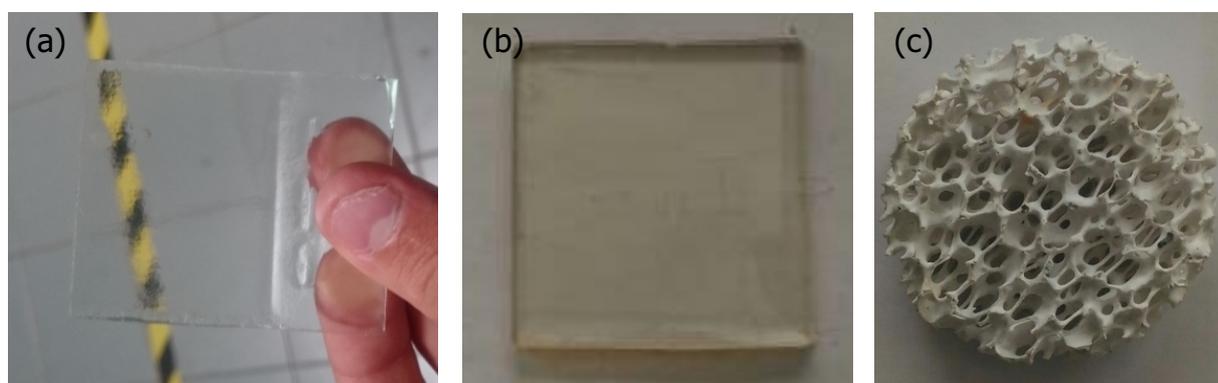
Elle possède aussi quelques inconvénients :

- les coûts des précurseurs alcoxydes sont élevés,
- la maîtrise du procédé est délicate et les temps de processus sont longs.

#### 4.2.2.2 Choix des substrats pour le dépôt

Comme précisé dans le paragraphe 4.1.2.1, le but de ces synthèses est d'acquiescer des matériaux semi-conducteurs actifs non commerciaux. Le produit SOLARONIX est le matériau modèle ; il semble logique d'essayer de le reproduire par des voies alternatives. L'utilisation du verre en tant que substrat fut donc le premier choix. La littérature montre de plus que le verre est un substrat adéquat pour le dépôt par dip-coating (et même par spray-pyrolysis) [163-165] d'oxydes métalliques tels que  $\text{SnO}_2$ . Dans un premier temps, un verre de vitre standard de 4 mm d'épaisseur fut utilisé, puis pour des raisons présentées dans la partie Résultats & Discussion, le verre a été corrodé avec HF (comme on peut le voir dans la Figure 4.2.2—3) ou avec une action mécanique. Le second substrat fut un verre céramique commercial VITREFLAM NEOCERAM (<https://www.vitreflam.com>), dont les caractéristiques sont fournies en Annexe C, de 5 mm d'épaisseur. Ce verre est partiellement cristallisé ce qui

lui confère un coefficient de dilation thermique quasi-nul pour des températures inférieures à 800 °C. Son excellente tenue en température vient résoudre une partie des problèmes rencontrés (cf. Résultats & Discussion) et le rend particulièrement propice pour les dépôts par la méthode de spray-pyrolysis. Enfin, le troisième substrat choisi est une pastille céramique en alumine réfractaire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) macroporeuse (10 trous par pouce, soit des pores d'environ 2,7 mm de diamètre). Ce produit commercial, visible dans la Figure 4.2.2—3, a été choisi afin d'obtenir des matériaux peu volumineux mais présentant une surface développée conséquente (environ 2 m<sup>2</sup> pour une pastille de 5 cm de diamètre d'après nos estimations) et facilement utilisable dans un flux en prévisions de futures applications.



**Figure 4.2.2—3** : Photographies (a) – d'une plaque de verre 5 x 5 cm corrodée par HF ; (b) – d'une plaque de verre réfractaire VITROFLAMME 5 x 5 cm ; (c) – d'une pièce d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale à enduire

#### 4.2.2.3 État de l'art pour la synthèse de SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>:F

De nombreuses voies de synthèse permettent d'obtenir SnO<sub>2</sub>:F à partir de divers précurseurs et solvants [166-170]. Néanmoins, une voie de synthèse utilisant un solvant alcoolique et des sels métalliques comme précurseurs est particulièrement détaillée dans la littérature. Elle est présentée ci-dessous au travers de trois points :

➤ Le choix des précurseurs :

Deux précurseurs sont majoritairement utilisés, le dichlorure d'étain dihydraté SnCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O [171-172] et le tétrachlorure d'étain pentahydraté, SnCl<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O [173-175]. Aucune justification permettant de favoriser l'un ou l'autre n'a été trouvée dans la littérature, si ce n'est l'apport d'eau par le composé qui peut permettre de solubiliser plus facilement le dopant. Pour des raisons de disponibilités, notre choix s'est donc porté sur SnCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O. La concentration du précurseur est

extrêmement variable dans les articles consultés, mais reste toujours de l'ordre de  $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

➤ Le choix du solvant :

Les deux sels présentés ci-dessus sont très solubles dans les alcools. La littérature décrit donc l'emploi de l'éthanol [176-177], du méthanol [178-179] ou de l'isopropanol [180-182]. Le choix de ces solvants n'est que rarement justifié et semble davantage être un choix empirique. Dans cet esprit, l'éthanol a été choisi comme solvant pour des raisons de disponibilité et de coût, néanmoins quelques tests ont pu être réalisés avec de l'isopropanol.

➤ L'ajout de composés complémentaires :

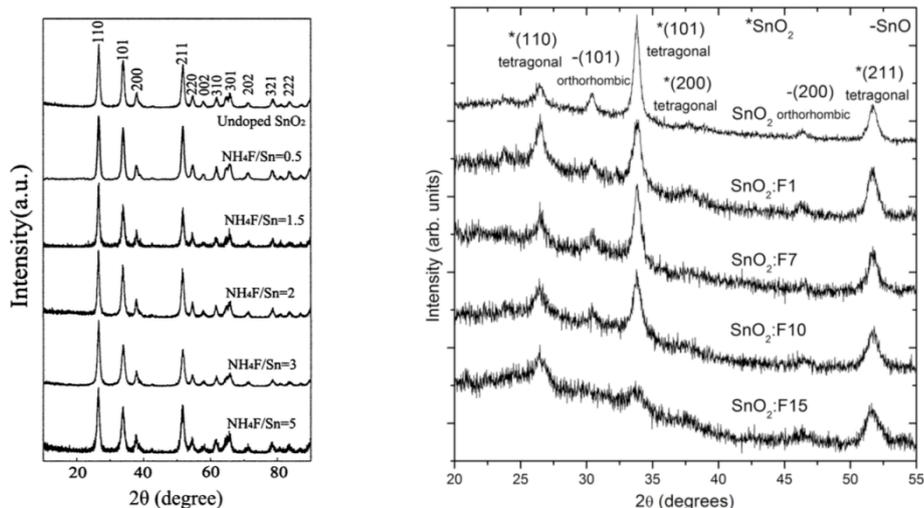
Parfois les auteurs ajoutent certains composés dans leur solution, tels que HCl pour obtenir un sol parfaitement transparent [183] ou des polymères [174, 177] pour contrôler la morphologie finale du film. L'utilisation d'un additif a retenu notre attention, il s'agit de l'emploi de monoéthanolamine [177],  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ , présentée comme catalyseur de l'hydrolyse de  $\text{SnO}_2$ . Elle permet aussi d'éliminer les chlorures en solution (cf. équations (4.1) et (4.2) pour plus de détails) et donc de parfaitement contrôler le taux d'halogène en solution.

Le dopage  $n$  de  $\text{SnO}_2$ , avant tout autre effet, entraîne l'apparition de lacunes d'oxygène et donc améliore la conductivité du matériau. De plus, l'ajout (en général en faibles quantités) d'atomes donneurs, tels que  $\text{F}^-$  (ou d'autres halogènes), permet de privilégier la conduction par les électrons plutôt que par les trous électroniques. En effet, chaque atome d'impureté amène un électron de valence supplémentaire. Cet électron est peu lié au noyau ( $E \approx 0,01 \text{ eV}$ ) [184] et passe aisément dans la bande de conduction. La conductivité du matériau (conductivité extrinsèque) devient donc, grâce au taux de dopage, très supérieure à celle du matériau pur. Dans la littérature, on peut noter trois sources principales pour le dopage en fluor de  $\text{SnO}_2$  :

- HF, la plus commune, [133, 182],
- $\text{SnF}_2$  [166], qui contrairement à d'autres sources, permet de n'introduire en solution que des composés utiles en solution,
- $\text{NH}_4\text{F}$  [173, 185].

Le choix d'une source plutôt qu'une autre n'est pas discuté dans la littérature consultée. Ces composés étant très corrosifs et toxiques, leur utilisation nécessite des précautions particulières. Les données toxicologiques ainsi que les précautions à prendre pour leur utilisation sont disponibles en Annexe D.

La littérature permet de relever trois effets d'un tel dopage sur les propriétés de  $\text{SnO}_2$ . Dans un premier temps, comme présenté ci-dessus, l'augmentation du dopage entraîne une augmentation de la conductivité du film d'oxyde [133, 186-187]. Dans un second temps, le gap augmente avec le taux de dopage [133]. On peut néanmoins noter que cette tendance n'est pas linéaire. En outre certains auteurs relèvent que des taux de dopages plus hauts permettent parfois d'obtenir des gap plus faibles [186]. Cependant, tous s'accordent sur le fait que qu'un matériau dopé aura toujours un gap plus haut qu'un matériau non dopé. Cela s'explique par le fait que l'ajout de fluor au sein de la structure cristalline de  $\text{SnO}_2$  entraîne une dégradation de cette dernière, comme on peut le voir sur la Figure 4.2.2—4 ci-dessous. Cette dégradation permet d'établir une valeur limite de dopage au-delà de laquelle le matériau devient trop désorganisé et ne présente plus aucun intérêt en tant que semi-conducteur. Au regard de la littérature, cette valeur seuil semble se situer aux alentours d'un taux 15% massique en  $\text{F}^-$  (noté %<sub>w</sub>(F)) dans  $\text{SnO}_2$ .



**Figure 4.2.2—4** : Spectres DRX de  $\text{SnO}_2$  en fonction du dopage en fluor apporté par (a) –  $\text{NH}_4\text{F}$  [188] ; (b) – par  $\text{SnF}_2$  [189]

Le taux de cristallinité, la résistivité et le taux de transmission (i.e. la capacité des couches de  $\text{SnO}_2$  à laisser la lumière les traverser) sont influencés par la température de recuit. L'augmentation de la température de recuit permet de faire croître le taux de cristallisation des couches minces de  $\text{SnO}_2$  et diminue leurs résistivités. Patil *et al.* [190] résumant l'effet du recuit sur les différents paramètres : épaisseur, taille des grains, énergie de gap et taux de transmission. Par contre, il semblerait que la température de calcination n'ait aucun impact sur le gap si elle n'entraîne pas de modifications de la cristallisation du produit comme en atteste les résultats présentés dans le Tableau 4–2. On peut aussi noter

que la gamme de températures de recuit permettant d'obtenir des propriétés satisfaisantes de SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>:F est extrêmement vaste puisque qu'elle varie de moins de 300 °C à presque 600 °C [191-192]. L'épaisseur des films joue un rôle très important sur les propriétés optiques des couches minces de SnO<sub>2</sub>. En effet, leur taux de transmission diminue lorsque les films deviennent plus épais. Quand l'épaisseur des couches augmente, leur taux de cristallinité croît et leur résistivité diminue.

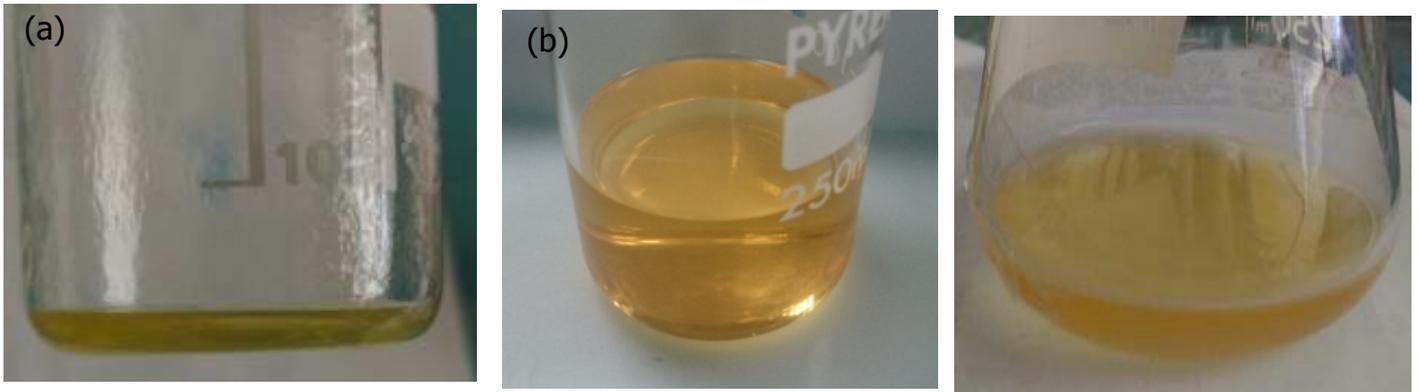
Température de recuit	Epaisseur (µm)	Taille des grains (Å)	Energie de gap (eV)	Taux de transmission (%) à 650 nm
300 °C	0,95	39	3,62	73
350°C	0,90	42	3,84	78
400°C	0,78	55	3,86	79
450°C	0,59	59	3,87	82
500°C	0,40	65	3,85	85

*Tableau 4–2 : Effet de la température de recuit sur les différentes propriétés de SnO<sub>2</sub>*

#### *4.2.2.4 Protocole mis en œuvre pour la synthèse de SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>:F*

En se basant sur la bibliographie présentée ci-dessus, le protocole suivant a été mis en place afin de réaliser un sol d'étain : dans un ballon monocol, 32 g (0,140 moles) de dichlorure d'étain dihydraté (SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O) sont dissous dans 200 ml d'éthanol (EtOH). La solution, maintenue sous agitation, est chauffée sous reflux entre 50 et 60 °C jusqu'à ce que la dissolution de SnCl<sub>2</sub> soit complète. Une fois la solution revenue à température ambiante, la monoéthanolamine est ajoutée goutte à goutte jusqu'à avoir deux fois plus, en proportions molaires, de monoéthanolamine que de sel d'étain. Au cours de cet ajout, une réaction très exothermique entraîne la formation d'un précipité blanc. Par précaution, la solution est maintenue sous agitation pendant une heure puis elle est filtrée sur Büchner afin d'éliminer le solide blanc. Le dopant en fluor est alors ajouté avec précaution, HF et SnF<sub>2</sub> ont été employés comme sources de fluor. SnF<sub>2</sub> étant peu soluble dans l'éthanol, en fonction du taux de dopage souhaité, il peut être nécessaire d'ajouter un peu d'eau à la solution alcoolique. Cet ajout doit se faire goutte à goutte et sous agitation. Un ajout trop brutal d'eau risque de mener à la formation d'un mélange biphasique eau/éthanol, l'une des phases contenant le fluor et l'autre l'étain. Une solution transparente est obtenue après l'ajout de fluor, elle est

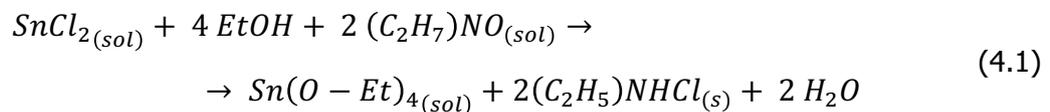
laissée à reposer ( $\equiv$  mûrir) quelques heures (voire une nuit) à température ambiante et à l'air libre. Au cours du mûrissement la solution change de couleur, sa nouvelle teinte peut aller du jaune pâle au jaune orangé, cf. Figure 4.2.2—5. Ce changement est décrit dans la littérature [168, 193], et marque l'obtention d'un sol  $\text{SnO}_2$ .



**Figure 4.2.2—5** : Photographies de différentes solutions éthanol +  $\text{SnCl}_2$  après quelques heures de vieillissement

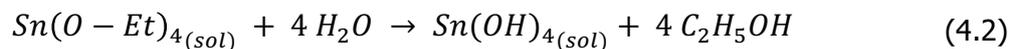
Les équations des réactions chimiques ayant lieu au cours du protocole ci-dessus et permettant d'obtenir un sol présenté sur la figure ci-dessus sont les suivantes :

- Alcoolyse du dichlorure d'étain dihydraté en présence de monoéthanolamine :



La monoéthanolamine a un double emploi :

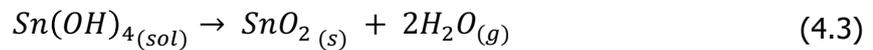
- elle permet de catalyser la réaction d'hydrolyse de Sn tout en éliminant les chlorures en solution, comme on a pu le voir avec l'équation (4.1) ci-dessus. Cela permet de n'avoir que du fluor dans le composé final.
- L'hydrolyse des ligands d'éthoxyde d'étain par l'eau atmosphérique :



Un volume de sol suffisant pour pouvoir y tremper directement nos échantillons a été préparé. Dans le cas des plaques de verre, le retrait se fait à vitesse constante ( $5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Entre chaque couche, on fait sécher/gélifier les échantillons pendant 10 min à l'étuve à  $120^\circ\text{C}$ . Les échantillons sont ensuite séchés 24 h à l'étuve à  $120^\circ\text{C}$  afin d'éliminer un maximum de solvant avant calcination dans le but d'obtenir un film aussi dense que possible. La calcination (ou recuit) est réalisée avec une température allant de  $350^\circ\text{C}$  à  $550^\circ\text{C}$  pour des

durées comprises entre 4 et 8 heures. Des poudres, synthétisées dans les mêmes conditions que les films, sont produites afin de permettre certaines analyses non-réalisables sur nos supports de grandes tailles, notamment les analyses DRX permettant de vérifier la cristallinité des produits obtenus.

➤ La réaction de calcination, ou recuit sous air, est la suivante :



On élimine aussi les résidus de solvant (éthanol) sous la forme de  $\text{CO}_2(g)$ .

#### 4.2.2.5 État de l'art pour la synthèse de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

L'alumine peut exister dans d'autres structures que la structure corindon ou  $\alpha$ -alumine. On appelle ces formes secondaires des alumines de transition car elles apparaissent avant la structure corindon lorsque des oxydes d'aluminium sont déshydratés. N'ayant pas les mêmes structures, ces alumines de transition n'ont pas non plus les mêmes propriétés que l' $\alpha$ -alumine.

Ainsi, la  $\gamma$ -alumine présente des particules de plus petite taille et donc une plus grande surface spécifique. De ce fait, elle sera plus à même d'accueillir d'autres composés et ce sur une surface plus importante.

Au-delà d'une surface spécifique plus importante, la  $\gamma$ -alumine présente également une structure bien moins cristalline que le corindon comme en atteste leur analyse par diffraction des rayons X, visible à la Figure 4.2.2—6.

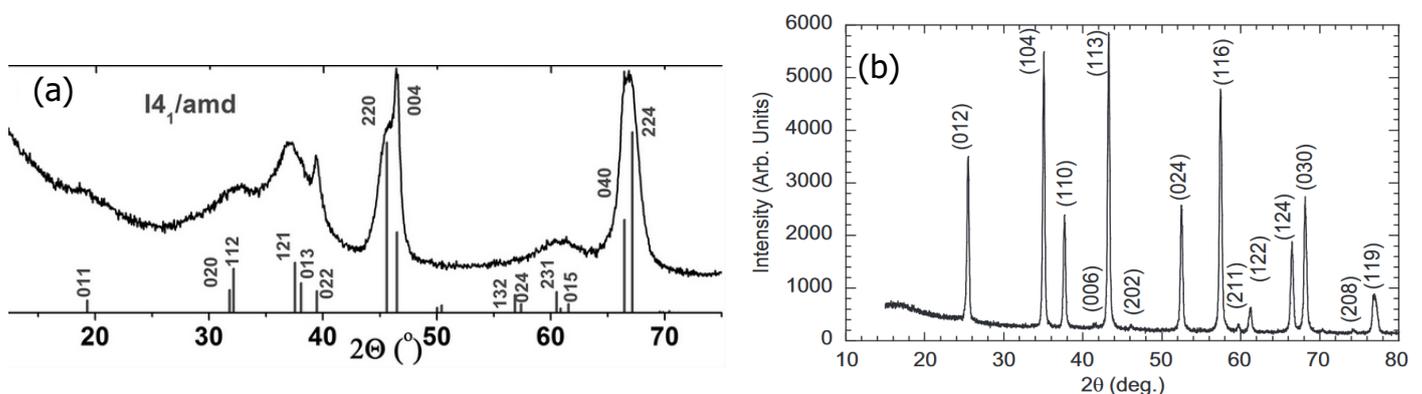
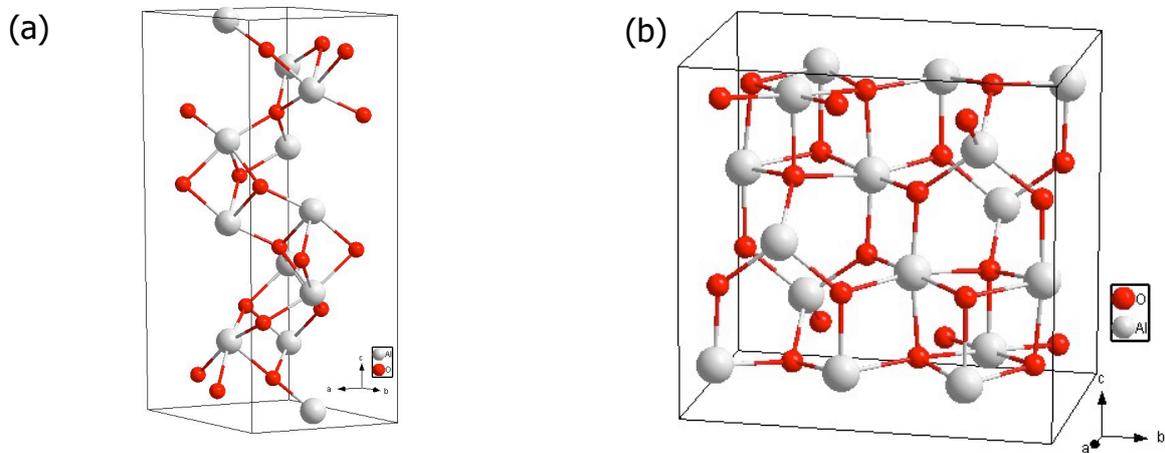


Figure 4.2.2—6 : Spectre DRX de (a) – la  $\gamma$ -alumine [194] ; (b) – l' $\alpha$ -alumine [195]

D'ailleurs, toutes les alumines de transition ont une structure de moindre cristallinité par rapport à la structure corindon [196]. De ce fait, il est plus difficile de déterminer leurs

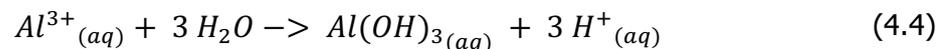
structures. Ainsi, plusieurs modèles sont proposés pour la structure cristalline de la  $\gamma$ -alumine. En considérant une structure cubique non-spinelle de la  $\gamma$ -alumine [197], [198], les mailles élémentaires sont les suivantes :



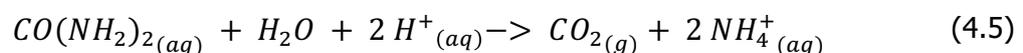
**Figure 4.2.2—7 :** Mailles élémentaires (a) – de l'alpha et (b) – de la gamma-alumine [196]

La gamma-alumine peut être obtenue en déshydratant de la boehmite [196] ou par procédé sol-gel suivi d'une calcination, voie qui a été suivie pour la mise en forme des matériaux.

L'étape préliminaire à la synthèse d' $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  est l'obtention d'un gel de boehmite. Le nitrate d'aluminium est le précurseur le plus employé dans la littérature consultée. Il est le plus souvent utilisé sous sa forme nonahydratée,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , car sa forme hexahydratée est hygroscopique, ce qui rend délicat la quantification de l'aluminium contenu dans une masse de produit donnée. Dissocié en solution sous la forme d'ions, il s'hydrolyse ainsi :



Pour qu'un gel se forme, il est nécessaire de favoriser la condensation. Pour ce faire il faut que le pH de la solution soit basique. Les solutions aqueuses de nitrate d'aluminium ayant un pH acide (environ 3), l'ajout d'une base est nécessaire. L'ammoniac, ajouté goutte à goutte [199], ou l'urée  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [200] peuvent jouer ce rôle. En effet, l'hydrolyse de l'urée en milieu acide à température modérément élevée ( $> 60^\circ\text{C}$ ) contribue à la formation d'ions ammonium qui basifient la solution de façon contrôlée et permettent la formation du gel [201] ; [202]. L'équation ci-dessous présente l'hydrolyse de l'urée en milieu acide [203] :



La basification du milieu contribue à la condensation des colloïdes et à la formation d'un gel colloïdal de pseudo-boehmite auquel on attribue la formule  $\text{AlO}(\text{OH})_{(\text{gel})}$  bien qu'il contienne nécessairement des liaisons Al-O-Al.

Ce gel peut être utilisé pour faire du dip-coating ou peut être directement calciné entre 500 et 750°C, pour obtenir, au choix, un revêtement ou une poudre de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Lors d'une synthèse de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  par réaction sol-gel à pH maintenu constant par l'ajout d'ammoniaque, les auteurs ont relevé l'influence du pH de la réaction sur la morphologie de la poudre obtenue après calcination pendant 4h à 550°C. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 4-3. Lorsque la condensation se fait à un pH inférieur à 8, une analyse par diffraction des rayons X permet de voir que l'alumine obtenue n'est plus amorphe et n'est pas identifiable en tant qu' $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . De plus, la taille finale des particules obtenues après calcination du gel augmente avec le pH. Partant de ce constat, une synthèse à un pH autour de 9 est préconisée. Ce pH peut être obtenu en effectuant la réaction sol-gel avec du nitrate d'aluminium nonahydraté et de l'urée dans les proportions suivantes :  $[\text{Al}^+]/\text{Urée} = 1/13$  [200].

pH lors de la synthèse	Taille des nanoparticules (nm)	Type d'alumine synthétisée
7	4	(phase moins cristalline)
8	4,2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
9	5	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
10	5,5	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

**Tableau 4-3 :** Influence du pH sur la taille des nanoparticules et le type d'alumine synthétisée [199]

Si le pH influe sur le type d'alumine synthétisée et la taille des nanoparticules, c'est également le cas de la température de calcination :

Température de calcination (°C)	Taille des nanoparticules (nm)	Type d'alumine synthétisée
500	4,2	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
550	4,8	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
750	6,2	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
900	7	$\gamma'$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
950	7,5	Polymorphe ( $\theta$ , $\gamma'$ , $\alpha$ )

**Tableau 4-4** : Influence de la température de calcination sur la taille des nanoparticules et le type d'alumine synthétisée, pour une synthèse à pH = 9 et un temps de calcination de 4 h [199]

Jusqu'à 750 °C une alumine  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est obtenue, puis à 950 °C plusieurs structures coexistent dans la poudre synthétisée. Ainsi pour synthétiser de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est préférable de calciner le gel de boehmite entre 500 et 600 °C.

#### 4.2.2.6 Protocole mis en œuvre pour la synthèse de $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le protocole ci-dessous a été établi afin de mener à bien la synthèse d' $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en tenant compte des paramètres présentés ci-dessus.

Dans un bécher de 500 mL, 23,4 g d'urée (0,1 mole) sont dissous dans 300 mL d'eau bi-permutée (H<sub>2</sub>O bip). Une fois l'urée en solution, 11,34 g d'aluminium nitrate, nonahydraté (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9 H<sub>2</sub>O) (ratio molaire 13 : 1) sont ajoutés. La solution est maintenue sous agitation jusqu'à dissolution complète de l'aluminium nitrate. Le mélange est ensuite transféré dans un ballon afin de le chauffer sous reflux à une température de 70-75 °C. Ce chauffage est maintenu plusieurs heures (de 1 à 12 h) jusqu'à obtention du gel. La formation du gel aura lieu au fond du récipient formant une pâte opaque blanchâtre, très visqueuse et très dense, cf. Figure 4.2.2—8 (plus le chauffage dure, plus le gel sera visqueux). Le pH final de l'ensemble est compris entre 8 et 9. Ce gel permet d'obtenir une couche conséquente de  $\gamma$ -alumine par dip-coating une fois calciné à 550 °C pendant 4h.



*Figure 4.2.2—8 : Photographie du gel de boehmite permettant la synthèse de la  $\gamma$ -alumine*

Lors du procédé de dip-coating appliqué aux pastilles réfractaires, présentées sur la Figure 4.2.2—3, il est important d'éliminer l'excédent de gel présent dans les pores avant de procéder au séchage afin d'obtenir le meilleur film possible. En effet, au cours du séchage, ou de la calcination, l'excédent de gel s'écroulera sous forme de poudre et risquera d'entraîner le reste du film avec lui.

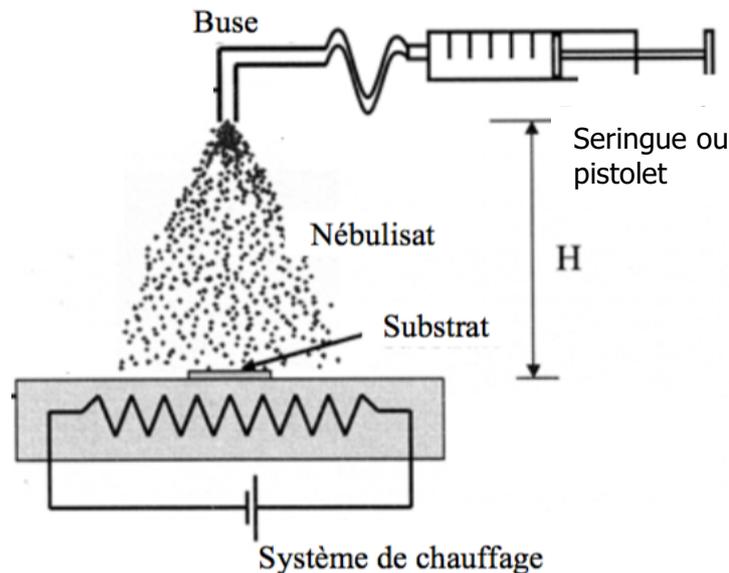
## 4.2.3 Spray-pyrolysis

### 4.2.3.1 Principe général

Le spray-pyrolysis ou pyrolyse par spray est une technique de synthèse des oxydes métalliques extrêmement proche du sol-gel. Elle fait appel aux mêmes précurseurs et met en jeu des mécanismes similaires. Elle peut néanmoins être considérée comme plus simple puisqu'il n'est pas nécessaire de faire vieillir le sol ou d'effectuer un séchage préalable des échantillons. Elle consiste à vaporiser, à l'aide d'un nébuliseur (ou atomiseur), une solution contenant les différents réactifs directement sur le substrat chauffé (cf. Figure 4.2.3—1). La température du substrat permet l'activation des différentes réactions chimiques entre les réactifs et le substrat.

L'opération de synthèse peut être effectuée à l'air ou dans une enceinte sous un certain vide, environ 50 torrs. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont pour conséquence des changements de la taille et de la composition des gouttelettes, ce qui provoque la réaction des précurseurs. Le point auquel ces transformations ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature et de

l'écoulement du gaz vecteur, de la solution de précurseurs et, finalement, du profil de température entre le bec et le substrat.



*Figure 4.2.3—1 : Représentation schématique d'une installation de spray-pyrolysis*

#### 4.2.3.2 Protocole de synthèse de $\text{SnO}_2$ dopé, ou non, en fluor

Le protocole de préparation du sol d'étain dans l'éthanol est exactement le même que celui réalisé pour le procédé de dip-coating, cf. paragraphe 4.2.2.3 pour plus de détails, bien qu'il ne soit pas nécessaire d'attendre un vieillissement du sol.

Les substrats de verre ont été nettoyés à l'éthanol puis soufflés par de l'air sous pression afin d'éliminer toutes traces de composés organiques et de poussières. Ils ont ensuite été pré-calcinés à 500 °C afin de s'assurer de l'absence de toute contamination de leurs surfaces.

Le dépôt a été réalisé sur des substrats sortis du four à 500 °C. Le temps de dépôts était d'environ 30 s puis l'échantillon était remis au four pendant 10-15 min. L'opération de dépôt était réalisée 5 fois puis l'échantillon restait à calciner 4 h à 500 °C.

## 4.2.4 Dorure par électrodéposition

### 4.2.4.1 Préparation d'une solution de dorure à partir d'une pièce d'or

Au vu du coût d'une solution d'ions  $\text{Au}^{3+}$  et des problématiques liées à l'emploi d'une telle solution pour l'utilisation souhaitée, nous avons choisi de réaliser les dorures à partir d'une pièce d'or, dans notre cas un demi-napoléon non-boursable (cf. Annexe E)

Après analyse MEB/EDX, cf. Figure 4.2.4—1, la pièce, comme annoncé par le vendeur, contient uniquement 94% d'or pour environ 4% de cuivre et 2% d'argent. Aucun autre composant n'a été détecté au cours de l'analyse. Pendant les opérations suivantes le cuivre et l'argent seront éliminés afin de ne conserver que l'or.

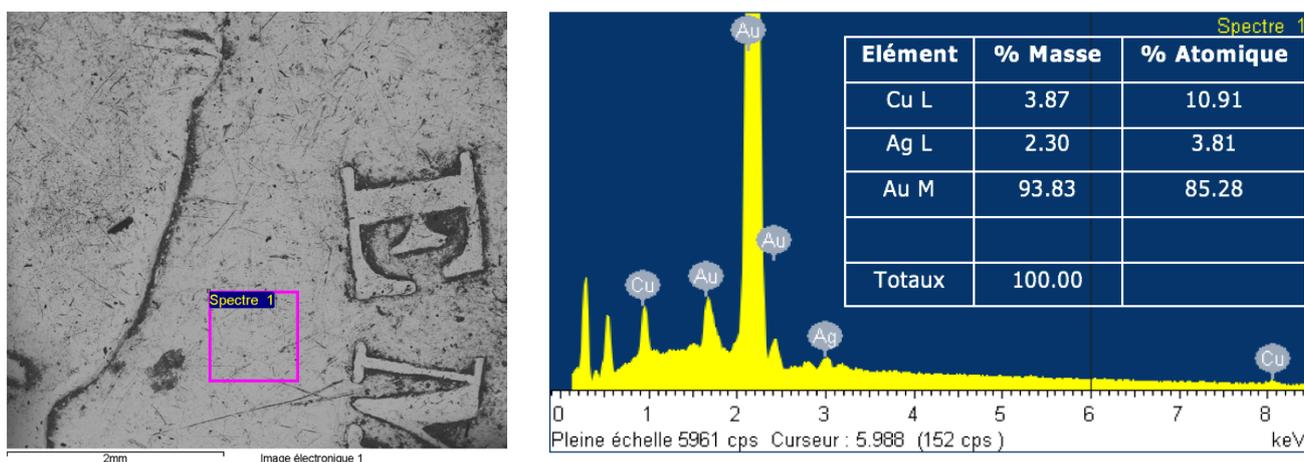


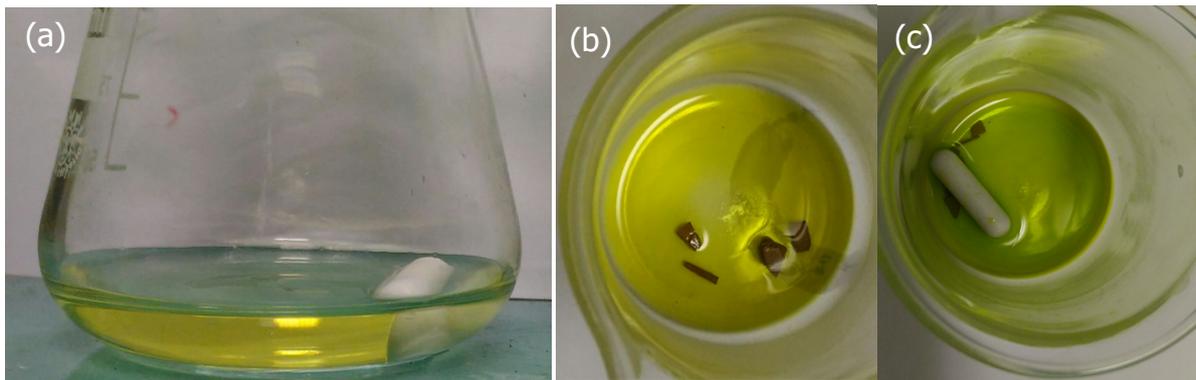
Figure 4.2.4—1 : Analyse MEB/EDX d'un demi-napoléon non-boursable

Le protocole détaillé ci-dessous a été mis en place après la consultation de la littérature [204-206].

L'or a été dissous dans une solution d'eau régale, obtenue en mélangeant de l'acide nitrique concentré,  $\text{HNO}_3$ , et l'acide chlorhydrique concentré,  $\text{HCl}$ , avec le ratio volumique 1 pour 2 ( $\text{HNO}_3$  :  $\text{HCl}$ ). Ce mélange d'acides, capable de dissoudre de l'or, a été réalisé sous la hotte aspirante et dans un bain de glace, car la réaction entre les deux acides peut être exothermique et entraîner le dégagement de dichlore gazeux,  $\text{Cl}_2$  ( $g$ ) qui est un gaz toxique lacrymogène et irritant pour les voies respiratoires. La solution prend rapidement une couleur jaunâtre, comme présenté sur la Figure 4.2.4—2 ci-dessous. Cette couleur est caractéristique de l'eau régale. Cette solution doit être préparée juste avant emploi car elle

se conserve très mal, HCl et HNO<sub>3</sub> se décomposant en divers composés gazeux (notamment du chlorure de nitrosyle, NOCl et du dichlore, Cl<sub>2</sub>).

Une masse de 0,5 g d'or découpé en petits morceaux a été placée dans 10 ml d'eau régale. L'attaque du mélange sur le métal a été rapidement constatable. Après quelques heures, une nuit dans notre cas, la pièce d'or est totalement dissoute. Une solution de couleur verdâtre contenant des chlorures d'or et des chlorures de cuivre a été obtenue, comme on peut le voir sur la photographie Figure 4.2.4—2



*Figure 4.2.4—2 : Photographies (a) – d'une solution d'eau régale (b) – d'une solution d'eau régale au commencement de la dissolution d'une pièce d'or et (c) – de la même solution une fois la pièce quasi dissoute*

Un grand volume d'eau a été ajouté, environ 100 à 150 mL pour 10 mL de solution acide, afin de faire précipiter les chlorures de cuivre, non solubles dans l'eau, et ainsi éliminer, par filtration, le cuivre de la solution. On a alors une solution très acide et fortement oxydante pour les métaux, contenant des ions auriques. Cette solution est inutilisable pour réaliser une électrodéposition sur un substrat métallique, car elle l'oxyde instantanément. Les ions auriques ont été précipités afin de pouvoir les utiliser dans un bain plus convenable. Tut d'abord la solution a été neutralisé en ajoutant de l'hydroxyde de potassium, KOH, environ 0,030 g pour notre volume de solution. Cette opération provoque une effervescence, il est donc recommandé de faire attention aux éventuelles projections. 3 g de ferricyanure de potassium K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> et 3 g de carbonate de potassium K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ont été ajoutés à la solution neutralisée. il s'est alors formé un précipité brun noirâtre qui est présenté sur la Figure 4.2.4—3. Ce solide a été récupéré par filtration sur Büchner. Plusieurs étapes de filtration ont été nécessaire pour obtenir la totalité du solide.



**Figure 4.2.4—3** : Photographie du précipité de cyanure aurique obtenu après filtration

La poudre ainsi obtenue a été séchée à l'étuve, ce qui permet sa conservation pour une utilisation ultérieure. Son analyse par la technique EDX a permis de confirmer qu'il s'agissait bien de cyanure aurique (grâce à l'identification des pourcentages molaires de chacun des éléments). L'ajout de cette poudre à de l'eau bi-permutée (ou eau bip) permet de former le bain électrolytique permettant le dépôt doré. Il est important de noter que ce sel de cyanure aurique est très peu soluble dans l'eau mais cela n'est pas un problème, bien au contraire. Une faible concentration d'ions aurique en solution permet d'obtenir une couche plus uniforme. Le sel se solubilise au fur et à mesure que les ions se déposent sur la surface à dorer. Néanmoins, on peut augmenter la solubilité du sel en basifiant légèrement le milieu, grâce à l'ajout d'environ 0,30 g de soude pour 150 ml d'eau.

#### 4.2.4.2 *Électrodéposition*

Avant toute tentative de dépôt, il est important d'avoir une surface propre. Le cuivre s'oxyde très facilement à l'air libre. Comme on peut le voir sur la Figure 4.2.4—4, le cuivre métallique a un aspect brillant et une couleur caractéristique tandis que les oxydes bien qu'ayant une couleur similaire (et non pas bleue, contrairement à la croyance commune) sont beaucoup plus ternes. Quelques gouttes d'acide nitrique dilué,  $\text{HNO}_3$  (environ 0,05 M), ont été déposées sur une surface de cuivre oxydée. La solution a réagi avec la surface pendant quelques dizaines de secondes avant d'être éliminée par un papier absorbant, la Figure 4.2.2—7 permet d'observer l'effet de cette étape de nettoyage. La pièce a été rincée à l'eau bi-permutée afin d'éliminer les traces d'acides et les éventuelles poussières laissées par le papier absorbant. La pièce n'est pas séchée avant l'étape de dépôt puisque qu'elle va être plongée dans l'eau pour cette opération.



**Figure 4.2.4—4** : Photographie d'une plaque de cuivre (a) – avant et (b) – après nettoyage à l'acide nitrique dilué (0,1 M)

Avant d'être immergée dans la solution basique contenant le cyanure aurique, la pièce, correctement nettoyée, est branchée à la borne négative du générateur de tension, devenant ainsi la cathode (siège de la réduction des ions  $\text{Au}^{2+}$  en  $\text{Au}_{(s)}$ ). Deux contre-électrodes en graphite, branchées à la borne positive du générateur de tension, sont placées de chaque côté de la cathode. Un ampèremètre est branché au circuit afin de contrôler le courant fourni lors de la procédure de déposition. La tension appliquée varie entre 4 et 6V afin de limiter le courant appliqué à un maximum de  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Une attention particulière doit être portée à la présence et l'intensité du dégagement gazeux à la cathode car un dégagement trop important peut perturber la qualité du dépôt doré.

On peut estimer la quantité d'or déposée au cours de la manipulation à l'aide de l'équation suivante :

$$m_{au} = \frac{I \times t}{3 \times F} \times M_{Au} \quad (4.6)$$

avec  $m_{au}$  : la masse d'or déposée sur la surface en g

$I$  : l'intensité du courant appliqué en A

$t$  : la durée du dépôt en s

$F$  : la constante de Faraday soit  $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

$M_{Au}$  : la masse molaire de l'or soit  $197 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Une fois cette masse d'or déposée obtenue on peut estimer l'épaisseur maximale du dépôt

$$E_{\text{dépôt Au}} = \frac{m_{au}}{S \times m_{V(Au)}} \quad (4.7)$$

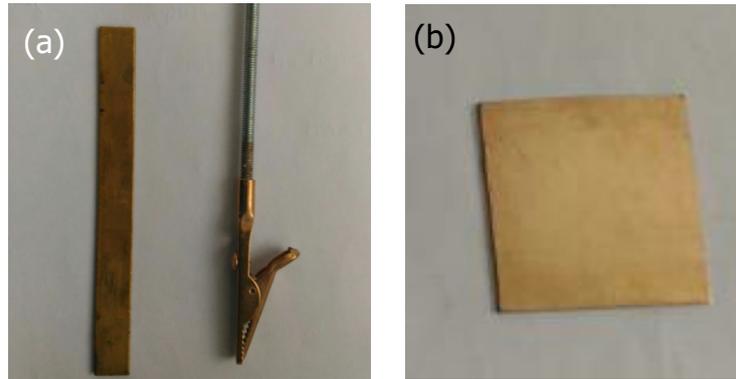
avec  $E_{\text{dépôt Au}}$  : l'épaisseur du dépôt en cm

$S$  : la surface à couvrir en  $\text{cm}^2$

$m_{V(Au)}$  : la masse volumique de l'or soit  $19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Un courant de  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 30 min permet d'obtenir une épaisseur maximale du dépôt de  $6,3 \mu\text{m}$ , ce qui est plus que suffisant pour l'utilisation souhaitée de ces électrodes. Les résultats obtenus à la fin du processus sont présentés à la

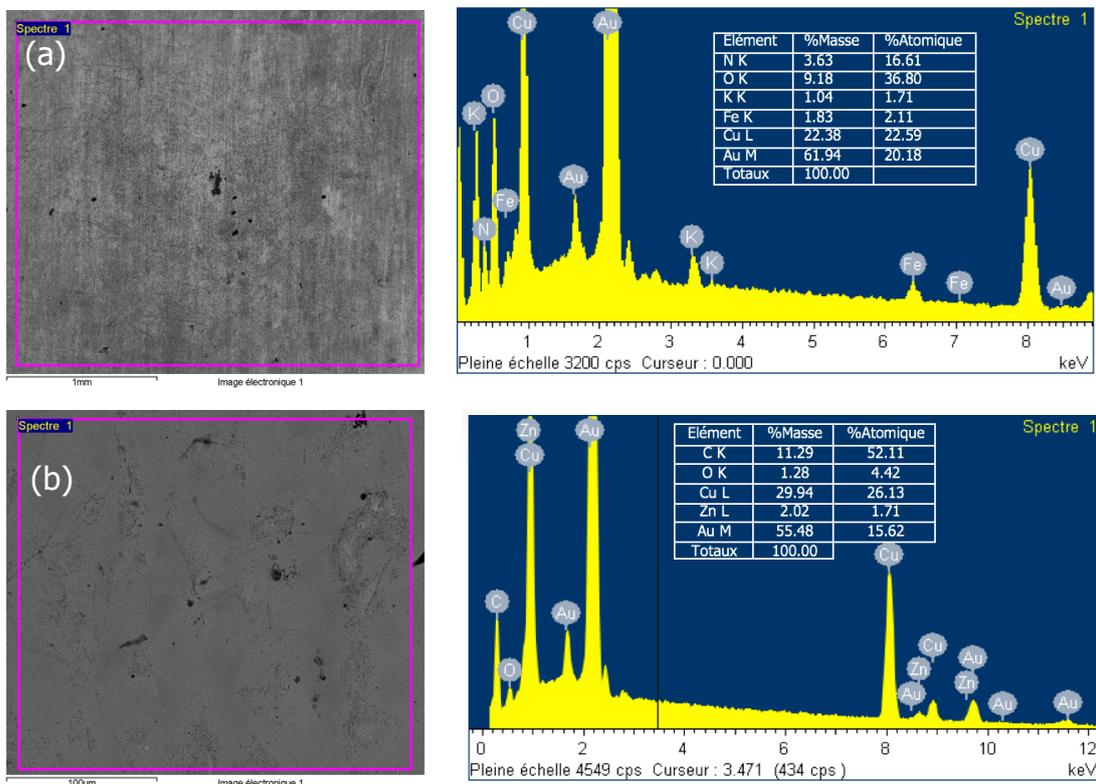
Figure 4.2.4—5, les dépôts présentent des aspects différents, l'un étant plus terne que l'autre.



**Figure 4.2.4—5** : Photographie (a) – d'une plaque de cuivre et d'une pince crocodile (dépôt terne); (b) – d'une plaque de cuivre (dépôt brillant) dorées par électrodéposition

Bien que présentant des aspects différents, les plaques n'ont pas pu être distinguées par analyse EDX (cf.

Figure 4.2.4—6), elles présentent toutes deux des dépôts homogènes et de même composition. Ces deux électrodes ont pu être utilisées pour les expériences ci-dessus.



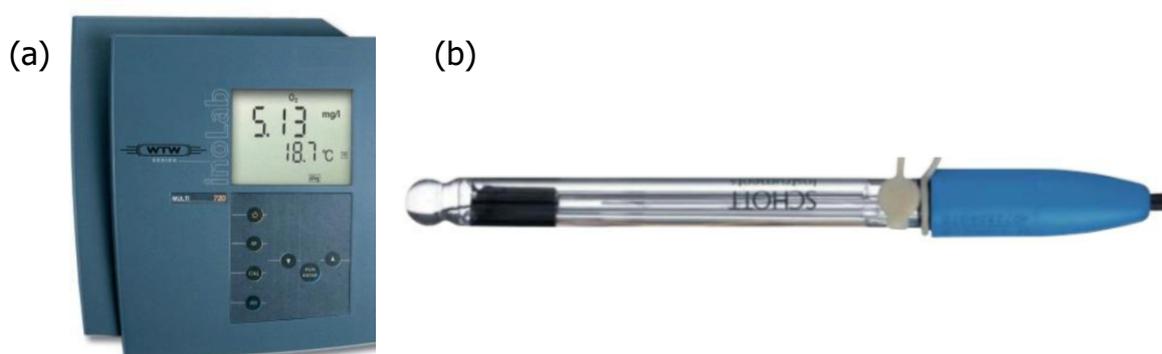
**Figure 4.2.4—6** : Analyse MEB/EDX (a) – d'un dépôt doré terne ; (b) – d'un dépôt doré brillant réalisés par électrodéposition

## 4.3 Méthodes d'analyses mises en œuvre

### 4.3.1 pH-métrie réactionnelle

Toutes les mesures de l'indice de pH des solutions de test ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire InoLab pH720 muni d'une électrode SCHOTT®, cf. Figure 4.3.1—1.

Avant chaque série de mesures, le pH-mètre était calibré en utilisant deux solutions tampons ayant les indices de pH 7 et 4.



*Figure 4.3.1—1 : Vue générale (a) – du pH-mètre de laboratoire InoLab 720 ; (b) – de l'électrode SCHOTT à membrane de verre*

L'eau désionisée conditionnée à pH 7 par une solution de NaOH a été utilisée en tant qu'électrolyte. Bien que les volumes de solution d'électrolyte dans la cellule soient toujours invariables ( $1 \text{ cm}^3$ ), le volume de test s'élevait à  $2 \text{ cm}^3$  ( $1 \text{ cm}^3$  prélevé de la cellule électrolytique (identique à celle présentée sur la Figure 4.4.2—1) +  $1 \text{ cm}^3$  d'eau désionisée conditionnée à l'indice de pH 7) afin de rendre les résultats plus précis. Chaque essai effectué avec  $\Delta U$  constant a été reproduit 3 fois. Toutes les mesures des indices de pH après chaque test particulier ont aussi été répétées 3 fois.

Selon les schémas réactionnels présentés dans l'état de l'art, des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  provenant des anions d'hydroxydes  $\text{OH}^-$  sont consommés sur la surface de l'anode d'oxyde, tandis que des ions hydroniums s'accumulent dans le milieu réactionnel, car, pour chaque anion d'hydroxyle apparu grâce à la dissociation de l'eau et transformé ensuite en radical  $\text{HO}^\bullet$ , un seul ion hydronium se forme. La concentration des ions hydronium dans la solution de test à la fin du procédé électrolytique peut être utile à l'évaluation du nombre des radicaux hydroxydes formés dans le temps.

La technique de pH-métrie peut donc être utilisée comme une méthode pour la détection directe (!) des radicaux HO<sup>•</sup> dans des milieux aqueux, avec certaines limites d'application qui seront discutées dans la partie « Résultats et discussion ».

Les échantillons préparés pour des mesures quantitatives (2 cm<sup>3</sup>) sont constitués des solutions prélevées directement à partir de la cellule électrolytique (1 cm<sup>3</sup>) et d'eau désionisée conditionnée à l'indice de pH 7 (1 cm<sup>3</sup>). Leurs indices de pH se définissent de la façon suivante :

$$pH_{mélange} = -\log \frac{V_{mélange} \cdot 10^{-pH_{mélange}} + V_{init} \cdot 10^{-pH_{init}}}{V_{prélev} + V_{init}} \quad (4.8)$$

Le calcul des indices de pH des échantillons prélevés directement à partir de la cellule électrolytique est obtenu à partir de l'équation ci-dessous :

$$pH_{fin} = -\log \frac{V_{mélange} \cdot 10^{-pH_{mélange}} - V_{init} \cdot 10^{-pH_{init}}}{V_{prélev}} \quad (4.9)$$

Les significations des paramètres utilisés dans les équations (4.8) et (4.9) sont les suivantes :

- $V_{prélev} = V_{init} = 1 \text{ cm}^3$  – les volumes des solutions constituant les échantillons mélangés/prélevés, respectivement, directement à partir de la cellule électrolytique et de l'eau désionisée conditionnée à pH 7 ;  $V_{mélange} = V_{prélev} + V_{init} = 2 \text{ cm}^3$  ;
- $pH_{fin}$ ,  $pH_{init}$  – respectivement, les indices de pH de la solution extraite de la cellule électrolytique et de l'eau désionisée conditionnée à pH 7.

Par définition, une augmentation de la concentration des cations H<sup>+</sup> (notée  $\Delta[H^+]$ ) dans la solution extraite directement de la cellule électrolytique, par rapport à celle dans l'eau désionisée de départ, répond à l'équation ci-dessous :

$$\Delta[H^+] = 10^{-pH_{fin}} - 10^{-pH_{init}}, \text{ mol. L}^{-1} \quad (4.10)$$

Le nombre de moles de H<sup>+</sup> formés est égal à :

$$\Delta v[H^+] = \Delta[H^+] \cdot V_{prélev} = (10^{-pH_{fin}} - 10^{-pH_{init}}) \cdot V_{prélev}, \text{ mol} \quad (4.11)$$

### 4.3.2 Sondage des radicaux hydroxyles, HO•

Comme cela a été présenté précédemment, la génération des radicaux hydroxyles est une étape clef du mécanisme réactionnel. Leur détection et leur quantification sont donc nécessaires pour la compréhension et la validation de ce mécanisme. La détection des radicaux HO• peut être effectuée de manière directe ou indirecte.

La détection directe s'effectue à l'aide de la spectrophotométrie UV-Vis, le maximum d'absorption est situé près de 240 nm. Cette technique est utilisée majoritairement en phase gazeuse [207-208], mais elle est applicable aussi, avec des restrictions causées par les problèmes de sensibilité, en phase liquide.

Une autre technique, également utilisée en phase gazeuse, repose sur l'effet de fluorescence des radicaux hydroxyles sous excitation laser : excités à 282 nm, des HO• irradient dans le domaine entre 305 et 315 nm [207]. La limite de détection de cette technique est de l'ordre de  $100 \text{ HO}\cdot\text{cm}^{-3}$ , elle doit être donc considérée comme assez sensible.

La détection indirecte est basée sur le suivi d'espèces provenant des réactions chimiques entre des composés sondes et des radicaux hydroxyles (c'est pourquoi nous parlons de sondage des radicaux HO•). Ce type de détection est plus souvent utilisé dans la pratique analytique car souvent plus simple à mettre en œuvre. Une bonne sonde doit satisfaire les exigences suivantes :

- la concentration du produit final (cible de détection) dans le milieu réactionnel doit être strictement proportionnelle à la concentration des HO• formés ;
- la sélectivité de la réaction entre la sonde appliquée et le radical hydroxyle doit être la plus grande possible (si des réactions parasites contribuent au processus de transformation des radicaux HO•, leurs apports doivent être précisément quantifiés) ;
- tous les produits finaux (cibles de détection) doivent être stables dans le temps.

La méthode la plus appliquée pour la détection indirecte des radicaux hydroxyles dans différents milieux, y compris les substrats biologiques, est la technique de résonance paramagnétique électronique (RPE) ou Electron Paramagnetic Resonance (EPR) en anglais (ou plus simplement Spin Resonance, SR). Un exemple d'application de cette technique pour une étude de teneurs des radicaux HO• dans un tissu biologique est cité par Luo et *al.* [209]. La méthode RPE permet de détecter des espèces ayant des électrons non appariés. Comme

sa sensibilité pour la détection des radicaux hydroxyles reste très limitée, cette dernière s'effectue à l'aide des composés sondes appelés spin-traps qui, dans leurs états initiaux, sont « silencieux » en RPE mais qui se transforment en cibles aisément détectables après réaction avec les radicaux HO<sup>•</sup> [210-211]. Le coût très élevé de l'instrumentation RPE, tant en investissement qu'en maintenance, reste l'inconvénient majeur de cette technique analytique.

La spectrophotométrie UV-Vis peut également être appliquée pour la détection indirecte des radicaux hydroxyles dans des milieux réactionnels faiblement concentrés en composés organiques. L'une des premières propositions de sonde adaptée à cette technique a été faite en 1981. Il s'agit de l'application du 2-désoxyribose (cf. Figure 4.3.2—1), un dérivé du ribose obtenu par substitution d'un atome d'hydrogène par le groupe hydroxyle en position 2.

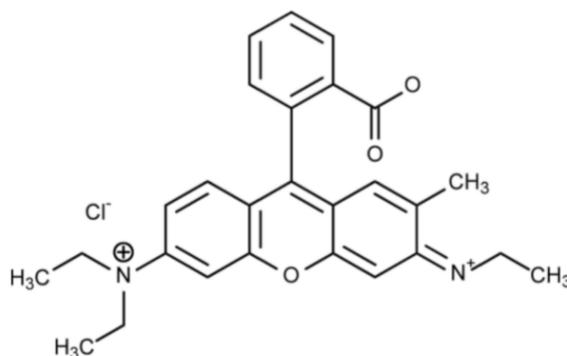


Figure 4.3.2—1 : Représentation du 2-désoxyribose

Après une séquence de transformations en présence de l'acide thiobarbiturique, le produit provenant de la réaction primaire entre le radical hydroxyle et le 2-désoxyribose donne un composé dérivé du malondialdéhyde qui absorbe à 532 nm [212].

La détection par fluorescence présente un intérêt particulier car sa sensibilité dépasse largement celle de la spectrophotométrie d'absorption. Par conséquent, cette technique est mieux adaptée à la détection de faibles concentrations des radicaux HO<sup>•</sup> (jusqu'à 10<sup>-9</sup> mol·L<sup>-1</sup>). Différentes sondes de fluorescence ont été décrites dans la littérature, notamment :

- l'acide benzoïque C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH qui réagit avec le radical hydroxyle en formant l'acide salicylique C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OHCOOH (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH + HO<sup>•</sup> → C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OHCOOH, une réaction à haute sélectivité) ; l'inconvénient majeur de cette sonde est la faible stabilité du produit final [213] ;

- l'acide téréphtalique  $C_6H_4(COOH)_2$ , dont la réaction avec le radical  $HO^\bullet$  conduit à la formation du 2-hydroxytéréphtalate fluorescent ( $\lambda_{exc} = 315 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 425 \text{ nm}$ ) [214]; le seuil de sensibilité est de  $3.10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

D'autres sondes pour la détection par absorption ou par fluorescence répandues sont le 4-nitrophénol  $C_6H_4NO_3$  et la phénylalanine  $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$ . Pour elles, comme pour toutes les sondes citées auparavant, la détection du radical hydroxyle est basée sur la formation et la détection des composés hydroxylés [215-217].

On trouve dans la littérature d'autres méthodes de détection pour la détection indirecte des radicaux, plus ou moins répandues, dans différents milieux [218-220].

Le principe de calcul utilisé dans cette étude pour la quantification de formation des radicaux hydroxyles repose sur la différence majeure entre deux types d'oxydation électrolytique de mêmes composés sur des anodes métalliques et sur des anodes d'oxydes.

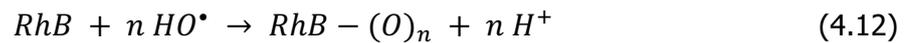
Sur des surfaces métalliques l'oxydation anodique s'effectue conformément à la première loi de Faraday : la quantité de substance formée lors du procédé d'électrolyse est proportionnelle au temps passé et à l'intensité du courant électrique (ce qui équivaut à la charge transmise).

La formation des radicaux hydroxyles sur des anodes métalliques s'avère impossible. Quant aux anodes élaborées en oxydes conducteurs, la génération sur leurs surfaces des radicaux hydroxyles doit être impérativement prise en compte (cf. le paragraphe 4.3). La présence de ces agents dans un milieu réactionnel contenant des sondes aux  $HO^\bullet$  influencera fortement l'efficacité de leur oxydation anodique : les taux d'oxydation dans ce cas doivent dépasser ceux qui peuvent être atteints, dans les mêmes conditions expérimentales, sur des anodes métalliques. La gamme de dérivés d'oxydation peut également être plus large dans le cas d'application des anodes à base d'oxydes.

Les paragraphes suivants présentent deux sondes organiques mises en œuvre, au cours de cette étude pour la détection des radicaux hydroxyles ainsi qu'une sonde inorganique.

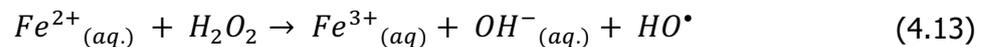
#### 4.3.2.1 Rhodamine-B, Rh-B

L'oxydation d'une molécule Rh-B par des radicaux hydroxyles s'effectue majoritairement soit par la destruction de ses cycles benzéniques, soit par sa désalkylation dans l'état adsorbé [221-222]. En général, le procédé d'oxydation d'une molécule de rhodamine-B par des radicaux  $HO^\bullet$  correspond au schéma conventionnel suivant :



Il est très difficile de définir incontestablement les natures chimiques de tous les dérivés d'oxydation qui se forment lors de nombreuses réactions représentées par ce schéma très simplifié. Par contre, l'évaluation, de façon précise, du nombre des radicaux hydroxyles consommés par une molécule (ou par une mole) Rh-B dans les conditions expérimentales choisies est toujours possible. Dans le cas où ce nombre est déterminé, la rhodamine-B peut jouer, le rôle de sonde de radicaux hydroxyles. Le rapport molaire entre la masse des HO<sup>•</sup> consommés et la masse de la Rh-B transformée en dérivés oxydés peut être défini comme le rendement expérimental R du procédé d'oxydation.

La détermination des valeurs R dans les conditions expérimentales choisies se base sur la mise en jeu de la réaction d'oxydo-réduction de Fenton considérée comme génératrice efficace de radicaux hydroxyles dans des milieux aqueux [223] :



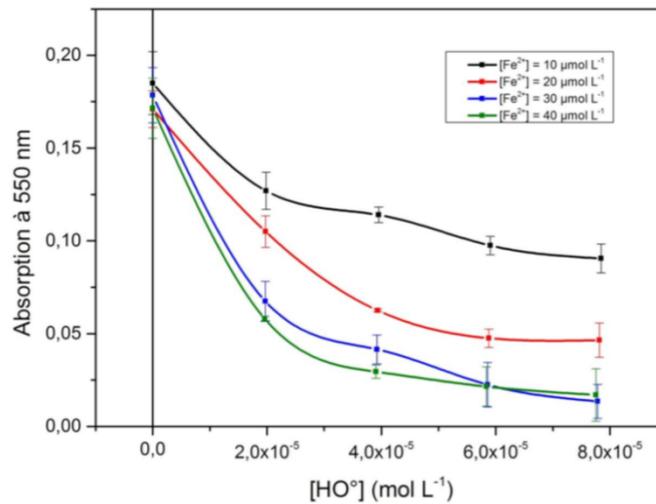
La rhodamine-B (concentration initiale – 2,0 μmol•L<sup>-1</sup>) a été utilisée en tant que molécule cible pour des radicaux hydroxyles. Une solution de sel de Mohr (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O a été choisie comme source des ions Fe<sup>2+</sup> (concentration initiale – 2,6 mmol•L<sup>-1</sup>). Afin d'empêcher l'hydrolyse de ce composé dans la solution aqueuse, l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fourni par PROLABO a été utilisé en tant qu'agent stabilisateur (concentration initiale – 4,9 mmol•L<sup>-1</sup>). Une solution de peroxyde d'hydrogène, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fournie par FLUKA (concentration initiale – 5,0 mmol•L<sup>-1</sup>) a été employée.

Les mélanges réactionnels sont élaborés selon la procédure suivante : d'abord, la solution de sel de Mohr est ajoutée sous agitation intense à la solution Rh-B, puis, également sous agitation, la solution de peroxyde d'hydrogène est ajoutée. Les tableaux (cf. Annexe F) répertorient les valeurs de volumes des solutions réactionnelles de chacun des trois composants cités ci-dessus.

Le volume final de chaque mélange a été complété à 10 cm<sup>3</sup> par ajout d'eau déminéralisée afin d'être ensuite incubé à la température de 20 °C pendant 10 min. Cette durée d'incubation a été considéré suffisante pour que la totalité des radicaux hydroxyles formés puisse réagir avec la rhodamine-B [223].

La décroissance des concentrations de la rhodamine-B dans chaque mélange de test a été suivie par la spectrophotométrie d'absorbance UV-Vis. Les mesures ont été réalisées à la longueur d'onde de 550 nm. Les résultats obtenus lors de ces essais préliminaires sont

exposés dans la Figure 4.3.2—2. Les teneurs des milieux réactionnels en HO• ont été calculées selon la stœchiométrie de l'équation (4.13).



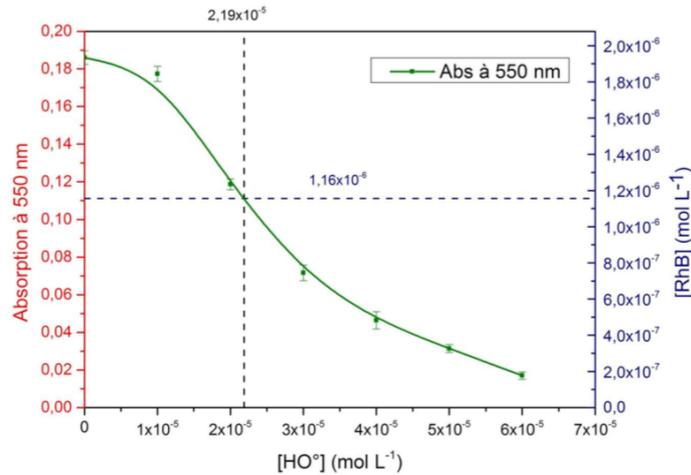
**Figure 4.3.2—2 :** Évolution des concentrations de la rhodamine B représentée par des unités d'absorbance en fonction des concentrations générées des radicaux hydroxyles dans le système réactionnel de Fenton à différentes teneurs initiales

Avec la concentration des cations Fe<sup>2+</sup> dans les solutions modèles de l'ordre de 40 μmol•L<sup>-1</sup> (cf. la Figure 4.3.2—2), les valeurs des rapports molaires  $\frac{\nu(RhB)}{\nu(H_2O_2)}$  et  $\frac{\nu(H_2O_2)}{\nu(Fe^{2+})}$  ont été expérimentalement définies comme 30 et 2, respectivement. Dans ces conditions, les radicaux HO• générés dans un milieu réactionnel, grâce à la mise en jeu de la réaction de Fenton, sont supposés être titrés en totalité par le composé cible (Rh-B).

La deuxième série d'essais (série finale, cf. la Figure 4.3.2—3) a été réalisée avec les paramètres opératoires optimisés lors d'essais préliminaires. Les concentrations et les volumes des solutions modèles utilisées sont répertoriés dans le tableau (cf. Annexe G).

La Figure 4.3.2—3 représente les résultats finaux obtenus dans les conditions expérimentales optimisées qui sont répertoriées ci-dessus.

En fonction de la puissance électrique appliquée, les concentrations de la rhodamine-B dans la cellule électrolytique varient différemment sur une anode métallique (oxydation purement électrolytiques) et sur une anode en oxyde procédant une oxydation combinée due à une contribution des radicaux HO• selon l'équation (4.12). Afin de quantifier la contribution des radicaux hydroxyles dans le processus de dégradation de la rhodamine-B sur une anode en oxyde, il faut comparer les taux d'oxydation du composé cible sur deux anodes dans les mêmes conditions opératoires.



**Figure 4.3.2—3** : Évolution de la concentration de la rhodamine-B via la concentration des radicaux HO<sup>•</sup> générés dans le système réactionnel de Fenton

La différence en taux d'oxydation de la Rh-B, à condition que tous les paramètres opératoires du procédé soient invariables, s'exprime en différence de ses concentrations finales dans les solutions de test extraites de la cellule électrolytique après deux essais réalisés en série : le premier – avec une anode en oxyde, le deuxième – avec une anode métallique :

$$\Delta C_i(RhB) = \Delta C_i^{Al}(RhB) - \Delta C_i^{SnO_2}(RhB) \quad (4.14)$$

où  $C_i$  est la concentration molaire de la solution de test, mol.L<sup>-1</sup>.

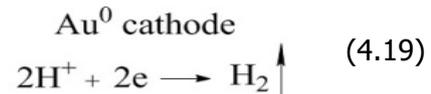
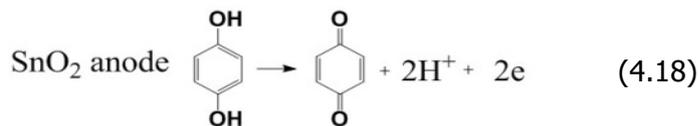
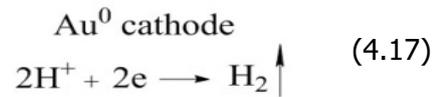
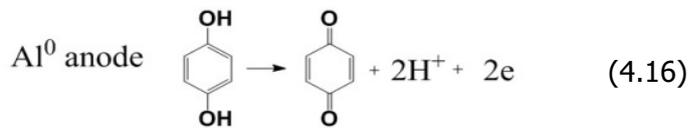
$$\Delta v_i(HO^{\bullet}) = R. \Delta C_i(RhB).V \quad (4.15)$$

où  $V$  est le volume de la solution de test (1 cm<sup>3</sup>).

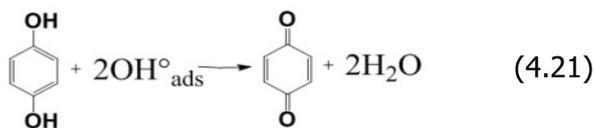
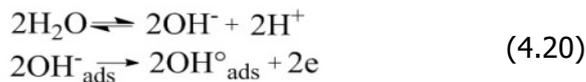
#### 4.3.2.2 Oxydation de l'hydroquinone (HQ) en benzoquinone (BQ)

Pour la quantification de formation des radicaux hydroxyles l'hydroquinone C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> a été choisie en tant que sonde aux HO<sup>•</sup>. Ce choix a été dicté par le fait que, dans les conditions expérimentales définies, l'hydroquinone (HQ), tant sur une anode métallique (Al<sup>0</sup>) que sur une anode d'oxyde (SnO<sub>2</sub>:F), s'oxyde en formant un produit d'oxydation unique, la 1,4-benzoquinone (cf. les schémas (4.16) - (4.21) ci-dessous). La différence de concentration finale en 1,4- benzoquinone des solutions de test, prélevées sur une anode d'aluminium et sur une anode constituée en SnO<sub>2</sub>:F, permet de définir d'une façon exacte le nombre des HO<sup>•</sup> formés par l'oxydation des anions d'hydroxyle sur la surface d'oxyde. En

effet, la contribution des réactions (4.20) et (4.21) à la surface de l'anode d'oxyde entraîne une consommation supplémentaire de la sonde appliquée directement liée à la quantité de radicaux hydroxyles formés.



**en complément :**



La différence en taux d'oxydation de l'hydroquinone, à condition que tous les paramètres opératoires du procédé soient invariables, s'exprime par la différence de ses concentrations finales dans les solutions de test extraites de la cellule électrolytique après deux essais réalisés en série : le premier – avec une anode d'oxyde, le deuxième – avec une anode métallique :

$$\Delta C_i(\text{HQ}) = \Delta C_i^{\text{Al}}(\text{HQ}) - \Delta C_i^{\text{SnO}_2}(\text{HQ}) \quad (4.22)$$

où  $C_i$  est la concentration molaire de la solution de test,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

$$\Delta v_i(\text{HO}^\circ) = R \cdot \Delta C_i(\text{HQ}) \cdot V \quad (4.23)$$

où  $V$  est volume de la solution de test ( $1 \text{ cm}^3$ ).

Il est important de préciser que théoriquement les radicaux hydroxyles générés à la surface d'anodes d'oxydes peuvent complètement minéraliser une molécule organique telle que HQ ou BQ, selon l'équation (4.24) ci-dessous [224-225] :



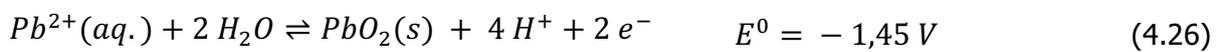
Néanmoins, d'après les travaux de Comninellis et *al.* [226] sur la dégradation du phénol sur des anodes d'oxydes en milieu aqueux, l'oxydation de l'HQ par les radicaux  $\text{HO}^\circ$  va jusqu'à BQ dans des conditions « douces » avec des durées de réactions limitées.

En plus du dosage HQ, un suivi du courant d'oxydation au cours de l'expérience est effectué grâce à un ampèremètre branché en série avec la cellule électrolytique.

#### 4.3.2.3 Oxydation des cations de plomb, $Pb^{2+}$

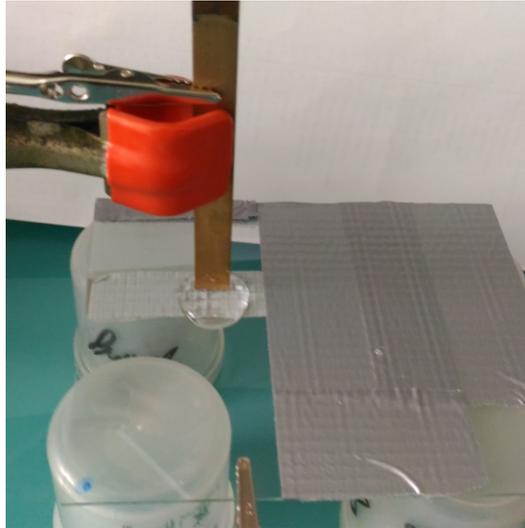
Ce dernier test, issu de manipulations mises en place par certains membres de l'équipe de recherche, pour l'étude des radicaux hydroxyles à la surface de matériaux photocatalytiques [73] est décrit ci-dessous.

On trouve dans la littérature plusieurs couples rédox pour le plomb [227]. Afin d'en faciliter la comparaison ils sont tous présentés dans le sens de l'oxydation de  $Pb^{2+}$  :



Les réactions (4.25) à (4.27), ci-dessus, ne sont donc pas spontanées mais peuvent avoir lieu sur toutes les électrodes dans le cas d'une électrolyse, tandis que la réaction (4.28) est spontanée en présence de radicaux hydroxyles. Les radicaux hydroxyles ne peuvent pas être générés par des anodes métalliques classiques dans nos conditions réactionnelles mais doivent exister à la surface des anodes d'oxyde métallique. Le dioxyde de plomb  $PbO_{2(s)}$  a une couleur caractéristique rouge brunâtre, il est donc facilement identifiable en cas de formation de dépôts surfaciques.

Afin de limiter les volumes de déchets à traiter, il a été décidé de limiter ces manipulations à de faibles volumes de travail. Une goutte ( $1\text{cm}^3$ ) d'eau plombée, dont la concentration initiale en  $Pb^{2+}$  est arbitrairement fixée entre 40 et  $100 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , a été déposée sur la surface de l'anode étudiée ( $2 \text{cm}^2$ ). Une cathode de cuivre dorée (surface de contact d'environ  $9 \text{mm}^2$ ) est mise au contact de la goutte afin de fermer le circuit, une photographie du montage est visible sur la Figure 4.3.2—4. La tension d'assistance varie entre 1 et 6 V. Un multimètre permet d'enregistrer le courant au cours de l'expérimentation (durée entre 15 et 30 min). La solution finale a été dosée par ICP afin d'évaluer la quantité résiduelle de cations  $Pb^{2+}$  en solution et ainsi déterminer la quantité de  $PbO_2$  déposée à la surface de l'anode étudiée.



**Figure 4.3.2—4** : Photographie de l'installation pour le test d'oxydation de  $Pb^{2+}$  à la surface d'une plaque d'oxyde d'indium-étain (ITO)

### 4.3.3 Mesure de résistance 4 points, méthode Van der Pauw

La méthode de Van der Pauw s'applique à tout échantillon plat, homogène et compact, de forme quelconque, dont l'épaisseur (« d ») est petite par rapport aux dimensions latérales. Quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique aux bords de l'échantillon (voir la Figure 4.3.3—1). En appliquant un courant entre deux points consécutifs ( $I_1^+$ ,  $I_2^-$ ) et en mesurant une tension entre les deux autres points ( $V_3^+$ ,  $V_4^-$ ) on obtient une résistance  $R_1 = \frac{V_{34}}{I_{12}}$ . Afin d'obtenir une valeur précise de la résistivité de l'échantillon on mesure aussi, par une simple rotation cyclique, les résistivités  $R_2 = \frac{V_{41}}{I_{23}}$ ,  $R_3 = \frac{V_{12}}{I_{34}}$  et  $R_4 = \frac{V_{23}}{I_{41}}$ . La résistivité est donnée par :

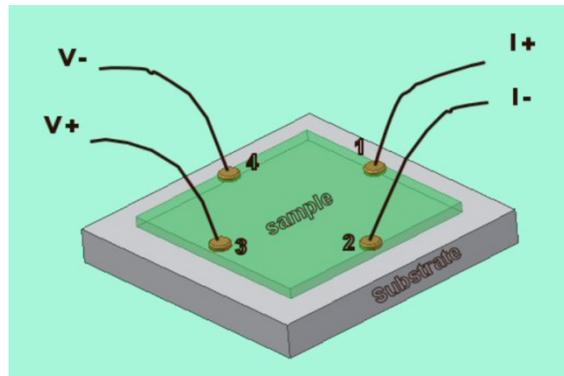
$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \bar{R} \cdot d \cdot F \cdot \left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (4.29)$$

avec  $\bar{R} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 R_i$

$d$  : l'épaisseur de la couche conductrice

$F \cdot \left(\frac{R_1}{R_2}\right)$  : un facteur de correction compris entre 0 et 1 qui tient compte de l'aspect asymétrique de l'échantillon. En général pour un échantillon de forme symétrique (circulaire, carré, ou en forme de croix)  $R_j \approx R_i$  donc  $\frac{R_1}{R_2} \approx 1$  et le facteur  $F = 1$ . Une correction importante est nécessaire si le rapport  $\frac{R_1}{R_2} \geq 10$ .

La méthode Van der Pauw s'applique couramment à la mesure de la résistivité de couches minces.



*Figure 4.3.3—1 : Représentation de la mesure d'une résistance en méthode 4 points [228]*

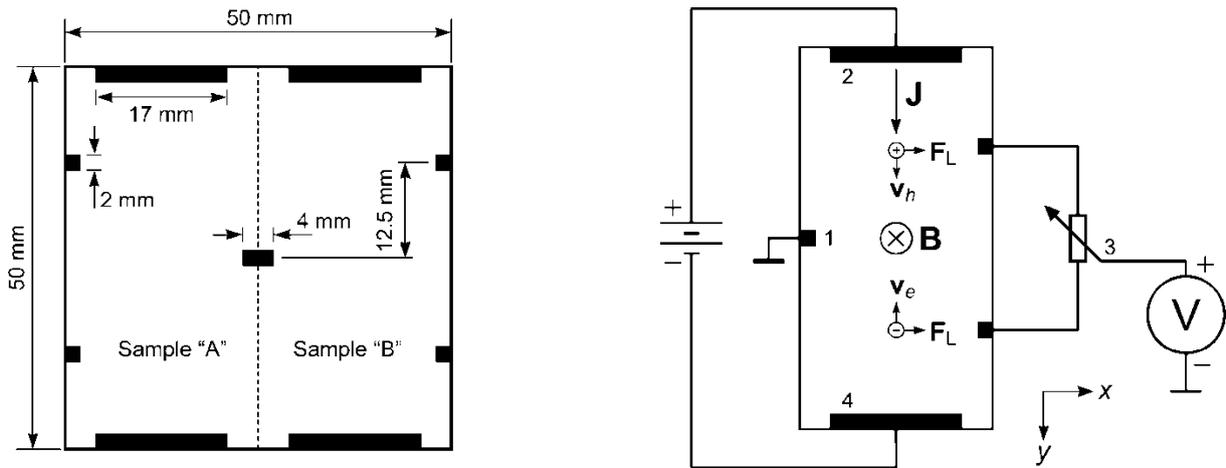
### 4.3.4 Mesure de l'effet Hall

L'effet Hall [229-230] a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall, qui l'a énoncé comme suit :

« Un courant électrique traversant un matériau baignant dans un champ magnétique engendre une tension perpendiculaire à ce dernier »

Autrement dit, lorsqu'on applique un champ magnétique de composante perpendiculaire au déplacement des électrons, les porteurs de charges sont, en plus d'être accélérés, mis en rotation autour de l'axe du champ magnétique. Si l'intensité du champ magnétique est suffisante, les porteurs de charges n'ont pas le temps de décrire un cercle complet autour de l'axe du champ magnétique et s'accumulent donc sur une des faces de l'échantillon. Cette accumulation entraîne l'apparition d'un champ électrique, nommé champ de Hall. Celui-ci est perpendiculaire au champ magnétique et au courant  $I$ , initialement présent avant l'application du champ magnétique. Ce champ électrique engendre sur les porteurs de charges une nouvelle force qui tend à diminuer la force de Lorentz (responsable de la mise en rotation des porteurs de charges) jusqu'à la compenser. Le régime stationnaire est atteint lorsqu'une tension fixe, nommée tension de Hall, perpendiculaire au courant initial  $I$  est apparue. Cette tension dépend des champs électrique et magnétique appliqués ainsi que des propriétés géométriques et électriques de l'échantillon étudié. En suivant les équations ci-dessous, et à condition que les autres paramètres soient connus, il est possible de déduire certaines propriétés des matériaux étudiés, telles que l'épaisseur de la couche conductrice.

La Figure 4.3.4—1 présente la mise en application de la mesure de cet effet.



**Figure 4.3.4—1** : Schéma (a) – des contacts électriques (zones noires) et du dimensionnement de l'échantillon expérimental TCO22-15 SOLARONIX ; (b) – du montage électrique pour la mesure de l'effet Hall

Une fois la tension de Hall mesurée on peut remonter à la nature des porteurs de charges, leur concentration et leur mobilité en suivant les équations suivantes :

$$U_H = \frac{U_{H1} - U_{H2} + U_{H3} - U_{H4}}{4} \quad (4.30)$$

avec  $U_H$  : la tension de Hall,  
 $U_{H1} - U_{H2}$  : la différence de potentiel entre les points 1 et 2 (cf. schéma ci-dessus),  
 $U_{H3} - U_{H4}$  : la différence de potentiel entre les points 3 et 4 (cf. schéma ci-dessus),

$$R_H = \frac{t \cdot U_H}{J_{24} \cdot B_Z} \quad (4.31)$$

avec  $R_H$  : le coefficient de Hall,  
 $t$  : l'épaisseur de la couche conductrice,  
 $J_{24}$  : l'intensité du courant électrique entre les points 2 et 4 (cf. schéma ci-dessus),  
 $B_Z$  : le champ magnétique appliqué.

Si  $R_H < 0$  alors la conductivité est de type  $n$  et donc les porteurs de charges libres (FCC) sont des électrons. Dans le cas contraire, la conductivité est de type  $p$  et les porteurs de charges sont donc des trous électroniques.

La relation entre le coefficient de Hall et la concentration en porteurs de charge est la suivante :

$$|R_H| = \frac{1}{e \cdot n} \Leftrightarrow n = \frac{1}{e \cdot |R_H|} \quad (4.32)$$

Avec  $e$  : la charge élémentaire soit  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C,  
 $n$  : la concentration en porteurs de charge.

On peut alors définir la mobilité de Hall des électrons :

$$\mu_n = |R_H| \cdot \sigma \quad (4.33)$$

avec  $\sigma$  : la conductivité électrique de l'échantillon (mesurée par la méthode 4 points) :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{t \cdot R} \quad (4.34)$$

avec  $R$  : la résistance mesurée de l'échantillon

L'équation (4.33) peut donc s'écrire :

$$\mu_n = \frac{|R_H|}{t \cdot R} \quad (4.35)$$

### 4.3.5 Microscopie à force atomique, AFM

La microscopie à force atomique (AFM) [231-233] est une technique d'imagerie à balayage de sonde qui permet de cartographier les interactions entre une pointe ultrafine, supportée à l'extrémité d'un levier souple encastré (cantilever), et une surface au contact de laquelle elle est amenée. Un faisceau laser focalisé sur l'extrémité du levier et une photodiode à quadrants permettent la mesure de la déflexion du cantilever. La force d'interaction pointe-surface se déduit de la déflexion verticale («  $d$  ») par la loi de Hooke :

$$F = k \cdot d \quad (4.36)$$

où  $k$  est la raideur du levier

L'utilisation de leviers avec des constantes de raideurs variées permet d'adapter la sonde au type d'échantillon exploré. L'AFM fonctionne alors en mode de contact. Il s'agit du mode le plus ancien de l'AFM, d'autres tels que le tapping ou le mode non contact, pour ne citer qu'eux, ont depuis été développés.

Les photographies Figure 4.3.5—1 présentent l'appareillage disponible au C2MA avec lequel les images AFM, présentées dans la suite de ce manuscrit, ont été acquises. L'avantage de cet appareillage réside dans un mode nommé ORCA qui est en fait un mode « conduction » (noté C-AFM en anglais pour Conductive-AFM). Le principe consiste à mesurer le courant électrique induit par une différence de potentiel entre la pointe de mesure et l'échantillon au cours d'une analyse topographique en mode contact. Grâce à un

détecteur adapté on obtient ainsi une carte de la conductivité surfacique de l'échantillon en même temps que sa topographie.



*Figure 4.3.5—1 : (a) – Vue d'ensemble de l'AFM Asylum Oxford MFP3D disponible au C2MA de l'IMT Mines Alès ; (b) – photographie de l'unité de mesure de l'AFM en fonctionnement*

## 4.3.6 Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie, MEB/EDX

### 4.3.6.1 Principe général

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de matériaux solides de natures et de dimensions variées (de la dizaine de cm de diamètre à la dizaine de nm) [234-237]. Dans un MEB classique l'échantillon doit remplir les trois conditions suivantes pour pouvoir être analysable :

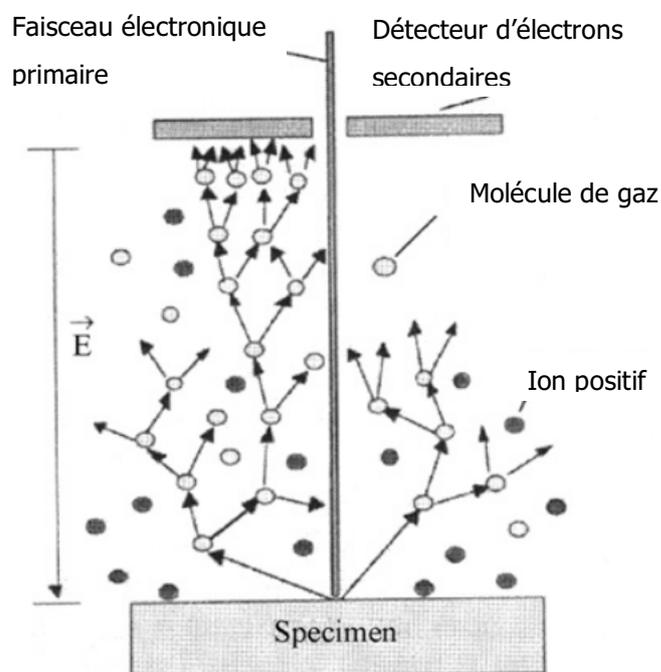
- le microscope conventionnel fonctionnant sous vide poussé ( $<10^{-5}$  mbar), l'échantillon doit supporter ce vide sans se dégrader ni le dégrader.
- la conductibilité électrique de l'échantillon doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Les isolants doivent être recouverts d'une mince couche conductrice.
- Enfin, l'échantillon doit présenter une bonne tenue au faisceau électronique. En effet, l'essentiel de l'énergie du faisceau d'électrons est dissipé en chaleur dans l'échantillon. Il y a donc risque de fusion ou de recristallisation locale selon la

tension d'accélération et/ou le courant. Ceci peut modifier, voire détruire l'échantillon, aussi bien que polluer le microscope par du dégazage.

Un MEB classique convient donc mieux à l'analyse de matériaux inorganiques même si tout échantillon remplissant les trois conditions ci-dessus peut être analysé.

Néanmoins des MEB, tel que celui en service au C2MA (cf. Figure 4.3.6—4) disposent d'un mode dit « environnemental » permettant de s'affranchir de la plupart des contraintes présentés ci-dessus. Ce qui entraîne un élargissement de la gamme des matériaux étudiables par MEB. Ces MEB sont aussi appelés MEB à pression contrôlée.

Le mode « environnemental » permet d'éliminer l'effet de « charge électronique » dû à l'absence d'évacuation des électrons apportés par le faisceau électronique à la surface d'un échantillon isolant. En effet, en mode « environnemental », des ions positifs sont créés lors de la rencontre entre les électrons du faisceau sonde et des atomes de gaz présents dans l'enceinte [235]. Ces ions sont projetés vers la surface de l'échantillon et viennent annihiler les charges négatives de surface. Ceci permet l'analyse de matériaux non-conducteurs sans effet de « charge électronique ». Ce processus est illustré sur la Figure 4.3.6—1 ci-dessous.

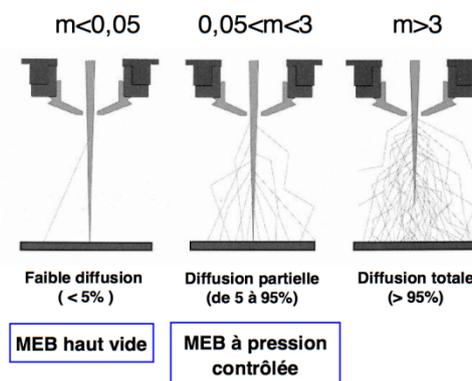


**Figure 4.3.6—1** : Schéma du principe de fonctionnement d'un MEB en mode environnemental [235]

Le nombre de collisions (et donc le nombre d'ions positifs générés) est directement lié à la pression au sein de l'enceinte du MEB, comme décrit par l'équation (4.37) :

$$m = \frac{\sigma \cdot P \cdot L}{k \cdot T} \quad (4.37)$$

Il est souhaitable que le paramètre « m » soit assez grand pour décharger convenablement la surface de l'échantillon. Cependant plus « m » est important plus le nombre de collisions augmente ce qui entraîne un phénomène de diffusion partielle qui vient élargir le diamètre de la sonde (et donc réduire la résolution de l'image). Un « m » maximum n'est donc pas souhaitable si l'on souhaite conserver une image exploitable (cf. Figure 4.3.6—2 pour voir les différents régimes de diffusion [235]). Cette figure permet de visualiser que le paramètre « m » ne doit pas excéder 3 sinon la diffusion du faisceau incident devient trop importante ce qui entraîne une perte préjudiciable de la résolution de l'image.

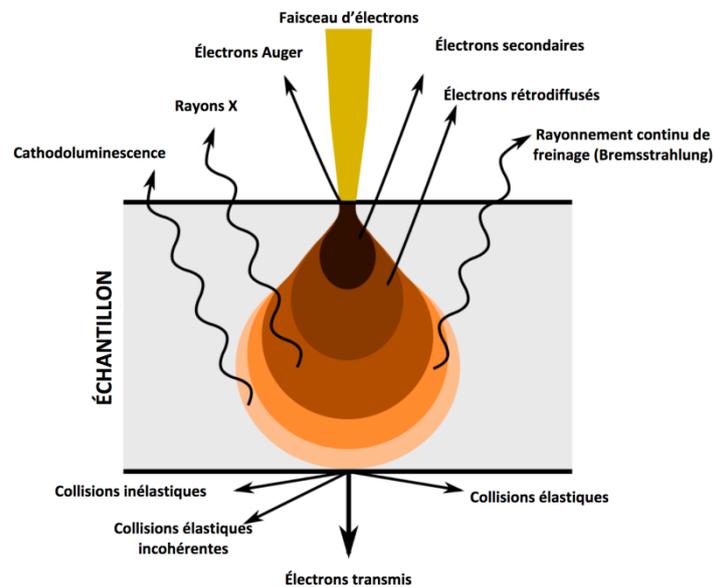


**Figure 4.3.6—2** : Les différents régimes de diffusion dans un MEB environnemental [235]

#### 4.3.6.2 Interactions entre le faisceau électronique sonde et la matière

Lorsque le faisceau d'électrons entre en contact avec l'échantillon il est dissipé par une succession d'interactions élastiques et inélastiques avec les atomes de l'échantillon. Le volume de l'échantillon en interaction avec le faisceau électronique prend la forme d'une « poire » (cf. Figure 4.3.6—3) dont la taille dépend de l'énergie primaire du faisceau et de la densité de l'échantillon. Cette « poire » permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon, néanmoins il est important de limiter sa taille si l'on veut conserver une analyse topographique de bonne qualité. En effet si le rapport entre la section maximale de la « poire » et la section du faisceau d'électrons devient trop important, les radiations

émises par le volume viennent perturber l'analyse des radiations fournissant des informations de surface, ce qui entraîne une perte de résolution.



*Figure 4.3.6—3 : Schéma de la poire de diffusion issue de l'interaction entre le faisceau électronique incident et l'échantillon dans un MEB [238]*

L'image de base du MEB est formée d'un mélange en proportion variable des signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés :

- Les électrons secondaires sont des électrons faiblement liés éjectés des couches externes des atomes de l'échantillon. Ils participent donc essentiellement à l'acquisition du contraste topologique.
- Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau incident ayant perdu de l'énergie au cours d'interactions avec l'échantillon. Le taux de rétrodiffusion est directement croissant avec le numéro atomique de l'échantillon. Un élément lourd donnera un signal intense (clair), un élément léger un signal faible (sombre). Ils participent majoritairement au contraste de composition, fournissant ainsi une information chimique à propos de la surface de l'échantillon (c'est le mode BSE du MEB).

Comme on peut le voir sur la Figure 4.3.6—3, il existe d'autres types de signaux analysables parmi lesquels figurent les rayons X qui sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence issu de transitions électroniques. Ils sont constitués de photons (appelés photons X) dont la longueur d'onde est comprise entre  $10^{-3}$  et 10 nanomètres. Les photons X sont caractéristiques de la transition et donc de l'élément

concerné. L'utilisation d'une sonde EDX (énergie dispersive des rayons X) permet de trier les photons X par énergie mais aussi de compter les photons en fonction de leur énergie. Chaque photon détecté étant associé à un élément chimique leur détection permet une analyse chimique quantitative de la surface de l'échantillon. Il est important de noter que les photons X de trop basse énergie ne peuvent être détectés, l'analyse EDX ne prend donc pas en compte les éléments de petites masses atomiques tels que H, He, Li, Be, B.



*Figure 4.3.6—4 : Photographie du MEB utilisé au C2MA*

### 4.3.7 Diffraction des rayons X, DRX

La diffraction des rayons X (DRX), ou XRD en anglais (pour « X-ray diffraction ») est une puissante technique d'analyse, sans effets destructeurs, destinée à caractériser les matériaux cristallins [239-240]. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Ces directions peuvent être déterminées à l'aide de la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (4.38)$$

avec  $d$  : la distance inter-réticulaire

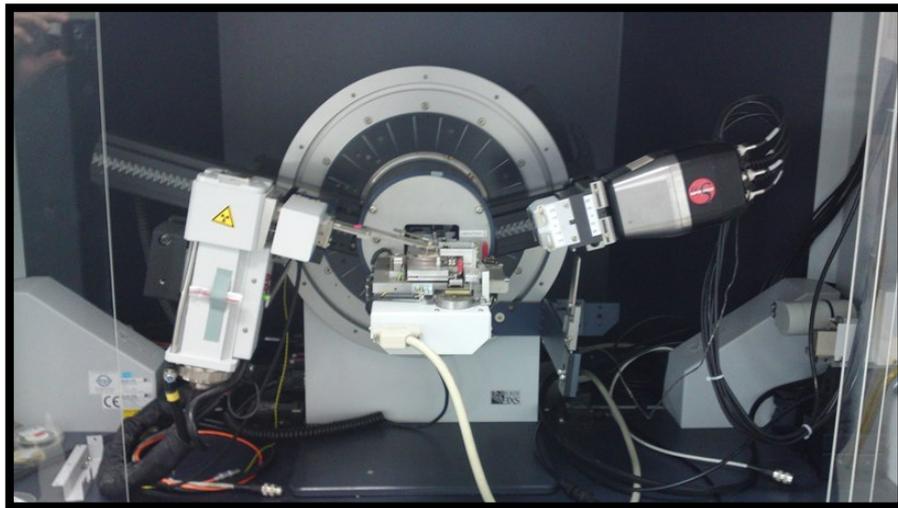
$\theta$  : le demi angle de déviation, i.e. le demi angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur

$n$  : l'ordre de réflexion (nombre entier)

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X utilisés

Le schéma de diffraction des rayons X est caractéristique de l'arrangement atomique dans un matériau cristallin donné. Une recherche dans une base de données des schémas de diffraction des rayons X permet alors l'identification rapide de la plupart des échantillons cristallins.

L'appareillage disponible au C2MA est un modèle D8 Advance de la marque Bruker, visible sur la Figure 4.3.7—1, il a essentiellement été utilisé pour vérifier la cristallinité de poudres afin de s'assurer de la qualité des produits synthétisés.



*Figure 4.3.7—1 : Photographie du diffractomètre à rayons X BRUKER D8 Advance présent au C2MA*

## 4.3.8 Méthodes spectrophotométriques

### *4.3.8.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible pour le dosage de HQ/BQ*

Les composants d'un échantillon soumis à un rayonnement UV (de 100 à 400 nm) ou visible (de 400 à 800 nm) subissent une ou plusieurs transitions électroniques et donc absorbent une partie du rayonnement. La comparaison de cette absorption à celle obtenue avec un échantillon de référence (aussi appelé blanc), le plus souvent le solvant de l'échantillon, permet grâce à la loi de Beer-Lambert (présentée ci-dessous) de remonter à la concentration des composés en solution [241-245] :

$$A_\lambda = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C \quad (4.39)$$

- avec  $A_\lambda$  : l'absorbance (ou densité optique) à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée,  
 $T = \frac{I}{I_0}$  : la transmittance de la solution,  
 $\varepsilon_\lambda$  : le coefficient d'extinction molaire du composé à la longueur d'onde  $\lambda$  donnée en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  
 $l$  : la longueur du trajet optique autrement l'épaisseur de la cuve contenant la solution analysée,  
 $C$  : la concentration molaire de composé en solution.

Il est important de noter que  $\varepsilon_\lambda$  est une fonction de la longueur d'onde et que, par conséquent, la loi de Beer-Lambert est seulement vraie en lumière monochromatique.

La méthode d'étalonnage du spectromètre UV-visible (présenté à la Figure 4.3.8—1) ainsi que les paramètres utilisés pour le dosage de HQ et BQ sont détaillés en Annexe H et en Annexe I.



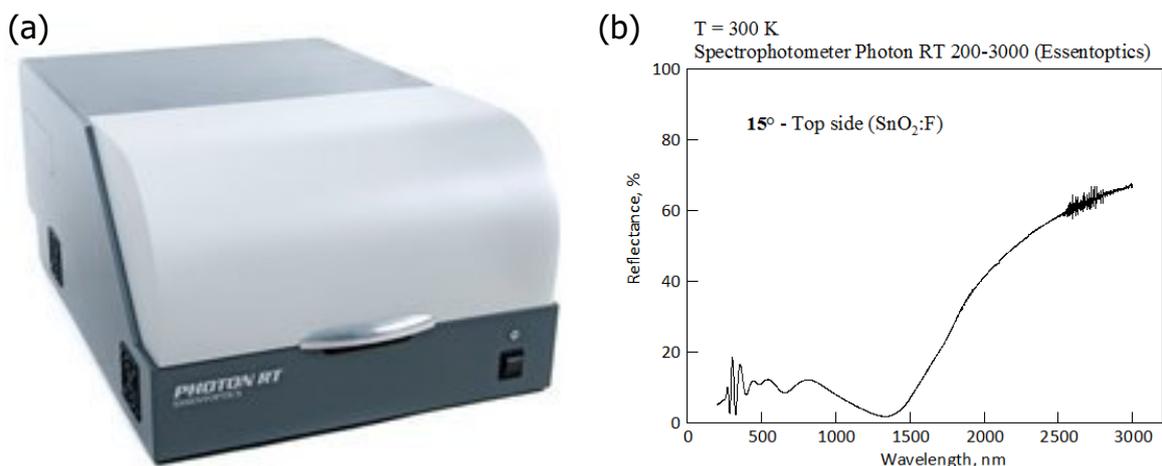
**Figure 4.3.8—1** : Vue général du spectrophotomètre UV-Visible UV-160A SHIMADZU

#### *4.3.8.2 Détermination de l'épaisseur du film d'oxydes par réfractométrie et interférométrie*

Dans le vide un rayonnement électromagnétique se propage à vitesse constante quelle que soit sa longueur d'onde. La traversée dans un milieu, quel que soit son état physique, entraîne des modifications de sa propagation. Les interactions entre le milieu et le rayonnement à l'origine de ces modifications sont les suivantes :

- l'absorption — atténuation du rayonnement en fonction de la distance traversée,
- la diffusion — modification de la répartition spatiale du rayonnement,
- la réfraction — réduction de la vitesse de propagation du rayonnement et de son intensité,
- la dispersion — variation de la vitesse de propagation en fonction de la longueur d'onde du rayonnement,
- la fluorescence — changement de la longueur d'onde du rayonnement incident.

Dans le cadre de milieux optiquement transparents (i.e. que l'absorption du rayonnement électromagnétique est faible) la mesure de ces modifications permet de déterminer un certain nombre de paramètres physiques d'un échantillon inconnu, notamment son indice de réfraction et son épaisseur. Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus à la BSU grâce à l'équipement présenté sur la Figure 4.3.8—2.



**Figure 4.3.8—2 :** (a) – Vue d'ensemble du spectrophotomètre Photon RT 200-3000 (Essenceoptics) utilisé par la BSU pour les mesures de réflectométrie ; (b) – résultats obtenus après analyse de TCO22-15 SOLARONIX

#### 4.3.8.3 Détermination du Bandgap (ou gap)

Comme le mettent en évidence les équations ci-dessous, un rayonnement lumineux monochromatique correspond à une énergie en eV. L'activation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux permet donc de déterminer la valeur de son gap optique. Cependant, comme présenté ci-dessous, l'activation de matériaux semi-conducteurs par rayonnement lumineux n'est pas brutale, l'analyse des données obtenues au cours d'un balayage de l'échantillon par différentes longueurs d'onde nécessite une extrapolation pour obtenir le gap du matériau considéré.

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad (4.40)$$

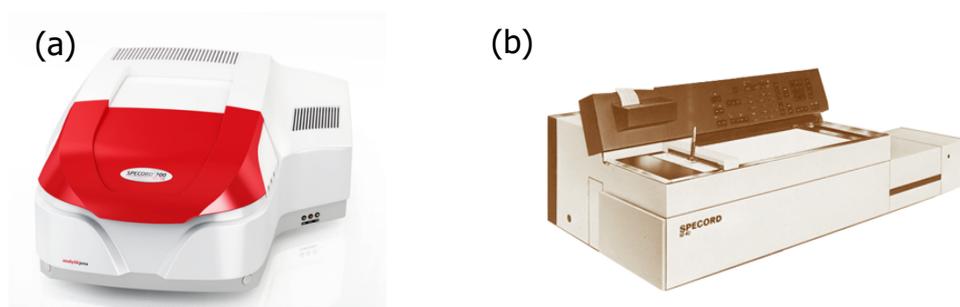
- avec  $\Delta E$  : un quantum d'énergie en J,  
H : la constante de Planck,  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ ,  
C : la vitesse de la lumière dans le vide,  
 $\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement (m),  
 $\nu$  : la fréquence du signal (Hz),  
 $\bar{\nu}$  : le nombre d'onde.

On a donc le quantum d'énergie d'un rayonnement lumineux en électron-volts avec la relation suivante :

$$\Delta E_{(eV)} = \frac{h \cdot \nu}{e} = \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot e} = \frac{h \cdot c \cdot \bar{\nu}}{e} \quad (4.41)$$

- avec  $\Delta E$  : un quantum d'énergie en eV,  
e : la charge élémentaire soit  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$ .

Différentes approches peuvent être utilisées afin de déterminer la valeur du bandgap optique d'un semi-conducteur transparent en utilisant un spectre de transmission UV. L'acquisition de ces spectres a été réalisée au Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University) par le Dr N. Zakharova en utilisant les spectrophotomètres à double faisceau SPECORD 200 et M40. Ces appareils sont présentés à la Figure 4.3.8—3.



**Figure 4.3.8—3** : Vues d'ensemble des spectrophotomètres UV-Vis à double faisceaux (a) – SPECORD 200 and (b) – SPECORD M40 (Analytic Jena AG, Germany) utilisés par le Saint-Petersburg State Institute of Technology (technical university) pour l'acquisition des spectres de transmission des échantillons semi-conducteurs

La méthode la plus couramment utilisée consiste à tracer les valeurs  $\alpha h\nu^m$  en fonction de l'énergie des photons (des exemples sont visibles dans la littérature [246-247]), où  $\alpha$  est

le coefficient d'absorbance lumineuse et  $m$  un coefficient caractéristique du type de transition électronique permettant de franchir le gap. Pour une transition directe (optique)  $m = 2$  ; pour une transition indirecte (phonon)  $m = 0,5$ . Quoiqu'il en soit, pour toutes les transitions directes la fonction  $\alpha h\nu^2 = f(h\nu)$  est linéaire et le point d'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses correspond à la valeur du bandgap  $E_g$ .

Pour chaque longueur d'onde  $\lambda$ , la valeur  $\alpha$  est calculée en suivant le formulaire ci-dessous :

$$\alpha = 1 - (T + R) \quad (4.42)$$

$$\alpha = \frac{-1}{d \cdot \ln \left[ \frac{1-R}{T} \right]} \quad (4.43)$$

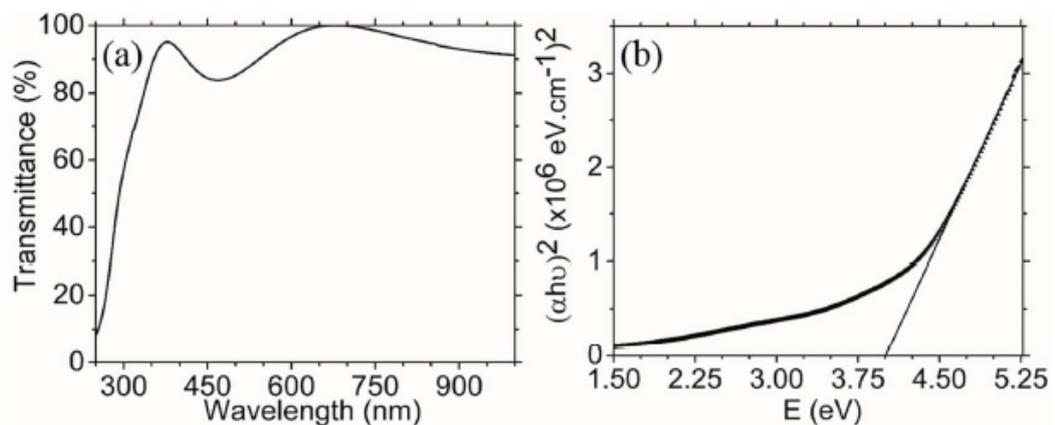
$$T = (1 - R_\lambda)^2 \cdot e^{\alpha \cdot d} \quad (4.44)$$

avec  $d$  : l'épaisseur du film (déterminée par la méthode présentée point 4.3.8.2),

$T$  : la transmission normalisée du film étudié,

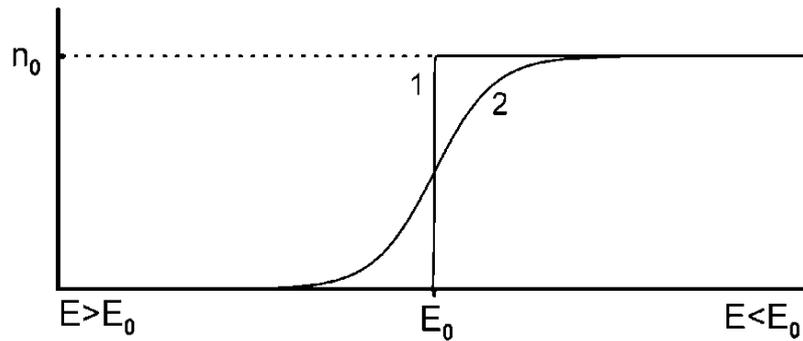
$R$  : la réflectance normalisée du film définie grâce aux données présentées sur la Figure 4.3.8—2.

En suivant l'exemple de traitement des données fourni par les auteurs [246] et présenté à la Figure 4.3.8—4, les valeurs des bandgaps des différents matériaux étudiés ont pu être estimées. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le paragraphe 5.1.



**Figure 4.3.8—4 :** (a) – Spectre de transmission typique d'un film  $\text{SnO}_2\text{:F}$  déposé par SPEED sur un verre couvert d'alumine ; (b) – Courbe de  $\alpha h\nu^2$  en fonction de l'énergie photonique  $h\nu$  utilisée pour estimer le bandgap optique d'un film FTO déposé par SPEED [246]

Il est aussi possible de traiter les données spectroscopiques en utilisant l'approche de Fermi-Dirac. Pour un système de porteurs de charges (CC) élémentaires identiques, en équilibre thermodynamique, le nombre moyen de CC ( $n_i$ ) dans un état énergétique donné est défini par une fonction sigmoïde (Figure 4.3.8—5), également appelée distribution de Fermi-Dirac (F-D) [248] :



**Figure 4.3.8—5** : Distribution énergétique des porteurs de charges dans un semi-conducteur selon Fermi-Dirac

$$n_i = \frac{n_0}{1 + e^{(E_i - E_0)/k.T}} \quad (4.45)$$

avec  $n_0$  : le nombre total de CC, déterminé par effet Hall (paragraphe 4.3.4),  
 $k$  : la constante de Boltzmann,  
 $T$  : la température absolue,  
 $E_i$  : l'énergie d'une particule isolée dans l'état  $i$ ,  
 $E_0$  : le point de symétrie.

Au zéro absolu ( $T = 0$  K),  $E_0$  correspond à l'énergie de Fermi à laquelle s'ajoute l'énergie potentielle des électrons. Dans le cas d'électrons dans un semi-conducteur l'énergie potentielle des électrons est nulle,  $E_0$  est nommée niveau de Fermi ou potentiel électrochimique.

En accord avec l'égalité (4.45), on a l'inégalité suivante qui est toujours vraie :

$$0 < n_i < n_0 \quad (4.46)$$

En appliquant cette approche aux données spectroscopiques et en prenant en compte le fait qu'une espèce irradiée contient toujours plusieurs structures dans différents états de coordination pouvant absorber la lumière, il a été postulé que :

$$I_{ji} = \frac{I_{0j}}{1 + e^{(E_i - E_0)/\beta_j}} \quad (4.47)$$

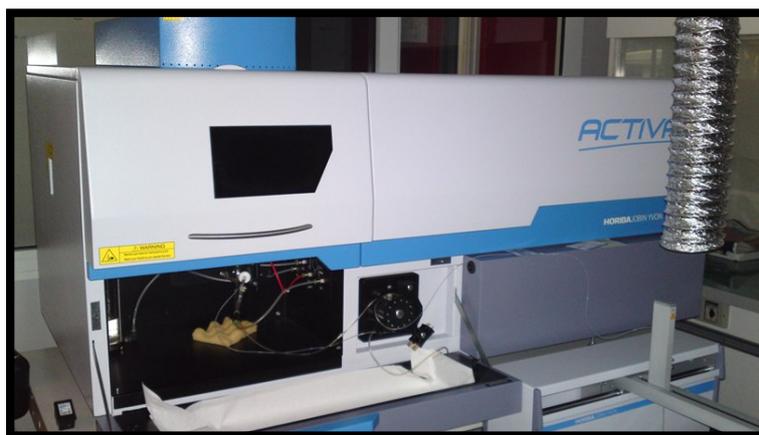
Avec  $I_{0j}$  : l'intensité de la transition énergétique des  $e^-$  pour des structures de type  $j$   
 $I_{ji}$  : la contribution des structures de type  $j$  dans les points  $i$  du spectre  
 $E_{0j}$  : le quantum d'énergie d'un saut dans les structures de type  $j$   
 $\beta_j$  : le coefficient correspondant à l'existence des états des bandes d'énergie [249]

Les résultats obtenus par cette approche sont présentés dans le paragraphe 5.1.6.

#### 4.3.8.4 Plasma à couplage inductif, ICP

L'ICP, pour "Inductively Coupled Plasma", est une technique analytique permettant de mesurer la teneur d'un élément inorganique présent dans un échantillon. Cette technique est applicable à tout type d'éléments chimiques élémentaires, notamment les métaux lourds. L'analyse d'échantillon par ICP est composée de plusieurs étapes : tout d'abord, l'échantillon solide doit être mis en solution grâce à un acide fort (ou à un mélange d'acides),  $\text{HNO}_3$  dans notre cas, ou par micro-ondes. Cette étape est nommée la minéralisation ou digestion acide. Ensuite la solution, issue de la minéralisation, est introduite par vaporisation dans un plasma induit d'argon qui peut atteindre une température de 8000 °C. De telles conditions entraînent une atomisation ainsi que des phénomènes d'ionisation et d'excitation thermique. L'utilisation d'un spectromètre à émission optique permet d'analyser la lumière émise par les éléments excités. La longueur d'onde du rayonnement lumineux est caractéristique d'un élément tandis que son intensité est liée à la concentration de celui-ci.

Ces analyses sont rendus à l'IMT Mines Alès grâce un spectromètre ICP ACTIVA de la marque Horiba présenté sur la Figure 4.3.8—6 ci-dessous.



*Figure 4.3.8—6 : Vue générale du spectromètre ICP ACTIVA Horiba Jobin Yvon en fonctionnement à l'IMT MA*

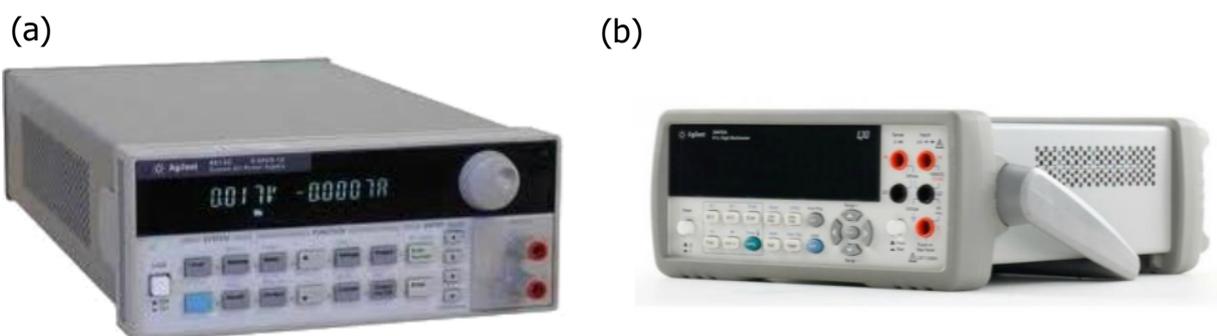
## 4.4 Montages expérimentaux

### 4.4.1 Protocole général de mesure

Les expériences ont été menées dans différentes cellules électrochimiques correspondant à des montages électrolytiques, ces montages sont visibles ci-dessous (cf. la Figure 4.4.2—1, la Figure 4.4.3—1 et la Figure 4.4.4—2). Néanmoins, toutes ces cellules suivent le même principe de mesure, détaillé ci-dessous.

Le milieu réactionnel est une solution aqueuse contenant, ou non, un composé organique réducteur, désigné comme un piège à radical hydroxyle (HRS – hydroxyl radical scavenger). Le composé organique est présent en proportion variable mais toujours parfaitement connue à l'état initial. Une différence de potentiel (variable) est appliquée, en utilisant un générateur de tension (visible sur la Figure 4.4.1—1), afin d'activer le processus. Un multimètre branché au circuit électrique (visible sur la Figure 4.4.1—1) enregistre le courant électrique durant toute la durée de la manipulation. Si nécessaire le milieu réactionnel est dosé à la fin de la manipulation (cf. les points ci-dessus) et la durée de l'expérience est relevée. Une attention particulière a été portée aux paramètres suivants :

- la distance entre les électrodes,
- les dimensions des électrodes,
- la vitesse d'agitation (quand elle était présente et déterminable).

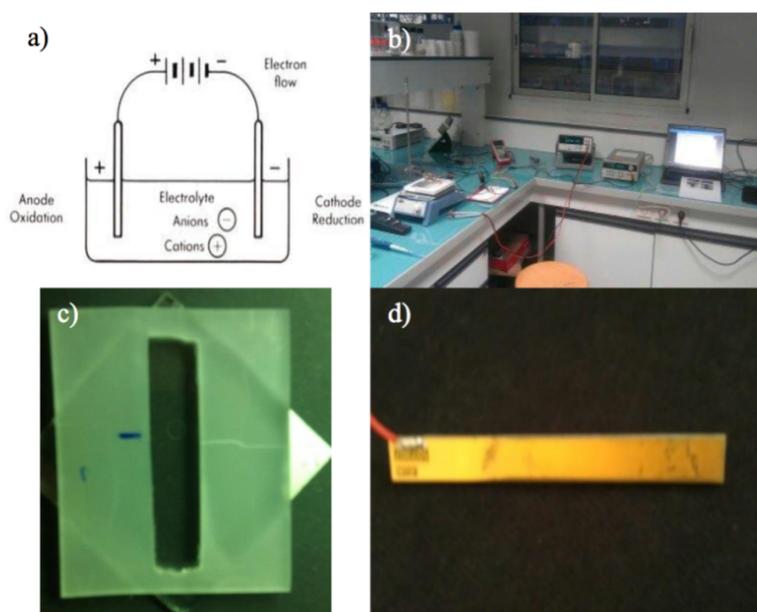


**Figure 4.4.1—1** : Vue générale du (a) – générateur de tension continue AGILENT 6612C ;  
(b) – multimètre de laboratoire AGILENT 34410A 6 1/2 DIGIT

### 4.4.2 Régime statique

Les expérimentations ont été menées dans la cellule électrochimique présentée à la Figure 4.4.2—1. Le milieu réactionnel était une solution aqueuse contenant  $0,363 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ou  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  d'hydroquinone (HQ),  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , servant à la fois d'électrolyte ( $\text{pK}_s = 9,85$

[250]) et d'agent réducteur (HRS). Une électrode de cuivre doré a été utilisée comme contre-électrode (cathode), tandis que des plaques de 5 x 5 cm en aluminium (électrode métallique de référence) et de SOLARONIX (paragraphe 4.1.1.1) étaient utilisées comme anodes. La surface utile de ces anodes était limitée à 2 cm<sup>2</sup> en y collant un masque en plexiglas. La surface de contact de la cathode était quant à elle à 9 mm<sup>2</sup>. Au vu de la disposition de la cellule, la distance cathode-anode est difficile à estimer, néanmoins elle demeure constante au cours des différentes expériences (la position de la cathode étant fixée par un repère). La résistance électrique de la cellule étant contrôlée par la solution électrolytique, les tensions appliquées ont été maintenues en dessous de 9,0 V, tension à partir de laquelle (dans nos conditions expérimentales) l'électrolyse de l'eau apparaît de manière manifeste ( présence de quelques bulles statiques à la surface des électrodes après 30 min de manipulation) [251]. la réaction d'électrolyse est considérée comme une réaction parasite et donc non souhaitable dans notre cas. Le volume de la solution était fixé à 1 cm<sup>3</sup> et l'assistance électrique était maintenue pendant 1800 s.

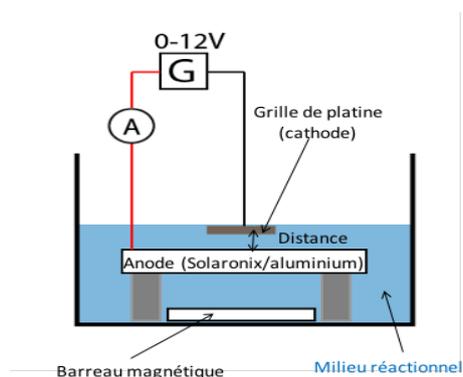


**Figure 4.4.2—1** : Unité de test en laboratoire (a) - schéma du circuit électrique [[http://www.larapedia.com/chemistry\\_notes/Electrochemistry.html](http://www.larapedia.com/chemistry_notes/Electrochemistry.html)] ; (b) - vue d'ensemble ; (c) – anode d'oxyde d'étain fluoré (plaque commerciale SOLARONIX) couverte d'un masque en plexiglas ; (d) cathode de cuivre dorée

### 4.4.3 Régime « semi-dynamique »

#### 4.4.3.1 Montage N°1

Ce montage était un montage transitoire permettant de vérifier rapidement et simplement si le changement d'échelle de la cellule présentait un réel intérêt. Pour ce faire, comme on peut le voir sur la Figure 4.4.3—1, la plaque SOLARONIX (ou aluminium) était immergée dans un récipient contenant 300 cm<sup>3</sup> d'une solution à 40 mg·L<sup>-1</sup> d'HQ. La plaque reposait, face conductrice vers le haut, sur 4 supports afin d'y placer dessous un agitateur magnétique assurant l'agitation du milieu sans que le vortex se trouve entre les deux électrodes. La surface active de l'anode était limitée à 20 cm<sup>2</sup>. Tous les contacts électriques ont été isolés du milieu. La surface de la cathode, une grille de platine, était limitée à 1 cm<sup>2</sup> et placée à 1 cm de l'anode. La tension d'assistance variait de 0 à 12 V, le courant à la sortie de la cellule était enregistré tout au long des 1800 s de l'expérience. La solution finale n'était pas dosée par spectroscopie UV-visible car les conditions opératoires n'entraînaient pas une variation mesurable de la concentration en HQ du milieu.



**Figure 4.4.3—1** : Représentation schématique du montage électrique associé au montage semi-dynamique

#### 4.4.3.2 Montage N°2 : Cellule 3D équipée d'un pont de Wheatstone

La mise en place d'un pont de Wheatstone, dont le schéma électrique est présenté sur la Figure 4.4.3—2, a permis d'affiner les mesures électriques, notamment, en rendant possible la mesure simultanée du courant issu d'une cellule à anode métallique et d'une cellule à anode d'oxyde.

Le pont est constitué de deux résistances connues  $R_1$  et  $R_3$ , d'une résistance ajustable de précision  $R_2$  et d'un multimètre  $V_{G1}$ .

$$D = \frac{U_{AC} \cdot R_2}{R_1 + R_2} \quad (4.48)$$

où  $U_{AC}$  désigne la différence de potentiel aux bornes du générateur.

En plaçant la cellule (branchée dans les mêmes conditions que plus haut) de résistance inconnue  $R_x$  entre  $R_3$  et le pôle négatif du générateur, le potentiel au point de jonction entre  $R_3$  et  $R_x$  (noté B) vaut :

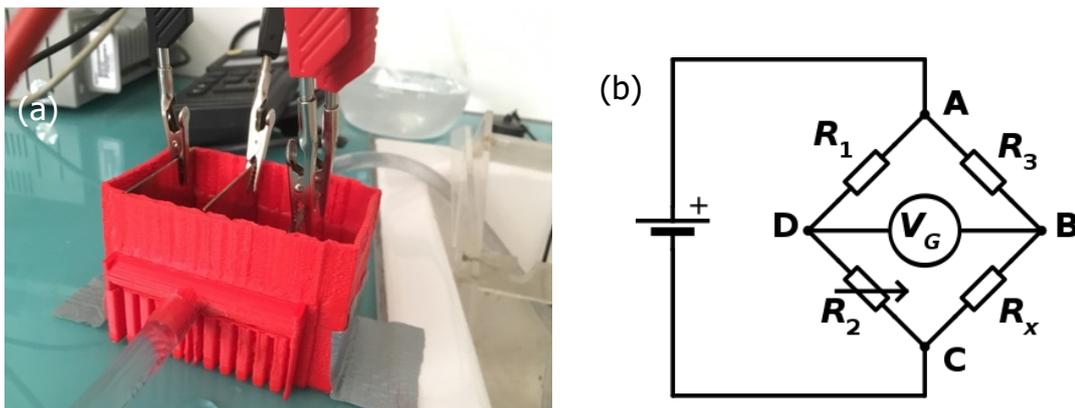
$$B = \frac{U_{AC} \cdot R_x}{R_3 + R_x} \quad (4.49)$$

En ajustant  $R_2$  de façon à annuler le courant dans le multimètre, la différence de potentiel aux bornes de celui-ci devient nulle. En égalant les deux tensions calculées ci-dessus, on trouve alors :

$$R_x = \frac{R_3 \cdot R_2}{R_1} \quad (4.50)$$

L'intérêt de ce montage est que deux résistances adjacentes agissent en sens opposé et deux résistances opposées agissent dans le même sens. On peut donc réduire les variations parasites et avoir une meilleure précision de mesure.

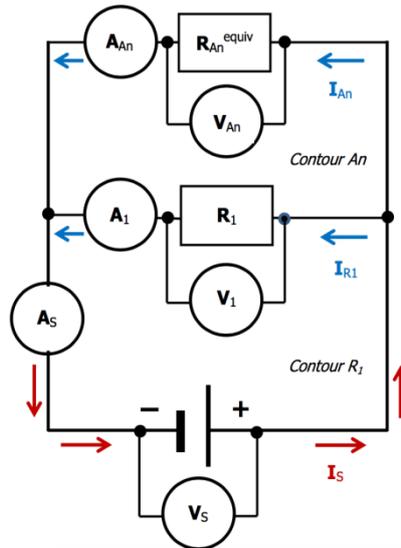
Le milieu réactionnel était une solution aqueuse contenant  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de HQ, Une électrode de cuivre dorée a été utilisée comme contre-électrode (cathode), tandis que des plaques de  $5 \times 5 \text{ cm}$  en cuivre dorées (électrodes métalliques de références) et en oxydes métalliques (plusieurs électrodes utilisées cf. Résultats & Discussion) étaient utilisées comme anodes. La surface utile de ces électrodes était de  $25 \text{ cm}^2$  et elles étaient séparées de  $1 \text{ cm}$ . L'agitation du milieu était assurée par un agitateur magnétique. La tension d'assistance variait entre  $0$  et  $6 \text{ V}$ , le courant en sortie de la cellule était mesuré à l'aide d'un ampèremètre. La durée totale de mesure était de  $1800 \text{ s}$ .



**Figure 4.4.3—2 :** Cellule de test imprimée en 3D (a) – Photographie du montage de la cellule de test imprimée en 3D ; (b) schéma électrique d'un pont de Wheatstone

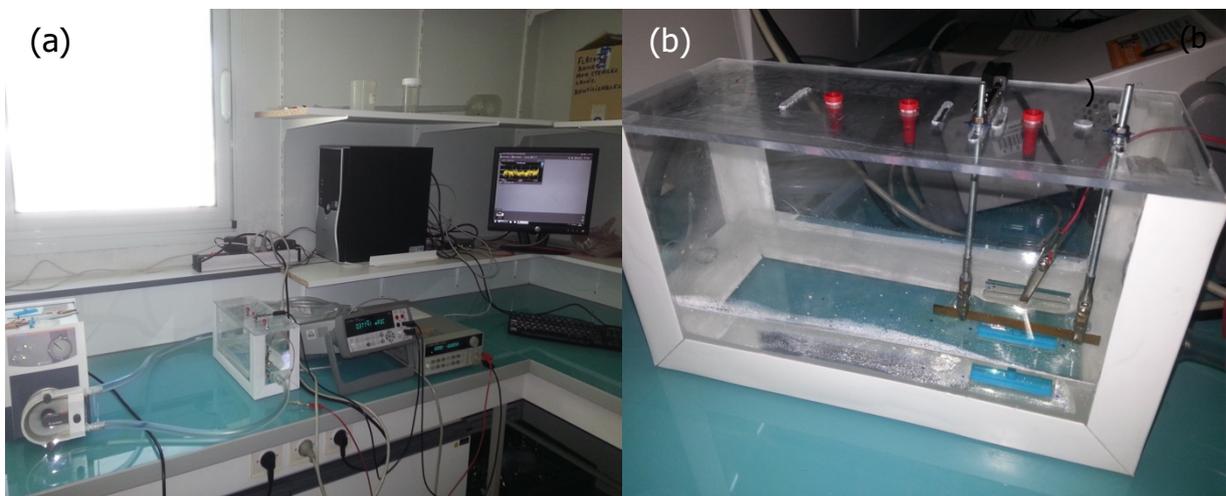
#### 4.4.4 Régime dynamique

Ce montage, visible sur la Figure 4.4.4—2 ci-dessous, est l'évolution du montage dit « semi-dynamique » présenté plus haut. Le volume de la solution de test, dont la composition est variable dans cette configuration (et sera donc précisé lors de la présentation des résultats), est de 1,7 L (soit 1700 cm<sup>3</sup>). L'agitation est effectuée grâce à une pompe péristaltique (cf. Annexe J pour son étalonnage). L'espacement entre les électrodes est ajusté grâce à un système de glissière, la distance de référence entre les électrodes est de 10 mm (i.e. 1 cm), toute autre valeur sera systématiquement précisée dans l'annonce des résultats. Ce système a été dimensionné de manière à pouvoir multiplier le nombre d'éléments en prévision de tests futurs. La cathode est une électrode de cuivre dorée de 10 cm<sup>2</sup>. La nature de l'électrode employée en tant qu'anode étant multiple elle sera aussi systématiquement précisée dans les résultats. Il en est de même pour la durée totale des mesures.



**Figure 4.4.4—1** : Schéma électrique du montage en régime dynamique

Le montage électrique initialement utilisé était le même que celui utilisé en statique (cf. paragraphe 4.4.2) mais les mesures étaient difficiles et peu fiables. Un autre montage permettant de palier les problèmes rencontrés a été mis en place. Ce montage présenté sur la Figure 4.4.4—1, comprend une résistance  $R_1$ , de valeur variable, en parallèle de la cellule de test.



**Figure 4.4.4—2** : Photographies du montage dynamique (a) – vue d'ensemble ; (b) – caisson de test (cf. Annexe K pour le schéma électrique)

En parallèle du montage présenté dans les paragraphes précédents, le montage dit pont de Wheatstone, cf. paragraphe 4.4.3.2, a aussi pu être utilisé dans des conditions dites dynamiques. L'agitation du milieu réactionnel était assurée par un écoulement continu de solution. La vitesse d'écoulement était contrôlée et variait entre 0,1 et 1 L par minute.

Contrairement au montage précédent le milieu réactionnel était renouvelé en continu au cours de la mesure. Les paramètres utilisés en dynamique sont les mêmes que ceux fixés dans le paragraphe « semi-dynamique » pour le pont de Wheatstone (cf. paragraphe 4.4.3.2).





# 5. Résultats & Discussion

---

Ce chapitre présente une vue d'ensemble des résultats obtenus lors de la réalisation de cette thèse. Il est composé de trois grands axes :

- L'élaboration et la caractérisation des matériaux actifs. L'objectif de cet axe est d'obtenir le maximum d'informations physico-chimiques sur les composés qui seront utilisés par la suite. Ces informations permettront de définir les paramètres clefs qui font d'un matériau un bon candidat ou non pour la génération de radicaux hydroxyles.
- Le sondage des radicaux hydroxyles générés lors la mise en œuvre des matériaux précédemment caractérisés. La conclusion finale de cet axe est une discussion ayant pour sujet la capacité de l'eau à céder ses électrons dans certaines conditions expérimentales et la proposition d'un mécanisme réactionnel détaillé décrivant ce processus.
- La mise en œuvre du procédé précédemment décrit dans des conditions opératoires plus ou moins réalistes.

Le développement de ces trois axes doit permettre de dresser un cahier des charges à respecter pour que l'eau puisse être considérée comme un carburant électronique en présence de semi-conducteurs.

## 5.1 Synthèse et caractérisation des matériaux actifs

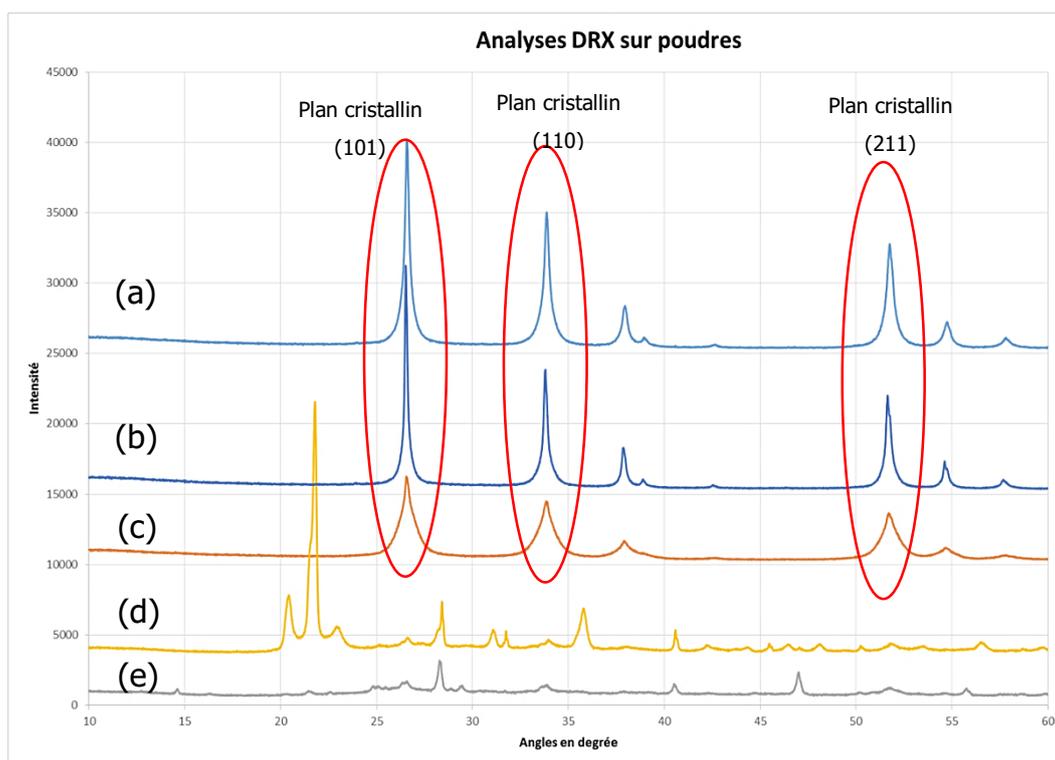
### 5.1.1 Synthèse de $\text{SnO}_2:\text{F}$ par dip-coating

Le protocole mis en œuvre dans ce paragraphe est conforme à celui détaillé dans le paragraphe 4.2.2.4. L'objectif principal de cette synthèse était l'obtention d'un film  $\text{SnO}_2:\text{F}$  à la surface d'une plaque de verre de 5 X 5 cm. Certaines analyses n'étant pas possibles sur des échantillons de cette dimension, des poudres témoins ont aussi été produites. Elles étaient réalisées en même temps que les échantillons massifs et à partir du même sol-gel.

Les analyses DRX, visibles sur la Figure 5.1.1—1, présentent la différence de cristallinité pour 5 poudres différentes. Les 3 premières (a, b et c) ont été obtenues conformément au protocole décrit dans le paragraphe 4.2.2.4, elles permettent de mettre en évidence l'influence du taux de dopage en fluor (HF a été utilisé comme source de fluor) sur la cristallinité. La poudre (d) a été obtenue sans temps de séchage en étuve et après une calcination à 550°C. La poudre (e) a été obtenue après une calcination à 375°C. Ces deux

poudres ont une couleur sombre contrairement aux trois premières qui sont parfaitement blanches.

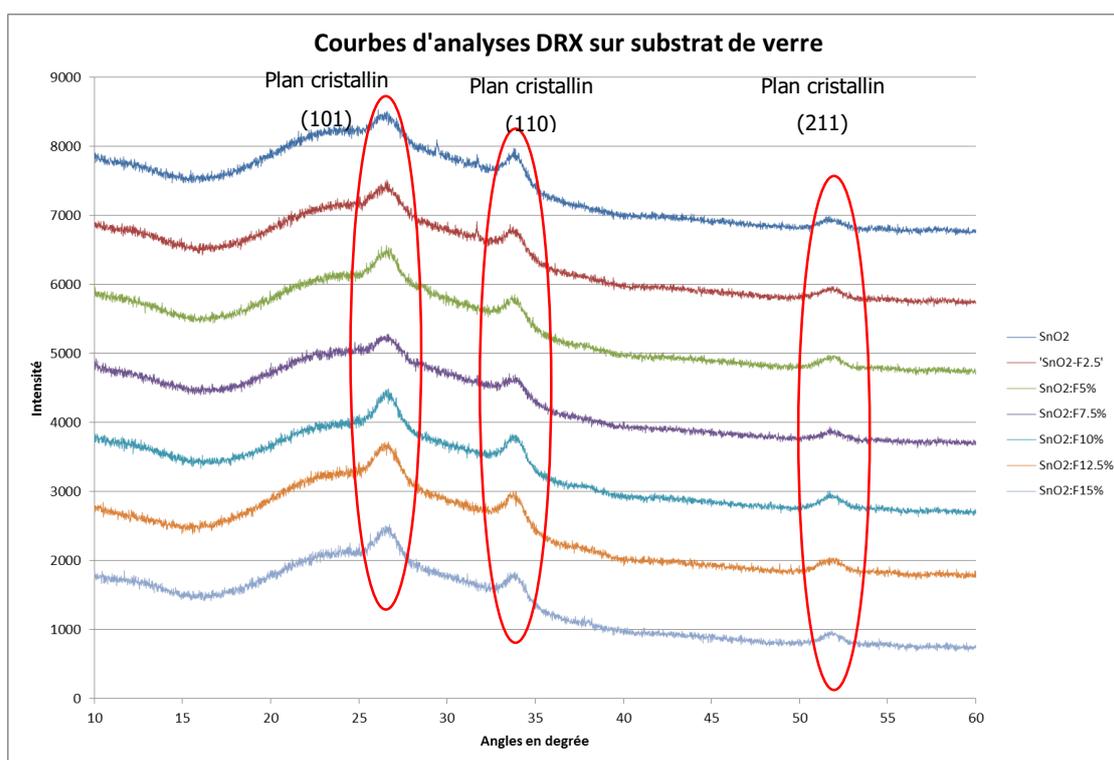
Pour les trois premières poudres, la cristallinité des poudres diminue avec l'augmentation du taux de dopage en fluor. Ce résultat est en accord avec ceux constatés dans la littérature, néanmoins, même dopées à 12% massique les poudres restent cristallines et les trois plans cristallins relevés dans le paragraphe 2.5.2 restent identifiable. Ceci n'est pas le cas pour les deux dernières poudres colorées qui ne présentent aucun des pics de diffraction caractéristiques de SnO<sub>2</sub>. La couleur de ces échantillons indique une contamination au carbone. Cette impureté est obtenue de la dégradation de l'éthanol lors de la calcination. Ces premiers résultats indiquent que des précautions toutes particulières doivent être prises lors du séchage pré-calcination des échantillons et que, contrairement à ce qui a pu être relevé dans la littérature, une température de calcination trop basse (< 400 °C) n'assure pas l'obtention d'un bon oxyde métallique. Cette dernière conclusion est aussi notée par un A. Gaddari [162].



**Figure 5.1.1—1** : Spectres DRX de poudres en fonction de leur dopage en fluor : (a) – 0 %<sub>w</sub> ; (b) – 5 %<sub>w</sub> ; (c) – 12 %<sub>w</sub> ; (d) – 10 %<sub>w</sub> – poudre de couleur brune ; (e) – 10 %<sub>w</sub> - poudre de couleur noire

Des spectres DRX ont aussi pu être réalisés sur des films SnO<sub>2</sub>:F avec différentes concentrations en fluor (de 0 à 15% massique). Les raies de diffraction sont moins marquées

que lors de l'utilisation de poudres en raison de la quantité limitée de SnO<sub>2</sub> déposée sur le substrat mais, néanmoins, les 3 pics de diffractions caractéristiques des plans cristallins de SnO<sub>2</sub> sont bien présents. Tous les échantillons sont donc bien cristallins, ce qui constitue une première validation du protocole expérimental proposé. Dans ce cas l'influence du dopage fluor sur la cristallinité des échantillons est moins visible mais ces résultats restent cohérents avec la littérature.



**Figure 5.1.1—2** : Spectres DRX de films SnO<sub>2</sub>:F à différentes teneur en fluor (%<sub>w</sub>) déposés sur un substrat de verre

Les échantillons analysés par DRX sont bien cristallins, en outre leurs surfaces présentent une iridescence lorsqu'elles sont placées à la lumière du soleil. Ces interférences permettent de visualiser la présence d'un dépôt de SnO<sub>2</sub>:F à la surface des plaques de verre, les plaques vierges n'en présentant pas. Néanmoins, les échantillons obtenus n'ont pas de conductivité macroscopique. Leur résistance n'a pas pu être déterminée en les branchant comme une résistance dans un circuit électrique et en appliquant la loi d'Ohm car l'intensité mesurée était trop faible. L'emploi d'un simple ohmmètre a permis une estimation rapide de la résistance de plusieurs échantillons, ces résultats sont regroupés dans le Tableau 5–1 ci-dessous.

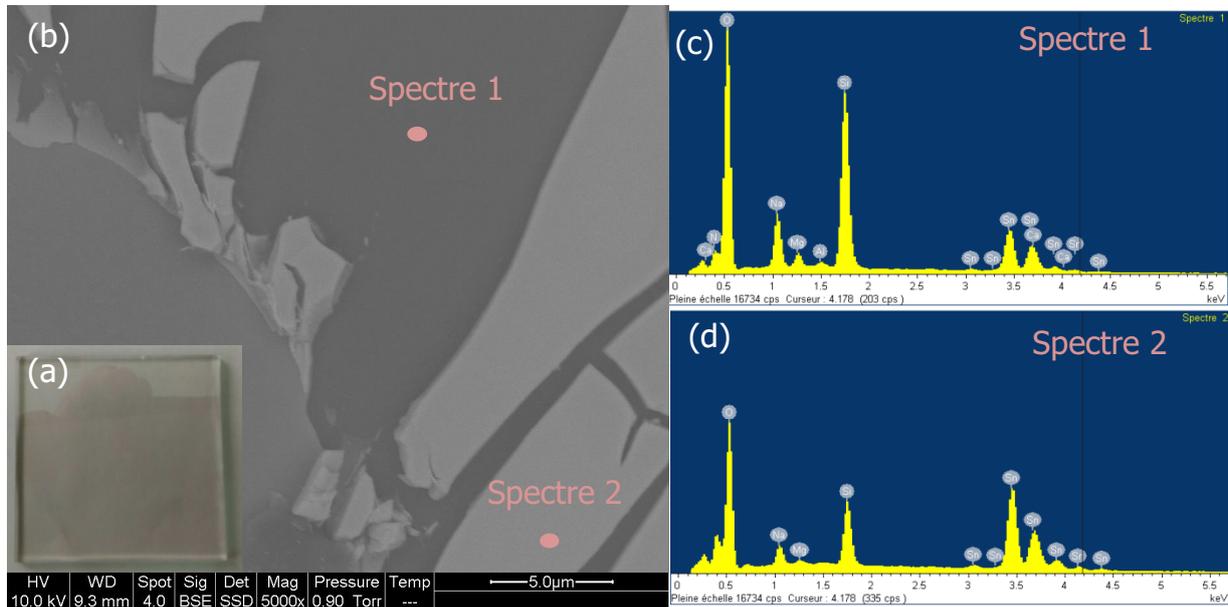
Échantillons SnO <sub>2</sub> :F (5 couches)	Face choisie	
	Face 1 (MΩ)	Face 2 (MΩ)
(2, 5 % <sub>w</sub> en F) N°1	60	40
(2,5 % <sub>w</sub> en F) N°2	60	20
(5 % <sub>w</sub> en F) N°3	40	80
(5 % <sub>w</sub> en F) N°4	80	45
(7,5 % <sub>w</sub> en F) N°5	32	40
(7,5 % <sub>w</sub> en F) N°6	50	80
(10 % <sub>w</sub> en F) N°7	70	50
(10 % <sub>w</sub> en F) N°8	80	35
(12,5 % <sub>w</sub> en F) N°9	40	40
(12,5 % <sub>w</sub> en F) N°10	10	40
(15 % <sub>w</sub> en F) N°11	20	50
(15 % <sub>w</sub> en F) N°12	50	20

**Tableau 5-1** : Résistances de films SnO<sub>2</sub>:F déposés sur des plaques verres ( 5 x 5 cm)

Ces valeurs sont à comparer avec la résistance d'une plaque Solaronix qui, mesurée dans les mêmes conditions et avec le même appareil, vaut quelques dizaines d'ohms ( $\approx 30 \Omega$ ). Les échantillons obtenus sont donc très faiblement conducteurs contrairement à ce qui était attendu et ce malgré une couverture de la surface du substrat qui semble totale. Les différentes analyses présentées ci-dessous devaient donc fournir les raisons de ce dysfonctionnement.

L'analyse MEB/EDX des échantillons, visible sur la Figure 5.1.1—3 a permis de mettre en évidence que le film obtenu à la surface du verre n'est pas continu. Malgré un pré-séchage plus doux et/ou plus long ce problème n'a pas pu être résolu. De même, la multiplication des opérations de trempage dans le sol-gel n'a pas apporté d'améliorations significatives. L'apparition de ces fractures est très probablement due à l'existence de contraintes antagonistes créées par la dilatation du substrat de verre et la contraction du film

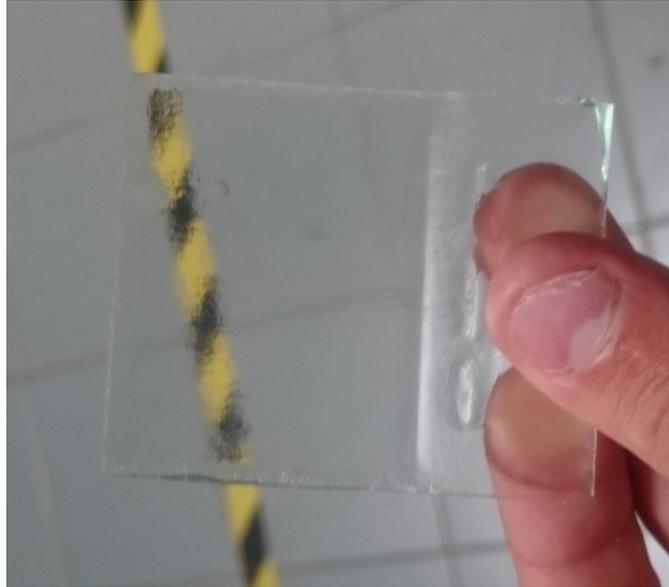
au cours de la calcination. L'emploi d'un verre réfractaire est préconisé mais n'a pas pu être mis en œuvre au cours de cette étude.



**Figure 5.1.1—3 :** (a) – Photographie d'une plaque de verre couverte de  $\text{SnO}_2$  ; (b) – Image MEB de la même plaque de verre ; Spectres EDX de la (c) – zone 1 ; (d) – zone 2

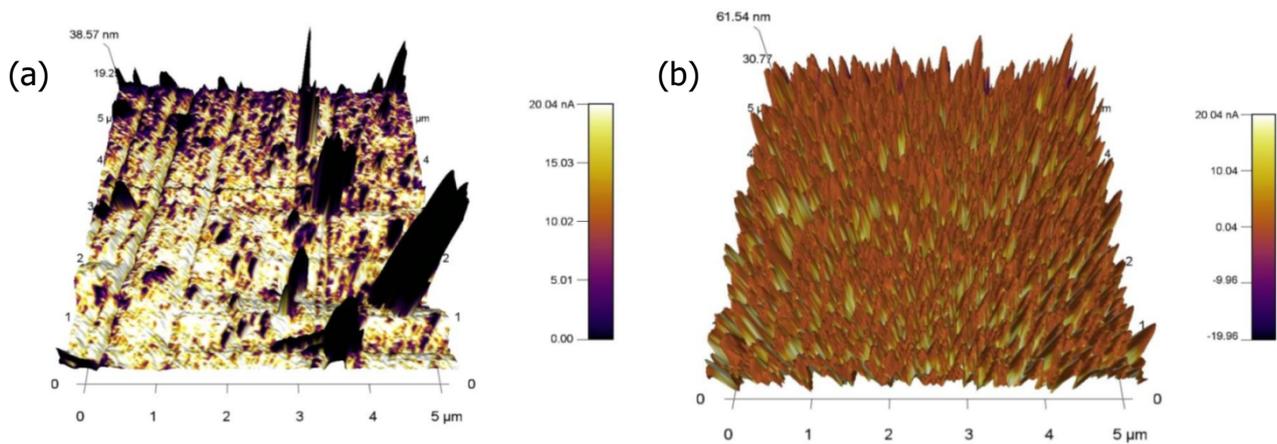
Néanmoins ces échantillons peuvent être observés en microscopie électronique sans utiliser le mode environnemental, ce qui est une preuve que ces échantillons présentent une conductivité micrométrique mais que leur conductivité macroscopique est endommagée par la mauvaise continuité du film d'oxyde relevée plus haut. Cette observation a été confirmée par une analyse AFM d'un des échantillons synthétisés, les résultats de cette expérience sont présentés sur la Figure 5.1.1—5. Le matériau produit a été comparé à une plaque Solaronix et il en ressort que les échantillons produits présentent une couche d'oxyde plus conductrice que celle de Solaronix mais cette couche est aussi beaucoup plus fine et parsemée de défauts isolants, les ruptures du film.

Afin d'essayer d'améliorer l'adhérence entre le verre et le sol-gel, et donc d'augmenter la quantité de produit déposée, la surface des plaques a été « endommagée » soit par une action mécanique (i.e. abrasion de la surface à l'aide d'un papier émeri) soit par une attaque acide, réalisée par trempage dans un bain d'acide fluorhydrique concentré à 40 ou 50% massique (cf. la Figure 5.1.1—4). Ces actions n'ont pas permis d'augmenter significativement la quantité de produit déposée à la surface du substrat et n'ont donc pas entraîné d'amélioration de la conductivité des échantillons.



**Figure 5.1.1—4** : Photographie d'une plaque de verre corrodée par traitement acide au HF concentré

En conclusion, le protocole de synthèse proposé permet l'obtention de matériaux bien cristallisés et conducteurs mais la nature du substrat gâte ces résultats en entraînant des ruptures du film d'oxyde lors de l'étape de calcination. Ces échantillons ne semblent pas pouvoir être mis en œuvre pour la génération de radicaux hydroxyles. Néanmoins, l'utilisation d'un substrat en verre réfractaire devrait pouvoir permettre de pallier ce problème et d'obtenir à l'avenir des matériaux de bonne qualité.

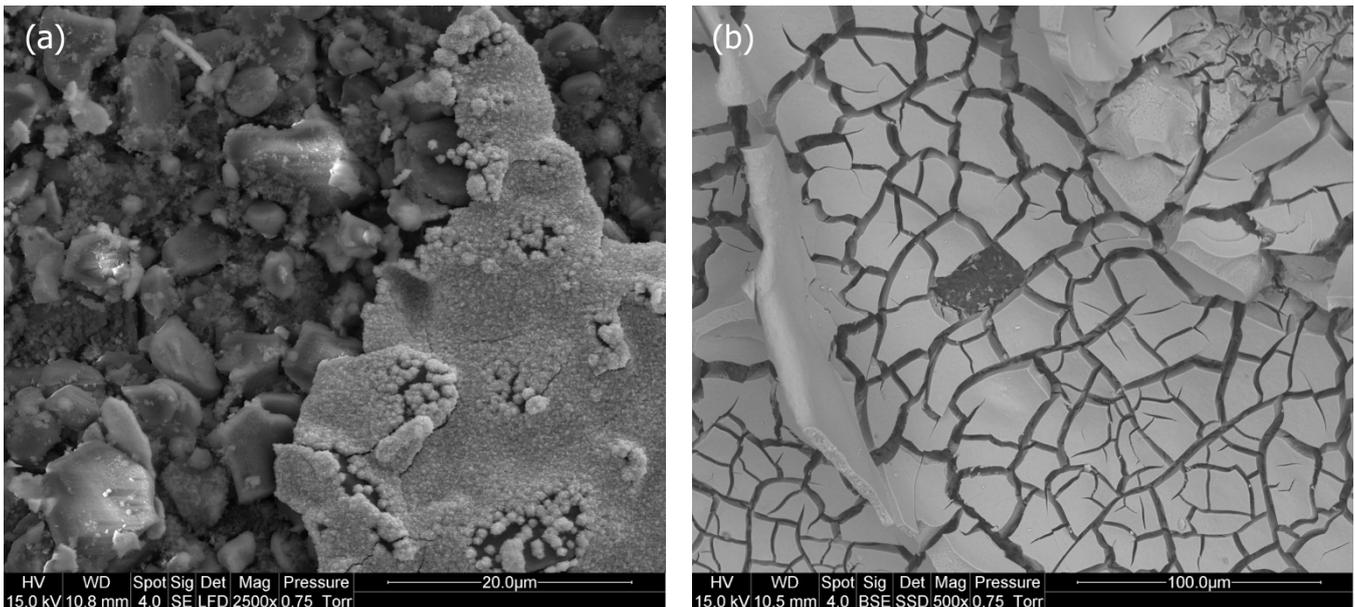


**Figure 5.1.1—5** : Distribution du courant obtenue en utilisant Asylum Oxford MFP3D AFM en mode de mesure ORCA pour : (a) – un verre couvert  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (10 %<sub>w</sub> en fluor) réalisé au C2MA ; (b) – la plaque commerciale TCO22-15 Solaronix

Des dépôts de  $\text{SnO}_2\text{F}$  sur des pastilles alvéolaires commerciales en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ont été réalisés en parallèle des synthèses sur substrats de verre. Les conditions de séchage et de calcination sont les mêmes que celles optimisées pour les plaques de verre. Différents gels présentant des viscosités apparentes plus ou moins élevées ont été testés dans ces conditions. Le gel standard est une solution jaune/orangée relativement liquide mais à priori suffisante pour couvrir une pastille complètement. En effet, un contrôle peut facilement être effectué à la sortie de l'étape de séchage pré-calcination, la pastille prenant alors une teinte jaune clair. La pastille était entièrement couverte par le gel mais, comme pour les plaques de verre, les échantillons présentaient une mauvaise conductivité macroscopique. L'analyse MEB, dont les résultats sont présentés ci-dessous (cf. Figure 5.1.1—6) permet de visualiser la présence de fractures du film. Néanmoins, celles-ci ne peuvent pas être dues à une dilatation du substrat car l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  employée est une alumine réfractaire. Par contre les images MEB mettent en évidence que la surface du substrat est très irrégulière et que le film semble seulement être posé dessus. Sans réel ancrage, physique ou chimique, le film est très fragile et des dommages tels que des fractures/rayures apparaissent facilement lors de la manipulation de l'échantillon.

Dans l'hypothèse où le gel n'était pas assez visqueux pour correctement adhérer à la surface, l'expérience a été répétée avec un gel beaucoup plus visqueux. La viscosité de ce nouveau gel lui donnait la consistance d'un gel à coiffer.

La pastille a été séchée et calcinée dans les mêmes conditions que les précédentes mais elle présentait une meilleure conductivité que les précédentes ( $R < M\Omega$ , mesuré avec un ohmmètre). L'analyse MEB a mis en évidence un dépôt conséquent qui d'après les images obtenues a une épaisseur de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, le gel déposé était tellement visqueux que l'évacuation de solvant lors du séchage ou de la calcination a fissuré le film réduisant ainsi sa conductivité électrique mais aussi sa résistance mécanique. En effet, le dépôt est apparu friable, ce qui laisse aussi supposer que la mauvaise accroche du film à la surface n'était pas liée à sa viscosité mais bien à la nature de la surface.



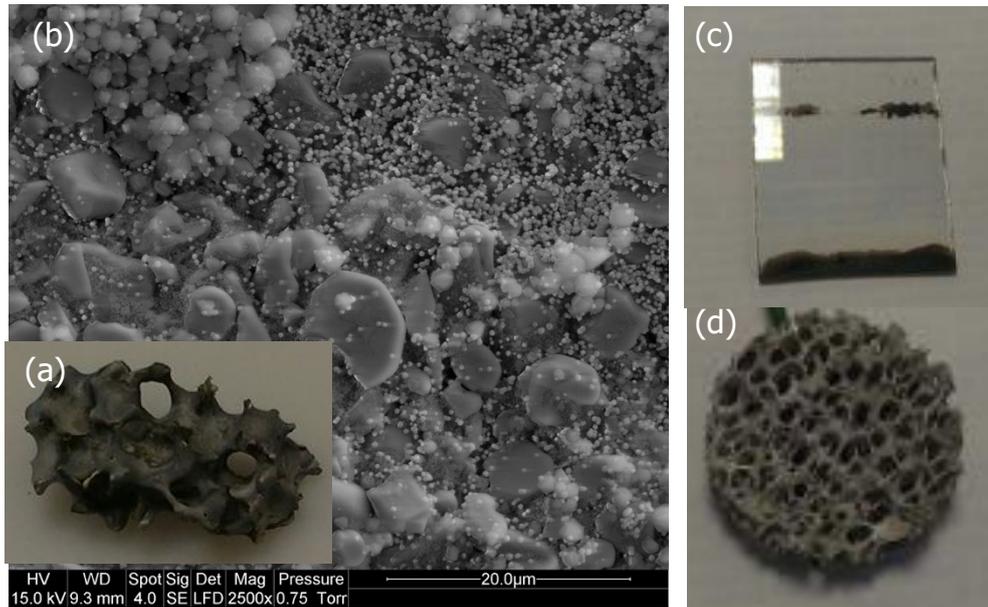
**Figure 5.1.1—6 :** Image MEB de dépôt de  $\text{SnO}_2$  à la surface de pastilles alvéolaires en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  : (a) – réalisé à partir d'un sol-gel « standard » ; (b) – réalisé à partir d'un gel très visqueux

Ce paragraphe a pour but de présenter quelques-uns des problèmes rencontrés avant de pouvoir arriver aux synthèses présentées ci-dessus, ils sont illustrés par les images présentées Figure 5.1.1—7.

La photographie (a) présente une pièce uniformément noire, conformément aux résultats présentés plus haut ; cela semble présager d'une contamination au carbone. Néanmoins la pièce ne présentait aucune conductivité mesurable. L'analyse MEB (image b) de cet échantillon a révélé la présence de grains de  $\text{SnO}_2$  sur l'ensemble de la surface, c'est donc cette absence de continuité qui est à l'origine de cette absence de conductivité. Ces grains sont dus à l'utilisation d'un gel colloïdal obtenu à cause d'une hydrolyse trop rapide. Néanmoins la source de cette erreur n'a pas été identifiée car elle n'a pas pu être reproduite. En outre, si la couleur de l'échantillon est souvent un bon marqueur de la réussite ou non de la synthèse, elle peut aussi être trompeuse comme c'est le cas ici.

Les photographies (c) et (d) présentent respectivement une pastille de couleur gris sombre dont la résistance globale est de l'ordre de la dizaine de  $\text{k}\Omega$  et une pièce de verre couverte de bandes noires à sa surface en plus d'une zone iridescente. Ces deux échantillons ont été contaminés au carbone lors de la calcination. Après de multiples tests, un séchage pré-calcination poussé est nécessaire et, comme pour les pièces de verre présentées précédemment, la température de calcination ne doit pas descendre en dessous de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , ceci est d'autant plus vrai pour la pastille alvéolaire qui, à cause de sa surface moins lisse,

retient encore mieux le solvant. Il est important de noter que cette température limite de calcination est bien supérieure aux minima rencontrés dans la littérature.



**Figure 5.1.1—7 :** (a) – Photographie d’une pièce alvéolaire théoriquement couverte de  $\text{SnO}_2$ ; (b) – Image MEB de la pièce alvéolaire ; (c) – Photographie d’une plaque de verre couverte de  $\text{SnO}_2$  et de carbone ; (d) – photographie d’une pastille alvéolaire couverte de  $\text{SnO}_2$  et de carbone (couleur grise)

En conclusion, la synthèse d’un film d’oxyde métallique sur la surface de pastille alvéolaire en alumine réfractaire souffre des mêmes contraintes que la synthèse sur plaque de verre, une attention particulière doit être portée sur les étapes de séchage et de calcination. Les conditions opératoires permettent d’obtenir un film conducteur mais la mauvaise compatibilité entre la surface et le film entraîne la création d’échantillons trop fragiles pour être correctement manipulés. La fonctionnalisation de la surface semble être une étape obligatoire afin d’améliorer l’état physique et chimique des pastilles réfractaires.

Bien que les échantillons présentés dans ce paragraphe ne semblent pas satisfaisants, ils seront tout de même mis en œuvre dans les paragraphes suivants. Ces synthèses constituent un premier pas permettant l’optimisation des paramètres de synthèse afin de parvenir au développement de matériaux non commerciaux parfaitement utilisables.

### 5.1.2 Synthèse de $\text{SnO}_2$ par spray-pyrolysis

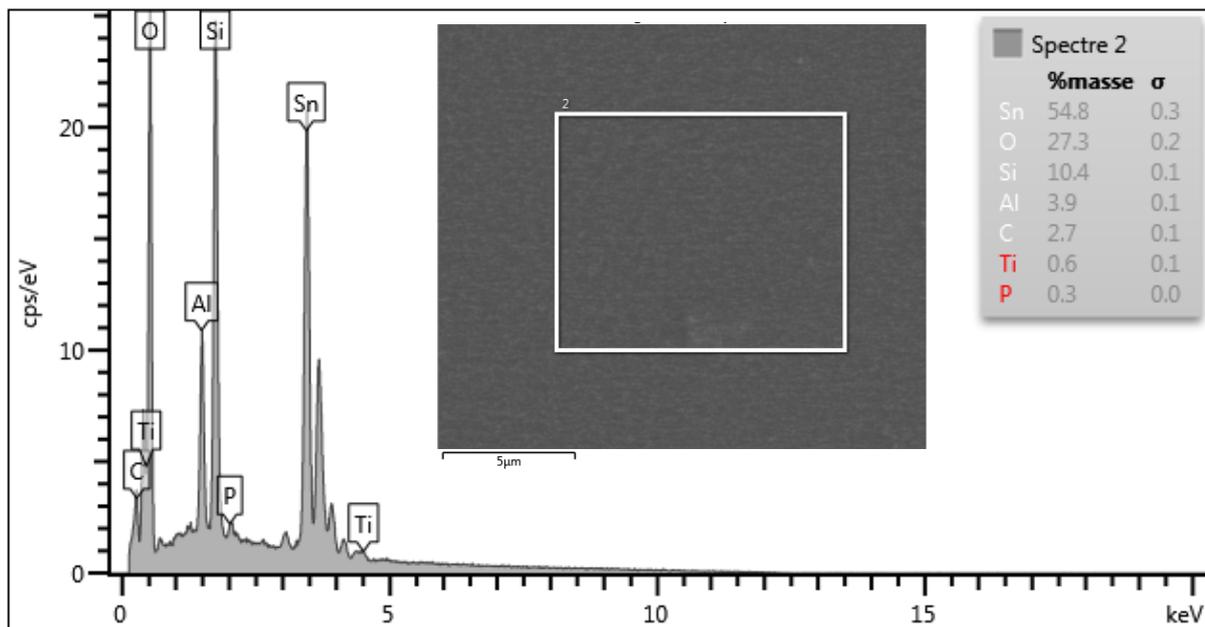
Ce protocole de synthèse a été mis en place tardivement dans le déroulement de cette étude. Néanmoins, il constitue une étape essentielle dans la maîtrise du procédé par l’équipe de recherche afin de répondre aux exigences du projet REPERE « ECLAIR »

démarrant en novembre 2018 et situé dans la continuité de cette étude (plus de détails sont fournis dans le chapitre 6 : Conclusions générales & perspectives de recherche).

Les échantillons ont été réalisés en suivant le protocole présenté au paragraphe 4.2.3.2. Le procédé de spray-pyrolysis est une autre réponse au problème de dilatation thermique soulevé lors de la synthèse par dip-coating. En effet, le dépôt et la calcination du film d'oxyde ayant lieu alors que le substrat de verre est déjà à haute température la dilatation de ce dernier ne peut pas engendrer de rupture du film.

Néanmoins, l'usage a mis en évidence qu'il n'était pas aisé de déposer par spray un film d'oxyde sur un verre standard déjà chaud. Un choc thermique entraînant une rupture de l'échantillon est possible à sa sortie du four et lors de l'étape de spray. Afin de pallier ce problème, un verre vitrocéramique réfractaire a finalement été employé.

Le dépôt par spray-pyrolysis a permis l'obtention d'un film d'oxyde (cf. la Figure 5.1.2—1) présentant une résistance, mesurée à l'aide d'un ohmmètre, d'environ 10 – 15 k $\Omega$ . Ceci constitue un progrès majeur comparé aux résultats obtenus par dip-coating.



*Figure 5.1.2—1 : Analyse EDX et image MEB d'un échantillon SnO<sub>2</sub> déposé par spray-pyrolysis à la surface d'un verre vitrocéramique réfractaire (VITROFLAM)*

En conclusion, bien que nécessitant elle aussi l'emploi d'un verre réfractaire, la technique de spray-pyrolysis semble répondre aux différentes problématiques rencontrées avec la technique de dip-coating en permettant l'obtention d'un film présentant une bonne conductivité. En outre, la technique est plus rapide à mettre en œuvre puisqu'elle ne nécessite pas de vieillissement du sol-gel ni de temps de séchage pré-calcination.

Néanmoins, certains paramètres tels que la pression de spray ou la concentration en précurseurs sont encore à optimiser mais le manque de temps couplé à une mise en place tardive de ce protocole n'ont pas permis leur étude au cours de cette thèse.

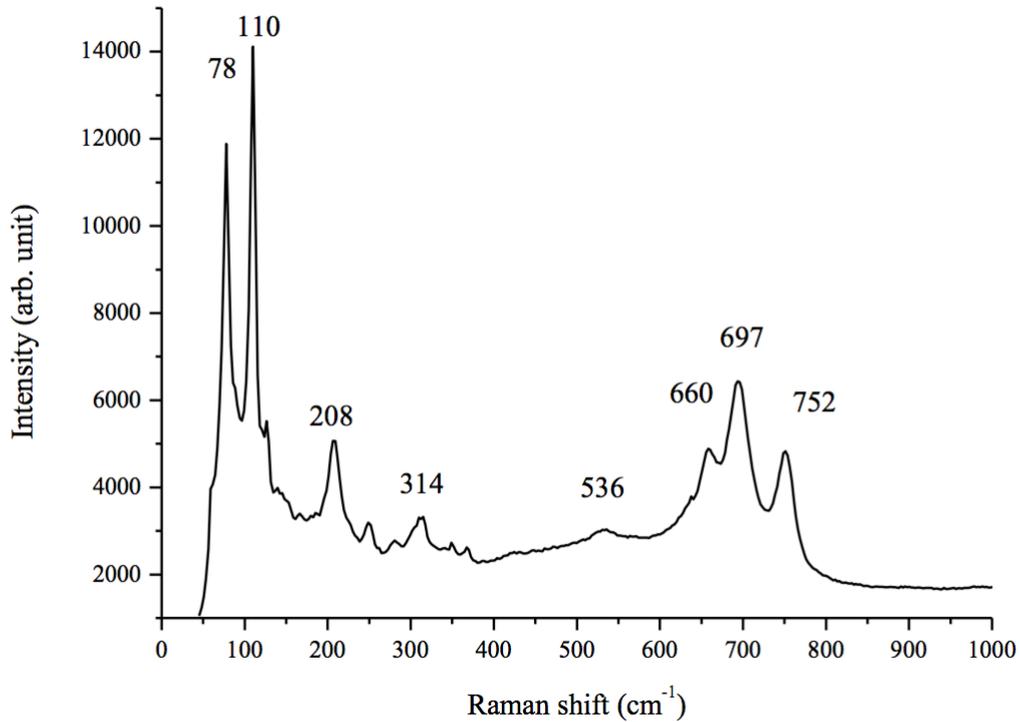
### 5.1.3 Synthèse de SnO/SnO<sub>2</sub> par Magnetron Sputtering (MS)

Les échantillons décrits ci-dessous ont été produits par la BSU par Magnetron Sputtering (cf. le paragraphe 4.2.1), l'objectif de cette synthèse était double :

- Tester une nouvelle méthode de synthèse d'oxyde métallique et comparer le résultat obtenu avec les matériaux de référence que sont Solaronix et ITO.
- Produire un matériau présentant une bonne conductivité de type  $n$  sans ajout de dopants tels que le Fluor.

Dans un premier temps, une rapide mesure de la résistance de ces matériaux a montré qu'ils n'étaient pas d'aussi bons conducteurs que Solaronix ou ITO ( $R \approx 20 - 30 \text{ k}\Omega$ , cf. le tableau Tableau 5-9). En outre, les premiers tests effectués avec ces matériaux ont permis de pressentir un défaut dans la réalisation finale de ces composés non-stœchiométriques (cf. paragraphe 5.3.2.3). C'est pourquoi une investigation supplémentaire de leur structure était nécessaire.

Ils ont tout d'abord été étudiés par spectroscopie Raman, le spectre obtenu est présenté ci-dessous (cf. la Figure 5.1.3—1). Plusieurs pics (par exemple, à  $111 \text{ cm}^{-1}$  et à  $750 \text{ cm}^{-1}$ ) sont placés à proximité immédiate des modes de vibration classiques  $B_{1g}$  (prédit théoriquement à  $121 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $B_{2g}$  (théoriquement prédit à  $760,8 \text{ cm}^{-1}$ ) pour un seul cristal de SnO<sub>2</sub>. Les pics à  $314 \text{ cm}^{-1}$  et à  $690 \text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués, respectivement, aux modes de vibration  $E_u$  des phonons optiques transverses et aux modes de vibration  $A_{2u}$  des phonons optiques longitudinaux. Le pic à  $208 \text{ cm}^{-1}$  habituellement placé à  $211 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de Sn-O dans une phase d'oxyde d'étain formée à la suite de l'oxydation des films de Sn au cours de la procédure de recuit.



**Figure 5.1.3—1** : Spectre Raman des échantillons SnO/SnO<sub>2</sub> de la BSU

Les résultats obtenus par analyse DRX ont confirmé que les matériaux actifs produits par la BSU en utilisant le procédé de pulvérisation cathodique à courant continu avaient des couches conductrices constituées d'oxydes d'étain nanocristallins mélangés, SnO<sub>2</sub> et SnO (cf. la Figure 5.1.3—2 ). Les tailles moyennes des cristallites, SnO<sub>2</sub> et SnO, d'échantillons élaborés par pulvérisation cathodique et de compositions inconnues (notées Sn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> et Sn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>:F,) ont été évaluées en appliquant l'équation de Scherrer (cf. le Tableau 5—2 ci-dessous).

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \cdot \cos \theta} \quad (5.1)$$

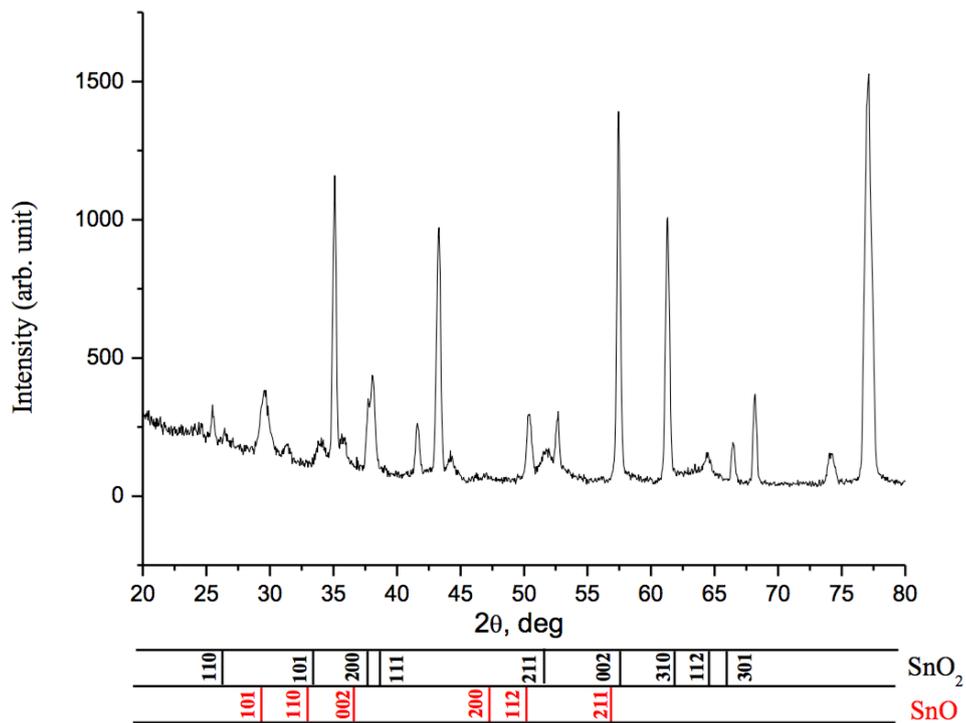
- avec  $t$  : La taille des cristallites,
- $k$  : Un facteur correctif de la largeur, en général 0,89,
- $\lambda$  : La longueur d'onde de l'onde incidente,
- $H$  : La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,
- $s$  : Une largeur due aux défauts de l'optique instrumentale,
- $\theta$  : La moitié de la déviation de l'onde

L'échantillon n°3 a été considéré comme un modèle comparatif approprié car il a pratiquement la même composition chimique que FTO TCO22-15 SOLARONIX et est qualifié de bon conducteur par les auteurs [189].

Nature de la couche conductrice : Composition chimique et méthode d'élaboration		Taille moyenne des cristallites, nm
1. SnO <sub>2</sub> :SnO (Sn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ), DC Magnetron Sputtering (BSU)	Tétragonal, SnO <sub>2</sub>	10
	Orthorhombique, SnO	5
2. SnO <sub>2</sub> :SnO (Sn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ), RF Magnetron Sputtering [189]	Tétragonal, SnO <sub>2</sub>	10
	Orthorhombique, SnO	10
3. SnO <sub>2</sub> :SnO:F (Sn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> :F avec 10 % <sub>ms</sub> en fluor), RF Magnetron Sputtering [189]	Tétragonal, SnO <sub>2</sub>	6
	Orthorhombique, SnO	7

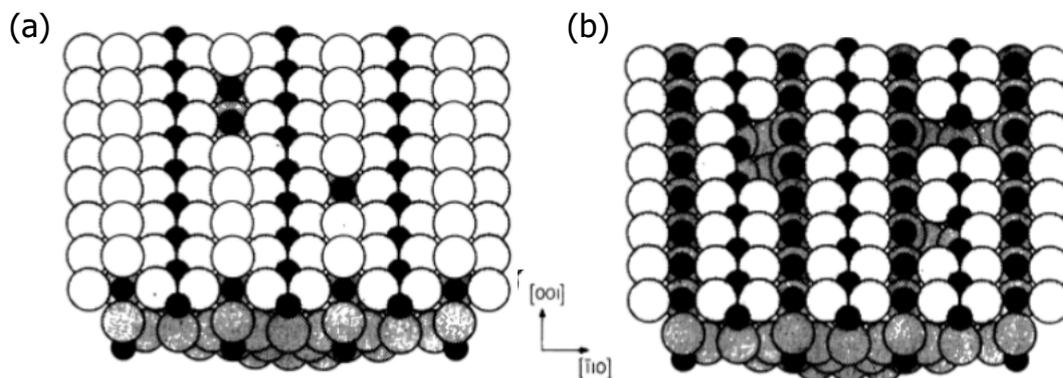
*Tableau 5–2 : Tailles moyennes des cristallites de SnO<sub>2</sub> et de SnO présentes dans les couches conductrices de certains matériaux actifs à base d'oxydes élaborées en employant le procédé de pulvérisation cathodique par magnétron*

On constate qu'il n'y a pas de relation réelle entre les dimensions des cristallites de SnO<sub>2</sub> et de SnO nanométriques et le comportement électrique des échantillons sélectionnés : les espèces n°1 et 2 sont plutôt de mauvais conducteurs, alors que l'espèce n°3 manifeste une bonne conductivité électrique qui est sans doute due au dopage *n* de la couche conductrice de ce matériau avec des anions fluorés.



**Figure 5.1.3—2 :** Spectre de diffraction des rayons X des échantillons SnO/SnO<sub>2</sub> de la BSU

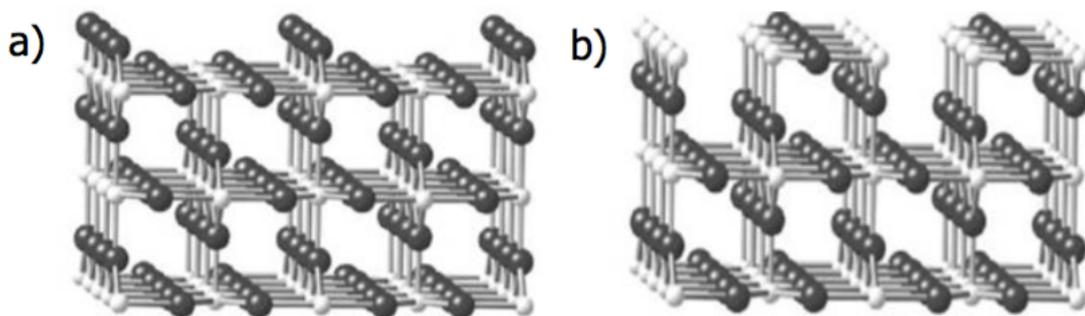
La juxtaposition des caractéristiques électriques et morphologiques des matériaux composites à base d'oxydes dans les tableaux 5-2 et 5-3 permet de revenir à la question sur l'origine de la faible conductivité du dioxyde d'étain pur (non dopé) SnO<sub>2</sub> coexistant souvent avec sa forme oxydée réduite SnO. SnO<sub>2</sub> a la même structure tétragonale que la cassitérite (rutile). La structure d'une surface de SnO<sub>2</sub> presque stœchiométriquement parfaite (110) est très proche de son état "idéal" (cf. la Figure 5.1.3—3) [252].



**Figure 5.1.3—3 :** Modèles de billes des surfaces (110) de SnO<sub>2</sub> : (a) — Plan cristallin quasi parfait (110) ; (b) — Plan cristallin (110) après élimination de tous les pontages oxygène et de quelques anions oxygène de la couche supérieure (les billes noires représentent les cations Sn<sup>4+</sup> et les billes blanches les anions O<sup>2-</sup>) [252]

Elle est uniquement dépourvue de quelques anions oxygènes (pontages occasionnels et lacunes dans le plan) tandis que la structure de la même surface après une opération de recuit sous vide et une opération de bombardement ionique présente une couche supérieure dans un état réduit ("défectueux") résultant de l'élimination de tous les anions oxygène pontant de la couche supérieure et de quelques oxygènes dans le plan (cf. la Figure 5.1.3—3) [252].

La Figure 5.1.3—4 ci-dessous montre des modèles de billes 3D des structures de surface de SnO<sub>2</sub> (110) en fonction de leur état stœchiométrique [128]. En utilisant la spectroscopie à diffusion ionique (aussi appelée ion-scattering spectroscopy, ISS), il a été montré [252] que les défauts électroniques du premier type apparaissent bas dans la bande interdite du dioxyde d'étain lors du recuit du plan atomique "idéal" (110) à des températures inférieures à 800 K. Ces défauts proviennent du pontage des lacunes oxygène laissées par des anions oxygène initialement éliminés. La spectroscopie photoélectronique ultraviolette (aussi appelé ultraviolet photoélectron spectroscopie, UPS) et les mesures de conductivité à quatre points ont indiqué que le chauffage à 800 K et au-dessus provoque la formation d'un deuxième type de défauts de surface. Il s'agit de lacunes oxygène qui se forment lors de l'élimination tardive (et donc sans possibilité de pontage) d'anions oxygène. Ces défauts occupent des états énergétiques situés plus haut dans la bande interdite et s'étendent jusqu'au niveau de Fermi, ce qui doit conduire à l'apparition de la conductivité n dans des échantillons de SnO<sub>2</sub> non dopés dans des conditions standard. C'est pourquoi, d'après les auteurs [252], l'élimination des atomes d'oxygène de pontage les plus disponibles de la couche supérieure n'a pas d'effet important sur la conductivité de surface.



**Figure 5.1.3—4 :** Structure des surfaces de SnO<sub>2</sub> (110) : (a) — parfaitement stœchiométrique et (b) — fortement réduite supérieure (les billes noires représentent les cations Sn<sup>4+</sup> et les billes blanches les anions O<sup>2-</sup>) [128]

Dès les années 1980 [252-254] et jusqu'à nos jours [255], les lacunes oxygène apparaissant à la surface des oxydes conducteurs transparents ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ) et du  $\text{TiO}_2$  sont largement considérées comme pouvant jouer le rôle de donneurs  $n$ . Cependant, il a été récemment montré [256] que ce n'est que dans le cas de lacunes oxygène  $\text{In}_2\text{O}_3$ , à la fois dans la masse et à la surface, que sont introduits des états électroniques complémentaires au-dessus de la bande de conduction participant à l'amélioration des propriétés conductrices des échantillons non dopés. En ce qui concerne  $\text{ZnO}$  et  $\text{SnO}_2$ , ces états complémentaires sont principalement situés près du bas de la zone interdite. En principe, ces états électroniques sont suffisants pour obtenir des conductivités  $n$  satisfaisantes pour des échantillons non dopés, mais uniquement dans des conditions spéciales (réductrices) ou sous excitation énergétique (températures élevées) [256]. C'est probablement pourquoi un dioxyde d'étain non dopé,  $\text{SnO}_2$ , qui coexiste normalement avec son oxyde réduit,  $\text{SnO}$ , ne peut pas manifester, dans des conditions standard, de bonnes propriétés conductrices. Il convient de rappeler que pour promouvoir les propriétés conductrices appropriées d'un échantillon de dioxyde d'étain non dopé, celui-ci doit être préalablement recuit à une température comprise entre 800 et 1000 K (de préférence sous vide) [252]. Ce traitement permet d'atteindre un rapport particulier  $[\text{O}] / [\text{Sn}]$  à la surface de l'échantillon. Par exemple, pour le plan cristallin (110), le rapport de surface optimal normalisé  $[\text{O}] / [\text{Sn}]$  défini au moyen de ISS est déclaré comme étant au niveau de 0,2 [252] (le rapport de référence étant celui du plan cristallin (110) « naturel » égal à 1,0).

Néanmoins, il semble extrêmement difficile d'obtenir une valeur réelle du rapport  $[\text{O}] / [\text{Sn}]$  aussi basse. Même un simple recuit d'un échantillon de dioxyde d'étain à une température particulièrement élevée (950 K) produit une surface relativement moins défectueuse (110) avec environ 20% de lacunes en oxygène dans le plan [257-258]. Seul le bombardement ionique couplé à un recuit à haute température produit une surface (110) très défectueuse, c'est-à-dire avec environ 50% de lacunes en oxygène dans le plan [257-258]. Il est intéressant de noter que cette surface hautement défectueuse a une composition approchant celle de  $\text{SnO}$ . Dans ce cas, le rapport de surface  $[\text{O}] / [\text{Sn}]$  devient égal à 0,5 mais reste toujours supérieur à la valeur "cible" 0,2. Dans ce contexte, il est raisonnable de comparer les données obtenues par UPS, concernant les variations des rapports normalisés  $[\text{O}] / [\text{Sn}]$  annoncés, avec les résultats obtenus au moyen de l'ISS [252]. Il a été constaté que, selon les mesures XPS, le recuit de la surface de  $\text{SnO}_2$  (110) à 1000 K après son bombardement ionique conduit au rapport normalisé  $[\text{O}] / [\text{Sn}]$  égal à 0,95. Ce résultat est bien éloigné du 0,17 (proche de la « cible » 0,2) défini à l'aide des techniques ISS. En prenant en compte les résultats exposés sur la Figure 5.1.3—4 du travail de recherche cité

[252], on peut souligner que la surface (110) de cet échantillon de dioxyde d'étain non dopé manifeste la conductivité électrique la plus élevée. Cependant, le rapport  $[O] / [Sn]$  obtenu par ISS et annoncé comme étant égal à 0,17 ne semble pas réaliste : l'ensemble de la surface traitée serait plus réduit que SnO. A contrario, les données XPS sur la variation du rapport  $[O] / [Sn]$  correspondent à une situation réaliste : la valeur de 0,95 correspond à une composition chimique de la couche de surface (110) avec 90% de SnO<sub>2</sub> et 10% de SnO ( $[O] / [Sn]_{SnO_2(110)} = 1,0$  ;  $[O] / [Sn]_{SnO(110)} = 0,5$ ). Il a été constaté que l'échantillon obtenu par pulvérisation cathodique à courant continu à la BSU a pratiquement la même composition chimique (cf. le Tableau 5–9 et la Figure 5.1.3—3).

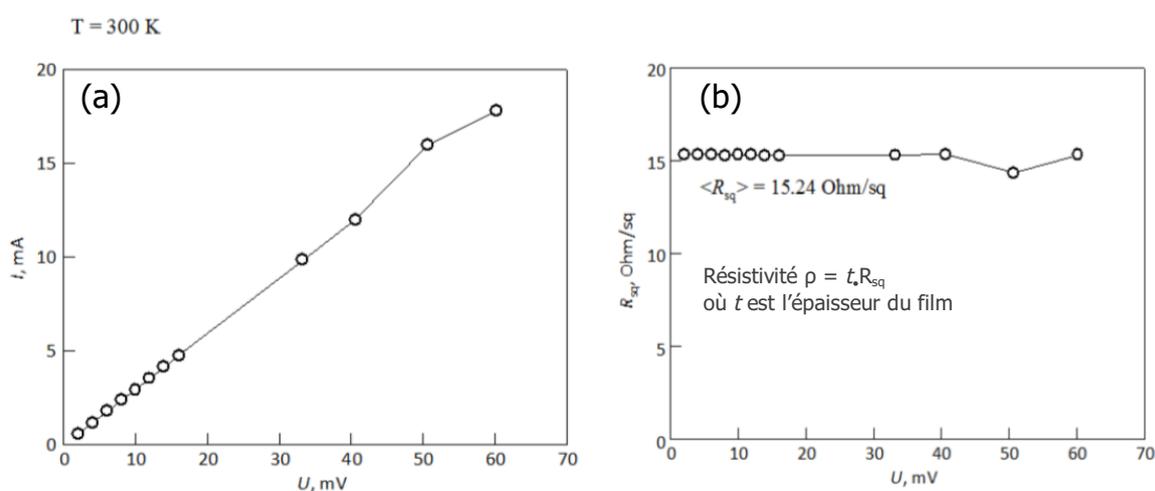
D'après les auteurs [252], la conductivité électrique du plan cristallin de SnO<sub>2</sub> (110) après son bombardement ionique et son recuit à 1000 K augmente jusqu'à  $8 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (c'est-à-dire de l'ordre de  $10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). L'échantillon élaboré par la BSU manifestait une conductivité électrique considérablement supérieure puisqu'elle atteignait environ  $1 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Néanmoins, ce niveau de conductivité doit être comparé à ceux des matériaux de référence que sont SnO<sub>2</sub>:F (Solaronix) et de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SnO<sub>2</sub> (ITO). Or les conductivités de ces échantillons de référence (cf. le Tableau 5–9) dépassent celle de l'échantillon de la BSU de plus de trois ordres de grandeur.

Une revue de recherche fondamentale [259] basée sur un certain nombre de travaux antérieurs et publiée il y a quelques années rappelle que des défauts structuraux intrinsèques tels que les lacunes oxygène ont longtemps été jugés responsables de la conductivité  $n$  non intentionnelle de certains oxydes semi-conducteurs à large bande interdite tels que ZnO, SnO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>. Les résultats correspondants ont été générés par des expériences dans lesquelles la conductivité a été mesurée en fonction de la teneur en oxygène dans l'environnement de recuit. Cependant, des études récentes indiquent que, sauf dans le cas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les lacunes en oxygène sont des donneurs profonds plutôt que des donneurs superficiels [256] et ne peuvent donc pas réellement améliorer la conductivité  $n$  des semi-conducteurs oxydes dans des conditions standard (veuillez consulter les références 16-19 citées dans [259]). D'après les auteurs [259], la conductivité  $n$  non intentionnelle des semi-conducteurs d'oxyde observée est probablement favorisée par des impuretés accidentelles (veuillez consulter les références 4, 5, 19-26 citées dans [259]).

C'est pourquoi le dopage  $n$  semble être la méthode la plus fiable et la plus efficace pour améliorer considérablement et de manière garantie la conductivité électronique des semi-conducteurs d'oxyde à large bande interdite.

## 5.1.4 Mesure de résistance 4 points et effet Hall

Les résultats des mesures de résistance des plaques Solaronix par la méthode 4 points (cf. le paragraphe 4.3.3) sont présentés à la Figure 5.1.4—1 ci-dessous. La même méthodologie a été suivie pour la mesure des échantillons ITO et SnO/SnO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus pour la plaque Solaronix sont conformes aux valeurs affichées par le constructeur (cf. le Tableau 4—1). Il est par ailleurs intéressant de noter que même pour de faibles tensions appliquées, l'échantillon Solaronix reste un bon conducteur électrique. Les mesures de résistance répétées à différentes positions de la surface de Solaronix ont aussi permis de valider l'homogénéité de la conductivité de surface (cf. Annexe L ).



**Figure 5.1.4—1 :** (a) – Courbe Voltampère ; (b) – mesure moyenne de la résistance en fonction de la tension d'assistance à température ambiante d'une plaque commerciale TCO22-15 Solaronix

Le Tableau 5—3 et le Tableau 5—4 ci-dessous présentent l'ensemble des résultats acquis lors des mesures de l'effet Hall pour un échantillon Solaronix. Les mesures ont été réalisées selon le protocole décrit au paragraphe 4.3.4. Au regard des données présentées ci-dessous il est possible d'affirmer une fois de plus que les échantillons commerciaux Solaronix présentent une surface homogène.

$i$	$B_z$ , mT	$J_{24}$ , mA	$U_{24}$ , mV	$U_{13} = U_{Hi}$ , $\mu\text{V}$
1	$\approx 200$	29.6	630	-119
2	$\approx 200$	-29.6	-630	120
3	$\approx -200$	-29.6	-630	-118
4	$\approx -200$	29.6	630	119

**Tableau 5—3 :** Résultats des mesures de l'effet Hall pour l'échantillon A

Le traitement des données de ces deux tableaux selon la méthodologie détaillée dans le paragraphe 4.3.8.3 permet de remonter au type de conductivité et au nombre de porteurs de charges dans l'échantillon. Les résultats obtenus sont regroupés dans le *Tableau 5–9* présenté au paragraphe 5.1.7. Les résultats obtenus pour Solaronix mettent en évidence qu'il s'agit d'un conducteur de type  $n$ , dont le nombre de porteurs de charge est d'environ  $10^{20}$ , ce qui en fait un bon conducteur dans la classe des semi-conducteurs.

$i$	$B_z$ , mT	$J_{24}$ , mA	$U_{24}$ , mV	$U_{13} = U_{Hij}$ , $\mu V$
1	$\approx 200$	22.9	631	-110
2	$\approx 200$	-22.9	-631	117
3	$\approx -200$	-22.9	-631	-114
4	$\approx -200$	22.9	631	113

*Tableau 5–4 : Résultats des mesures de l'effet Hall pour l'échantillon B*

### 5.1.5 Évolution de la résistance de la plaque Solaronix en fonction de la tension d'assistance

La plaque Solaronix a été branchée comme une résistance dans un circuit électrique contenant un générateur de tension, Agilent 6612C System DC Power Supply, et un ampèremètre, Agilent 34410A 6<sub>1/2</sub> Digit Multimeter. La résistance de la plaque Solaronix était alors calculée, en fonction de la tension d'assistance, à partir de la loi d'Ohm. L'objectif de ces mesures était de vérifier l'influence de l'assistance sur la conductivité de l'échantillon. En effet, si la conductivité des échantillons devait changer radicalement au cours des manipulations, le traitement des données électriques devenait beaucoup plus compliqué. Les résultats obtenus sont résumés dans le *Tableau 5–5* ci-dessous. La résistance calculée pour une plaque de 5 x 5 cm avec une tension d'assistance comprise entre 0 et 1,6 V est d'environ 540  $\Omega$  ce qui est supérieur d'un ordre par rapport à la résistance estimée par la méthode de Van der Pauw. Par contre, lorsque que la tension d'assistance est supérieure à 1,6 V la résistance chute brutalement à 40  $\Omega$  environ, valeur cohérente avec les mesures de résistance 4 points et les données constructeur. Ces résultats mettent en évidence que la tension nécessaire à l'activation d'une plaque Solaronix se situe entre 1,6 et 1,7 V, lors des manipulations suivantes le comportement des anodes Solaronix devrait commencer à différer des anodes métalliques à partir de ces tensions d'assistances. De plus, même quand les plaques semi-conductrices Solaronix ne sont pas activées elles ne peuvent pas être considérées comme isolantes.

Tension d'assistance, U (V)	Courant mesuré, I (A)	Résistance calculée à partir de la loi d'Ohm, R ( $\Omega$ )	Tension d'assistance, U (V)	Courant mesuré, I (A)	Résistance calculée à partir de la loi d'ohm, R ( $\Omega$ )
0,05	$8,83 \cdot 10^{-5}$	566,3	1,7	$4,17 \cdot 10^{-2}$	40,8
0,1	$1,86 \cdot 10^{-4}$	538,5	1,8	$4,42 \cdot 10^{-2}$	40,7
0,2	$2,82 \cdot 10^{-4}$	532,1	2,2	$5,22 \cdot 10^{-2}$	42,1
0,4	$7,36 \cdot 10^{-4}$	543,5	2,4	$5,71 \cdot 10^{-2}$	42,0
0,6	$1,11 \cdot 10^{-3}$	541,0	2,6	$6,16 \cdot 10^{-2}$	42,2
0,8	$1,48 \cdot 10^{-3}$	539,4	2,8	$6,64 \cdot 10^{-2}$	42,2
1,0	$1,85 \cdot 10^{-3}$	540,0	3,0	$7,12 \cdot 10^{-2}$	42,1
1,2	$2,22 \cdot 10^{-3}$	540,5	4,0	$9,45 \cdot 10^{-2}$	42,3
1,4	$2,60 \cdot 10^{-3}$	539,1	6,0	$1,41 \cdot 10^{-2}$	42,5
1,6	$2,97 \cdot 10^{-3}$	539,4	8,0	$1,88 \cdot 10^{-2}$	42,7
1,7	$4,17 \cdot 10^{-2}$	40,8	10,0	$2,32 \cdot 10^{-2}$	43,1

*Tableau 5–5 : Mesures de l'intensité de courant électrique dans un circuit contenant une plaque Solaronix comme résistance*

Pour conclure, la valeur de la tension d'assistance a une influence relativement faible sur la conductivité des plaques Solaronix. En outre, la résistance maximale des échantillons Solaronix est faible comparée à la résistance du milieu réactionnel (cf. le paragraphe 5.7.2.3) et a donc, malgré les variations présentées ci-dessus, peu d'impact sur la résistance de la cellule.

## 5.1.6 Résultats spectroscopiques : épaisseur de la couche d'oxyde et bandgap

Les résultats traités ici suivent la méthode présentée dans la section 4.3.8.2, le interférométrique obtenu pour une plaque Solaronix est consultable à la Figure 4.3.8—2 de cette même section. L'objectif premier de cette méthode est de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde qui est un paramètre essentiel pour parvenir aux autres caractéristiques principales que sont la concentration en porteurs de charges libres et la mobilité des porteurs de charges.

L'équation ci-dessous met en relation le parcours d'une onde incidente avec l'épaisseur du milieu traversé. Le schéma consultable à la Figure 5.1.6—1 représente le parcours de cette onde incidente monochromatique sur une plaque Solaronix.

$$\delta = 2. d. \sqrt{n_{\lambda_1}^2 - \sin(\alpha)^2} - \frac{\lambda_1}{2} = k. \lambda_1 \quad (5.2)$$

avec  $\delta$  : la différence de parcours entre deux ondes, en m ;

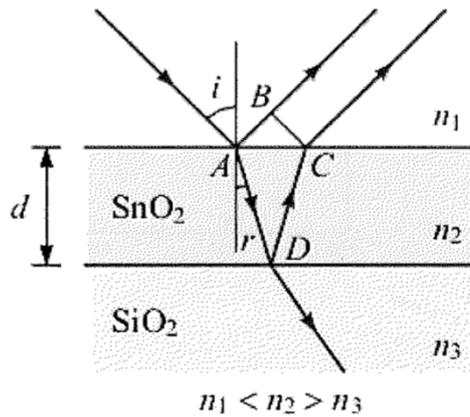
$d$  : l'épaisseur de la couche d'oxyde SnO<sub>2</sub>:F (cf. Figure 5.1.6—1) ;

$n_{\lambda_x}$  : l'indice de réfraction du milieu incident ;

$\lambda_1$  : La longueur d'onde du rayon incident.

Si cette relation est valable pour le passage du faisceau de l'air à la couche d'oxyde, elle l'est aussi pour le passage de la couche d'oxyde à la couche de verre (cf. Figure 5.1.6—1). La différence de parcours de l'onde peut donc aussi s'écrire comme noté ci-dessous :

$$\delta = 2. d. \sqrt{n_{\lambda_2}^2 - \sin(\alpha)^2} - \frac{\lambda_2}{2} = k. \lambda_2 \quad (5.3)$$



**Figure 5.1.6—1** : Représentation schématique d’une couche SnO<sub>2</sub> déposée sur une plaque de verre et des indices nécessaires au calcul de son épaisseur

La relation ci-dessous est obtenue grâce à l’égalité entre les équations (5.12) et (5.13) et permet de déterminer l’épaisseur de la couche d’oxyde d’une plaque commerciale Solaronix :

$$d = \frac{1}{\left( \frac{\sqrt{n_{\lambda_1}^2 - \sin(\alpha)^2}}{\lambda_1} - \frac{\sqrt{n_{\lambda_2}^2 - \sin(\alpha)^2}}{\lambda_2} \right)} \cdot 2 \quad (5.4)$$

Néanmoins, afin d’appliquer la relation (5.14) ci-dessus il est nécessaire de connaître l’indice de réfraction de chacun des milieux. Ceux-ci sont accessibles dans la littérature et sont regroupés dans le Tableau 5–6 présenté ci-dessous.

Matériau	SnO <sub>2</sub> [260]	SiO <sub>2</sub> [261]	Verre de quartz
Indice de réfraction, n, pour une longueur d’onde donnée	1,967 (2 μm)		1,46 (vitrifié)
	1,962 (25 μm)	1,656 (200 nm)	1,49 (lentille)
	2,892 (200 nm)		1,6 – 2,18 (silex)

**Tableau 5–6** : Indices de réfraction de SnO<sub>2</sub> et du verre issus de la littérature

Il est intéressant de noter que l’indice de réfraction de SnO<sub>2</sub> varie fortement en fonction de la longueur d’onde incidente. De même, les indices de réfraction proposés pour le verre présentent un panel assez large en fonction de sa forme. En outre, il peut être supposé qu’ils varient de la même manière que ceux de SnO<sub>2</sub>. De plus, les longueurs d’onde appliquées sont comprises entre 300 et 650 nm, ce qui diffère fortement des données

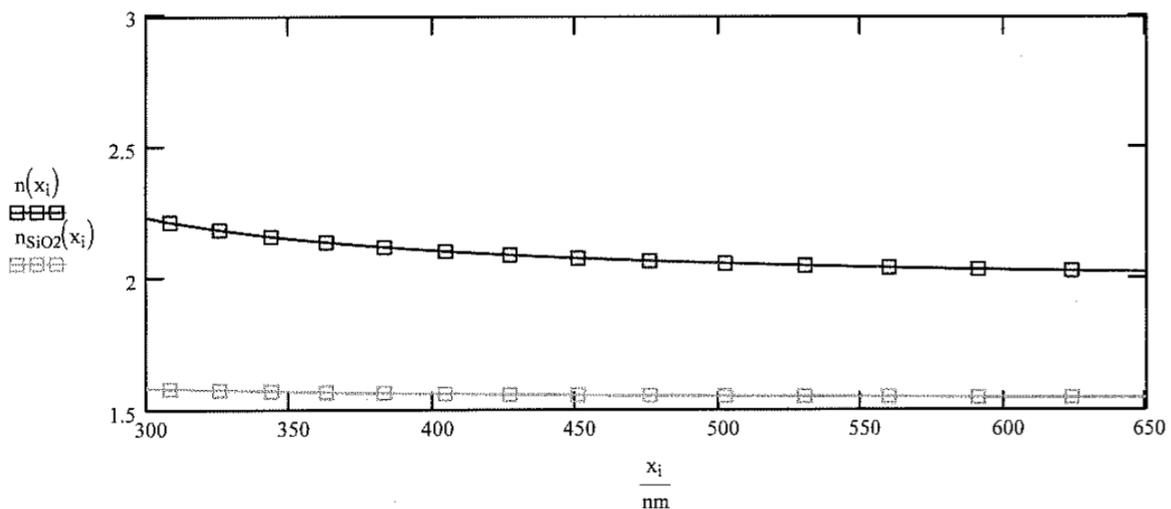
bibliographiques consultées. Il est alors nécessaire d'estimer ces indices grâce à l'approximation du modèle de Sellmeier [261] présentée ci-dessous :

$$n_{\lambda} = \sqrt{1 + \frac{1}{B - \frac{A}{\lambda^2}} - \frac{\lambda_2}{2}} \quad (5.5)$$

avec  $A = \frac{(2\pi \cdot c \cdot h)^2}{E_d \cdot E_0}$  exprimé en  $\mu\text{m}^2$

$B = \frac{E_0^2}{E_d \cdot E_0}$ , un coefficient sans unité

L'application de cette approximation permet d'obtenir les résultats présentés à la Figure 5.1.6—2, ainsi l'indice de réfraction de  $\text{SnO}_2$  varie entre 2,3 et 2,0 en fonction de la longueur d'onde incidente considérée tandis que celui du verre est beaucoup plus stable dans cette gamme et vaut environ 1,6. Ces résultats sont cohérents avec ceux fournis par la littérature (cf. Tableau 5–6).



**Figure 5.1.6—2 :** Indices de réfraction  $n$  de  $\text{SnO}_2$  et du verre ( $\text{SiO}_2$ ), calculés à partir de l'équation (5.15), en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident

À partir de ces données, l'épaisseur de la couche d'oxyde a été estimée pour différentes longueurs d'onde incidentes. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 5–7 ci-dessous.

Paramètres d'onde considérés	$n_\lambda$ calculé à l'aide de la relation (5.14)	$d_1$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_2$ ( $\mu\text{m}$ )
$\lambda_1 = 270,99 \text{ nm}$	$n_{\lambda_1} = 2,31$	0,427	—
$\lambda_2 = 302,96 \text{ nm}$	$n_{\lambda_2} = 2,226$		
$\lambda_3 = 355,04 \text{ nm}$	$n_{\lambda_2} = 2,226$ $n_{\lambda_3} = 2,148$	—	0,387
$\lambda_1 = 355,04 \text{ nm}$	$n_{\lambda_1} = 2,148$	0,37	—
$\lambda_2 = 443,98 \text{ nm}$	$n_{\lambda_2} = 2,082$		
$\lambda_3 = 544,05 \text{ nm}$	$n_{\lambda_2} = 2,082$ $n_{\lambda_3} = 2,047$	—	0,543

**Tableau 5–7 :** Estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde  $\text{SnO}_2\text{:F}$  d'une plaque Solaronix en fonction de la longueur d'onde incidente

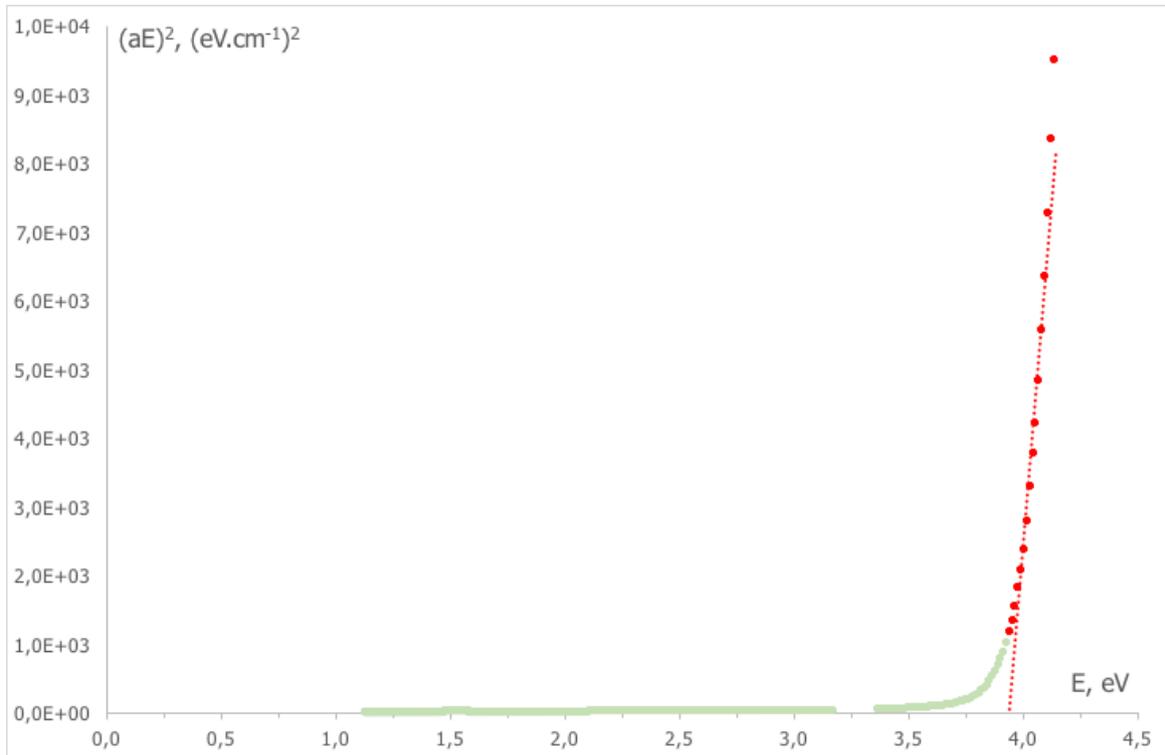
La valeur moyenne des résultats obtenus est  $d = 0,432 \mu\text{m}$ , la couche d'oxyde de Solaronix fait donc plusieurs centaines de nm d'épaisseur ce qui est cohérent avec les notions fournies par le constructeur. Par la suite, la valeur de cette épaisseur sera arrondie à  $0,5 \mu\text{m}$ .

Le bandgap de Solaronix est déterminé en suivant la méthodologie présentée dans la section 4.3.8.3. Le spectre de transmission d'un faisceau monochromatique par une plaque Solaronix obtenu par spectroscopie d'absorption UV est consultable en Annexe M. À partir de ces données le spectre  $(\alpha E)^2 = f(E)$  a pu être tracé (cf. Figure 5.1.6—3). Conformément à la méthode présentée, l'exploitation de ce spectre permet d'obtenir le bandgap du semi-conducteur. La valeur obtenue pour une plaque commerciale Solaronix est d'environ 3,9 eV, ce qui est cohérent avec les valeurs de bandgap de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  relevées dans la littérature. Néanmoins cette méthode présente deux inconvénients majeurs :

- La détermination du gap n'est pas aisée et dépend fortement de l'opérateur, en effet, la prise en compte de quelques points supplémentaires lors de

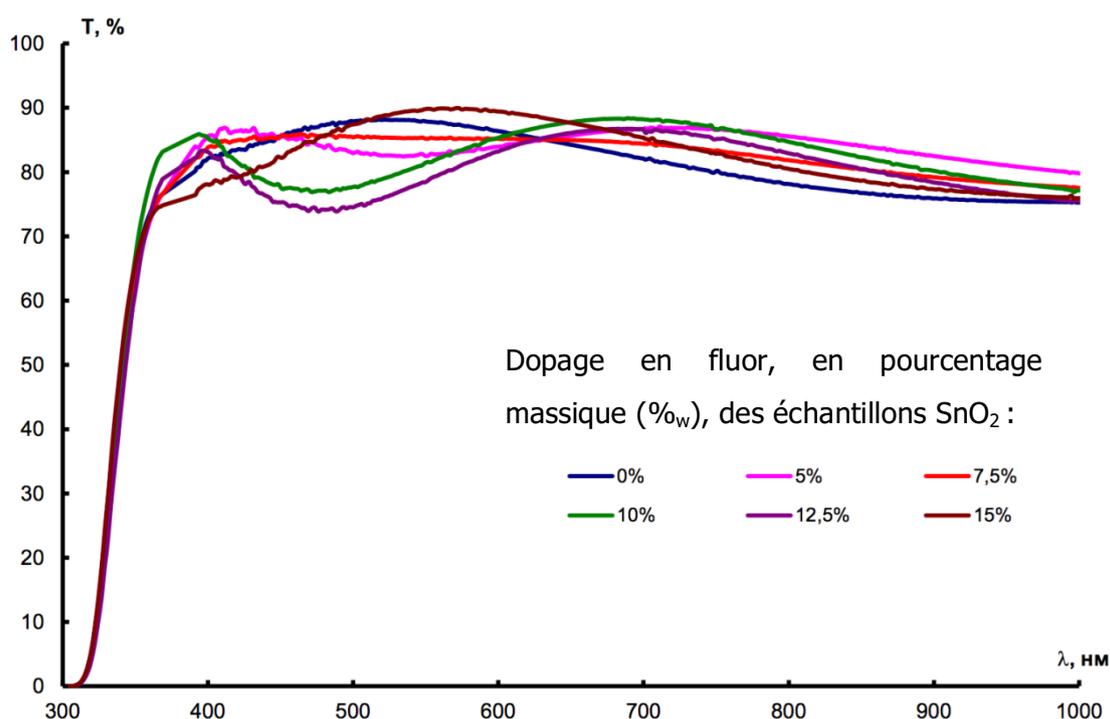
l'extrapolation fait facilement varier la valeur de la bande interdite de plusieurs dixièmes.

- La valeur de 3,8 – 3,9 eV n'est pas cohérente avec les résultats obtenus par le calcul dans le cadre des essais en statique (cf. section 5.4.3.1).



**Figure 5.1.6—3** : Spectre traçant  $(aE)^2$  en fonction de l'énergie photonique  $(h\nu)$  permettant de déterminer l'énergie du bandgap de Solaronix

L'approche de Fermi-Dirac, présentée dans la section 4.3.8.3, permet d'identifier non pas une, mais deux bandes co-existantes dans le spectre des films minces de dioxyde d'étain dopé au fluor. Les spectres d'absorption  $V$  permettant l'obtention des résultats suivants sont présentés à la Figure 5.1.6—4.



*Figure 5.1.6—4 : Spectrogrammes d'absorption UV d'échantillons SnO<sub>2</sub>:F élaborés au C2MA par méthode sol-gel*

La première bande est située dans la plage de longueur d'onde de 321 à 335 nm et correspond à l'énergie de transition des électrons de 3,86 à 3,71 eV (cf. Tableau 5-8). Cette bande peut sûrement être considérée comme la bande interdite directe (optique). Cette bande est liée à la capacité d'absorption de la lumière des unités cristallines tétraogonales du dioxyde d'étain partiellement désordonnées par un dopage fluor stœchiométriquement irrégulier.

La deuxième bande est située dans la plage de longueur d'onde de 349 à 394 nm et correspond à l'énergie de transition des électrons de 3,55 à seulement 3,15 eV (cf. Tableau 5-8 ci-dessus). Cette bande peut être attribuée à un ensemble d'états désordonnés dans des compositions SnO<sub>2</sub>:F apparaissant à cause d'une substitution progressive des atomes d'oxygène par le fluor. Cette hypothèse est renforcée par le fait que, pour les films SnO<sub>2</sub>:F fortement dopés, les structures cristallines normales disparaissent pratiquement pour des films SnO<sub>2</sub>:F fortement dopés (i.e. [F] > 15% massique, cf. Figure 2.5.2—2 ; Figure 4.2.2—4 ; Figure 5.1.1—1). C'est pourquoi une chute drastique de l'énergie de transition des électrons est observable pour cette bande, elle est due à un désordre important de la structure (effet de « quasi-amorphisation »).

Échantillon	Band 1				Band 2			
	$\lambda$ , nm	$E_0$ , eV	I, %	$\beta$ , eV	$\lambda$ , nm	$E_0$ , eV	I, %	$\beta$ , eV
1.TCO22-15 SOLARONIX	321	3,86	54,9	0,062	349	3,55	45,1	0,190
2.SnO <sub>2</sub> , sol-gel (0,0 % <sub>w</sub> F)	335	3,70	82,2	0,076	395	3,14	17,8	0,205
3.SnO <sub>2</sub> :F, sol-gel (5,0 % <sub>w</sub> F)	336	3,69	86,2	0,073	384	3,23	13,8	0,081
4.SnO <sub>2</sub> :F, sol-gel (7.5 % <sub>w</sub> F)	327	3,78	70,2	0,083	360	3,44	29,8	0,086
5.SnO <sub>2</sub> :F, sol-gel (10,0 % <sub>w</sub> F)	330	3,76	32,2	0,050	344	3,61	67,5	0,086
6.SnO <sub>2</sub> :F, sol-gel (12,5 % <sub>w</sub> F)	331	3,74	35,8	0,054	346	3,58	64,2	0,095
7.SnO <sub>2</sub> :F, sol-gel (15 % <sub>w</sub> F)	335	3,71	<94> (?)	0,076	394	3,15	<6> (?)	<0,037> (?)

*Tableau 5–8 : Résultats obtenus après traitement des spectres de la Figure 5.1.6–4 selon l'approche de Fermi-Dirac*

Dans ce contexte, il semble intéressant de noter que pour l'échantillon sol-gel SnO<sub>2</sub>:F contenant 10% massique de fluor la valeur du coefficient  $\beta$ , correspondant à l'existence d'états énergétiques dans les queues de bande, est la plus basse (cf. Tableau 5–8). Cette composition de dioxyde d'étain fluoré est la plus proche, du point de vue chimique, de celle de l'échantillon TCO22-15 SOLARONIX. Ce dernier montre également une valeur limitée de  $\beta$  égale à 0,062.

Les films SnO<sub>2</sub>:F dopés avec environ 10% massique de fluor manifestent ainsi une bonne cristallinité mais présentent aussi des défauts de structure internes qui apparaissent déjà pour des concentrations en dopant plus faibles. Ce fait doit probablement conditionner de bonnes propriétés électriques du milieu fonctionnel sélectionné : TCO22- 15 SOLARONIX.

En dernier lieu, les bandgap obtenus pour les différents échantillons sol-gel sont cohérents avec la littérature, ce qui une fois de plus confirme les conclusions de la section 5.1.1, à savoir que c'est la structure macroscopique, et non microscopique, de ces échantillons qui en fait de mauvais matériaux actifs.

### 5.1.7 Tableau récapitulatif des différents matériaux actifs

Le Tableau 5–9 ci-dessous récapitule les principales caractéristiques physiques des matériaux actifs composés d'oxydes métalliques semi-conducteurs acquises grâce aux résultats présentés dans les sections précédentes. De plus, les matériaux actifs mis en œuvre dans cette étude sont comparés à deux matériaux issus de la littérature. À l'exception du matériau non stœchiométrique réalisé par MS, tous les matériaux présentent des caractéristiques similaires.

Nature de la couche conductrice	SnO <sub>2</sub> :F FTO TCO22-15 (Solaronix)	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SnO <sub>2</sub> ITO	Sn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> SnO/SnO <sub>2</sub> élaboré à la BSU par MS	Matériaux issus de la littérature	
				Élaboré en laboratoire par SPEED (Annexe N) [262]	Élaboré en laboratoire par MS [263]
Caractéristique mesurée					
Résistance électrique, Ω·cm	7,6·10 <sup>-4</sup>	4,4·10 <sup>-4</sup>	≈ 10 <sup>0</sup>	6,0·10 <sup>-4</sup>	6,7·10 <sup>-3</sup>
Type de conductivité défini à partir de la valeur du coefficient de Hall, R <sub>H</sub> , m <sup>3</sup> ·C <sup>-1</sup>	Type <i>n</i> ≈ - 1,24·10 <sup>-8</sup>	Type <i>n</i> ≈ - X·10 <sup>-8</sup>	Type <i>n</i> —	Type <i>n</i> —	—
Concentration en porteurs de charges	5,0·10 <sup>20</sup> - 6,0·10 <sup>20</sup>	5,5·10 <sup>20</sup>	9,9·10 <sup>19</sup>	1,0·10 <sup>21</sup>	1,5·10 <sup>20</sup>
Épaisseur optique de la couche conductrice, nm	550	48	88	—	—
Mobilité des porteurs de charges, cm <sup>2</sup> ·(V·s) <sup>-1</sup>	15,0 -16,0	25,6	0,037	8,3	15,0
Bandgap direct, eV	3,4	—	—	4,0	3,8
Composition chimique de la couche conductrice, % <sub>w</sub>	SnO <sub>2</sub>	90	90	90	—
	SnO	—	—	10	—
	In	—	10	—	—
	F <sup>-</sup>	10	—	—	—

**Tableau 5–9** : Tableau récapitulatifs des paramètres physico-chimiques des matériaux employés

### 5.1.8 Présentation des différents matériaux actifs, de leurs caractérisations et leurs domaines d'utilisation

Le Tableau 5–10 récapitule l'ensemble des matériaux considérés dans cette étude, les analyses effectuées pour chacun et les sections dans lesquels ils ont été mis en œuvre. Son objectif est de présenter une vue d'ensemble du travail effectué et de servir de référence pour retrouver facilement chaque matériau dans ce chapitre.

Matériaux	Provenance Intérêt du matériau	Méthodes de caractérisation employées	Sections où le matériau est cité	
SnO <sub>2</sub> :F, Solaronix	Commercial Matériau de référence pour les oxydes métalliques	- Méthode de Van der Pauw - Effet Hall - Spectroscopie d'absorption UV - Interférométrie - AFM	2.5.2 4.1.1.1 5.1.4 5.1.5 5.1.6	5.2 5.3.2.1 5.4 0 5.7
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SnO <sub>2</sub> , ITO	Commercial 2 <sup>nd</sup> matériau de réf. pour les oxydes métalliques	- Méthode de Van der Pauw - Effet Hall	4.1.1.2 5.1.7	5.3.2.2 5.7
SnO/SnO <sub>2</sub> MS (BSU)	Matériau de laboratoire Nouvelle méthode de synthèse Nouvelle catégorie de matériau	- Méthode de Van der Pauw - Effet Hall - DRX - Spectroscopie Raman	2.5.2 4.1.2.2	5.1.3 5.1.7 5.3.2.3
SnO <sub>2</sub> :F sol/gel	Matériau de laboratoire	- MEB/EDX - DRX	2.5.2 4.1.2.1	5.1.1 5.1.2
SnO <sub>2</sub> spray- pyrolysis	Matériau de laboratoire	- MEB/EDX - DRX	4.2.2 4.2.3	5.3.2.4
p-Si	Commercial	—		
Au <sup>0</sup> /Cu <sup>0</sup>	Matériau de laboratoire Réf. métallique	- MEB/EDX	4.1.3 4.2.4	5.3.1 5.4 5.7
Al <sup>0</sup>	Commercial Réf. métallique	—		

*Tableau 5–10 : Récapitulatif des analyses effectuées, propriétés physico-chimique et des mises en œuvre de l'ensemble des matériaux*

## 5.2 Sondage des radicaux hydroxyles par pH-métrie réactionnelle

Tous les résultats inclus dans cette section ont été obtenus pour l'échantillon SnO<sub>2</sub>:F (FTO, SOLARONIX) dans des conditions expérimentales statiques en utilisant la microcellule décrite dans la section 4.4.2. L'échantillon testé a une surface égale à 2 cm<sup>2</sup> et est en contact avec de l'eau déionisée pure. Il a été raccordé au circuit électrique en tant qu'anode. La tension d'alimentation variait entre de 1,8 à 3,2 V afin de mieux contrôler l'évolution de l'indice de pH à proximité du lancement de processus de génération de charges électriques élémentaires (cf. paragraphe 5.4.3.1).

Il a été constaté que pour une large gamme de méthodes d'élaboration (MS, synthèse hydrothermale, dépôt électrochimique, etc.), les plans cristallins principaux formant les structures à la fois du dioxyde d'étain pur et de ses dérivés fluorés sont toujours les plans (110), (101) et (211) [189, 264]. Ces trois plans cristallins contribuent pratiquement de façon équivalente et dominant largement les contributions des autres plans cristallins.

Afin d'évaluer grossièrement le nombre d'anions oxygène terminaux servant, dans leurs états partiellement oxydés, de sites actifs au processus décrit dans le paragraphe 5.5.2 (cf. réactions (5.11) - (5.23)), les postulats suivants ont été avancés :

- les volumes et les surfaces des échantillons SnO<sub>2</sub> et de SnO<sub>2</sub>:F sont structurés de la même manière ;
- les plans cristallins principaux (110), (101), (211) constituent les surfaces de SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>:F à parts égales.

Cette hypothèse permet une première estimation du nombre de sites actifs de surface théoriquement disponibles, et permet donc de se faire une idée, en utilisant la méthode des mesures pH-métriques, des performances probables des étapes élémentaires (5.12) et (5.13) - (5.16) décrites dans le paragraphe 5.5.2 ci-dessous.

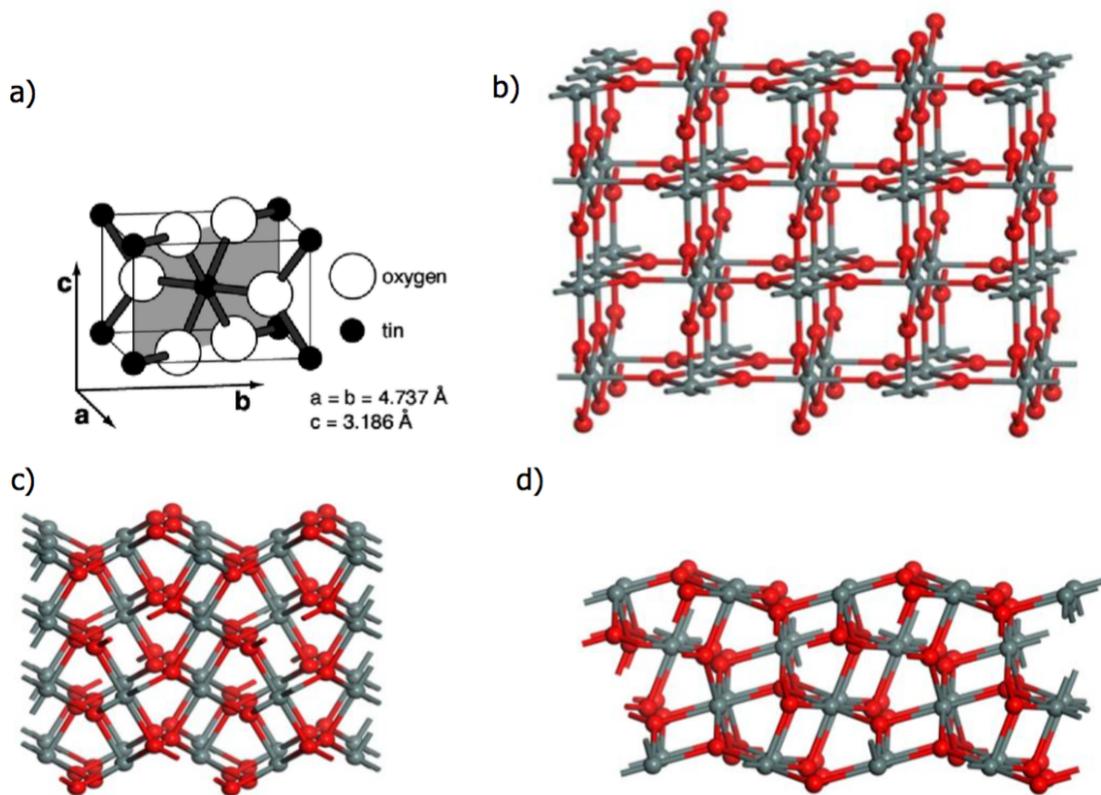
Les dimensions du réseau linéaire d'une cellule cristalline unitaire en dioxyde d'étain et les modèles sphériques des surfaces de SnO<sub>2</sub> (110), (101) et (211) sont illustrés à la Figure 5.1.8—1 [265-266]. Les données sur le nombre d'anions oxygène terminaux exposés par une maille élémentaire SnO<sub>2</sub> présentant les plans (110), (101), (211) ainsi que sur les dimensions des surfaces unitaires correspondantes sont regroupées dans le Tableau 5—11.

Une évaluation de la surface unitaire totale, notée  $S_{unitaire}^{\Sigma}$ , constituée par chacun des trois plans cristallins principaux peut être effectuée sur la base des deux précédents postulats et en utilisant les données présentées dans le Tableau 5—11. Il en est de même

pour le nombre total d'anions oxygène terminaux, noté  $N_{unitaire}^{\Sigma}$ . Les valeurs calculées de ces paramètres sont les suivantes :

- $S_{unitaire}^{\Sigma} = 46,3 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ,
- $N_{unitaire}^{\Sigma} = 14$ .

Il faut également supposer, dans le cadre de cette approche simplifiée, que tous les anions oxygène terminaux manifestent les mêmes réactivités, au moins dans les réactions (5.12) - (5.16) décrites dans le paragraphe 5.5.2.



**Figure 5.1.8—1** : Cellule cristalline unitaire de  $\text{SnO}_2$  et modèles sphériques de surfaces stœchiométriques de  $\text{SnO}_2$  : (a) — plan cristallin (110) (zone ombrée); (b) — surface (110) ; (c) — surface (101) ; (d) — surface (211) [265-266] ; ((b, c, d) : les boules grises représentent les cations  $\text{Sn}^{4+}$ , les boules rouges représentent les anions  $\text{O}^{2-}$ )

Plan cristallin	101	110	211
Nombre d'anions oxygène terminaux exposés à la surface d'une unité cristalline	4	6	4
Aire de la surface unitaire calculée, m <sup>2</sup>	21,4•10 <sup>-20</sup>	15,1•10 <sup>-20</sup>	9,8•10 <sup>-20</sup>

*Tableau 5–11 : Nombre d'anions oxygène terminaux exposés au niveau des plans cristallins (110), (101), (211) dans les limites de la cellule unitaire SnO<sub>2</sub> et des surfaces unitaires correspondantes*

Sachant que dans un milieu aqueux, en conditions standard, tous les sites base de Lewis (LB) présents à la surface de l'anode présentant des anions oxygène terminaux sont transformés quantitativement en sites acides de Brønsted (BA), le nombre total de LB ( $N_{LB}$ ) et de BA ( $N_{BA}$ ) disponibles à la surface d'une anode de 2 cm<sup>2</sup> peut être évalué de la manière suivante :

$$N_{LB}^{2\text{ cm}^2} = N_{BA}^{2\text{ cm}^2} = (2 \cdot 10^{-4} \cdot \text{m}^2 / S_{\text{unitaire}}^{\Sigma}) \cdot N_{\text{unitaire}}^{\Sigma} = 6,05 \cdot 10^{15} \quad (5.6)$$

Ce nombre est réduit de 10% afin de tenir compte du taux de dopage en fluor. En supposant que les sites BA qui se dissocient en sites LB ne libèrent qu'un seul proton H<sup>+</sup> (cas le plus simple) alors le nombre de cations H<sup>+</sup>, toujours hydraté et se présentant sous la forme H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, pouvant être libérés de la surface de l'anode dans le milieu réactionnel au cours du processus de dissociation BA ↔ LB est le même que le nombre de sites réactifs (à savoir 0,9•6,05•10<sup>15</sup> = 5,44•10<sup>15</sup>). Évidemment, ce nombre maximal de cations H<sup>+</sup> potentiellement disponibles doit être considéré comme une valeur virtuelle : pour répondre à cette exigence, la constante d'équilibre du processus BA ↔ LB doit tendre vers l'infini. Néanmoins, ce point de référence semble utile pour évaluer objectivement, au moyen de mesures pH-métriques, une partie des sites de surface LB réellement impliqués dans le processus de génération de charges électriques en fonction des réactions (5.12) - (5.16) décrites dans le paragraphe 5.5.2.

Les résultats obtenus lors de la série de tests pH-métriques sont résumés dans le Tableau 5–12. Avant toute conclusion sur le sujet, il convient de noter que tous les tests de cette série ont été réalisés avec de l'eau déionisée avec un pH<sub>init</sub> = 6,61. Le milieu

réactionnel indiqué contenait déjà  $14,78 \cdot 10^{13}$  cations  $H^+$  pour 1 mL, tandis que la concentration en  $H^+$  générée ( $[\Delta H^+]$ ) variait en fonction de la tension d'assistance ( $V_{input}$ ):

- de  $16,25 \cdot 10^{13} \text{ 1}\cdot\text{mL}^{-1}$  pour  $V_{input} = 1,8 \text{ V}$
- à  $47,96 \cdot 10^{13} \text{ 1}\cdot\text{mL}^{-1}$  pour une tension d'entrée ( $V_{input}$ ) de  $3,16 \text{ V}$ .

Toutefois, le niveau d'acidité initial ne doit pas être pris en compte car le modèle quantitatif utilisé pour les calculs (cf. section 4.3.1) fonctionne uniquement avec l'évolution du niveau d'acidité et non avec ses valeurs absolues. Le modèle adopté offre donc l'occasion de ne pas respecter strictement les exigences de neutralité pour les milieux aqueux appliqués. Néanmoins, la précision de la mesure peut être considérablement améliorée à un pH proche de son point neutre.

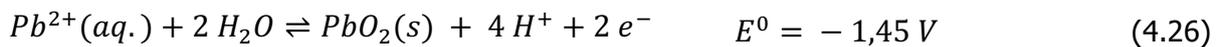
Une conclusion importante qui peut être tirée des résultats exposés dans le Tableau 5–12 consiste en la nécessité de reconnaître une grande stabilité des sites acides de Brønsted à la surface de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (Solaronix). Même avec une assistance électrique complémentaire qui contribue à une meilleure dissociation des sites BA leur transformation en sites basiques de Lewis cibles semble être assez difficile. En effet, aux niveaux d'assistance fournis et correspondant au début du processus de génération (entre 1,5 et 2,0 V pour Solaronix selon les résultats présentés tout au long de ce chapitre), le pourcentage de sites LB actifs impliqués dans le processus décrit par la réaction (5.15) reste inférieur à 2%. Cette situation pourrait compliquer, dans une certaine mesure, l'amélioration de l'efficacité du processus de production si cette dernière doit passer par une utilisation optimisée de la surface de l'anode.

$V_{\text{assistance}}$ , V	1,80	2,00	2,50	2,80	2,90 – 2,95	3,00 - 3,10	3,16	3,20
$P_{\text{spécifique}}$ , $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	$2,15\cdot 10^{-6}$	$4,78\cdot 10^{-6}$	$1,19\cdot 10^{-6}$	$1,93\cdot 10^{-6}$	$2,45\cdot 10^{-6}$	$3,40\cdot 10^{-6}$	$4,43\cdot 10^{-6}$	$5,18\cdot 10^{-6}$
$\Delta\text{pH}_{\text{réel}}$ , unités pH après double dilution, cf. section 4.3.1	0,13	0,18	0,30	0,40	0,47	0,51	0,60	0,54
$[\Delta\text{H}^+]_t$ , $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$2\cdot 1,35\cdot 10^{-7}$ $= 2,70\cdot 10^{-7}$	$2\cdot 1,51\cdot 10^{-7}$ $= 3,02\cdot 10^{-7}$	$2\cdot 2,20\cdot 10^{-7}$ $= 4,40\cdot 10^{-7}$	$2\cdot 2,52\cdot 10^{-7}$ $= 5,04\cdot 10^{-7}$	$2\cdot 2,95\cdot 10^{-7}$ $= 5,90\cdot 10^{-7}$	$2\cdot 3,24\cdot 10^{-7}$ $= 6,48\cdot 10^{-7}$	$2\cdot 3,98\cdot 10^{-7}$ $= 7,96\cdot 10^{-7}$	$2\cdot 3,47\cdot 10^{-7}$ $= 6,94\cdot 10^{-7}$
$[\Delta\text{H}^+]_t$ , $1\cdot\text{L}^{-1}$	$16,25\cdot 10^{16}$	$18,23\cdot 10^{16}$	$24,04\cdot 10^{16}$	$30,26\cdot 10^{16}$	$35,55\cdot 10^{16}$	$38,98\cdot 10^{16}$	$47,96\cdot 10^{16}$	$41,77\cdot 10^{16}$
(a) : nombre total réel de $\text{H}^+$ dans 1 mL de milieu réactionnel (volume de la microcellule) après 100 s de mesures *, $1\cdot\text{mL}^{-1}$	$16,25\cdot 10^{13}$	$18,23\cdot 10^{13}$	$24,04\cdot 10^{13}$	$30,26\cdot 10^{13}$	$35,55\cdot 10^{13}$	$38,98\cdot 10^{13}$	$47,96\cdot 10^{13}$	$41,77\cdot 10^{13}$
(b) : nombre total virtuel de $\text{H}^+$ dans 1 mL de milieu réactionnel après 100 s de mesures, $1\cdot\text{mL}^{-1}$	$5,44\cdot 10^{15}$							
(c) : Ratio des point (a) / (b)	0,030	0,034	0,044	0,056	0,065	0,072	0,088	0,077
(d) : modèle de génération de $\text{H}^+$ et $\text{HO}^*$	1 $\text{H}^+$ résultant de la dissociation forcée de sites BA est relâché dans le milieu réactionnel en même temps qu'un $\text{HO}^*$ issu des réactions (5.12, 5.14 et 5.15) et donc, en même qu'un autre $\text{H}^+$ formé de manière résiduelle lors de ces réactions							
(e) : % de sites BA à la surface de l'anode transformés en sites LB par dissociation forcée et impliqués dans le processus décrit par la réaction (5.17), % du nombre théorique total	1,50	1,70	2,20	2,80	3,30	3,60	4,4	3,8
(f) : nombre de $\text{H}^+$ générés durant 100 s par la dissociation forcée de sites BA se produisant à la surface de l'anode et entrant dans 1 mL du milieu réactionnel, $1\cdot\text{mL}^{-1}$	$8,12\cdot 10^{13}$	$9,12\cdot 10^{13}$	$12,02\cdot 10^{13}$	$15,12\cdot 10^{13}$	$17,78\cdot 10^{13}$	$19,49\cdot 10^{13}$	$23,98\cdot 10^{13}$	$20,88\cdot 10^{13}$
(g) : même chose qu'en (f) mais durant 1 s à partir 1 $\text{cm}^2$ de surface, $1\cdot(\text{s}\cdot\text{cm}^2)^{-1}$	$4,06\cdot 10^{11}$	$4,56\cdot 10^{11}$	$6,01\cdot 10^{11}$	$7,56\cdot 10^{11}$	$8,89\cdot 10^{11}$	$9,74\cdot 10^{11}$	$11,99\cdot 10^{11}$	$10,44\cdot 10^{11}$
(h) : nombre de $\text{HO}^*$ générés pendant 100 s à la surface de l'anode en raison de la réaction (5.15)	$8,12\cdot 10^{13}$	$9,12\cdot 10^{13}$	$12,02\cdot 10^{13}$	$15,12\cdot 10^{13}$	$17,78\cdot 10^{13}$	$19,49\cdot 10^{13}$	$23,98\cdot 10^{13}$	$20,88\cdot 10^{13}$
(i) : même chose qu'en (h) mais durant 1 s à partir 1 $\text{cm}^2$ de surface, $1\cdot(\text{s}\cdot\text{cm}^2)^{-1}$	$4,06\cdot 10^{11}$	$4,56\cdot 10^{11}$	$6,01\cdot 10^{11}$	$7,56\cdot 10^{11}$	$8,89\cdot 10^{11}$	$9,74\cdot 10^{11}$	$11,99\cdot 10^{11}$	$10,44\cdot 10^{11}$

**Tableau 5-12** : Résultats obtenus lors de la séance d'essais pH-métriques du système «anode  $\text{SnO}_2$ :F TCO22-15 SOLARONIX - eau désionisée» en conditions statiques ( $V_{\text{input}}$  - tension d'entrée;  $P_{\text{spécifique}}$  - puissance spécifique appliquée à la surface de l'anode;  $\Delta\text{pH}_{\text{réel}}$  - pH mesuré  $[\Delta\text{H}^+]_t$ ,  $[\text{HO}^*]$  - évolution des concentrations ou quantités de  $\text{H}^+$  et de  $\text{HO}^*$ ).

## 5.3 Sondage des radicaux hydroxyles par oxydation de $Pb^{2+}$ en $PbO_2$

Pour rappel ce paragraphe se base sur le système de réactions présenté ci-dessous, la description complète de la méthode est consultable au paragraphe 4.3.2.3.



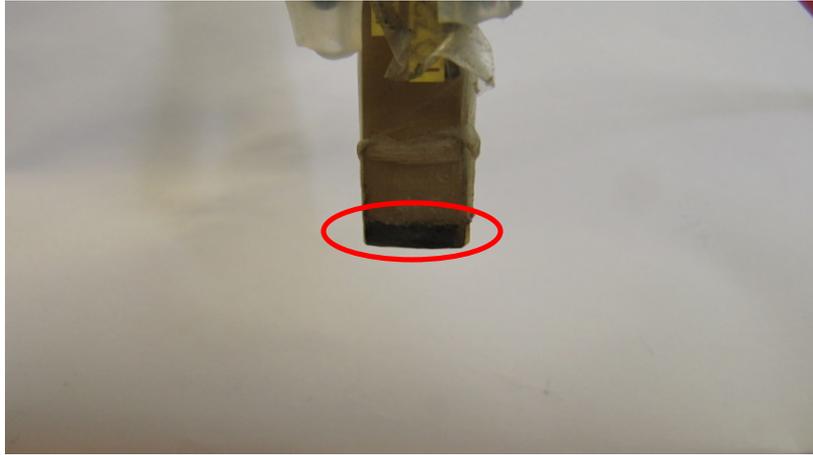
D'après ces équations, en dehors des conditions d'électrolyse de l'eau, aucune oxydation de  $Pb^{2+}$  en  $PbO_2$  ne devrait être observée à la surface des anodes métalliques. Tandis qu'un dépôt rougeâtre devrait apparaître à la surface des anodes d'oxydes, ce qui confirmerait la génération de radicaux hydroxyles à partir de l'eau.

### 5.3.1 Oxydation des cations $Pb^{2+}$ à la surface des électrodes métalliques

Les électrodes métalliques,  $Al^0$  et  $Au^0/Cu^0$ , servent de références. Elles permettent de s'assurer que la gamme des tensions de test est en dehors des conditions d'électrolyse de l'eau.

Avec des tensions d'assistance appliquée allant de 0 à 6 V aucun dépôt coloré n'a pu être constaté à la surface des anodes métalliques, quelle que soit leur composition. Une attention toute particulière a été portée à la présence de dégagement gazeux à la surface des électrodes. Aucune identification visuelle n'a pu être faite. L'absence de dépôt combinée à l'absence de gaz à l'anode permet de dire que les conditions expérimentales se situent bien en dehors des conditions nécessaires à l'électrolyse de l'eau.

Par contre, il est important de noter l'existence d'un dépôt de plomb solide ( $Pb^0_{(s)}$ ) sur la cathode dorée (cf. la Figure 5.3.1—1 ci-dessous). La quantité de plomb métallique déposée à la surface de la cathode augmente en même temps que la tension d'assistance. En outre, ce dépôt est toujours présent à la surface de la cathode dans nos conditions opératoires, que l'anode soit métallique ou d'oxyde.



*Figure 5.3.1—1 : Dépôt de plomb métallique à la surface de la cathode de cuivre dorée (cerclé de rouge)*

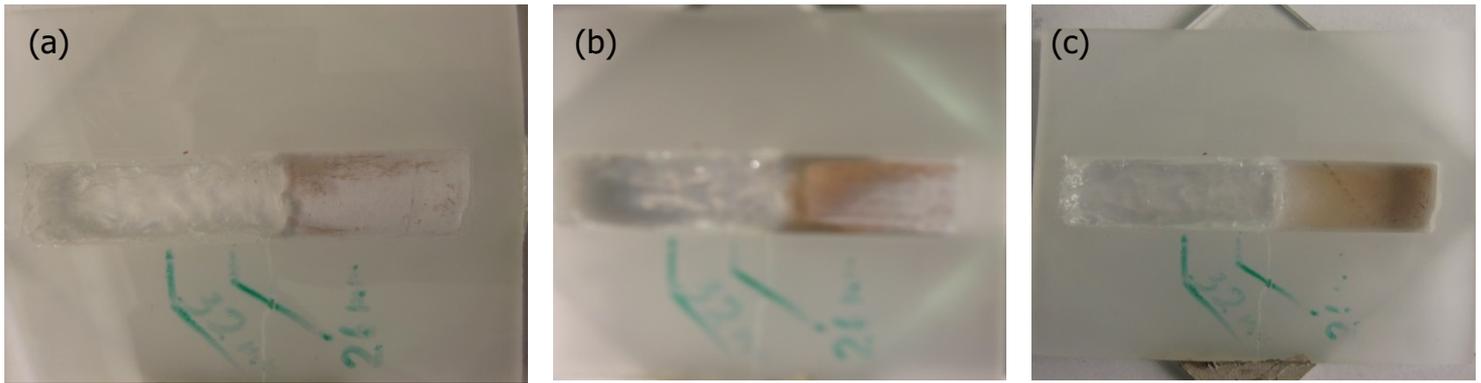
## 5.3.2 Oxydation des cations $Pb^{2+}$ à la surface des anodes d'oxydes

### 5.3.2.1 Anode SOLARONIX

Conformément à ce qui avait été supposé dans les paragraphes précédents, l'utilisation d'oxyde métallique semi-conducteur entraîne, dans certaines conditions d'assistance, l'apparition d'un dépôt coloré à l'anode. Ce dépôt à la surface de l'anode Solaronix est illustré à travers les photographies présentées à la Figure 5.3.2—1. Le dépôt présente bien la couleur caractéristique de  $PbO_2$ . Il est important de noter que la quantité d'oxyde de plomb déposée évolue en fonction de la tension d'assistance. Cette observation permet de confirmer deux points de première importance :

- Tout d'abord, que ce dépôt confirme la génération de radicaux hydroxyles à la surface des anodes d'oxydes.
- L'évolution de la quantité de dépôt est une confirmation directe des hypothèses émises lors du sondage des radicaux hydroxyles par pH-métrie réactionnelle (cf. paragraphe 5.2). Le nombre de sites BA dissociés en sites LB et engagés dans la génération de radicaux hydroxyles augmente avec la tension d'assistance.

Enfin on notera qu'en dessous d'une valeur seuil d'assistance ( $\approx 1,7 - 1,8$  V) aucun dépôt coloré n'est identifiable à la surface des anodes d'oxydes.



**Figure 5.3.2—1** : Dépôt du dioxyde de plomb ( $PbO_2$ ) obtenu après 30 min d'expérience avec l'anode SOLARONIX TCO22-15 dans la solution contenant  $Pb^{2+}$  à  $100\text{ mg.L}^{-1}$  en fonction de la tension d'assistance  $U = (a) - 2,5\text{ V}$  ;  $(b) - 3,0\text{ V}$  ;  $(c) - 5,0\text{ V}$

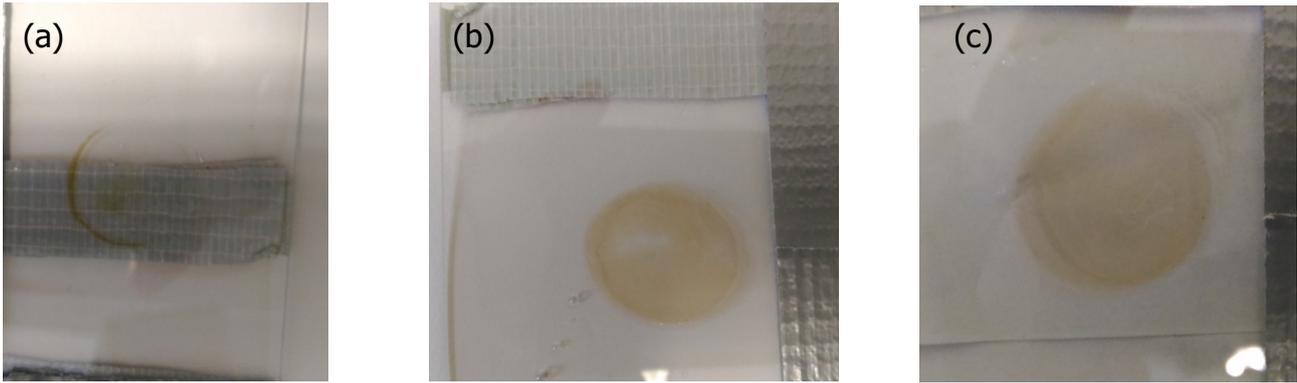
### 5.3.2.2 Anode ITO

ITO est le deuxième matériau d'oxyde métallique semi-conducteur testé, ces propriétés sont proches de celles de Solaronix (cf. le paragraphe 5.1.7) c'est pourquoi il devait permettre de confirmer les observations déjà réalisées avec ce dernier.

Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 5.7.2—2 et comme pour Solaronix il a été observé que :

- Le dépôt présente bien la couleur caractéristique de  $PbO_2$ .
- La quantité de dépôt augmente en même temps que la tension d'assistance.
- La valeur de 1,7 V constitue la valeur limite en dessous de laquelle aucun dépôt n'est observable. Cette hypothèse a été vérifiée en répétant l'expérience dans les mêmes conditions opératoires avec une tension d'assistance de 1,6 V.
- Pour la gamme de tension de 0 à 6 V aucun dégagement gazeux, à l'anode comme à la cathode, n'a pu être constaté visuellement

Les résultats obtenus sont très similaires à ceux obtenus avec Solaronix, ITO semble donc être un bon candidat pour l'application du procédé « HUNTER ».



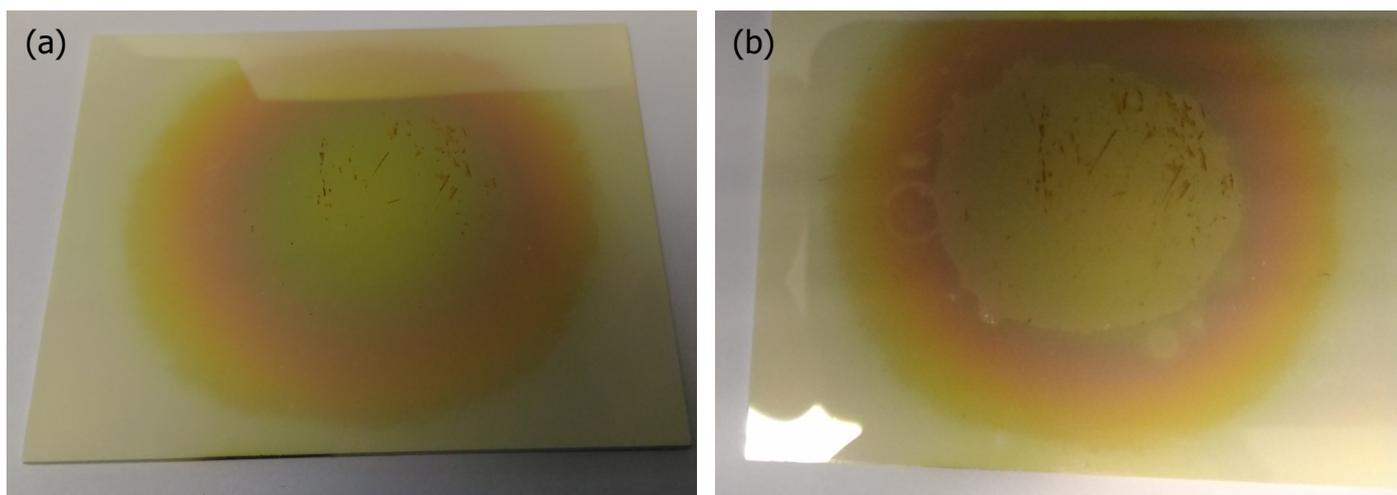
**Figure 5.3.2—2** : Dépôt du dioxyde de plomb ( $PbO_2$ ) obtenu après 15 min d'expérience avec l'anode ITO couverte d'une goutte de solution contenant  $Pb^{2+}$  à  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  en fonction de la tension d'assistance  $U = (a) - 1,7$  ;  $(b) - 2,0 \text{ V}$  ;  $(C) - 4,0 \text{ V}$

### 5.3.2.3 Anode $SnO/SnO_2$ élaborée par Magnetron Sputtering

L'anode  $SnO/SnO_2$  est une anode artisanale réalisée par l'université partenaire BSU (cf. le paragraphe 4.1.2.2), elle devait imiter les propriétés de l'oxyde d'étain dopé au fluor grâce à la création volontaire de défauts de structure. Néanmoins les premières analyses montrent que les propriétés de ce matériau, notamment en terme de conductivité, ne sont pas comparables à Solaronix ou à ITO (cf. le paragraphe 5.1.7).

Cependant, comme précédemment, on remarque l'apparition d'un dépôt de couleur brunâtre quand la tension d'assistance dépasse 1,6 V. De plus ce dépôt semble lui aussi augmenter lorsque la tension d'assistance devient plus élevée.

Par contre, contrairement aux résultats obtenus avec Solaronix et ITO, le dépôt de  $PbO_2$  à la surface de l'anode est discontinu (cf. la Figure 5.3.2—3) et l'augmentation de la tension d'assistance ne modifie pas cette observation. Cela semble indiquer une hétérogénéité de structure du matériau alors qu'il devait être homogène. En outre, ces expériences mettent en évidence que la surface active du matériau est relativement faible si on la compare aux deux matériaux de référence présentés ci-dessus. Ces deux hypothèses ont été confirmées a posteriori par spectroscopie Raman (cf. le paragraphe 5.1.3).

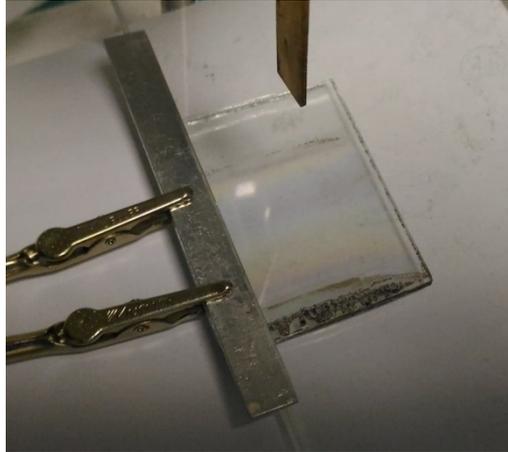


**Figure 5.3.2—3** : Dépôt du dioxyde de plomb ( $PbO_2$ ) obtenu après 15 min d'expérience avec l'anode  $SnO/SnO_2$  couverte d'une goutte de solution contenant  $Pb^{2+}$  à  $40\text{ mg.L}^{-1}$  en fonction de la tension d'assistance  $U = (a) - 2,0$  ;  $(b) - 4,0\text{ V}$

#### *5.3.2.4 Anode $SnO_2$ élaborée par dip-coating et par spray-pyrolysis*

Les matériaux synthétisés par dip-coating et spray-pyrolysis ont été mis en œuvre malgré leurs défauts (présentés dans les paragraphes 5.1.1 et 5.1.2 ci-dessus). Le test d'oxydation des ions  $Pb^{2+}$  était un moyen rapide de vérifier si les contraintes de ces matériaux étaient disqualifiantes pour la génération de radicaux hydroxyles.

Afin de maximiser l'alimentation des échantillons le contact entre la source et les films d'oxyde était réalisé grâce à une plaque en aluminium (cf. la Figure 5.3.2—4). Il est intéressant de noter que les résistances des films testés étaient de plusieurs dizaines de  $M\Omega$  si elles étaient mesurées directement avec un ohmmètre alors que la résistance de l'ensemble plaque aluminium plus film d'oxyde descendait à quelques  $M\Omega$ . Le contact métallique remplissait donc bien son rôle. La résistance de l'ensemble tel que présenté sur la Figure 5.3.2—4 ci-dessous était estimée à quelques dizaines de  $k\Omega$ .



*Figure 5.3.2—4 : Photographie du montage expérimental mise en place pour le test d'oxydation de  $Pb^{2+}$  avec des anodes d'oxydes non commerciales*

Aucun dépôt n'a pu être observé pour les échantillons réalisés par dip-coating malgré des tensions d'assistance élevées (i.e. 6 V) appliquées pendant 1 heure, soit quatre fois plus longtemps que le standard mis en place dans les paragraphes précédents. Ces résultats viennent confirmer que les défauts de ces échantillons sont un frein majeur à leur mise en œuvre, c'est pourquoi aucun résultat les impliquant n'est présenté par la suite.

Par contre, les échantillons réalisés par spray-pyrolysis que la résistance rendait plus prometteurs ont bien permis l'oxydation de  $Pb^{2+}$  en  $PbO_2$  dans les mêmes conditions que celles employées pour les échantillons de référence.

### 5.3.3 Les limites du procédé

#### *5.3.3.1 Évolution du courant en fonction de la nature de l'anode*

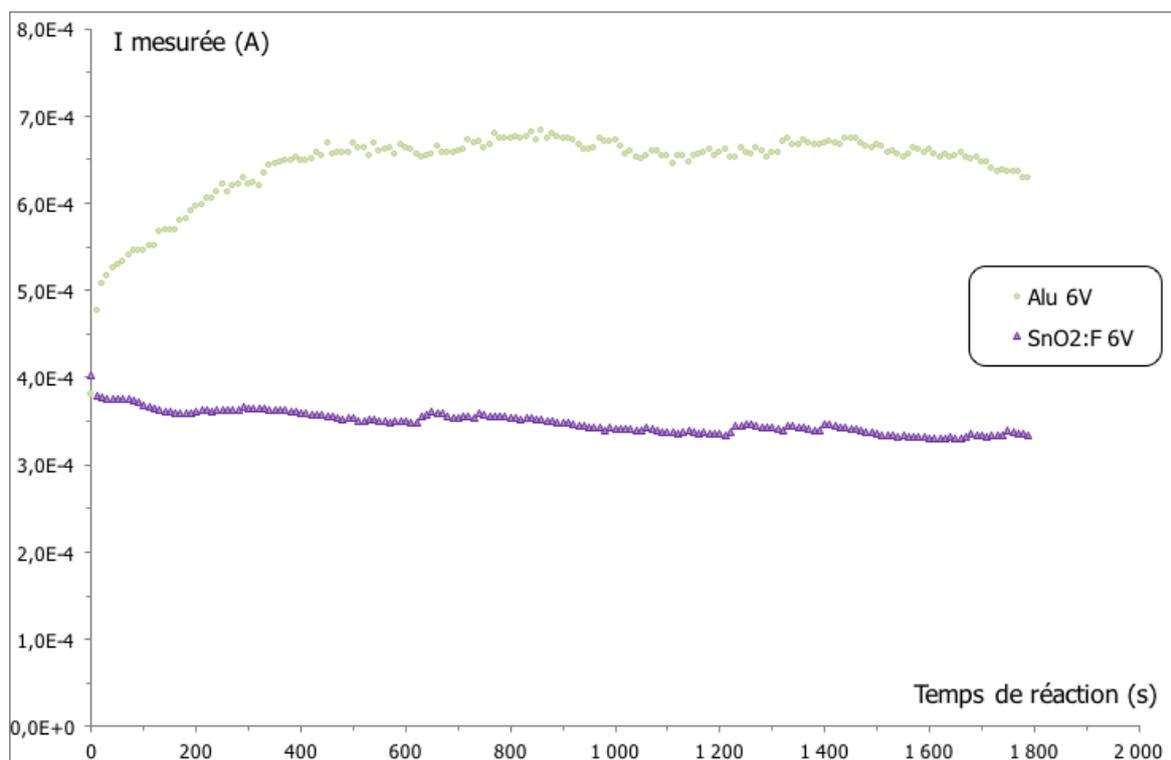
La Figure 5.3.3—1 ci-dessous présente l'évolution au cours du temps du courant électrique au cours des tests d'oxydation de  $Pb^{2+}$  lors de l'emploi d'une anode en aluminium et d'une anode Solaronix. Cette figure obtenue pour une tension d'assistance,  $U$ , de 6 V est donnée à titre d'exemple, les résultats obtenus pour des tensions plus faibles suivent le même schéma et sont consultables en Annexe O.

Il a été constaté que le courant électrique,  $I$ , suit une tendance standard lorsque l'anode est métallique, c'est-à-dire qu'après une courte période d'augmentation, environ 5 min ( $\equiv$  établissement du courant électrique), le courant se stabilise. Alors que lors de l'utilisation d'une anode d'oxyde le courant électrique suit la tendance inverse en ne faisant

que décroître au cours du temps. En outre, la valeur du courant  $I$  est presque deux fois supérieure lors de l'emploi d'une anode métallique.

Cette décroissance du courant électrique au cours du temps s'explique par le dépôt de  $PbO_2$  à la surface de l'anode d'oxyde, en effet, ce dernier est un semi-conducteur faiblement conducteur [267-268]. Cependant, comme l'intensité du courant est variable au cours du temps cela signifie que la vitesse de dépôt du plomb,  $Pb^0_{(s)}$ , à la surface de la cathode dorée (cf. le paragraphe 5.3.1) varie elle-aussi. Il est donc raisonnable de supposer que les dépôts de  $Pb^0_{(s)}$  sont différents en fonction de l'anode employée. Cela signifie aussi que le test réalisé avec une anode métallique ne pourra pas servir de référence pour estimer la quantité de plomb,  $Pb^0_{(s)}$ , déposée à la surface des cathodes dorées. Il ne peut donc pas permettre l'estimation de la quantité d'oxyde de plomb déposée à la surface de l'anode d'oxyde grâce à un raisonnement par différence.

Dans ces conditions la méthode de sondage des radicaux hydroxyles par oxydation de cations  $Pb^{2+}$  ne peut être qu'une méthode qualitative.



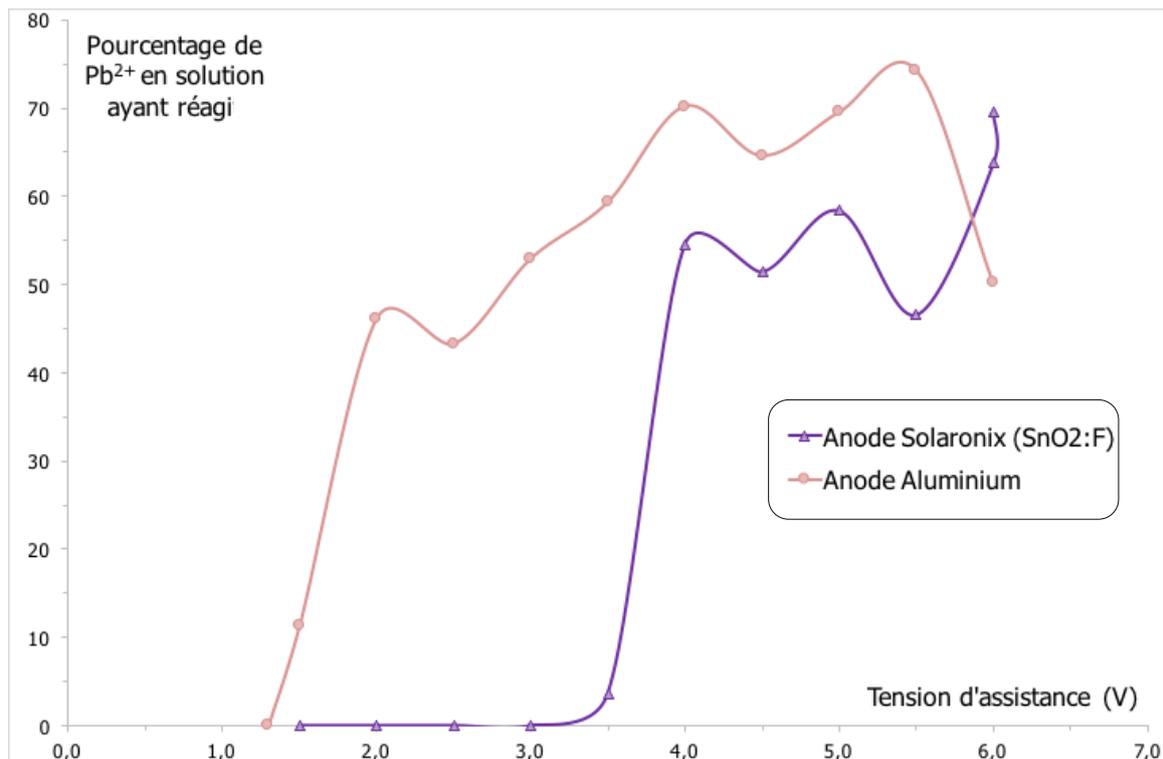
**Figure 5.3.3—1** : Évolution du courant à la sortie de la cellule au cours de la consommation de  $Pb^{2+}$  en fonction de la nature de l'anode pour 6,0 V

### *5.3.3.2 Consommation de $Pb^{2+}$ en fonction de la nature de l'anode*

Malgré les réserves émises dans le paragraphe précédent, un dosage ICP des cations  $Pb^{2+}$  encore présents en solution après 15 min de dépôt a été réalisé pour l'ensemble des tensions d'assistance utilisées. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de graphique à la Figure 5.3.3—2. Ce graphique permet de constater que la quantité de cations ayant réagi est globalement supérieure avec une anode métallique. Or, comme cela a été mis en évidence dans les paragraphes précédents, l'emploi d'une anode d'oxyde entraîne l'existence de deux mécanismes consommateurs de cations. Cela signifie, comme supposé dans le point précédent, que l'anode métallique ne peut pas servir de référence pour le dépôt de plomb métallique à la surface de la cathode dorée.

On peut donc définitivement conclure que la méthode de sondage des radicaux hydroxyles par oxydation de cations  $Pb^{2+}$  dans les conditions décrites au paragraphe 4.3.2 ne peut être qu'une méthode qualitative. Elle n'en reste pas moins une méthode intéressante car elle est :

- Facile et rapide à mettre en œuvre ;
- Extrêmement sensible. En effet la couleur rougeâtre de l'oxyde de plomb,  $PbO_2$ , est aisément détectable à la surface d'un échantillon transparent ou de couleur claire.

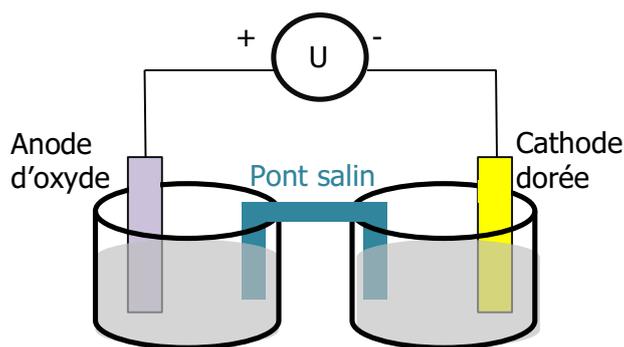


**Figure 5.3.3—2** : Dosage par ICP du taux de Pb<sup>2+</sup> consommés en fonction de la tension d'assistance

### 5.3.4 Une voie d'amélioration du procédé

Le montage présenté à la Figure 5.3.4—1 est proposé comme une voie d'évolution de la méthode de sondage des radicaux hydroxyles par oxydation de Pb<sup>2+</sup> afin de la rendre quantitative. Il a été mis évidence que le principal frein pour une utilisation quantitative de cette méthode était la compétition entre le dépôt de PbO<sub>2(s)</sub> isolant à la surface de l'anode et le dépôt de Pb<sup>0</sup><sub>(s)</sub> à la cathode. La mise en place de deux bains différents contenant la même quantité initiale en cations Pb<sup>2+</sup> connectés par un pont salin permet de résoudre ce problème. En effet, la consommation des cations Pb<sup>2+</sup> dans chaque bain n'est plus reliée qu'à un seul mécanisme réactionnel, le dosage ICP des cations restants en solution du bain de l'anode permet donc de remonter à la quantité de PbO<sub>2</sub> déposé à la surface de l'anode et donc à la quantité de radicaux hydroxyles générés. En supposant que les sites réactionnels à la surface de l'anode d'oxyde sont bloqués par le dépôt de PbO<sub>2</sub> alors ce dosage permet d'estimer le nombre de sites LB actifs en fonction de la tension d'assistance.

Le principal inconvénient de ce montage expérimental est une augmentation du volume d'eau polluée au plomb et une mise en œuvre un peu plus longue que le test de goutte.



*Figure 5.3.4—1 : Schéma de la cellule pour le dépôt de  $PbO_2$  avec anode et cathode séparées*

## 5.4 Résultats obtenus en régime statique

Les paramètres de mesure employés dans cette section sont détaillés dans les paragraphes 4.4.1 et 4.4.2. Le dosage des composés HQ et BQ a été réalisé par spectroscopie UV-visible conformément à la méthode présentée à la section 4.3.8.1, l'étalonnage de l'appareillage de mesure est détaillé en Annexe H et en Annexe I.

### 5.4.1 Rendement de l'oxydation de HQ en BQ en fonction de la nature de l'anode utilisée

Comme détaillé dans la méthode présentée à la section 4.3.2.2 ainsi que dans l'état de l'art, l'oxydation de composés organiques, et notamment des produits aromatiques, est supérieure à la surface des électrodes d'oxyde par comparaison aux électrodes métalliques. Les résultats d'oxydation de HQ en BQ en fonction de l'anode employée visibles à la Figure 5.4.1—1 le confirme. Cette différence d'oxydation prouve la présence de l'existence d'un mécanisme de dégradation complémentaire des composés organiques à la surface des anodes d'oxydes métalliques. Ce mécanisme complémentaire est supposé être l'oxydation des molécules organiques par les radicaux hydroxyles générés par la surface d'oxyde à partir des molécules d'eau et des anions  $HO^-$ .

La différence entre l'oxydation de HQ par les anodes métalliques et les anodes d'oxydes permet d'estimer le nombre de radicaux hydroxyles générés au cours de l'expérimentation. En effet, chaque molécule d'hydroquinone oxydée en benzoquinone par le mécanisme complémentaire a nécessité l'intervention de 2 radicaux hydroxyles. Si  $n_{rad}$  est le nombre de radicaux hydroxyles générés par la surface d'oxyde alors l'équation ci-dessous permet de déterminer sa valeur :

$$n_{rad} = 2 (n(HQ)_{m\acute{e}tal} - n(HQ)_{SM}) = 2 (n(BQ)_{SM} - n(BQ)_{m\acute{e}tal}) \quad (5.7)$$

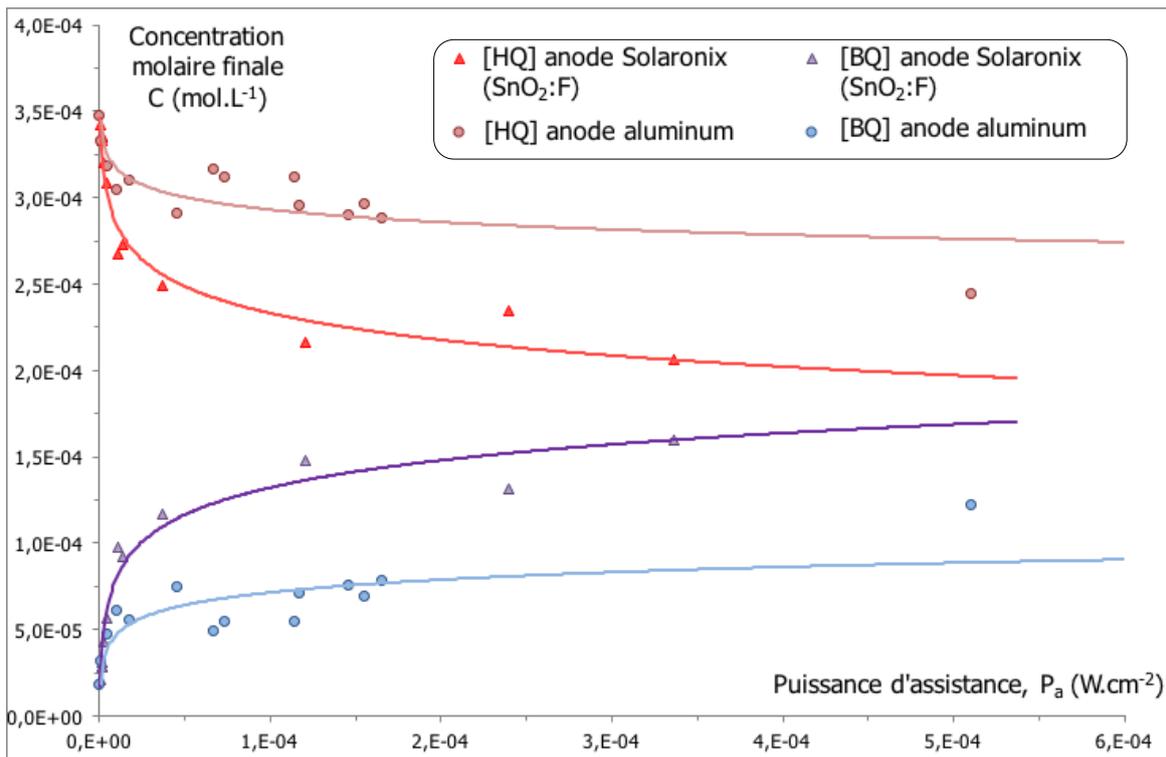
avec  $n(HQ)_{m\acute{e}tal}$  : la quantité d'hydroquinone restante en solution lors de l'emploi d'une anode métallique ;

$n(HQ)_{SM}$  : la quantité d'hydroquinone restante en solution lors de l'emploi d'une anode oxyde métallique semi-conducteur (SM) ;

$n(BQ)_{SM}$  : la quantité de benzoquinone formée lors de l'emploi d'une anode oxyde métallique semi-conducteur (SM) ;

$n(BQ)_{m\acute{e}tal}$  : la quantité de benzoquinone formée lors de l'emploi d'une anode métallique.

Cette estimation est importante puisqu'elle permet d'estimer l'énergie nécessaire à fournir pour activer le procédé (cf. paragraphe 5.4.3.1).



**Figure 5.4.1—1** : Comparaison des concentrations finales en HQ et BQ dans les solutions de test en fonction de la nature de l'anode et de la puissance d'assistance

## 5.4.2 Comparaison des données électriques relevées pour chaque électrode

### 5.4.2.1 Comparaison entre l'anode SOLARONIX et l'anode d'aluminium

Sur la plage de tension d'assistance limitée, de 0 à 6 V (cf. section 5.4.4, « les limites de la cellule statique » pour le choix de cette valeur d'assistance maximale) le comportement du courant électrique en sortie de cellule est très différent d'une cellule à l'autre, comme cela est présenté à la section 5.4.2.1. Dans le cas de l'anode d'aluminium, le courant suit la loi d'Ohm puisque la valeur du courant est linéaire en fonction de la tension d'assistance. La cellule est donc une simple résistance dans le circuit électrique. Ceci est le comportement attendu d'une cellule à électrodes métalliques en l'absence de réaction d'électrolyse.

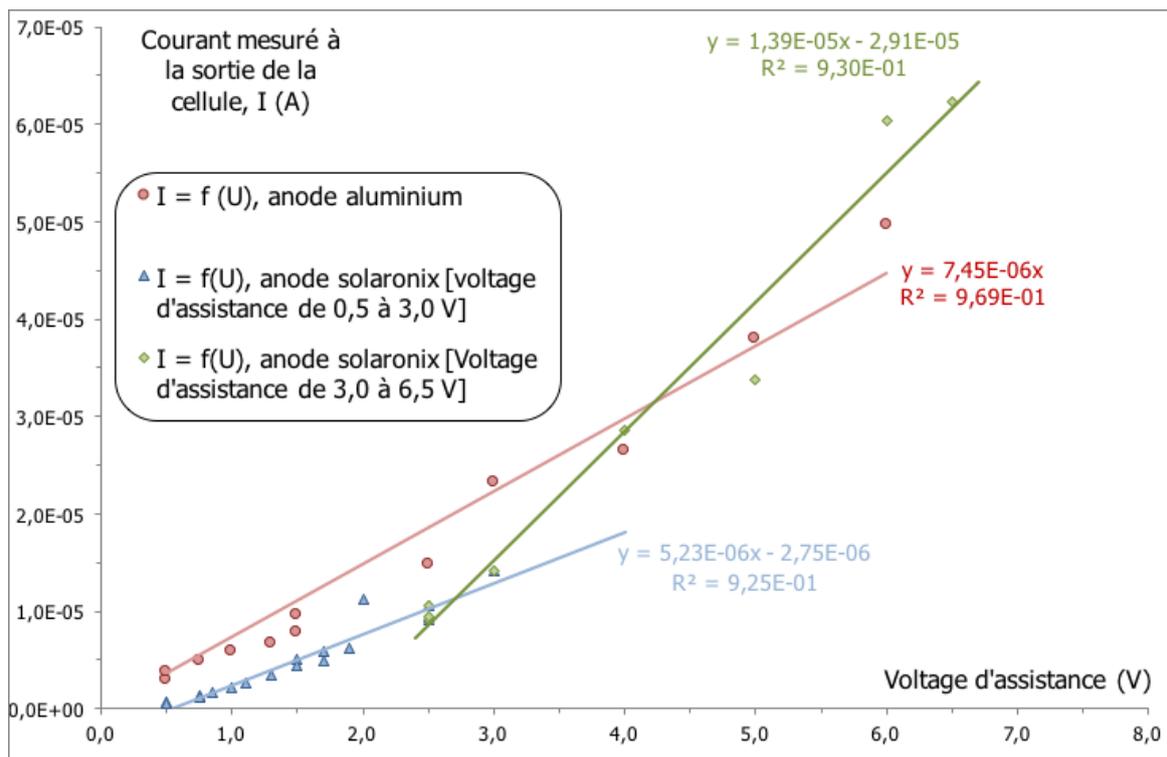


Figure 5.4.2—1 : Évolution du courant mesuré en régime statique à la sortie de la cellule en fonction de la nature de l'anode et de la tension d'assistance

Par contre, le comportement de la cellule à anode d'oxyde ne suit pas la loi d'Ohm. Dans un premier temps, entre 0 et 3 V, il n'y a pas de différences notables avec l'anode métallique, mais à partir de 2,5 à 3 V, une rupture de la pente de la courbe est observable. Le courant devient soudainement plus important, cette rupture marque le début de la

récupération des charges électriques dans le milieu réactionnel. Il est important de noter que la position exacte du point de rupture n'est pas évidente à déterminer mais elle est affinée dans le paragraphe 5.4.3 « Quantification du phénomène relevé à la surface des anodes d'oxydes » ci-dessous

#### 5.4.2.2 Comparaison d'autres anodes métalliques et d'oxydes

Malgré les résultats peu prometteurs obtenus lors de la synthèse sol-gel d'échantillons SnO<sub>2</sub>:F, plusieurs tentatives de mise œuvre de ces matériaux ont été réalisées. Malheureusement, comme pour les tests d'oxydation de Pb<sup>2+</sup> (cf. paragraphe 5.3.2.4) ces tentatives n'ont donné aucun résultat exploitable. Ceci confirme l'importance majeure des propriétés macroscopiques des échantillons actifs notamment en ce qui concerne la conductivité des échantillons.

### 5.4.3 Quantification du phénomène relevé à la surface des anodes d'oxydes

#### 5.4.3.1 Détermination de l'énergie d'activation du procédé

La rapide analyse des courbes voltampère présentées à la Figure 5.4.2—1 dans le paragraphe 5.4.2.1 a mis en avant un comportement des anodes d'oxyde à partir d'une assistance en tension d'environ 2,5 V. Néanmoins, la valeur précise de déclenchement du phénomène est difficilement identifiable.

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer l'énergie à fournir à la surface pour récupérer les électrons du milieu réactionnel et, dans un même temps, d'établir la relation avec la tension d'assistance fournie.

Le calcul de l'énergie d'assistance suit la relation (5.17) présentée ci-dessous, son utilisation nécessite la connaissance de l'oxydation de HQ par une électrode métallique de référence employée dans les mêmes conditions que l'anode d'oxyde.

$$E = \frac{P_{assistance} \cdot t}{n_{rad} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{U_{assistance} \cdot I_{assistance} \cdot t}{n_{rad} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} \quad (5.8)$$

avec  $E$  : l'énergie fournie par radical hydroxyle formé ou autrement dit l'énergie fournie à la surface pour chaque électron récupéré du milieu réactionnel, en eV ;

$P_{assistance}$  : la puissance d'assistance fournie par le générateur (W) ;  
 $U_{assistance}$  : la tension d'assistance établie par le générateur de tension (V) ;  
 $I_{assistance}$  : le courant d'assistance issu du générateur de tension (A), à ne pas confondre avec le courant mesuré en sortie de cellule  $I_{mesuré} = I_{assistance} + I_{génééré}$  ;  
 $t$  : la durée de l'expérimentation (s) ;  
 $n_{rad}$  : le nombre de radicaux hydroxyles générés pendant toute la durée de l'expérimentation. Le nombre de radicaux générés par la surface est égal au nombre de charges électriques récupérées par cette même surface à partir du milieu réactionnel.

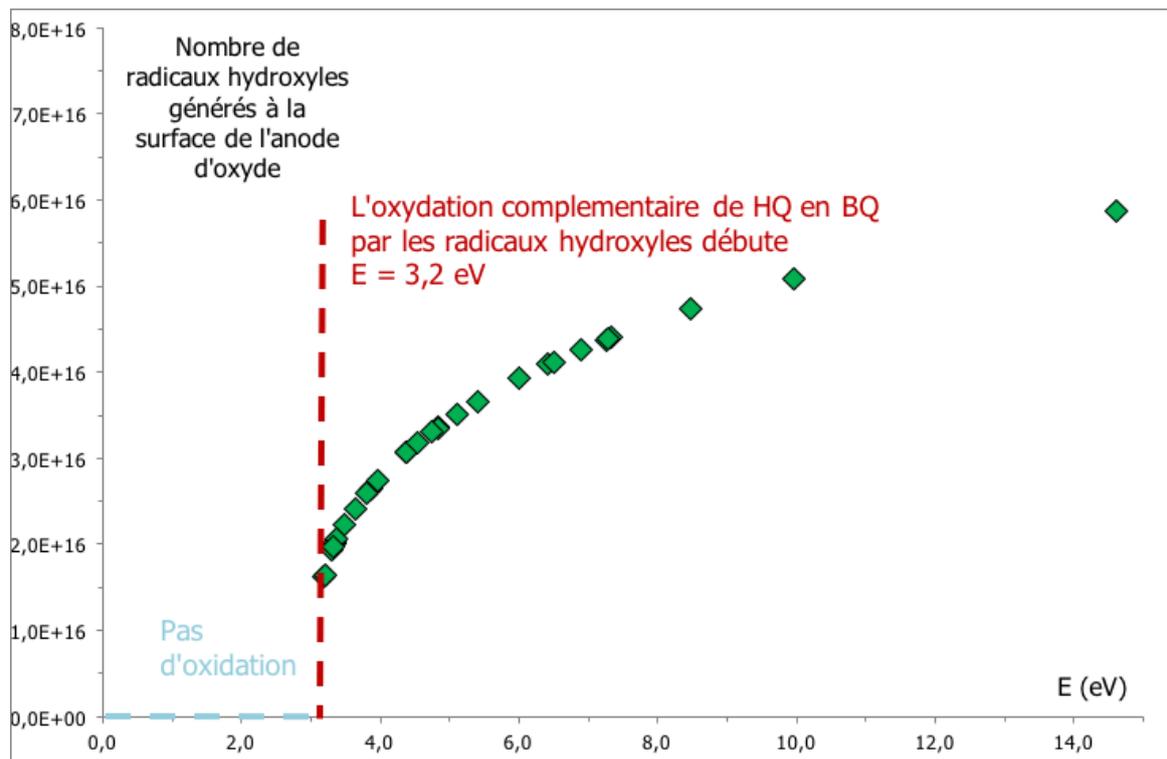
Les résultats obtenus pour une anode Solaronix utilisée en conditions statiques sont regroupés sur le graphique présenté à la Figure 5.4.3—1. Quand l'énergie fournie est inférieure à 3,2 eV par particule (électrons ou radicaux hydroxyles), l'oxydation de HQ en BQ par l'anode d'oxyde est inférieure ou égale à celle de l'électrode métallique, il n'y a donc pas récupération de charges électriques de l'eau par l'anode d'oxyde et donc, pas de génération de radicaux hydroxyles. Le procédé ne démarre que lorsque l'énergie d'assistance dépasse 3,2 eV ce qui correspond à peu près à l'énergie du bandgap de Solaronix (et plus généralement de SnO<sub>2</sub>:F) déterminé par l'approximation de Fermi-Dirac dans la section 5.1.6. Dans le cadre de SnO<sub>2</sub>:F, et a priori des oxydes présentant des propriétés similaires, l'énergie minimum nécessaire à la récupération de charges électriques à partir de l'eau, et donc à la génération de radicaux hydroxyles, est équivalente au bandgap.

De plus, il est important de noter que, contrairement à l'estimation avancée plus tôt, l'énergie d'activation du procédé générateur est atteinte dès que la tension d'assistance est équivalente à 1,8 V (cf. Tableau 5–13). Ce résultat est à mettre en parallèle avec ceux obtenus lors de l'oxydation de Pb<sup>2+</sup> en PbO<sub>2</sub> (cf. section 5.3). En effet il était observé sur les différentes anodes d'oxydes l'apparition d'un dépôt coloré pour des tensions d'assistance dépassant 1,7 V.

U en V	1,8	2,5	3,0	4,0
E en eV	3,2	≈ 3,3	3,2 – 3,5 eV	≈ 4,0 eV
$n_{rad} = n_e$	$9,4 \cdot 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^{16}$	$2,1 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{16}$

**Tableau 5–13** : Mise en relation de la tension d'assistance, l'énergie fournie par électron récupéré et le nombre d'électron récupérés pour une anode Solaronix utilisée en conditions statiques

En outre, les résultats de ces calculs, résumés dans le Tableau 5–13 montrent que lorsque la tension d'assistance augmente, l'énergie fournie par particule reste stable, par contre le nombre d'électrons récupérés augmente significativement (il est multiplié par 3 entre 1,8 et 3,0 V). Cela signifie que lors de l'activation du procédé tous les sites potentiellement actifs n'entrent pas en fonctionnement, l'ensemble de la surface semble être activé pour une tension d'assistance proche de 4,0 V.



**Figure 5.4.3—1** : Nombre de radicaux hydroxyles générés (i.e. nombre d'e<sup>-</sup> récupérés à partir de l'eau) par une anode Solaronix en fonction de l'énergie fournie à la surface

### 5.4.3.2 Estimation de la vitesse de réaction

En prenant en compte les mêmes hypothèses que celles déjà mentionnées dans le paragraphe 5.2, à savoir :

- les volumes et les surfaces des échantillons SnO<sub>2</sub> et de SnO<sub>2</sub>:F sont structurés de la même manière ;
- les plans cristallins principaux (110), (101), (211) constituent les surfaces de SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>:F à parts égales ;

il est possible d'estimer la vitesse du cycle réactionnel (5.11) - (5.23) présenté dans le paragraphe 5.5.2. L'équation permettant le calcul du temps nécessaire à la réalisation de ce cycle est la suivante :

$$T_{redox} = \frac{t \cdot N_{LB}}{n_{rad}} \quad (5.9)$$

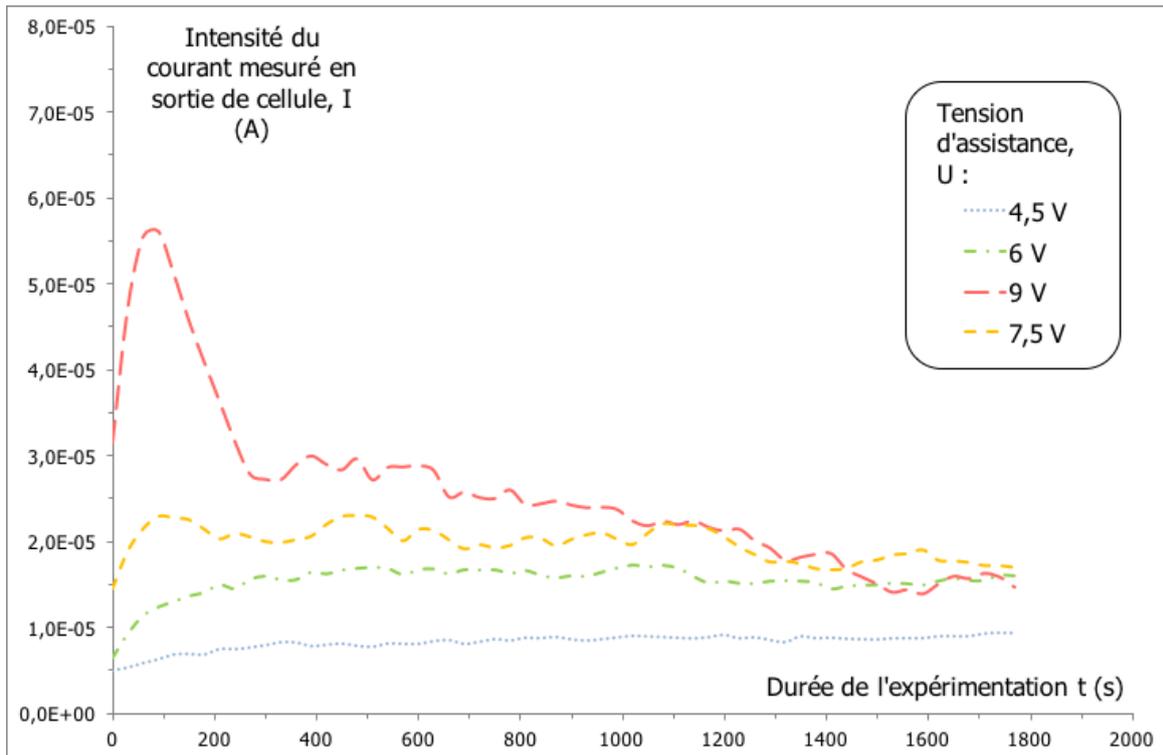
avec  $T_{redox}$  : le temps nécessaire à la réalisation du cycle réactionnel (5.11) - (5.23), en s ;  
 $t$  : la durée totale de la manipulation, en s ;  
 $N_{LB}$  : le nombre maximum théorique de sites LB sur 2 cm<sup>2</sup> de surface de SnO<sub>2</sub> ;  
 $n_{rad}$  : le nombre total de radicaux générés par la surface d'oxyde.

Avec une valeur de  $N_{LB}$  égale à  $5,44 \cdot 10^{15}$  (défini au paragraphe 5.2), la valeur de  $T_{redox}$  varie d'environ 250 à 50 secondes pour des tensions d'assistance de 1,8 à 6,0 V dans les conditions statiques décrites au paragraphe 4.4.2. Ces valeurs sont aberrantes, il est en effet inimaginable qu'un cycle d'oxydo-réduction soit aussi long, même en prenant en compte les étapes d'adsorption-désorption. L'unique conclusion possible est que seule une très faible portion de la surface théorique est engagée pour ces tensions d'assistance. Cette conclusion est identique à celle effectuée dans la section « pH-métrie réactionnelle » (cf. section 5.2), ce qui renforce la crédibilité de la démarche adoptée lors des mesures pH-métriques. Le faible engagement de la surface est un problème en ce qui concerne la performance du procédé, mais laisse une marge importante d'optimisation de ce procédé.

## 5.4.4 Les limites de la cellule statique

### 5.4.4.1 La limite de diffusion

Pour une tension d'assistance supérieure à 6 V, le courant en sortie de cellule électrolytique atteint rapidement (environ 100 s) un maximum d'intensité avant de décroître jusqu'à une valeur seuil. Cette valeur correspond à l'intensité mesurée lorsque que la tension d'assistance était de 6 V. Cette observation permet d'établir que le courant mesuré en sortie d'une cellule équipée d'une anode métallique est limité par la diffusion des composés dans le milieu. Il est intéressant de noter que le comportement du courant de l'anode d'oxyde n'est pas du tout le même, le courant reste stable au cours du temps. C'est une nouvelle confirmation que les mécanismes mis en jeu aux différentes électrodes sont de natures différentes.

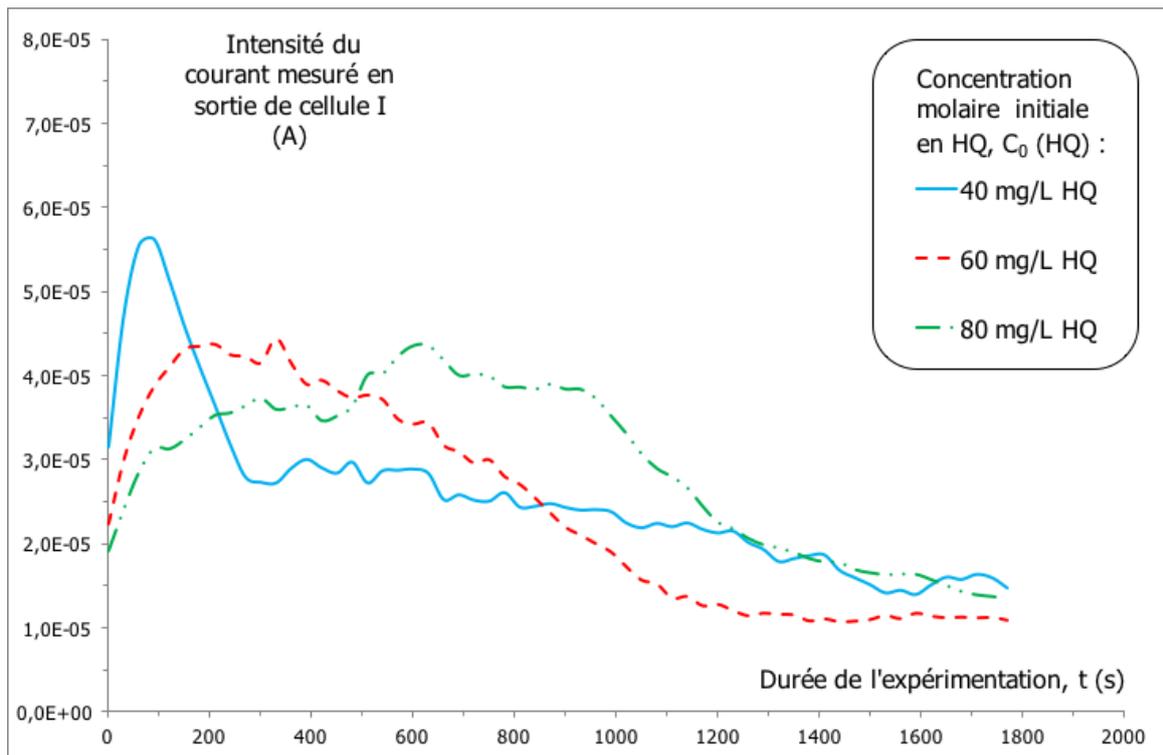


**Figure 5.4.4—1 :** Suivi du courant  $I$  en sortie de la cellule électrolytique à anode métallique en fonction de la tension d'assistance avec concentration initiale en hydroquinone  $C_0(\text{HQ}) = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Lorsque la concentration initiale en HQ augmente, le début de la décroissance du courant électrique est retardé (cf. Figure 5.4.4—2). Néanmoins, sur une durée de 30 min une chute du courant est toujours observable pour une concentration en HQ allant de 40 à 80  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . En outre, la valeur seuil atteinte par le courant est indépendante de la concentration initiale.

L'environnement à proximité de l'anode étant initialement plus riche en matière organique, il met plus de temps à s'appauvrir, mais une fois appauvri il est toujours alimenté de la même manière. En effet, l'alimentation de l'anode métallique en composé organique, une fois son environnement proche appauvri, est liée à la vitesse de diffusion de ces derniers dans la solution.

Même si le comportement électrique des cellules électrolytiques est différent en fonction de la nature des anodes, l'existence d'un phénomène limitant lors de l'utilisation d'une anode métallique rend caduque toute comparaison entre elles. La plage des tensions d'assistance est donc limitée entre 0 et 6 V, gamme dans laquelle la limite de diffusion n'a pas été constatée.



**Figure 5.4.4—2 :** Suivi du courant en sortie de cellule électrolytique équipée d'une anode en aluminium en fonction de la concentration initiale en hydroquinone pour  $U = 9 V$

#### 5.4.4.2 La représentativité du modèle

Malgré l'existence de ce phénomène limitant, le modèle statique présente des qualités indéniables qui font de lui un modèle intéressant :

- Il consomme une faible quantité de réactifs et ne nécessite que des électrodes de petites tailles.
- Il permet facilement le dosage de HQ et BQ en solution et donc une estimation simple de l'énergie d'activation du procédé de récupération des charges électriques à partir de l'eau.
- Il est rapide à mettre en œuvre.

Néanmoins il souffre aussi de certains défauts autres que la diffusion limitée des composés organiques :

- Il n'est pas adapté à l'utilisation d'électrodes autres que planes.
- La surface de la cathode dorée reste faible par rapport à celle de l'anode.
- La position des électrodes ne semble pas optimale pour un engagement total de la surface active.
- Il ne permet en aucun cas l'agitation du milieu réactionnel.

- La durée maximale d'expérimentation est faible à cause du faible volume total du milieu réactionnel.
- La composition du milieu réactionnel est sensible à l'oxydation naturelle de l'HQ en BQ.

En conclusion la cellule statique est un bon modèle pour une première approche théorique du phénomène d'oxydation des composés organiques à la surface d'une anode d'oxyde, néanmoins ses limites, décrites ci-dessus, l'empêche d'être considérée comme un modèle applicatif valable.

## 5.5 L'eau comme « carburant électronique »

### 5.5.1 Considération énergétique pour l'oxydation de l'anion d'hydroxyle $\text{HO}^-$ en radical hydroxyle $\text{HO}^\bullet$

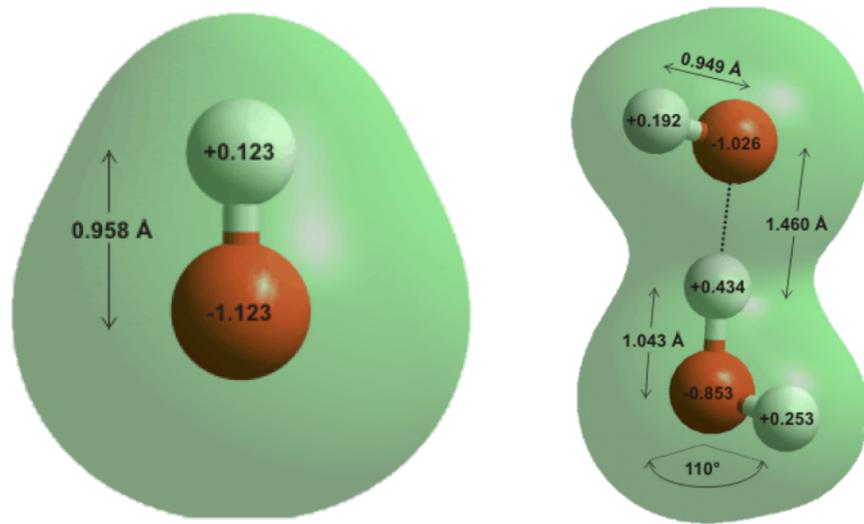
Les résultats présentés précédemment (cf. section 5.3) fournissent une preuve directe de la réelle présence des radicaux hydroxyles à la surface des anodes d'oxydes élaborées à base de semi-conducteurs. L'objectif de ce paragraphe est donc de tenter de comprendre et d'expliquer comment des radicaux hydroxyles peuvent se former sur les surfaces d'anode d'oxyde, compte tenu que des anodes restent toujours positivement polarisées par des sources d'alimentation.

Les informations bibliographiques sont contradictoires en ce qui concerne la source des radicaux hydroxyles. Certaines considèrent qu'il s'agit de l'eau moléculaire [269-270], tandis que d'autres attribuent ce rôle aux anions  $\text{HO}^-$  [271]. La présence d'anions d'hydroxyle en milieu aqueux est indiscutable, excepté des milieux très acides.

Le processus de dissociation de l'eau moléculaire donnant lieu à l'apparition des anions d'hydroxyle dans des milieux aqueux peut être représenté par un schéma simplifié  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}^-$  ou plus complet  $2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$ . Bernd Winter et *al.* [272] ont mis en évidence le fait que l'énergie d'ionisation de l'anion  $\text{HO}^-$  est d'approximativement 9,2 eV, ce qui représente une énergie très élevée, jamais atteinte dans les conditions opératoires des procédés photocatalytiques et électrocatalytiques.

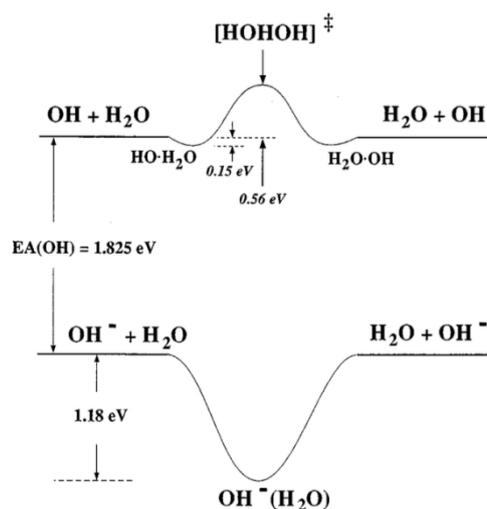
Un élément de réponse a été fourni par Don W. Arnold et *al.* ; L. D. Asthagiri et *al.* ; N. Agmon [273-274]. En effet, Don W. Arnold et *al.* notent une différence énergétique entre l'anion  $\text{HO}^-$  lui-même, idéal pour la réalisation de calculs théoriques, et l'anion d'hydroxyle en milieu aqueux réel. L. D. Asthagiri et *al.* ; N. Agmon [273] relèvent l'existence de plusieurs complexes de solvatation, représentés sur la Figure 5.5.1—1 et la Figure 5.5.1—3 ci-dessous.

Le complexe le plus probable est celui où l'anion d'hydroxyle est solvaté par une seule molécule d'eau.



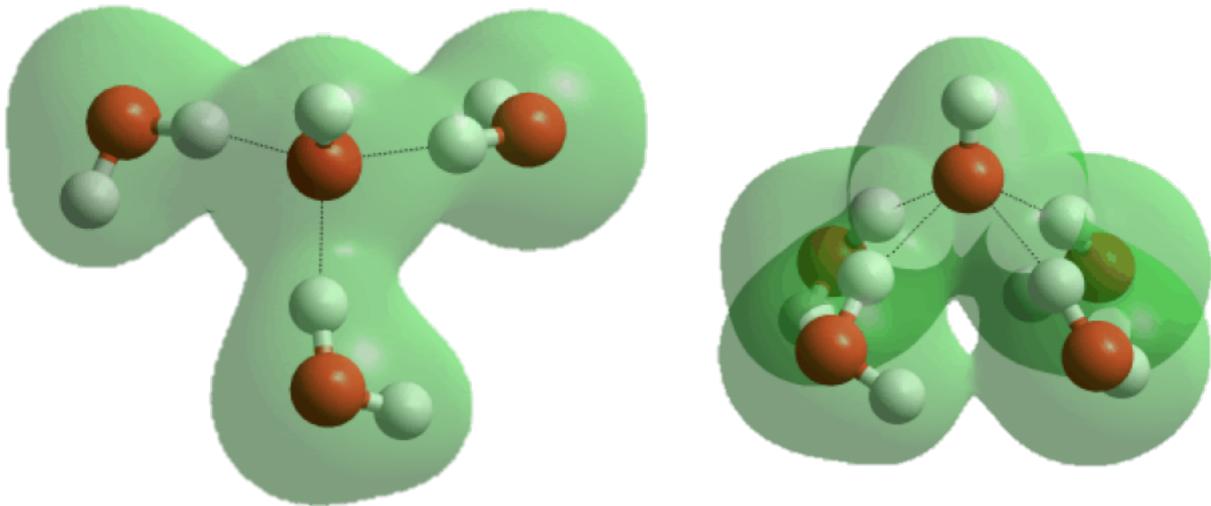
**Figure 5.5.1—1** : Représentation de : (a) — l'anion hydroxyde isolé,  $\text{HO}^-$  ; (b) — l'anion hydroxyde complexé avec une molécule d'eau,  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  [273]

L'anion d'hydroxyle et la molécule d'eau sont liés entre eux par une liaison hydrogène comme on peut le voir sur la Figure 5.5.1—1, le complexe peut alors être noté comme  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ . Ce complexe représente la forme la plus probable d'existence de l'anion  $\text{HO}^-$  de la même manière que le proton  $\text{H}^+$  est toujours associé à une molécule d'eau pour former le cation hydraté  $\text{H}_3\text{O}^+$ . À notre avis, la véritable forme de l'équation de dissociation de l'eau serait donc :  $3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_3\text{O}_2^-$ . Don W. Arnold et al [274] notent que l'énergie nécessaire à l'ionisation de  $\text{HO}^-$ , dans ce complexe, est seulement de 3,005 eV (cf. Figure 5.5.1—2). Elle est répartie en deux valeurs : 1,825 eV pour l'ionisation de  $\text{HO}^-$  et 1,180 eV pour la rupture du complexe.



**Figure 5.5.1—2** : Diagrammes énergétiques schématiques du système  $\text{H}_3\text{O}_2^- / \text{HO}^- + \text{H}_2\text{O}$  [274]

Cependant, la question de la véritable énergie à fournir pour former des radicaux hydroxyles dans un système « surface d'oxyde – milieu aqueux » reste entière. De plus, il existe d'autres complexes de solvation de l'anion  $\text{HO}^-$  par un nombre plus important de molécules d'eau : Don W. Arnold et *al.* [274] avancent l'hypothèse que l'énergie d'ionisation de l'anion  $\text{HO}^-$  dans ces complexes est inférieure à 3,005 eV. L. D. Asthagiri et *al.* et N. Agmon [273] notent l'existence de complexes avec 2 et 3 molécules d'eau, respectivement,  $\text{H}_5\text{O}_3^-$  et  $\text{H}_7\text{O}_4^-$  (cf. Figure 5.5.1—3), mais qui restent moins probables que le complexe simple de l'anion solvate par une seule molécule  $\text{H}_2\text{O}$ . Il existe même un cas limite où l'anion est lié à 4 molécules d'eau [275],  $\text{H}_9\text{O}_5^-$ . Néanmoins, son existence n'est possible que dans des solutions « virtuelles » où le ratio  $\text{HO}^-:\text{H}_2\text{O}$  est élevé (1:20) et à basse température (4°C) [275].



**Figure 5.5.1—3** : Représentation de : (a) — l'anion hydroxyde complexé avec 3 molécules d'eau,  $H_7O_4^-$  ; (b) — l'anion hydroxyde complexé avec 4 molécules d'eau (forme limite),  $H_9O_5^-$  [273]

En conclusion, on peut constater que l'eau peut effectivement servir d'agent réducteur pour la formation d'oxydant puissant en milieu aqueux mais cela s'effectue par l'intermédiaire de complexes de solvation des anions  $HO^-$  pour lesquels l'énergie d'ionisation décroît de manière significative par rapport à l'énergie d'ionisation de  $HO^-$  non solvaté. Il est important de noter que les valeurs d'énergie d'ionisation fournies dans ce paragraphe sont valables pour des composés existant en 3D. Il est possible qu'à proximité de la surface d'oxyde, où les composés peuvent être adsorbés et donc demeurer en état 2D, ces valeurs soient différentes.

## 5.5.2 Mécanisme réactionnel prospecté

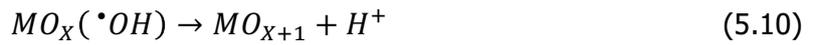
La littérature ne mentionne pas la possibilité de récupérer les charges électriques élémentaires dérivées du processus de génération de radicaux hydroxyles. Mais, dans le même temps, des travaux de recherche antérieurs avaient déjà souligné l'effet de la génération de charges complémentaires par les surfaces d'anodes d'oxyde, du moins en tenant compte de la réaction de base :  $MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(^*OH) + H^+ + 1 e^-$ . En ce qui concerne les autres réactions susceptibles de contribuer au processus de génération de charges électriques, en particulier la réaction  $MO_x(^*OH) \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + 1 e^-$ , elles ne semblent pas pouvoir être réalisées dans des conditions standard.

Afin de favoriser un processus d'adsorption atomique de l'oxygène à la surface du platine dans l'air, il faut atteindre une température élevée comprise entre 400 et 600 K [[276]]. La capacité des surfaces bien ordonnées de métaux nobles (Pt, Pd, ...) à adsorber

l'oxygène dans son état atomique hautement réactif s'applique en catalyse thermique hétérogène pour la minéralisation de différents polluants se produisant en phase gazeuse (composés organiques volatils, carbone monoxyde, etc.).

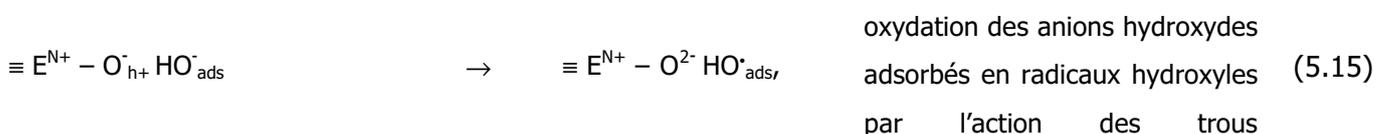
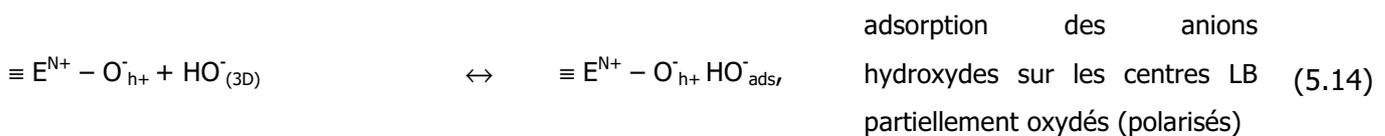
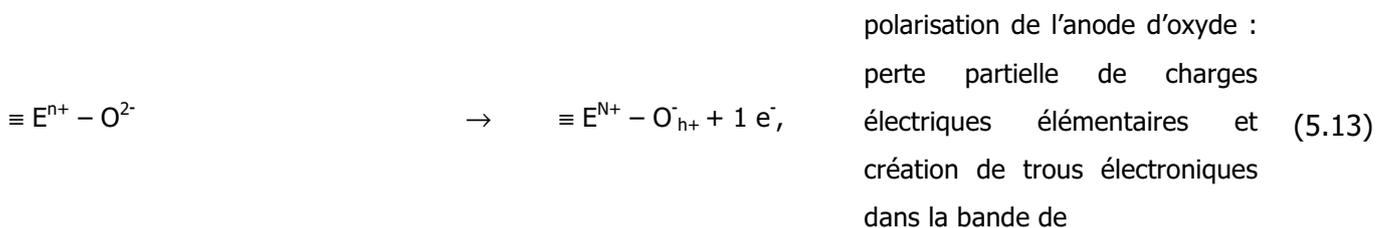
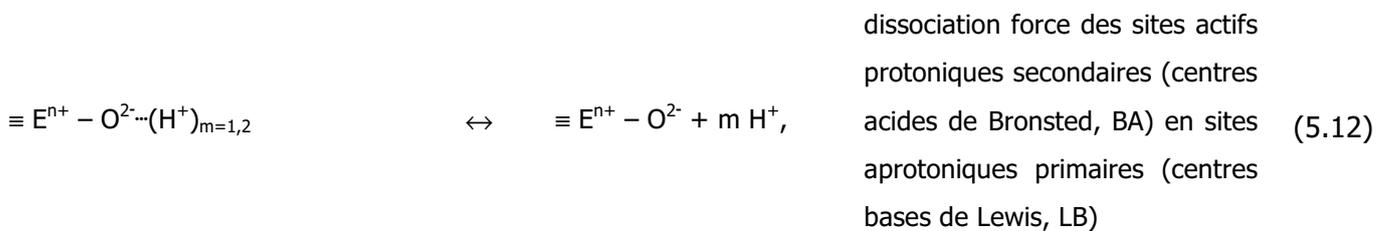
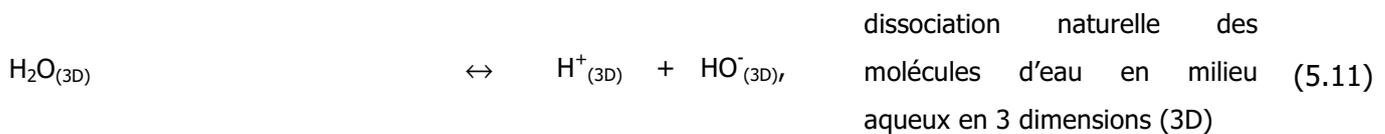
En ce qui concerne les oxydes de certains métaux de transition (Mn, Co, Ni...) également largement utilisés dans les processus d'incinération catalytique hétérogènes, à basse température (par exemple, 140 K), l'oxygène n'est adsorbé que sous sa forme moléculaire, l'O<sub>2</sub> [277], alors que l'état anionique adsorbé (non moléculaire) O<sup>2-</sup> est présent sur la surface exposée à l'air déjà à la température ambiante [278]. Toutefois, il convient de noter que la forme anionique entièrement chargée O<sup>2-</sup> est pratiquement inactive : étant électroniquement constituée comme une molécule de gaz rare (Ne, 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>), l'espèce O<sup>2-</sup> occupe principalement les lacunes oxygène à la surface de l'oxyde [277] mais ne peut pas être adsorbée dans des conditions standard avec une perte de charge (O<sup>2-</sup> → O<sup>-</sup> + 1 e<sup>-</sup>) en raison de l'énergie de liaison (BE pour Binding Energy) des électrons relativement grande au niveau « réactionnel » 2p : BE<sub>2p</sub><sup>O</sup> = 13,62 eV [279]. Une décharge partielle d'espèces anioniques d'oxygène adsorbées O<sup>2-</sup> vers une forme active O<sup>-</sup> commence à des températures plus élevées. La dernière ne domine à la surface des oxydes de manganèse, de cobalt et de nickel qu'à partir d'une température proche de 420–425 K [278] qui est ainsi considérée comme le seuil d'activation thermique des oxydes de métaux de transition appliqués comme catalyseur dans des processus d'oxydation hétérogène.

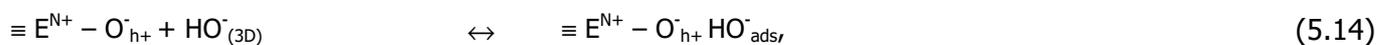
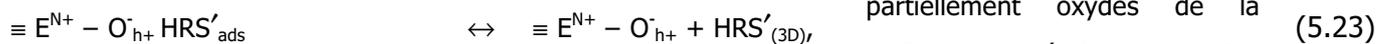
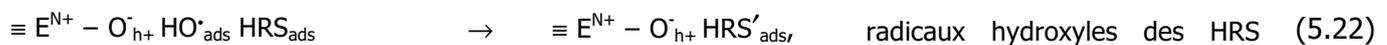
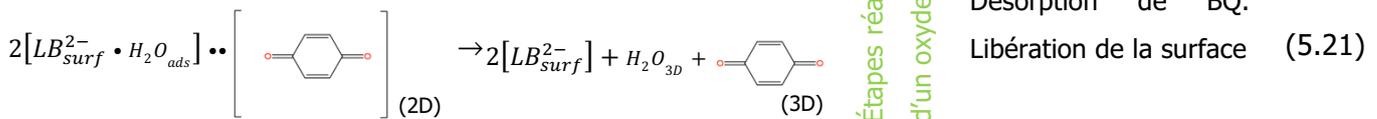
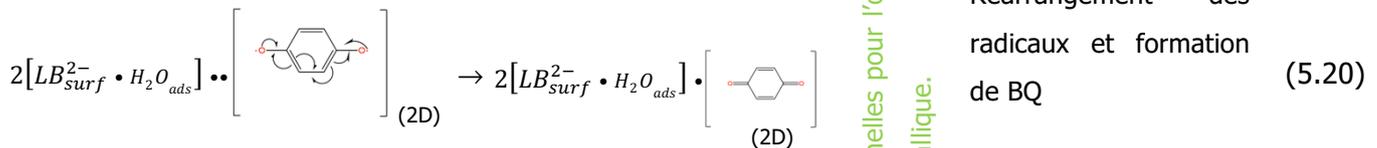
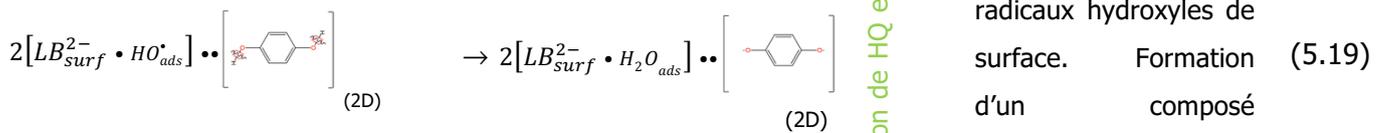
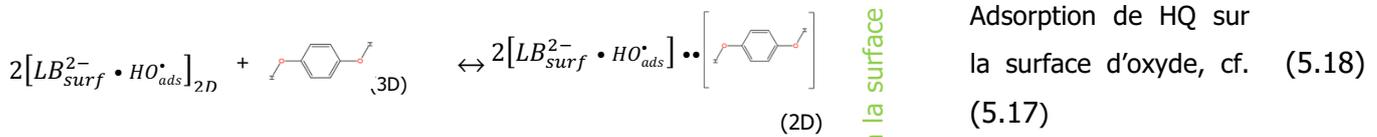
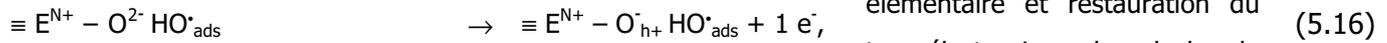
Les énergies de dissociation des liaisons dans des états 3D (non adsorbés) pour la molécule d'oxygène O=O (transformation : O<sub>2</sub> → 2 O) et pour le complexe d'hydroxydes libres sous condition O–H (transformation : HO → O + H) sont du même ordre de grandeur (498 kJ / mol et moyenne 431 kJ / mol, soit 5,16 eV / liaison et 4,47 eV / liaison, respectivement). Dans ce cas, l'oxygène peut être adsorbé, dans certains cas, sous sa forme anionique inactive O<sup>2-</sup> sur les surfaces à température ambiante. De manière formelle, un processus d'adsorption dissociative HO<sub>ads</sub> → O<sub>ads</sub> + H<sub>ads</sub> peut également se dérouler dans les mêmes conditions. Néanmoins, dans des conditions standard, la transformation MO<sub>x</sub>(\*OH) → MO<sub>x+1</sub> nécessite que les défauts de structure de surface (lacunes) soient fournis, par définition et selon les résultats expérimentaux cités plus haut [278], avec des atomes d'oxygène dans leur état anionique O<sup>2-</sup>. Il est donc peu probable, compte tenu du bilan de charges électriques élémentaires, que la dissociation des radicaux hydroxyles adsorbés sur des surfaces d'oxydes puisse être réalisée en milieu humide et dans des conditions standard, dans le cadre de la réaction MO<sub>x</sub>(\*OH) → MO<sub>x+1</sub> + H<sup>+</sup> + 1 e<sup>-</sup>. Plus probablement, le schéma réactionnel correspondant peut être décrit comme suit :



S'agissant de la réaction :  $MO_x(\cdot OH) \rightarrow MO_x + 1/2 O_2 + H^+ + 1 e^-$ , elle représente l'un des moyens les plus probables pour décrire le processus de dégagement de l'oxygène et est considérée comme une réaction secondaire (parasite). Il semble utile de souligner que cette façon de générer des charges électriques complémentaires peut probablement aussi être explorée, mais les conditions de consommation habituelles pour le traitement électrolytique seront nécessaires.

La surface d'une anode élaborée à l'aide d'un semi-conducteur appartenant au groupe TCO fonctionne grâce à sa capacité à être polarisée électriquement dans le cadre d'une assistance continue. Le terme "polarisation" signifie dans ce contexte l'aptitude du matériau d'oxyde utilisé à perdre une partie de sa charge électrique intrinsèque et à conserver ainsi dans sa bande de valence un certain nombre de trous électroniques maintenus à leur état libre du fait du contrôle de la puissance externe. Étant polarisée, la surface de l'anode favorise les réactions élémentaires schématisées ci-dessous :





électroniques présents dans la bande de valence de l'anode d'oxyde

perte d'une charge électrique élémentaire et restauration du trou électronique dans la bande de valence

adsorption des agents réducteurs (piège à radicaux hydroxyles, HRS) dissous dans le milieu réactionnel

Étapes réactionnelles pour l'oxydation de HQ en BQ à la surface d'un oxyde métallique.

Adsorption de HQ sur la surface d'oxyde, cf. (5.17)

Élimination des radicaux hydroxyles de surface. Formation d'un composé organique radicalaire.

Réarrangement des radicaux et formation de BQ

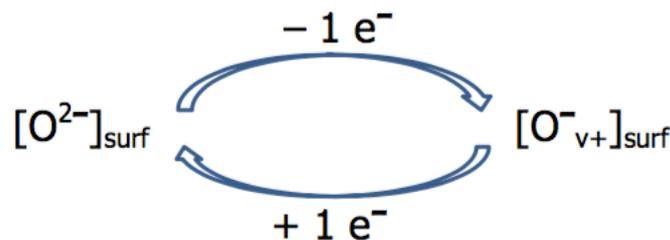
Désorption de BQ. Libération de la surface

oxydation partielle par les radicaux hydroxyles des HRS adsorbés

désorption des HRS partiellement oxydés de la surface et libération des sites actifs

Un cycle de réaction unitaire (URC) comprend six réactions élémentaires (5.14) - (5.23). Au cours d'une seule URC, un électron libre est toujours généré (réaction (5.16)) et peut être récupéré par un consommateur externe intégré au circuit. Strictement parlant, la réaction (5.13) permettant la génération du premier électron libre au cours du processus de polarisation de l'anode ne peut pas être incorporée dans le cycle réactionnel unitaire, car après la première URC, les sites de surface fonctionnels sont déjà maintenus dans leurs états actifs  $\equiv E^{N^+}-O-H^+$ . On peut voir qu'après chaque URC, la surface de l'anode est complètement restaurée et est donc supposée être prête pour le prochain URC.

L'effet révélé peut être considéré comme un processus électrocatalytique oxydant dans lequel les sites de surface base de Lewis disponibles,  $\equiv E^{n^+}-O^{2-}$ , résultants de la destruction dissociative des sites acides de Brönsted correspondants,  $E^{n^+}-O^{2-}\cdots(H^+)_{m=1,2}$ , modifient régulièrement les états d'oxydation de leurs anions oxygènes terminaux placés en surface selon le schéma cyclique suivant (cf. Figure 5.5.2—1):



**Figure 5.5.2—1** : Cycle unitaire de modification de surface des oxydes métalliques semi-conducteurs

Phénoménologiquement, le schéma cyclique visible à la Figure 5.5.2—1 décrit des procédures à la fois photocatalytiques et électrocatalytiques oxydantes se produisant à la surface d'oxydes, malgré les différences majeures dans leurs modes d'activation (irradiation électromagnétique pour un photocatalyseur et "pompage électronique" continu pour un électrocatalyseur oxydant). Si l'on ne tient pas compte de la recombinaison entre porteurs de charge électrique libre opposés, électrons et lacunes électroniques (trous), pratiquement inévitable, le déficit de charge électrique de la surface du semi-conducteur est couvert par les réactions élémentaires (5.14) et (5.15). Cela signifie que dans le cas d'une action photocatalytique et dans le cas d'un processus électrocatalytique oxydant, l'eau adsorbée (plus précisément les anions d'hydroxyles adsorbés sur les surfaces superficielles de la base de Lewis excitées et partiellement oxydées  $E^{N^+}-[O^-_{v+}]_{surf}$ ) compense in situ le manque de charge électrique à la surface d'une anode en oxyde fonctionnant dans un milieu réactionnel humide.

Toutes nos expériences précédentes ont été réalisées en mode de fonctionnement statique, ce qui a entraîné de sévères restrictions du transfert de masse et une incidence négative sur les paramètres cinétiques de la URC. En outre, la microcellule électrochimique appliquée présentait des électrodes de petite taille et incompatibles : la surface de contact du compartiment anodique était d'environ  $2 \text{ cm}^2$ , tandis que la surface de contact cathodique était limitée à  $9 \text{ mm}^2$ , les limites de la cellule sont davantage décrites dans la section 5.4.4.

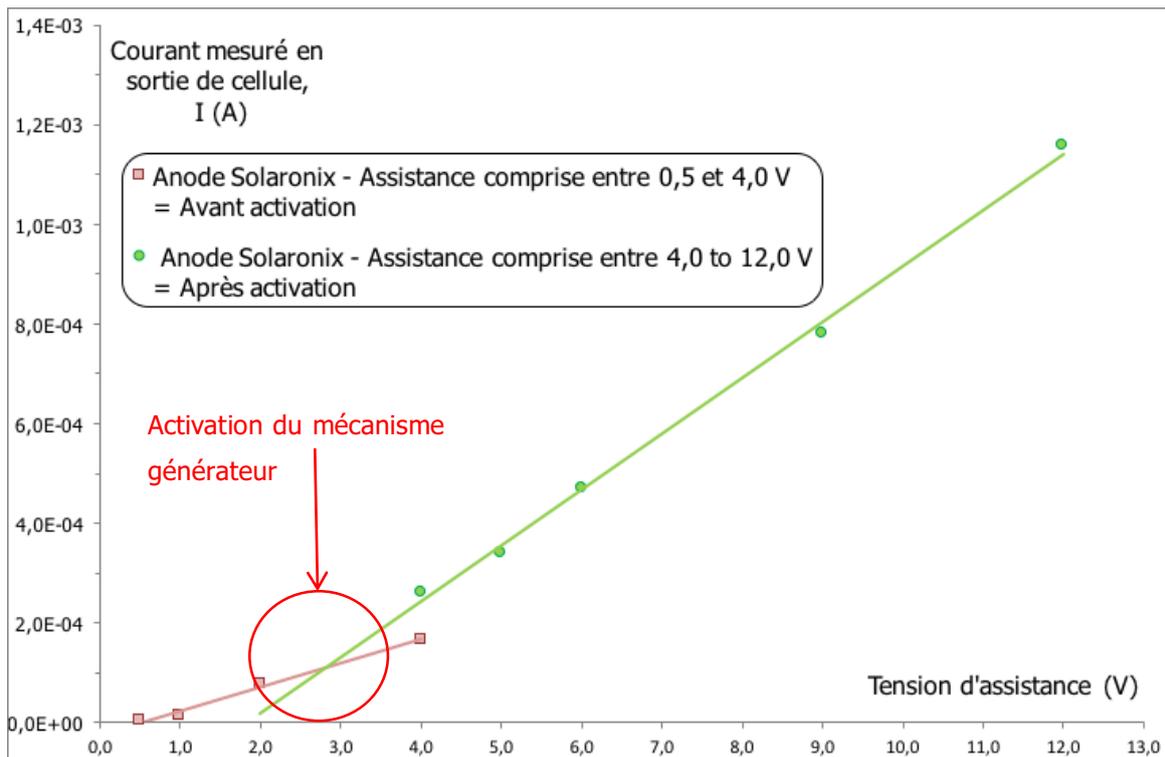
Il apparaît donc assez difficile d'utiliser les résultats expérimentaux obtenus en mode de fonctionnement statique pour l'évaluation de la faisabilité du procédé, car il est prévu que l'effet révélé sera vraisemblablement mis en œuvre sous un flux continu de milieux humides, c'est-à-dire en conditions dynamiques. C'est pourquoi la transition a été faite vers des modèles dynamiques de plus grandes tailles.

## 5.6 Résultats obtenus en régime « semi-dynamique »

Le modèle semi-dynamique est décrit au paragraphe 4.4.3, il constituait une étape de transition avant la mise en place du véritable pilote dynamique permettant de vérifier l'intérêt d'une telle transition, notamment en ce qui concerne la levée de la limite de transition. De par sa condition, ce modèle n'a été exploité que pendant une courte période, les principaux résultats acquis sont présentés à la Figure 5.5.2—1.

Les résultats obtenus avec une électrode métallique suivent toujours la loi d'Ohm pour une gamme de tension comprise en 0 et 8 volts. En outre, le phénomène de limite de diffusion semble avoir disparu grâce à la mise en place de l'agitation, le courant ne chutant plus au cours de l'expérimentation.

En ce qui concerne Solaronix, les résultats obtenus sont conformes à ceux déjà observés en conditions statiques, en effet, une augmentation brutale du courant est toujours observée pour une tension d'assistance comprise en 2 et 3 volts. De plus, les tests peuvent aussi se poursuivre sans perturbations particulières pour des tensions d'assistance supérieures à 6 V. Il faut néanmoins noter la présence de bulles statiques à la surface de l'anode et piégées dans la grille de la cathode pour des tensions d'assistance supérieures à 8,0 V. Il est fortement probable que ces bulles soient liées à un début d'électrolyse de l'eau, c'est pourquoi même en conditions dynamiques, et malgré l'absence d'impact sur le courant mesuré, la gamme de tension d'assistance est limitée à 6 V au maximum.



**Figure 5.5.2—1** : Évolution du courant mesuré à l'aide d'un ampèremètre en sortie de cellule électrolytique équipée d'une anode Solaronix en régime « semi-dynamique »

Le volume du milieu réactionnel était d'environ 300 mL, après 30 min d'expérience aucun changement significatif de concentration en HQ n'a pas été mesuré par spectroscopie UV. Les calculs quantitatifs réalisés en statique ne sont donc pas possibles en conditions semi-dynamique et, très certainement, en dynamique car le ratio entre la quantité d'agent réducteur en solution est trop important pour la capacité d'oxydation des anodes. Une analyse quantitative nécessiterait des temps expérimentaux beaucoup plus longs, ce qui n'est pas souhaitable.

## 5.7 Résultats obtenus en régime dynamique

### 5.7.1 Comparaison des résultats obtenus avec une anode de cuivre dorée et une anode d'aluminium

La mise en place d'un pilote dynamique a été l'occasion de changer la nature de l'anode métallique de référence, l'anode aluminium utilisée en conditions statiques a été remplacée par une électrode de cuivre dorée par électrodéposition. En conditions dynamiques comme statiques aucune différence n'a pu être observée entre ces deux électrodes. Cela confirme bien que la présence d'une couche d'oxyde à la surface de l'anode aluminium n'a aucun impact sur son comportement électrolytique.

## 5.7.2 Influence des paramètres extérieurs

### 5.7.2.1 Influence de la concentration en HQ et BQ

La question de l'influence de la concentration en composés organiques sur la conductivité de la solution est importante car, en cas d'impact significatif, le courant délivré par l'assistance n'est pas constant au cours du temps.

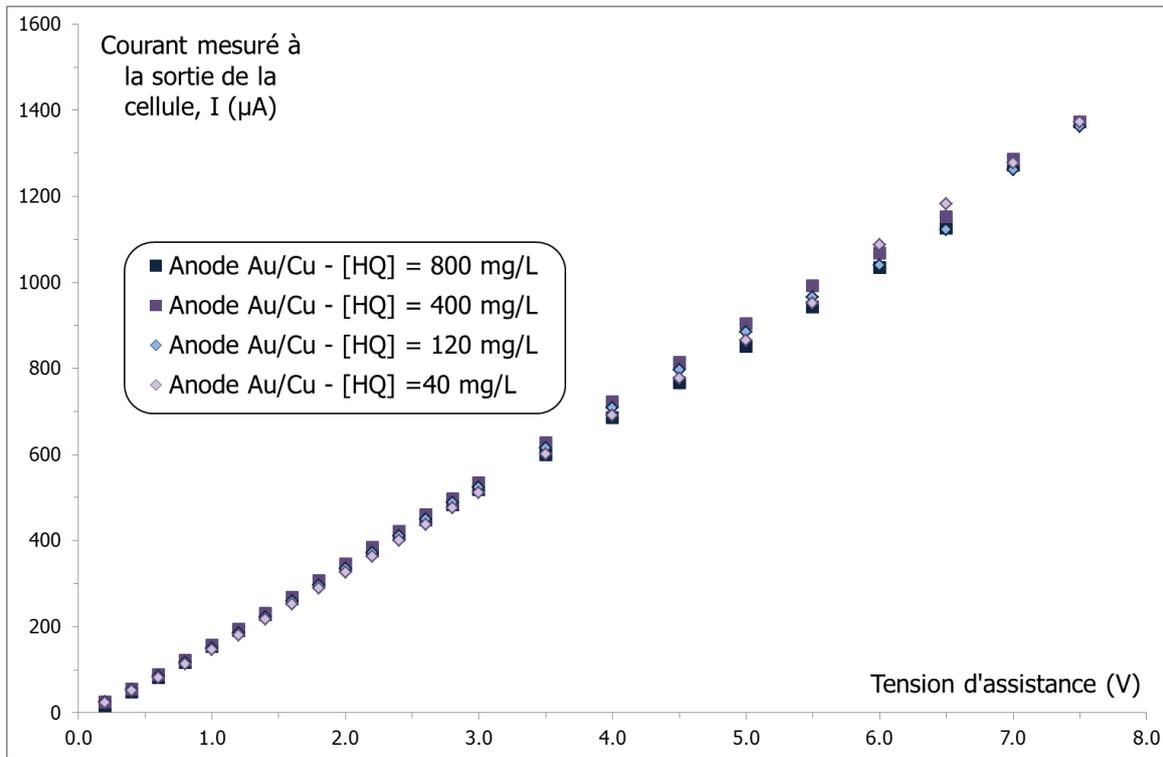
Pour répondre à cette interrogation, la conductivité d'une solution aqueuse chargée en HQ et en BQ a été mesurée à l'aide d'un conductimètre WTW LF 325. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 5–14 ci-dessous.

Aucune influence significative de la concentration en composés organiques n'a pu être constatée. De plus, il est important de noter que la concentration de travail est de 40 mg•L<sup>-1</sup>, les valeurs testées ici sont bien supérieures. Ces résultats montrent que même une augmentation locale de la concentration en HQ ou BQ n'a aucune influence sur la conductivité de la solution et donc sur la valeur du courant à la sortie de la cellule électrolytique.

[HQ] (mg / L)	Conductivité (μS / cm)	[BQ] (mg / L)	Conductivité (μS / cm)
0 (Eau bouillie)	17,5	0 (Eau bouillie)	15,4
0 (bip. H <sub>2</sub> O)	31,0	0 (bip. H <sub>2</sub> O)	35,5
	31,8		
	32,6		
40	32,7	40	35,6
	32,7	80	35,4
120	32,7	120	35,7
200	32,7	200	35,8
400	32,7 – 32,8	400	35,2
800	32,9	800	35,4
1200	33,0	1200	35,6

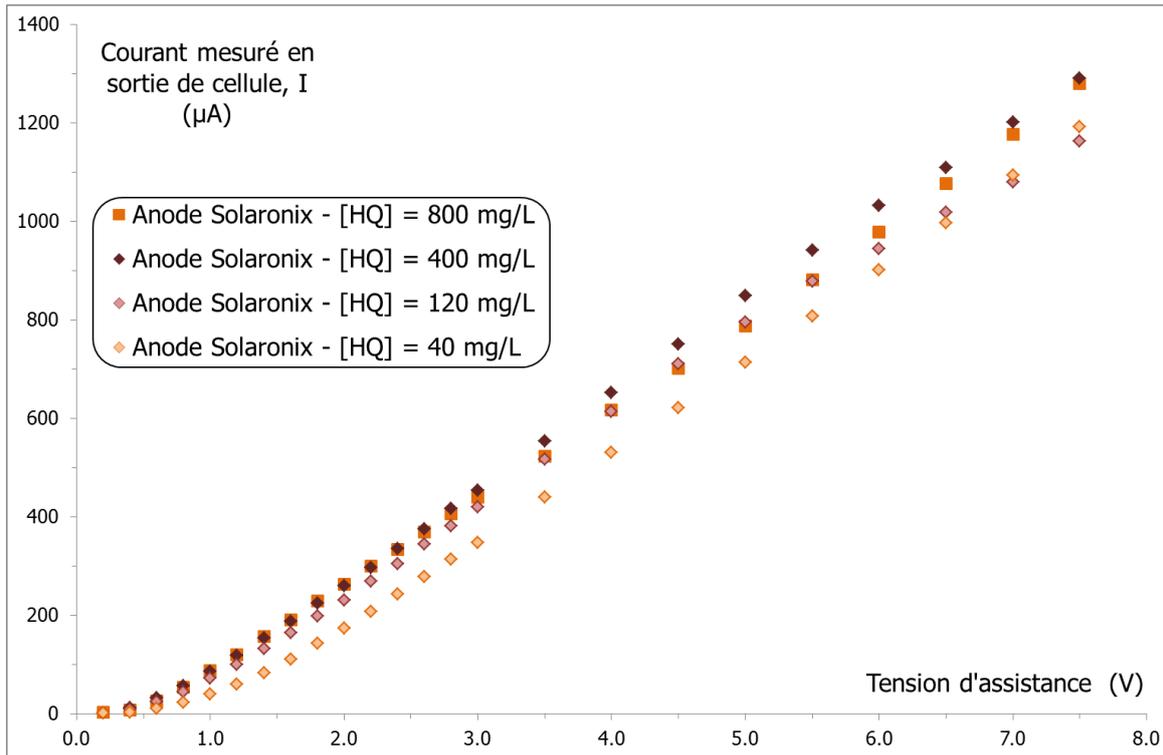
**Tableau 5–14** : Évolution de la conductivité d'une solution aqueuse en fonction de sa concentration en HQ et BQ

Afin de confirmer cette conclusion, le courant à la sortie de la cellule électrolytique équipée d'une anode de cuivre dorée a été mesuré avec différentes concentrations initiales en HQ. L'ensemble de ces résultats est regroupé sur le graphique de la Figure 5.7.2—1. Ces mesures valident les conclusions faites précédemment puisque qu'entre 40 et 800 mg·L<sup>-1</sup> d'hydroquinone en solution, les résultats obtenus se superposent parfaitement.



**Figure 5.7.2—1 :** Évolution du courant mesuré à l'aide d'un ampèremètre en sortie de cellule électrolytique, équipée d'une anode de cuivre dorée, en fonction de la tension d'assistance et de la concentration en composé organique (HQ)

Ces résultats ont été reproduits en remplaçant l'anode métallique par une anode d'oxyde (Solaronix). Les résultats obtenus sont illustrés à la Figure 5.7.2—2, ils sont nettement différents de ceux obtenus avec une anode métallique. En effet, on note une différence de courant électrique en sortie de cellule en fonction de la concentration initiale en HQ. Néanmoins, grâce aux deux expériences présentées ci-dessus, il est clair que cette différence n'est pas imputable à la conductivité de la solution mais bien à une interaction entre les composés organiques et la surface d'oxyde. Il est important de noter qu'il existe une valeur limite de concentration au-delà de laquelle l'ajout d'hydroquinone n'a plus d'impact. Cette valeur seuil est, au vu des mesures réalisées ici, inférieure à 120 mg·L<sup>-1</sup>.



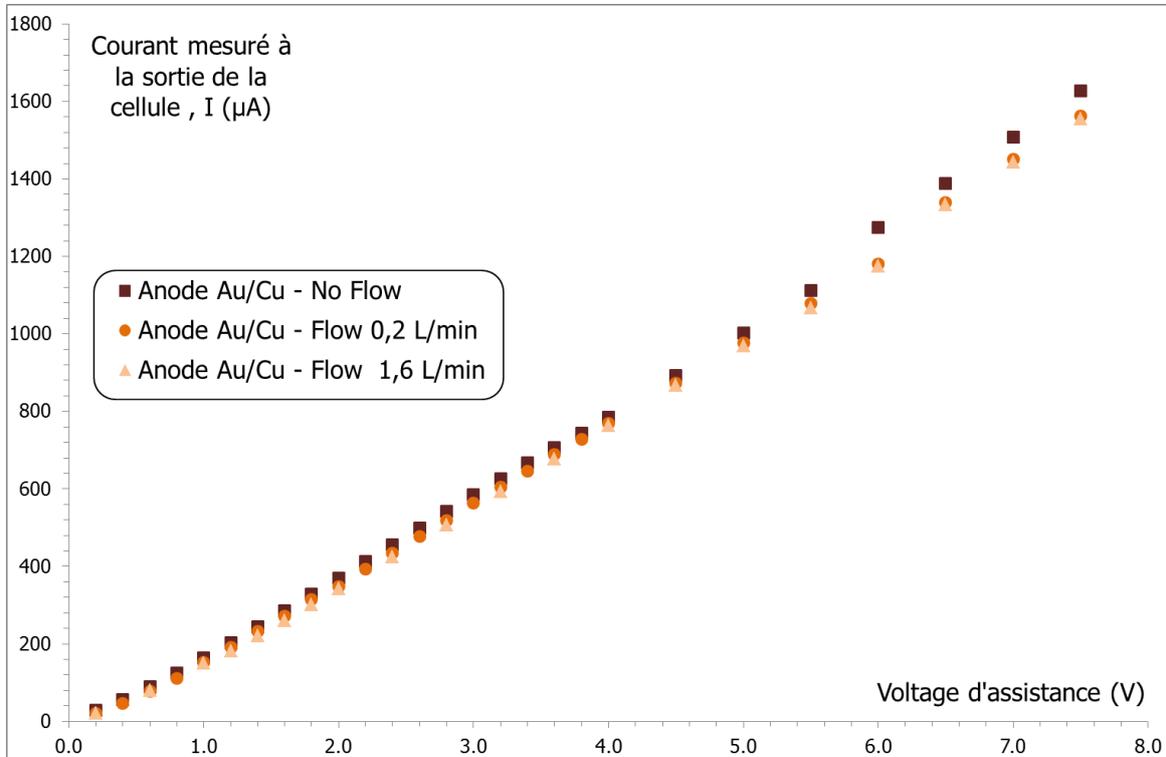
**Figure 5.7.2—2 :** Évolution du courant mesuré à l'aide d'un ampèremètre en sortie de cellule électrolytique, équipée d'une anode Solaronix, en fonction de la tension d'assistance et de la concentration en composé organique (HQ)

### 5.7.2.2 Influence de l'agitation

Les premières mesures ont été réalisées dans l'eau pure. Les premiers résultats sont acquis en utilisant une cellule électrolytique munie d'une anode de cuivre dorée. Les résultats obtenus dans ces conditions sont regroupés dans le graphique présenté à la Figure 5.7.2—3, ils ont valeur de référence. D'après ce graphique, le fait d'agiter ou non, n'a aucun impact sur le courant mesuré en sortie de cellule. Néanmoins deux points sont importants à noter :

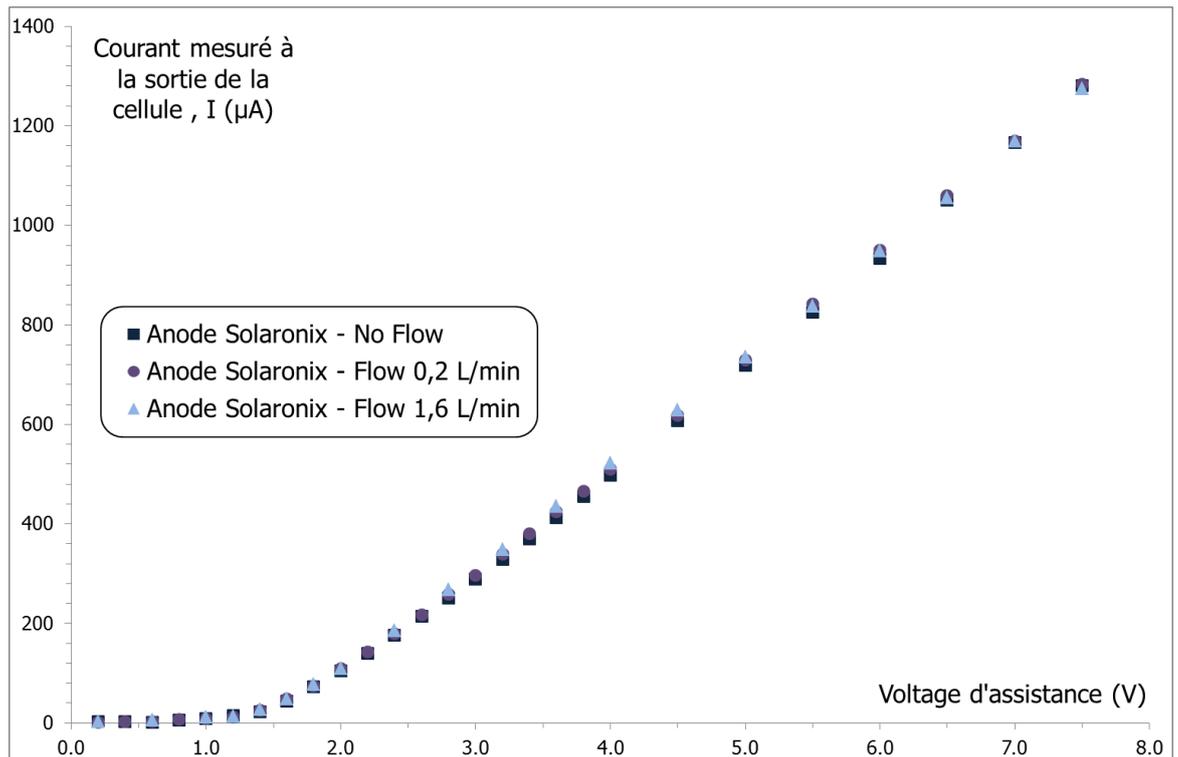
- Tout d'abord, le régime hydraulique reste un régime laminaire comme l'illustre le calcul du nombre de Reynolds ci-dessous (ajouter calcul). Néanmoins, ce type d'écoulement semble représentatif des applications hors laboratoire envisagées pour le moment. Il ne semble donc pas nécessaire d'augmenter significativement le débit pour obtenir un régime turbulent.
- Les résultats présentés en Annexe Q sont une répétition de cette expérience. Ils semblent mettre en avant qu'une agitation plus importante peut entraîner une légère diminution du courant mesuré. Ce qui confirme une fois de plus

qu'il n'est pas nécessaire de rechercher à atteindre un régime turbulent puisque le courant d'assistance deviendrait instable compliquant alors les interprétations et les extrapolations.



**Figure 5.7.2—3 :** Évolution du courant mesuré à l'aide d'un ampèremètre en sortie de cellule électrolytique, équipée d'une anode de cuivre dorée, en fonction de la tension d'assistance et de la vitesse de circulation du milieu réactionnel

L'expérience a été répétée dans les mêmes conditions avec une cellule électrolytique munie d'une anode Solaronix. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 5.7.2—4. Les observations effectuées sont les mêmes que celles faites précédemment. En l'absence de composés organiques, la vitesse d'agitation du milieu n'a aucun impact sur le courant mesuré en sortie de cellule électrolytique.

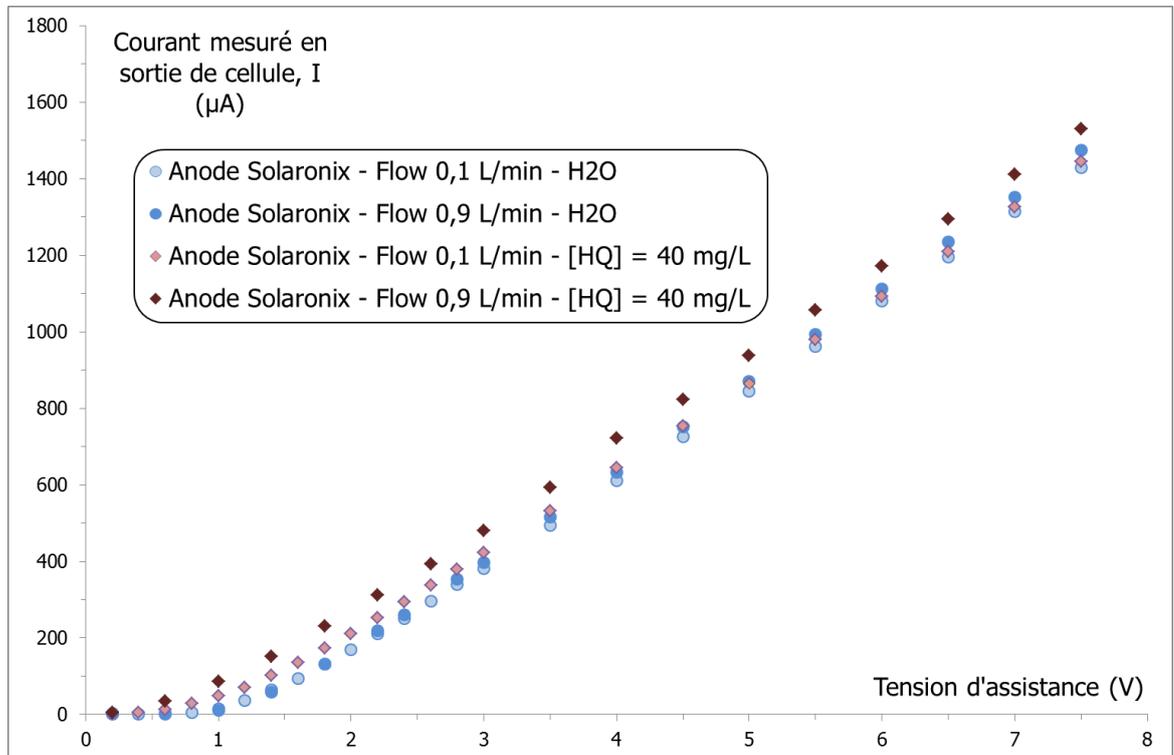


**Figure 5.7.2—4 :** Évolution du courant mesuré à l'aide d'un ampèremètre en sortie de cellule électrolytique, équipée d'une Solaronix, en fonction de la tension d'assistance et de la vitesse de circulation du milieu réactionnel

L'expérience a été répétée en conservant une cellule électrolytique à anode Solaronix mais le milieu a été chargé de  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  d'hydroquinone. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure 5.7.2—5. Trois points principaux sont importants à noter :

- L'ajout hydroquinone a un impact positif sur le courant mesuré, alors qu'il n'a aucun impact sur la conductivité de la solution. Cette observation rejoint celle déjà effectuée lors des tests de pH-métrie. Ces expériences mettent aussi en avant qu'une action chimique est bien nécessaire pour débarrasser la surface des radicaux hydroxyles.
- Lorsque la solution est chargée en HQ, une augmentation de vitesse d'agitation améliore la valeur du courant mesuré, et ce pour toute la plage de tension d'assistance. Cela illustre bien que la production de radicaux hydroxyles par la surface est supérieure à leur consommation par HQ lorsque sa concentration est de  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en régime statique ou faiblement dynamique.

- Lorsque l'assistance est conséquente (> 6V) si l'hydroquinone n'est pas renouvelée assez vite il n'y a plus de différences entre la solution chargée en composés organiques et l'eau pure. Cela s'explique par un épuisement rapide de la ressource en HQ par la surface, le courant moyen devient donc rapidement proche de celui de l'eau pure.



**Figure 5.7.2—5 :** Évolution du courant mesuré, à l'aide d'un ampèremètre, en sortie de cellule électrolytique, équipée d'une Solaronix, en fonction de la tension d'assistance, de la vitesse de circulation du milieu réactionnel et de la concentration en composé organique (HQ)

### 5.7.2.3 Influence de la distance entre les électrodes

La distance entre les électrodes conditionne en partie la résistance de la cellule électrolytique, en effet  $R_{\text{cell}} = R_{\text{anode}} + R_{\text{cathode}} + R_{\text{milieu}}$  ; or la résistance du milieu est liée à sa conductivité mais aussi à son « épaisseur » déterminée par la distance entre les électrodes.

Cette idée est retranscrite par les équations ci-dessous. La relation entre la conductance du milieu,  $G$ , la surface  $S$  des électrodes et la  $\sigma$  la conductivité du milieu est donnée par la relation suivante :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma * S}{D_{\text{electrodes}}} \quad (5.24)$$

d'où

$$R = \frac{D_{\text{electrodes}}}{\sigma * S} \quad (5.25)$$

Les résultats obtenus par l'application de cette équation sont résumés dans le Tableau 5–15 ci-dessous. Dans notre dispositif l'anode et la cathode sont de tailles différentes, respectivement 20 et 10 cm<sup>2</sup>, c'est pourquoi ce tableau présente 2 courants théoriques nommés I<sub>anode</sub> et I<sub>cathode</sub> en fonction de la taille de la surface considérée.

Conductivité (μS/cm)	D <sub>electrodes</sub> (cm)	S <sub>anode</sub> (cm <sup>2</sup> )	S <sub>cathode</sub> (cm <sup>2</sup> )	R <sub>anode</sub> (Ω)	R <sub>cathode</sub> (Ω)	U (V)	I <sub>anode</sub> (A)	I <sub>cathode</sub> (A)
				$D/(\sigma * S_{\text{anode}})$	$D/(\sigma * S_{\text{cathode}})$		Calculé I = U/R	Calculé I = U/R
9	0,8	20	10	4,44E+03	8,89E+03	3	6,75E-04	3,38E-04
9,5	0,8	20	10	4,21E+03	8,42E+03		7,13E-04	3,56E-04
10	0,8	20	10	4,00E+03	8,00E+03		7,50E-04	3,75E-04
10,4	0,8	20	10	3,85E+03	7,69E+03		7,80E-04	3,90E-04
10,5	0,8	20	10	3,81E+03	7,62E+03		7,88E-04	3,94E-04
11	0,8	20	10	3,64E+03	7,27E+03		8,25E-04	4,13E-04

**Tableau 5–15 :** Estimation de la résistance de la cellule et de courant théoriquement mesuré à sa sortie en fonction de la distance entre les électrodes, de la conductivité du milieu et de la surface des électrodes

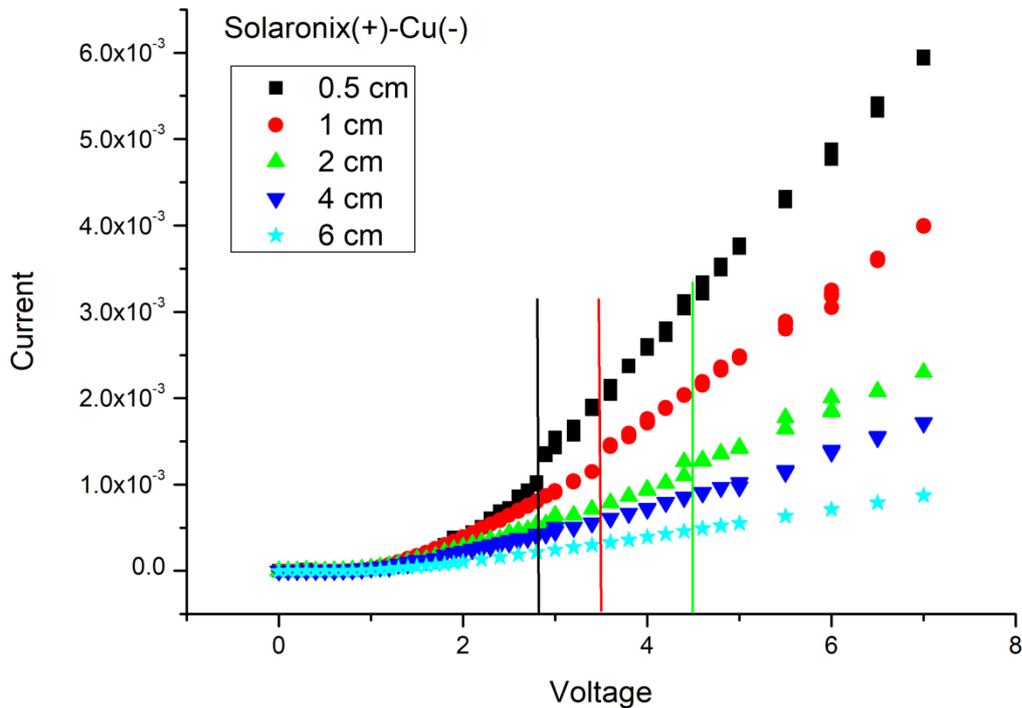
La comparaison de ce courant théorique avec ceux mesurés, et présentés plus haut, permet de conclure que la surface de la cellule est considérée comme étant égale à la surface de la cathode. Autrement dit, c'est la plus petite des deux électrodes qui conditionne le comportement de l'ensemble. Ainsi pour une distance de 8 mm entre les électrodes la résistance du milieu réactionnel est d'environ 8 kΩ. Au regard de la résistance de chacun des éléments qui compose la cellule électrolytique il est possible d'écrire  $R_{\text{cell}} \approx R_{\text{milieu}}$ , ceci permet donc de négliger l'influence de la variation de la résistance de l'anode d'oxyde en fonction de la tension d'assistance.

La Figure 5.7.2—6 présente les résultats de mesure du courant électrique à la sortie de la cellule équipée d'une anode Solaronix en fonction de la distance séparant l'anode et la cathode. Deux points sont importants à noter dans ces résultats :

- Tout d'abord la décroissance du courant lors de l'augmentation de la distance n'est pas proportionnelle à cette dernière, ce qui devrait être le cas. Ainsi, pour une tension d'assistance de 4,0V les courants mesurés pour d = 2 ou 4 cm sont très proches l'un de l'autre alors que la résistance de la cellule a théoriquement doublée (cf. les équations (5.24) et (5.25)). Il en est de même pour toutes les valeurs de courant mesurées par comparaison avec les valeurs obtenues avec une distance entre les électrodes de 0,5 cm.

- En outre, plus la distance entre les électrodes augmente, plus la valeur de I mesurée diffère de la valeur théorique calculée à partir de la loi d'Ohm en prenant pour valeur de R la valeur de la résistance du milieu.

Ces deux points sont des marqueurs directs de l'existence d'un comportement non-métallique générateur intervenant à la surface de l'anode puisque le courant mesuré en sortie de cellule n'est pas totalement dépendant des paramètres physiques de la cellule électrolytique.



**Figure 5.7.2—6** : Courant mesuré en sortie d'une cellule équipée d'une anode Solaronix en fonction de la distance entre l'anode et la cathode

### 5.7.3 Estimation de l'efficacité énergétique du procédé

Plusieurs modèles, présentés en Annexe R ont été proposés, et jugés non pertinents, pour définir l'efficacité énergétique du procédé ; il a finalement été choisi de le calculer de la manière suivante :

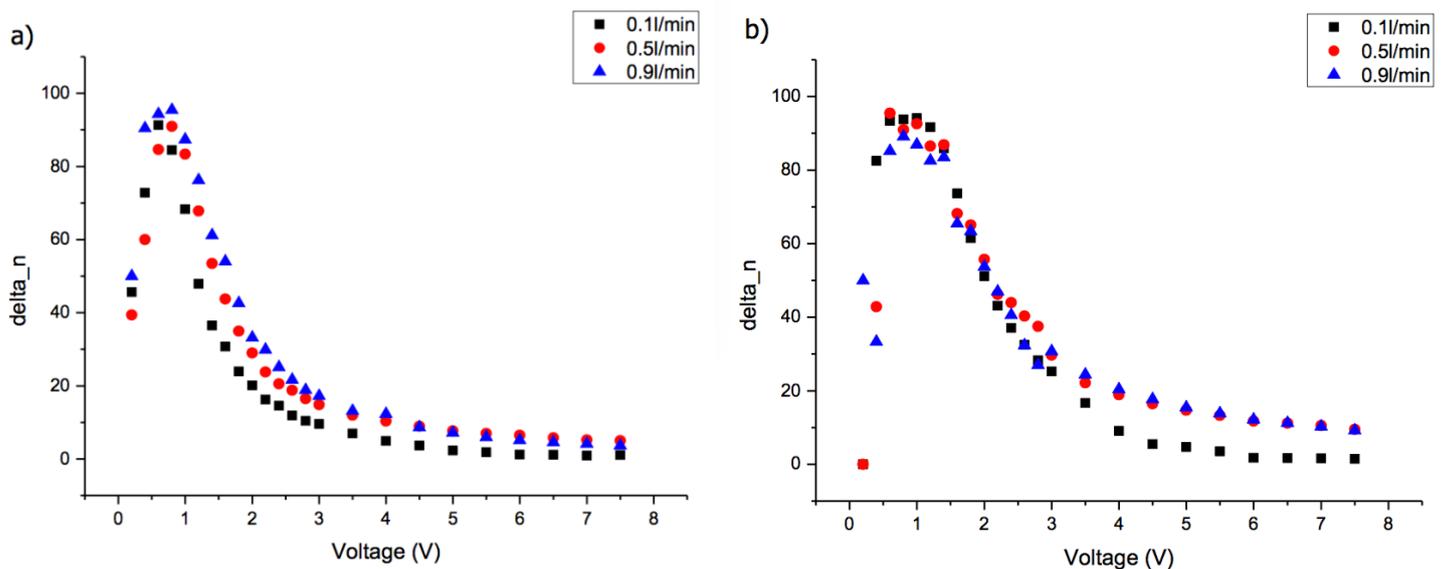
$$\Delta n = \frac{I_{HQ} - I_{H_2O}}{I_{H_2O}} \cdot 100\% \quad (5.26)$$

avec  $\Delta n$  : le rendement énergétique en % ;

$I_{HQ}$  : le courant mesuré avec un milieu réactionnel chargé à  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en HQ ;

$I_{H_2O}$  : le courant mesuré lorsque que le milieu ne contient aucun composé organique (eau bip.).

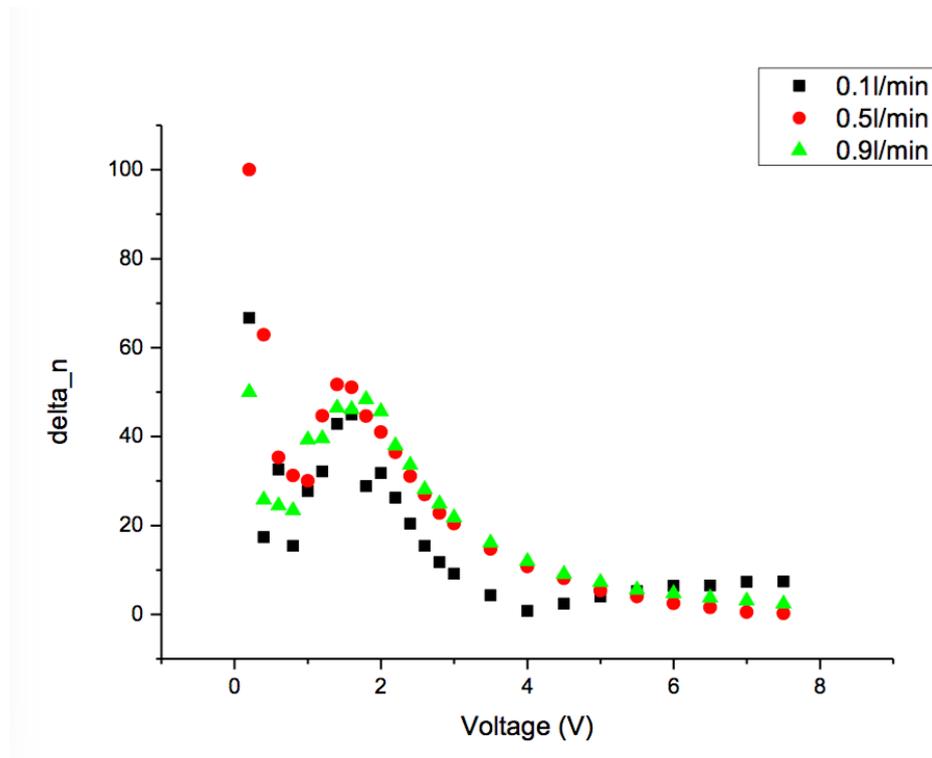
Les résultats obtenus pour les différents matériaux actifs à partir de cette définition sont illustrés sur les graphiques des Figure 5.7.3—1 et Figure 5.7.3—2. Les courbes obtenues pour ITO et Solaronix sont globalement identiques, elles présentent un maximum de presque 100% au démarrage du procédé avant de décroître pour devenir presque nulle pour une tension d'assistance de 6,0 V. Cette distribution de l'efficacité énergétique est cohérente avec les résultats obtenus précédemment. En effet, il a été démontré que l'engagement des sites actifs de la surface active de l'anode d'oxyde était relativement faible, même pour des tensions de l'ordre de 6,0 V. La contribution du mécanisme générateur est donc quantitativement peu importante, son impact est donc maximal quand le courant délivré par l'assistance est lui aussi faible. Néanmoins il est intéressant de noter que le rendement énergétique est encore de l'ordre 20% jusqu'à 3V, ce qui représentent une centaine de  $\mu\text{A}$  issue de la récupération de charges électriques.



**Figure 5.7.3—1** : Calcul de l'efficacité énergétique en fonction de la tension d'assistance et de la vitesse d'agitation pour une cellule équipée d'une anode : (a) — Solaronix (FTO) ; (b) — ITO

La courbe obtenue pour le matériau  $\text{SnO}/\text{SnO}_2$  élaboré par MS est légèrement différente des deux précédentes (cf. Figure 5.7.3—2). Comme pour ITO et Solaronix, un maximum est observable au commencement du processus de génération, cependant la valeur de ce pic d'efficacité est seulement de 60% ce qui est presque deux fois moins important que les valeurs constatées pour les oxydes de référence. Cette dégradation des

performances est attribuée à sa mauvaise conductivité électrique qui limite la récupération des charges extérieures.



*Figure 5.7.3—2 : Calcul de l'efficacité énergétique en fonction de la tension d'assistance et de la vitesse d'agitation pour une cellule équipée d'une anode SnO/SnO<sub>2</sub> élaborée par MS*

## 5.7.4 Conclusions

Les anodes ITO et Solaronix présentent un bon rendement énergétique tandis que le matériau élaboré par MS donne des résultats plus modérés. Ceci est une illustration directe des impacts des propriétés physico-chimiques du matériau sur sa bonne mise en œuvre et son efficacité énergétique.

## 5.8 Résultats complémentaires

Le but de cette section est de présenter des résultats qui n'ont pas pu être directement mis en œuvre pour remplir les objectifs de recherche présentés dans le chapitre 3 mais qui ont néanmoins permis l'acquisition d'une technique ou d'un savoir-faire lié aux résultats présentés précédemment.

### 5.8.1 Synthèse et dépôt de $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à la surface d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

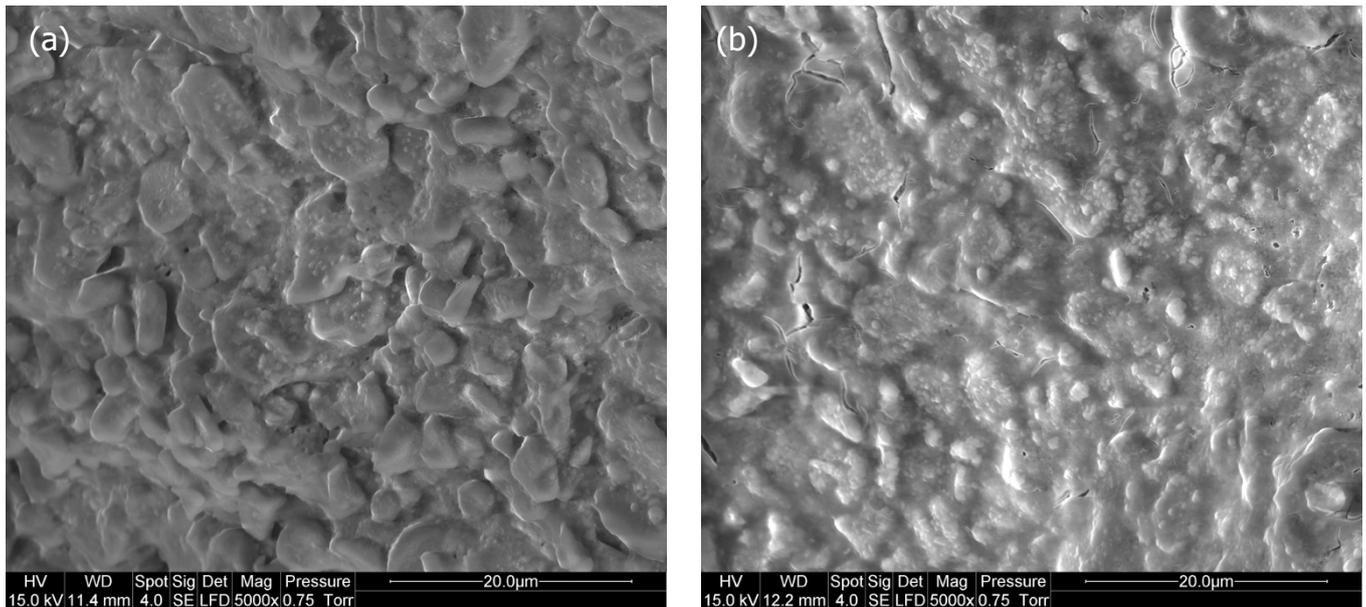
L'analyse par microscopie électronique de la surface initiale d'une pastille commerciale poreuse en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet de constater que celle-ci est rugueuse et irrégulière

(cf. Figure 5.8.1—1). Cette photographie permet de supposer que ces pastilles commerciales sont obtenues par compression de poudres (ou de particules) d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fondues. Ce type de surface n'est pas propice à l'obtention d'un film mince continu. En outre, comme décrit dans le paragraphe 4.2.2.5,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  est parfaitement cristallisée ce qui diminue les possibilités de liaisons chimiques entre la surface d'accueil et le film déposé, ce qui entraîne une fragilité de ce dernier.

Afin de pallier à ces deux problèmes, un gel de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été déposé à la surface des pastilles commerciales. Ce gel a été réalisé conformément au protocole présenté dans le paragraphe 4.2.2.6. Les objectifs de ce dépôt étaient au nombre de deux :

- Améliorer l'état de surface des pastilles commerciales en les rendant plus lisses et uniformes.
- Obtenir une surface plus accueillante pour les dépôts sol-gel des oxydes métalliques tels que  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ . En effet, comme détaillé dans le paragraphe 4.2.2.5,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  est faiblement cristalline, elle présente donc en surface davantage de sites d'accueil (LB) permettant la création de liaisons chimiques entre la surface et le film d'oxyde métallique.

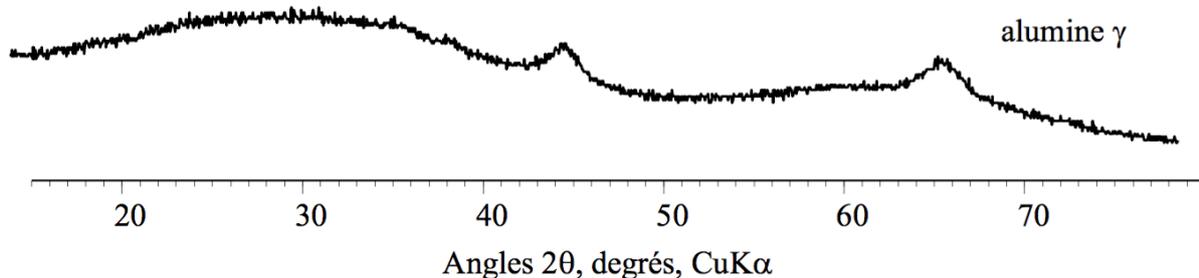
Après dépôt du gel et calcination, l'état de surface des pastilles est contrôlé par microscopie électronique (cf. Figure 5.8.1—1). Les images obtenues permettent de constater l'existence d'un film transparent qui semble être de bonne épaisseur. Celui-ci est bien visible au niveau des imperfections qu'il présente. Bien que les défauts de la surface initiale soient toujours apparents, cette nouvelle surface semble plus régulière, le premier objectif est donc atteint. Les craquelures constatées dans le film sont de dimensions suffisamment réduites pour qu'elles ne soient pas considérées comme problématiques pour les applications suivantes.



**Figure 5.8.1—1** : Image MEB (a) – d’une pastille commerciale vierge d’ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; (b) – d’une pastille commerciale couverte de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Si la qualité physique du dépôt a été confirmée plus haut, il est aussi nécessaire de juger de sa qualité chimique. Pour ce faire, une analyse DRX (cf. paragraphe 4.3.7 pour la description de l’appareillage) a été réalisée sur une poudre obtenue à partir du même gel que celui déposé à la surface des pastilles commerciales. Les deux échantillons, pastilles et poudre, ont été calcinés dans les mêmes conditions puisqu’ils ont été réalisés lors de la même fournée.

L’analyse DRX, dont les résultats sont visibles à la Figure 5.8.1—2, met en évidence que la poudre est constituée d’un composé mal cristallisé. Celui-ci est identifié comme étant de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Par extrapolation, le film déposé à la surface des pastilles commerciales est lui aussi composé de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



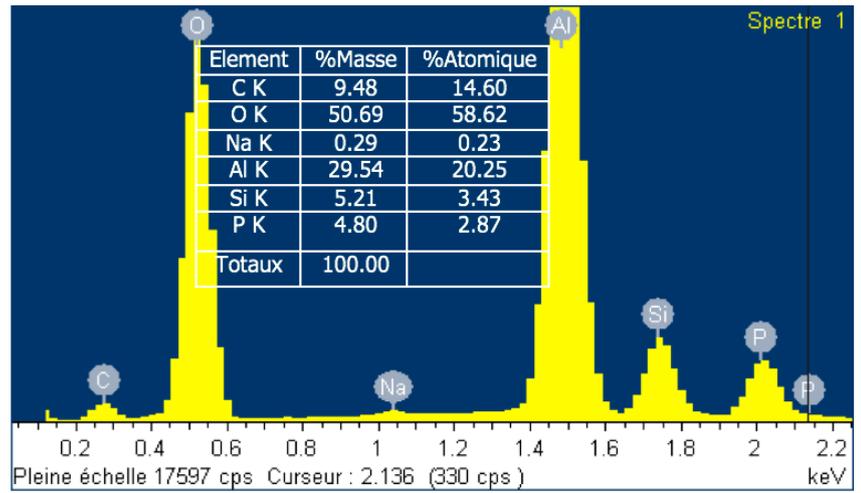
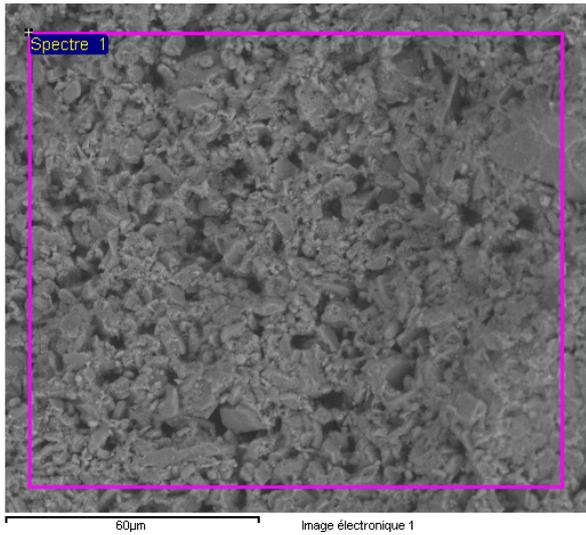
**Figure 5.8.1—2** : Analyse DRX d’une poudre d’alumine obtenue après calcination d’un gel de boehmite déposé à la surface d’une pastille  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  commerciale

Enfin une analyse EDX a été réalisée sur une poudre obtenue à partir d'une pastille commerciale broyée (cf. Figure 5.8.1—3) et sur la surface d'une pastille couverte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (cf. Figure 5.8.1—4). Cette analyse met en évidence la présence de plusieurs impuretés, Silicium, phosphore et carbone, en proportions non négligeables dans les deux échantillons analysés.

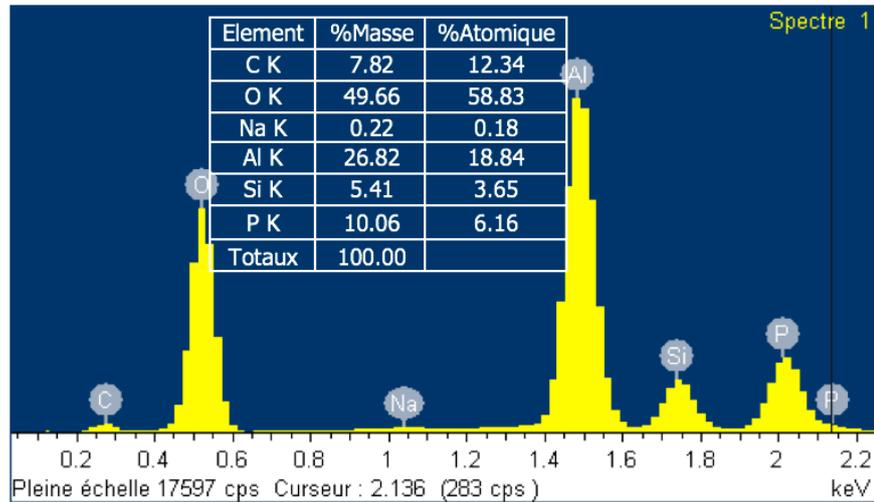
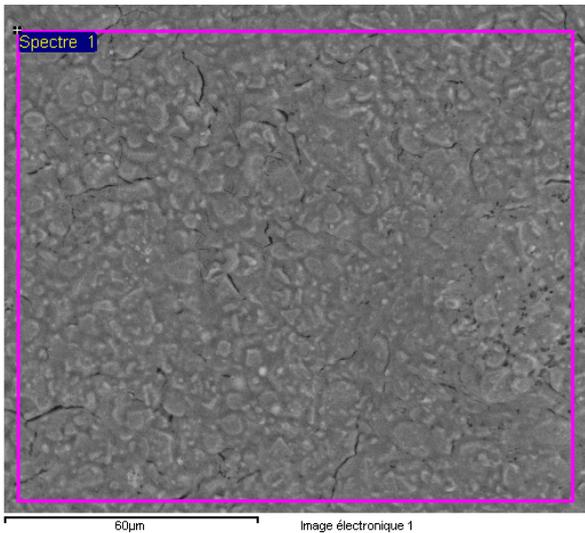
Si les deux premiers restent en quantité limitée ( $\approx 3 \text{ \%}_n$ ), ce n'est pas le cas du carbone qui est présent à environ  $14 \text{ \%}_n$ . L'origine de cette impureté n'a pas pu être identifiée, néanmoins il est important de noter que les échantillons ne présentent aucune trace de pollution au carbone car ils sont parfaitement blancs et n'ont aucune conductivité mesurable. Il est aussi à noter qu'aucune différence notable dans les proportions des différents composés présents n'est constatée après dépôt de la couche de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ceci permet de conclure que la couche déposée est en quantité très limitée et reste donc relativement fine.

En conclusion, le protocole présenté dans le paragraphe 4.2.2.6 a permis l'obtention d'un film mince et continu de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  à la surface des pastilles commerciales en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Les échantillons ainsi obtenus devraient être une meilleure base pour la réalisation de pastilles poreuses couvertes d'oxydes métalliques.

Ces résultats n'ont, pour le moment, pas pu être directement utilisés dans le cadre du projet « HUNTER » mais ils constituent une première approche pour la mise en place d'un protocole expérimental qui sera mis en œuvre dans le cadre du projet H2020-MSCA-RISE-2015 N°690968 « NANOGUARD2R » auquel je devais participer. Ce projet est maintenant défendu par la doctorante Aliénor (Chauvin Chevaillier) Dutheil de la Rochère.



**Figure 5.8.1—3 :** Image MEB et analyse EDX associée d'une poudre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenue à partir d'une pastille commerciale vierge



**Figure 5.8.1—4 :** Image MEB et analyse EDX associée de la surface d'une pastille commerciale en alumine réfractaire couverte d'une couche de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

## 5.8.1 Travaux effectués lors du séjour à l'université de Caparica (Portugal) du 5 Octobre 2017 au 5 Décembre 2017

### *5.8.1.1 Protocole de dépôt des films polymères chargés de nanoparticules d'oxydes métalliques par spray-pyrolysis*

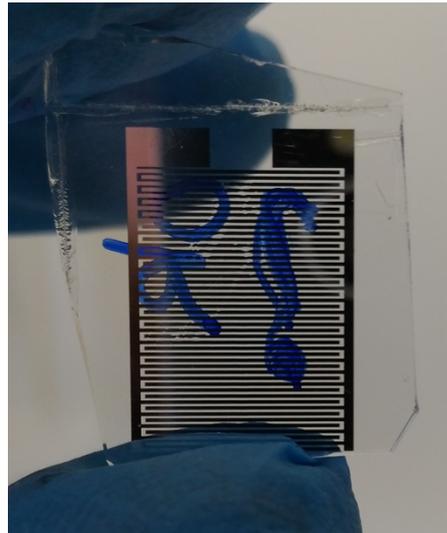
L'objectif principal de ces travaux était le dépôt par spray-pyrolysis de films plastiques en PMMA (i.e. Polyméthacrylate de méthyle) chargés en nanoparticules d'oxydes semi-conducteurs, tels que  $\text{MnO}_2$  et  $\text{ZrO/ZrO}_2$ , produits par les partenaires ukrainiens du DIPE (cf. Tableau 1-1).

Deux supports ont été testés pour recevoir ces films, des plaques de verre de 10 x 10 cm et des petites plaques de verres (1 x 2 cm) présentant un réseau en aluminium déposé par micro-lithographie (cf. Figure 5.8.1—1). Les dépôts sur les grands échantillons étaient destinés à des analyses AFM tandis que ceux sur les plaques lithographiées devaient permettre d'obtenir des électrodes présentant une activité électrocatalytique (escomptée par l'équipe d'accueil). Les protocoles de dépôt sur ces deux échantillons diffèrent légèrement l'un de l'autre et sont présentés ci-dessous.

Les mélanges PMMA/DMFA (Diméthylformamide) à déposer sont préparés au minimum 24h à l'avance afin d'obtenir une solution homogène, la concentration massique de PMMA est contrôlée. Les nanoparticules ainsi que le plastifiant (PC), en quantités variables, sont ajoutés à la solution quelques minutes avant l'étape de spray.

Les plaques lithographiées (cf. Figure 5.8.1—1) sont nettoyées avec précaution en utilisant un papier sans résidu et de l'isopropanol. Il est important de veiller à ne pas frotter la plaque sous peine d'endommager le masque en aluminium qui est extrêmement fragile car très fin (quelques nm d'épaisseur). Les substrats sont ensuite séchés avec de l'air ou l'azote sous pression afin d'éliminer toute trace organique à leur surface. L'étape de spray-pyrolysis se déroule sous hotte aspirante afin de protéger l'opérateur. L'aérographe est fixé à 50 cm de la plaque chauffante, cette distance a été fixée par l'équipe d'accueil afin que le substrat soit complètement couvert par un flux homogène de solution pulvérisée. Néanmoins, une fois l'aérographe fixé il est nécessaire de visualiser la zone qui sera couverte par le spray, pour cela de l'acétone coloré avec de la rhodamine-6G est pulvérisé au préalable. Le substrat est alors placé au centre de la zone identifiée. La solution de DFMA/PMMA chargée en

nanoparticules et en PC est sonifiée pendant 3 min avant d'être pulvérisée afin d'éviter les agrégats de matière. La solution est pulvérisée à une pression de 2 bars sur l'échantillon posé sur une plaque chauffante à 120°C. Un spray ne doit durer qu'une à deux secondes, l'échantillon sèche ensuite 1 min, puis l'opération de spray est répétée. Ce cycle est réitéré autant de fois que nécessaire pour pulvériser le volume de solution souhaité (environ 40 à 50 opérations de spray pour 5 mL de solution). L'échantillon est finalement laissé à sécher 10 min supplémentaires sur la plaque chauffante.



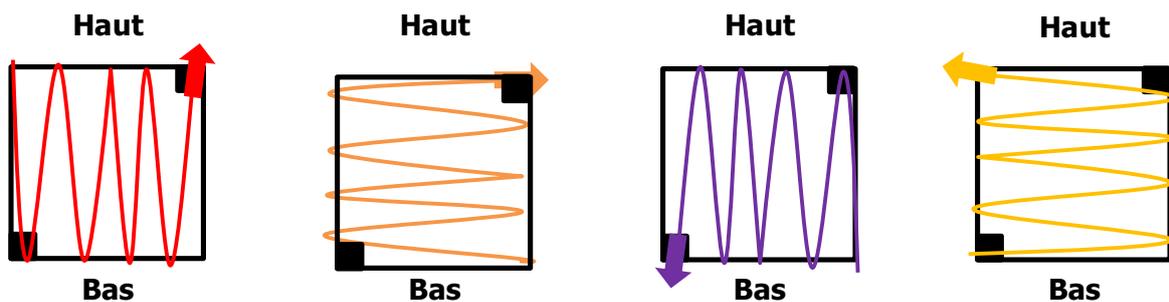
*Figure 5.8.1—1 : Photographie d'une plaque de verre micro-lithographiée utilisée pour des dépôts par spray-pyrolysis de films PMMA*

Dans le cas des échantillons destinés à des mesures l'AFM, une attention particulière a été portée au nettoyage des substrats, le protocole de découpe de ces derniers entraînant la présence de composés organiques à leurs surfaces pouvant compromettre les dépôts. Le protocole de nettoyage est le suivant :

- Tout d'abord le substrat est nettoyé avec soin avec de l'eau courante et du savon puis est correctement rincé, toujours à l'eau courante.
- Ensuite, il est placé dans un bain à ultrasons rempli d'acétone pendant 15 min.
- À la sortie de ce premier bain, une deuxième étape de sonification de 15 min dans un bain à ultrasons rempli d'isopropanol est réalisée.
- L'échantillon est ensuite rapidement séché avec de l'azote sous pression afin d'éliminer toute trace organique liée au solvant.

À la fin de ce processus de nettoyage le substrat de verre est parfaitement transparent et ne présente aucune trace organique ni poussières, il est bien évidemment nécessaire de le manipuler avec des gants.

Les conditions de température et de pression, ainsi que celles de préparation de la solution à pulvériser, sont les mêmes que celles présentées plus haut. Avant que le film ne soit déposé, deux coins opposés du substrat sont protégés. Ces protections permettent d'obtenir des zones sans dépôts qui facilitent certaines mesures, notamment celle de l'épaisseur du film PMMA. À cause de la taille des échantillons, le processus de spray ne peut pas être réalisé avec un aérographe fixe, il est donc tenu à la main et mis en mouvement. Il est néanmoins important de conserver une distance entre l'aérographe et le substrat aussi constante que possible. Lors de ces opérations, la distance était d'environ 20 à 25 cm et visualisée grâce à un repère. L'opération de spray est plus longue que celle mise en œuvre pour les échantillons lithographiés mais ne dure pas plus de 7 à 8 secondes puis les échantillons sèchent 30 secondes sur la plaque avant que le spray ne soit renouvelé. L'expérience a montré que pour obtenir un film avec une bonne homogénéité il est nécessaire de varier le motif de spray, ceci est illustré sur la Figure 5.8.1—2. En procédant ainsi, chaque côté de l'échantillon est le point de départ et d'arrivée d'une opération de pulvérisation, ce qui améliore la répartition du dépôt. Finalement les échantillons sont laissés à sécher 10 min sur la plaque chauffante.

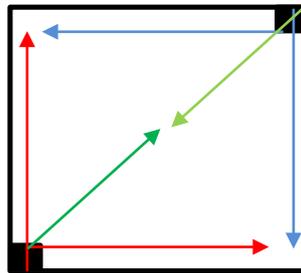


*Figure 5.8.1—2 : Schémas des différents motifs de spray à suivre pour obtenir un film d'épaisseur homogène*

L'épaisseur des films de PMMA déposés à la surface de tous les échantillons est mesurée grâce à un profilomètre Ambios X200 asservi par le logiciel XP-Plus Stylus Profimeter. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe suivant.

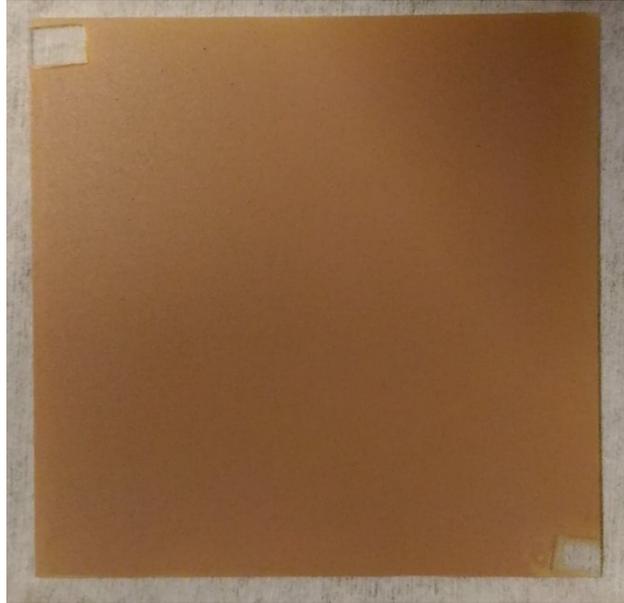
### 5.8.1.2 Résultats obtenus lors du dépôt de films plastiques chargés en nanoparticules par spray-pyrolysis

Les épaisseurs de films, dans les tableaux ci-dessous, sont présentées comme une valeur unique mais elles sont le résultat d'une série de mesures réalisées selon le schéma présenté sur la Figure 5.8.1—3 ci-dessous. Pour chaque direction de mesure, l'épaisseur moyenne et 3 valeurs représentatives (une au début, une au milieu et une à la fin) ont été notées. En procédant ainsi, il est possible d'estimer l'épaisseur moyenne du film sur l'ensemble de la plaque support.



**Figure 5.8.1—3 :** Schéma pour la mesure de l'épaisseur des échantillons de mesure (les carrés noirs représentent des zones sans dépôt)

Les résultats obtenus lors des dépôts des films PMMA sur les plaques de verre (10 x 10 cm) destinés aux mesures AFM (cf. Figure 5.8.1—4) sont regroupés dans le Tableau 5—16. Les films déposés sont issus de solutions précurseurs identiques, seule la nature des nanoparticules d'oxydes semi-conducteurs changeait. Deux types d'oxydes ont été utilisés, ZrO/ZrO<sub>2</sub> et ZnO dopés avec différents composés métalliques (S<sub>C</sub> à S<sub>G</sub>, cf. Tableau 5—16).



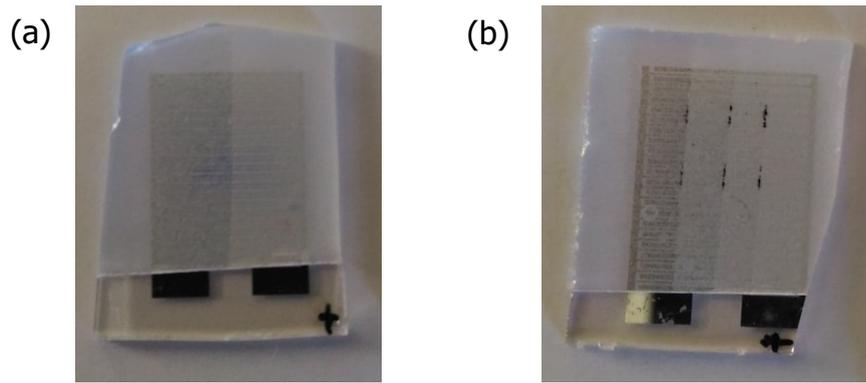
**Figure 5.8.1—4** : Photographie d'une plaque de verre couverte d'un film plastique chargé de nanoparticules d'oxyde semi-conducteur

La solution  $S_A$  est le premier dépôt effectué « à la main », l'épaisseur finale de l'échantillon est importante ( $> 40 \mu\text{m}$ ) mais n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface. Ce premier test a entraîné la mise en place des différents schémas de spray, décrits plus haut, et le contrôle de la hauteur de spray, ces deux actions correctives ont permis un meilleur contrôle de l'homogénéité (quelques micromètres de variation sur l'ensemble de l'échantillon). Néanmoins, l'épaisseur des films s'en est trouvée réduite à cause d'une plus grande dispersion de la solution mais l'épaisseur acquise est jugée suffisante par l'équipe d'accueil. L'échantillon  $S_D$  présente lui aussi une mauvaise homogénéité mais elle est due à une activation de l'aspiration de la hotte au cours du dépôt, le courant d'air ascendant crée un spray qui n'est plus monodirectionnel et rend aléatoire le dépôt en augmentant la zone de dispersion.

Id de l'échantillon	Nanoparticules utilisées	Masse Nano (g)	Masse PC (g)	DMFA/PMMA Volume (mL)	Nano Concentration (%w)	Épaisseur du dépôt (µm)
S <sub>A</sub>	ZrO/ZrO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O 500°C	0,7506	0,4446	7,5	100,1	42-65
S <sub>B</sub>	ZrO/ZrO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O 500°C	0,7517	0,4517	7,5	100,2	24-32
S <sub>C</sub>	Ag 0,5% P25	0,7530	0,4518	7,5	100,4	46-47
S <sub>D</sub>	Ag@Cu 0,5% P25	0,7501	0,4531	7,5	100	27-45
S <sub>E</sub>	Ag 0,5% P25	0,7532	0,4700	7,5	100,4	31-35
S <sub>F</sub>	Cu 0,5% P25	0,7499	0,4475	7,5	100	27-29
S <sub>G</sub>	Ag@Cu 1% P25	0,7505	0,4465	7,5	100,1	29-31

**Tableau 5-16** : Résultats obtenus lors du dépôt par spray-pyrolysis de films plastiques chargés de différents types de nanoparticules d'oxydes semi-conducteurs sur des substrats de verre

Pour les substrats lithographiés, l'échantillon final devait présenter une borne positive et une borne négative. En plus de la création d'un contact en aluminium dissymétrique, l'équipe d'accueil a voulu explorer la voie d'un dépôt non homogène. Pour cela une partie du substrat est couverte d'un masque pendant les premières opérations de spray puis découverte, cette méthode permet d'obtenir des échantillons qui présentent deux ou quatre zones d'épaisseurs différentes. La Figure 5.8.1—5 ci-dessous présente des exemples types des échantillons ainsi obtenus.



**Figure 5.8.1—5** : Photographies de plaques lithographiées couvertes d'une film plastique chargé en nanoparticules d'oxydes semi-conducteurs présentant : (a) — deux épaisseurs différentes ; (b) — quatre épaisseurs différentes

Le Tableau 5–17 présente les résultats obtenus pour les échantillons à double épaisseur, aucun résultat n'est fourni pour les trois premiers essais ( $S_{2-1}$  ;  $S_{2-2}$  et  $S_{2-3}$ ) car après environ 12 h dans l'air ambiant, les films plastiques ont commencé à se détacher du substrat ce qui a rendu impossible toute mesure d'épaisseur. L'échantillon  $S_{2-5}$  présente une épaisseur différente des deux autres car, comme précédemment, la hotte a été rallumée lors du processus de dépôt. L'épaisseur des films déposés est suffisante au regard de l'équipe d'accueil et cohérente avec les résultats obtenus « à la main » sur les grandes plaques de verre (le rapport des volumes déposés est de 1,5 comme le rapport des épaisseurs obtenues).

Id de l'échantillon	Masse Nano (g)	Masse PC (g)	DMFA/PMMA Volume (mL)	Nano Concentration (%w)	Épaisseur du dépôt ( $\mu\text{m}$ )	
$S_{2-1}$	0,2553	0,2465	5	51,06	—	—
$S_{2-2}$	0,2525	0,2410	5	50,5	—	—
$S_{2-3}$	0,2507	0,2472	5	50,14	—	—
$S_{2-4}$	0,2510	0,2660	5	50,2	8,91	23,91
$S_{2-5}$	0,2542	0,3066	5	50,84	6,012	11,52
$S_{2-6}$	0,2524	0,3213	5	50,48	8,996	18,86

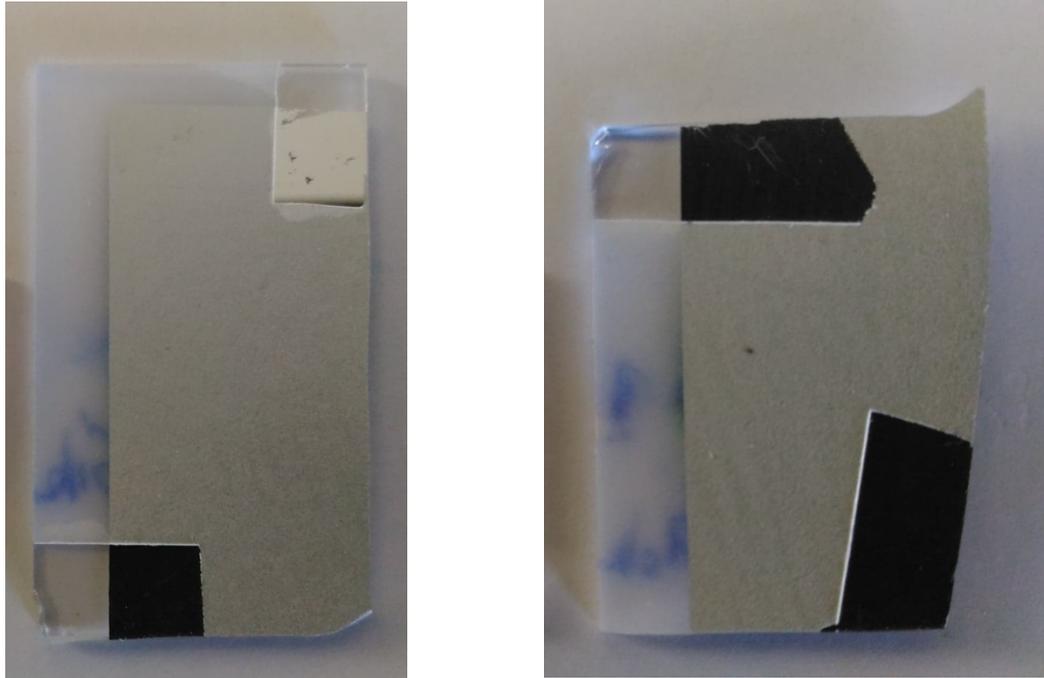
**Tableau 5–17** : Résultats obtenus lors du dépôt par spray-pyrolysis de films plastiques chargés en  $\text{ZrO}/\text{ZrO}_2$  sur des substrat lithographiés

Le Tableau 5–18 présente les résultats obtenus pour les échantillons à quatre épaisseurs. Les problèmes rencontrés sont les mêmes que ceux présentés ci-dessus pour les échantillons à deux épaisseurs. En outre, même si l'épaisseur moyenne du film est de plusieurs  $\mu\text{m}$ , elle est quasi nulle en certains endroits ( $< \mu\text{m}$ ), ce qui signifie que la première zone ne peut pas être considérée comme un film continu. L'obtention de tels échantillons, si l'on souhaite conserver un ratio 1:2(:3)(:4), par rapport à la couche la plus fine, nécessite de déposer un volume de solution plus important.

Id de l'échantillon	Masse Nano (g)	Masse PC (g)	DMFA/PMMA Volume (mL)	Nano Concentration (% <sub>w</sub> )	Épaisseur du dépôt ( $\mu\text{m}$ )			
S <sub>4-1</sub>	0,2504	0,2462	5	50,08	—	—	—	—
S <sub>4-2</sub>	0,2508	0,2496	5	50,16	—	—	—	—
S <sub>4-3</sub>	0,2508	0,2458	5	50,16	—	—	—	—
S <sub>4-4</sub>	0,2507	0,2410	5	50,14	6,04	12,58	19,708	24,26
S <sub>4-5</sub>	0,2526	0,3090	5	50,52	2,04	4,920	8,171	11,63
S <sub>4-6</sub>	0,2498	0,3139	5	49,96	4,26	9,667	10,58	14,32

**Tableau 5–18** : Résultats obtenus lors du dépôt par spray-pyrolysis de films plastiques chargés en ZrO/ZrO<sub>2</sub> sur des substrats lithographiés

Quelques mesures électriques, dans une enceinte à humidité contrôlée, ont été tentées avec les différents échantillons présentés ci-dessus. Les résultats obtenus n'ont pas pu être exploités car la tenue des films sur les substrats était insuffisante. En effet, ces derniers se dissociaient du substrat pendant leur mise en œuvre. L'augmentation de la charge en PMMA et/ou en plastifiant n'ont pas permis d'améliorer ce constat, il en est de même de l'augmentation du temps de séchage entre les différentes opérations de spray et temps de séchage final. Ce problème d'adhésion n'a pas pu être résolu au cours du séjour mais il est, a priori, dû à un problème d'adhésion entre le film PMMA et l'aluminium et non entre le PMMA et le verre. Les dépôts effectués sur des plaques de verre couvertes d'aluminium (cf. Figure 5.8.1—6) tendent à confirmer ces hypothèses car les échantillons présentent, dès la fin de leur synthèse, un décollement du film au niveau des masques, ce qui n'est pas le cas pour les grands substrats de verre.



*Figure 5.8.1—6 : Photographies substrats de verre couverts d'aluminium présentant un décollement des films plastiques (PMMA) déposés à leurs surfaces*

### *5.8.1.3 Conclusions intermédiaires*

Ces travaux ont permis une première approche de la méthode de synthèse par spray-pyrolysis. L'influence et l'importance des paramètres suivants ont pu être éprouvées :

- La préparation et le nettoyage des substrats avant dépôt,
- La température de dépôt et le temps de séchage entre chaque opération de spray ;
- La distance entre l'aérographe et le substrat ;
- L'agitation du milieu (aspiration) ;
- Le schéma de dépôt dans le cas d'échantillon de grande taille.

En conclusion, ce séjour a permis de maîtriser les bases pour le dépôt par spray-pyrolysis qui est une technique relativement facile et rapide à mettre en œuvre mais dont les résultats dépendent en partie de l'opérateur.



# **6. Conclusions générales & perspectives de recherche**

---

La recherche présente a démarré d'une tentative d'explorer une idée générée il y a quelques années par les chercheurs de l'École des Mines d'Alès (maintenant – l'IMT Mines Alès) qui semblait au début, même à ses auteurs, complètement irréaliste : peut-on considérer des milieux environnementaux humides, en particulier des milieux aqueux, en tant que sources éventuelles de l'énergie électrique compte tenu que l'eau dissociée dispose, dans son état anionique, de la charge électrique « excessive » pouvant, sur principe, être récupérée ?

Cette idée a été inspirée par des résultats expérimentaux obtenus encore dans les années 1960 ([50], [51]) selon lesquels l'eau adsorbée sur la surface d'un matériau conducteur non-métallique branché dans un circuit électrique en tant qu'anode se comportait comme un agent d'oxydation puissant. Les chercheurs de l'IMT Mines Alès ont suggéré, tout en restant à la hauteur de concept, que l'aptitude de l'eau de manifester les propriétés oxydantes lors des interactions électriquement assistées avec les surfaces de certains matériaux solides soit directement liée à son habilité de rendre une partie de sa charge électrique à un consommateur externe et donc de favoriser la génération de forts agents d'oxydation. Cet aspect du comportement réactionnel de l'eau pouvant probablement agir dans les conditions standards comme un agent réducteur en alimentant un consommateur externe par une charge électrique récupérable n'a jamais été relevé auparavant.

En généralisant le discours, il convient de noter qu'au moins deux types des procédés catalytiques menés dans des conditions opératoires « douces » proches des conditions standards, notamment la photocatalyse et l'électrocatalyse oxydante (à condition que la dernière fasse partie du groupe des procédés d'oxydation électrochimiques ayant lieu sur les surfaces des anodes non-métalliques), peuvent forcer l'eau adsorbée à se transformer en matière oxydante. Ce fait a été expérimentalement prouvé depuis longtemps. Par contre, dans le cas des procédés catalytiques exécutés à hautes températures dans des milieux suffisamment oxygénés le rôle d'agent d'oxydation est joué par le radical oxygène  $\cdot\text{O}_{\text{ads}}$  n'existant également qu'en état adsorbé.

Dans ce contexte il faut rappeler que les procédés catalytiques oxydants cités ci-dessus ne peuvent être réalisés qu'en ambiances humides – soit liquides, soit gazeuses. La présence de l'oxygène dans des milieux réactionnels n'est pas particulièrement nécessaire. Par exemple, lors d'un procédé photocatalytique effectué dans l'air ambiant l'oxygène moléculaire adsorbé sur la surface du catalyseur se transforme toujours en anion superoxyde  $\text{O}_2^-_{\text{ads}}$  selon la réaction élémentaire  $\text{O}_{2\text{ads}} + 1 e^-_{\text{CB}} \rightarrow \text{O}_2^-_{\text{ads}}$ , où  $e^-_{\text{CB}}$  est un électron libre existant sur la surface du corps photocatalytique excité, plus précisément sur la partie de sa

surface qui est créée par des plans cristallins ayant de fortes teneurs en cations et constituant donc les aires surfaciques de la bande de conductivité. Avec son potentiel standard d'oxydo-réduction égal à  $-0,280$  V l'anion superoxyde se comporte, bien évidemment, comme un agent réducteur.

Quant aux procédés à caractère électrocatalytique qui s'effectuent, pratiquement sans exception, dans des milieux aqueux, la formation des anions superoxydes pourrait théoriquement avoir lieu lors de réduction de l'oxygène dissout qui s'adsorbe sur les surfaces de cathodes :  $O_{2ads} + 1 e^-_{CAT} \rightarrow O_{2^-ads}$ , où  $e^-_{CAT}$  est un électron disponible sur une électrode négative (cathode).

Sur principe, la présence des anions superoxydes sur les surfaces des matériaux actifs appliqués dans les procédés photocatalytiques et électrocatalytiques peut promouvoir l'apparition des espèces réactives oxygénées (*reactive oxygen species*, ROS) susceptibles de contribuer à des interactions oxydantes. Par exemple, la réaction  $2 H^+_{ads} + 2 O_{2^-ads} \rightarrow H_2O_{2ads} + O_{2ads}$  suivie par les réactions  $O_{2ads} + 1 e^-_{CB} \rightarrow O_{2^-ads}$  ou  $O_{2ads} + 1 e^-_{CAT} \rightarrow O_{2^-ads}$  contribue à l'enrichissement permanent des surfaces de photocatalyseurs et des cathodes utilisées dans des procédés électrocatalytiques en agent d'oxydation moyennement fort, notamment en peroxyde d'hydrogène  $H_2O_{2ads}$  (son potentiel standard d'oxydo-réduction est égal à  $+1,763$  V).

Cependant, en ce qui concerne les procédés électrocatalytiques menés généralement dans des milieux aqueux non-acidifiés et pauvres en oxygène dissout, il s'avère difficile d'admettre que les réactions cathodiques puissent pertinemment contribuer en génération des ROS oxydantes. C'est pourquoi, soit de façon plutôt déclarative, ce rôle est traditionnellement attribué à des anodes non-métalliques considérés aptes à produire, en contact avec de l'eau adsorbée, les radicaux hydroxyles  $HO^\bullet$  ([53], [54]) reconnus en tant que ROS oxydantes les plus puissantes, avec leur potentiel standard d'oxydo-réduction se trouvant, selon de nombreuses références, entre  $+2,6$  V et  $+2,8$  V.

Malheureusement, le mécanisme de fonctionnement des anodes non-métalliques dans des milieux aqueux n'a jamais été ni correctement conceptualisé, ni profondément étudié. Le schéma réactionnel le plus « avancé »  $MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(^*OH) + H^+ + 1 e^-$  [84] ne peut pas être considéré comme satisfaisant.

Lors d'exécution de cette recherche, une hypothèse fiable sur un mécanisme d'action permettant à l'eau adsorbée sur la surface d'un matériau conducteur non-métallique de se transformer, d'un côté, en une matière oxydante, et de l'autre, de se comporter en tant

qu'agent réducteur a été établie. Grâce à son comportement réducteur, l'eau a été reconnue capable d'alimenter un consommateur externe en courant électrique continu et de jouer ainsi le rôle de « carburant électronique ». Lors de résolution de cette tâche, les résultats majeurs suivants ont été acquis :

- Le mécanisme détaillé constitué de 14 étapes élémentaires et décrivant la transformation consécutive de la partie anionique de l'eau adsorbée sur la surface d'un matériau d'oxyde demeurant sous l'excitation lumineuse (photocatalyseur) ou électrique (électrocatalyseur) ;
- La compréhension de la nature du complexe d'adsorption de la partie anionique d'eau sur un matériau d'oxyde étant capable de se transformer en radical hydroxyle dans les conditions standards (complexe  $[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HO}^-]_{\text{ads}}$ ) ;
- La confirmation expérimentale de l'apparition des radicaux hydroxyles sur les surfaces des anodes d'oxyde alimentées en énergies d'assistance correspondant ou dépassant les seuils des zones interdites des oxydes appliqués ;
- La mise en évidence du fait que dans le cas des procédés électrocatalytiques menés à l'aide des anodes d'oxyde conducteurs une charge électrique complémentaire provenant de l'oxydation des complexes  $[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HO}^-]_{\text{ads}}$  sur les sites surfaciques de Lewis  $\equiv\text{E}^{\text{N}^+}-\text{O}^-_{\text{v}+}$  partiellement oxydés (polarisés) puisse être récupérée et transmise vers un consommateur externe ;
- L'information concernant les taux d'engagement des sites surfaciques fonctionnels (sites de Lewis polarisés) dans le procédé de génération des charges électriques élémentaires par des anodes d'oxyde à partir de l'eau pure justifiant la nécessité d'utiliser des milieux réactionnels chargés des matières organiques en solution (*hydroxyl radical scavengers*).

Afin d'éprouver les concepts proposés au cours de cette étude, une large gamme de matériaux actifs a été testée :

- Des matériaux commerciaux, ou matériaux de référence : TCO22-15 SOLARONIX ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) et ITO INTEGRAL JSC ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ ). Ces deux matériaux sont de bons conducteurs et possèdent des gaps compris entre 3 et 4 eV.
- Des matériaux non commerciaux : un matériau non stœchiométrique élaboré par magnétron-sputtering et des matériaux  $\text{SnO}_2:\text{F}$  mis en œuvre par les techniques dip-coating et spray-pyrolysis. Le matériau élaboré par magnétron-sputtering est un assez mauvais conducteur si on le compare aux références

(TCO22-15 SOLARONIX et ITO INTEGRAL) mais il est plutôt prometteur au regard de la littérature. Par contre, les matériaux élaborés par dip-coating et spray-pyrolysis sont globalement isolant. La haute résistivité de ces échantillons a empêché d'effectuer des tests électriques et d'oxydation de composés organiques en solution. Ils n'ont donc pas pu être comparés avec les autres matériaux actifs. Le matériau élaboré par magnetron-sputtering a pu être mis œuvre et comparé avec les matériaux de référence.

- Des matériaux métalliques de référence : d'une électrode aluminium et d'une électrode de cuivre dorée obtenue par la technique d'électrodéposition.

Lorsque cela était possible, les propriétés suivantes des matériaux testés étaient déterminées :

- La résistance par la méthode de Van der Pauw ;
- L'épaisseur de la couche d'oxyde ;
- Le type de conductivité par mesure de l'effet Hall ;
- La concentration et de la mobilité des porteurs de charges.

En outre, en fonction des besoins, des analyses MEB/EDX, Raman et DRX ont pu être employées pour visualiser et décrire l'état de surface, la composition et la cristallinité de différents échantillons.

Un matériau actif à base d'oxyde approprié pouvant être mis en œuvre en tant que générateur de d'électricité alimenté en eau doit répondre aux exigences majeures suivantes :

- Manifester la conductivité électrique de type  $n$  ;
- Posséder une concentration élevée des porteurs de charge libres de type  $n$  (par défaut, ce rôle est joué par des électrons) ;
- Manifester une grande mobilité des porteurs de charge libres.

Si les échantillons dopés  $n$  (Solaronix, ITO) remplissent ces conditions, ce n'est pas le cas de l'échantillon conducteur à base d'oxyde non stœchiométrique (BSU). En effet, deux causes principales rendent difficile l'accueil des matériaux à base d'oxydes non stœchiométriques dans le groupe des générateurs de charges électriques prometteurs alimentés en eau. Le premier et le plus évident est une concentration relativement faible en porteurs de charges libres à l'intérieur de la couche conductrice. Le second, et peut-être le plus important, est une mobilité insuffisante des porteurs de charges libres, peut-être en raison de nombreux interstices structuraux endommageant l'homogénéité électrique de la couche conductrice et limitant le transfert des charges élémentaires récupérées à l'extérieur du dispositif générateur.

En utilisant la technique de mesures pH-métriques dans l'eau déionisée dans les conditions statiques, le taux d'implication réel des sites de surface fonctionnels  $E^{N+} - O_{v+}^-$  dans le processus de génération a été évalué. La situation la plus défavorable pour un transfert continu des charges électriques à travers l'interface « oxyde métallique conducteur – milieu réactionnel aqueux » a ainsi été simulée. Bien que l'échantillon sélectionné pour ces tests (TCO22-15 SOLARONIX) appartienne au groupe des générateurs de charges électriques prometteurs, les résultats obtenus ne peuvent pas être interprétés explicitement.

De toute évidence, une hypothèse sur une grande stabilité des sites acides de Brønsted empêchant l'accès aux centres basiques de Lewis pourrait être avancée. Cependant, il semble assez difficile d'adopter cette hypothèse comme la seule explication possible d'un faible taux d'implication des centres actifs dans le processus de génération. En effet, une anode d'oxyde connectée à la borne positive d'une source d'alimentation subit un affaiblissement continu des liaisons  $-O \cdots H$  en surface. Cette action doit impérativement contribuer à une dissociation forcée des sites « parasites » de Brønsted. Il semble donc plus probable qu'un faible niveau d'implication des centres de surface cibles soit causé par une adsorption concurrente de molécules d'eau ( $H_2O_{3D} \rightarrow E^{N+} - O_{v+}^- \cdot H_2O_{ads}$ ). Si tel est le cas, un grand nombre de sites de surface fonctionnels libérés pourraient être éliminés des interactions avec des anions d'hydroxyles et la réaction (cf. (5.14)) devrait donc être considérablement limitée. À l'exception de quelques terres rares, les surfaces des oxydes sont fortement hydrophiles et généralement occupées par la forme moléculaire de l'eau adsorbée.

Les résultats de l'étude pH-métrique montrent clairement que, pour assurer la continuité du processus de génération, il faut utiliser le milieu réactionnel contenant les agents réducteurs dissouts. Les derniers jouent le rôle de pièges à radicaux hydroxyles indispensables à la fermeture du cycle réactionnel unitaire (cf. réactions (5.17) - (5.23)).

L'efficacité du processus de génération peut être contrôlée de manière pertinente par l'alternance des entrées d'énergie appliquées et, dans une certaine mesure, par la variation des débits des milieux réactionnels (ce levier est nettement moins puissant que le premier). Les rendements énergétiques maximaux peuvent être atteints lorsque le phénomène de génération commence à se produire.

L'efficacité énergétique diminue progressivement avec l'augmentation des entrées d'alimentation externe : une augmentation de la puissance générée ne parvient pas à suivre le rythme de l'augmentation des niveaux de puissance d'assistance.

Les rendements énergétiques des matériaux conducteurs à base d'oxydes considérés prometteurs (semi-conducteurs à oxydes *n*-dopés) varient, dans les conditions expérimentales adoptées, entre 100% et 20%. À notre avis, cette situation justifie la nécessité de poursuivre les recherches actuelles en vue de leur mise en œuvre pratique.

En récapitulant sur les résultats majeurs acquis lors de la recherche effectuée et en prospectant ses perspectives à court et moyen terme il s'avère nécessaire d'établir les constats généraux suivants :

1. L'eau réagit avec des matériaux solides en tant qu'agent réducteur par le biais des complexes de solvation  $[\text{HO}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n]$ , où « *n* », en règle générale, est égal à 1. Ces complexes de solvation (CS) ont de faibles stabilités énergétiques par rapport à celle de l'anion  $\text{HO}^-$  isolé (par exemple, à peu près 3 eV pour le CS  $[\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{O}]$  contre 9,2 eV pour  $\text{HO}^-$ ). La circonstance notée permet à des matériaux non-métalliques conçus pour des applications catalytiques dans des milieux humides à des températures modérées proches de la température ambiante de favoriser l'oxydation des CS selon le schéma réactionnel simplifié  $[\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{O}]_{\text{ads}} \rightarrow [\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{O}]_{\text{ads}} + 1e^- \rightarrow \text{HO}\cdot_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  (\*). Le schéma exposé ci-dessus est valable tant pour les procédés photocatalytiques que pour les procédés d'électrolyse oxydante effectués à l'aide des matériaux d'oxyde ou de sel appartenant à la classe de semi-conducteurs et disposant soit de l'aptitude à être excités par irradiation lumineuse (photocatalyseurs), soit manifestant les propriétés conductrices (électrocatalyseurs).
2. Un mécanisme détaillé décrivant le processus de transformation de l'eau en « carburant électronique » sur la surface d'une anode d'oxyde comprenant 14 réactions élémentaires est suggéré (cf. section 5.5.2). Le concept général du mécanisme proposé, ainsi que ses étapes principales (destruction des sites acides de Bronsted demeurant initialement sur la surface d'un matériau actif et leur transformation partielle en sites basiques de Lewis étant les centres générateurs, création des radicaux hydroxyles adsorbés selon le schéma (\*) suivie par la génération des charges électriques, continuité du processus de génération en présence des matières réductrices en solution) ont été expérimentalement prouvées par la pH-métrie réactionnelle, le sondage *in situ* des surfaces des matériaux sélectionnés par de différentes sondes chimiques ( $\text{Pb}^{2+}$ , hydroquinone, rhodamine- $\beta$ ), les mesures des courants générés combinées avec le traçage des caractéristiques en VA (volt-ampère), etc.

3. Un modèle « idéal » d'un matériau actif à base d'oxyde conçu pour l'application en tant que générateur du courant électrique continu à partir des milieux aqueux a été développé. Ce modèle postule qu'un matériau approprié doit appartenir, comme c'est déjà noté ci-dessus, à la classe de semi-conducteurs, avoir la zone interdite dépassant le seuil de 3 eV, manifester la conductivité électrique de *n*-type et disposer de grandes concentrations et de grandes mobilités des porteurs de charges libres (électrons).
4. De différents groupes des matériaux actifs à base d'oxyde ont été sélectionnés et testés. Une partie d'échantillons représentait des matériaux déjà commercialisés pour d'autres usages ; par contre, leurs caractéristiques physico-chimiques et électro-physiques correspondaient bien aux exigences du modèle « idéal ». Une autre partie d'échantillons a été mise en œuvre dans nos laboratoires par les techniques sol-gel, dip-coating, spray pyrolysis et magnetron-sputtering. Des échantillons ont été caractérisés à l'aide des méthodes suivantes : méthode de Van der Pauw, mesure de l'effet Hall, spectroscopie d'absorption UV-Vis, spectrométrie Raman, diffraction des rayons X, microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une microanalyse par énergie dispersives des rayons X (EDX), interférométrie. Les tests des échantillons considérés comme les prototypes des matériaux actifs pouvant être appliqués en tant que générateurs de l'énergie électrique à partir des milieux aqueux ont été effectués dans les conditions statiques (conceptualisation et preuves du mécanisme réactionnel), semi-dynamiques et dynamiques (conclusions sur les efficacités énergétiques des échantillons prometteurs appartenant à de différents groupes, notamment aux matériaux ayant les couches conductrices *n*-dopées et aux matériaux avec les couches conductrices non-stœchiométriques).
5. Il a été démontré, dans les conditions expérimentales adoptées, que les matériaux actifs ayant les couches conductrices *n*-dopées et correspondant, vis-à-vis de l'ensemble de ses propriétés, aux exigences du modèle « idéal » (cf. le point 3) manifestent de meilleures efficacités énergétiques (entre 20 et 100%) définies selon la formule  $\Delta n = \frac{I_{HQ} - I_{H_2O}}{I_{H_2O}} \cdot 100\%$  (cf. paragraphe 5.7.3). Ce constat permet de justifier une nécessité de continuer la recherche présente afin de la mener à l'application.

Dans ce contexte il d'avère utile de noter que lors de la dernière année de l'exécution du projet H2020 MSCA-RISE-2015 HUNTER (année 2019) cette recherche se divise en deux axes indépendants. Le premier se déroulera toujours selon l'agenda du projet HUNTER, tandis que le deuxième sera exploité pendant 12 mois, du 01/11/2018 au 31/10/2019, dans le cadre d'un nouveau projet financièrement soutenu par la Région d'Occitanie. Il s'agit du projet ECLAIR (« **E**lectricité en **C**ontinu à partir des **mi**Lieux **A**queux : l'**I**nstallation de test et le design du **R**éacteur ») faisant partie du dispositif régional REPERE (« **RE**nforcement de **P**rojet **E**uropéen de **R**echerche avec les **E**ntreprises »).

Le but majeur di projet ECLAIR est de conceptualiser et de mettre en œuvre un prototype de l'installation industrielle qui pourrait être appliquée pour générer le courant électrique continu à partir des eaux usées d'origine urbaine. A condition que le projet ECLAIR réussisse, le Centre des Matériaux Mines Alès et son partenaire, l'entreprise SOLENE-R, envisagent d'effectuer en 2019 une autre demande de projet auprès de la Région d'Occitanie visant le dispositif régional READYNOV permettant de passer à l'étape d'industrialisation du procédé développé.

## 6.1 Soutiens financiers et matériels

Outre le projet de recherche présenté ci-dessus, cette recherche a été soutenue financièrement au niveau national par l'institut CARNOT M.I.N.E.S (projet n°00503, action "Energy – Process engineering", 2010 – 2013) et au niveau international par la commission européenne (projet H2020 MSCA-RISE-2015 n°691010 « Advanced Humidity to Electricity Converter – HUNTER », 2016 – 2019). Dans le cadre de ce projet international, cette étude a bénéficié tout particulièrement du soutien de l'équipe du Pr. Nikolaï POKLONSKI de la Belarusian State University.

## 6.2 Actes de rayonnement

Le rayonnement du contenu de cette thèse s'est fait au travers de la participation à deux congrès internationaux :

- Ledoux V., Evstratov A., Roux J.-C., Lopez-Cuesta J.-M., Photocatalysis and oxidative electrocatalysis : different activation modes and similar action mechanism, 9<sup>th</sup> European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications SPEA9 (13 – 17 juin 2016, Strasbourg, France), Programme, P-295, p. 198.
- Ledoux V., Evstratov A., Nanocomposites materials based on conductive oxides for electric power generation to humid environments and for new electrocatalytic

applications, European Materials Research Society E-MRS Fall Meeting, Workshop HUNTER (19 – 22 septembre 2016, Varsovie, Pologne), programme, <https://www.european-mrs.com/meetings/2016-fall/hunter-workshop>.

- Evstratov A., Ledoux V., Ravel R., Adamchuk D., Kavaleu A., Ksenevich V., Poklonski N., Matériaux actifs pour la generation directe de l'énergie électrique à partir des milieux aqueux, Grand congrès unitaire de la Fédération Française des Matériaux MATERIAUX-2018 (19 – 23 novembre 2018, Strasbourg, France), Programme, p. 36.

Ils ont aussi fait l'objet de la rédaction d'un rapport d'activité sur le projet « HUNTER » : « Evstratov A., Ledoux V., Poklonski N., Ksenevich V., Kavaleu A., Adamchuk D., Deliverable 2.1 : Protocol on characterization of the functional medium (ionic composition, free charge carriers). Background for the Corrective Actions (WP5) implementation, 2018, 26 p.

Les principaux résultats de cette étude ont été soumis dans un article en Open Access (cf. Annexe S) : Ledoux V., Evstratov A., Adamchuk D., Dzeraviaha A., Ravel R., Kavaleu A., Makogon A., Ksenevich V., Poklonski N., A Controlled Continuous Current Generation on the Interface "Conductive Metal Oxide / Aqueous Reaction Medium", Journal of Power Sources (<https://www.journals.elsevier.com/journal-of-power-sources>).





# Références bibliographiques

---

1. International Energy Agency (IEA), *Redrawing the Energy-Climate Map. World Energy Outlook Special Report*; (2013), 132 p., [https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO\\_Special\\_Report\\_2013\\_Redrawing\\_the\\_Energy\\_Climate\\_Map.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO_Special_Report_2013_Redrawing_the_Energy_Climate_Map.pdf) [Valable au 06/12/2018].
2. International Energy Agency (IEA), *Trends in Photovoltaic Applications. Survey Report of Selected IEA Countries between 1992 and 2009*; Report IEA-PVPS T1-19:2010 (2010), 42 p., [http://www.iea-pvps.org/fileadmin/dam/public/report/statistics/tr\\_2009\\_neu.pdf](http://www.iea-pvps.org/fileadmin/dam/public/report/statistics/tr_2009_neu.pdf) [Valable au 06/12/2018].
3. Parlement Européen, *Directive 2003/30/CE visant à promouvoir l'utilisation de biocarburants ou autres carburants renouvelables dans les transports*; Journal officiel, 17 mai 2003, n° L 123, pp. 0042-0046, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/ALL/?uri=CELEX%3A32003L0030> [Valable au 06/12/2018].
4. Y. Ueno, T. Kawai, S. Sato, S. Otsuka, M. Morimoto, Biological Production of Hydrogen from Cellulose by Natural Anaerobic Microflora, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1995, **79** (4), pp. 395-397.
5. « Une tour solaire de 1 000 mètres de haut en Australie », (2002). [https://www.lemonde.fr/vous/article/2002/09/03/une-tour-solaire-de-1-000-metres-de-haut-en-australie\\_288891\\_3238.html](https://www.lemonde.fr/vous/article/2002/09/03/une-tour-solaire-de-1-000-metres-de-haut-en-australie_288891_3238.html) [Valable au 10/09/2018].
6. L. Soler, J. Macanas, M. Muñoz, J. Casado, Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, 2007, **169**, pp. 144-149. [10.1016/j.jpowsour.2007.01.080](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.080).
7. C. Petit-Pez, G. Molénat, *Energies Renouvelables : Les Atouts Espagnols*; Rapport pour l'ambassade de France en Espagne, Service pour la science et la technologie (2009), 26 p., [http://www.aimme.es/archivosbd/observatorio\\_opportunidades/espagne\\_-\\_energias\\_renouvelables.pdf](http://www.aimme.es/archivosbd/observatorio_opportunidades/espagne_-_energias_renouvelables.pdf) [Valable au 06/12/2018].
8. European Commission, *Energy, Yearly statistics 2008*; ISSN 1830-7833 (2010), 473 p., <https://ec.europa.eu/eurostat/documents/3217494/5718789/KS-PC-10-001-EN.PDF/823d2bf8-228a-4081-9308-7e1dfb665790> [Valable au 06/12/2018].
9. J.-M. Tarascon, Le photovoltaïque: principes et filières inorganiques, organiques, hybrides, *Cours au Collège de France*, (2011), 56 p., [https://www.college-de-france.fr/media/jean-marie-tarascon/UPL56335\\_PHOTOFINAL2mars.pdf](https://www.college-de-france.fr/media/jean-marie-tarascon/UPL56335_PHOTOFINAL2mars.pdf) [Valable au 06/12/2018].
10. L. Filippi, « Andasol, la plus grande centrale solaire d'Europe », (2015). <http://geopolis.francetvinfo.fr/espagne-andasol-la-plus-grande-centrale-solaire-deurope-84167> [Valable au 10/09/2018].
11. IFP Energies Nouvelles (IFPEN), « L'hydrogène, toutes les questions sur l'hydrogène », [http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-cles-pour-comprendre/Les-sources-d-energie/L-hydrogene/\(language\)/fre-FR](http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-cles-pour-comprendre/Les-sources-d-energie/L-hydrogene/(language)/fre-FR) [Valable au 10/09/2018].
12. IFP Energies Nouvelles (IFPEN), « Les sources d'énergie, toutes les questions sur les énergies », <http://www.bilan.ch/economie/investissements-energies-renouvelables-ont-baisse-europe> [Valable au 10/09/2018].

13. H. Gazzane, « L'hydrogène est-il vraiment l'énergie du futur ? », (2017). <http://www.lefigaro.fr/conjoncture/2017/12/14/20002-20171214ARTFIG00160-l-hydrogene-est-il-vraiment-l-energie-du-futur.php> [Valable au 10/09/2018].
14. Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible (AFHYPAC), *L'hydrogène en France en 2016*; (2016), 32 p., [http://www.afhypac.org/documents/publications/rapports/AFHYPAC\\_Hydrogene-en-France-en-2016\\_web.pdf](http://www.afhypac.org/documents/publications/rapports/AFHYPAC_Hydrogene-en-France-en-2016_web.pdf) [Valable au 12/06/2018].
15. J.-L. Durville, J.-C. Gazeau, J.-M. Nataf, J. Cueugnet, B. Legait, *Filière hydrogène-énergie*; Rapport pour le ministère de l'Écologie, du développement durable et de l'énergie N° 010177-01 (2015), 161 p., [https://www.economie.gouv.fr/files/files/directions\\_services/cqe/Rapports/2016\\_05\\_03\\_Filiere\\_hydrogene\\_energie.pdf](https://www.economie.gouv.fr/files/files/directions_services/cqe/Rapports/2016_05_03_Filiere_hydrogene_energie.pdf) [Valable au 06/12/2018].
16. L. Kalinowski, J.-M. Pastor, *L'hydrogène : vecteur de la transition énergétique ?*; Office Parlementaire d'évaluation des Choix Scientifiques et Technologiques - Rapport N°1672 (2013), 116 p., <http://www.assemblee-nationale.fr/14/rap-off/i1672.asp> [Valable au 06/12/2018].
17. Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible (AFHYPAC), *L'hydrogène accélère en 2017*; (2017), 32 p., [http://www.afhypac.org/documents/divers/AFHYPAC\\_Hydrogene-accelere-2017\\_2017-12-04\\_low.pdf](http://www.afhypac.org/documents/divers/AFHYPAC_Hydrogene-accelere-2017_2017-12-04_low.pdf) [Valable au 06/12/2018].
18. Connaissance des Énergies (CDE), « Les chiffres clés de la production d'énergie dans le monde en 2012 », (2015). <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/chiffres-cles-production-d-energie> [Valable au 10/09/2018].
19. Connaissance des Énergies (CDE), « Les chiffres clés de l'énergie dans le monde en 2015 », (2017). <https://www.connaissancedesenergies.org/les-chiffres-cles-de-lenergie-dans-le-monde-170926> [Valable au 10/09/2018].
20. F. Guggemos, *Chiffres clés de l'énergie en 2016*; Rapport pour le ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer (2017), 72 p., [http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/fileadmin/user\\_upload/Datalab-13-CC-de\\_l-energie-edition-2016-fevrier2017.pdf](http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/fileadmin/user_upload/Datalab-13-CC-de_l-energie-edition-2016-fevrier2017.pdf) [Valable au 06/12/2018].
21. « L'investissement mondial dans les énergies renouvelables », <https://www.planetoscope.com/energie/923-investissement-mondial-dans-les-energies-renouvelables.html> [Valable au 10/09/2018].
22. S. Fabrégat, « La capacité de production mondiale des énergies renouvelables dépasse de près de 50 % celle du parc nucléaire », (2012). <https://www.actu-environnement.com/ae/news/investissements-energies-renouvelables-2011-15432.php4> [Valable au 10/09/2018].
23. Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21), *Rapport Mondial sur les énergies renouvelables*; (2012), 20 p., [http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR\\_2016\\_KeyFindings\\_FRENCH.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR_2016_KeyFindings_FRENCH.pdf) [Valable au 06/12/2018].

24. AWP (auteur anonyme), « Les investissements dans les énergies renouvelables ont baissé en Europe », (2016). <http://www.bilan.ch/economie/investissements-energies-renouvelables-ont-baisse-europe> [Valable au 10/09/2018].
25. « Le monde comptera 3,2 TW de solaire photovoltaïque et d'éolien en 2030 », (2014). <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/le-monde-comptera-32-tw-de-solaire-photovoltaïque-et-deolien-en-2030-830/> [Valable au 10/09/2018].
26. A. Chovet, P. Masson, Physique des semi-conducteurs, *Ecole Polytechnique Universitaire de Marseille*, (2004), 75 p., <http://efreidoc.fr/L1 - PL1/Atome %C3%A0 la puce/Cours/Cours %28PDF%29/Cours %28polytechnique%29.pdf> [Valable au 06/12/2018].
27. « Composants de base - Conduction électrique », [http://res-nlp.univ-lemans.fr/NLP\\_C\\_M15\\_G01/co/Contenu\\_a1.html](http://res-nlp.univ-lemans.fr/NLP_C_M15_G01/co/Contenu_a1.html) [Valable au 10/09/2018].
28. « Identification des matériaux - Les propriétés électriques », [http://stockage.univ-valenciennes.fr/EcoPEM/BoiteA/co/A\\_4\\_C\\_2.html](http://stockage.univ-valenciennes.fr/EcoPEM/BoiteA/co/A_4_C_2.html) [Valable au 10/09/2018].
29. A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chemical Society Reviews*, 1993, pp. 417-425.
30. A. Klein, C. Körber, A. Wachau, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, S. P. Harvey, D. E. Proffit, T. O. Mason, Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment, *Materials*, 2010, **3**, pp. 4892-4914. [10.3390/ma3114892](https://doi.org/10.3390/ma3114892).
31. J. Chen, C. Li, F. Xu, Y. Zhou, W. Lei, L. Sun, Y. Zhang, Hollow SnO<sub>2</sub> microspheres for high-efficiency bilayered dye sensitized solar cell, *RSC Advances*, 2012, **2**, pp. 7384-7387. [10.1039/C2RA20909H](https://doi.org/10.1039/C2RA20909H).
32. J.-M. Huang, Y.-X. Li, G.-D. Zhao, X.-P. Cai, Photocatalytic degradation characteristic of amorphous TiO<sub>2</sub>-W thin films deposited by magnetron sputtering, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2006, **16**, pp. s280-s284.
33. J. Zoua, J. Gao, F. Xie, An amorphous TiO<sub>2</sub> sol sensitized with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with the enhancement of photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **497**, pp. 420-427.
34. K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. D. Gryse, G. B. Marin, Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO<sub>2</sub> thin films, *Applied Surface Science*, 2007, **254**, pp. 148-152.
35. Z. Zhang, P. A. Maggard, Investigation of photocatalytically-active hydrated forms of amorphous titania, TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **186**, pp. 8-13.
36. J.-C. Lin, J. Chen, S. L. Suib, M. B. Cutlip, J. D. Freihaut, Recovery of Bromine from Methyl Bromide using amorphous MnOX photocatalysts, *Journal of Catalysis* 1996, *Journal of Catalysis* 1996, **161** (2), pp. 659-666.
37. L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, H. Kisch, Amorphous Microporous Titania Modified with Metal Chlorides as Photocatalysts for

Detoxification and Charge Generation by Visible Light, *Chemistry European Journal*, 2000, **6**, pp. 379-384.

38. S. Masami, Air Cleaner, Japan Patent 2000334268, Int. Cl. B 01 D 53/86, B 01 D 53/87, A 61 L 9/00, A 61 L 9/18, 2000.

39. E. Ogino, K. Mori, Y. Kijima, Multilayer Structure and Process for Producing the Same, European Patent 1 068 899 A1, Int. Cl. B 01 J 35/00, B 01 J 37/34, 2001.

40. M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*, 2001, **414**, pp. 338-344.

41. A. M. Al-Hamdi, U. Rinner, M. Sillanpää, Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, **107**, pp. 190-205. DOI : [10.1016/j.psep.2017.01.022](https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.01.022).

42. D. N. Furlong, D. E. Yates, T. W. Healy, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part B*, S. Trasatti (ed.); Elsevier, (1981) 367 p. ISBN : 978-0444419880.

43. M. R. Morales, B. P. Barbero, L. E. Cadús, Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **67** (3-4), pp. 229 - 236. DOI : [10.1016/j.apcatb.2006.05.006](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.05.006).

44. X.-K. Gu, S. Samira, E. Nikolla, Oxygen Sponges for Electrocatalysis: Oxygen Reduction/Evolution on Nonstoichiometric, Mixed Metal Oxides, *Chemistry of Materials*, 2018, **30** (9), pp. 2860 – 2872. DOI : [10.1021/acs.chemmater.8b00694](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00694).

45. M. Frites, R. Gautam, A. Simpson, S. Khan, Mixed transition metal oxides for efficient electrochemical splitting of water to hydrogen and oxygen, *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 2014, **186**, pp. 139 - 146. DOI : [10.2495/ESUS140121](https://doi.org/10.2495/ESUS140121).

46. M. S. Burke, L. J. Enman, A. S. Batchellor, S. Zou, S. W. Boettcher, Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy)hydroxides: Activity Trends and Design Principles, *Chemistry of Materials*, 2015, **27** (22), pp. 7549 – 7558. DOI : [10.1021/acs.chemmater.5b03148](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03148).

47. O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, S. Few, Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**, pp. 30470-30492. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2017.10.045](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.045).

48. Association Française pour l'hydrogène et les piles à combustibles (AFHYPAC), Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, (2017), 12 p., [http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche\\_3.2.1\\_-\\_Electrolyse\\_de\\_l'eau\\_revjanv2017\\_ThA.pdf](http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche_3.2.1_-_Electrolyse_de_l'eau_revjanv2017_ThA.pdf) [Valable au 06/12/2018].

49. A. N. S. Rao, V. T. Venkatarangaiah, Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment, *Environmental Science Pollution Research*, 2013, **21**, pp. 3197-3217. DOI : [10.1007/s11356-013-2313-6](https://doi.org/10.1007/s11356-013-2313-6).

50. H. Gerischer, Semiconductor Electrode Reactions in Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, *Electrochemistry*, 1961, **1**, pp. 139–232.

51. H. Gerischer, Elektrochemische Prozesse an Halbleitern, *Chimia*, 1968, **22**, pp. 65-79.

52. K. Rajeshwar, J. G. Ibanez, *Environmental electrochemistry. Fundamentals and applications in pollution abatement*, Academic Press Ltd., London, (1997) 776 p.
53. D. Gandini, C. Comninellis, N. B. Tahar, A. Savall, 4. Electrodepollution : traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques, *L'Actualité Chimique*, 1998, pp. 68-73. <https://www.lactualitechimique.org/Electrodepollution-traitement-electrochimique-des-eaux> [Valable au 07/12/2018].
54. C. Comninellis, Electrochemical Treatment of Waste-Water Containing Phenol, *Process Safety and Environmental Protection*, 1992, **70** (B4), pp. 219–224.
55. A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 1972, **238** (7), pp. 37-38.
56. X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation, *Chemical Reviews*, 2010, pp. 6503-6570.
57. M. W. Kanan, Y. Surendranath, D. G. Nocera, Cobalt-Phosphate Oxygen Evolving Compound, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38** (1), pp. 109-114.
58. R. F. Service, « Artificial Leaf Moves Two Steps Closer to Reality », *ScienceNow*, (2011). <https://www.wired.com/2011/09/artificial-leaf-solar-fuel/> [Valable au 26/09/2018].
59. D. K. Bediako, B. Lassalle-Kaiser, Y. Surendranath, J. Yano, V. K. Yachandra, D. G. Nocera, Structure-Activity Correlations in a Nickel-Borate Oxygen Evolution Catalyst, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134** (15), pp. 6801-6809.
60. C. Liu, B. E. Colón, P. A. Silver, D. G. Nocera, Solar-powered CO<sub>2</sub> reduction by a hybrid biological | inorganic system, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, **358**, pp. 411-415. DOI : 10.1016/j.jphotochem.2017.10.001.
61. K. McHugh, *Hydrogen Production Methods\_Overview*; MPR-WP-0001 Prepared for MPR Associates, inc., (2005), 54 p.
62. A. Luzzi, *Photoelectrolytic Production of Hydrogen\_Overview*; IEA/H2/TR-02/2004 (2004), 38 p., <http://ieahydrogen.org/pdfs/Annex-Reports/Annex14FINALReport.aspx> [Valable au 07/12/2018].
63. L. R. Skubal, N. K. Meshkov, M. C. Vogt, Detection and identification of gaseous organics using a TiO<sub>2</sub> sensor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, **148**, pp. 103-108.
64. H. Gnaser, A. Orendorz, C. Ziegler, E. Rowlett, W. Bock, TOF-SIMS study of photocatalytic decomposition reactions on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films, *Applied Surface Science* 2006, **252**, pp. 6996-6999.
65. O. M. Alfano, M. I. Cabrera, A. E. Cassano, Photocatalytic Reactions involving hydroxyl radical attack; I. reaction kinetics formulation with explicit photon absorption effects, *Journal Of Catalysis* 1997, **172**, pp. 370-379.

66. R. Gao, J. Stark, D. W. Bahnemann, J. Rabani, Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated TiO<sub>2</sub> nanocrystallite layers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, **148**, pp. 387-391.
67. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductors photocatalysis, *Chemical Reviews*, 1995, **95**, pp. 69-96.
68. N. Serpone, Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, **104**, pp. 1-12.
69. L. P. Childs, D. F. Ollis, Is Photocatalysis Catalytic, *Journal of Catalysis*, 1980, **66** (2), pp. 383-390.
70. C. Guillard, B. Kartheuser, S. Lacombe, La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants, *Techniques de l'ingénieur*, 2011, 17 p. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42325210-catalyse-et-procedes-catalytiques/download/j1270/la-photocatalyse-depollution-de-l-eau-ou-de-l-air-et-materiaux-autonettoyants.html>.
71. G. Djéga-Mariadassou, M. Boudart, Classical kinetics of catalytic reactions, *Journal of Catalysis*, 2003, **216**, pp. 89-97. DOI : [10.1016/S0021-9517\(02\)00099-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00099-4).
72. R. V. Gârban, Nanocomposites interactifs supportés en tant que photocatalyseurs contemporains et matériaux germicides : concepts et applications, réalisée sous la direction de A. Evstratov pour l'obtention du grade de PhD de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, (2011), 190 p., <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00820632/document> [Valable au 06/12/2018].
73. A. A. Evstratov, C. Chis, A. A. Malygin, J.-M. Taulemesse, P. Gaudon, T. Vincent, Free Charge Carrier Repartition over the Surface of Photosensitive Materials: Why and How to Manage?, *Russian Journal of General Chemistry*, 2008, **78**, pp. 1070-1080. DOI : [10.1134/S107036320805040X](https://doi.org/10.1134/S107036320805040X).
74. V. I. Parvulescu, H. Garcia, Photocatalysis in green chemistry and destruction of very toxic compounds, *Catalysis Today*, 2011, **23**, pp. 204-252. DOI : [10.1039/9781849732772-00204](https://doi.org/10.1039/9781849732772-00204).
75. D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38** (7), pp. 1999-2011. DOI : [10.1039/b714786b](https://doi.org/10.1039/b714786b).
76. M. Kobayashi, S. Ohashi, S. Fukuyo, M. Kasahara, T. Watanabe, *The Oxidation Potential of Chl a Is the Lowest – A New Scheme for O<sub>2</sub> Evolution in PS II*, in Photosynthesis. Energy from the Sun:14th International Congress Photosynthesis, Springer, Ed. (2008, programme scientifique, pp. 113-116, [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4020-6709-9\\_26](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4020-6709-9_26) [Valable 06/12/2018].
77. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, **32**, pp. 33-177.

78. F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Journal of Water Science*, 2009, **22**, pp. 535-564. DOI : [10.7202/038330ar](https://doi.org/10.7202/038330ar).
79. R. M. Asmussen, M. Tian, A. Chen, New approach to wastewater remediation based on bifunctional electrodes, *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**, pp. 5100-5105.
80. M. Panizza, G. Cerisola, Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, *Chemical Reviews*, 2009, **109**, pp. 6541-6569. DOI : [10.1021/cr9001319](https://doi.org/10.1021/cr9001319).
81. C. A. Martínez-Huitle, L. S. Andrade, Electrocatalysis in Wastewater Treatment: Recent Mechanism Advances, *Quim. Nova*, 2011, **34** (5), pp. 850-858.
82. B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M. A. Rodrigo, C. Comninellis, Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes, *Journal of the electrochemical Society*, 2003, **150** (3), pp. D79-D83. DOI : [10.1149/1.1553790](https://doi.org/10.1149/1.1553790).
83. C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poulios, D. Mantzavinos, Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Advances and Trends for R&D, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2014, **83**, pp. 769-776. DOI : [10.1002/jctb.1873](https://doi.org/10.1002/jctb.1873).
84. C. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica Acta*, 1994, **39**, pp. 1858-1862.
85. A. Cięciwa, G. Fóti, C. Comninellis, Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment in *Electrochemistry for the Environment*, Christos Comninellis, Guohua Chen (ed.), Springer (2010), 26 p., [https://www.elcat.org.gu.se/digitalAssets/1313/1313215\\_comninellis\\_book\\_chapter.pdf](https://www.elcat.org.gu.se/digitalAssets/1313/1313215_comninellis_book_chapter.pdf) [Valable au 06/12/2018].
86. H. Gerischer, Charge transfer processes at semiconductor-electrolyte interfaces in connection with problems of catalysis, *Surface Science*, 1969, **18**, pp. 97-122.
87. R. Memming, Photoinduced Charge Transfer Process at Semiconductor Electrodes and Particles. in *Topics in Current Chemistry*, Springer - Verlag Berlin Heidelberg Ed. (1994), **169**, 77 p.
88. J.-L. Gland, Molecular and atomic adsorption of oxygen on the Pt(111) and Pt(S)-12(111) × (111) surfaces, *Surface Science*, 1980, **93** (2-3), pp. 487-514. DOI : [10.1016/0039-6028\(80\)90278-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90278-2).
89. S. N. Nangle, K. K. Sakimoto, P. A. Silver, D. G. Nocera, Biological-inorganic hybrid systems as a generalized platform for chemical production, *Current Opinion in Chemical Biology*, 2017, **41**, pp. 107-113. DOI : [10.1016/j.cbpa.2017.10.023](https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2017.10.023).
90. M. W. Kanan, Editorial overview: Seeds for a bioenergy future, *Current Opinion in Chemical Biology*, 2017, **41**, pp. A1-A2. DOI : [10.1016/j.cbpa.2017.11.016](https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2017.11.016).

91. Z. Yi, J. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S. Ouyang, H. Stuart-Williams, H. Yang, J. Cao, W. Luo, Z. Li, Y. Liu, R. L. Withers, An Orthophosphate Semiconductor with Photooxidation Properties under Visible-Light Irradiation, *Nature Materials*, 2010, **9** (7), pp. 559-564.
92. A. Evstratov, C. Chis, Structures composites en état amorphe pour la photocatalyse, FP 2879479, B 01 J 35/02, B 01 J 21/06, B 01 J 19/12, BOPI 2006-25 (propriétaire – ARMINES), 2006.
93. A. Evstratov, C. Chis, Amorphous-State Composite Structures for Photocatalysis, EP 1848533, B 01 J 35/00, abstract WO 2006064168 sur <http://www.freepatentsonline.com/EP1848533.html> (propriétaire – ARMINES), 2007.
94. A. Evstratov, C. Chis, Composite Structures in an Amorphous State for Photocatalysis U.S. Patent N° 7820589, B 01 J 23/00 (propriétaire – ARMINES), 2010.
95. A. Evstratov, C. Chis, P. Gaudon, B. Ducourant, P. Jouffrey, Structures composites en état amorphe en tant que photocatalyseurs d'une nouvelle génération, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 2005, **92** (L-14), pp. 1-8.
96. C. Chis, A. Evstratov, Photosensitive Composite Disordered Nanostructures over Acceptor Supports: Selective Free Charge Carrier Generators for Environmental Applications, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2008, **6** (A96), pp. 1-17.
97. C. Chis, A. Evstratov, P. Gaudon, P. Jouffrey, *Nanosized Composite Structures in an Amorphous State as Efficient Photocatalysts for Indoor Air Conditioning*, in 17th World Congress "Ozone & Related Oxidants – Innovative & Current Technologies", (August 22 – 25, 2005, Stasbourg, France), programme scientifique, pp. 1-10.
98. A. Evstratov, C. Chis, J.-M. Taulemesse, P. Gaudon, F. Peirano, *Revealing of a Particular Physical Mechanism of Disordered Photocatalytic Structure Functioning*, in 9th World Nanotechnology Conference NSTI Nanotech (May 7 – 11, 2006, Boston, USA), programme scientifique, pp. 9-12.
99. C. Chis, A. Evstratov, R. Garban, P. Gaudon, J.-M. Taulemesse, *Supports accepteurs pour les nanocomposites photocatalytiques à base du dioxyde de titane : danger latent*, in Matériaux-2006, (13 – 17 novembre 2006, Dijon, France), programme scientifique, p. 68, CM-17-1199.
100. A. Evstratov, C. Chis, P. Gaudon, B. Ducourant, *Pronounced Photocatalytic Activity of Nanosized TiO<sub>2</sub> Composite Structures in Amorphous State*, in 19th Meeting of the North American Catalysis Society NAM-19, (May 22 – 27, 2005, Philadelphia, USA), programme scientifique, p. 116.
101. A. Evstratov, C. Chis, P. Gaudon, B. Ducourant, P. Jouffrey, *Structures composites nanométriques en état amorphe en tant que photocatalyseurs d'une nouvelle génération*, in 10-ème Congrès Francophone de la Société Française de Génie des Procédés SFGP-10 (20 – 22 septembre 2005, Toulouse, France), programme scientifique, p. 22.
102. A. Evstratov, C. Chis, J.-M. Taulemesse, P. Gaudon, *Sterilisation Performances of Amorphous TiO<sub>2</sub> Cardboard and Textile Photocatalysts*, in 5th Tokyo International Conference on Advanced Catalytic Science and Technology – TOCAT-5 (July 23 – 28, 2006, Tokyo, Japan), programme scientifique, p. P382.

103. A. Evstratov, C. Chis, *Free Charge Carrier Nanocomposite Photogenerator as a Promising Photocatalytic Material: Which Parameters to Evaluate at First ?*, in Trends in Nanotechnology TNT-2006, (September 04 – 08, 2006, Grenoble, France), <http://tntconf.org/2006/posters.php> [Valable 06/12/2018].
104. A. Evstratov, A. Dorison, *Perspectives of Photosensible Disordered Nanocomposite Materials Application for Gas and Liquid Middle Conditioning (Chemical Cleaning and Sterilization)*, in 3rd National Conference on Surface Chemistry and Nanotechnology, (September 24 – October 01, 2006, Pskov Region – St.-Petersburg, Russia), programme scientifique, pp. 13-14.
105. C. Chis, A. Evstratov, A. Malygin, A. Malkov, P. Gaudon, J.-M. Taulemesse, *Crystalline Degree of Silica / gamma-Alumina Nanostructured TiO<sub>2</sub> Composites*, in 3rd National conference on Surface Chemistry and Nanotechnology, (September 24 – October 01, 2006, Pskov Region – St.-Petersburg, Russia), programme scientifique, p. 26.
106. A. Evstratov, C. Chis, J.-M. Taulemesse, *Major Advantages and Inconvenients of Composite Nanomaterials Application in Photocatalysis: Role of Active Support*, in 3rd National Conf. on Surface Chemistry and Nanotechnology, (September 24 – October 01, 2006, Pskov Region – St.-Petersburg, Russia), programme scientifique, p. 35.
107. R. Garban, A. Evstratov, J.-M. Taulemesse, C. Chis, *Nanocomposite photocatalysts with optimal surface morphology for VOC stationary oxidation processes*, in NanoThailand 2010, (November 18 – 20, 2010, Thailand Science Park, Thailand), programme scientifique, p. 129.
108. A. A. Evstratov, R. V. Garban, Y. M. Koshtyal, A. A. Malygin, *Hole Selective Free Charge Carrier Nanocomposite Photogenerators as Alternative Materials for Oxidation Photocatalysis*, in 4th National Conf. on Surface Chemistry and Nanotechnology, (September 28 – October 04, 2009, Pskov Region – St.-Petersburg, Russia), programme scientifique, pp. 66-67.
109. A. Evstratov, C. Chis, J.-M. Taulemesse, P. Gaudon, C. Blachère-Lopez, *Photosensible Composite Disordered Nanostructures over Acceptor Supports: Selective Free Charge Carrier Generators for Environmental Applications*, in 11-ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés SFGP-2007, (9 – 11 octobre 2007, Saint-Etienne, France), programme scientifique, p. 25.
110. T. Alammara, A. Birknerb, O. Shekhahb, A. V. Mudring, Sonochemical preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the ionic liquid 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, *Materials Chemistry and Physics*, 2010, **120**, pp. 109-113.
111. A. Vegas, J. Mejía-López, A. H. Romero, M. Kiwi, D. Santamaría-Pérez, V. G. Baonza, Structural similarities between Ti metal and titanium oxides: implications on the high-pressure behavior of oxygen in metallic matrices, *Solid State Sciences*, 2004, **6**, pp. 809-814.
112. L. D. Noailles, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, Lithium insertion into hollandite-type TiO<sub>2</sub>, *Journal of Power Sources*, 1999, **81-82**, pp. 259-263.
113. University of Colorado, « Mineral Structure and Property Data », <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> [Valable au 15/09/2010].

114. S. Andersson, A. D. Wadsley, Crystallographic Shear and Diffusion Paths in Certain Higher Oxides of Niobium, Tungsten, Molybdenum and Titanium, *Nature*, 1996, **211**, pp. 581-583.
115. K. Sugiyama, Y. Takeuchi, The crystal structure of rutile as a function of temperature up to 1600°C, *Zeitschrift fur Kristallographie*, 1991, **194**, pp. 305-313.
116. C. J. Howard, Structural and Thermal Parameters for Rutile and Anatase, *International Union of Crystallography*, 1991, **B47**, pp. 462-468.
117. D. T. Cromer, K. Herrington, The structures of anatase and rutile, *Journal of the American Chemical Society*, 1955, **77**, pp. 4708-4709.
118. E. P. Meagher, G. A. Lager, Polyhedral thermal expansion in the TiO<sub>2</sub> polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature, *The Canadian Mineralogist*, 1979, **17**, pp. 77-85.
119. M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, **24**, p. 195503 (6 p.). DOI : [10.1088/0953-8984/24/19/195503](https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503).
120. S.-D. Mo, W. Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Physical Review B*, 1995, **51** (19), pp. 13025-13031. DOI : [10.1103/PhysRevB.51.13023](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023).
121. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films, *Journal of Applied Physics*, 1994, **75** (4), pp. 2042-2047. DOI : [10.1063/1.356306](https://doi.org/10.1063/1.356306).
122. X. Zhang, K. Huo, H. Wang, W. Zhang, P. K. Chu, Influence of Structure Parameters and Crystalline Phase on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, **11**, pp. 11200-11205. DOI : [10.1166/jnn.2011.4074](https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4074).
123. R. Zallen, M. P. Moret, The optical absorption edge of brookite TiO<sub>2</sub>, *Solid State Communications*, 2006, **137**, pp. 154-157. DOI : [10.1016/j.ssc.2005.10.024](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.10.024).
124. A. D. Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, *Catalysts*, 2013, **3**, pp. 36-73. DOI : [10.3390/catal3010036](https://doi.org/10.3390/catal3010036).
125. D. R. Hummer, P. J. Heaney, J. E. Post, Thermal expansion of anatase and rutile between 300 and 575 K using synchrotron powder X-ray diffraction, *Powder Diffraction*, 2007, **22** (4), pp. 352-357. DOI : [10.1154/1.2790965](https://doi.org/10.1154/1.2790965).
126. S. Cahen, N. David, J. M. Fiorani, A. Maitre, M. Vilasi, Thermodynamic modelling of the O-Sn system, *Thermochimica Acta*, 2003, **403**, pp. 275-285.
127. M. Gaidi, Films minces de SnO<sub>2</sub> dopés au Platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : Analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques réalisée sous la direction de M. Labeau et B. Michel pour l'obtention du grade de PhD de l'Institut National Polytechnique de Grenoble,

- (1999), 237 p., <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00010787v2/document> [Valable au 06/12/2018].
128. M. Batzill, U. Diebold, The surface and materials science of tin dioxide, *Progress in Surface Science* 2005, **79**, pp. 47-154. DOI : [10.1016/j.progsurf.2005.09.002](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002).
129. K. G. Godinho, A. Walsh, G. W. Watson, Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO<sub>2</sub>, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, pp. 439-448.
130. C. G. Funda Aksoy Akgul, A. O. Er, A. H. Farha, G. Akgul, Y. Ufuktepe, Z. Liu, Structural and electronic properties of SnO<sub>2</sub>, *Journal of Alloys and Compound*, 2013, **579**, pp. 50-56. DOI : [10.1016/j.jallcom.2013.05.057](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.057).
131. V. Bilgin, I. Akyuz, E. Ketenci, F. A. S. Kose, Electrical, structural and surface properties of fluorine doped tin oxide films, *Applied Surface Science*, 2010, **256**, pp. 6586-6591. DOI : [10.1016/j.apsusc.2010.04.052](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.052).
132. W. Z. Samad, M. M. Salleh, A. Shafiee, M. A. Yarmo, Structural, Optical and Electrical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Deposited Using Inkjet Printing Technique, *Sains Malaysiana*, 2011, **40** (3), pp. 251-257.
133. S. A. Yousaf, S. Ali, The effect of fluorine doping on optoelectronic propertie of tin dioxide (F:SnO<sub>2</sub>) thins films, *Journal of Natural Sciences and Mathematics Contents*, 2008, **48**, pp. 43-50.
134. S. Abbas, A. B. Haoua, B. B. Haoua, A. Rahal, Caractérisation Spectroscopique des Couches Minces du SnO<sub>2</sub> non Dopées et Dopées Fluore Elaborées Par Spray Ultrasonique, *Annales des Sciences et Technologie*, 2014, **6** (1), pp. 25-32.
135. J. Mizusaki, H. Koinuma, Y. I. Shimoyama, K. Kawasaki, K. Fueki., High temperature gravimetric study on nonstoichiometry and oxygen adsorption of SnO<sub>2</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, 1990, **88**, pp. 443-450.
136. J. Maier, W. Göpel, Investigations of the Bulk Defect Chemistry of Polycrystalline Tin (IV) Oxide, *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, **72**, pp. 293-302.
137. G. Davies, T. Evans, Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 1972, **328** (1574), pp. 413-427.
138. J. M. Zazula, *On Graphite Transformations at High Temperature and Pressure Induced by Absorption of the LHC Beam*; Cern Retrieved 2010-07 (1997), 14 p., <http://cds.cern.ch/record/691793/files/project-note-78.pdf> [Valable au 06/12/2018].
139. J. Bousquet, Propriétés optiques et électroniques du diamant fortement dopé au bore, réalisée sous la direction de E. Bustarret pour l'obtention du grade de PhD de l'Université de Grenoble, (2015), 208 p., <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01281463/document> [Valable au 06/12/2018].
140. A. Kraft, Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material, *International Journal of Electrochemical Science*, 2007, **2**, pp. 335-385.

141. J. Iniesta, P. A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, C. Comninellis, Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode, *Electrochimica Acta*, 2001, **46**, pp. 3373-3578.
142. S. Ferro, C. A. Martinez-Huitle, A. D. Battisti, Electrooxidation of oxalic acid at different electrode materials, *J. Appl. Electrochem.*, 2010, **40**, pp. 1779-1787. DOI : [10.1007/s10800-010-0113-y](https://doi.org/10.1007/s10800-010-0113-y).
143. Y.-h. Cui, X.-y. Li, G. Chen, Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes, *Water Research*, 2009, **43**, pp. 1968-1976. DOI : [10.1016/j.watres.2009.01.026](https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.026).
144. K. E. Bennet, K. H. Lee, J. N. Kruchowski, S.-Y. Chang, M. P. Marsh, A. A. V. Orsow, A. Paez, F. S. Manciu, Development of Conductive Boron-Doped Diamond Electrode: A Microscopic, Spectroscopic and Voltammetric Study, *Materials*, 2013, **6**, pp. 5726-5741. DOI : [10.3390/ma6125726](https://doi.org/10.3390/ma6125726).
145. K. E. Bennet, J. R. Tomshine, H.-K. M. al., A Diamond Based Electrode for Detection of Neurochemicals in Human Brain, *Frontiers in Human Neuroscience*, 2016, **10**, DOI : [10.3389/fnhum.2016.00102](https://doi.org/10.3389/fnhum.2016.00102).
146. H. Cho, Y.-H. Yun, Characterization of indium tin oxide (ITO) thin films prepared by a sol-gel spin coating process, *Ceramics International*, 2011, **37**, pp. 615-619. DOI : [10.1016/j.ceramint.2010.09.033](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.033).
147. G. Legeay, Couches minces amorphes d'ITO: caractérisation, structure, évolution et fonctionnalisation sous rayonnements UV, réalisée sous la direction de A. Sharaiha pour l'obtention du grade de PhD de l'Université Rennes 1, (2011), 315 p., [https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00567155/file/ThA\\_se\\_G\\_Legeay.pdf](https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00567155/file/ThA_se_G_Legeay.pdf) [Valable au 06/12/2018].
148. M. S. Farhan, E. Zalnezhad, A. R. Bushroa, A. A. D. Sarhan, Electrical and Optical Properties of Indium-tin Oxide (ITO) Films by Ion-Assisted Deposition (IAD) at Room Temperature, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2013, **14** (8), pp. 1465-1469. DOI : [10.1007/s12541-013-0197-5](https://doi.org/10.1007/s12541-013-0197-5).
149. F. Hadjersi, Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit, réalisée sous la direction de L. Kerkache pour l'obtention du grade de Magister de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, (2011), 94 p., <https://www.univ-setif.dz/MMAGISTER/images/facultes/sciences/2011/HADJERSIfatima.pdf> [Valable au 06/12/2018].
150. A. G. Akbar Eshaghi, Optical and electrical properties of indium tin oxide (ITO) nanostructured thin films deposited on polycarbonate substrates "thickness effect", *Optik*, 2014, **125**, pp. 1478-1481. DOI : [10.1016/j.ijleo.2013.09.011](https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.09.011).
151. K. N. Rao, Optical and electrical properties of indium-tin oxide films, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 2004, **42**, pp. 201-204.
152. V. Senthilkumar, P. Vickraman, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, Structural and optical properties of indium tin oxide (ITO) thin films with different compositions prepared by electron beam evaporation, *Vacuum*, 2010, **84**, pp. 864-869. DOI : [10.1016/j.vacuum.2009.11.017](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.11.017).

153. M. Thirumoorthi, J. Thomas, J. Prakash, Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2016, **4**, pp. 124-132. DOI : [10.1016/j.jascer.2016.01.001](https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.01.001).
154. J.-J. Lin, Z.-Q. Li, Electronic conduction properties of indium tin oxide: single-particle and many-body transport, *Journal of physics: Condensed Matter*, 2014, **26** (34), p. 343201. DOI : [10.1088/0953-8984/26/34/343201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/34/343201).
155. W. Bludau, A. Onton, W. Heinke, Temperature dependence of the band gap of silicon, *Journal of Applied Physics*, 1974, **45** (4), pp. 1846-1848.
156. J. J. Low, M. L. Kreider, D. P. Pulsifer, A. S. Jones, T. H. Gilani, Band Gap Energy in Silicon, *American Journal of Undergraduate Research*, 2008, **7** (1), pp. 27-32. [10.1063/1.1663501](https://doi.org/10.1063/1.1663501).
157. D. de la Fuente, E. Otero-Huerta, M. Morcillo, Studies of long-term weathering of aluminium in the atmosphere, *Corrosion Science*, 2007, **49**, pp. 3134-3148. [10.1016/j.corsci.2007.01.006](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.006).
158. R. C. R. Santos, E. Longhinotti, V. N. Freire, R. B. Reimberg, E. W. S. Caetano, Elucidating the high-k insulator  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> direct/indirect energy band gap type through density functional theory computations, *Chemical Physics Letters*, 2015, **637**, pp. 172-176. DOI : [10.1016/j.cplett.2015.08.004](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.08.004).
159. Rescoll, « Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel », (2009). <https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf> [Valable au 10/09/2018].
160. E. Gibbs, « Sol-Gel methods », (2016). <https://docplayer.net/24057734-Sol-gel-methods-formation-of-an-oxide-network-through-polycondensation-reactions-of-a-molecular-precursor-in-a-liquid-sol.html> [Valable au 10/09/2018].
161. P. Audebert, F. Miomandre, Procédé sol-gel de polymérisation, *Techniques de l'ingénieur*, 2005, 11 p. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/procedes-industriels-de-base-en-chimie-et-petrochimie-42329210/procede-sol-gel-de-polymerisation-j5820/> [Valable au 06/12/2018].
162. A. Gaddari, Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac, réalisée sous la direction de M. Amjoud et F. Berger pour l'obtention du grade de PhD de l'Université de Franche-Comté, (2013), 169 p., <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01020790/document> [Valable au 06/12/2018].
163. H. Uchiyama, M. Yukizawa, H. Kozuka, Photoelectrochemical Properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SnO<sub>2</sub> Films Prepared by SolGel Method, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, pp. 7050-7055. DOI : [10.1021/jp112279k](https://doi.org/10.1021/jp112279k).
164. W. M. Searsand, M. A. Gee, Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of tin dioxide, *Thin Solid Films*, 1988, **165**, pp. 265-277.

165. A. D. Bhagwat, S. S. Sawant, B. G. Ankamwar, C. M. Mahajan, Synthesis of Nanostructured Tin Oxide ( $\text{SnO}_2$ ) Powders and Thin Films by Sol-Gel Method, *Journal of Nano and Electronic Physics*, 2015, **7** (4), p. 4., DOI : [2077-6772/2015/7\(4\)04037\(4\)](https://doi.org/10.2077-6772/2015/7(4)04037(4)).
166. A. Gamard, B. Jousseume, T. Toupance, G. Campet, New fluorinated stannic compounds as precursors of F-doped  $\text{SnO}_2$  materials prepared by the Sol-Gel route, *Inorganic Chemistry*, 1999, **38**, pp. 4671-4679.
167. C. Cobianu, C. Savaniu, O. Buju, D. Dascalu, M. Zaharescu, C. Parlog, A. v. d. Berg, B. Pecz, Tin dioxide sol-gel derived thin films deposited on porous silicon, *Sensors and Actuators*, 1997, **B43**, pp. 114-120. DOI : [10.1016/S0925-4005\(97\)00196-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00196-2).
168. W. Luo, J. Deng, Q. Fu, D. Zhou, Y. Hu, S. Gong, Z. Zheng, Nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  film prepared by the aqueous sol-gel method and its application as sensing films of the resistance and SAW  $\text{H}_2\text{S}$  sensor, *sensors and Actuators B : Chemical*, 2015, **217**, pp. 119-128., DOI : [10.1016/j.snb.2014.10.078](https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.078).
169. W. Lada, A. Deptula, T. Olczak, W. Torbicz, D. Pijanowska, A. D. Bartolomeo, Preparation of Thin  $\text{SnO}_2$  Layers by Inorganic Sol-Gel Process, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1994, **2**, pp. 551-554.
170. M. A. D. Santos, A. C. Antunes, C. Ribeiro, C. P. F. Borges, S. R. M. Antunes, A. J. Zara, S. A. Pianaro, Electric and morphologic properties of  $\text{SnO}_2$  films prepared by modified sol-gel process, *Materials Letters*, 2003, **57**, pp. 4378-4381. DOI : [10.1016/S0167-577X\(03\)00328-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00328-8).
171. A. N. Banerjee, S. Kundoo, P. Saha, K. K. Chattopadhyay, Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films by Sol-Gel Method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, **28**, pp. 105-110.
172. J. P. Chatelon, C. Terrier, E. Bernstein, R. Berjoan, J. A. Roger, Morphology of  $\text{SnO}_2$  thin films obtained by the sol-gel technique, *Thin Solid Films*, 1994, **247**, pp. 162-168.
173. F. A. Garcés, L. N. Acquaroli, R. Urteaga, A. Dussan, R. R. Koropecski, R. D. Arce, Structural properties of porous silicon/ $\text{SnO}_2$ :F heterostructures, *Thin Solid Films*, 2012, **520**, pp. 4254-4528. DOI : [10.1016/j.tsf.2012.02.009](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.009).
174. P. Gupta, R. Vyas, B. L. Choudhary, K. V. R. Rao, K. Sachdev, D. S. Patil, S. K. Sharma, *Comparative Study of the Sol-Gel Synthesized Nanostructured  $\text{SnO}_2$  Powders*, in International Conference on Recent Trends in Applied Physics and Material Science RAM 2013, (February 1-2, 2013, Bikaner, Rajasthan, India), programme scientifique, pp. 159-160. DOI : [10.1063/1.4810149](https://doi.org/10.1063/1.4810149).
175. G. Zhang, M. Liu, Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol, *Journal of Materials Science*, 1999, **34**, pp. 3213-3219.
176. A. N. Banerjee, R. Maity, S. Kundoo, K. K. Chattopadhyay, Poole-Frenkel effect in nanocrystalline  $\text{SnO}_2$ :F thin films prepared by a sol-gel dip-coating technique, *Physica Status Solidi*, 2004, **201** (5), pp. 983-989. DOI : [10.1002/pssa.200306766](https://doi.org/10.1002/pssa.200306766).

177. D. Y. T. Martínez, R. C. Pérez, G. T. Delgado, O. Z. Ángel, Structural, morphological, optical and photocatalytic characterization of ZnO–SnO<sub>2</sub> thin films prepared by the sol–gel technique, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2012, **235**, pp. 49-55. DOI : [10.1016/j.jphotochem.2012.03.009](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.03.009).
178. S. C. Ray, M. K. Karanjai, D. DasGupta, Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by dip-coating technique, *Surface and Coatings Technology*, 1998, **102**, pp. 73-80.
179. A. Martyła, Ł. Majchrzycki, P. Marciniak, B. Sztorch, M. Kopczyk, R. Przekop, Preparation of SnO<sub>2</sub> thin films for photovoltaic electrode materials using sol-gel method, *Chemik*, 2013, **67** (12), pp. 1212-1217.
180. S. Mishra, C. Ghanshyam, N. Ram, S. Singh, R. P. Bajpai, R. K. Bedi, Alcohol sensing of tin oxide thin film prepared by sol–gel process, *Bulletin Materials Science*, 2002, **25** (3), pp. 231-234.
181. I. Y. Y. Bun, Sol–gel deposition of fluorine-doped tin oxide glasses for dye sensitized solar cells, *Ceramics International*, 2014, **40**, pp. 417-422. DOI : [10.1016/j.ceramint.2013.06.017](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.017).
182. S. Kar, S. Kundoo, Synthesis and characterization of pure and fluorine doped tin-oxide nano-particles by Sol-Gel methods, *International Journal of Science and Research*, 2015, **4**, pp. 530-533.
183. Supriyono, H. Surahman, Y. K. Krisnandi, J. Gunlazuardi, Preparation and characterization of transparent conductive SnO<sub>2</sub>-F thin film deposited by spray pyrolysis: relationship between loading level and some physical properties, *Procedia Environmental Sciences* 2015, **28**, pp. 242-251. DOI : [10.1016/j.proenv.2015.07.031](https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.07.031).
184. J.-J. Rousseau, « Les semi-conducteurs », (2006). [http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/j-j-rousseau/enseignements/physique/02/cours\\_elec/semicon.pdf](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/j-j-rousseau/enseignements/physique/02/cours_elec/semicon.pdf) [Valable au 10/08/18].
185. M. Girtan, A. Bouteville, G. G. Rusu, M. Rusu, Preparation and properties of SnO<sub>2</sub>:F thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2006, **8** (1), pp. 27-30.
186. A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jlassi, Effect of fluorine doping on the structural optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray ultrasonic, *Superlattices and Microstructures*, 2014, **70**, pp. 61-69. DOI : [10.1016/j.spmi.2014.02.005](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.02.005).
187. C. D. Canestraro, M. M. Oliveira, R. Valaski, M. V. S. da Silva, D. G. F. David, I. Pepe, A. F. da Silva, L. S. Roman, C. Persson, Strong inter-conduction band absorption in heavily fluorine doped tin dioxide, *Applied Surface Science*, 2008, **255**, pp. 1874-1879. DOI : [10.1016/j.apsusc.2008.06.113](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.113).
188. S. Wu, S. Yuan, L. Shi, Y. Zhao, J. Fang, Preparation, characterization and electrical properties of fluorine-doped tin dioxide nanocrystals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **346**, pp. 12-16. DOI : [10.1016/j.jcis.2010.02.031](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.02.031).
189. F. de Moure-Flores, A. Guillén-Cervantes, K. E. Nieto-Zepeda, J. G. Quinones-Galvan, A. Hernandez-Hernandez, M. de la L. Olvera, M. Meléndez-Lira, SnO<sub>2</sub>:F thin films deposited

by RF magnetron sputtering: effect of the SnF<sub>2</sub> amount in the target on the physical properties, *Revista Mexicana de Fisica*, 2013, **59**, pp. 335-338.

190. P. S. Patil, R. K. Kwar, T. Seth, D. P. Amalnerkar, P. S. Chigare, Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin films, *Ceramics International*, 2003, **29**, pp. 725-734. DOI : [10.1016/S0928-4257\(03\)00011-1](https://doi.org/10.1016/S0928-4257(03)00011-1).

191. M. Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel, réalisée sous la direction de A. Chala pour l'obtention du grade de PhD de l'Université Mohamed Khider de Biskra, (2014), 231 p., [http://thesis.univ-biskra.dz/196/1/phy\\_d1\\_2014.pdf](http://thesis.univ-biskra.dz/196/1/phy_d1_2014.pdf) [Valable au 06/12/2018].

192. Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu, Z. Ye, Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO<sub>2</sub> thin films, *Journal of Crystal Growth*, 2003, **259** (3), pp. 282-285. DOI : [10.1016/j.jcrysgro.2003.07.003](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.07.003).

193. L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, S. Sun, Q. Wang, S. Yan, H. Li, J. Tian, J. Guo, B. Zhou, Q. Xin, Size-Controllable Synthesis of Monodispersed SnO<sub>2</sub> Nanoparticles and Application in Electrocatalysts, *Journal de Physique IVThe Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, pp. 8774-8778. DOI : [10.1021/jp050334g](https://doi.org/10.1021/jp050334g).

194. V. P. Pakharukova, D. A. Yatsenko, E. Y. Gerasimov, A. S. Shalygin, O. N. Martyanov, S. V. Tsybulya, Coherent 3D Nanostructure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Simulation of Whole X-ray Powder Diffraction Pattern, *Solid State Chemistry*, 2016, p. 24. DOI : [10.1016/j.jssc.2016.11.032](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.11.032).

195. A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, P. Berthet, A. M. Huntz, P. Roy, R. Tétot, Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study, *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, **182**, pp. 1171-1176. DOI : [10.1016/j.jssc.2009.02.006](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.02.006).

196. N. Salles, Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium. Simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes, réalisée sous la direction de R. Tétot et O. Politano pour l'obtention du grade de PhD de l'Université de Bourgogne, (2014), 150 p., <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01128315/file/2014DIJOS034.pdf> [Valable au 06/12/2018].

197. X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat, Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to  $\gamma$ -Alumina, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**, pp. 5121-5130.

198. M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces, *Journal of Catalysis*, 2004, **226**, pp. 54-68. DOI : [10.1016/j.jcat.2004.04.020](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.020).

199. A. Amirsalari, S. F. Shayesteh, Effects of pH and calcination temperature on structural and optical properties of alumina nanoparticles, *Superlattices and Microstructures*, 2015, **82**, pp. 507-524. DOI : [10.1016/j.spmi.2015.01.044](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.01.044).

200. M. F. Macêdo, C. C. Osawa, C. A. Bertran, Sol-Gel Synthesis of Transparent Alumina Gel and Pure Gamma Alumina by Urea Hydrolysis of Aluminum Nitrate, *Journal of Sol-Gel*

*Science and Technology*, 2004, **30**, pp. 135-140. DOI : [10.1023/B:JSST.0000039497.46154.8f](https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000039497.46154.8f).

201. Ramanathan, S. K. Roy, R. Bhat, D. D. Upadhyaya, A. R. Biswas, Alumina Powders from Aluminium Nitrate-Urea and Aluminium Sulphate-Urea Reactions -The Role of the Precursor Anion and Process Conditions on Characteristics, *Ceramics International*, 1997, **23**, pp. 45-53.
202. J. L. Shi, J. H. Gao, Z. X. Lin, Formation of Monosized Spherical Aluminium Hydroxide Particles by Urea Method, *Solid State Ionics*, 1989, **32**, pp. 537-543.
203. M. Adachi-Pagano, C. Forano, J.-P. Besse, Synthesis of Al-rich hydroxalite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction—control of size and morphology, *Journal of Materials Chemistry*, 2003, **13**, pp. 1988-1993. DOI : [10.1039/B302747N](https://doi.org/10.1039/B302747N).
204. L. Chalumeau, Dépôt électrolytique de l'or et de l'argent *Technique de l'ingénieur*, 2010, 21 p. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-de-surface-des-metaux-en-milieu-aqueux-42359210/depot-electrolytique-de-l-or-et-de-l-argent-m1625/>.
205. P. A. Kohl, Electrodeposition of gold, *Modern Electroplating*, 2010, pp. 115-130. [https://www.researchgate.net/profile/Selvarani\\_Ganesan/post/Why\\_is\\_it\\_still\\_necessary\\_to\\_use\\_cyanide\\_to\\_electrodeposit\\_gold\\_on\\_aluminum\\_substrate/attachment/59d6218879197b807797fea1/AS%3A297016849649675%401447825743853/download/Electrodeposition+of+Au.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Selvarani_Ganesan/post/Why_is_it_still_necessary_to_use_cyanide_to_electrodeposit_gold_on_aluminum_substrate/attachment/59d6218879197b807797fea1/AS%3A297016849649675%401447825743853/download/Electrodeposition+of+Au.pdf).
206. M.-G. Olivier, « Le dépôt électrolytique des métaux », (2009). [https://moodle.umons.ac.be/pluginfile.php/5919/mod\\_resource/content/1/Depots\\_electrolytiques.pdf](https://moodle.umons.ac.be/pluginfile.php/5919/mod_resource/content/1/Depots_electrolytiques.pdf) [Valable au 18/09/2018].
207. D. E. Heard, M. J. Pilling, Measurement of OH and HO<sub>2</sub> in the Troposphere, *Chemical Reviews*, 2003, **103** (12), pp. 5163-5198.
208. G. Hancock, V. L. Kasyutich, UV Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy of the Hydroxyl Radical, *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 2004, **79** (3), pp. 383-388.
209. Y. Luo, X. R. Wang, L.-I. Ji, Y. Su, EPR Detection of Hydroxyl Radical Generation and its Interaction with Antioxidant system in *Carassius Auratus* Exposed to Pentachlorophenol, *Journal of Hazardous Materials*, 2009,, **171**, pp. 1096–1102. DOI : [10.1016/j.jhazmat.2009.06.132](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.132).
210. R. P. Mason, K. T. Knecht, In Vivo Detection of Radical Adducts by Electron Spin Resonance, *Methods in Enzymology*, 1994, **233**, pp. 112–117.
211. F. C. Cheng, J. F. Jen, T. H. Tsai, Hydroxyl Radical in Living Systems and its Separation Methods, *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2002, **781** ((1-2)), pp. 481-496.
212. O. I. Aruoma, Deoxyribose Assay for Detecting Hydroxyl Radicals Oxygen Radicals in Biological Systems, Part C, *Oxygen Radicals in Biological Systems, Part C, Methods in Enzymology*, 1994, **233**, pp. 57-66.

213. W. A. Armstrong, D. W. Grant, The Aqueous Benzoate System as a Sensitive Dosimeter for Ionizing Radiations, *Canadian Journal of Chemistry - Revue Canadienne de Chimie*, 1960, **38** (6), pp. 845-850.
214. X. W. Fang, G. Mark, C. von Sonntag, OH Radical Formation by Ultrasound in Aqueous Solutions .1. the Chemistry Underlying the Terephthalate Dosimeter, *Ultrasonics Sonochemistry*, 1996, **3** (1), pp. 57-63. DOI : [10.1016/1350-4177\(95\)00032-1](https://doi.org/10.1016/1350-4177(95)00032-1).
215. Y. X. Fang, X. Q. Guo, Investigation of The Anthracene-Nitroxide Hybrid Molecule as a Probe for Hydroxyl Radicals, *Analyst*, 2001, **126** (10), pp. 1800-1804.
216. C. Aliaga, A. Aspee, J. C. Scaiano, A New Method to Study Antioxidant Capability: Hydrogen Transfer from Phenols to a Prefluorescent Nitroxide, *Organic Letters*, 2003, **5** (22), pp. 4145-4148.
217. S. Pou, Y. I. Huang, A. Bhan, V. S. Bhaddi, R. S. Hosmane, S. Y. Wu, G.-L. Cao, G. M. Rosen, A Fluorophore-Containing Nitroxide as a Probe to Detect Superoxide and Hydroxyl Radical Generated by Stimulated Neutrophils, *Analytical Biochemistry*, 1993, **212** (1), pp. 85-90. DOI : [10.1006/abio.1993.1295](https://doi.org/10.1006/abio.1993.1295).
218. H. Kaur, B. Halliwell, Detection of Hydroxyl Radicals by Aromatic Hydroxylation, *Oxygen Radicals in Biological Systems, Part C; Book Series: Methods in Enzymology* 1994, **233**, pp. 67-82.
219. D. M. Patwell, A. McArdle, J. E. Morgan, T. A. Patridge, M. J. Jackson, Release of Reactive Oxygen and Nitrogen Species from Contracting Skeletal Muscle Cells, *Free Radical Biology and Medicine*, 2004, **37** (7), pp. 1064-1072.
220. J. G. Miller, S. C. Fry, N-[H-3]Benzoylglycylglycylglycine as a Probe for Hydroxyl Radicals, *Analytical Biochemistry*, 2004, **335** (1), pp. 126-134.
221. J. Huang, D. Stockwell, A. Boulesbaa, J. Guo, T. Lian, Comparison of Electron Injection Dynamics from Rhodamine B to In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, and ZnO Nanocrystalline Thin Films, *Journal of Physical Chemistry*, 2008, **112** (13), pp. 5203-5212. DOI : [10.1021/jp077492n](https://doi.org/10.1021/jp077492n).
222. T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO<sub>2</sub> Dispersions, *Journal of Physical Chemistry*, 1998, **102** (30), pp. 5845-5851. DOI : [10.1021/jp980922c](https://doi.org/10.1021/jp980922c).
223. J. Pláteník, P. Stopka, M. Vejrazka, S. Stípek, Quinolinic Acid-Iron(II) Complexes: Slow Autoxidation, but Enhanced Hydroxyl Radical Production in the Fenton Reaction, *Free Radical Research*, 2001, **34** (5), pp. 445-459.
224. D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. A. C. M. Beenackers, Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2001, **77**, pp. 102-116. DOI : [10.1002/jctb.532](https://doi.org/10.1002/jctb.532).
225. P. J. Espinoza-Montero, R. Vasquez-Medrano, J. G. Ibanez, B. A. Frontana-Urribea, Efficient Anodic Degradation of Phenol Paired to Improved Cathodic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at

BDD Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, **160**, pp. G3171-G3177. DOI : [10.1149/2.027307jes](https://doi.org/10.1149/2.027307jes).

226. S. Fierro, E. Passas-Lagos, E. Chatzisyneon, D. Mantzavinos, C. Comninellis, Pseudo-potentiostatic electrolysis by potential buffering induced by the oxygen evolution reaction, *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**, pp. 1358-1361. DOI : [10.1016/j.elecom.2009.04.038](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.04.038).

227. A. Darchen, Potentiels standards d'oxydoréduction - Déterminations et applications, *Techniques de l'ingénieur*, 2011, 28 p. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/proprietes-electriques-et-electrochimiques-42336210/potentiels-standards-d-oxydoreduction-k810/> [Valable au 06/12/2018].

228. R. Sanjinés, Physique des Couches Minces, *Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*, (2011), 16 p., <https://sb.epfl.ch/files/content/sites/fsb/files/sph/TP3/notices/PhysCouchesMinces.pdf> [Valable au 06/12/2018].

229. B. Amana, C. Richter, O. Heckmann, Effet Hall dans les métaux et dans les semi-conducteurs, *Université de Cergy-Pontoise*, 26 p., [https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUKEwi3zcGC9I3fAhXmz4UKHZN4BLkQFjAAegQIChAC&url=https%3A%2F%2Fwww.u-cergy.fr%2F\\_attachments%2Ftp-master1-physique-article-5%2FEFFET\\_HALL.pdf%3Fdownload%3Dtrue&usq=AOvVaw3Zz1c24DeSr4Qd3jjkFWWh](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUKEwi3zcGC9I3fAhXmz4UKHZN4BLkQFjAAegQIChAC&url=https%3A%2F%2Fwww.u-cergy.fr%2F_attachments%2Ftp-master1-physique-article-5%2FEFFET_HALL.pdf%3Fdownload%3Dtrue&usq=AOvVaw3Zz1c24DeSr4Qd3jjkFWWh) [Valable au 06/12/2018].

230. B. Frère, P.-X. Marique, Effet Hall, *Université de Liège*, (2004), 10 p., <https://studylibfr.com/doc/1842879/effet-hall---université-de-liège> [Valable au 06/12/2018].

231. F. Detrez, « Microscopie à force atomique », (2006). <http://fabrice.detrez.free.fr/Doc/AFM.pdf> [Valable au 10/09/2018].

232. T. Binh, Chap. 5: Les outils de la nanotechnologie ; AFM : concepts de base, *Polytech Lyon*, (2012), 44 p., <http://spiralconnect.univ-lyon1.fr/spiral-files/download?mode=inline&data=1664304> [Valable au 06/12/2018].

233. J.-C. Rivoal, C. Frétygny, Microscopie à force atomique (AFM), *Techniques de l'ingénieur*, 2005, 19 p. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/mesures-tridimensionnelles-et-etats-de-surface-42409210/microscopie-a-force-atomique-afm-r1394/> [Valable au 06/12/2018].

234. J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, *Techniques de l'ingénieur*, 2013, 19 p. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/> [Valable au 06/12/2018].

235. L. Maniguet, F. Roussel, F. Charlot, F. Robaut, Principes de base et évolution de la microscopie électronique à balayage, *INRA Nancy*, (2013), 65 p., [https://www6.inra.fr/rmui/content/download/3174/31568/version/1/file/Nancy2013\\_MANIGUET.pdf](https://www6.inra.fr/rmui/content/download/3174/31568/version/1/file/Nancy2013_MANIGUET.pdf) [Valable au 06/12/2018].

236. « Le MEB : Microscope Electronique à Balayage », (2010). <http://lasciencepourtous.cafe-sciences.org/articles/lemebmicroscopeelectroniqueabalayage/> [Valable au 8/03/2018].
237. C. J. G. Plummer, Caractérisation des polymères par microscopie électronique, *Techniques de l'ingénieur*, 2001, 12 p. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plastochimie-et-analyse-physico-chimique-42139210/caracterisation-des-polymeres-par-microscopie-electronique-am3282/> [Valable au 06/12/2018].
238. N. Nabeebaccus, *Développement du mode environnemental en microscopie électronique à balayage pour la caractérisation et l'étude de la matière organique dans des roches de schiste*; Rapport de stage pour l'ENSICAEN: (2016), 48 p., <https://scholar.harvard.edu/files/nasar/files/rapportnasar.pdf> [Valable au 12/06/2018].
239. J. L. Frédéric Serna, Jean-Marc Carpentier, La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologique, *Chimie Nouvelle*, 2014, **116**, pp. 1-12.
240. P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, *Université de Bordeaux*, (2012), 209 p., <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00671294/document> [Valable au 06/12/2018].
241. J.-F. Nicoud, Principes de spectroscopie UV-visible, *Université de Strasbourg*, 47 p., [http://kiwinucleaire.free.fr/Chimie Organique/Principes Spectro UV-Visible \(cours JFN - Noir et Blanc\).pdf](http://kiwinucleaire.free.fr/Chimie%20Organique/Principes%20Spectro%20UV-Visible%20(cours%20JFN%20-%20Noir%20et%20Blanc).pdf) [Valable au 06/12/2018].
242. X. Bataille, Spectrophotométrie UV-Visible, (2002), 25 p., [http://eduscol.education.fr/rnchimie/chi\\_gen/dossiers/xb/2\\_uv.pdf](http://eduscol.education.fr/rnchimie/chi_gen/dossiers/xb/2_uv.pdf) [Valable au 06/12/2018].
243. F. Denat, Spectroscopie UV-visible, *Université de Bourgogne*, (2016), 24 p., <https://docplayer.fr/16068111-Spectroscopie-uv-visible-pr-franck-denat-icmub-umr-5260-9-av-alain-savary-bp-47870-21078-dijon-franck-denat-u-bourgogne-fr.html> [Valable au 06/12/2018].
244. R. Moncorgé, Matériaux luminescents : techniques de caractérisation optique et spectroscopique, *Techniques de l'ingénieur*, 2015, 26 p. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/materiaux-pour-l-optique-42450210/materiaux-luminescents-techniques-de-caracterisation-optique-et-spectroscopique-e6327/> [Valable au 06/12/2018].
245. M. Di Benetto, Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, *Ecole des Mines de St Etienne*, (2008), 36 p., <https://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/uv-vis2.pdf> [Valable au 06/12/2018].
246. F. Khalilzadeh-Rezaie, I. O. Oladeji, G. T. Yusuf, J. Nath, N. Nader, S. Vangala, J. W. Cleary, W. V. Schoenfeld, R. E. Peale, Optical and electrical properties of tin oxide-based thin films prepared by streaming process for electrodeless electrochemical deposition, 2015, **1805**, p. 7. DOI : [10.1557/opl.2015.571](https://doi.org/10.1557/opl.2015.571).
247. M. A. Sánchez-García, A. Maldonado, L. Castañeda, R. Silva-González, M. D. I. L. Olvera, Characteristics of SnO<sub>2</sub>:F thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis : effect of

water content in solution and substrate temperature, *Materials Sciences and Applications*, 2012, **3**, pp. 690–696. DOI : [10.4236/msa.2012.310101](https://doi.org/10.4236/msa.2012.310101).

248. F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, NY, McGraw Hill, (1965) 651 p. ISBN: [9781577666127](https://www.amazon.com/dp/9781577666127).

249. P. V. Mieghem, Theory of band tails in heavily doped semiconductors, *Reviews of Modern Physics*, 1992, **64**, pp. 755–793. DOI : [10.1103/RevModPhys.64.7550](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.7550).

250. P. J. Pearce, R. J. J. Simkins, Acid Strengths of Some Substituted Picric Acids, *Canadian Journal of Chemistry*, 1968, **46** (2), pp. 241-248. DOI : [10.1139/v68-038](https://doi.org/10.1139/v68-038).

251. J. Koponen, Review of water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems, réalisée sous la direction de J. Ahola pour l'obtention du grade de Master of Science de l'Lappeenranta University of Technology, (2015), 94 p., <https://www.fichier-pdf.fr/2017/11/30/mscthesis-jkk/mscthesis-jkk.pdf> [Valable au 06/12/2018].

252. D. F. Cox, T. B. Fryberger, S. Semanchik, Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO<sub>2</sub>(110)-1x1 surface, *Physical Review B*, 1988, **38** (3), pp. 2072–2083.

253. E. de Frésart, J. Darville, J. M. Gilles, Influence of the surface reconstruction on the work function and surface conductance of (110) SnO<sub>2</sub>, *Applied Surface Science*, 1982, **11-12**, pp. 637–651. DOI : [10.1016/0378-5963\(82\)90109-X](https://doi.org/10.1016/0378-5963(82)90109-X).

254. J. W. Erickson, S. Semancik, Surface conductivity changes in SnO<sub>2</sub>(110): Effects of oxygen, *Surface Science*, 1987, **187** (2-3), pp. L658–L668. DOI : [10.1016/S0039-6028\(87\)80054-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80054-7).

255. L. Liu, Z. Mei, A. Tang, A. Azarov, A. Kuznetsov, Q.-K. Xue, X. Du, Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO, *Physical Review B*, 2016, **93** (23), pp. 235305-1-235305-6. DOI : [10.1103/PhysRevB.93.235305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.235305).

256. J. Buckeridge, C. R. A. Catlow, M. R. Farrow, A. J. Logsdail, D. O. Scanlon, T. W. Keal, P. Sherwood, S. M. Woodley, A. A. Sokol, A. Walsh, Deep vs shallow nature of oxygen vacancies and consequent n-type carrier concentrations in transparent conducting oxides, *Physical Review Materials*, 2018, **2**, pp. 054604-1–054604-15. DOI : [10.1103/PhysRevMaterials.2.054604](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.054604).

257. P. A. Cox, R. G. Egdell, C. Harding, W. R. Patterson, P. J. Taverner, Surface properties of antimony doped tin(IV) oxide: a study by electron spectroscopy, *Surface Science*, 1982, **123** (2-3), pp. 179–203. DOI : [10.1016/0039-6028\(82\)90322-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90322-3).

258. C. G. Forstad, R. H. Rediker, Electrical Properties of High-Quality Stannic Oxide Crystals, *Journal of Applied Physics*, 1971, **42** (7), pp. 2911–2918. DOI : [10.1063/1.1660648](https://doi.org/10.1063/1.1660648).

259. A. Janotti, J. B. Varley, J. L. Lyons, C. G. Van de Walle, Controlling the conductivity in oxide semiconductors in *Functional metal oxide nanostructures*, Wu J., C. J., Han W.-Q., Janotti A., Kim H.-C. Ed. Springer (2012), 368 p.

260. B. Thiel, R. Helbig, Growth of SnO<sub>2</sub> single crystals by a vapour phase reaction method, *Journal of Crystal Growth*, 1976, **32**, pp. 259-264.
261. R. D. Shannon, R. C. Shannon, O. Medenbach, R. X. Fischer, Refractive Index and Dispersion of Fluorides and Oxides, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2002, **31** (4), pp. 931-970. DOI : [0047-2689/2002/31\(4\)/931/40/\\$35.00](https://doi.org/10.1063/1.136140).
262. F. Khalilzadeh-Rezaie, I. O. Oladeji, G. T. Yusuf, J. Nath, N. Nader, S. Vangala, J. W. Cleary, W. V. Schoenfeld, R. E. Peale, *Optical and electrical properties of tin oxide-based thin films prepared by streaming process for electrodeless electrochemical deposition*, in MRS Spring Meeting & Exhibit, (April 06th – 10th, 2015, San Francisco, USA), programme scientifique, p. 7., DOI : [10.1557/opl.2015.571](https://doi.org/10.1557/opl.2015.571).
263. Z. Y. Banyamin, P. J. Kelly, G. West, J. Boardman, Electrical and optical properties of fluorine doped tin oxide thin films prepared by magnetron sputtering, *Coatings*, 2014, **4**, pp. 732–746. DOI : [10.3390/coatings4040732](https://doi.org/10.3390/coatings4040732).
264. L. Hua, Z. Fang, M. Li, J. Cheng, Q. Huang, L. Duan, Y. Shao, Controlled synthesis of SnO<sub>2</sub> with hierarchical micro/nano structure, *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 2014, **19** (2), pp. 93 – 105. DOI : [10.1007/s11859-014-0984-6](https://doi.org/10.1007/s11859-014-0984-6).
265. K. Haddad, A. Abokifa, S. Kavadiya, T. S. Chadha, P. Shetty, Y. Wang, J. Fortnera, P. Biswas, Growth of single crystal, oriented SnO<sub>2</sub> nanocolumn arrays by aerosol chemical vapour deposition, *CrystEngComm*, 2016, **18** (39), pp. 7544 – 7553. DOI : [10.1039/C6CE01443G](https://doi.org/10.1039/C6CE01443G).
266. A. S. Mohamad, K. F. Hoettges, M. P. Huges, *Assembly of tin oxide nanowires for dielectrophoretic response modeling*, in 2015 International Conference on Information Technology Systems and Innovation ICITSI-2015, (November 16<sup>th</sup> – 19<sup>th</sup>, 2015, Bandung, Bali), 4 p., DOI : [10.1109/ICITSI.2015.7437712](https://doi.org/10.1109/ICITSI.2015.7437712).
267. J. Robertson, Electronic structure of SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub>, *Journal of Physics C : Solide State Physics*, 1979, **12**, pp. 4767-4776.
268. D. Imad, Etude comparative des propriétés électriques de PbO<sub>2</sub> préparé par voie chimique et électrochimique, réalisée sous la direction de L. Zerroual pour l'obtention du grade de Magister de l'Université Ferhat Abbas-Setif 1, (2014), 102 p., [https://www.univ-setif.dz/MMAGISTER/images/facultes/TEC/2014/DERAFA\\_IMAD.pdf](https://www.univ-setif.dz/MMAGISTER/images/facultes/TEC/2014/DERAFA_IMAD.pdf) [Valable au 06/12/2018].
269. O. Simond, C. Comninellis, G. Foti, Anodic oxidation of organics on oxide anodes, *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*, 1998, pp. 165-168.
270. O. Ganzenko, D. Huguenot, E. D. v. Hullebusch, G. Esposito, M. A. Oturan, Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches, *Environmental Science Pollution Research*, 2014, **21**, pp. 8943-8524. DOI : [10.1007/s11356-014-2770-6](https://doi.org/10.1007/s11356-014-2770-6).
271. R. Pelegrini, P. Peralta-Zamora, A. R. d. Andrade, J. Reyes, N. Durán, Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes, *Applied Catalysis B : Environnemental*, 1999, **22**, pp. 83-90.

272. B. Winter, M. Faubel, I. V. Hertel, C. Pettenkofer, S. E. Bradforth, B. Jagoda-Cwiklik, L. Cwiklik, P. Jungwirth, Electron binding energies of hydrated  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{OH}^-$ : Photoelectron spectroscopy of aqueous acid and base solutions combined with electronic structure calculations, *Journal of American Chemical Society*, 2006, **128** (12), pp. 3864-3865. DOI : [10.1021/ja0579154](https://doi.org/10.1021/ja0579154).
273. M. Chaplin, « Water Structure and Science », [http://www1.lsbu.ac.uk/water/water\\_structure\\_science.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html) [Valable au 2 Octobre 2018].
274. D. W. Arnold, C. Xu, D. M. Neumark, Spectroscopy of the transition state: Elementary reactions of the hydroxyl radical studied by photoelectron spectroscopy of O, *Journal of Chemical Physics*, 1995, **102** (15), pp. 6088-6099.
275. E. V. Silletta, M. E. Tuckerman, A. Jerschow, Unusual Proton Transfer Kinetics in Water at the Temperature of Maximum Density, *Physical Review Letters*, 2018, **121** (7), pp. 076001-1–076001-1. DOI : [10.1103/PhysRevLett.121.076001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.076001)
276. J. L. Gland, Molecular and atomic adsorption of oxygen on the Pt(111) and Pt(S)-12(111)  $\times$  (111) surfaces, *Surface Science*, 1980, **93** (2-3), pp. 487-514. DOI : [10.1016/0039-6028\(80\)90278-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90278-2).
277. K. Higuchi, H. Sugiyama, J. Kubota, Molecular and Dissociative Adsorption of Oxygen on Solid Oxide Fuel Cell Cathode Materials of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ , and  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  Studied by Temperature- Programmed Desorption, *Journal of physical Chemistry C*, 2017, **121** (27), pp. 14581–14588. DOI : [10.1021/acs.jpcc.7b02653](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02653).
278. A. Bielanski, M. Najbar, Adsorption species of oxygen on the surfaces of transitional metal oxides, *Journal of Catalysis*, 1972, **25** (3), pp. 398 – 406. DOI : [10.1016/0021-9517\(72\)90241-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(72)90241-2).
279. K. D. Sevier, Atomic electron binding energies, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1979, **24** (4), pp. 323 – 371. DOI : [10.1016/0092-640X\(79\)90012-3](https://doi.org/10.1016/0092-640X(79)90012-3).





# Annexes

---

## Annexe A. Informations complémentaires sur le composé commercial TCO22-15 SOLARONIX

Les informations commerciales concernant le produit de référence testé dans ce manuscrit sont regroupées à la figure ci-dessous. Veuillez consulter le site du fournisseur pour plus de détails sur les autres produits proposés (<https://www.solaronix.com/materials/products/>, [Valable au 12/12/2018]). Il est intéressant de noter que la société SOLARONIX propose d'imprimer des couches d'oxydes conductrices sur un support choisi et fourni par le client.

### TCO22-15

Transparent Conducting Oxide Coated Glass.

TCO22-15 is a 2.2 mm thick sodalime glass coated on one side with a conductive fluorine doped tin oxide layer, having a sheet resistivity of 15  $\Omega$ /sq.

Glass type:.....sodalime  
 Glass thickness:.....2.2 mm  
 Conducting layer: .....FTO (fluorine tin oxide, SnO<sub>2</sub>:F)  
 Surface resistivity:.....~15 ohm/sq.  
 Transmission:.....> 80 % from 400 to 700 nm

Save up to 15% with boxes instead of individual items!

Ref.	Unit Size	Price
43205	5 x 5 cm [1 pc.]	CHF 5.-
43271	5 x 5 cm, 1 box [10 pcs.]	CHF 45.-
43274	5 x 5 cm, 10 boxes [100 pcs.]	CHF 425.-

Ref.	Unit Size	Price
43210	10 x 10 cm [1 pc.]	CHF 10.-
43272	10 x 10 cm, 1 box [10 pcs.]	CHF 90.-
43275	10 x 10 cm, 10 boxes [100 pcs.]	CHF 850.-

Ref.	Unit Size	Price
43230	30 x 30 cm [1 pc.]	CHF 70.-
43273	30 x 30 cm, 1 box [5 pcs.]	CHF 280.-
43276	30 x 30 cm, 5 boxes [25 pcs.]	CHF 1'400.-



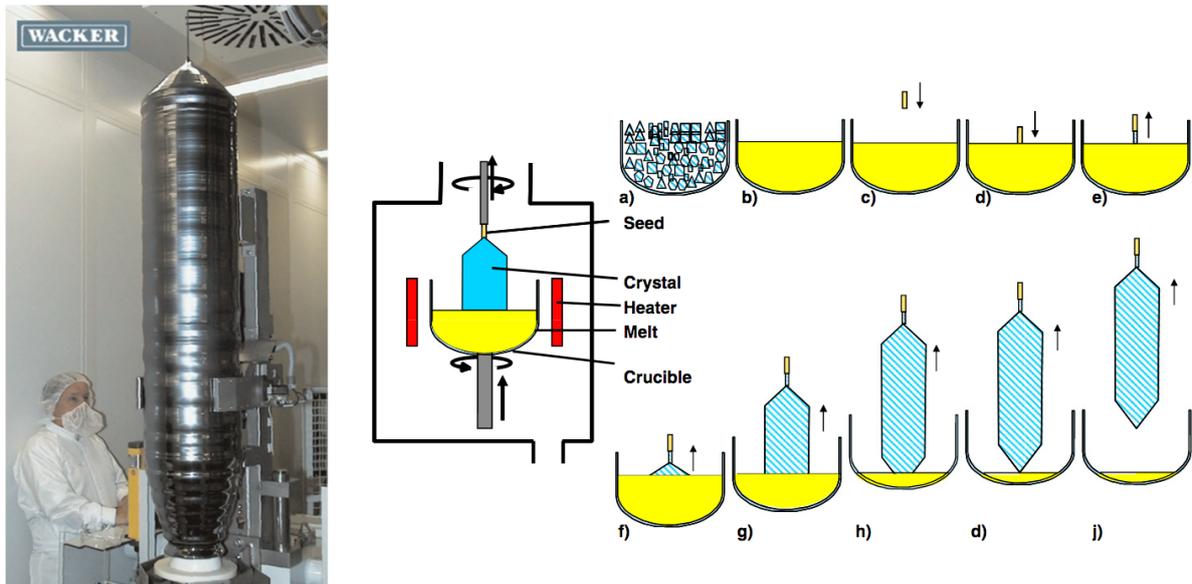
#### TCO Coating Service

Get a fluorine-doped tin oxide (FTO) transparent and conductive coating on your substrates: ceramics, glasses, quartz, or any heat resistant substrate. Inquiries are welcome.

Informations commerciales à propos du produit TCO22-15 SOLARONIX

## Annexe B. Procédé de Czochralski

Le procédé de Czochralski (Cz) est un procédé de croissance de cristaux monocristallins de grande dimension (plusieurs centimètres, cf. figure ci dessous). Ces monocristaux « géants » sont utilisés dans l'industrie électronique (cristaux semi-conducteurs de silicium dopé appelé wafer de silicium), pour les études métallurgiques et pour des applications de pointe.



**Figure :** (A)— Photographie d'un monocristal de silicium de 300 mm de diamètre (250 kg) obtenu par méthode Cz ; (B) — Schéma du principe de la méthode Cz (à gauche) et illustration des différentes étapes (a – j) du processus Cz pour la croissance d'un cristal de silicium. (a) - La matière première polycristalline est fondue (b) - dans un creuset ; (c, d) - procédure d'ensemencement : le germe cristallin est plongé dans la masse fondue, suivi par un retrait (e), un épaulement ; (f) - une croissance cylindrique ; (g) - une croissance du cône terminal ; (h) - décollement final du cristal ; (i) - refroidissement et retrait du cristal (j)

La méthode, présentée étape par étape sur le schéma ci-dessus, consiste en une solidification dirigée à partir d'un germe monocristallin de petite taille. On part du matériau fondu à une température à peine supérieure au point de fusion, avec un gradient de température contrôlé. Le germe est placé dans une « navette » suspendue au-dessus du liquide par une tige. Le liquide se solidifie sur le germe en gardant la même organisation cristalline (épitaxie) au fur et à mesure que l'on tire le germe vers le haut tout en le faisant tourner lentement.

[réf] G. Müller, J. Friedrich, *Methods for Bulk Growth of Inorganic Crystals: Crystal Growth*, Encyclopedia of Condensed Matter Physics, 2005, pp. 262-274. DOI : [10.1016/B978-0-12-803581-8.01010-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.01010-9).

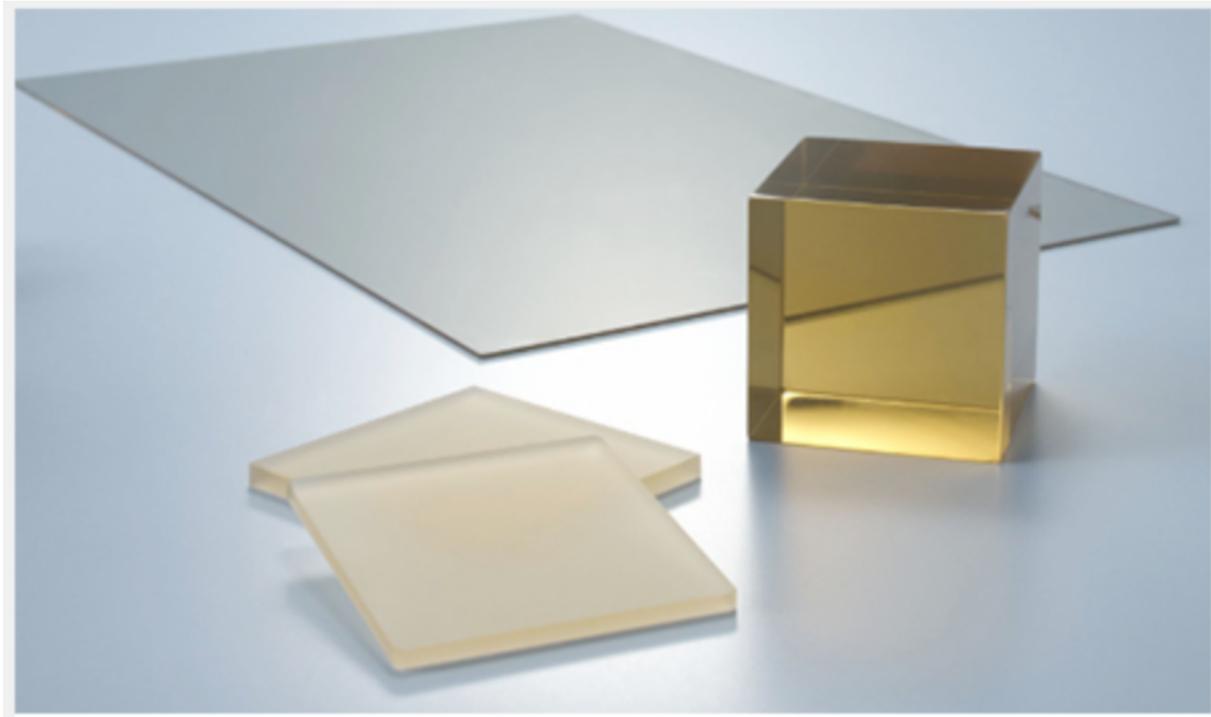
## Annexe C. Caractéristiques du verre commercial VITREFLAM

Verre commercial acheté auprès du fournisseur VITREFLAM (<https://www.vitreflam.com/>) spécialisé dans les vitres réfractaires pour insert (cf. facture ci-dessous).

Produit / Référence	Prix unitaire (HT)	Prix unitaire (TTC)	Réduction	Qté	Total à payer (TTC)
Livraison Express	5,75 €	6,90 €	--	1	6,90 €
Vitre vitrocéramique 500x500 standard	95,63 €	114,75 €	--	1	114,75 €

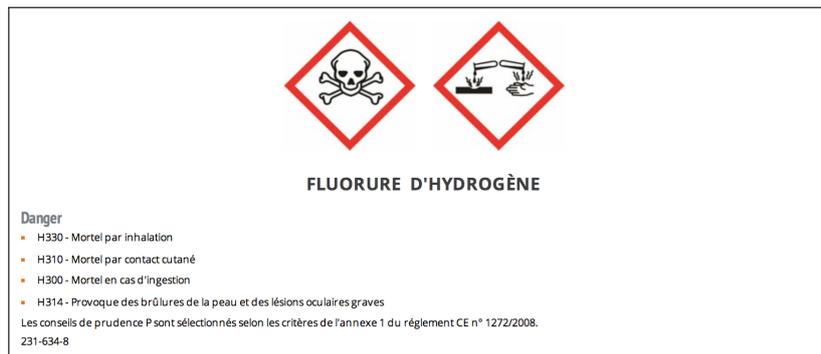
Facture pour l'achat d'une vitre vitroceramique NEOCERAM chez le fournisseur VITREFLAM

Le verre en question est un verre NEOCERAM produit par la société Nippon Electric Glass (<https://www.neg.co.jp/en/>). Il s'agit d'un verre céramique réfractaire, les constructeurs annoncent un coefficient de dilatation thermique nul jusqu'à 800 °C et une tenue du verre jusqu'à 1200 °C. Le produit est disponible sous forme de vitre mais aussi de cube (cf. photographie ci-dessous)



Photographie des différentes formes de verre céramique produit par la société Nippon Electric Glass  
(<https://www.neg.co.jp/en/>)

## Annexe D. Données toxicologique des composés fluorés



Tous les composés contenant du fluor, tels que  $\text{NH}_4\text{F}$  ou  $\text{SnF}_2$  se décomposent en solution aqueuse pour former de l'acide fluorhydrique HF. Leur manipulation requiert donc les mêmes précautions que celles nécessaires à l'utilisation de HF.

La particularité majeure de HF est qu'il attaque le verre, l'équipement utilisé ne doit donc pas en être constitué. Son stockage et sa manipulation sont à réaliser avec des éléments en plastique de préférence fluorés (certains plastiques comme le polyéthylène peuvent être dissous par des solutions concentrés) ou en teflon.

L'utilisation de HF se fait uniquement sous hotte aspirante et nécessite les EPI standard : blouse, lunette de protection, gant (de préférence en latex), ainsi que des EPI supplémentaires : tablier en plastique et tout autre qui permettrait de couvrir les zones exposées. En cas de projection, avérée ou probable, les éléments contaminés doivent être retirés et stockés en lieu sûr. Une solution de gluconate de calcium (de préférence sous forme de gel) doit être à disposition des opérateurs afin de neutraliser les projections acides :  $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2$

Les déchets issus de l'exploitation de HF sont stockés à part, ils peuvent être neutraliser avec du carbonate de calcium afin de pouvoir être retraités.

Veillez consulter les références listées ci-dessous avant toute manipulation de HF :

[Réf-1] A. Barnaux, M. Bisson F. Ghillebaert, D. Guillard, K. Tack, Acide fluorhydrique, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 2011, 108 p., <https://substances.ineris.fr/fr/substance/getDocument/2705> [Valable au 06/12/2018].

[Réf-2] CHRU de Lille, Les dangers de l'acide fluorhydrique, <http://cap.chru-lille.fr/GP/magazines/96685.html> [Valable au 06/12/2018].

[Réf-3] A. S. Idemudia, Consignes pour la manipulation de HF et les premiers secours, 4 p., <https://www.unige.ch/medecine/steps/files/5614/5935/2439/consigneacidefluorhydriq.pdf> [Valable au 06/12/2018].

## Annexe E. Informations complémentaires sur le demi-napoléon (pièce en or)

La pièce en or utilisé est représentée sur la photographie ci dessous. Son achat a été effectué auprès du comptoir national de l'or à nîmes (<https://www.gold.fr/comptoirs-achat-vente-or/nimes/>). L'achat d'une pièce non boursable permet de l'acquérir pour le prix de sa masse en or (environ 2,9 g soit environ 100€).



Photographie d'un demi Napoléon de 1858 (identique à celui de 1857)

<http://www.20francsor.com/10-francs-or/1858/10-francs-or-1858-Napoleon-III-grand-module.html>

Valeur intrinsèque	102.40 €	Métal	Or
Prime (?)	13.3 %	Diamètre	19.0 mm
Titre	900.0 ‰	Date	1899
Poids	3.23 g	Tirage	23 680 424
Pays	France		

Informations pratiques à propos du demi-napoléon [Valable au 12/12/2018]

(<https://www.gold.fr/demi-napoleon/>)

L'achat d'une pièce plutôt que d'une solution de chlorure aurique a été motivé par le prix de ces solutions (cf. figure ci-dessous, environ 150 € pour 0,5 g d'or) et par le fait que le format ne convenait pas à notre utilisation (1mL de solution, stockage et conservation plus compliqué).

# AuCl<sub>3</sub>

[FDS](#) [Specification Sheet \(PDF\)](#) [Similar Products](#)

Conditionnement - SKU	Disponibilité	Prix (EUR)	Quantité
334049-500MG	✔ Disponible pour expédition le 12.12.18 - <a href="#">A PARTIR DE</a>	143.00	0 <a href="#">★</a> <a href="#">i</a>
334049-5G	✔ Disponible pour expédition le 12.12.18 - <a href="#">A PARTIR DE</a>	680.00	0 <a href="#">★</a> <a href="#">i</a>

[Commandes Bulk?](#)[AJOUTER AU PANIER](#)

Informations sur le coût d'une solution contenant des ions auriques

[https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/334049?lang=fr&region=FR&cm\\_sp=Insite-\\_-prodRecCold\\_xviews-\\_-prodRecCold5-1](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/334049?lang=fr&region=FR&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xviews-_-prodRecCold5-1)

## Annexe F. Tableaux de valeurs permettant de tracer les graphiques de la Figure 4.3.2—2

Première série de valeurs :

Solution N°	V du réactif (de la concentration), L			V <sub>2</sub> de solution, L	Quantité de matière, mol			Concentration des composants dans la solution de volume final, mol/L			Abs à 550 nm
	RhB (2*10 <sup>-6</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (2,6*10 <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5*10 <sup>-3</sup> )		RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (HO <sup>•</sup> )	
Conc.,mol/L	0,000002	0,0026	0,005								
1	2,50E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,50E-03	5,00E-09	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,197
2	2,50E-03	1,00E-05	0,00E+00	2,51E-03	5,00E-09	2,60E-08	0,00E+00	1,99E-06	1,04E-05	0,00E+00	0,173
3	2,50E-03	1,00E-05	1,00E-05	2,52E-03	5,00E-09	2,60E-08	5,00E-08	1,98E-06	1,03E-05	1,98E-05	0,134
4	2,50E-03	1,00E-05	2,00E-05	2,53E-03	5,00E-09	2,60E-08	1,00E-07	1,98E-06	1,03E-05	3,95E-05	0,117
5	2,50E-03	1,00E-05	3,00E-05	2,54E-03	5,00E-09	2,60E-08	1,50E-07	1,97E-06	1,02E-05	5,91E-05	0,101
6	2,50E-03	1,00E-05	4,00E-05	2,55E-03	5,00E-09	2,60E-08	2,00E-07	1,96E-06	1,02E-05	7,84E-05	0,085

Solution N°	V du réactif (de la concentration), L			V <sub>2</sub> de solution, L	Quantité de matière, mol			Concentration des composants dans la solution de volume final, mol/L			Abs à 550 nm
	RhB (2*10 <sup>-6</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (2,6*10 <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5*10 <sup>-3</sup> )		RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (HO <sup>•</sup> )	
Conc.,mol/L	0,000002	0,0026	0,005								
1	2,50E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,50E-03	5,00E-09	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,192
2	2,50E-03	2,00E-05	0,00E+00	2,52E-03	5,00E-09	5,20E-08	0,00E+00	1,98E-06	2,06E-05	0,00E+00	0,164
3	2,50E-03	2,00E-05	1,00E-05	2,53E-03	5,00E-09	5,20E-08	5,00E-08	1,98E-06	2,06E-05	1,98E-05	0,099
4	2,50E-03	2,00E-05	2,00E-05	2,54E-03	5,00E-09	5,20E-08	1,00E-07	1,97E-06	2,05E-05	3,94E-05	0,062
5	2,50E-03	2,00E-05	3,00E-05	2,55E-03	5,00E-09	5,20E-08	1,50E-07	1,96E-06	2,04E-05	5,88E-05	0,051
6	2,50E-03	2,00E-05	4,00E-05	2,56E-03	5,00E-09	5,20E-08	2,00E-07	1,95E-06	2,03E-05	7,81E-05	0,053

Solution N°	V du réactif (de la concentration), L			V <sub>2</sub> de solution, L	Quantité de matière, mol			Concentration des composants dans la solution de volume final, mol/L			Abs à 550 nm
	RhB (2*10 <sup>-6</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (2,6*10 <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5*10 <sup>-3</sup> )		RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (HO <sup>•</sup> )	
Conc.,mol/L	0,000002	0,0026	0,005								
1	2,50E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,50E-03	5,00E-09	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,176
2	2,50E-03	3,00E-05	0,00E+00	2,53E-03	5,00E-09	7,80E-08	0,00E+00	1,98E-06	3,08E-05	0,00E+00	0,168
3	2,50E-03	3,00E-05	1,00E-05	2,54E-03	5,00E-09	7,80E-08	5,00E-08	1,97E-06	3,07E-05	1,97E-05	0,06
4	2,50E-03	3,00E-05	2,00E-05	2,55E-03	5,00E-09	7,80E-08	1,00E-07	1,96E-06	3,06E-05	3,92E-05	0,036
5	2,50E-03	3,00E-05	3,00E-05	2,56E-03	5,00E-09	7,80E-08	1,50E-07	1,95E-06	3,05E-05	5,86E-05	0,014
6	2,50E-03	3,00E-05	4,00E-05	2,57E-03	5,00E-09	7,80E-08	2,00E-07	1,95E-06	3,04E-05	7,78E-05	0,007

Solution N°	V du réactif (de la concentration), L			V <sub>2</sub> de solution, L	Quantité de matière, mol			Concentration des composants dans la solution de volume final, mol/L			Abs à 550 nm
	RhB (2*10 <sup>-6</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (2,6*10 <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5*10 <sup>-3</sup> )		RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (HO <sup>•</sup> )	
Conc.,mol/L	0,000002	0,0026	0,005								
1	2,50E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,50E-03	5,00E-09	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,187
2	2,50E-03	4,00E-05	0,00E+00	2,54E-03	5,00E-09	1,04E-07	0,00E+00	1,97E-06	4,09E-05	0,00E+00	0,16
3	2,50E-03	4,00E-05	1,00E-05	2,55E-03	5,00E-09	1,04E-07	5,00E-08	1,96E-06	4,08E-05	1,96E-05	0,059
4	2,50E-03	4,00E-05	2,00E-05	2,56E-03	5,00E-09	1,04E-07	1,00E-07	1,95E-06	4,06E-05	3,91E-05	0,032
5	2,50E-03	4,00E-05	3,00E-05	2,57E-03	5,00E-09	1,04E-07	1,50E-07	1,95E-06	4,05E-05	5,84E-05	0,029
6	2,50E-03	4,00E-05	4,00E-05	2,58E-03	5,00E-09	1,04E-07	2,00E-07	1,94E-06	4,03E-05	7,75E-05	0,027

Mesures de l'évolution de la concentration de la rhodamine B en fonction de la concentration des radicaux hydroxyles générés dans le système réactionnel de Fenton à différentes teneurs de Fe<sup>2+</sup>

## Deuxième série de valeurs (répétition de la première série)

Solution N°	V du réactif (de la concentration), L			V <sub>2</sub> de solution, L	Quantité de matière, mol			Concentration des composants dans la solution de volume final, mol/L			Abs à 550 nm
	RhB (2*10 <sup>-6</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (2,6*10 <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5*10 <sup>-3</sup> )		RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (HO <sup>•</sup> )	
Conc.,mol/L	0,000002	0,0026	0,005								
1	2,50E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,50E-03	5,00E-09	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,197
2	2,50E-03	1,00E-05	0,00E+00	2,51E-03	5,00E-09	2,60E-08	0,00E+00	1,99E-06	1,04E-05	0,00E+00	
3	2,50E-03	1,00E-05	1,00E-05	2,52E-03	5,00E-09	2,60E-08	5,00E-08	1,98E-06	1,03E-05	1,98E-05	0,12
4	2,50E-03	1,00E-05	2,00E-05	2,53E-03	5,00E-09	2,60E-08	1,00E-07	1,98E-06	1,03E-05	3,95E-05	0,111
5	2,50E-03	1,00E-05	3,00E-05	2,54E-03	5,00E-09	2,60E-08	1,50E-07	1,97E-06	1,02E-05	5,91E-05	0,094
6	2,50E-03	1,00E-05	4,00E-05	2,55E-03	5,00E-09	2,60E-08	2,00E-07	1,96E-06	1,02E-05	7,84E-05	0,096
7	2,50E-03	1,00E-05	5,00E-05	2,56E-03	5,00E-09	2,60E-08	2,50E-07	1,95E-06	1,02E-05	9,77E-05	0,091

Solution N°	V du réactif (de la concentration), L			V <sub>2</sub> de solution, L	Quantité de matière, mol			Concentration des composants dans la solution de volume final, mol/L			Abs à 550 nm
	RhB (2*10 <sup>-6</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (2,6*10 <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5*10 <sup>-3</sup> )		RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (HO <sup>•</sup> )	
Conc.,mol/L	0,000002	0,0026	0,005								
1	2,50E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,50E-03	5,00E-09	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,178
2	2,50E-03	2,00E-05	0,00E+00	2,52E-03	5,00E-09	5,20E-08	0,00E+00	1,98E-06	2,06E-05	0,00E+00	
3	2,50E-03	2,00E-05	1,00E-05	2,53E-03	5,00E-09	5,20E-08	5,00E-08	1,98E-06	2,06E-05	1,98E-05	0,111
4	2,50E-03	2,00E-05	2,00E-05	2,54E-03	5,00E-09	5,20E-08	1,00E-07	1,97E-06	2,05E-05	3,94E-05	0,063
5	2,50E-03	2,00E-05	3,00E-05	2,55E-03	5,00E-09	5,20E-08	1,50E-07	1,96E-06	2,04E-05	5,88E-05	0,044
6	2,50E-03	2,00E-05	4,00E-05	2,56E-03	5,00E-09	5,20E-08	2,00E-07	1,95E-06	2,03E-05	7,81E-05	0,04
7	2,50E-03	2,00E-05	5,00E-05	2,57E-03	5,00E-09	5,20E-08	2,50E-07	1,95E-06	2,02E-05	9,73E-05	0,043

Solution N°	V du réactif (de la concentration), L			V <sub>2</sub> de solution, L	Quantité de matière, mol			Concentration des composants dans la solution de volume final, mol/L			Abs à 550 nm
	RhB (2*10 <sup>-6</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (2,6*10 <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5*10 <sup>-3</sup> )		RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (HO <sup>•</sup> )	
Conc.,mol/L	0,000002	0,0026	0,005								
1	2,50E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,50E-03	5,00E-09	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,189
2	2,50E-03	3,00E-05	0,00E+00	2,53E-03	5,00E-09	7,80E-08	0,00E+00	1,98E-06	3,08E-05	0,00E+00	
3	2,50E-03	3,00E-05	1,00E-05	2,54E-03	5,00E-09	7,80E-08	5,00E-08	1,97E-06	3,07E-05	1,97E-05	0,075
4	2,50E-03	3,00E-05	2,00E-05	2,55E-03	5,00E-09	7,80E-08	1,00E-07	1,96E-06	3,06E-05	3,92E-05	0,047
5	2,50E-03	3,00E-05	3,00E-05	2,56E-03	5,00E-09	7,80E-08	1,50E-07	1,95E-06	3,05E-05	5,86E-05	0,031
6	2,50E-03	3,00E-05	4,00E-05	2,57E-03	5,00E-09	7,80E-08	2,00E-07	1,95E-06	3,04E-05	7,78E-05	0,02
7	2,50E-03	3,00E-05	5,00E-05	2,58E-03	5,00E-09	7,80E-08	2,50E-07	1,94E-06	3,02E-05	9,69E-05	0,015

Solution N°	V du réactif (de la concentration), L			V <sub>2</sub> de solution, L	Quantité de matière, mol			Concentration des composants dans la solution de volume final, mol/L			Abs à 550 nm
	RhB (2*10 <sup>-6</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (2,6*10 <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5*10 <sup>-3</sup> )		RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	RhB	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (HO <sup>•</sup> )	
Conc.,mol/L	0,000002	0,0026	0,005								
1	2,50E-03	0,00E+00	0,00E+00	2,50E-03	5,00E-09	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,183
2	2,50E-03	4,00E-05	0,00E+00	2,54E-03	5,00E-09	1,04E-07	0,00E+00	1,97E-06	4,09E-05	0,00E+00	
3	2,50E-03	4,00E-05	1,00E-05	2,55E-03	5,00E-09	1,04E-07	5,00E-08	1,96E-06	4,08E-05	1,96E-05	0,057
4	2,50E-03	4,00E-05	2,00E-05	2,56E-03	5,00E-09	1,04E-07	1,00E-07	1,95E-06	4,06E-05	3,91E-05	0,027
5	2,50E-03	4,00E-05	3,00E-05	2,57E-03	5,00E-09	1,04E-07	1,50E-07	1,95E-06	4,05E-05	5,84E-05	0,014
6	2,50E-03	4,00E-05	4,00E-05	2,58E-03	5,00E-09	1,04E-07	2,00E-07	1,94E-06	4,03E-05	7,75E-05	0,007
7	2,50E-03	4,00E-05	5,00E-05	2,59E-03	5,00E-09	1,04E-07	2,50E-07	1,93E-06	4,02E-05	9,65E-05	0,003

Mesures de l'évolution de la concentration de la rhodamine B en fonction de la concentration des radicaux hydroxyles générés dans le système réactionnel de Fenton à différentes teneurs de Fe<sup>2+</sup>

## Annexe G. Tableau de valeurs permettant de tracer le graphique de la Figure 4.3.2—3

N° de mélange FENTON	C(RhB), mol/L	C(Fe <sup>2+</sup> ), mol/L	C(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), mol/L	V(RhB), L	V(Fe <sup>2+</sup> ), L	V(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), L	V <sub>Σ</sub> , L	V(H <sub>2</sub> O), L	v(RhB), mol	v(Fe <sup>2+</sup> ), mol	v(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), mol	C dans mélange (RhB), mol/L	C dans mélange (Fe <sup>2+</sup> ), mol/L	C dans mélange (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), mol/L	C dans mélange (OH <sup>•</sup> ), mol/L	Abs à 550 nm	Abs à 550 nm (moyenne)
1	2,00E-04	1,00E-02	2,00E-02	1,00E-04	5,00E-06	5,00E-06	1,00E-02	9,89E-03	2,00E-08	5,00E-08	1,00E-07	2,00E-06	5,00E-06	1,00E-05	1,00E-05	0,173	0,177
																0,178	
																0,181	
2	2,00E-04	1,00E-02	2,00E-02	1,00E-04	1,00E-05	1,00E-05	1,00E-02	9,88E-03	2,00E-08	1,00E-07	2,00E-07	2,00E-06	1,00E-05	2,00E-05	2,00E-05	0,117	0,119
																0,117	
																0,122	
3	2,00E-04	1,00E-02	2,00E-02	1,00E-04	1,50E-05	1,50E-05	1,00E-02	9,87E-03	2,00E-08	1,50E-07	3,00E-07	2,00E-06	1,50E-05	3,00E-05	3,00E-05	0,073	0,072
																0,067	
																0,075	
4	2,00E-04	1,00E-02	2,00E-02	1,00E-04	2,00E-05	2,00E-05	1,00E-02	9,86E-03	2,00E-08	2,00E-07	4,00E-07	2,00E-06	2,00E-05	4,00E-05	4,00E-05	0,041	0,046
																0,049	
																0,049	
5	2,00E-04	1,00E-02	2,00E-02	1,00E-04	2,50E-05	2,50E-05	1,00E-02	9,85E-03	2,00E-08	2,50E-07	5,00E-07	2,00E-06	2,50E-05	5,00E-05	5,00E-05	0,032	0,031
																0,029	
																0,033	
6	2,00E-04	1,00E-02	2,00E-02	1,00E-04	3,00E-05	3,00E-05	1,00E-02	9,84E-03	2,00E-08	3,00E-07	6,00E-07	2,00E-06	3,00E-05	6,00E-05	6,00E-05	0,015	0,017
																0,019	
																0,017	
7	2,00E-04	1,00E-03	2,00E-03	1,00E-04	5,00E-05	5,00E-05	1,00E-02	9,80E-03	2,00E-08	5,00E-08	1,00E-07	2,00E-06	5,00E-06	1,00E-05	1,00E-05	0,166	0,170
																0,169	
																0,174	

Mesures de l'évolution de la concentration de la rhodamine B en fonction de la concentration des radicaux hydroxyles générés dans le système réactionnel de Fenton (série d'essais finaux)

## **Annexe H. Paramètres du spectromètre d'absorption UV-Visible pour le dosage de HQ et BQ**

Les paramètres de mesure de spectromètre d'absorption UV-Visible sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Cuves utilisées	Quartz de 10 mm (Hellma® Analytics)
Volume de solution testé	1 mL
Nature du blanc	Eau bipermutée
Longueur d'onde du faisceau incident	246 nm (absorption BQ) ; A1 288 nm (absorption HQ) ; A2
Temps de mesure	60 sec
Nombre d'itérations	3

Il faut noter que chacun des composés absorbe dans les deux longueurs d'onde :

- BQ absorbe majoritairement à 246 nm ;
- HQ absorbe majoritairement à 288 nm.

L'absorbance mesurée est donc une somme de la contribution de chacun de ces composés selon le modèle ci-dessous :

$$A1 = \alpha[HQ] + \beta[BQ]$$

$$A2 = \gamma[HQ] + \lambda[BQ]$$

avec  $[HQ]$  et  $[BQ]$  : La concentration en solution de ces composés ;

$\alpha ; \beta ; \gamma ; \lambda$  : Des constantes, à déterminer lors de l'étalonnage, reflétant la contribution des composés dans l'absorbance mesurée.

## **Annexe I. Étalonnage du spectromètre d'absorption UV-Visible pour le dosage de HQ et BQ**

La réalisation des solutions étalons (cf. figure ci-dessous) a été effectuée de la manière suivante : Une solution à 40 mg.L<sup>-1</sup> en HQ (concentration initiale des solutions de test) sert de point de départ à l'étalonnage, elle représente la quantité maximale de HQ en solution. Des solutions intermédiaires sont réalisées avec une concentration en HQ comprise en 0 et 40 mg.L<sup>-1</sup>, la fraction de HQ manquante est remplacée par BQ (simulation de l'oxydation de HQ en BQ). La solution finale est une solution à environ 40 mg.L<sup>-1</sup> en BQ (conversion totale de HQ).

Les séries 2 et 3 correspondent, respectivement, à des dilutions 2 et 4 fois des solutions étalons de la série 1.

	C HQ (g/L)	C BQ (g/L)	A1	A2
<b>1</b>	0,00E+00	3,88E-02	2,418	0,199
	6,64E-03	3,23E-02	2,418	0,319
	1,22E-02	2,70E-02	2,418	0,403
	1,77E-02	2,16E-02	2,418	0,484
	2,32E-02	1,62E-02	2,418	0,586
	2,88E-02	1,08E-02	1,941	0,668
	3,15E-02	8,09E-03	1,55	0,715
	3,43E-02	5,39E-03	1,09	0,764
	3,71E-02	2,70E-03	0,651	0,817
	3,98E-02	0,00E+00	0,303	0,847
<b>2</b>	0,00E+00	1,94E-02	2,418	0,091
	3,32E-03	1,62E-02	2,418	0,157
	6,08E-03	1,35E-02	2,2285	0,207
	8,85E-03	1,08E-02	1,815	0,24
	1,16E-02	8,09E-03	1,43	0,289
	1,44E-02	5,39E-03	0,979	0,323
	1,58E-02	4,04E-03	0,789	0,354
	1,71E-02	2,70E-03	0,555	0,376
	1,85E-02	1,35E-03	0,33	0,405
	1,99E-02	0,00E+00	0,158	0,412
<b>3</b>	0,00E+00	9,70E-03	1,665	0,041
	1,66E-03	8,09E-03	1,305	0,077
	3,04E-03	6,74E-03	1,054	0,081
	4,42E-03	5,39E-03	0,916	0,111
	5,81E-03	4,04E-03	0,711	0,135
	7,19E-03	2,70E-03	0,506	0,157
	7,88E-03	2,02E-03	0,301	0,123
	8,57E-03	1,35E-03	0,273	0,173
	9,26E-03	6,74E-04	0,172	0,2
	9,95E-03	0,00E+00	0,081	0,204

Solutions d'étalonnage pour le dosage de HQ et BQ par spectrométrie d'absorption UV-Visible

La valeur A1 est saturée dès que la concentration en BQ dépasse les 10 mg.L<sup>-1</sup>. Il est donc préférable de diluer 2 fois toutes les solutions à doser. Ceci permet aussi de s'assurer d'avoir

le volume suffisant pour réaliser correctement le dosage car le volume nécessaire est d'environ 1 mL ce qui correspond au volume de la cellule employée lors des tests en conditions statiques

Les coefficients  $\alpha$  et  $\gamma$  ont pu être calculés à partir de la solution étalon initiale (40 mg.L<sup>-1</sup> en HQ et ses dilutions). Les coefficients  $\beta$  et  $\lambda$  ont ensuite été extrapolés à partir de chacune des solutions étalons. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Le coefficient  $\beta$  ( $\beta_1$ ) pour la gamme étalon 1 est très différent de ceux obtenus pour les gammes étalons 2 et 3 (gammes étalons diluées), cela s'explique par la saturation de la valeur d'absorbance mesurable. La valeur correcte de  $\beta$  est d'environ 15000. Le coefficient  $\alpha$  est très variable mais il est aussi négligeable face au coefficient  $\beta$ . Les coefficients  $\gamma$  et  $\lambda$  sont du même ordre, ce qui confirme l'influence non négligeable de BQ sur l'absorbance A2 initialement attribuée à HQ.

	Gamme étalon n°1	Gamme étalon n°2	Gamme étalon n°3
$\alpha$	752	-56	558
$\beta$	63783	14399	17772
$\gamma$	2358	2320	2149
$\lambda$	565	555	461

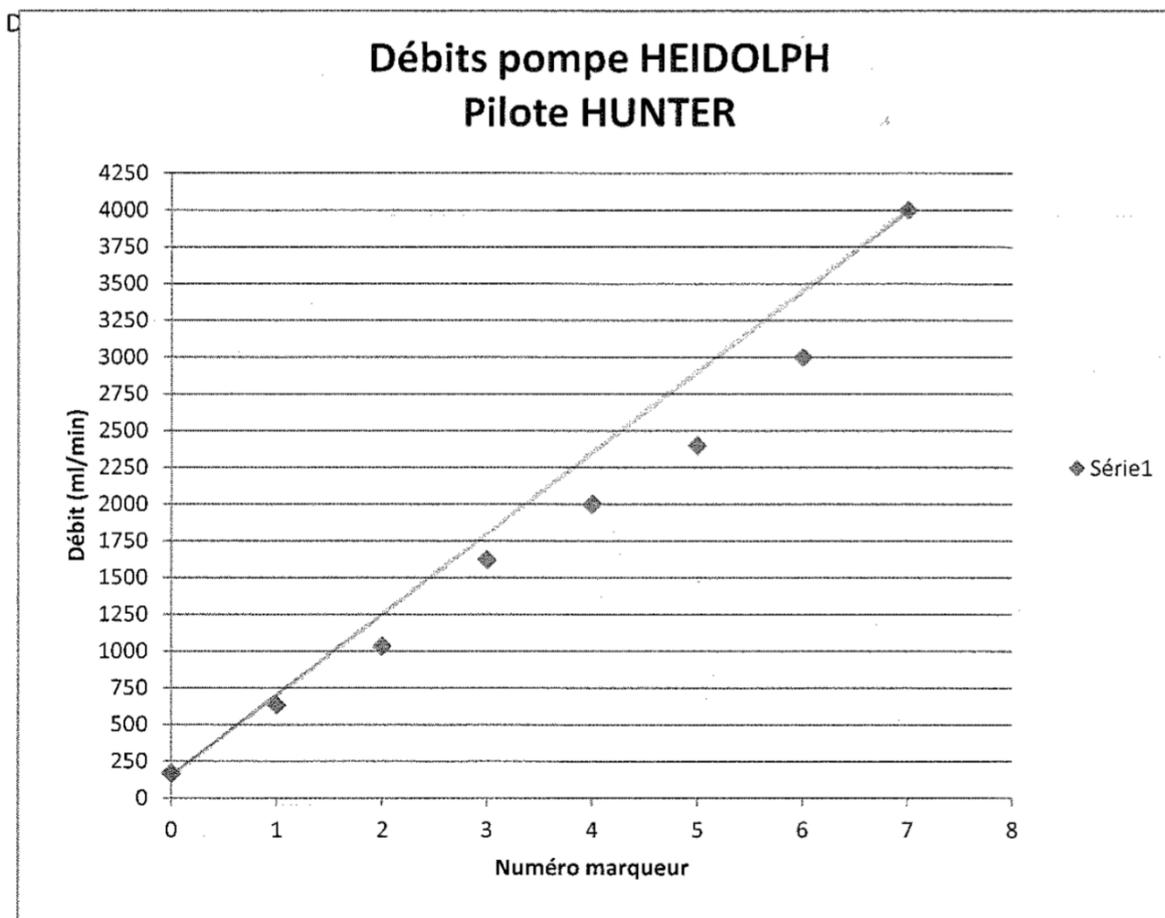
Ces résultats ont été répétés avec un gamme étalon établie sur le même modèle que celle présentés ci-dessus mais avec des solutions dont la concentration en HQ variait entre 40 et 30 mg.L<sup>-1</sup> (gamme n°1, les gamme n°2 et n°3 sont, respectivement, des dilutions 2 et 4 fois de la gamme n°1). Les résultats obtenus confirment ceux de la première série.

	Gamme étalon n°1	Gamme étalon n°2	Gamme étalon n°3
$\alpha$	-281	808	1091
$\beta$	15814	14793	14186
$\gamma$	2663	2794	3034
$\lambda$	954	1098	849

## Annexe J. Étalonnage de la pompe péristaltique utilisée dans le montage dynamique

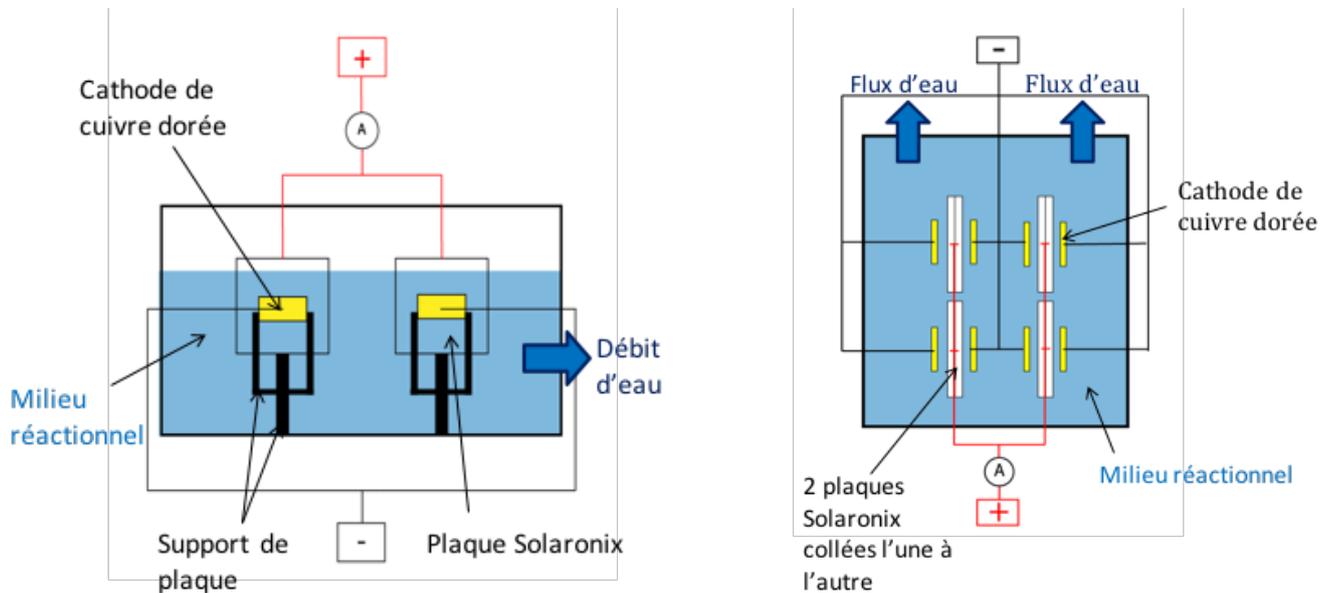
L'étalonnage de la pompe péristaltique fourni une courbe caractéristique conforme aux données constructeur. Le débit de la pompe varie donc entre  $0,150 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $4,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

	Marqueurs	Temps (s) pour 1L	Débit (l/min)	Débit (ml/min)
24 RPM	0	360	0,17	167
	1	95	0,63	632
	2	58	1,03	1034
	3	37	1,62	1622
300 RPM	4	30	2,00	2000
	5	25	2,40	2400
	6	20	3,00	3000
600 RPM	7	15	4,00	4000



## Annexe K. Autres représentations schématiques du montage dynamique

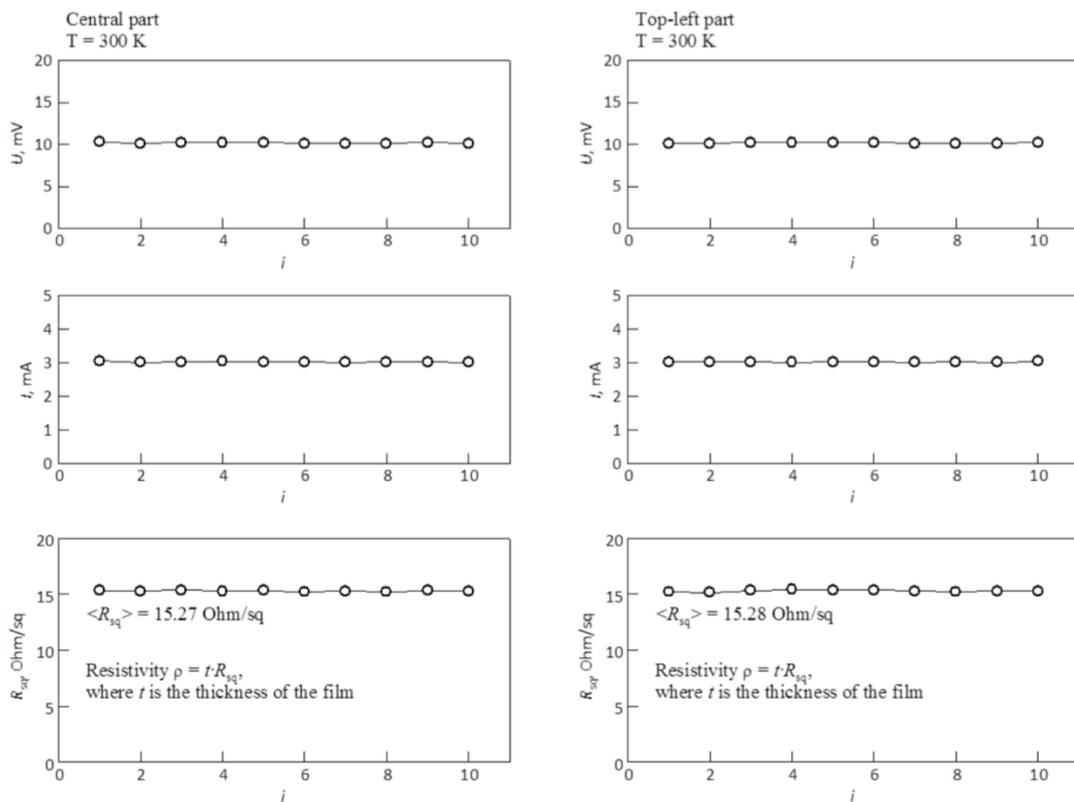
Le schéma ci-dessous permet de proposer une autre représentation du montage dynamique détaillé au paragraphe 4.4.4. Même si le montage n'a pas été utilisé comme cela dans ce manuscrit il a été initialement pensé et dimensionné pour permettre de multiplier le nombre de surfaces actives (entre 8 et 12 unités). Ce dispositif servira de base pour le test d'eau « réelles » dans le cadre du projet « ECLAIR ».



## Annexe L. Résistivité de l'échantillon TCO22-15 SOLARONIX mesurée à température ambiante et à différents endroits de la surface

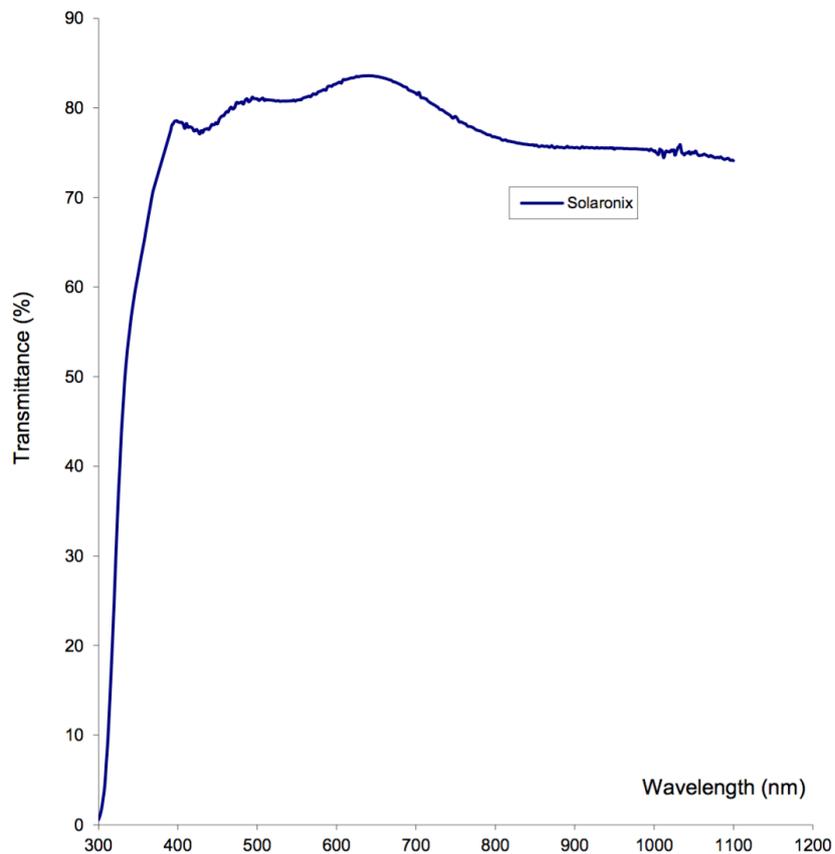
L'indice «  $i$  » représente distance horizontale (en mm) entre les points de mesure.

Les différentes mesures présentées sur la figure ci dessous mettent en évidence l'homogénéité électrique de l'ensemble de la surface de la plaque TCO22-15 SOLARONIX.



## **Annexe M. Spectre d'absorption UV utilisé pour déterminer la valeur du gap d'un plaque SOLARONIX**

Le spectre d'absorption ci dessous a permis de déterminer le gap du matériau TCO22-15 SOLARONIX (cf. paragraphe 5.1.6) en appliquant la méthode détaillée au paragraphe 4.3.8.3

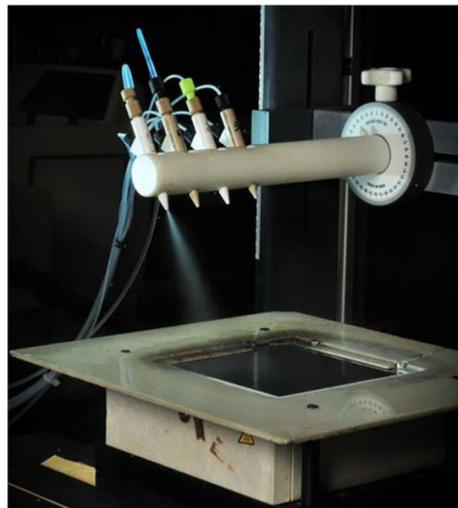


## **Annexe N. Description de la technique SPEED**

Le texte ci-dessous est une reproduction partielle de la méthode SPEED présentée par F. Khalizahed-Rezaoui [246] :

« The main precursors in the reagent solution are 0.4 M tin IV chloride (the Sn source) and ammonium fluoride (the F source, at 20% of the Sn concentration). The chemicals (Alfa Aesar) were dissolved in a mixed solvent of water, ethanol, isopropanol, and methyl propanol. Deionized water (20% by volume) is one of the main requirements in SPEED chemistry [8], serving as both solvent and oxygen source. The ethanol, isopropanol, and methyl propanol are mainly complexing agents for Sn ions. The complexing capabilities of the mixed solvents controls solution stability and shelf life.

A reservoir of the solution is maintained at a temperature sufficiently low to inhibit homogeneous reactions. The solution was nebulized into droplets (5 - 15  $\mu\text{m}$  size range) by an ICP/MS nozzle and sprayed onto the heated substrate. Before deposition, the 5.0 cm  $\times$  5.0 cm substrates were cleaned thoroughly with industrial soap, rinsed with deionized water followed by acetone, then rinsed again with deionized water, and hot-air dried. The film deposition was done by scanning the surface of the vacuum-chucked substrate with the sprayer in cycles. A proportional-integral-derivative (PID) controlled heater maintained the substrate temperature at 440, 460, 470, or 500  $^{\circ}\text{C}$ . Fig 1 presents a photograph of the SPEED system during deposition.



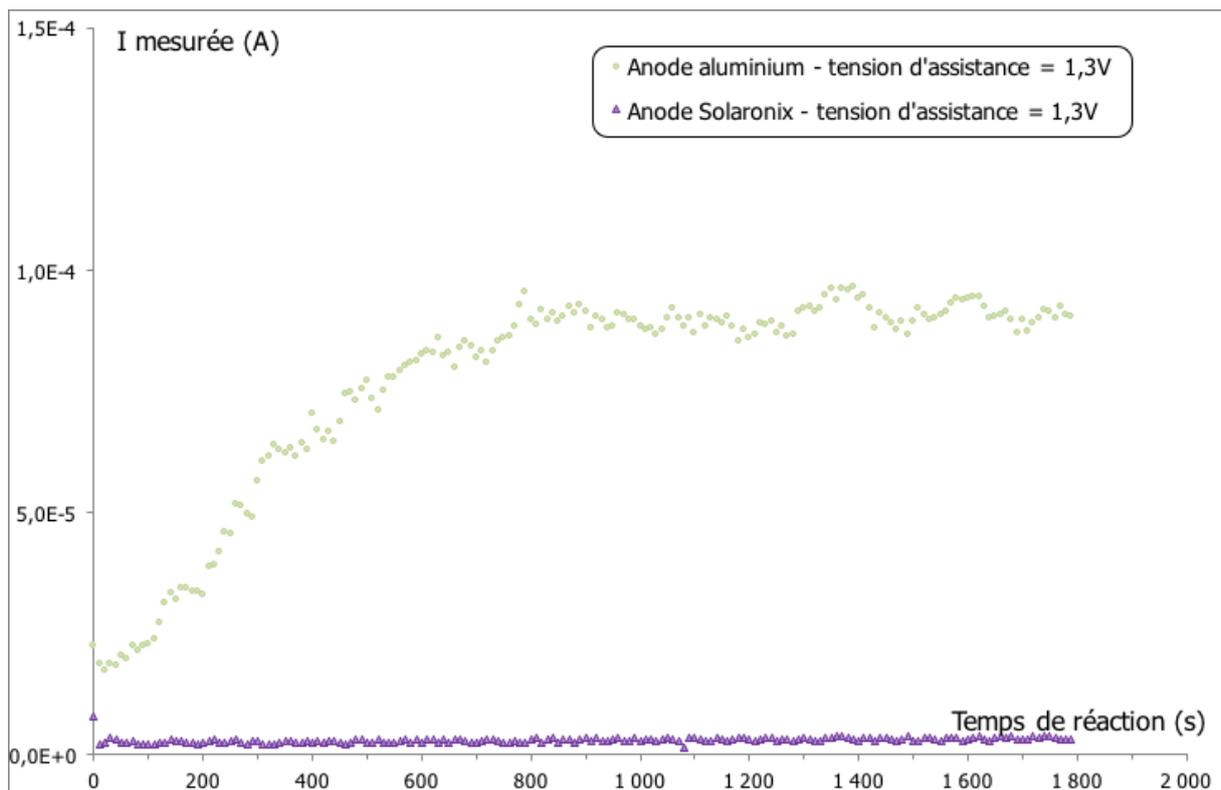
**Figure 1** Photograph of SPEED spray head.

[8] I.O. Oladeji, Film growth system and method, US Patent 7,793,611 (2010). »

## Annexe O. Évolution du courant lors des tests d'oxydation de $Pb^{2+}$ en fonction de la nature de l'anode et de la tension d'assistance

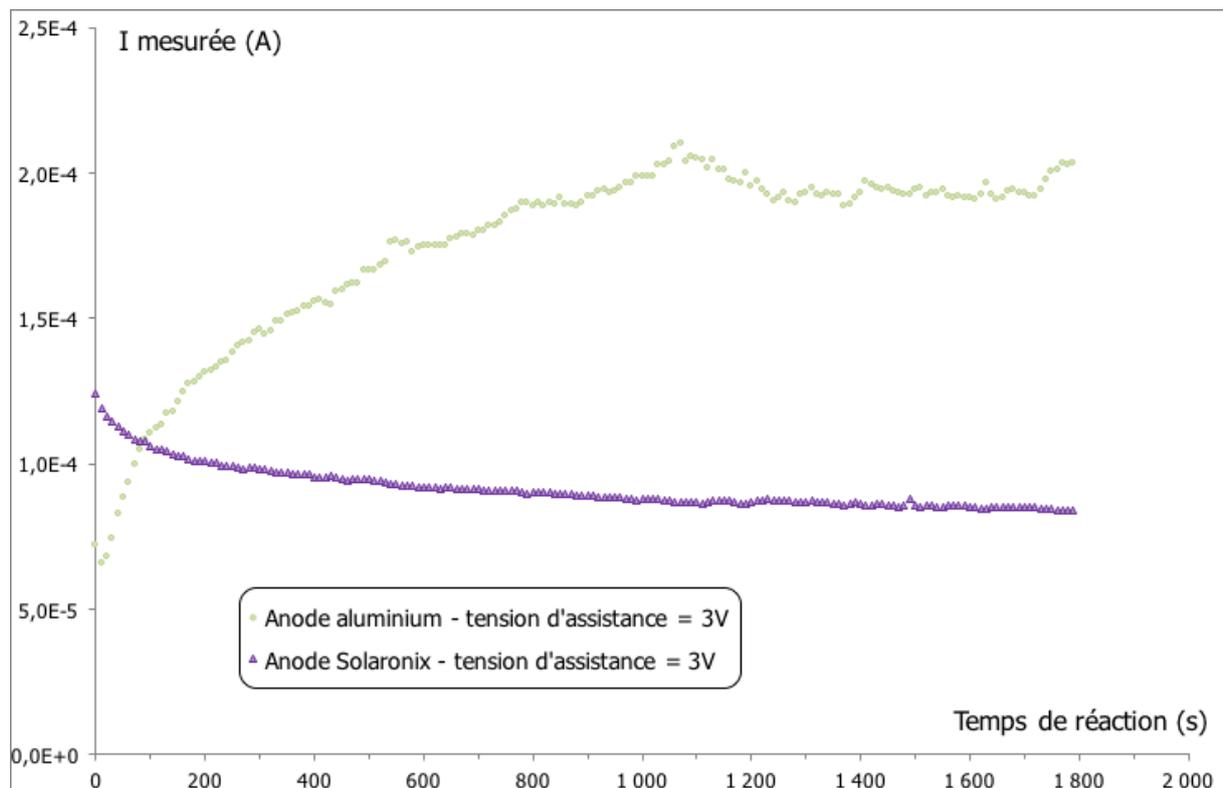
Les courbes présentées ci-dessus sont fournies en complément de celle déjà présentée au paragraphe 5.3.3.1. Elles ont été obtenues dans les conditions statiques décrites au paragraphe 4.4.2.

La première courbe ci-dessous permet de décrire l'évolution du courant en sortie de cellule pour une tension d'assistance de 1,3 V. La cellule équipée d'une anode en aluminium suit l'évolution d'établissement du courant, un faible dépôt noir ( $Pb_{(s)}^0$ ) est constaté à la cathode, aucun dépôt n'est visible à l'anode. Le courant pour la cellule équipée d'une anode d'oxyde (TCO22-15 SOLARONIX) est constant et extrêmement faible comparé à celui mesuré avec une anode en aluminium. Cette différence est attribuée à l'absence d'activation de l'anode d'oxyde.



Évolution du courant en sortie de cellule électrolytique en fonction de la nature de l'anode lors des tests d'oxydation de  $Pb^{2+}$  en conditions statiques

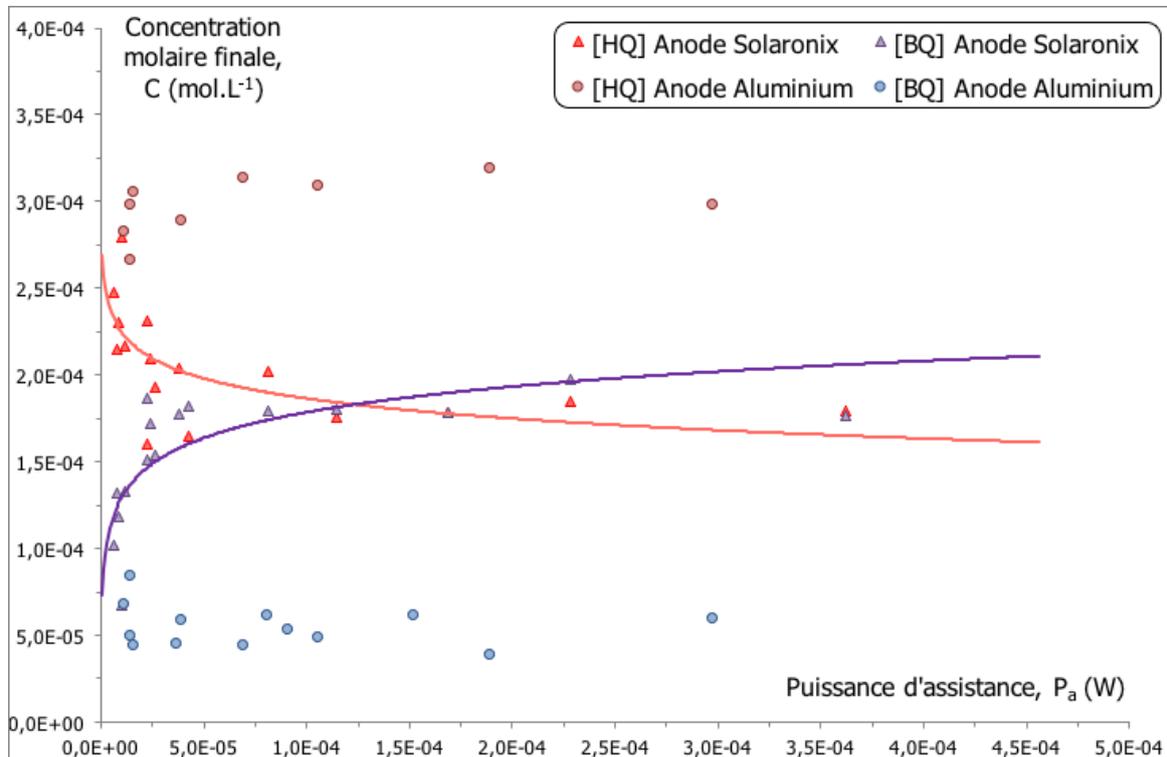
La seconde courbe ci-dessous décrit l'évolution du courant en sortie de cellule pour une tension d'assistance égale à 3,0 V. La cellule équipée d'une anode en aluminium suit l'évolution d'établissement du courant, un dépôt noir ( $Pb_{(s)}^0$ ) est constaté à la cathode, aucun dépôt n'est visible à l'anode. Le courant pour la cellule équipée d'une anode d'oxyde (TCO22-15 SOLARONIX) est initialement équivalent à celui obtenu avec une anode en aluminium mais il décroît rapidement au cours du test. Cette décroissance est attribuée à l'apparition du dépôt rougeâtre constaté à la surface de l'anode d'oxyde (cf. Figure 5.3.2—1), identifié comme étant de dioxyde de plomb ( $PbO_2$ ) qui est un mauvais conducteur.



Évolution courant en sortie de cellule électrolytique en fonction de la nature de l'anode lors des tests d'oxydation de  $Pb^{2+}$  en conditions statiques

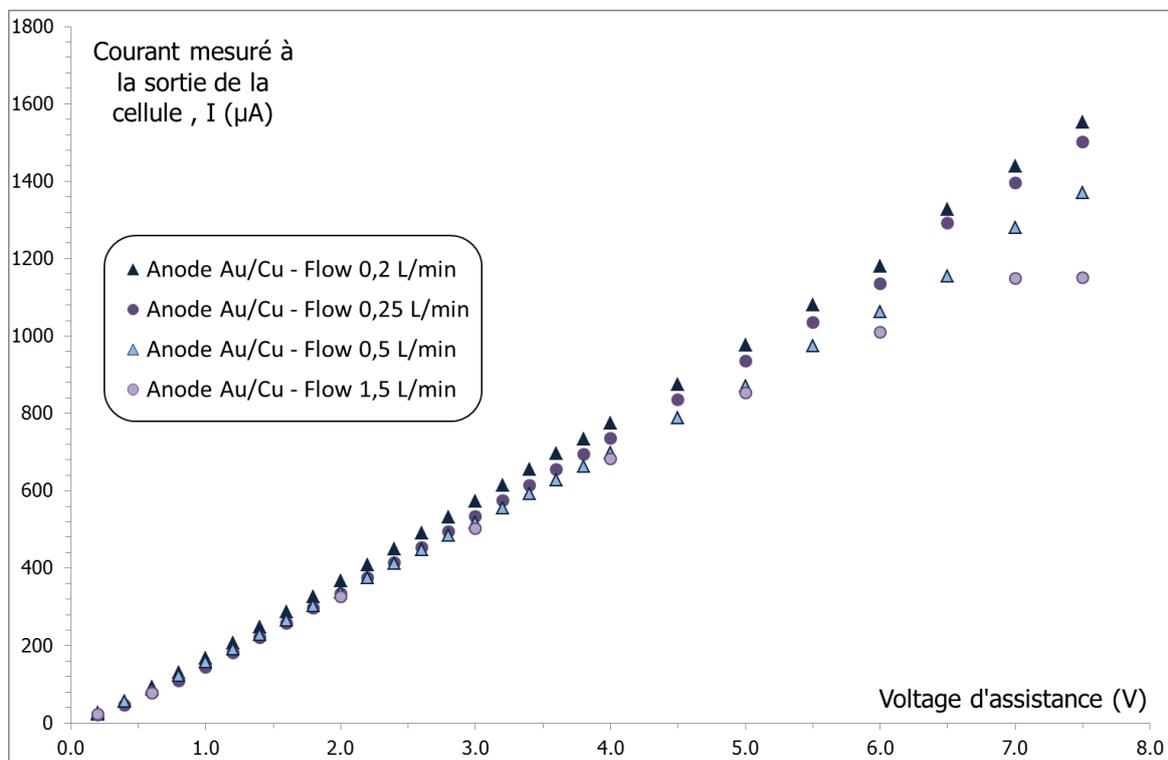
## Annexe P. Comparaison des concentrations finales en HQ et BQ dans les solutions de test en fonction de la nature de l'anode et de la puissance d'assistance en conditions statiques

Les résultats présentés dans cette annexe sont une répétition de ceux présentés dans la section 5.4.1. Comme précédemment, on note une différence majeure d'oxydation de HQ en BQ en fonction de la nature de l'anode. La seule différence avec les résultats précédents est que l'asymptote d'oxydation de HQ en BQ par l'anode aluminium est atteinte pour de très faible puissance d'assistance. Cette courbe confirme une fois de plus la différence majeure de comportement entre les deux anodes et l'existence d'un mécanisme complémentaire d'oxydation de HQ en BQ avec des anodes d'oxyde.



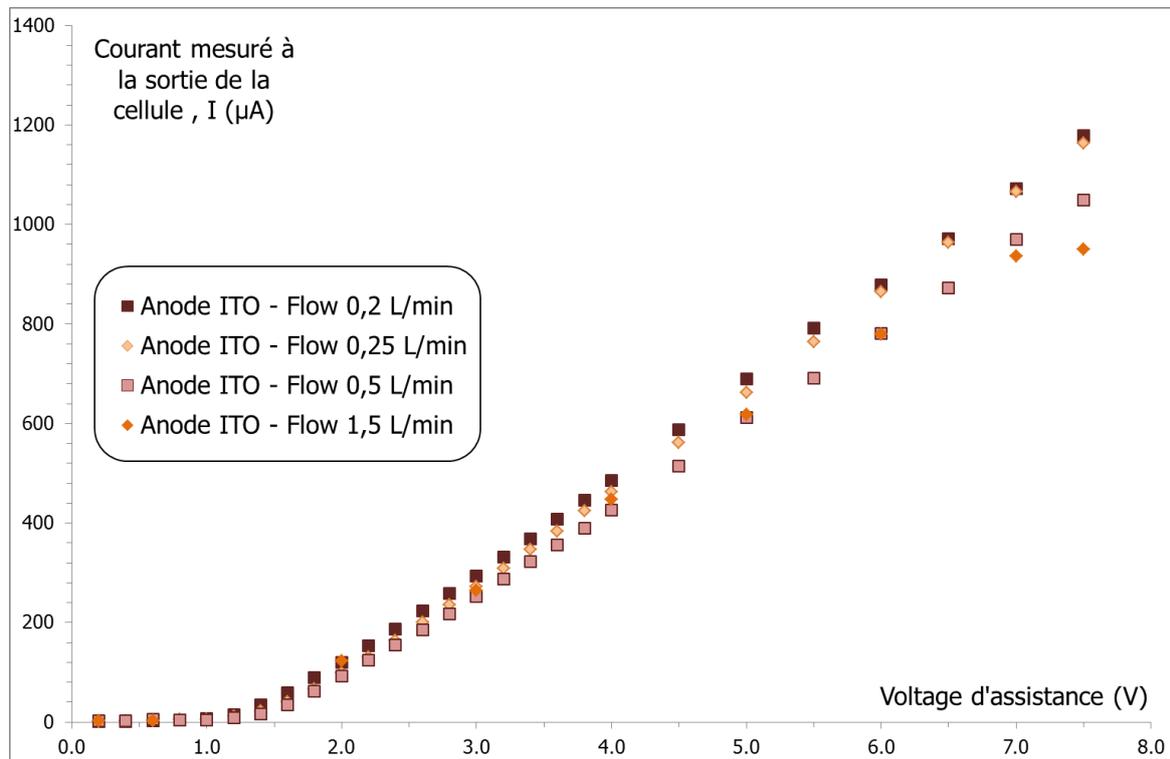
## Annexe Q. Autres résultats expérimentaux présentant l'influence de la vitesse d'agitation du milieu sur la valeur du courant mesuré en sortie de cellule

Les résultats présentés dans cette annexe ont été obtenus à partir du dispositif décrit dans la section 4.4.3.2. Le milieu réactionnel était uniquement de l'eau pure (bipermutée) et s'écoulait à travers la cellule (renouvellement continu du milieu réactionnel) ce qui permet de simuler une application dans un milieu réel tel qu'un cours d'eau. Contrairement aux résultats présentés dans la section 5.7.2.2 l'augmentation de la vitesse d'écoulement du milieu a un impact négatif sur la valeur du courant mesuré. Il est supposé qu'un renouvellement trop rapide du milieu ne permet pas un transport optimal des charges électriques.



Évolution du courant en sortie de cellule électrolytique équipée d'une anode métallique en fonction de la vitesse d'écoulement du milieu réactionnel (eau bipermutée)

Les résultats obtenus avec une anode d'oxyde (ITO) sont identiques à ceux obtenus avec l'anode métallique.

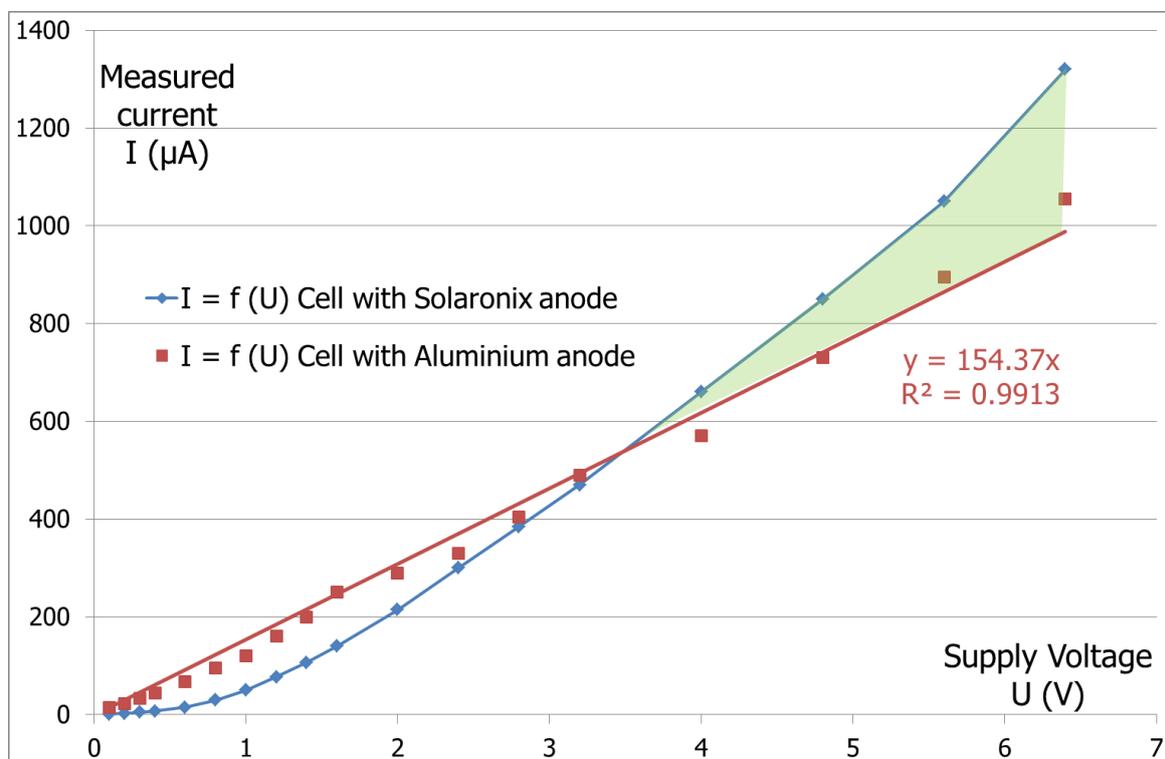


Évolution du courant en sortie de cellule électrolytique équipée d'une anode d'oxyde (ITO) en fonction de la vitesse d'écoulement du milieu réactionnel (eau bipermutée)

## Annexe R. Modèles proposés pour estimer l'efficacité énergétique du procédé générateur étudié dans le cadre du projet « HUNTER »

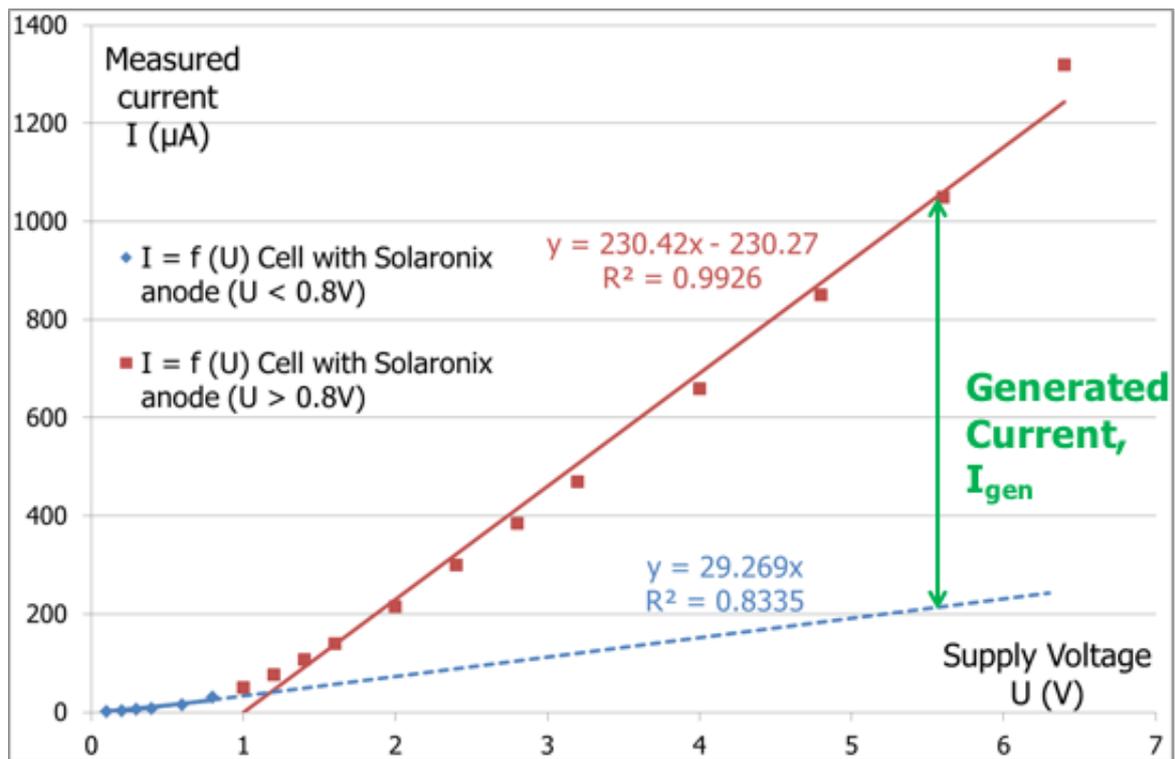
Avant d'utiliser le modèle d'estimation de l'efficacité présenté au paragraphe 5.7.3 d'autres définitions ont été proposées puis abandonnées. Elles sont présentées dans cette annexe à titre d'exemple.

La première définition est illustrée par le premier graphique ci-dessous. Les courbes ont été tracées à partir de résultats obtenus dans des conditions dynamiques (cf. paragraphe 4.4.4) avec une vitesse d'agitation de  $3\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le mécanisme était considéré comme efficace quand le courant mesuré avec l'anode d'oxyde devenait supérieur à celui mesuré avec l'anode métallique (zone verte). Le rapport  $\frac{I_{\text{Solaronix}} - I_{\text{métal}}}{I_{\text{métal}}}$  donne alors le rendement énergétique. Avec cette définition, pour une tension d'assistance de 6,5 V le rendement énergétique est d'environ 30 %. Cependant cette définition néglige les valeurs obtenues avec des tensions d'assistance plus faibles où l'oxyde est cependant déjà actif ( $1,7\text{ V} < U < 3,0\text{ V}$ ).



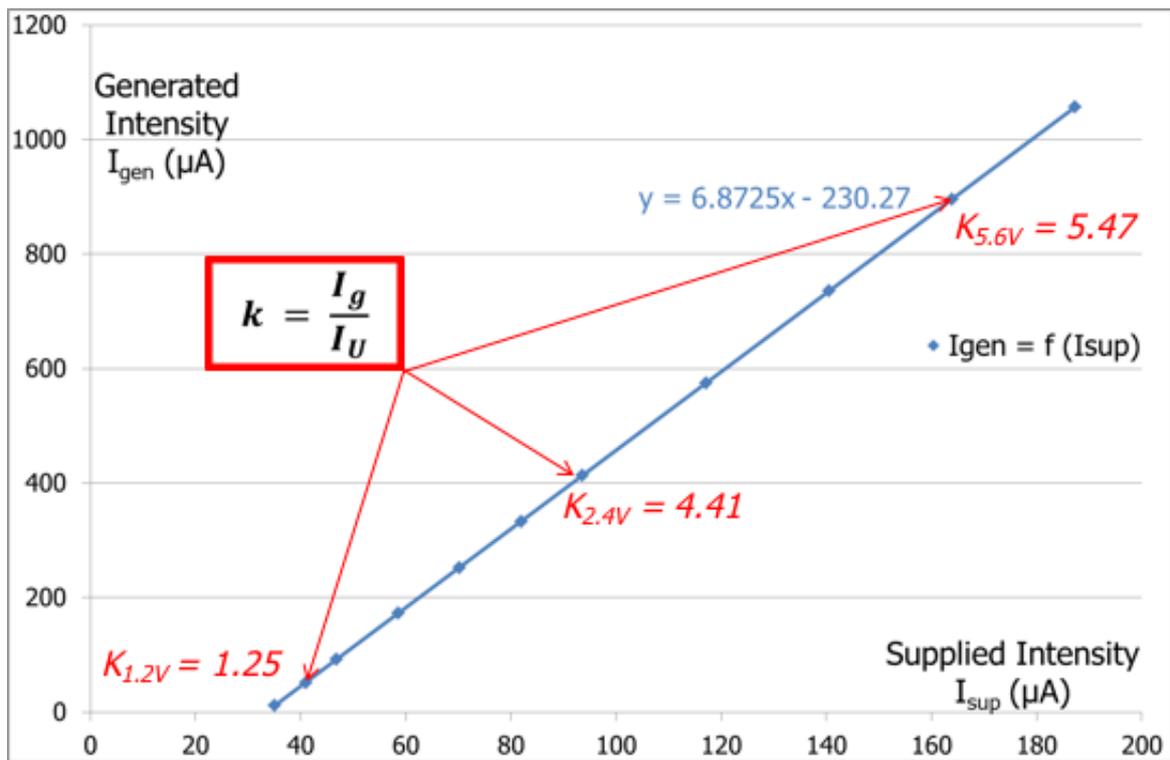
Évolution du courant en sortie de cellule électrolytique en fonction de la nature de l'anode et de la tension d'assistance lorsque le milieu réactionnel est chargé de  $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en HQ

Pour palier à ce problème, il a été décidé que l'anode d'oxyde serait sa propre référence. En connaissant le point d'activation de l'anode d'oxyde ( $\approx 1,7$  V) il est possible de diviser le graphique présenté ci-dessous en deux zones : la zone avant activation de l'oxyde (courbe bleue) et après activation de l'oxyde (courbe rouge). En extrapolant la courbe bleue, qui doit être linéaire selon la loi d'Ohm, elle devient comparable en tout point avec les valeurs obtenues après activation de l'oxyde.



Évolution du courant mesuré en sortie de la cellule électrolytique avec une anode d'oxyde (TCO 22-15 SOLARONIX) en fonction de la tension d'assistance

Selon cette définition la courbe bleue représente le courant d'assistance et la zone verte le courant réellement généré ( $I_{gen}$  ou  $I_g$ ) après l'activation de l'anode d'oxyde. Le rapport entre ces deux valeurs permet de définir le facteur  $k$  représentant le rendement énergétique de la cellule. Sa caractéristique est tracée sur le graphique ci-dessous. Les valeurs de  $k$  obtenues sont trop importantes pour être considérées comme acceptables.



Rendement énergétique de la cellule électrolytique à anode d'oxyde (TCO22-15 SOLARONIX)

**Sources » A controlled continuous current generation  
on the interface “conductive metal oxide / aqueous reaction medium”**

Valentin Ledoux<sup>1</sup>, Alexei Evstratov<sup>1</sup>, Dzmitry Adamchuk<sup>2</sup>, Aliaksandr Dzeraviah<sup>2</sup>, Romain Ravel<sup>1</sup>,  
Aliaksandr Kavaleu<sup>2</sup>, Aleksei Makogon<sup>3</sup>, Vitaly Ksenevich<sup>2</sup>, Nikolai Poklonski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut Mines-Télécom Mines Alès, Center of Materials (C2MA), Alès, France ; 6, av. de Clavières 30319 Alès Cedex France

<sup>2</sup> Belarusian State University, Physical faculty, Minsk, Belarus; 4, pr. Nezavisimosti 220030 Minsk Republic of Belarus

<sup>3</sup> Saint-Petersburg State Institute of Technology (technical university); 26, Moskovskiy pr. 190013 Saint-Petersburg Russia

**Abstract:** During the current research a feasibility study of the process of continuous electric current generation on an interface “conductive metal oxide (anode) / aqueous medium” under dynamic operating conditions is carried out. It is objectively proven that the intermediate reaction products formed at the surface of the applied oxide material in the course of the process under consideration are hydroxyl radicals  $\text{HO}^*_{\text{ads}}$  resulting probably from hydroxyl anions  $\text{HO}^-_{\text{ads}}$  being able to be discharged by electrically assisted (polarized) surface active sites according to the following simplified elementary reaction:  $\text{HO}^-_{\text{ads}} \rightarrow \text{HO}^*_{\text{ads}} + 1 \text{ e}^-$ . It is also shown that in order to ensure a continuous generation process the used aqueous medium must be fulfilled with dissolved organic matters (hydroxyl radical scavengers) maintaining the functional surface sites in their free (active) states.

A list of important requirements imposed to an appropriate oxide-based active material suitable to be implemented as a water-supplied electric charge generator is established. For the most promising samples (*n*-doped oxide semiconductors) the energetic efficiencies of a continuous generation process vary, under adopted experimental conditions, between 100% and 20%. This fact justifies the necessity of conducting the current research towards its practical implementation.

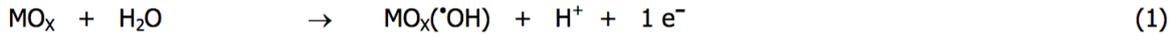
## 1. Introduction

An "unusual" behaviour of oxide-based anodes in aqueous media, as compared to metal anodes, began to attract the attention of researchers from as early as 1950 – 1960's [1 – 4]. It was observed that the net yield of the anodic oxidation both of organic and inorganic pollutants in water on non-metallic (oxide) anodes is always higher than it could be achieved under the same experimental conditions on metal anodes [5 – 7]. Hence, an idea of the existing of a certain additional effect contributing jointly and simultaneously with the main electrolytic oxidation process carried out conforming to Faraday's law of electrolysis was put forward.

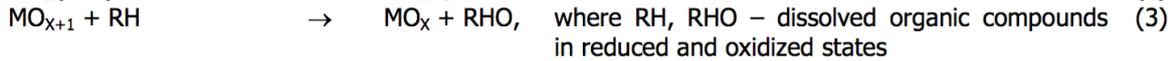
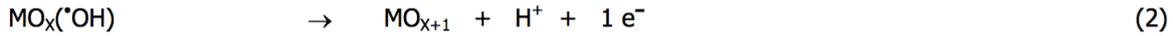
The implementation at the end of the 1990's of an innovative the boron-doped diamond electrode (BDD) [8, 9] studied in detail by means of electron spin resonance techniques had facilitated understanding of the nature of active species enhancing the oxidative capacity of non-metallic anodes: the formation of physically adsorbed quasi-free hydroxyl radicals ( $\text{HO}^*$ ) on the BDD surface was demonstrated. At the same time, this electrode had shown a very high oxidation potential for the reaction of oxygen evolution, OPOE (between + 2.2 and + 2.6 V).

Besides of the BDD electrode, some other oxide-based compositions ( $\text{Ti/PbO}_2$ ,  $\text{Ti/RuO}_2$ ,  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{TaO}_2\text{-IrO}_2$ , etc. [4, 9 – 11]) had been tested as promising anode materials for electrochemical applications. In particular, it was found that certain anodes (for example,  $\text{Ti/PbO}_2$ ,  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  [9]) manifest both relatively high OPOE values (between + 1.8 and + 2.2 V) and low adsorption enthalpy of hydroxyl radicals at their surfaces. The last fact bears witness of the physical nature of the  $\text{HO}^*$  adsorption at the anode's surface which certainly contributes to increasing of the hydroxyl radical's reactivity.

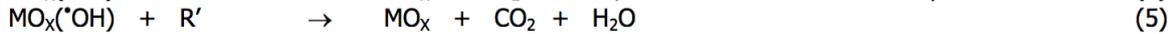
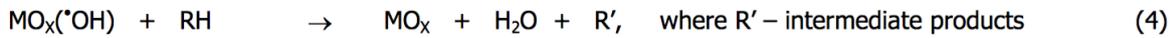
A probable mechanism of hydroxyl radical formation on the surface of an oxide anode was firstly proposed in [12] and after largely discussed [4, 9, 13]. Generally, it assumes that the initial reaction stage always corresponds to the oxidation of water molecules leading to the formation of physically or chemically adsorbed hydroxyl radicals (adsorption complex  $\text{MO}_x(\text{OH}^*)$ ), where  $\text{MO}_x$  denotes the anode's surface:



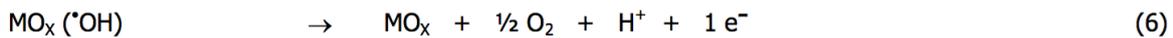
The reactivity of the adsorption complex  $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$  depends on the nature of the electrode material. If the anode's surface interacts strongly with  $\text{HO}^\bullet$  radicals (for instance, in the case of certain anodes having mixed oxide active components –  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ , etc. [9]), a so-called higher oxide or superoxide  $\text{MO}_{x+1}$  [4, 9] may be formed according to the reaction (2). After [9], this reaction may occur when higher oxidation states of cations are available for an oxide anode, above the standard oxidation potential for oxygen evolution. The authors [4, 9] postulate also that the chemisorbed oxygen in the redox couple  $\text{MO}_{x+1}/\text{MO}_x$  acts as an active site for the reaction of selective oxidation of dissolved organic species according to the scheme (3):



On the contrary, after [4, 9, 12], the physisorbed  $\text{HO}^\bullet$  radicals completely incinerate the dissolved organics into  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (reactions (4), (5)). It is also pointed out that the reactions (1 – 5) always



compete with the oxygen evolution reaction via the chemical decomposition of the higher oxide species:



Constituting a brief outline on the essential information communicated in [1 – 13] we consider important to point out that numerous studies of the behavior of oxide-based anodes were successful in highlighting the ability of their surfaces to form adsorbed hydroxyl radicals  $\text{HO}^\bullet_{\text{ads}}$  being the most powerful oxidizing agents which can occur in aqueous media (standard oxidation potential of the couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^\bullet$  is equal to + 2.8 V [8, 11]).

However, the mechanism of hydroxyl radical formation on oxide surfaces was not studied in detail – neither from the point of view of the nature of the surface active centers involved in this process, nor from the side of the required energetic conditions allowing a single-stage transformation of the adsorbed water (or of the products of its dissociation) into hydroxyl radicals. Nevertheless, it seems useful to underline that the acidification of reaction media *in situ*, namely according to the reaction (1), is well reported in the cited articles. We believe this fact could be explained within the framework of our view of the mechanism of hydroxyl radical formation in the system "oxide surface – humid medium" (consult please the elementary reactions (9 – 17) placed below): the cationic part of water is not involved in the oxidation process and thus accumulates in reaction medium, whereas the anionic part is permanently consumed.

Unfortunately, no mention exists in the literature on the opportunity to recover the elementary electric charges derived from the process of hydroxyl radical generation. At the same time, the effect of complementary charge generation by the surfaces of oxide anodes was already outlined by the previous research works – at least, taking into account the basic reaction (1). Regarding the other reactions susceptible to contribute to the process of electric charge generation – in particular, the reaction (2) – we are not persuaded that the proposed reactional scheme could be really performed in standard conditions.

In order to favor a process of atomic oxygen adsorption at the surface of platinum in air a high temperature at the level of 400 – 600 K has to be achieved [14]. The ability of the well-ordered surfaces of noble metals (Pt, Pd, ...) to adsorb oxygen in its highly reactive atomic state is applied in heterogeneous thermal catalysis for mineralization of different pollutants occurring in gas phase (volatile organic compounds, carbon monoxide, etc.).

As for the oxides of certain transition metals (Mn, Co, Ni, ...) also largely used in heterogeneous catalytic incineration processes, at low temperature (for instance, 140 K) oxygen is adsorbed only in its molecular  $\text{O}_2$  form [15], whereas the adsorbed anionic (non-molecular) state  $\text{O}^{2-}$  is referred to be present at the surface exposed to air already at room temperature [16]. However, it should be noted that the fully-charged anionic form  $\text{O}^{2-}$  is practically inactive: being electronically constituted as a noble gas molecule (Ne,

1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>), O<sup>2-</sup> species occupies mostly the oxygen vacancies at the oxide surface [15] but cannot be adsorbed in standard conditions with a charge loss (O<sup>2-</sup> → O<sup>-</sup> + 1 e<sup>-</sup>) because of relatively grate electron binding energy (BE) at the "reactional" 2p-level: BE<sub>2p</sub><sup>0</sup> = 13.62 eV [17]. A partial discharge of adsorbed oxygen anionic species O<sup>2-</sup> towards an active form O<sup>-</sup> begins at higher temperatures. The last one dominates at the surfaces of manganese, cobalt and nickel oxides only from the temperature near to 420–425 K [16] being thus considered as the thermal activation threshold for transition metal oxides applied as catalyst in heterogeneous oxidation process.

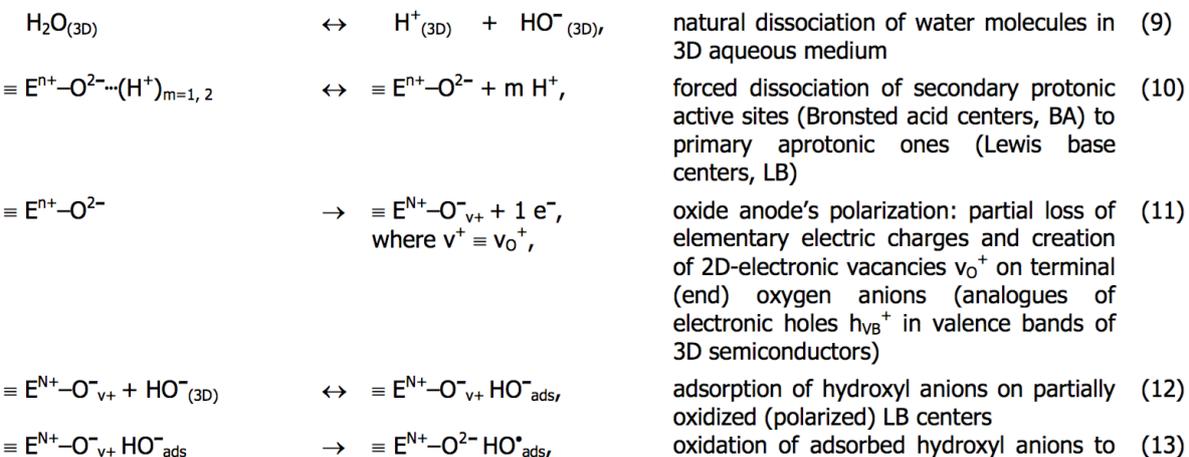
The bond dissociation energies in 3D (non-adsorbed) states for oxygen molecule O=O (transformation: O<sub>2</sub> → 2O) and for conditionally free hydroxide complex O–H (transformation: HO → O + H) are of the same order of magnitude (498 kJ/mol and average 431 kJ/mol [18], or 5.16 eV/bond and 4.47 eV/bond, respectively), herewith oxygen can be adsorbed, in certain cases, in its inactive anionic form O<sup>2-</sup> on oxide surfaces at room temperature. Formally speaking, a dissociative adsorption process HO<sub>ads</sub> → O<sub>ads</sub> + H<sub>ads</sub> may also take place in the same conditions. Nevertheless, in standard conditions the transformation MO<sub>x</sub>(\*OH) → MO<sub>x+1</sub> requires that the surface structural defects (vacancies) be provided, by definition and according to the experimental results cited above [16], with oxygen atoms in their anionic O<sup>2-</sup> states. It is thus unlikely, taking into account the elementary electric charge balance, that the dissociation of hydroxyl radicals adsorbed on oxide surfaces may be carried out in humid medium and in standard conditions within the framework of the reaction (2). More probably, the corresponding reaction scheme may be outlined as follows:

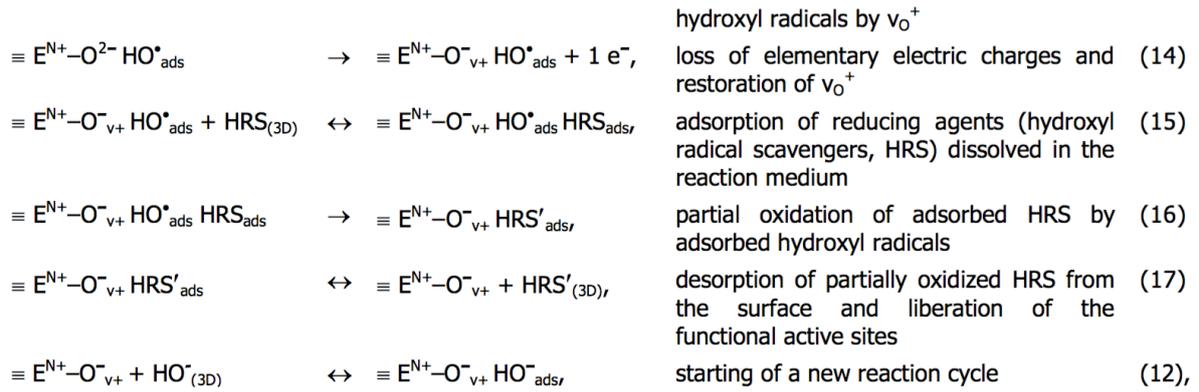


Concerning the reaction (6) representing one of the probable ways of oxygen evolution process and taken thus into consideration as a side (parasite) reaction, it appears worth pointing out that this way of complementary electric charge generation may be probably also explored but energy-consuming conditions usual for electrolytic processing will be required.

Using an electrochemical static microcell, we have previously demonstrated that heteroelemental covalent semiconductor compounds being, at the same time, electrical conductors (as, for example, transparent conductive oxides, TCOs) can be used as active materials for direct generation of continuous electric current from aqueous media [19 – 22]. For this purpose, an active species has to be connected to the positive pole of a power supply; into an electrical circuit it plays thus the role of anode. A cathode plugged respectively to the supply's negative pole may be, as usual, constituted with a noble metal – gold, platinum, etc.

The surface of an anode elaborated using a semiconductor which belongs to the TCO group functions due to its ability to be electrically polarized under continuous power assistance. The term "polarization" means in this context the ability of the used oxide material to lose a part of its intrinsic electric charge and to keep thus in its valence band a certain number of electronic holes maintained in their free states due to external power control. Being polarized, the anode's surface favors the elementary reactions schematically shown below; the sequence of reactions arises out, with more details, of our previous contributions [21, 22]:

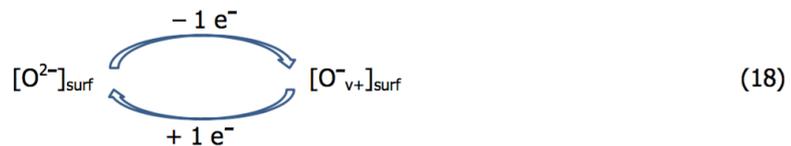




and so on, where  $E^{n+}$ ,  $E^{N^+}$  signify the cationic state of the oxide-forming element ( $N^+ \geq n^+$ );  $O^{2-}$  means a terminal oxygen anion (Lewis base surface centre) having a conventional electronic configuration corresponding to wholly ionized "element – oxygen" bond ( $1s^22s^22p^6$  for  $O^{2-}$ );  $O^-_{v+}$  relates to a charge-deficient (polarized) terminal oxygen anion (partially oxidized Lewis base surface centre) configured as  $1s^22s^22p^5$ ;  $v_o^+$  denotes a 2D-electronic vacancy on terminal oxygen anion (Lewis base surface centre); HRS and  $HRS'$  correspond, respectively, to the initial (reduced) and oxidized forms of a hydroxyl radical scavenger (reducing agent) occurring in the reaction medium.

A unitary reaction cycle (URC) comprises six elementary reactions (12–17). During a single URC one free electron is always generated (reaction (14)) and can be recovered by an external consumer incorporated into the circuit. Strictly speaking, the reaction (11) allowing the generation of the first free electron during the process of anode's polarization cannot be incorporated in the unitary reaction cycle because after the first URC the functional surface sites are already maintained in their active states  $\equiv E^{N^+} - O^-_{h+}$ . It may be seen that after every URC the surface of anode is completely restored and thus supposed to be ready for the next URC.

The revealed effect may be so considered as an oxidative electrocatalytic process where the available aprotic surface Lewis base sites  $\equiv E^{n+}-O^{2-}$  resulting from the dissociative destruction of the corresponding protonic Bronsted acid sites  $\equiv E^{n+}-O^{2-}\cdots(H^+)_{m=1,2}$  change regularly the oxidation states of their surface-placed oxygen terminal (end) anions according to the following cyclic scheme:



Phenomenologically, the cyclic scheme (18) describes both photocatalytic and oxidative electrocatalytic procedures occurring at oxide surfaces, despite of principal differences in their activation modes (electromagnetic irradiation for a photocatalyst and continuous "electron pumping" for an oxidative electrocatalyst) [22]. Not taking into account the recombination between opposite free electric charge carriers, electrons and electronic vacancies (holes), which is practically inevitable if nanosized powder photocatalysts are applied, in both cases the electric charge deficiency of the semiconductor's surface is covered by the elementary reactions (12), (13). It means that both in the case of a photocatalytic action and in the case of an oxidative electrocatalytic process the adsorbed water (more precisely – the hydroxyl anions adsorbed on excited partially oxidized Lewis base surfaces centers  $\equiv E^{N^+}-[O^-_{v+}]_{surf}$ ) compensates *in situ* a shortage of electric charge of an oxide anode's surface working in a humid reaction medium.

All our previous experiments were carried out in the static operation mode resulting in severe restrictions in mass transfer and negatively affecting the URC kinetic parameters through the elementary reactions (12), (15), (17). Besides of it, the applied electrochemical microcell described in [22] had small and not compatible electrode sizes: the contact surface of the anode compartment was about 2 cm<sup>2</sup>, whereas the cathode contact surface was limited to 9 mm<sup>2</sup>.

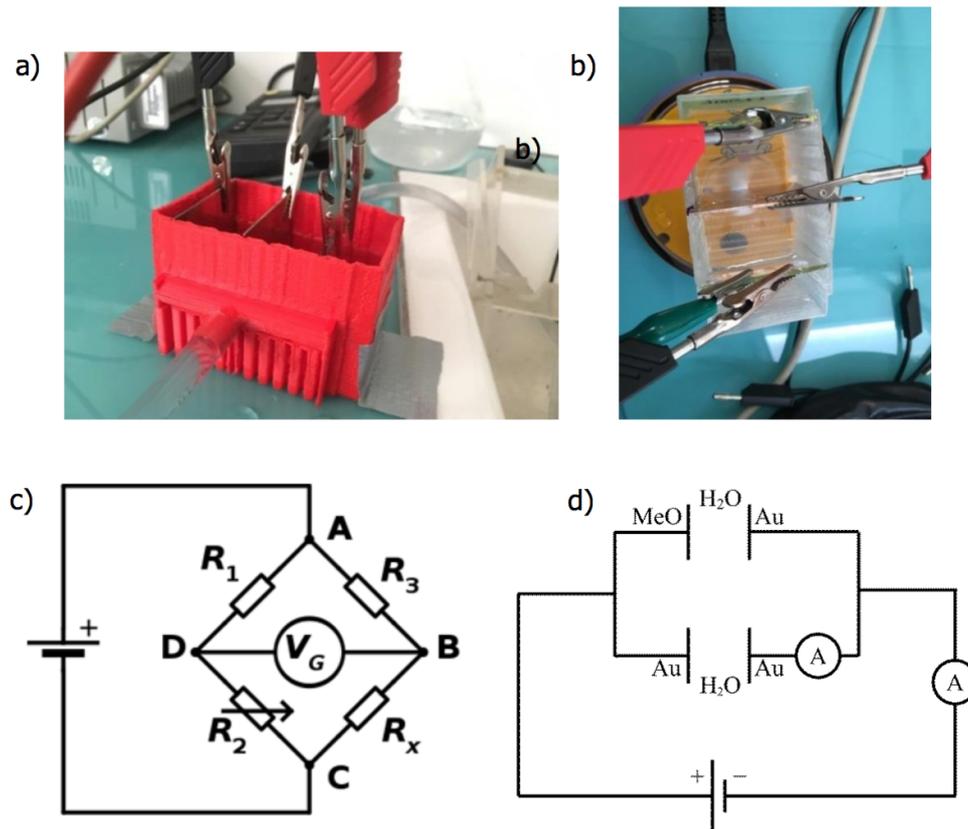
It appears therefore quite difficult to make use of the experimental results obtained in the static operation mode for the process feasibility assessment because it is forecasted that the revealed effect will be most likely put in application under continuous flow of humid media, that is – under dynamic conditions.

The main objectives of this research were therefore to carry out a brief feasibility study of a continuous electric current generation on an interface “conductive metal oxide (anode) / aqueous reaction medium” under dynamic operation conditions, to evaluate real contributions of the generative process to the experimental current intensities measured outside of the operating cell and to define the major requirements for appropriate reaction media and related active materials.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Experimental dynamic setup and operating conditions

An experimental setup operated at room temperature and applied for the recording of volt-ampere characteristics in dynamic conditions is shown in Fig. 1. A plastic laboratory cell having a volume of 175 mL was elaborated by 3D-printing using polylactic acid (PLA) as raw material. A double-sided gold plated copper cathode (5–6  $\mu\text{m}$  thick gold layer at the surface, copper body inside) was put in the middle of the cell compartment, whereas metallic or metal oxide anodes were placed at the ends. The distance between all the electrodes was equal to 3 cm; the electrode operating squares immersed in water or in aqueous solutions were equal to 20  $\text{cm}^2$ . The crossing liquid flow was limited to 0.1, 0.5 and 0.9 L/min (sojourn times – 1.75, 0.35 and approximately 0.20 min, respectively). This test series was carried out without any complementary mechanical stirring of the reaction media.



**Figure 1.** Experimental setup: (a) – general view of the laboratory testing cell; (b) – placement of the electrodes in the cell; (c) – Wheatstone bridge electrical diagram applied for high-precision measuring of the current ( $R_x = 11 \text{ k}\Omega$ ;  $R_2$  – adjustable resistor;  $R_1, R_3$  – arms of the Wheatstone bridge); (d) – electrical diagram applied for compensatory conventional measuring of the current.

### 2.2. Reaction media

Two reaction media, deionized water and aqueous solutions of hydroquinone  $C_6H_6O_2$  in deionized water (hydroquinone concentration range – from 40 to 1200 mg/L), were applied during the tests. The electrical conductivity of both media was measured inside a 150 mL recipient at 23 °C by means of WTW LF 325/01 conductometer. The obtained values are exposed in Table 1.

**Table 1.** Conductivities of pure deionized water (PDW) and of aqueous solutions of hydroquinone  $C_6H_6O_2$  in deionized water (experimental values).

Hydroquinone $C_6H_6O_2$ concentration in the reaction medium, mg/L	Electrical conductivity, $\mu S/cm$	Conductivity increase, % (as compared to PDW)
0	31.8 (average of three measurements)	0
40	32.7	2.8
80	32.7	2.8
120	32.7	2.8
200	32.7	2.8
400	32.7–32.8	3.0
800	32.9	3.5
1200	33.0	3.8

### 2.3. Applied materials

#### **Commercially available and externally-sourced materials**

This research was carried out utilizing commercially available and externally-sourced materials, as well as using certain purpose-made species synthesized in our laboratories.

The first group was constituted with the following samples:

- planar conductive glass plates marketed by a Swiss supplier, SOLARONIX S. A. (<https://www.solaronix.com/>), namely the substrate TCO22-15 [23]: 2.2 mm thick sodalime glass coated with fluorine-doped tin dioxide,  $SnO_2:F$  (conductive layer); this composition is abbreviated as FTO;
- planar conductive glass plates elaborated by a Belarusian supplier, INTEGRAL JSC (<https://integral.by/>): 1.1 mm thick sodalime glass coated with two superposed oxide layers: (1) – silicon dioxide  $SiO_2$  deposited directly on the glass support (10 nm thick intermediate layer); (2) – indium oxide doped with tin dioxide,  $In_2O_3:SnO_2$  (conductive layer); this composition is abbreviated as ITO.

The second purpose-made group of materials contained double-sided gold plated copper cathodes and planar conductive glass plates elaborated in Belarusian State University (BSU) using DC Magnetron Sputtering Process. The samples of the last series were coated with non-stoichiometric tin oxide layers  $Sn_xO_y$  (denominated also as mixed  $SnO_2:SnO$ ).

#### **Double-sided gold-plated copper cathodes**

The technique of elaboration of double-sided gold-plated cathodes used in this research is provided in detail in Appendix.

#### **Planar conductive glass plates elaborated using DC Magnetron Sputtering Process**

Non-stoichiometric tin oxide layers  $Sn_xO_y$  (mixed oxide  $SnO_2:SnO$ ) were settled down on planar glass plates by means of DC magnetron sputtering of a tin target in argon atmosphere followed by a two-stage annealing procedure in air. The first stage included the heating of synthesized samples up to 200 °C and their isothermal annealing during 2 hours, the second stage comprised an additional heating up to 375 °C and an isothermal annealing at this temperature during 2 hours.

The most important characteristics of the oxide-based composite conductive materials implemented during this study are listed in Table 2.

## 2.4. Analytical methods

### Hydroxyl radicals probing in situ with lead cations $Pb^{2+}$

This method in its basic variant was developed and formerly applied [24] for characterization of photocatalytic materials, namely for quantification of free electronic holes at the surfaces of photocatalysts excited by a low-energy irradiation source.

Lead cations  $Pb^{2+}$  may participate in different redox reactions in aqueous media (reactions (19 – 22) [25]), but only the reaction (22) proceeds spontaneously. This reaction can be thus used both



in order to justify the presence of hydroxyl radicals in the reaction medium (in particular, at the surface of a solid material) and also to quantify these reactive species. In the last case an exact material balance " $Pb^{2+} - PbO_2$ " has to be established.

As for the present work, the method implemented in [24] was partially modified. Instead of being irradiated by light, the studied planar oxide-based samples FTO, ITO and  $Sn_xO_y$  (mixed  $SnO_2:SnO$ ) were connected as anodes to the positive pole of the power supply. The tests were carried out during 15 min both in static and dynamic operation modes using, respectively, a slightly modified electrochemical microcell described in [22] and the experimental dynamic setup shown in Fig. 1. The lead concentration in the reaction medium was 40 mg/L, the supplied voltage varied from 0 to 4 V. The occurrence of the  $PbO_2$  surface deposits was checked out visually observing the characteristic brownish-red color of lead dioxide.

### Hall Effect measurements using the van der Pauw method (four test-point measurements)

The measurements were carried out using the van der Pauw method [26, 27]. Nowadays this technique is successfully applied for the characterization of basic electrophysical properties of conductive non-metallic materials [28].

The vertical magnetic field induction was established at the level of 4 T, the intensity of applied alimentation current was equal to 10  $\mu$ A. All tested planar samples were mentally divided on two equal parts (Fig. 2 (a)). A functional block-diagram of the experimental set-up is shown in the Fig. 2 (b).

The Hall voltage  $U_H$  was determined as following:

$$U_H \approx (U_{H1} - U_{H2} + U_{H3} - U_{H4})/4 \quad (23),$$

where  $(U_{H1} - U_{H2})$  – difference in electrical potentials between the points 1 and 3 (Fig. 2 (b)) with different directions of the electric current measured in a direct magnetic electric field,  $V$ ;  $(U_{H3} - U_{H4})$  – the same for the points 1 and 3 (Fig. 2 (b)) in a reversed magnetic field.

The Hall coefficient  $R_H$  expressed in  $m^3/C$  can be deduced from the equation (24):

$$R_H = t U_H / (J_{24} B_z) \quad (24),$$

where  $t$  – thickness of the surface conductive layer,  $m$ ;  $U_H$  – Hall voltage,  $V$ ;  $J_{24}$  – electrical current intensity measured between the points 2 and 4 (Fig. 2 (b)),  $A$ ;  $B_z$  – vertical magnetic flux density (magnetic induction),  $T (\equiv V \cdot s / m^2)$ .

For the  $p$ -type semiconductor materials the Hall coefficient is positive ( $R_H > 0$ ; hole conduction type). The semiconductors of  $n$ -type manifest negative values of the Hall coefficient ( $R_H < 0$ ; electron conduction type).

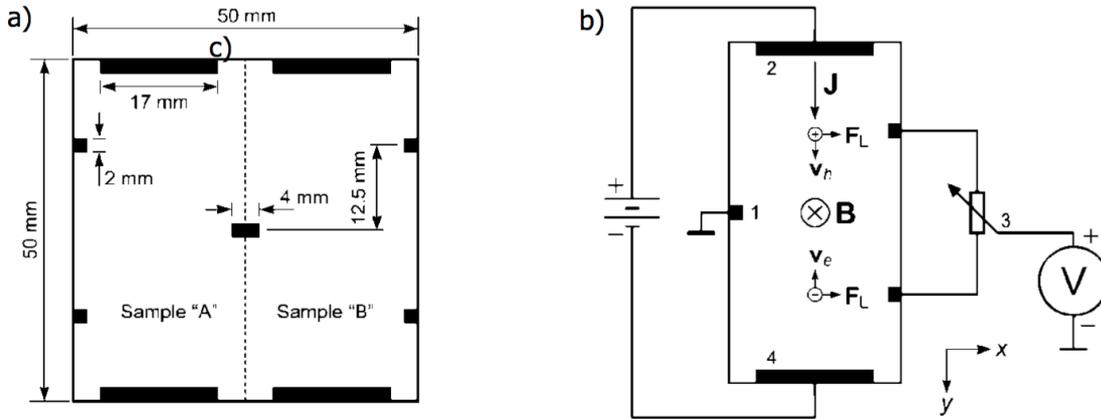
The concentration of charge carriers may be determined as  $n_{(e, h)} = 1 / (e \cdot |R_H|)$  (25), where  $e$  – elementary electric charge ( $1.602 \cdot 10^{-19}$  C).

The sample's electrical resistivity  $\rho$  can be calculated from the following the equation:

below.

The last important parameter resulting from the Hall techniques is the charge carries mobility  $\mu$  which may be deduced from the equation (28):

$$\mu_{(e, h)} = |R_H| \sigma = |R_H| / \rho = |R_H| / (t \cdot R_{sq}) \quad (28).$$



**Figure 2.** Schematic presentation of the Hall Effect measurements: (a) – map of the used unitary planar samples FTO, ITO and  $\text{Sn}_x\text{O}_y$  (black bars and square points correspond to the positions of contacts with an external power supply); (b) – functional block-diagram of the experimental set-up.

**Legend:**  $J$  – electric current intensity;  $B$  – vertical magnetic flux density;  $F_L$  – electric force resulting from the charge buildup;  $v_h$ ,  $v_e$  – drift velocities of the positive and negative elementary charge carriers, respectively.

### **Other analytical methods**

The Raman spectra were recorded using 3D laser Raman microspectroscopy system Nanofinder HE equipped with a laser source radiant at  $\lambda=532$  nm (Tokyo Instruments Inc., Japan).

The X-ray diffraction spectra were recorded by means of multipurpose X-ray diffraction system Ultima IV RIGAKU (Rigaku, Japan) in parallel beam configuration using monochromatized copper radiation  $\text{CuK}\alpha$  (0.15406 nm) and high-speed X-ray detector D/teX.

### **Other analytical methods**

The Raman spectra were recorded using 3D laser Raman microspectroscopy system Nanofinder HE equipped with a laser source radiant at  $\lambda=532$  nm (Tokyo Instruments Inc., Japan).

The X-ray diffraction spectra were recorded by means of multipurpose X-ray diffraction system Ultima IV RIGAKU (Rigaku, Japan) in parallel beam configuration using monochromatized copper radiation  $\text{CuK}\alpha$  (0.15406 nm) and high-speed X-ray detector D/teX.

FEI Quanta 200 FEG MKII scanning electron microscope with its microanalytic facility (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) was applied in order to characterize the elementary composition of gold-containing bits used for the elaboration of metallic cathodes and anodes  $\text{Au}^0/\text{Cu}^0$ .

The optical thicknesses of conductive layers for all the tested planar oxide-based samples were defined using FTIR laser spectrometer VERTEX 70 equipped with interferometer RockSolid™.

## **3. Results and discussion**

### **3.1. Main characteristics of the applied oxide-based conductive materials**

Main characteristics of the applied oxide-based composite conductive materials are grouped in Table 2. It may be seen that the samples SOLARONIX S.A. (FTO TCO22-15) and INTEGRAL JSC (ITO), despite fundamental differences in chemical compositions and thicknesses of their conductive layers, demonstrate almost identical electrophysical properties. On the contrary, the sample BSU selected for this research and having a conductive layer with the chemical composition similar, from the point of view of SnO<sub>2</sub> contents, to the one of the sample SOLARONIX S.A. and also relatively elevated average charge carrier concentration manifests an unexpectedly high electrical resistivity and very low charge carrier mobility.

At first sight, this result seems fairly surprising. However, taking into account the data obtained by measurements of the charge carrier concentration at the surface of the conductive layer of this active material ( $8.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  against  $9.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  defined as an average value attributed to the conductive layer at whole), it may be concluded that the sample BSU being relatively well provided with potentially available elementary charge carriers cannot arrange for their real mobility inside the conductive layer's space.

The Raman spectrum and the X-ray diffraction patterns of the sample BSU are exposed in Fig. 3.

As to the Raman spectrum (Fig. 3 (a)), several peaks (for example, at  $111 \text{ cm}^{-1}$  and at  $750 \text{ cm}^{-1}$ ) are placed in the close vicinity of the classical vibration modes B<sub>1g</sub> (theoretically predicted at  $121 \text{ cm}^{-1}$ ) and B<sub>2g</sub> (theoretically predicted at  $760.8 \text{ cm}^{-1}$ ) for a single SnO<sub>2</sub> crystal. The peaks at  $314 \text{ cm}^{-1}$  and  $690 \text{ cm}^{-1}$  can

**Table 2.** Main characteristics of the applied oxide-based composite conductive materials.

Conductive layer, used abbreviation, trade mark, producer	SnO <sub>2</sub> :F FTO TCO22-15  (SOLARONIX S.A.)	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SnO <sub>2</sub> ITO  (INTEGRAL JSC)	Sn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (mixed SnO <sub>2</sub> :SnO) resulting from DC Magnetron Sputtering Process (BSU)
Characteristics			
Electrical resistivity, $\Omega \cdot \text{cm}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$\approx 10^0$
Type of conductivity defined according to the observed $R_H$ values	<i>n</i> -type ( $R_H < 0$ )		
Average charge carrier concentration in conductive layer, $\text{cm}^{-3}$	$(5.0-6.0) \cdot 10^{20}$	$5.5 \cdot 10^{20}$	$9.9 \cdot 10^{19}$
Optical thickness of conductive layer, <i>nm</i>	550	48	88
Charge carrier mobility, $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	15.5	25.6	0.037
Approximate chemical composition of conductive layer, % <i>ms.</i>	SnO <sub>2</sub>	90	10
	SnO	–	–
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	90
	F <sup>-</sup>	10	–

be attributed, respectively, to the E<sub>u</sub> vibration modes of transverse optical phonons and to the A<sub>2u</sub> vibration modes of longitudinal optical phonons. The peak at  $208 \text{ cm}^{-1}$  usually occurred at  $211 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to the Sn-O vibrations in a tin oxide phase formed as a result of oxidation of Sn films in air during the annealing procedure.

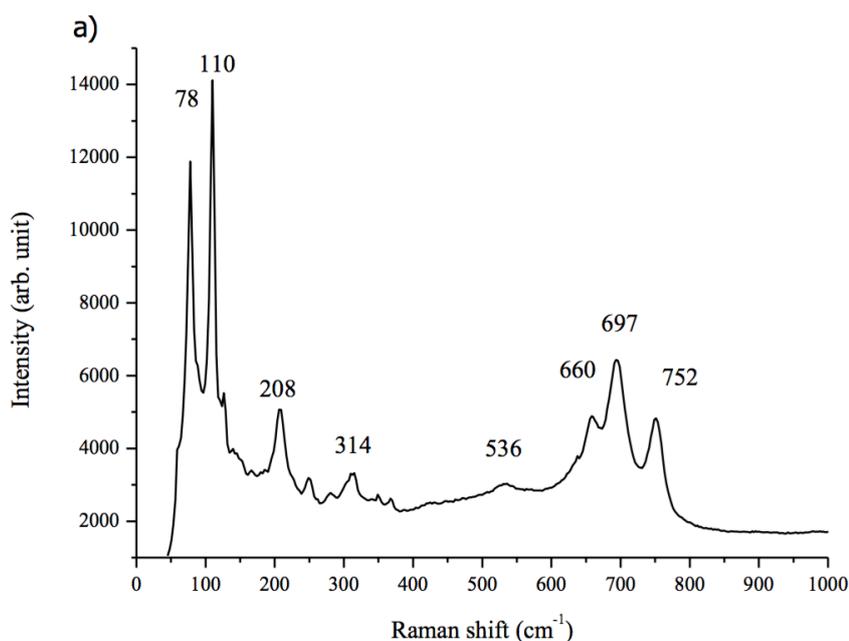
The results obtained by means of XRD analysis confirm that active materials elaborated by BSU using DC Magnetron Sputtering Process have conductive layers constituted with mixed nanocrystalline tin oxides, SnO<sub>2</sub> and SnO (Fig. 3 (b)). The average sizes of SnO<sub>2</sub> and SnO crystallites evaluated by applying Scherrer's equation for certain samples containing Sn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and Sn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>:F, all elaborated by Magnetron Sputtering Process, are exposed in Table 3. The sample n° 3 having practically the same chemical composition of its conductive layer as FTO TCO22-15 SOLARONIX and referred to as a good conductor by the authors [29] was considered to be a suitable comparative model.

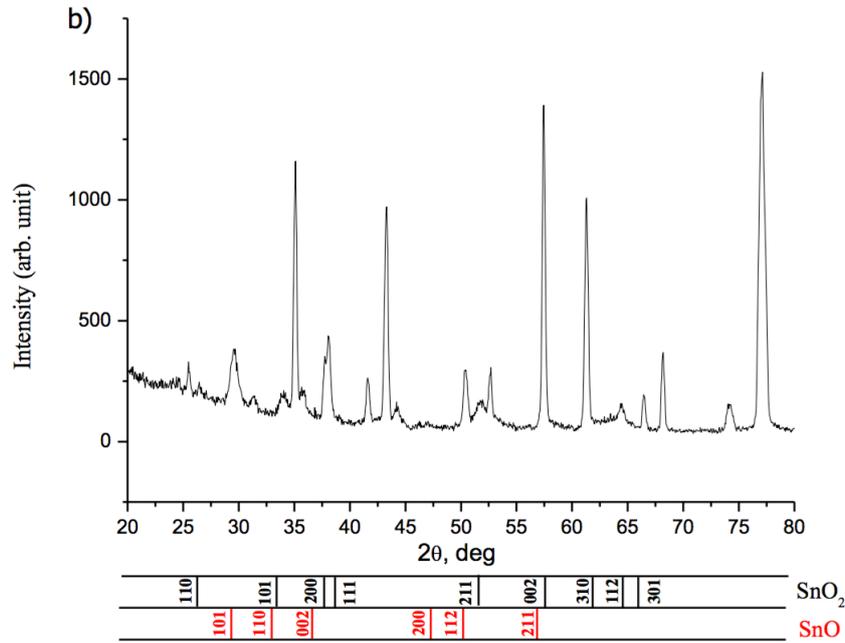
It may be seen that there is no any real relationship between the dimensions of nanosized SnO<sub>2</sub> and SnO crystallites and the electrical behavior of the selected samples: the species 1, 2 are rather bad conductors, whereas the species 3 manifests a good electrical conductivity which is undoubtedly due to the *n*-doping of the conductive layer of this material with fluorine anions.

The juxtaposing of the electrical and morphological characteristics of the oxide-based composite materials cited in Tables 1 and 3 lets to return to the question on the origins of low conductivities of pure (undoped) tin dioxide SnO<sub>2</sub> often co-existing with its reduced oxide form SnO.

SnO<sub>2</sub> has the tetragonal cassiterite (rutile) structure. The structure of a nearly perfect quasi-stoichiometric SnO<sub>2</sub>(110) surface which is close to its "ideal" state and deprived only of some oxygen anions (occasional bridging and in-plane vacancies), as well as the structure of the same surface occurring in a reduced ("defective") state resulting from the removal of all top-layer bridging oxygen anions and of a few in-plane oxygen anions after its vacuum annealing or (and) ion bombardment, are exposed in Figure 4 (a, b)[30]. Figure 4 (c, d) shows 3D ball models of the perfectly stoichiometric and of a deeply reduced SnO<sub>2</sub>(110) surface structures [31].

Using ion-scattering spectroscopy (ISS), it was shown [30] that the defect electronic states of the first type appear low in the band gap of tin dioxide during annealing of the "ideal" atomic plane (110) at the temperatures less than 800 K. These defects arise from the bridging oxygen vacancies (initially eliminated oxygen anions). Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) and four-point conductivity measurements have indicated that heating at 800 K and above causes the formation of the second type of surface defects, namely of the in-plane oxygen vacancies (lastly removed oxygen anions) occupying higher states in the band gap and extending right up to the Fermi level which must consequently lead to appearance of *n*-conductivity of undoped SnO<sub>2</sub> samples in standard conditions. That's why, after the authors [30], the removal of the most available top-layer bridging oxygen atoms has no substantial effect on the surface conductivity.





**Figure 3.** Raman spectrum (a) and X-ray diffraction patterns (b) of the sample BSU.

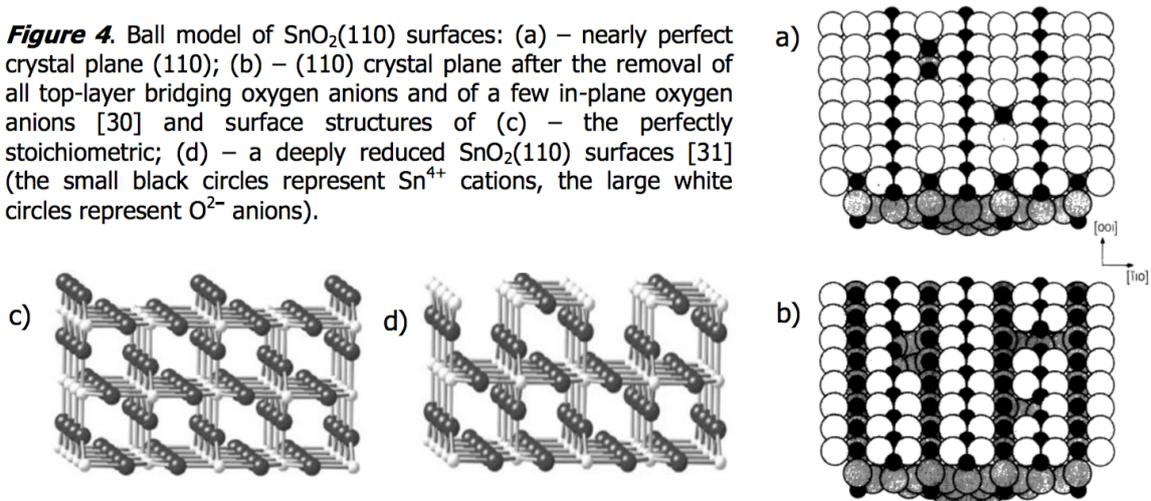
**Table 3.** Average sizes of SnO<sub>2</sub> and SnO crystallites occurring in conductive layers of certain oxide-based active materials elaborated by means of Magnetron Sputtering Process, *nm*.

Material's conductive layer: chemical composition and elaboration procedure		Average crystallite size, <i>nm</i>
1. SnO <sub>2</sub> :SnO (Sn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ), DC Magnetron Sputtering (BSU)	Tetragonal SnO <sub>2</sub>	10
	Orthorhombic SnO	5
2. SnO <sub>2</sub> :SnO (Sn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ), RF Magnetron Sputtering [29]	Tetragonal SnO <sub>2</sub>	10
	Orthorhombic SnO	10
3. SnO <sub>2</sub> :SnO:F (Sn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> :F with 10 % ms. of fluorine), RF Magnetron Sputtering [29]	Tetragonal SnO <sub>2</sub>	6
	Orthorhombic SnO	7

From as early as from 1980s [30, 32, 33] and until our days [34] the oxygen vacancies occurring at the surfaces of transparent conductive oxides (ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>) and of TiO<sub>2</sub> are widely considered to be able to act as *n*-donors. However, recently it was shown [35] that only in the case of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen vacancies, both in bulk and at the surface, introduce complementary electronic states above the conduction band minimum significantly thus contributing to the observed conductive properties of undoped samples. As for ZnO and SnO<sub>2</sub>, these complementary states are predominately placed near to the bottom of forbidden zone. In principle, the mentioned deep electronic states may favor *n*-conductivities of undoped samples but only under special (reducing) conditions or under energetic excitation (elevated temperatures) [35].

That's probably why an undoped tin dioxide SnO<sub>2</sub> normally co-existing with its reduced oxide form SnO cannot manifest, in standard conditions, good conductive properties. It is worth recalling that in order to promote appropriate conductor properties of an undoped tin dioxide sample the last has to be preliminarily annealed at the temperature between 800 and 1000 K (preferentially, in vacuum) [30]. This treatment allows to achieve a particular [O]/[Sn] ratio at the sample's surface. For instance, for the (110) crystal plane the optimal normalized [O]/[Sn] surface ratio defined by means of ISS is declared to be at the level of 0.2 [30] (against to the correspondent natural ratio for the (110) crystal plane equal to 1.0).

**Figure 4.** Ball model of SnO<sub>2</sub>(110) surfaces: (a) – nearly perfect crystal plane (110); (b) – (110) crystal plane after the removal of all top-layer bridging oxygen anions and of a few in-plane oxygen anions [30] and surface structures of (c) – the perfectly stoichiometric; (d) – a deeply reduced SnO<sub>2</sub>(110) surfaces [31] (the small black circles represent Sn<sup>4+</sup> cations, the large white circles represent O<sup>2-</sup> anions).



Nevertheless, it seems extremely difficult to attain a real value of the [O]/[Sn] ratio at so low level. Even a simple annealing of a tin dioxide sample at particularly high temperature (950 K) produces a relatively less-defective (110) surface with approximately 20% of in-plane oxygen vacancies [36, 37]. Only ion bombardment coupled with a high-temperature annealing under the same thermal conditions produces a highly defective (110) surface with an estimated part of in-plane oxygen vacancies running for 50% [36, 37]. Namely this highly defective surface has a composition approaching that of SnO. In this case the [O]/[Sn] surface ratio becomes equal to 0.5 staying still considerably greater than the “target” value 0.2, though.

In this context it appears reasonable to turn to the UPS data on variations in the normalized ratios [O]/[Sn] announced in comparison with the results obtained by means of ISS [30]. It may be seen that, according to the XPS measurements, an annealing of the SnO<sub>2</sub>(110) surface at 1000 K after its ion bombardment leads to the normalized ratio [O]/[Sn] equal to 0.95 (contrary to 0.17 near to the “target” value 0.2 and defined using ISS techniques). Taking into account the results exposed in Fig. 4 (c, d) of the cited research work [30], it can be outlined that namely the (110) surface of this undoped tin dioxide sample manifests the highest electrical conductivity. However, the [O]/[Sn] ratio announced, after the ISS data, equal to 0.17 seems not realistic: all the treated surface is deeply more reduced than SnO (!). Contrarily, the XPS data on the variation of [O]/[Sn] ratio correspond to quite realistic situation: the value of 0.95 relates to the chemical composition of the (110) surface layer with 90% of SnO<sub>2</sub> and 10% of SnO ([O]/[Sn]<sub>SnO<sub>2</sub>(110)</sub> = 1.0, ([O]/[Sn]<sub>SnO(110)</sub> = 0.5). It was found that the sample containing undoped mixed SnO<sub>2</sub>:SnO oxides resulting from DC Magnetron Sputtering Process implemented by BSU has practically the same chemical composition (Table 2 and Fig. 4).

After [30], the electrical conductivity of the SnO<sub>2</sub>(110) crystal plane after its ion bombardment and annealing at 1000 K rises up to 8·10<sup>-7</sup> Ohm<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> (≈ 10<sup>-6</sup> Ohm<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>). It has been noted that the sample elaborated by BSU manifests a considerably greater electrical conductivity reaching approximately 1 Ohm<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>. Nevertheless, this conductivity level must be considered very low as compared to the ones of SnO<sub>2</sub>:F FTO TCO22-15 and of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> ITO because the conductivities of these samples calculated using the data on their resistivities (Table 1) exceed the one of the sample BSU more than three orders of magnitude.

A fundamental research review [38] based on a number of previous works and published a few years ago recalls that intrinsic structural defects such as oxygen vacancies have long been thought responsible for the observed unintentional *n*-conductivity of certain wide-band-gap semiconducting oxides such as ZnO, SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. The related results were generated mainly by the experiments in which the conductivity was measured as a function of the oxygen content in the annealing environment. However, recent studies indicate that except In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen vacancies are deep rather than shallow donors [35] and therefore cannot really improve the *n*-conductivity of oxide semiconductors in standard conditions (consult please the references 16–19 cited in [38]). After the authors [38], the observed unintentional *n*-conductivity of oxide semiconductors may be most likely promoted by accidental impurities (consult please the references

4, 5, 19–26 cited in [38]). That's exactly why the *n*-doping seems currently to be the most reliable and efficient method providing considerable and guaranteed enhancement of the electronic conductivities of wide-band-gap oxide semiconductors. In particular, SnO<sub>2</sub> can be *n*-doped by incorporating of certain impurities such as Sb<sup>5+</sup> and F<sup>-</sup> substituting, respectively, Sn<sup>4+</sup> and O<sup>2-</sup> sites [39]. This principle of "right-side neighbour doping" is successfully applied by SOLARONIX S.A. and by INTEGRAL JSC for elaboration of SnO<sub>2</sub>:F (FTO) and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> (ITO) conductor oxide-based materials where a doping agent is placed in the Periodic table on the right side of the doped species (F<sup>-</sup> as compared to O<sup>2-</sup> in SnO<sub>2</sub>:F, Sn<sup>4+</sup> as compared to In<sup>3+</sup> in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub>).

In the current research the sample elaborated by BSU using DC Magnetron Sputtering Process were tested in order to evaluate the application perspectives of two principal types of oxide-based conductive materials theoretically suitable to be implemented for a direct generation of elementary electric charges from humid media. Highly conductive *n*-doped samples, SnO<sub>2</sub>:F (FTO) and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> (ITO), were thereby compared with a noticeably less conductive species manifesting a certain level of *n*-conductivity due to a non-stoichiometric (defective) Sn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> composition of its surface layer. The corresponding results are exposed in the section 3.4.

### **3.2. Results of hydroxyl radicals probing *in situ* with lead cations Pb<sup>2+</sup>**

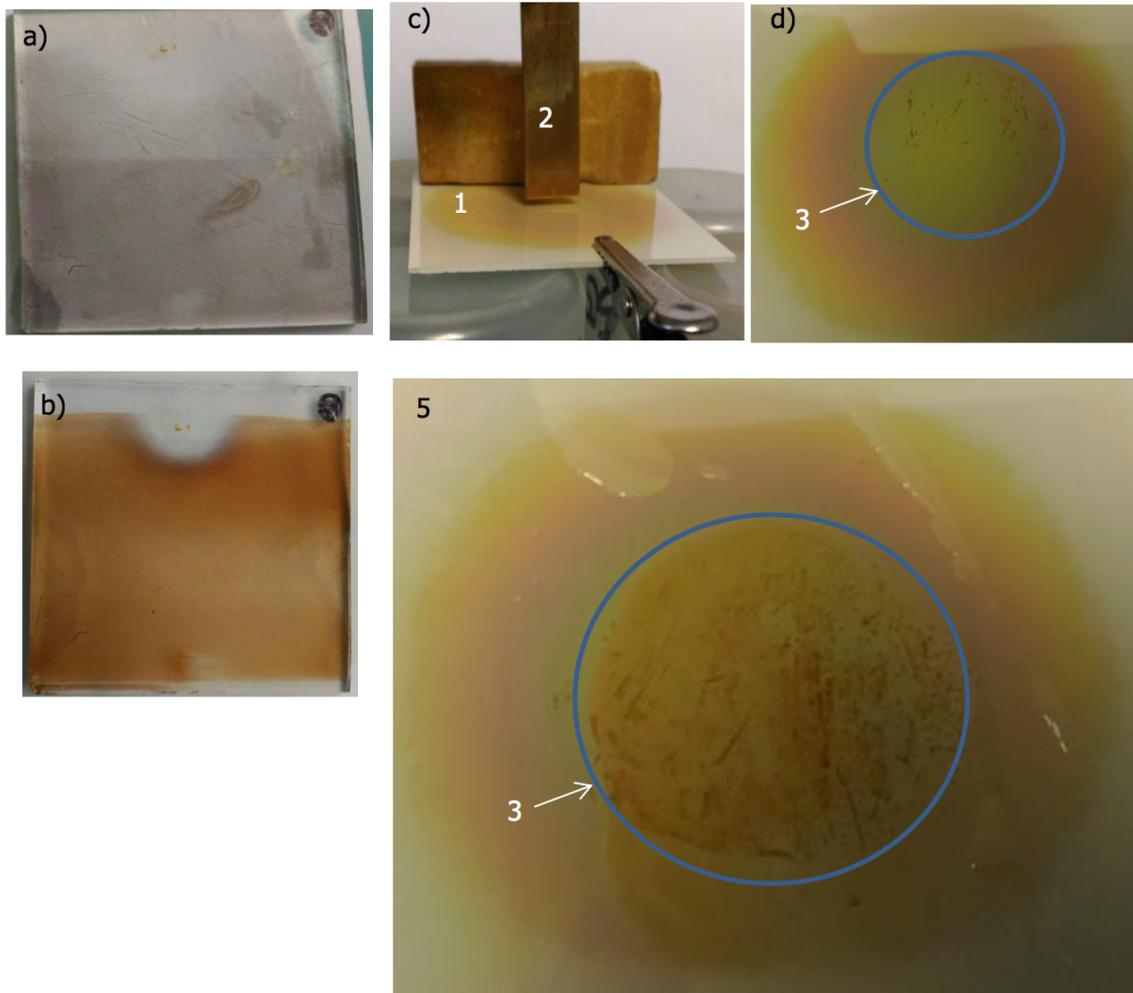
Some results of hydroxyl radical probing *in situ* obtained in dynamic operating conditions for the sample SnO<sub>2</sub>:F TCO22-15 SOLARONIX connected as anode using the experimental setup described in section 2.1 (Fig. 1) are exposed in Fig. 5 (a, b). First of all, no lead dioxide deposition has been found without external power assistance ( $U_{\text{input}} = 0 \text{ V}$ ). On the contrary, starting at approximately 1.3 – 1.4 V, the first signs of deposited colored matters were visually revealed. An increase of the assistance power resulted in an intensification of the deposition effect; the last has been observed using a comparative scale of colors established for different input voltages varied from 0 V to 4 V.

It should be underlined that in spite of a relatively modest involvement in the generation process of partially oxidized Lewis base centers occurring at the surface of the sample SnO<sub>2</sub>:F SOLARONIX *in situ*, according to the reactions (10, 11), the formed deposits are rather evenly distributed across its conductive layer. It means that the tested sample manifests an isotropic behavior from the point of view of its electrical properties, and this is a very important advance to be noted taking into account the prospects of application.

With regard to the materials resulting from DC Magnetron Sputtering Process (BSU) and containing undoped non-stoichiometric oxides Sn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, a completely different situation was observed. According to Table 2, the main electrical characteristics of the sample BSU are quite degenerated as compared to the ones of the samples SnO<sub>2</sub>:F FTO TCO22-15 SOLARONIX and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> ITO INTEGRAL. The most drastic difference concerns the conductivities of the tested materials: high conductivity levels for the samples SnO<sub>2</sub>:F and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> could be pitted against a very low conductivity of the sample BSU.

The results exposed in Fig. 5 (c, d,e) confirm a real disparity between two opposite types of tested materials having surface conductive layers constituted, respectively, with *n*-doped stoichiometric (SnO<sub>2</sub>:F, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub>) and undoped non-stoichiometric (Sn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) oxide structures.

As in the previous case with the sample SnO<sub>2</sub>:F TCO22-15 SOLARONIX, no lead dioxide deposition has been found without external power assistance ( $U_{\text{input}} = 0 \text{ V}$ ). The deposition started also at 1.3 – 1.4 V, but its intensity was extremely low. At higher input voltages the PbO<sub>2</sub> deposits have been distributed across the sample's conductive layer in a sporadic manner. This fact indicates a high anisotropy of the electrical properties of the conductive layer. Besides of it, the photos shown at Fig. 5 (d, e) clearly illustrate that the generation process is carried out only inside of strictly limited areas corresponding probably to the generator gateways (macroscopic conductor clusters) occurring at the sample's surface. Unfortunately, the revealed behavior of the sample BSU resulted from DC Magnetron Sputtering Process does not give any reason to hope that it could play a role of efficient generator of electric charge carries from aqueous media.



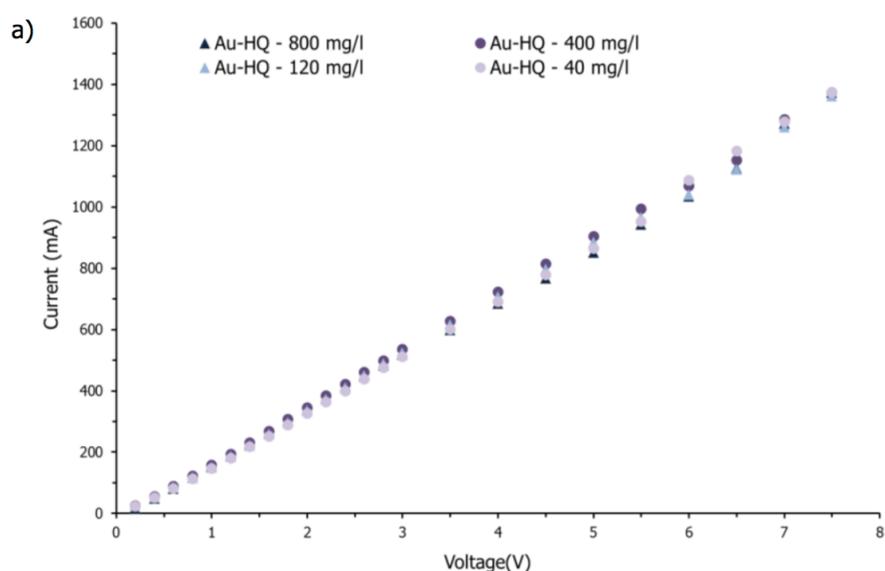
**Figure 5.** Deposits of lead dioxide at the surface of conductive layer of the sample  $\text{SnO}_2\text{:F TCO22-15 SOLARONIX}$  connected as anode and tested in dynamic operating conditions during 15 min using the experimental setup described in section 2.1 (Fig. 1) at different input voltages  $U_{\text{input}}$ : (a) –  $U_{\text{input}} = 1.5 \text{ V}$ ; (b) –  $U_{\text{input}} = 2.5 \text{ V}$ ; experimental setup (c); deposits of lead dioxide at the surface of conductive layer of the sample BSU connected as anode and tested in static operating conditions during 15 min using the above mentioned setup at different input voltages  $U_{\text{input}}$ : (d) –  $U_{\text{input}} = 2.0 \text{ V}$ ; (e) –  $U_{\text{input}} = 4.0 \text{ V}$ ;  
 1 – circular conductive layer  $\text{Sn}_x\text{O}_y$  (anode); 2 – gold-plated copper rod (cathode); 3 – projection onto the horizontal plane (conductive layer  $\text{Sn}_x\text{O}_y$ ) of a drop of the reaction medium containing  $\text{Pb}^{2+}$  cations.

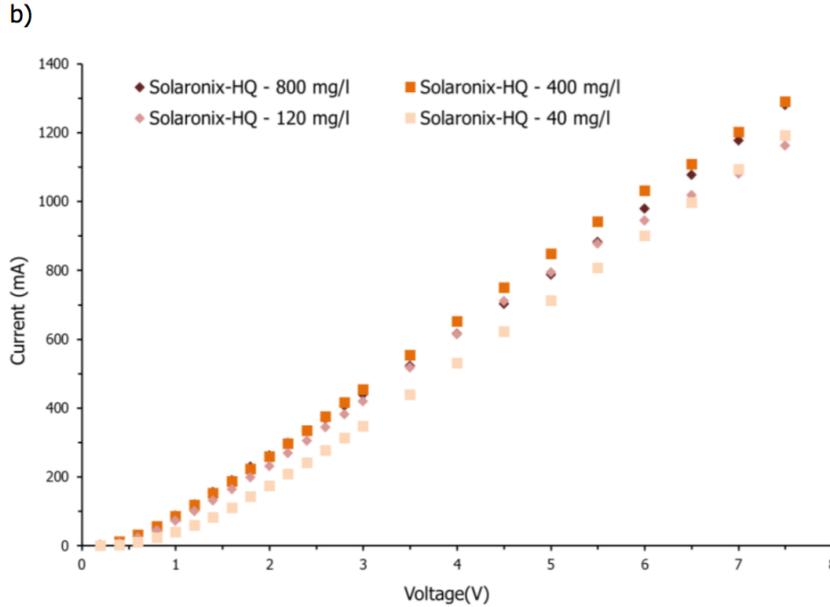
### 3.3 Tests of the applied oxide-based conductive materials in dynamic operating conditions

According to the data shown in Fig. 6 (a), the current intensities measured at different concentrations of dissolved hydroquinone  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  outside of the dynamic experimental setup described in section 2.1 (Fig. 1) and equipped with gold-plated copper electrodes, both cathode and anode, in general followed the variations of the reaction medium conductivity slightly depending on the contents of organic matters in the reaction medium (consult please Table 1). However, when an oxide-based anode  $\text{SnO}_2\text{:F TCO22-15 SOLARONIX}$  was applied, the variations of measured current intensities were considerably greater (Fig. 6 (b)).

Even if the concentrations of dissolved organic matters vary by an order of magnitude, from 40 to 400 mg/L of hydroquinone in the test solution, at an average power assistance level ( $U_{input} = 4 \text{ V}$ ) there is practically no difference between the current intensities measured using metallic electrodes (Fig. 6 (a)). This observation is fully in line with the results exposed in Table 1: the electrical conductivities of aqueous solutions containing 40 and 400 mg/L of dissolved hydroquinone differ from each other only by 0.15 %. On the contrary, a replacement of a metallic anode by a performant oxide species having the same geometrical characteristics and powered by the same  $U_{input} = 4 \text{ V}$  favors the increase in measured current approaching 30 % (Fig. 6 (b)).

It appears thus reasonable to admit that if an oxide anode is applied, the reactions (10 – 14) starting the unitary reaction cycle of the generation process must be obligatorily followed by the reactions (15 – 17) called for the restoration of the surface active sites  $\equiv E^{N+}-O_{v+}^-$  temporarily occupied by adsorbed hydroxyl radicals  $HO_{ads}^*$ ; the last are produced by the reactions (12, 13) and in the present case act as parasite reaction products.





**Figure 6.** Current-voltage characteristics performed for metal and metal-oxide electrode pairs under different flow rates of reaction media constituted with aqueous solutions of hydroquinone (HQ, 40 mg/L) in pure deionized water.

Metal electrode pair (Au): gold-plated anode and cathode, both Au<sup>0</sup>/Cu<sup>0</sup>.

Metal-oxide electrode pair (Solaronix): gold-plated cathode Au<sup>0</sup>/Cu<sup>0</sup> and SnO<sub>2</sub>:F TCO22-15 SOLARONIX as anode.

The current-voltage characteristics obtained under different flow rates of reaction media using the experimental setup described in section 2.1 for a metal electrode pair (reference point) and for three metal-oxide electrode pairs containing FTO, ITO and BSU samples as anodes are shown in Fig. 7. The applied reaction media were constituted with pure deionized water, PDW (H<sub>2</sub>O), and with aqueous solutions of hydroquinone (HQ) which contained 40 mg/L of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> in PDW.

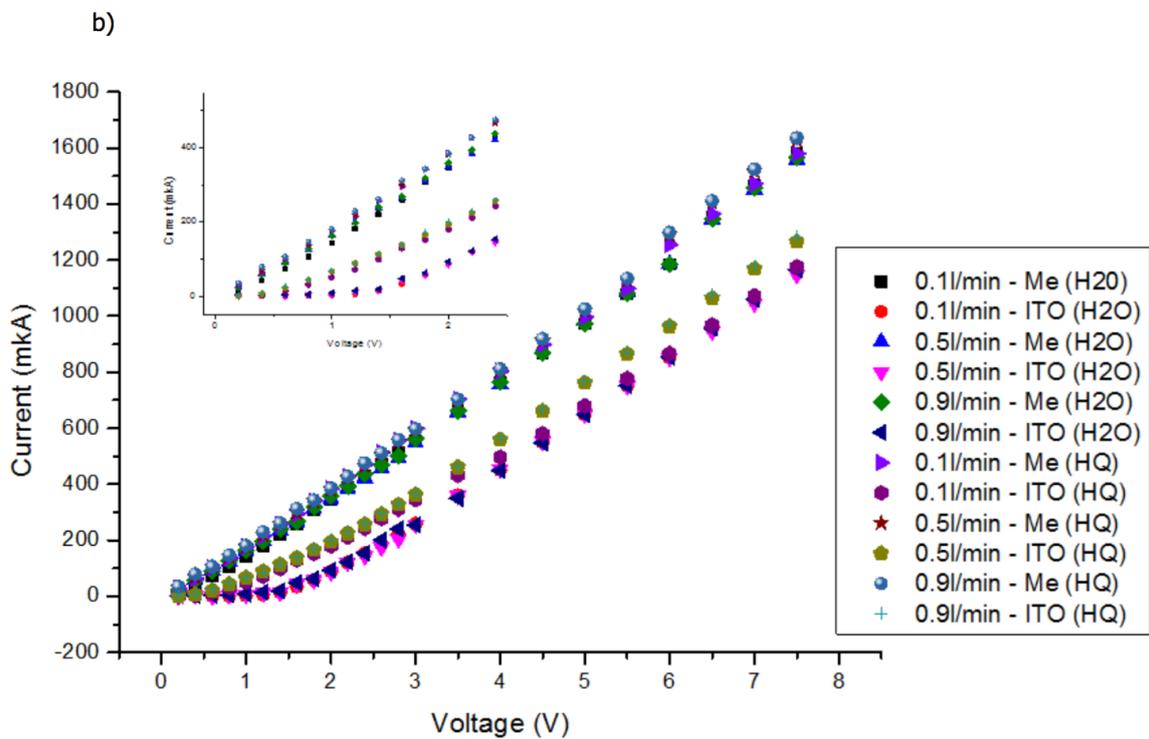
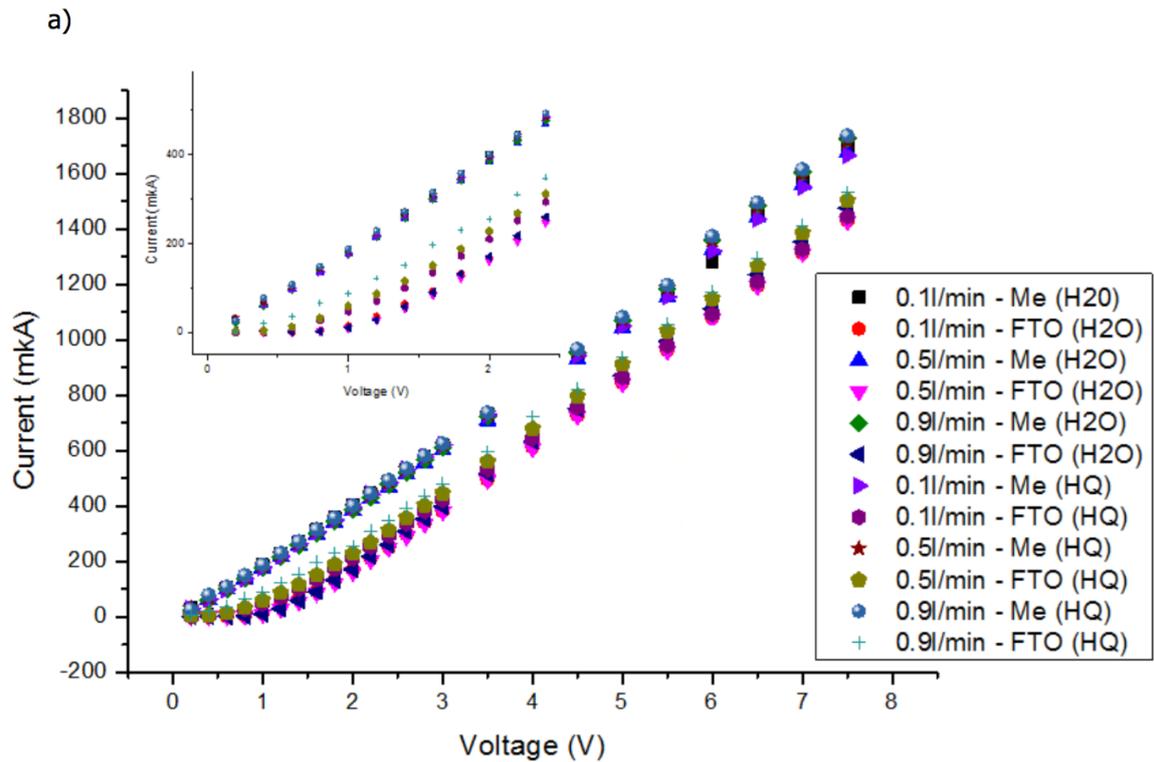
The data exposed in Fig. 7 allow an evaluation of the energetic efficiency of the process under consideration. This characteristic may be expressed as

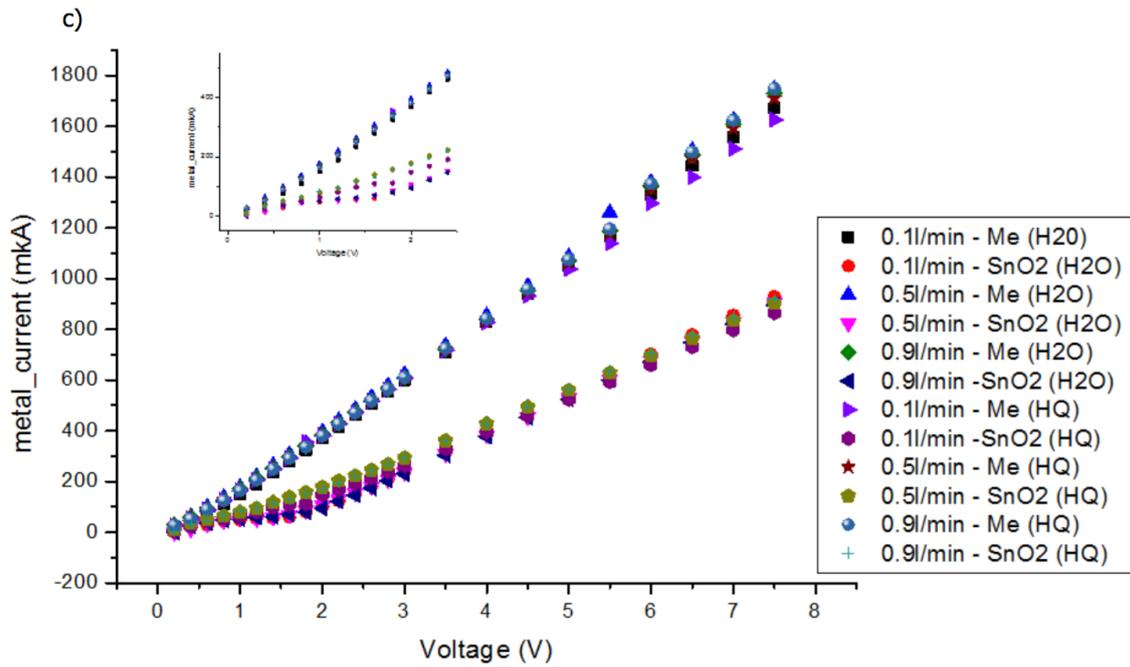
$$\Delta n = \frac{I_{HQ} - I_{H_2O}}{I_{H_2O}} * 100\% \quad (29),$$

where I<sub>HQ</sub> and I<sub>H<sub>2</sub>O</sub> correspond, respectively, to the electrical current intensities measured in a reaction medium containing a reducing agent (hydroxyl radical scavenger) and in pure water.

As under static operating conditions [22], a real difference between the measured intensities I<sub>HQ</sub> and I<sub>H<sub>2</sub>O</sub> was found only when oxide anode were applied. It means that the reactions (15 – 17) come into play and exempt the surface active sites ≡ E<sup>N+</sup>-O<sup>-</sup><sub>v+</sub> from parasite reaction products, namely from the adsorbed hydroxyl radicals HO<sup>\*</sup><sub>ads</sub>. The data on the energetic efficiencies of the process of electric charge generation from aqueous media under dynamic operating conditions using the oxide-based conductive materials connected to an electrical circuit as anodes are displayed in Fig. 8.

Reviewing the results exposed in Fig. 7 and 8 it may be outlined that under dynamic operating conditions the oxide-based anodes clearly manifest the behavior of electric charge generators functioning within the framework of the unitary reaction cycle involving six elementary reactions (12 – 17). As follows from preliminary tests (specifically from hydroxyl radical probing *in situ* with lead cations Pb<sup>2+</sup>), the oxide-based anodes demonstrating high electrical conductivities show also the best energetic efficiencies. The last depend to a large extent on the power assistance level: the highest efficiencies have been identified at the starting point of the generation process. With regard to the impact of the flow rate of reaction media, it seems to be quite modest (consult please Fig. 8).





**Figure 7.** Current-voltage characteristics performed for metal and metal-oxide electrode pairs under different flow rates of reaction media constituted with pure deionized water, PDW (H<sub>2</sub>O) and with aqueous solutions of hydroquinone (HQ, 40 mg/L) in PDW.

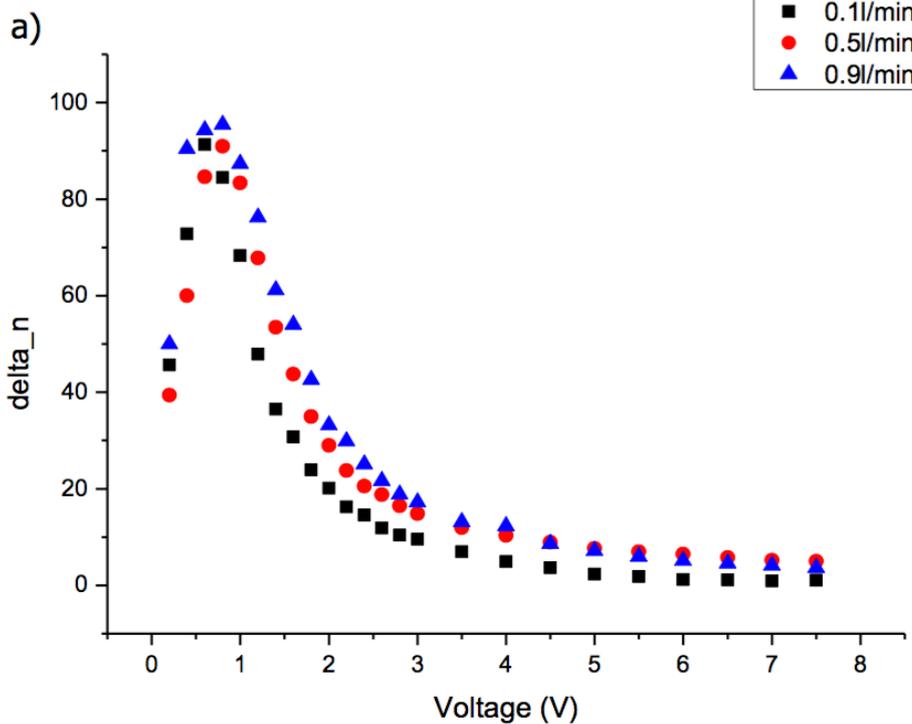
Metal electrode pair (Me): gold-plated anode and cathode, both Au<sup>0</sup>/Cu<sup>0</sup>.

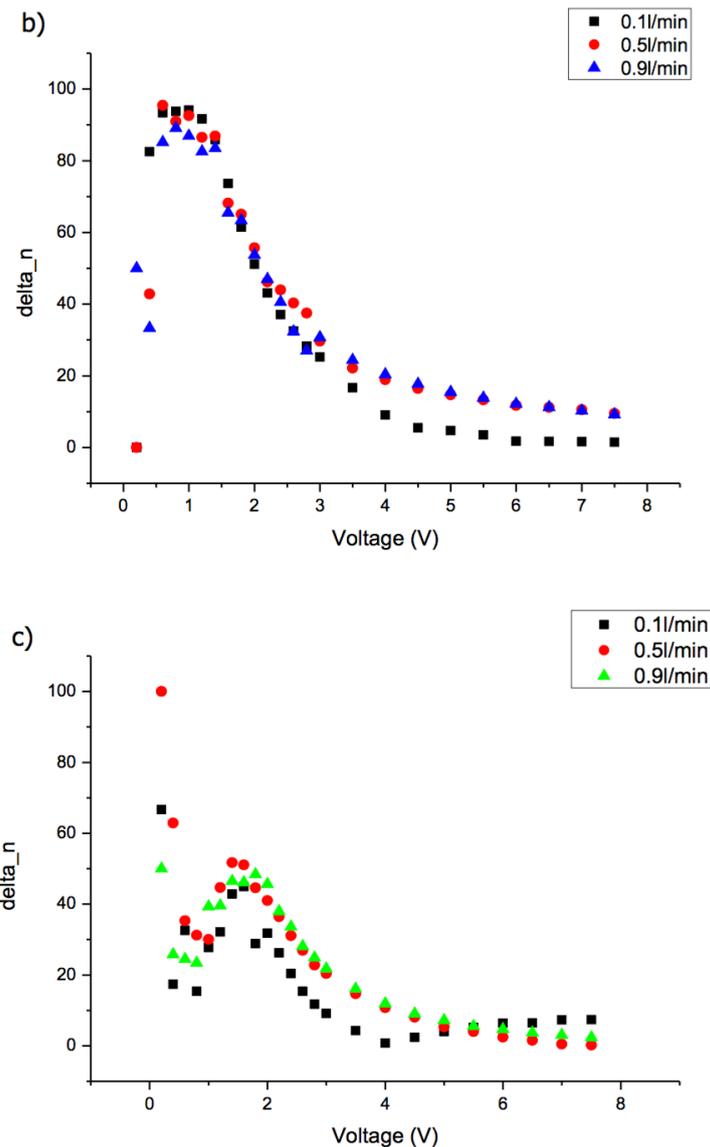
Metal-oxide electrode pairs: gold-plated cathode Au<sup>0</sup>/Cu<sup>0</sup> with

(a) – SnO<sub>2</sub>:F TCO22-15 SOLARONIX as anode (FTO),

(b) – In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> INTEGRAL JSC (ITO),

(c) – Sn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (mixed SnO<sub>2</sub>:SnO) resulting from DC Magnetron Sputtering Process (BSU).





**Figure 8.** Energetic efficiencies of metal-oxide electrode pairs defined in dynamic operating conditions using aqueous solutions of hydroquinone (40 mg/L); (a), (b), (c) – according to Fig. 7.

#### 4. Conclusions

Taking into consideration the experimental results obtained during the current study, it can be confidently reported that not only under static, but also under dynamic operating conditions a power-assisted interface “conductive metal oxide / humid (aqueous) reaction medium” can generate additional elementary electric charges resulting from direct oxidation of adsorbed hydroxyl anions to hydroxyl radicals. This provision was experimentally proved using the probe reaction  $Pb^{2+}_{ads} + 2 HO^*_{ads} \rightarrow PbO_{2\ ads} + 2 H^+$  confirming the existence at the surface *in situ* of the targeted species, namely adsorbed hydroxyl radicals.

If the reaction medium contains dissolved reducing matters, the last act as hydroxyl radical scavengers maintaining the functional surface sites  $\equiv E^{N+}-O^-_{v+}$  in their free (active) states and favoring therefore a permanent generation of continuous electric current.

The efficiency of the generation process may be pertinently controlled by alternation of applied power inputs and, to a certain extent, by variation of flow rates of reaction media (this lever is significantly less powerful than the first). The maximal energetic efficiencies may be achieved when the generation phenomenon begins to take place.

The energetic efficiency progressively decreases with rising of external alimentation inputs: an increase of the generated power fails to keep pace with increasing of assistance power levels.

An appropriate oxide-based active material suitable to be implemented as a water-supplied electric charge generator has to meet the following main requirements:

- to manifest the electrical conductivity of  $n$ -type;
- to possess with a high concentration of  $n$ -free charge carriers,  $n$ -FCC (by default, this role is played by electrons);
- to manifest a high  $n$ -FCC mobility.

If the tested samples of  $n$ -doped oxide semiconductors (FTO, ITO) fulfil these conditions, the sample of a non-stoichiometric oxide-based conductive material (BSU) does not perform a good energetic efficiency of the generation process. In fact, two main causes make it difficult for non-stoichiometric oxide-based materials to be welcomed in the group of promising water-supplied electric charge generators. The first and the most evident one is a relatively low  $n$ -FCC concentration inside of the conductive layer. The second and maybe the most important is an absolutely insufficient level of  $n$ -FCC mobility owing perhaps to numerous structural interstices damaging an electrical homogeneity of the conductive layer and restricting a guaranteed transfer of recovered elementary charges outside of the generating device.

The energetic efficiencies of promising oxide-based conductive materials ( $n$ -doped oxide semiconductors) vary, under adopted experimental conditions, between 100% and 20%. In our view, this circumstance justifies the necessity of conducting the current research towards its practical implementation.

## Acknowledgements

This research was financially supported at the national level by the Institute CARNOT M.I.N.E.S (project n°00503, action "Energy – Process engineering", 2010 – 2013) and at the international level by the European Commission (project H2020 MSCA-RISE-2015 n°691010 "Advanced Humidity to Electricity Converter – HUNTER", 2016 – 2019).

## Bibliography

1. Gerischer H., Semiconductor Electrode Reactions, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, 1961, **1** (Electrochemistry), pp. 139–232.
2. Gerischer H., Elektrochemische Prozesse an Halbleitern, *Chimia*, 1968, **22**, pp. 65-79.
3. Memming R., Photoinduced Charge Transfer Processes at Semiconductor Electrodes and Particles, *Electroanalytical Chemistry*, 1979, **11**, pp. 105–181.
4. Rao A. N. S., Venkatarangaiah V.T., Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment, *Environ Sci Pollut Res*, 2014, **21**, pp. 3197–3217; DOI: 10.1007/s11356-013-2313-6.
5. Gandini D., Comninellis C., Tahar N. B., *et al.*, New Electrochemical Methods. 4. Electrochemical Cleaning Reagents: Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Toxic Organic Matter, *Actualité Chimique*, 1988, **10**, pp. 68–73.
6. Rajeshwar K., Ibanez J. G., *Environmental electrochemistry. Fundamentals and applications in pollution abatement*, Academic Press Ltd., London, 1997, 776 p.
7. Comninellis C., Electrochemical Treatment of Waste-Water Containing Phenol, *Process Safety and Environmental Protection*, 1992, **70** (B4), pp. 219–224.
8. Panizza, M.; Cerisola, G., Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, *Chemical Reviews*, 2009, **109** (12), pp. 6541–6569, DOI: 10.1021/cr9001319.
9. Martínez-Huitle C. A., Andrade L. S., Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances, *Quim. Nova*, 2011, **34**, pp. 850–858.
10. Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P.-A., Rodrigo M. A., Comninellis C., Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes, *Journal of the electrochemical Society*, 2003, **150** (3), N°3, pp. D79–D83; DOI: 10.1149/1.1553790.

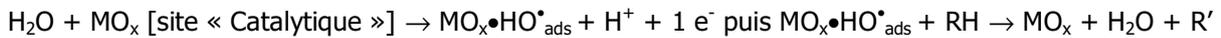
11. Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S. A., Poullos I., Mantzavinos D., Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Advances and Trends for R&D, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2014, **83**, pp. 769–776; DOI: 10.1002/jctb.1873.
12. Comninellis C., Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment, *Electrochem Acta*, 1994, **39**, pp. 1857–1862.
13. Ciecziwa A., Fóti G., Comninellis C., Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment, in Book *Electrochemistry for the Environment*, C. Comninellis / G. Chen (ed.), Springer, 2010, pp. 1–26.
14. Gland J.L., Molecular and atomic adsorption of oxygen on the Pt(111) and Pt(S)-12(111) × (111) surfaces, *Surface Sci.*, 1980, **93**, (2-3), pp. 487–514; DOI: 10.1016/0039-6028(80)90278-2.
15. Higuchi K., Sugiyama H., Kubota J., Molecular and Dissociative Adsorption of Oxygen on Solid Oxide Fuel Cell Cathode Materials of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>, and La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> Studied by Temperature-Programmed Desorption, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121** (27), pp. 14581–14588; DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02653.
16. Bielanski A., Najbar M., Adsorption species of oxygen on the surfaces of transitional metal oxides, *J. Catal.*, 1972, **25** (3), pp. 398–406; DOI: 10.1016/0021-9517(72)90241-2.
17. Sevier K. D., Atomic electron binding energies, *At. Data Nucl. Data Tables*, 1979, **24** (4), pp. 323–371; DOI: 10.1016/0092-640X(79)90012-3.
18. Darwent B., Bond Dissociation Energies in Simple Molecules, *Nat. Bur. Stand. (U.S.), Nat. Stand. Ref. Data Ser.*, 1970, **31**, 52 p.
19. Evstratov A., Grishin A., Roux J.-C., et al., TCO Nanocomposite Anodes as Efficient Low-Tension Generators of Hydroxyl Radicals, *Intern. Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials – ACIN-2013* (July 15<sup>th</sup> – 19<sup>th</sup>, 2013, Namur, Belgium), Sci. Program, communication P-065.
20. Evstratov A., Grishin A., Roux J.-C., *Conductor oxide nanocomposites as water supplied electric charge generators*, 3<sup>rd</sup> European Conference on NanoFilms (July 07<sup>th</sup> – 14<sup>th</sup>, 2014, Sevilla, Spain), Book of Abstracts (<http://ecnf.al-nanofunc.eu/docs/book-of-abstracts-vonline.pdf>), pp. 58–59.
21. Evstratov A., Grishin A., Roux J.-C., Des oxydes conducteurs transforment l'eau en carburant électronique, *MATERIAUX 2014* (24 – 28 novembre 2014, Montpellier, France), Programme sci., p. 31, communication AF-02-921.
22. Ledoux V., Evstratov A., Roux J.-C., Lopez-Cuesta J.-M., Photocatalysis and oxidative electrocatalysis: different activation modes and similar action mechanisms, *9<sup>th</sup> European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications – SPEA9* (June 13<sup>th</sup> – 17<sup>th</sup>, 2016, Strasbourg, France), Book of Abstracts, p. 60, communication P-295 (extended text: <http://spea9.unistra.fr/index.php/program>, 3 p.)
23. *SOLARONIX Materials: Innovative Solutions for Solar Professionals* / Catalogue, Rev. 200418DM, Solaronix S. A., 34 p. ([https://www.solaronix.com/documents/solaronix\\_materials.pdf](https://www.solaronix.com/documents/solaronix_materials.pdf), <https://www.solaronix.com/materials/products/tco/>).
24. Evstratov A., Chis C., Taulemesse J.-M., Gaudon P., Peirano F., *Revealing of a Particular Physical Mechanism of Disordered Photocatalytic Structure Functioning*, 9<sup>th</sup> World Nanotechnology Conference NSTI Nanotech – 2006 (May 7<sup>th</sup> – 11<sup>th</sup>, 2006, Boston, USA), Proceedings, **1**, pp. 9–12.
25. Darchen A., Potentiels standards d'oxydoréduction - Déterminations et applications, *Techniques de l'ingénieur*, 2011, 28 p. (<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/proprietes-electriques-et-electrochimiques-42336210/potentiels-standards-d-oxydoreduction-k810/>).
26. van der Pauw, L. J., A method of measuring specific resistivity and Hall Effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res. Reports*, 1958, **13**, pp. 1–9.
27. van der Pauw L. J., A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae and arbitrary shape, *Philips Tech. Rev.*, 1958/59, **20** (8), pp. 220–224.
28. Lu H., Liang F., Gou J., Leng J., Synergistic effect of self-assembled carbon nanofibers and hexagonal boron nitride for improved electro-activated polymeric shape memory nanocomposite, *J. Intel. Mat. Syst. Str.*, 2015, **26** (8), pp. 905–912; DOI: 10.1177/1045389X14535015.
29. de Moure-Flores F., Guillen-Cervantes A., Nieto-Zepeda K., et al., SnO<sub>2</sub>:F thin films deposited by RF Magnetron Sputtering: effect of the SnF<sub>2</sub> amount in the target on the physical properties, *Revista Mexicana de Física*, 2013, **59** (4), pp. 335–338.

30. Cox D.F., Fryberger T.B., Semanchik S., Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO<sub>2</sub>(110)-1x1 surface, *Phys. Rev. B*, 1988, **38** (3), pp. 2072–2083.
31. Batzill M., Diebold U., The surface and materials science of tin oxide, *Prog. Mater. Sci.*, 2005, **79**, pp. 47–154.
32. de Frésart E., Darville J., Gilles J.M., Influence of the surface reconstruction on the work function and surface conductance of (110)SnO<sub>2</sub>, *Appl. Surf. Sci.*, 1982, **11-12**, pp. 637–651; DOI.org: 10.1016/0378-5963(82)90109-X.
33. Erickson J.W., Semancik S., Surface conductivity changes in SnO<sub>2</sub>(110): Effects of oxygen, *Surf. Sci.*, 1987, **187** (2-3), pp. L658–L668; DOI.org: 10.1016/S0039-6028(87)80054-7.
34. Liu L., Lei Z., Tang A., Azarov A., *et al.*, Oxygen vacancies: The origin of *n*-type conductivity in ZnO, *Phys. Rev. B*, 2016, **93**, pp. 235305-1–235305-6; DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235305.
35. Buckeridge J., Catlow C.R.A., Farrow M.R., Logsdail A.J., *et al.*, Deep vs shallow nature of oxygen vacancies and consequent *n*-type carrier concentrations in transparent conducting oxides, *Phys. Rev. Mater.*, 2018, **2**, pp. 054604-1–054604-15; DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.054604.
36. Cox P.A., Egdell R.G., Harding C., Patterson W.R., Taverner P.J., Surface properties of antimony doped tin(IV) oxide: a study by electron spectroscopy, *Surf. Sci.*, 1982, **123** (2-3), pp. 179–203; DOI.org: 10.1016/0039-6028(82)90322-3.
37. Forstad C.G., Rediker R.H., Electrical Properties of High-Quality Stannic Oxide Crystals, *J. Appl. Phys.*, 1971, **42** (7), pp. 2911–2918; DOI.org: 10.1063/1.1660648.
38. Janotti A., Varley J.B., Lyons J.L., Van de Walle C.G., Controlling the conductivity in oxide semiconductors, pp. 23 – 35 / In book: *Functional metal oxide nanostructures* (Eds.: Wu J., Cao J., Han W.-Q., Janotti A., Kim H.-C.), 2012, Springer, 368 p.; ISBN: 978-1-4419-9930-6 (<http://www.springer.com/978-1-4419-9930-6>).
39. Dawar A.L., Jain A.K., Jagadish C., *Semiconducting Transparent Thin Films*, 1995, CRC Press, 1<sup>st</sup> edition, 358 p.; ISBN: 978-0-7503-0322-4.



**Mots clefs :** Oxydes métalliques ; dioxyde d'étain ; SnO<sub>2</sub>:F ; semi-conducteurs ; électrocatalyse ; radicaux hydroxyles ; HO<sup>•</sup> ; charges électriques.

**Résumé :** Un comportement « inhabituel » des anodes d'oxyde dans les milieux aqueux, par rapport aux anodes métalliques, a commencé à attirer l'attention des chercheurs dès les années 1960. Pendant le processus d'activation, les électrons placés dans la bande de valence (VB) d'un corps semi-conducteur quittent leur niveau d'énergie et se déplacent vers la bande de conduction (CB) formant ainsi des trous électroniques  $h_{VB}^+$  capables de procéder à une oxydation directe des anions d'hydroxyles adsorbés  $HO_{ads}^-$ , les transformant ainsi en radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup>, qui sont des agents oxydants extrêmement puissants. Cette considération permet d'expliquer pourquoi l'oxydation des polluants organiques dans l'eau est toujours plus élevée sur les anodes d'oxyde que sur les anodes métalliques. Le cycle réactionnel est le suivant :

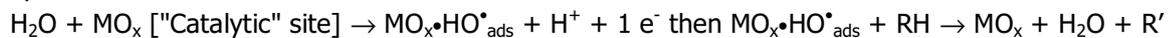


Bien que largement utilisé dans les procédés de dépollution de l'eau par électrocatalyse, le mécanisme décrivant les interactions entre les anodes d'oxydes et l'eau est mal connu.

L'ambition de cette thèse est de démontrer la faisabilité de la récupération de charges électriques à partir de l'eau en utilisant une anode d'oxyde métallique, SnO<sub>2</sub>:F a été choisi comme anode modèle. La démonstration de cette hypothèse passe en 5 étapes : 1. Comprendre pourquoi l'eau est capable de se comporter en tant qu'agent réducteur et donc partager sa charge électrique avec des consommateurs extérieurs au travers des surfaces d'oxydes métalliques. 2. Conceptualiser le mode d'action des anodes d'oxydes dans les milieux humides. Développer une vision claire sur le mécanisme de ce phénomène, l'étudier de façon détaillée et confirmer objectivement ses étapes principales par l'intermédiaire de résultats expérimentaux. 3. Conceptualiser, tant du point de vue des compositions chimiques que des propriétés physico-chimiques et électro-physiques, des matériaux actifs prometteurs applicables en tant que générateurs de charges électriques élémentaires à partir des milieux humides. 4. Choisir, élaborer et tester des matériaux actifs appropriés, c'est-à-dire répondant aux exigences, en terme de compositions chimiques et de propriétés électro-physiques, fixées au cours du point précédent. 5. Conclure par la proposition d'une méthode d'estimation de l'efficacité énergétique du procédé en cours de développement et sur les perspectives d'applications.

**Keywords:** metal oxide; semiconductors; tin dioxide; SnO<sub>2</sub>:F; electrocatalysis; hydroxyl radicals; HO<sup>•</sup>; electric charges.

**Abstract:** An "Unusual" behavior of oxide anodes in aqueous media, compared with metal anodes, began to attract the attention of researchers as early as the 1960s. During the activation process, electrons placed in the valence band (VB) of a semiconductor material leave their energy level and move towards the conduction band (CB) thereby forming electronic holes able to proceed at the direct oxidation of adsorbed hydroxyl anions, thereby transforming them into hydroxyl radicals HO<sup>•</sup>, which are extremely powerful oxidizing agents. This consideration makes it possible to explain why the oxidation of organic pollutants in water is always higher on the oxide anodes than on the metal anodes. The reaction cycle is as follows:



Although widely used in electrocatalysis water depollution processes, the mechanism describing the interactions between oxide anodes and water is poorly understood.

The ambition of this thesis is to demonstrate the feasibility of recovering electrical charges from water using a metal oxide anode, SnO<sub>2</sub>:F was chosen as the model anode. The demonstration of this hypothesis follows 5 steps: 1. Understand why water is able to behave as a reducing agent and therefore share its electric charge with external consumers through metal oxide surfaces. 2. Conceptualize the mode of action of oxide anodes in humid environments. Develop a clear vision on the mechanism of this phenomenon, study it in detail and objectively confirm its main stages through experimental results. 3. Conceptualize, from the point of view of chemical compositions as well as physicochemical and electro-physical properties, promising active materials applicable as generators of elementary electrical charges from wetlands. 4. Choose, develop and test appropriate active materials, that is to say, meet the requirements, in terms of chemical compositions and electro-physical properties, fixed in the previous point. 5. Conclude by the proposal of a method of estimating the energy efficiency of the process under development and the prospects of applications.