

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des procédés

Option: Electrochimie des Matériaux

Par

Lakhdari Meriem

THÈME

**Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde
de Zinc (ZnO) en vue d'applications photoélectrocatalytique**

Soutenue le 13/07/2019 devant le Jury:

Abdi Djamila	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Présidente
Habelhames Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
Azizi Amor	professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
Bahloul Ahmed	M.C.A	Univ. B. I. B.B.A	Examineur
Nessark Balkacem	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM) de l'Université Sétif-1. Je remercie tout d'abord Monsieur le Professeur Farid Habelhames, directeur de ma thèse, d'avoir dirigé ce travail avec une grande persévérance. J'ai beaucoup apprécié son aide précieux, ses conseils, ses grandes qualités humaines, sa disponibilité et ses compétences scientifiques.

Mes vifs remerciements vont à Madame Djamila Abdi, Professeur à l'Université Sétif-1, pour avoir acceptée de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur Amor Azizi, Professeur à l'Université Sétif-1, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Ahmed Bahloul, Docteur à l'Université de Bordj Bou Arreridj de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur Belkacem Nessark, Professeur à l'Université Sétif-1, Directeur de laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM) de l'Université Sétif-1, pour m'avoir accepté dans le laboratoire, ses conseils, l'aide apporté lors de la rédaction de ma thèse, et sa participation au jury comme membre invité.

Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seule, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail.

A mes parents

A mes frères et sœurs

Et à tous les proches

Table de matières

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Références bibliographiques	3
--	----------

Chapitre I : Étude bibliographique

I. Généralités	1
-----------------------------	----------

I.1 Oxyde de Zinc.....	6
-------------------------------	----------

I.1.1 Propriétés structurales	7
-------------------------------------	---

I.1.2 Propriétés optiques	8
---------------------------------	---

I.1.3 Propriétés électriques	8
------------------------------------	---

I.1.4 Propriétés physico-chimiques	9
--	---

I.1.5. Propriétés électroniques	10
---------------------------------------	----

I.1.6. Défauts de structure dans le ZnO.....	10
--	----

I.1.7. Propriétés photocatalytiques.....	11
--	----

I.1.7.1 Choix du ZnO	12
----------------------------	----

I.2 Élaboration de d'oxyde de zinc	12
---	-----------

I.2.1 Electrodéposition de ZnO.....	13
-------------------------------------	----

I.2.1.1 Procédé	13
-----------------------	----

I.2.2 Avantages des régimes électriques pulsés.....	14
---	----

I.2.3 Cas des semi-conducteurs	15
--------------------------------------	----

I.3 Applications de ZnO	15
--------------------------------------	-----------

I.3.1 Cellules solaires	16
-------------------------------	----

I.3.2. Diodes électroluminescentes	17
--	----

I.3.3. Capteur chimique	18
-------------------------------	----

I.3.4 Traitement photocatalytique	19
---	----

I.3.4.1 Principe de la photocatalyse.....	19
I.3.4.2 Colorants.....	22
I.3.4.3 Colorant choisis.....	23
➤ Bleu de méthylène.....	23
➤ Orange de méthyle	23
I.3.4.4 Mécanisme possible de photodégradation.....	24
I.3.4.5 propriétés photoelectrocatalytiques	28
a) Dégradation de BM	28
b) Dégradation de OM.....	27
Références bibliographiques	32
 <i>Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisations des couches minces de ZnO</i>	
II.1. Appareillage et matériaux expérimentaux.....	39
II.1.1. Produits chimiques	39
II.1.2. Bain d'électrolyse	39
II.1.3. Les électrodes.....	40
• Electrode de référence.....	40
• Electrode auxiliaire	40
• Electrode de travail	40
II.1.4. La cellule électrochimique	40
II.1.5. Appareillage électrochimique	40
II.2. Techniques électrochimiques d'élaboration	41
II.2.1. Electrodéposition.....	41
II.2.2. Voltampérométrie cyclique	42
II.2.3 Chronoampérométrie	44

II.2.4 Synthèse électrochimique en mode pulsé	45
II.3. Techniques de caractérisation	45
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	45
II.3.2 Diffractométrie de rayons X (DRX).....	47
II.3.3. Spectrophotométrie UV-visible.....	49
Références bibliographiques	51
 <i>Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'oxyde de Zinc-applications photoelectrocatalytiques</i>	
III.1 Elaboration des couches minces de ZnO	52
III.1.1 Mécanisme de l'électrodéposition	52
III. 1.2 Etude par voltampérométrie cyclique.....	53
III.2 Effet de la méthode d'électrodéposition sur les propriétés des couches minces de ZnO	54
III.2.1 Caractérisation des couches de ZnO élaborés par les deux méthodes ...	56
(directe et pulsée)	
III.2.1.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	56
III.2.1.2 Caractérisations morphologiques par microscopie électronique à balayage.....	58
III.2.1.3 Caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible	59
III.2.1.4. Analyse photoélectrochimique	60
III.3 Etude de l'oxyde de zinc dans la photoélectrodegradation du bleu de méthylène	61
Références bibliographiques	64

Chapitre IV : Effet des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

IV. Effet du temps sur les propriétés des couches minces de ZnO

élaborées par la méthode electrodeposition pulsée65

IV. effet de temps-on d'électrodéposition65

IV.1 .1 cratérisation structural par diffraction des rayons X67

IV.1 .2 Caractérisations morphologiques par microscopie électronique
à balayage70

IV.1 .3 Caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible.....71

IV.1 .4. Analyse photoélectrochimique72

IV.1 .5 Effet de t_{on} sur les propriétés photoelectrocatalytique (BM) de ZnO.
électrodéposé en mode pulsé.....74

IV.2 Effet de temps-off sur l'électrodéposition de ZnO79

IV.2.1 Elaboration des couches minces de ZnO par électrodéposition
Pulsée.....79

IV.2.2 Cratérisation structural par diffraction des rayons X.....81

IV.2.3 Caractérisation morphologiques par microscopie électronique
à balayage (MEB).....83

Mécanisme de croissance des couches en ZnO84

IV.2.4 Caractérisations optiques par spectroscopie UV-Visible.....85

IV.2.5 Analyse photoélectrochimique86

IV.2.6 Photoélectrodégradation du l'orange de méthyle (OM) par l'oxyde

de Zinc (ZnO).....	88
Références bibliographiques	94
Conclusion générale	96

Introduction Générale

Les rejets industriels dans les domaines énergétiques, la production et la transformation des métaux, l'industrie de la pâte à papier, le prétraitement ou la teinture de textile et la tannerie, portent un préjudice à notre environnement dans toutes ses composantes, air, eau et sol. Les effluents de ces activités sont chargés en produits chimiques très toxiques qui sont dans leur grande partie non dégradables. Des directives de l'Agence Européenne de l'Environnement (AEE), obligent tous les industriels à réduire fortement aussi bien les émissions atmosphériques que les effluents trop chargés en produits toxiques. Ainsi, chaque industriel est tenu d'appliquer les meilleures techniques possibles.

Les colorants tels que le bleu de méthylène (BM) et l'orange de méthyle (OM) sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement, parce qu'ils sont généralement des composés toxiques difficilement dégradables. Le traitement par photocatalyse est une alternative prometteuse pour l'élimination de ces composés organiques solubles. Il peut conduire à la minéralisation complète de ces composés en gaz carbonique, eau et acides minéraux dans des conditions douces de pression et de température.

Habituellement, la réaction photocatalytique se produit à la surface des photocatalyseurs semi-conducteurs. En principe, l'irradiation d'oxyde métallique provoque le transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui génère les paires électrons/trou qui entraînent la dégradation du polluant [1]. L'application d'un potentiel fixe sur l'oxyde métallique permet un processus de séparation plus rapide des porteurs de charge (h^+/e^-). Par conséquent, l'application des principes électrochimiques a amélioré l'efficacité des processus photocatalytiques [2-4]. En fait, de nombreux oxydes de métaux, tels que TiO_2 , SnO_2 et ZnO ont été utilisés comme catalyseurs pour dégrader divers polluants organiques [5-7].

L'actuel intérêt de la communauté scientifique pour l'oxyde de zinc est basé sur les propriétés remarquables de ce matériau qui présente une large bande interdite (3,37 eV) [8] et une forte liaison d'excitation (60 meV) à température ambiante [9,10]. S'ajoute à ces caractéristiques intrinsèques des aspects "pratiques": l'oxyde de zinc est un composé abondant, non toxique et stable. Ainsi, il est aujourd'hui considéré comme attractif dans de nombreux domaines tels que l'électronique, et l'optoélectronique. Sous forme de couches minces, les applications visées sont typiquement des dispositifs de type électrodes

transparentes semi-conductrices, transducteurs piézoélectriques, guides d'ondes optiques et détecteurs de gaz. Sous forme de nanofils, les espoirs d'industrialisation sont plutôt tournés vers la réalisation de cellules solaires [11-16], de lasers UV [17], de diodes électroluminescentes [18], de nano-générateurs piézoélectriques et de photoelectrocatalyseurs [19-21]. Cependant, malgré des avancées majeures portées par des résultats scientifiques de premier plan, les dispositifs à base d'oxyde de zinc restent actuellement peu compétitifs. Ce constat est intimement lié à la forte concurrence sur le marché.

Ce travail de thèse s'inscrit logiquement dans le cadre présenté plus haut. Il porte sur la synthèse des couches minces d'oxyde de zinc par électrodeposition pulsée en milieu nitrate. Ce procédé a l'avantage de fournir une large variété morphologique de particules présentant une bonne qualité cristalline et permettant d'envisager diverses applications dont celles relatives à la photoelectrocatalyse qui sera au cœur de ce travail. Le manuscrit est organisé en trois chapitres.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la recherche bibliographique, notamment la description des différentes méthodes de ZnO, sa structure cristalline et ses principales propriétés physico-chimiques.

Nous aborderons dans le second chapitre l'électrodéposition du ZnO sous la forme de couche mince. Les différentes méthodes et techniques de caractérisation électrochimiques et spectrométriques, morphologiques, structurales et optiques tels que la chronoampérométrie, la voltampérométrie cyclique (VC), la diffractométrie de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), et la spectroscopie UV-Visible sont décrites.

Le troisième chapitre, porte sur l'étude des deux méthodes d'obtention électrochimique d'oxyde de Zinc; l'une effectuée par électrodéposition directe (ED) et l'autre en mode pulsé (EP). L'influence des différents paramètres électrochimiques et les conditions d'élaboration de ce matériau, sur la morphologie et les propriétés électrochimiques, structurales, photoelectrocatalytiques, sont présentées dans le chapitre IV.

Nous terminons enfin ce manuscrit par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail et les perspectives envisagées.

Références bibliographiques

1. D. Chu, J. Mo, Q. Peng, Y. Zhang, Y. Wei, Z. Zhuang, Y. Li, Chem. Cat. Chem. **3**, 371 (2011).
2. J. Nowotny, C. C. Sorrell, T. Bak, L. R. Sheppard, Sol. Energy . **30**, 521 (2005).
3. A. Kudo, Y. Miseki, Chem. Soc. Rev. **38**, 253 (2009).
4. M. Woodhouse, B. A. Parkinson, Chem. Soc. Rev. **38**, 197 (2009).
5. R. Wahab, I. H. Hwang, Y. S. Kim, J. Musarrat, M. A. Siddiqui, H. K. Seo, S. K. Tripathy, H. S. Shin, Chem. Eng. J. **175**, 450 (2011).
6. C. Wang, C. Shao, Y. Liu, X. Li, Inorg. Chem. **48**, 7261 (2009).
7. N. Talebian, F. Jafarinezhad, Ceram. Int. **39**, 8311 (2013).
8. O. Lupan, V.M. Guérin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporté, J. Photochem. Photobiol. A Chem. **211**, 65 (2010)
9. S. Baruah, J. Dutta, Sci. Technol. Adv. Mater. **10**, 18 (2009)
10. S. Benramache, O. Belahssen, A. Arif, A. Guettaf, Optik. **125**, 1303 (2014)
11. J. Fang, H. Fan, H. Tian, G. Dong, Mater. Charact. **108**, 51 (2015)
12. M. Aamir, T. Adhikari, M. Sher, N. Revaprasadua, W. Khalid, J. Akhtar, J.M. Nunzi, New J. Chem. **17**, 14015 (2018)
13. M. Hála, H. Kato, M. Algasinger, Y. Inoue, G. Rey, F. Werner, C. Schubbert, T. Dalibor, S. Siebentritt, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **161**, 232 (2017)
14. H. Chettah, D. Abdi, Thin Solid Films. **537**, 119 (2013)
15. F. Habelhames, W. Zerguine, B. Nessark, J. Mater. Environ. Sci. **5**, 2139 (2014)
16. H. N. Kim, J. H. Moon, Curr. Appl. Phys. **13**, 841 (2013)
17. J. Kim, J. H. Ji, S. W. Min, G. H. Jo, M. W. Jung, M. J. Park, S. K. Lee, J. H. Koh, Ceram. Int. **43**, 3900 (2017)
18. C-Y. Lee, J-S. Huang , S-H. Hsu b, W-F. Su, C-F. Lin. Thin Solid Films. **518**, 6066 (2010).

19. M. Grätzel, Nature. **414**,338 (2001).
20. D. C. Lucilha, R. Afonso, P. R. C. Silva, L. F. Lepre, J. Braz. Chem. Soc. **25**, 1091 (2014).
21. R. T. Sapkal, S. S. Shinde, T. R. Waghmode, S. P. Govindwar, K. Y. Rajpure, C. H. Bhosale, J. Photochem. Photobiol. B. **110**, 15 (2012).

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

Ce premier chapitre est réservé à une recherche bibliographique. La première partie est consacrée à la présentation de quelques généralités sur les semi-conducteurs et les oxydes transparents conducteurs (OTC). La seconde partie est consacrée exclusivement à l'analyse des propriétés physico chimiques, la description de quelques méthodes d'élaboration et les différents domaines d'application de ZnO. Cette partie se termine par un bref aperçu de la diversité des résultats sur l'application de la photoélectrocatalyse de dégradation de quelques colorants.

I. Généralités

Les semi-conducteurs font partie intégrante de nombreux dispositifs de la vie quotidienne (informatique, télévision, smartphone, éclairage ...) en raison de leurs propriétés particulières de conductivité électrique. En effet, un semi-conducteur possède des propriétés intermédiaires entre celles d'un isolant et d'un conducteur.

Dans les semi-conducteurs, la BC et la BV sont séparées par une bande interdite ayant une faible énergie. Un apport d'énergie plus modéré (sous forme de lumière, de chaleur, d'électricité...), mais toujours supérieur à l'énergie de la bande interdite va permettre l'excitation d'un électron de la BV à la BC et ainsi induire une conductivité électrique dans le matériau. On différencie généralement les semi-conducteurs en deux catégories distinctes: les semi-conducteurs à faible gap tel que Si, Ge ou GaAs, couramment utilisés en électronique et possédant un gap inférieur à 1,5 eV et les semi-conducteurs à large bande supérieure à 1,5 - 5 eV tel est le cas de TiO₂, ZnO, GaN...

Les études portées sur les semi-conducteurs à base d'oxydes transparents et de grande conductivité électrique ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de la microélectronique et l'optoélectronique [1].

Parmi les matériaux II-VI qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques on trouve, en particulier, les oxydes

transparents conducteurs (OTC). Un bon OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec un faible taux d'absorption dans le visible

Les oxydes transparents conducteurs (OTC) sont connus depuis le début du XX^{ème} siècle. En effet, le premier OTC mis à jour fut l'oxyde de cadmium (CdO) par Bädeker et coll. [2] en 1907. Le CdO possédait une résistivité de $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. L'ordre de grandeur de cette résistivité a été comparé avec celui des métaux qui, dans l'exemple du cuivre, est de $1,7 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. Il est évident que le rapport des résistivités entre ces deux matériaux est conséquent (environ 10^3). Pourtant, cela est suffisant pour permettre son utilisation dans des composants optoélectroniques en omettant tous ses aspects nocifs ou toxiques. D'ailleurs, il est à noter que l'oxyde de cadmium est toxique pour la santé et pollue l'environnement. Une étude toxicologique a montré qu'en présence de CdO sous forme de nanoparticules ; le système respiratoire présente des inflammations pouvant aller jusqu'à la nécrose des tissus pulmonaires [3].

De plus, c'est à partir des années 1940 que le nombre de OTC découverts augmenta significativement. Par exemple, nous pouvons mentionner l'oxyde d'étain (Sn_2O_3) que l'on peut doper soit avec du chlore [4] soit avec de l'antimoine [5] ou encore avec du fluor [6]. D'autre part, il existe un autre OTC, assez répandu dans l'industrie optoélectronique actuelle : l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou ITO) [7]. L'ITO est utilisé, entre autres, comme électrodes pour des dispositifs optoélectroniques tels que des écrans de téléphones portables ou de télévisions.

Toutefois, il existe un OTC prometteur qui possède la particularité d'être à la fois relativement inoffensif pour l'environnement (sauf pour le monde aquatique [8]), bon conducteur et peu onéreux. Ce OTC est l'oxyde de zinc (ZnO). L'attention portée sur le ZnO est grandissante, le nombre d'articles publiés sur ce matériau est sans cesse en augmentation d'autant que les domaines d'utilisations sont très variés. Nous pouvons mentionner en exemple l'utilisation du ZnO comme contacts dans les cellules photovoltaïques, couches protectrices contre les rayonnements ultraviolets, dégradation des polluants etc.....

I.1 Oxyde de zinc

Le ZnO est un matériau présentant des propriétés semi-conductrices. Les premières études effectuées sur ce matériau remontent aux années 1935 [9] avec l'étude des paramètres de maille, puis en 1941 [10] où des mesures de conductivités électriques ont été effectuées.

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés qui le rend intéressant pour de nombreuses applications dans divers domaines tels que celui de l'électronique, des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration ou la protection des surfaces, l'environnement pour la dégradation des polluants.

I.1.1 Propriétés structurales

Dans la nature, l'oxyde de zinc est connu sous le nom de Zincite. C'est un semi-conducteur II-VI qui peut se cristalliser selon trois formes différentes (figure I.1), selon les conditions de dépôt [11]. La première se cristallise sous une forme hexagonale compacte de type wurtzite (figure I.2) qui est plus stable à température ambiante et pression atmosphérique, et à basse pression. Cette structure appartient au groupe spatial $P6_3mc$, et présente les paramètres de mailles suivants : $a = b = 0,32495$ nm, $c = 0,52069$ nm. Dans la maille de ZnO, chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène formant un tétraèdre, de même qu'un oxygène est entouré de 4 atomes de zinc.

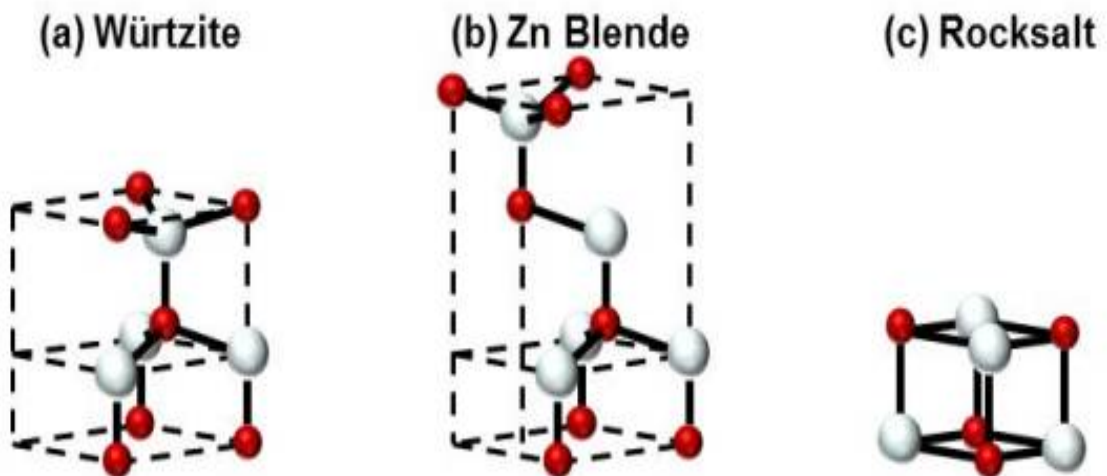


Figure I.1 : Structures cristallines possibles du ZnO.

Cette structure conduit à l'alternance de plans d'atomes de zinc et de plans d'atomes d'oxygène. Cette particularité confère au ZnO une polarité selon l'axe c qui est notamment responsable du caractère piézoélectrique de ZnO. De plus cette propriété va entraîner une croissance préférentielle du ZnO selon ce même axe c [12].

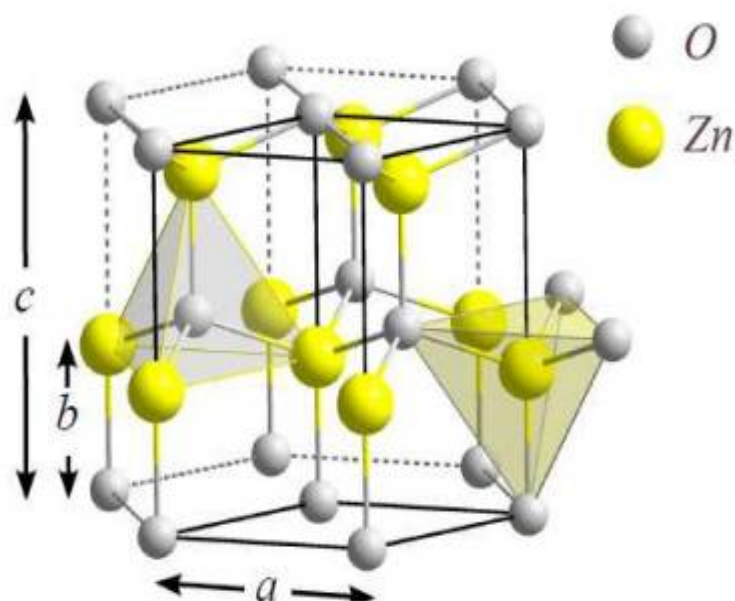


Figure I.2: Structure cristalline de ZnO (Wurtzite)

La deuxième est la structure cubique blende qui est instable et obtenue à des pressions élevées [13]. Enfin la troisième est la cubique face centrée (CFC) ou Rocksalt que l'on obtient à de très hautes pressions.

I.1.2 Propriétés optiques

Comme tous les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO), le ZnO possède un très grand gap optique pouvant varier de 3,1 à 3,4 eV, mais plus généralement proche de 3,3 eV [14]. Ce grand gap caractérise la transparence du ZnO qui n'absorbe pas les photons d'énergie au-delà de cette valeur, soit à des longueurs d'onde supérieures à 370-380 nm (transparent dans le visible et les infrarouges). Le spectre UV du ZnO présente une bande d'adsorption proche du 350 nm donc du domaine du visible (400-800 nm). Avec une forte énergie excitonique qui est respectivement de 60 meV [15], le ZnO est très prometteur pour les applications dans le domaine des lasers.

I.1.3 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe (3,37 eV à température ambiante). Il possède une conductivité électrique naturelle de type n en raison de la présence de lacunes en oxygène et de zinc interstitiels. L'intégration d'impuretés au sein de la structure de ZnO peut renforcer sa conductivité de type n. L'utilisation de bore, chlore, aluminium, gallium, indium ou bien d'argent comme dopant a notamment été rapportée [16-]

19]. En revanche, le dopage de type p de ZnO constitue un véritable défi. Malgré les nombreux travaux réalisés sur ce sujet, les résultats obtenus semblent être décevants. Des dopages variés à l'azote [20,21], phosphore [20,21], arsenic [20,21], lithium [20, 22, 23] ou encore potassium [20, 22, 23] ont pourtant été testés.

I.1.4 Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés physico-chimiques du ZnO sont regroupées dans le tableau I.1

Tableau I.1 : Les différentes propriétés physico-chimiques du ZnO.

Propriétés	Paramètres
Structure cristalline	Wurtzite
Groupe d'espace	P6 ₃ mc
Paramètre de maille à 300 K	a = b = 0,32495 nm, c = 0,52069 nm
Densité volumique à 300 K	5,675 g.cm ⁻³
Gap optique à 300 K	3,35 eV
Energie de liaison excitonique	60 meV
Enthalpie de formation	6,5x10 ⁵ J.mol ⁻¹
Mobilité des électrons à 300K	205 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Constante diélectrique	8,47 Fm ⁻¹
Indice de réfraction	2,008
Température de fusion	1975 °C

Par ailleurs, le ZnO est insoluble en milieu aqueux à pH neutre ou basique. Cependant, il apparaît très soluble en milieu acide à l'instar de nombreux oxydes. Par conséquent, la synthèse de l'oxyde de zinc en solution doit nécessairement s'effectuer à pH neutre ou basique. Un autre avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production

I.1.5. Propriétés électroniques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct (c'est-à-dire que dans sa structure de bande, il y a un alignement du bas de la bande de conduction avec le haut de la bande de valence selon l'axe Γ (figure I.3) possédant une bande interdite de 3,3 eV à température ambiante. Cette énergie également nommée le « Gap », correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), lui conférant ainsi la propriété d'être transparent dans le visible. La configuration électronique des atomes de zinc et d'oxygène est respectivement Zn : [Ar] $3d^{10} 4s^2$ et O : $1s^2 2s^2 2p^4$ ce qui conduit à la structure de bandes de ZnO [24] présentée en figure I.3. De manière simplifiée, la bande de valence a un caractère 2p (O) prépondérant et la bande de conduction a un caractère 4s (Zn)

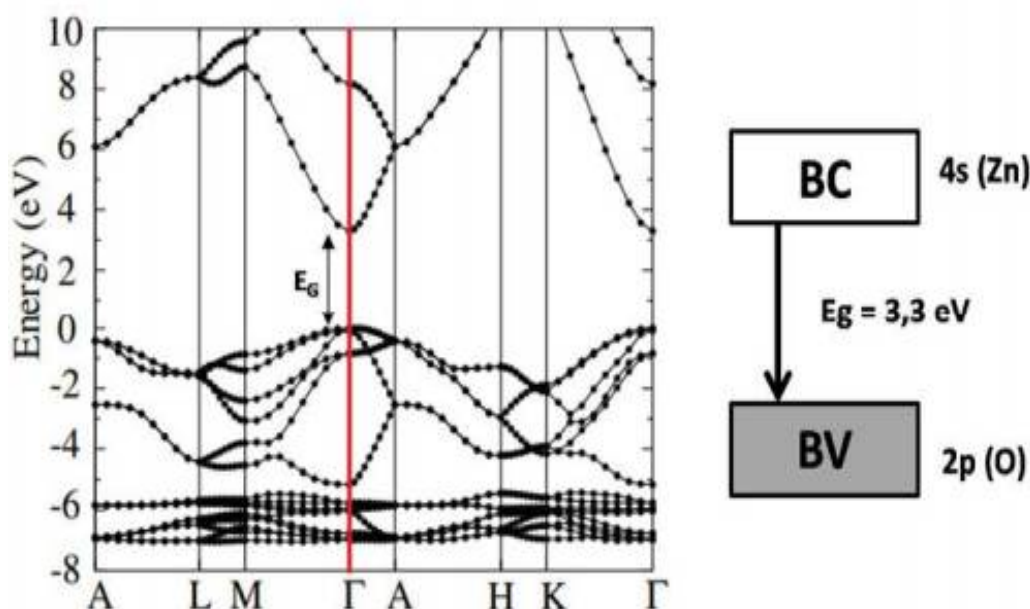


Figure I.3: Structure de bande du diagramme en énergie de ZnO, [30] ainsi que la structure de bande de ZnO simplifiée.

I.1.6. Défauts de structure dans le ZnO

Malgré une formulation chimique simple, le ZnO présente une structure relativement complexe due à la présence de défauts de structure dans le matériau. Ces défauts ponctuels peuvent être vus comme des « défauts » d'empilement des atomes de zinc et d'oxygène. Parmi les défauts les plus couramment cités, on retrouve notamment :

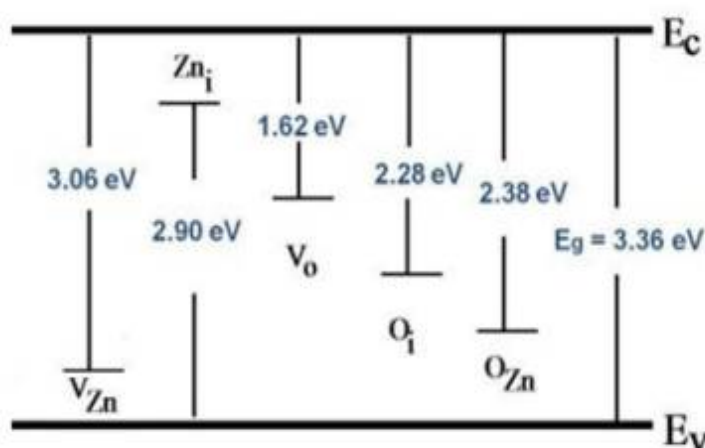
- **Lacunes** de zinc notées V_{Zn} : atomes de zinc manquant dans le réseau ainsi que des lacunes d'oxygène V_O

- **Interstitiels** : les atomes de zinc et d'oxygène placés en position interstitielle c'est-à-dire des atomes occupant des sites vacants dans la structure de base de ZnO notés respectivement Zn_i et O_i

- **Antisites** : les atomes d'oxygène occupant les positions du zinc O_{Zn} ou inversement.

La présence de ces défauts conduit à la formation de niveaux d'énergie dans la bande interdite plus ou moins profonds et peut ainsi favoriser la conductivité de type-n si ces niveaux sont proches de la BC, ou favoriser le type-p si ces niveaux sont proches de la BV.

La figure I.4 indique que l'origine de la conductivité naturelle de type-n dans le ZnO n'est pas encore clairement définie et fait l'objet de débats. Le type-n a longtemps été principalement attribué à la présence de V_O et de Zn_i [25,26].



. **Figure I.4** : Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts [23]

I.1.7. Propriétés photocatalytiques

L'oxyde de zinc possède également des propriétés photocatalytiques. Sous l'effet d'une excitation lumineuse, le ZnO permet d'accélérer la réaction chimique en augmentant considérablement sa vitesse d'avancement. De ce fait, le semi-conducteur aura pour but de conduire à une minéralisation complète du polluant organique via les réactions d'oxydation rapide [27,28], tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les solvants chlorés,

les colorants, les composés pharmaceutiques, les antibiotiques, les composés organiques volatiles (COVs), les inorganiques (cyanures, nitrites), ou encore les composés microbiologiques (bactéries, virus, champignons, etc.).

L'efficacité photocatalytique du ZnO est principalement liée aux procédés de synthèse. Elle dépend essentiellement du degré de perfection du réseau cristallin (lacunes, atomes en positions interstitielles, ...).

En général, la concentration des défauts de type donneur est plus élevée par rapport à celle des défauts de type accepteur, ce qui permet au ZnO d'être un semi-conducteur de type n.

L'efficacité de la dépollution du ZnO dépend non seulement de la surface spécifique des nanostructures, mais aussi de leurs propriétés structurales telles que déterminées par le degré de perfection du réseau cristallin et la concentration des lacunes et les atomes en positions interstitiels, etc [29]

I.1.7.1 choix du ZnO

Le principal avantage du choix de ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO,

I.2 Élaboration de d'oxyde de zinc

Les techniques de dépôts de ZnO sont nombreuses et peuvent être dissociées en deux catégories: celle regroupant les méthodes mises en œuvre à haute température et celle regroupant les méthodes mises en œuvre en solution, à basse température. En effet, ZnO peut être déposé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [19, 30, 31], par pulvérisation cathodique [32], par ALD (atomic layer deposition) [33] ou bien par synthèse hydrothermale [34-36]. Ces méthodes permettent de déposer un matériau de grande qualité mais elles sont cependant, très onéreuses et complexes à mettre en œuvre. Le ZnO, contrairement à d'autres semi-conducteurs ayant un grand gap, présente l'avantage de pouvoir être obtenu en phase liquide, à basse température, tout en présentant une bonne qualité structurale et électrique. Les méthodes à basses températures sont beaucoup moins coûteuses et sont, par conséquent, très utilisées. On retrouve dans cette seconde catégorie des méthodes telles que le dépôt en bain chimique [37-39], le procédé sol-gel [40-42], et enfin l'électrodéposition [42-46]. Cette

dernière méthode est celle que nous avons utilisée tout au long de cette thèse pour déposer ZnO sur ITO.

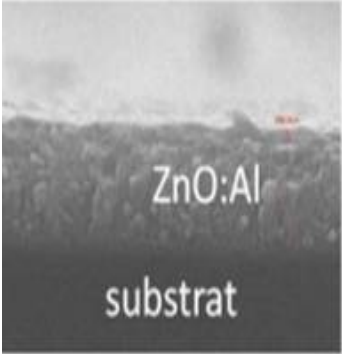
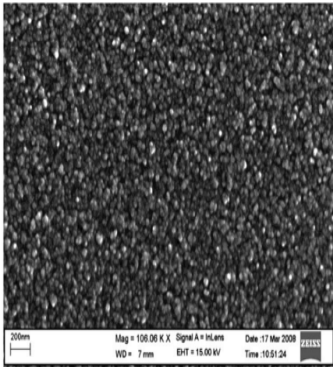
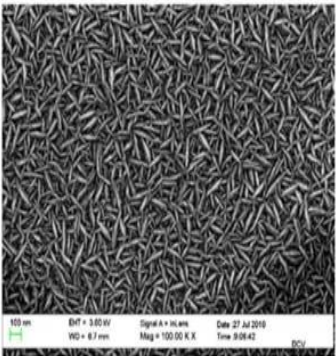
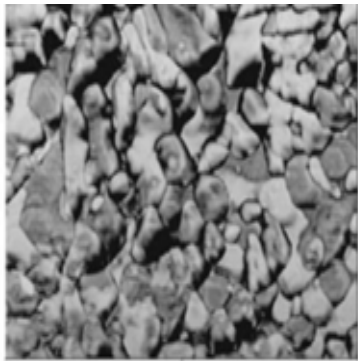
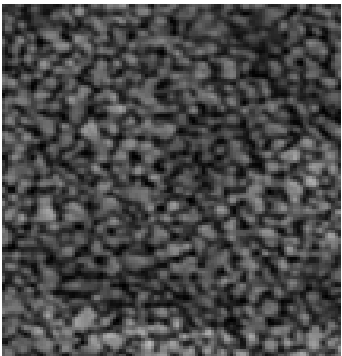
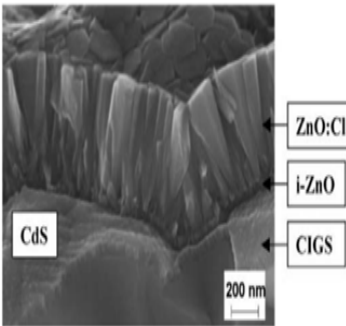
I.2.1 Electrodéposition de ZnO

I.2.1.1 Procédé

L'utilisation de l'électrodéposition se justifie de par sa facilité de mise en œuvre, mais aussi et surtout car elle constitue une méthode très peu coûteuse permettant d'obtenir de nombreuses structures : des nanostructures, des couches denses etc... En 1996, les groupes de Lincot et Izaki ont mis en évidence la possibilité de déposer l'oxyde de zinc sur SnO_2 [43] et sur du verre borosilicate [47] par le biais de l'électrodéposition. La chronopotentiométrie (ou mode galvanostatique) peut être utilisée pour déposer ZnO en fixant un courant et en suivant l'évolution du potentiel électrique [44, 48, 49]. Cependant, la chronoampérométrie (ou mode potentiostatique) reste la méthode majoritairement utilisée pour l'électrodéposition de ZnO [46, 50, 51]. Cette seconde méthode consiste à fixer un potentiel électrique et à suivre l'évolution du courant au cours du dépôt. Dans les deux cas, les courants mis en jeu correspondent à la réduction d'une espèce dite précurseur d'ions hydroxydes, à la surface de l'électrode de travail. Une augmentation du pH est alors observée au voisinage de l'électrode et les ions Zn^{2+} présents en solution réagissent alors avec les hydroxydes formés pour former l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$. L'hydroxyde de zinc se déshydrate ensuite pour former ZnO, plus stable thermodynamiquement, à la surface de l'électrode de travail [52,53]. La grande quantité de travaux réalisés a permis de mettre en évidence la possibilité de former toute une variété de structures et nanostructures de ZnO en faisant varier les paramètres expérimentaux. Ainsi différentes structures de ZnO ont été obtenues par électrodéposition: des couches denses [52, 54, 55], des plaquettes [56-58], des nanofils [55,59, 60], des nanotubes [61,62] ou bien des cônes [6]. La morphologie du ZnO dépend des conditions mises en œuvre au cours de l'électrodéposition, et peut avoir un impact direct sur ses propriétés, ce qui permet d'envisager diverses applications.

Le tableau suivant rassemble les différentes morphologies du ZnO obtenue par différentes méthodes de synthèse

Tableau de figure I.2 : Les morphologies du ZnO élaborés par différentes méthodes.

Dépôt par pulvérisation cathodique [7] 	CVD : Dépôt chimique en phase vapeur [63] 	ALD: Dépôt de couches minces atomiques [64] 
PLD : Ablation laser pulsé [65] 	Sol-gel [66] 	Electrodeposition [67] 

I.2.2 Avantages de l'électrodéposition en mode pulsés

L'usage de l'électrodéposition pulsée est relativement récente puisque les premiers travaux de recherche sur ce mode d'élaboration qui ont été publiés datent de la fin des années 1970 [68] alors que les premières traces faisant mention de l'usage de l'électrodéposition en mode continu datent du début du XX^{ème} siècle. Les premiers chercheurs qui ont utilisé les régimes

électriques pulsés ont immédiatement décelé leur intérêt pour améliorer la qualité des dépôts [69]. Cependant, un de leurs problèmes était, pour l'époque, l'avancée limitée des technologies dans ce domaine, ne fournissant alors des appareils pas suffisamment puissants pour imposer un régime pulsé. Le développement des appareillages d'électrochimie ces trente dernières années a engendré une forte augmentation des recherches portant sur la synthèse en mode pulsé. Différents travaux ont été réalisés, aussi bien sur des alliages métalliques [70] que sur des métaux [71] mais aussi sur des semi-conducteurs [72-74] et sur des matériaux composites [75].

I.2.3 Cas des semi-conducteurs

La littérature fait mention de nombreuses études concernant les semi-conducteurs. En effet, ces matériaux présentent de nombreuses propriétés pouvant s'appliquer à la réalisation de cellules solaires ou de modules thermoélectriques. L'électrodéposition est une voie de synthèse très utilisée pour l'élaboration de ces composés car elle permet de contrôler les propriétés des semi-conducteurs tels que la stœchiométrie, le taux de dopage, le type de conductivité ou encore la valeur du gap. Un grand nombre de travaux ont été réalisés sur l'électrodéposition des semi-conducteurs de type CdTe [76, 77] ou encore ZnO [78,79].

Certaines de ces études ont cependant montré que les couches présentaient parfois un aspect dendritique, donnant ainsi des propriétés de qualité moyenne. De nouvelles recherches ont donc été lancées en utilisant les régimes pulsés, dans le but d'améliorer la morphologie des couches. Takeuchi et coll. [80] ont montré que l'utilisation des courants pulsés dans la synthèse électrochimique de couche de SnS a pour conséquence d'augmenter la densité des couches et de diminuer leur rugosité. De même, Sharma et coll. [72] ont observé l'influence d'une électrodéposition par courants pulsés de couches minces de CdTe sur différents paramètres et ont ainsi obtenu des propriétés optiques plus élevées que pour des couches élaborées en mode continu. Ces résultats ont été confirmés par Morris et coll. [81] qui ont observé des couches de CdTe présentant une meilleure cristallisation, une plus grande densité ainsi qu'une meilleure adhérence au substrat. Des alliages de $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ [82] ont également été obtenus par courants pulsés et ont vu leurs caractéristiques s'améliorer en utilisant cette méthode de synthèse.

I.3 Applications de ZnO

Depuis ces dernières années, les applications des nanostructures de ZnO ont reçu beaucoup d'attention en raison de ses multiples propriétés intéressantes (structurales,

optiques, électriques, etc...); ce qui en fait un matériau très prometteur pour une large gamme de dispositifs dont nous en citons quelques-unes ci-après.

I.3.1 Cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium [82].

La méthode consistant à augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des nanofils de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs en dopant ces nanofils avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules (figure I.5) [83].

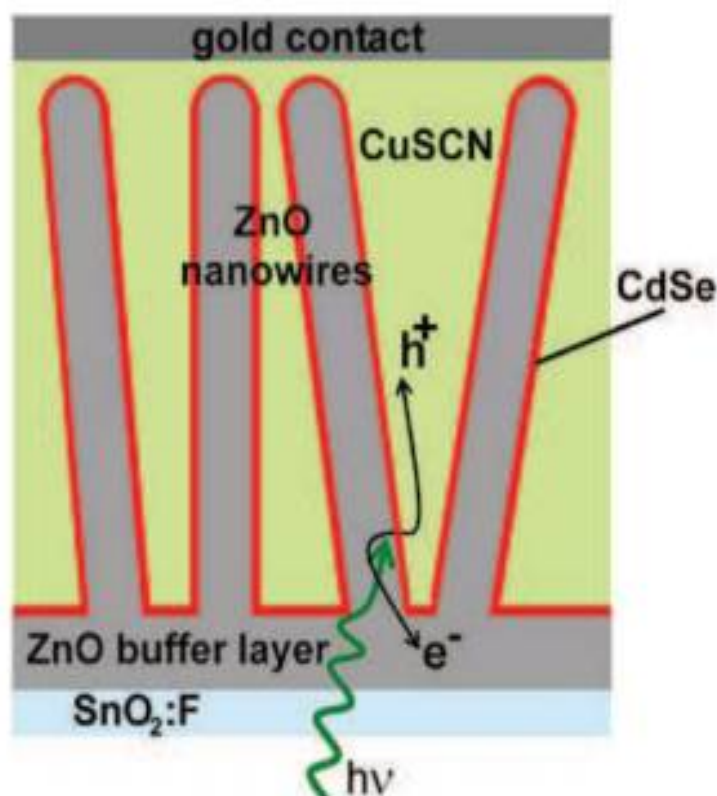


Figure I.5 : Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p [83]

Une récente étude [84] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les auteurs montrent en effet que selon le mode d'élaboration, le ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau.

Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité du ZnO dépend de ses paramètres technologiques de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler.

I.3.2. Diodes électroluminescentes

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse (figure I.6). Le procédé repose sur l'émission d'un photon produit grâce à la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semi-conducteur.

L'oxyde de zinc a aussi été utilisé dans la fabrication des diodes électroluminescentes, et cela grâce à sa large bande interdite et sa grande énergie de liaison de l'exciton qui lui permettent d'avoir, à température ambiante, la capacité d'émission lumineuse [85]. Cependant, l'obtention de la couche p pour le ZnO rencontre encore des difficultés [86]. Certains chercheurs ont alors développé une autre approche, pour obtenir des diodes électroluminescentes, via une hétérojonction de ZnO (type n) avec un autre semi-conducteur de type p (par exemple, CuGaS_2 [87] ou Cu_2O [88]). Pour les multiples similitudes entre l'oxyde de zinc et le nitrure de gallium, beaucoup de chercheurs ont tenté de réaliser une diode avec une hétérojonction n-ZnO/p-GaN [85, 89, 90].

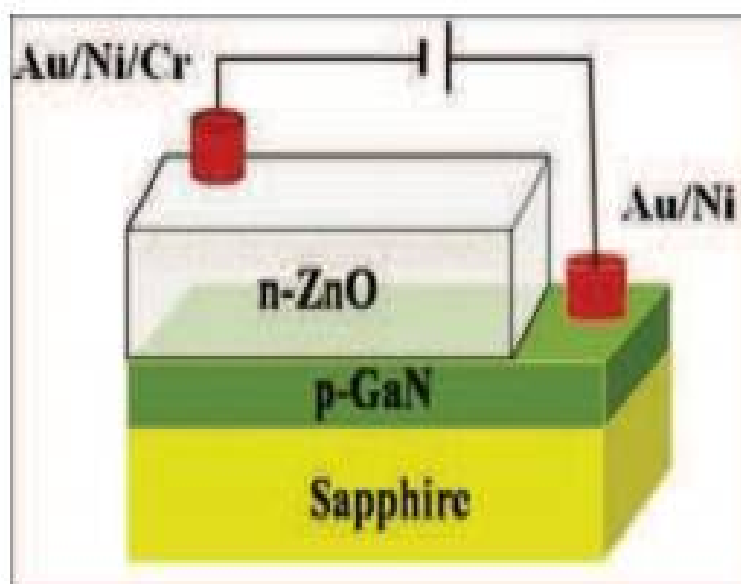


Figure I.6 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [100].

I.3.3. Capteur chimique

Un capteur chimique à base d'un semi-conducteur présente un faible coût de fabrication, une haute sensibilité et une réelle simplicité de fonctionnement. Il est défini comme un dispositif ayant la capacité de traduire une information chimique, telle que la concentration d'un gaz en un signal électrique ou optique. En effet, la conductivité de l'oxyde de zinc dépend fortement de la nature du gaz environnant, elle augmente avec la présence d'un gaz réducteur et inversement avec la présence d'un gaz oxydant. Le principe consiste à mettre le gaz étudié en contact du semi-conducteur qui va s'adsorber sur la surface et entrer en interaction avec le matériau ; ce qui va provoquer un déplacement de charge de l'adsorbant, ou de l'adsorbat, et engendrer par la suite un changement de la résistance du semi-conducteur.

Étant donné leur réponse favorable aux différents gaz et également leur stabilité chimique, les différentes structures de ZnO ont été largement étudiées pour le capteur de gaz [91,92]. Eriksson et coll. [91], ont montré qu'il était possible d'utiliser des nanoparticules de ZnO en tant que couches de détection pour des capteurs chimiques de gaz, et qu'elles présentaient une meilleure sensibilité de détection par rapport aux capteurs à base d'une couche mince de ZnO polycristallin. Mais le recuit à haute température peut provoquer

Une augmentation de la taille des nanoparticules et diminuer considérablement la sensibilité du capteur [93].

Considérant leur grande surface spécifique, d'autres auteurs se sont penchés sur les nanofils et les nanotubes. Grâce à leur rapport de forme élevé, ils possèdent une bonne sensibilité pour la détection des gaz [94,95].

I.3.4 Traitement photocatalytique

Ces dernières années, de vastes efforts de recherche fondamentale et de développement de processus pratiques ont été consacrés au traitement de l'eau polluée. Hormis les procédés d'adsorption, de filtration et de sédimentation, la photocatalyse des semi-conducteurs a suscité beaucoup d'attention au cours de ces dernières années comme solution prometteuse pour les problèmes environnementaux.

I.3.4.1 Principe de la photocatalyse

Depuis la découverte de Fujishima et Honda [96] que l'eau peut être décomposée en hydrogène et en oxygène par photo-électrochimie à l'aide d'une électrode semi-conductrice (TiO_2) sous irradiation UV, d'autres travaux plus approfondis ont été réalisés pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau en utilisant divers photocatalyseurs à semi-conducteur. Au cours de ces dernières années, l'intérêt scientifique et technique pour la photocatalyse hétérogène, traduit par de nombreux articles dans la littérature, a également été axé sur les applications environnementales telles que le traitement de l'eau et la purification de l'air. A l'heure actuelle, plusieurs semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , Fe_2O_3 , CdS , PbS , ZnS , CdSe , etc, peuvent être utilisés comme photocatalyseurs. Parmi ces semi-conducteurs, le ZnO présente des propriétés très intéressantes (haute stabilité chimique, non toxicité, abondance en matière première et facilité de synthèse avec un faible coût), ce qui lui confère d'être un excellent photocatalyseur pour la dégradation des polluants organiques [97,98]. Les travaux de Khodja et coll. [99] ont aussi montré que dans certains cas, l'activité photocatalytique de ZnO en suspension aqueuse pouvait présenter une meilleure capacité de dégradation du 2-phénylphénol (OPP) par rapport à celle du photocatalyseur à base de TiO_2 .

Le principe de la photocatalyse consiste à faire intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur, ce phénomène est initié par des paires électrons-trous après une excitation du semi-conducteur. En effet, lorsqu'un photocatalyseur est éclairé par la lumière possédant une énergie de photons égale ou supérieure à celle de la bande interdite, les

électrons (e^-) de la bande de valence (BV) peuvent passer à des orbitales vacantes de la bande de conduction (BC) en laissant un nombre égal de trous positifs (h^+) dans la BV (équation (1)).

La durée de vie des paires électrons-trous est de quelques nanosecondes ($\sim 0,322$ ns) [100] donc sans effet chimique, les paires électrons-trous photo-excitées peuvent se recombiner (figure I.7).

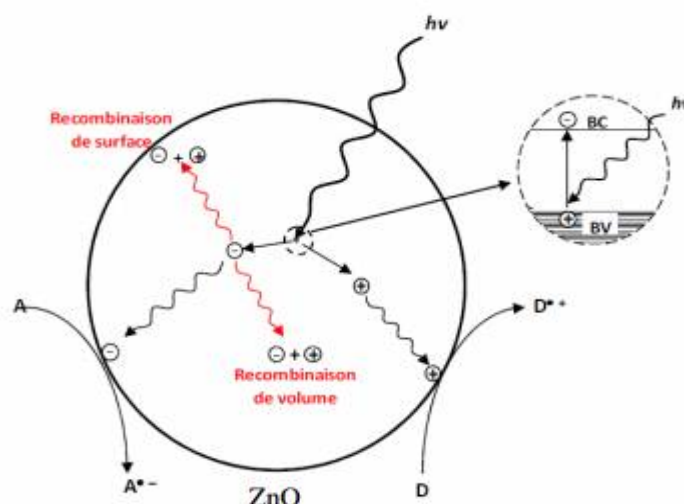


Figure I.7 : Recombinaison des charges photo-induites en surface et en volume

En libérant l'énergie sous forme de photon. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires (irrégularité de structure ou molécules adsorbées en surface du semi-conducteur). Si les charges libres (les électrons et les trous) migrent vers la surface du semi-conducteur sans se recombiner, ils peuvent alors participer à diverses réactions d'oxydation et de réduction avec des espèces adsorbées telles que l'eau, l'oxygène et d'autres espèces organiques ou inorganiques. Ces réactions d'oxydation et de réduction sont les mécanismes de base de l'assainissement photocatalytique d'eau/air et la production d'hydrogène photocatalytique, respectivement. Un mécanisme simplifié pour le processus photocatalytique d'un semi-conducteur est schématisé de façon succincte sur la figure I.8 en prenant les nanofils de ZnO comme photocatalyseur.

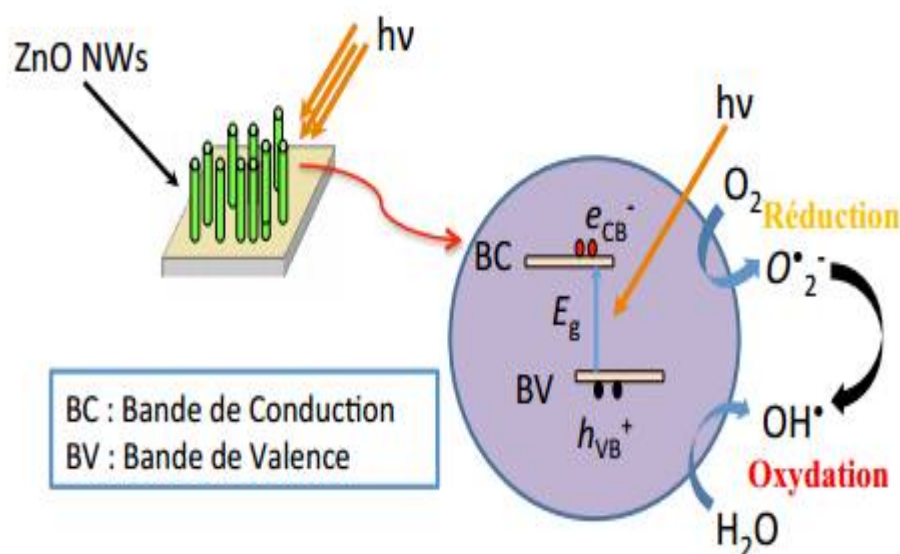


Figure I.8 : Principe de la photocatalyse à base de nanofils de ZnO : le processus électronique.

Pour l'assainissement photocatalytique, les trous de la BV jouent un rôle important pour la décomposition oxydante des polluants environnementaux. En fait, les trous, de charge positive, peuvent non seulement oxyder les polluants directement, mais ils réagissent aussi soit avec les molécules H_2O adsorbées, soit avec les groupes OH^- du milieu aqueux pour produire les radicaux hydroxyles ($OH^\bullet$) [101] (équation (2), (3)). Ces réactions sont les principales voies de formation des radicaux libres :



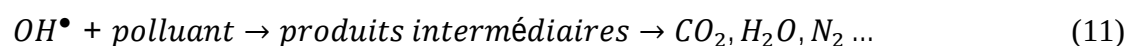
Il est bien connu que les radicaux $OH^\bullet$ se forment non seulement via les trous de la BV mais également via les électrons de la BC. En fait, l'oxygène présent dans l'environnement va piéger les électrons de la BC pour former les anions superoxydes ($O_2^{\bullet-}$); ce qui retarde le processus de recombinaison électron-trou (équation (4)). Ces anions superoxydes vont conduire à la formation de H_2O_2 , soit via les équations 5 et 6, soit via les réactions 7 et 8. Les

radicaux $\text{OH}^\bullet$ sont alors générés à partir de H_2O_2 suivant les équations 9 et/ou 10



L'Application d'un champ électrique externe favorise la séparation des paires photogénérées [102], et peut conduire des électrons à la contre-électrode (platine) pour participer aux réactions de libération d'hydrogène. Les trous photogénérés et le radical hydroxyle sont formé ultérieurement [103]

Enfin, ces radicaux $\text{OH}^\bullet$ possèdent un fort pouvoir d'oxydation et peuvent conduire à une minéralisation partielle ou complète des substances organiques (telles que les colorants à titre d'exemple, considérés par ailleurs dans ce qui suit) dans les eaux usées, en formant des produits non toxiques tels que le CO_2 , H_2O et N_2 comme le montre l'équation 11.



I.3.4.2 Colorants

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement, parce qu'ils sont généralement des composés toxiques difficilement dégradables. Le traitement par photocatalyse est une alternative prometteuse pour l'élimination de ces composés organiques solubles. Il peut conduire à la minéralisation complète de ces composés en gaz carbonique, eau et acides minéraux dans des conditions douces de pression et de température. Contrairement aux procédés physiques (la coagulation floculation ou

l'adsorption) consiste simplement en un transfert de polluants du milieu aqueux à un autre milieu, la photocatalyse hétérogène les élimine donc totalement

I.3.4.3 Colorant choisis :

En utilisant les deux colorants organiques suivants : le bleu de méthylène (BM), l'orange de méthyle (OM).

➤ **Bleu de méthylène** Les colorants synthétiques sont les colorants les plus utilisés à l'échelle industrielle et rejetés dans la nature voire les principaux polluants de l'eau [104], 15 % de ces colorants sont constitués de colorants azotés tels que le bleu de méthylène. En plus, le choix du bleu de méthylène comme contaminant organique est lié à sa structure moléculaire stable [105]. Le bleu de méthylène encore appelé chlorure de méthylthioninium est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est un chlorure de bis-(diméthylamino) -3,7 phenazathionium. Il est un composé aromatique hétérocyclique contenant un cycle thiazine [106] soluble dans l'eau à 50 g/l plus légèrement dans l'alcool 10 g/l à 20 °C. Sa formule chimique est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ avec une masse molaire de 319,86 g/mol. Sa longueur d'onde est de 665 nm. Son pka est égale à 3,8. La figure I.9 ci-dessous présente la structure moléculaire de bleu de méthylène.

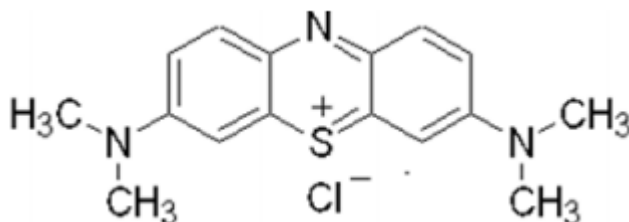


Figure I.9: Structure moléculaire de bleu de méthylène (BM).

➤ Orange de méthyle

Le second composé organique utilisé est l'acide 4-[(E)-[4 (diméthylamino) phényl] diazényl]benzènesulfonique. Sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$. La figure I.10 ci-dessous présente la structure moléculaire de l'orange de méthyle.



Figure I.10 : Structure moléculaire de l'orange de méthyle (OM)

I.3.4.4 Mécanisme possible de photodégradation

Afin de mieux comprendre la différence dans l'activité photocatalytique des deux colorants, un mécanisme de photodégradation détaillé pour chaque colorant étudié sera proposé. Les figures I.11, I.12 illustrent respectivement les principales étapes des mécanismes proposés pour la dégradation de BM et OM, à partir desquels les produits intermédiaires pendant le procédé de photocatalyse peuvent être identifiés.

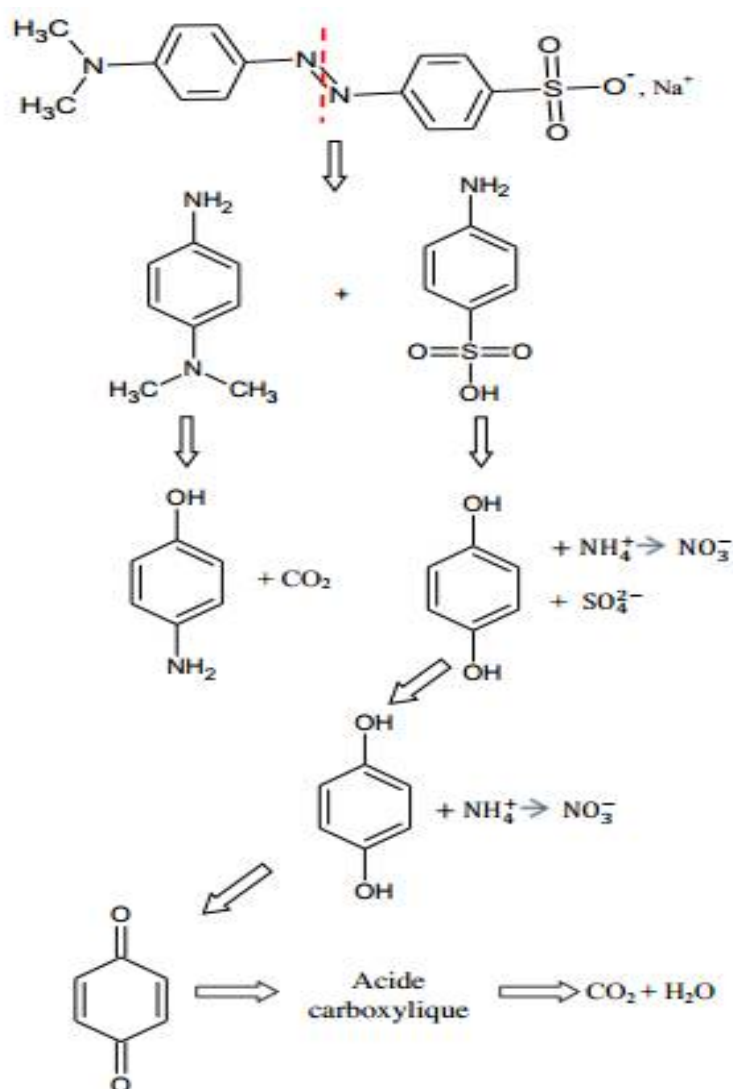
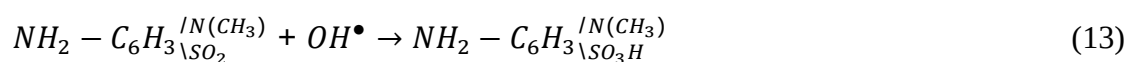
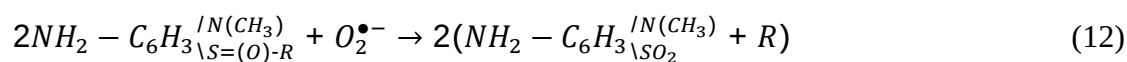


Figure I.12 : Mécanisme proposé pour la dégradation du colorant organique OM

Au cours du processus de photocatalyse du BM (Figure I.11), l'irradiation UV peut créer un déséquilibre de charge électronique au niveau de la liaison $N=C$ qui provoquera son instabilité. En outre, les radicaux $OH^\bullet$ peuvent attaquer la liaison $C-S^+=C$ conduisant à $C-S(=O)-C$, ce qui nécessitera l'ouverture du cycle aromatique central contenant deux hétéroatomes S et N [107]. Ainsi, l'atome N se trouvant avec un doublet libre va capter des protons H^+ obtenus de l'équation (2) pour former NH_2 . Les groupes sulfoxydes peuvent être attaqués par les radicaux $O_2^{\bullet-}$ (équation (4)) conduisant à leur dissociation via les réactions suivantes :



Les radicaux $CH_3^{\bullet}$ réagissent avec les $OH^{\bullet}$ pour former du méthanal CH_2O qui va s'oxyder à son tour en produisant du CO_2 et H_2O selon les équations suivantes :



Les groupes aminos peuvent être substitués par les radicaux $OH^{\bullet}$ pour former le phénol correspondant et permettre la libération de radicaux $NH_2^{\bullet}$ qui génèrent les ions ammonium, ammoniac et nitrate par les réactions suivantes :



L'acide sulfonique réagira avec les radicaux $OH^{\bullet}$ pour former des ions SO_4^{2-} :



Dans le cas d'OM (Figure I.12), étant donné que le radical $N(CH_3)_2$ est très encombré, il est donc peu réactif au début de la photocatalyse. Nous supposons que l'attaque de la molécule OM se fait au niveau de la double liaison $N=N$. Au cours du processus de photocatalyse, les radicaux $OH^\bullet$ réagissent successivement avec les groupements $N(CH_3)_2$, NH_2 , et SO_3H , ce qui prolonge leur substitution. De plus, l'énergie de liaison $N=N$ est relativement élevée (4,33 eV). Pour toutes ces raisons, l'efficacité de la dégradation par effet photocatalytique est assez faible.

De la même manière que le BM, le radical $CH_3^\bullet$ réagit avec les $OH^\bullet$ pour produire du CO_2 et H_2O comme produit final (équations (14) et (15)), et le groupement amino ainsi que l'acide sulfonique peuvent se substituer par les radicaux $OH^\bullet$ pour générer les ions nitrate (équations (16-19)) et ions SO_4^{2-} (équations (20) et (21)), respectivement.

I.3.4.5 Propriétés photoelectrocatalytiques

a) Dégradation de BM

Plusieurs auteurs ont utilisés la dégradation des pullulons organiques tel que le bleu de méthylène et l'orange de méthyle par différentes méthodes. En fait, tous ces auteurs montrent la comparaison des différentes méthodes utilisées pour la dégradation du bleu de méthyle :

-La dégradation photochimique montre une diminution de la concentration en BM sur une électrode Ti/TiO_2 élaborée par anodisation électrochimique, en raison de la faible réactivité du BM avec la lumière UV. Ceci est principalement dû au fait qu'il n'y a pas d'interaction entre la surface de l'électrode Ti/TiO_2 et la molécule BM.

- les méthodes électrochimiques (EC) et photoélectrochimiques (PEC) :

Montrent une plus grande efficacité de la dégradation par méthode photoélectrochimique. La forte adsorption des molécules de BM à l'électrode, proche de 80%, se produit par une interaction de charge, causant une attraction de charge facilitant le processus d'adsorption. De plus, la diminution de la concentration de BM par la méthode photoélectrochimie est plus élevée par rapport à la méthode électrochimique, cela se produit parce que la constante de dégradation pour le procédé PEC ($1,95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) est supérieure à celle du processus EC ($1,26 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Ceci peut être expliqué si on considère l'activation de l'électrode en présence de lumière UV par le fait qu'une paire électron-trou est générée à l'électrode TiO_2 [108].

La recherche de photoélectrodes à haute efficacité reposant sur le ZnO a généré d'intenses recherches sur le développement de nouveaux matériaux [109-112] afin d'améliorer leurs caractéristiques photoélectrochimiques, catalytiques à la surface [113, 114]

L'application de ZnO en photoélectrocatalyse [115] implique son utilisation en tant que photoélectrode [116,117] qui applique un potentiel fixe sous irradiation, ce qui génère un gradient de potentiel permettant le processus de séparation des porteurs de charge (h^+/e^-). L'utilisation de ce type de photocatalyseur plutôt que de particules en suspension offre certains avantages, tels que la réduction de l'aggrégation et de la sédimentation et une interaction accrue avec la lumière incidente. En conséquence, l'application de principes électrochimiques a permis d'améliorer l'efficacité des processus photocatalytiques [118,119]

Ainsi, l'augmentation de l'intensité du photocourant résulte du mouvement des électrons (e^-) vers la BC sous le potentiel appliqué, en diminuant le taux de recombinaison des porteurs de charge (h^+/e^-) à la surface du semi-conducteur, ce qui augmente ainsi l'efficacité photocatalytique.

Les photoélectrodes à base de ZnO produites à partir de la synthèse de combustion avec la glycine et traité à 500°C à potentiel de +1.0 V ont été préparées directement à la surface de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) ont montré une meilleure réponse du photocourant ($103 \mu A cm^{-2}$) et des paramètres cinétiques ($22,9 \times 10^{-3} min^{-1}$) pour la photoélectrocatalyse du colorant bleu de méthylène sous irradiation UV avec une pourcentage de dégradation de 90.1% pendant 120 min [120]

Sapkal et coll. [121] ont vérifié que les photoélectrodes en ZnO, obtenues par spray pyrolysis, dégradent 38,68% de bleu de méthylène pendant 80 min de réaction.

Chatchaia et coll. [122] ont reliés la décoloration photoélectrocatalytique, efficace (environ 80%), au processus photocatalytique (environ 30%) au cours 120 min, lors de l'application d'une photoélectrode à base de $WO_3/BiVO_4$.

Des résultats satisfaisants trouvés pour l'application des matériaux synthétisés lors de la décoloration photocatalytique du bleu de méthylène peuvent être attribués aux différentes caractéristiques que cette synthèse apporte aux matériaux [123]. Dans ce cas, les différentes morphologies et les différentes tailles de particules peut fournir des sites actifs pour l'adsorption, favorisant une meilleure décoloration.

Hariharan a expliqué que l'utilisation de particules plus petites augmente l'efficacité catalytique en raison de l'augmentation de la surface spécifique ainsi que de la modification

de leurs propriétés superficielles [124]. Ainsi, la diminution de la taille des particules peut affecter l'activité photocatalytique du ZnO.

Des couches minces de ZnO ont été déposées sur FTO à partir de la méthode spray pyrolysis, et ont étudié la dégradation photoélectrocatalytique du bleu de méthylène sous rayonnement ultraviolet et l'activité photocatalytique de la photoélectrode au ZnO à l'aide de la cellule électrochimique à un potentiel appliqué de 1,5 V sous illumination UV à 365 nm.

Les résultats obtenus ont montré que :

L'absorbance maximale à 660 nm a diminué progressivement et elle a finalement disparu après 60 min indiquant la photo dégradation complète (95%) du BM, mais il y a un changement d'absorbance pic avec le temps d'irradiation c'est peut-être dû à la formation de sous-produit au cours du processus de dégradation. Au cours des expériences de dégradation, la concentration en BM diminue en raison de son oxydation photo électrochimique du BM présent dans l'eau polluée [125].

b) dégradation de l'OM

La dégradation électrochimique à base de polluants OM a été réalisées par plusieurs auteurs, les différents résultats obtenus sont conclus comme suit :

La synthèse de TiO₂ nanotubulaire par anodisation, est utilisée comme électrode de travail dans une cellule électrochimique à un potentiel de +1,5V, montre une efficacité électrocatalytique plus élevée pour la dégradation de l'OM avec une constante de dégradation 0.010 min⁻¹. Lorsque le potentiel d'électrode augmente à 1,75 V, l'efficacité du processus ne s'améliore pas. Cela peut être dû au fait que les agents oxydants générés ne sont pas suffisants pour dégrader la molécule organique, ou que la structure et la conductivité des nanotubes de dioxyde de titane pourraient être dégradées [126].

Les photoanodes WO₃ nanoporeuses ont été fabriquées par anodisation électrochimique d'une feuille de tungstène et ont été utilisées comme catalyseurs pour la dégradation photoélectrocatalytique d'un colorant azoïque (OM) sous irradiation visible. Après un recuit à 500°C de WO₃ nanoporeuses ; une décoloration plus rapide dans l'OM a été observée en photoélectrocatalyse que dans la photocatalyse ou l'électrocatalyse.

Les effets des différents paramètres de réaction tels que :

- L'électrolyte support, l'intensité lumineuse, le potentiel de polarisation et la concentration initiale en OM ont été examinés. La décoloration de l'OM dans l'électrolyte NaH_2PO_4 était plus rapide qu'avec l'électrolyte Na_2SO_4 ou NaHCO_3 .
- L'augmentation du potentiel de polarisation appliqué ou de l'intensité de la lumière a augmenté le taux de la décoloration. L'augmentation de la concentration en OM diminue l'efficacité de la décoloration.
- Le potentiel a été réglé à 2,50 V, les réactions intenses du dégagement d'oxygène se sont produites avec ou sans éclairage. Par conséquent, le potentiel d'exploitation a été choisi dans la gamme de 0,5 à 2,0 V [127].

Références bibliographiques

1. B. Lilie, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2006).
2. E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, G. Stöver, Phys. Status Solidi . **66**, 635 (1981).
3. S. Hirano, N. Tsukamoto, S. Higo, K. T. Suzuki, Toxicology. **55**, 25 (1989)
4. T. R. Rubin, J. G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2850 (1953).
5. M. C. Markham, M. C. Hanan, S.W. Evans, J. Am. Chem. Soc. **76**, 820 (1954).
6. J. C. Chang, J. W. Guo, T. P. Hsieh, M. R. Yang, D. W. Chiou, H. T. Cheng, C. L. Yeh, C. C. Li, S. Y. Chu, Surf. Coat. Technol. **231**, 573(2012).
7. B. Sang, Y. Nagoya, K. Kushiya, O. Yamase, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **75**, 179 (2003).
8. W. Bai, Z. Zhang, W. Tian, X. He, Y. Ma, Y. Zhao, Z. Chai, J. Nanopart. Res. **12**,1645 (2009).
9. C. W. Bunn, Proc. Phys. Soc. **47**, 835 (1935).
10. P. Miller, Phys. Rev. **60** , 890 (1941).
11. B. J. Lokhande, P. S. Patil, M. D. Uplane, Physica B. **302**, 59 (2001).
12. U. zgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doan, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
13. V. Srikant, D. R. Clarke, J. Appl. Phys. **83**, 5447(1998).
14. B. Sang, A. Yamada, M. Konagai, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **49**, 19 (1997).
15. T. Minami, Thin Solid Films. **516**, 5822 (2008).
16. B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, Phys. Status Solidi. **241**, 231 (2004) .
17. T. Pauporté, O. Lupan, J. Zhang, T. Tugsuz, I. Ciofini, F. Labat, ACS Appl. Mater. Interfaces. **7**, 11871 (2015).

18. E. Chikoidze, M. Nolan, M. Modreanu, V. Sallet, P. Galtier, Thin Solid Films. **516**, 8146 (2008).
19. Z. Zhao, L. Hu, H. Zhang, J. Sun, J. Bian, J. Zhao, Appl. Surf. Sci. **257**, 5121 (2011) .
20. V. Vaithianathan, Y. H. Lee, B-T. Lee, S. Hishita, S. S. Kim, J. Cryst. Growth. **287**, 85 (2006).
21. B. K. Meyer, J. Stehr, A. Hofstaetter, N. Volbers, A. Zeuner, J. Sann, Appl. Phys. A. **88**, 119 (2007).
22. G-Y. Huang, C-Y. Wang, J-T. Wang, J. Phys. Condens. Matter. **21**, 345802 (2009).
23. M. A. Salem, S.Y. Shaban, S. M. Ismail, Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng. **5**, 429 (2015)
24. Y-S. Kim, C. H. Park, Phys. Rev. Lett. **102**, 86403 (2009).
25. D-H. Kim, G-W. Lee, Y-C. Kim, Solid State Commun. **152**, 1711 (2012).
26. B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Appl. Phys. Lett. **79**, 943 (2001).
27. J. Fenolla, P. Floresa, P. Hellína, C. M. Martinez, S. Navarrob, Chem. Eng. J. **204**, 54 (2012)
28. H. Kattoand, Y. Kog, Journal Electrochem. Soc, **118**, 1619 (1971).
29. D. Sang, H. Li, S. Cheng, Appl. Surf. Sci. **258**, 333 (2011).
30. Z. L. Wang, J. Phys. Condens. Matter. **16**, R829 (2004).
31. Q. Yu, H. D. Li, G.T. Zou, Diam. Relat. Mater. **20**, 351 (2011).
32. A. Hikavy, P. Clauws, K. Vanbesien, P. Visschere, O. A. Williams, M. Daenen, Diam. Relat. Mater. **16**, 983 (2007).
33. M. Guo, P. Diao, S. Cai, Appl. Surf. Sci. **249**, 71 (2005).
34. H. Nishizawa, T. Tani, K. Matsuoka, J. Am. Ceram. Soc. **67**, C-98 (1984).
35. A. Chittofrati, E. Matijević, Colloids Surf. **48**, 65 (1990).
36. E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, J. Colloid Interface Sci. **272**, 391 (2004) .
37. A. Ennaoui, M. Bär, J. Klaer, T. Kropp, R. Sáez-Araoz, M. C. Lux-Steiner, Prog. Photovoltaics Res. Appl. **14**, 499 (2006).

38. N. Karst, G. Rey, B. Doisneau, H. Roussel, R. Deshayes, V. Consonni, Mater. Sci. Eng. B. **176**,653 (2011).
39. L. Spanhel, M. A. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **113**, 2826 (1991).
40. E.A. Meulenkamp, J. Phys. Chem. B. **102**, 5566 (1998).
41. S. Rani, P. Suri, P. Shishodia, R. Mehra, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **92**, 1639 (2008).
42. S. Peulon, D. Lincot, Adv. Mater. **05**, 166 (1996).
43. M. Izaki, T. Omi, J. Electrochem. Soc. **144**, L3 (1996).
44. T. Pauporté, D. Lincot, Electrochim. Acta. **45**, 3345 (2000).
45. C. Levy-Clement, J. Elias, R. Tena-Zaera, I. Mora-Sero, Y. Luo, J. Bisquert, ECS Trans. **6**, 405 (2007).
46. S. Sanchez, C. Levy-Clement, V. Ivanova, J. Electrochem. Soc. **159**, D705 (2012).
47. R. Salazar, C. Lévy-Clément, V. Ivanova, Electrochim. Acta. **78**, 547 (2012).
48. M. Izaki, J. Electrochem. Soc. **144**, 1949 (1997).
49. P. Steegstra, E. Ahlberg, Appl. Surf. Sci. **289**, 345 (2014).
50. M. Izaki, T. Omi, Appl. Phys. Lett. **68**, 2439 (1996).
51. S. Peulon, D. Lincot, J. Electrochem. Soc. **145**, 864 (1998).
52. A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, D. Lincot, Electrochim. Acta. **50**, 2239 (2005)
53. T. Pauporté, I. Jirka, Electrochim. Acta. **54**,7558 (2009).
54. H. El Belghiti, T. Pauporté, D. Lincot, Phys. Status Solidi. **205**, 2360 (2008).
55. Q. Hou, L. Zhu, H. Chen, H. Liu, W. Li, Mater. Lett. **89**, 283 (2012).
56. B. Cao, W. Cai, Y. Li, F. Sun, L. Zhang, Nanotechnology. **16**, 1734 (2005).
57. M. Zi, M. Zhu, L. Chen, H. Wei, X. Yang, B. Cao, Ceram. Int. **40**, 7965 (2014).
58. S. Sanchez, C. Chappaz-Gillot, R. Salazar, H. Muguerra, E. Arbaoui, S. Berson, J. Solid State Electrochem. **17**, 391 (2012) .
59. R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang, C. Levy-Clement, J. Phys. Chem. C. **111**,16706 (2007)
60. H. Lu, F. Zheng, M. Zhang, M. Guo, Electrochim. Acta. **132**, 370 (2014).
61. J. Elias, R. Tena-Zaera, G-Y. ang, C. Lévy-Clément, Chem. Mater. **20**, 6633 (2008)

62. J. Xue, S. Qianqian, J. Zheng, W. Liang, X. Liu, Mater. Lett. **125**, 99 (2014).
63. T. Dhakal, A. S. Nandur, R. Christian, P. Vasekar, S. Desu, C. Westgate, D. I. Koukis, D. J. Arenas, D. B. Tanner, Sol. Energy. **86**, 1306 (2012).
64. S. Choopun, R. D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. P. Sharma, T. Venkatesan, A. Iliadis, D. C. Look, Appl. Phys. Lett. **75**, 3947 (1999).
65. J. Li, J. Xu, Q. Xu, G. Fang, J. Alloys Compd. **542**, 151 (2012).
66. J. Rousset, E. Saucedo, K. Herz, D. Lincot, Prog. Photovoltaics Res. Appl. **19**, 537 (2011).
67. M. Chrenková-Paučířová, P. Fellner, A. Silný, K. Matiašovský, Surf. Tech. **16**, 15 (1982)
68. M. Viswanathan, C.J. Raub, Surf. Tech. **4**, 339 (1976).
69. D. J. Kim, Y. M. Roh, M. H. Seo, J. S. Kim, Surf. Coat Tech. **192**, 88 (2005)
70. N. S. Qu, D. Zhu, K. C. Chan, W. N. Lei, Surf. Coat. Tech. **168**, 123 (2003).
71. R. K. Sharma, G. Singh, A. C. Rastogi, Solar Ener. Mat. Solar Cells. **82**, 201 (2004)
72. V. Saaminathan, K. R. Murali, J. Cryst. Growth. **279**, 229 (2005).
73. R. K. Sharma, A. C. Rastogi, K. Jain, G. Singh, Phys. B. **366**, 80 (2005)
74. N. R. Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, T. Pauporté, D. Lincot, Electrochem. **5**, 220 (2003).
75. M. P. H. Panicker, M. Knaster, F. A. Kroger, J. Electrochem. Soc. **125** , 566 (1978)
76. J. Llabres, J. Electrochem. Soc. **131**, 464 (1984)
77. T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, Thin Solid Films **451**, 166 (2004)
78. T. Yoshida, K. Miyamoto, N. Hibi, T. Siguira, H. Minoura, D. Schlettwein, T. Oekermann, G. Schneider, D. wohrle, Chem. Lett. 599 (1998)
79. K. Takeuchi, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki, Solar En. Mat. Solar Cells. **75**, 427 (2003).
80. C. G. Morris, R. J. Vanderveen, Appl. Surf. Sci. **92**,630 (1996)
81. K. R. Murali, V. Swaminathan, J. Appl. Electrochem. **32**, 1151 (2002)
82. R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, Appl. Phys. Lett. **9**, 717 (2006).
83. D. Kim, H. Kim, Proc. of SPIE .**7603**, 76030G-1 (2010).

84. L. Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, Thèse de doctorat, Université Du Littoral Coté D'opale (2012).
85. J. Y. Lee, J. H. Lee, H. S. Kim, C. H. Lee, H. S. Ahn, H. K. Cho, Y. Y. Kim, B. H. Kong, H. S. Lee, Thin Solid Films, **517**, 5157 (2009).
86. S. F. Chichibu, T. Ohmori, N. Shibata, T. Koyama, T. Onuma, Appl. Phys. Lett, **85**, 4403 (2004) .
87. M. Izaki, T. Shinagawa, K. T. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba, A. Tasaka, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 3326 (2007).
88. K. C. Hsu, W. H. Hsiao, C. T. Lee, Y. T. Chen, D. S. Liu, Materials, **8**, 7745 (2015).
89. F. Schuster, B. Laumer, R. R. Zamani, C. Magén, J. R. Morante, J. Arbiol, M. Stutzmann, ACS Nano, **8**, 4376 (2014) .
90. J. Eriksson, V. Khranovskyy, F. Söderlind, P. O. Käll, R. Yakimova, A. L. Spetz, Sens. Actuators, B. **137**, 94 (2009).
91. T. J. Hsueh, C. L. Hsu, Sens. Actuators, B. **131**, 572 (2008).
92. B. L. Zhua, C. S. Xie, A. H. Wang, D. W. Zeng, W. L. Song, X. Z. Zhao, Mater. Lett. **59**, 1004 (2005)
93. R. Kumar, O. A. Dossary, G. Kumar, A. Umar, Nano-Micro Lett. **7**, 97 (2015).
94. J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres, Nanotechnology. **17**, 4995 (2006).
95. A. Fujishima, K. Honda, Nature. **238**, 37 (1972).
96. X. Yan, C. Zou, X. Gaoc ,W. Gao, J. Mater. Chem, **22** , 5629 (2012) .
97. S. Baruah, M. Jaisai, R. Imani, M. M. Nazhad , J. Dutta, Sci. Technol. Adv. Mater. **11** 055002 (2010).
98. A. Amine Khoudja, T. Sehili, J-F. Pilichowski, P. Boule, J. Photochem. Photobiol A. **141**, 231 (2001).
99. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Hoelscher, R. E. Sherriff, M. T. Harris, M. J. Callahan, J. Appl. Phys. **88**, 2152 (2000)
100. J. M. Chovelon, Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: Application a la dépollution des eaux de Cales, Thèse de doctotat, Université de Lyon (2006)

101. J. Luo, M. Hepel, *Electrochim. Acta.* **46**, 2913 (2001).
102. J. Kim, C. W. Lee, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* **44**, 684 (2010).
103. H. Bouyarmane, Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite, Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal (2014)
104. F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan. *Chem. Eng. J.* **162**, 250 (2010).
105. C. li, Y. Huang, K. Lai, A. B. Rasco, Y. Fan, *Food Control* . **65** , 99 (2016).
106. A. Houas, M. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. M. Herrmann, *Appl. Catal. B, Environ.* **31**, 145 (2001).
107. N. Iezana, F. Fernández-Vidal, C. Berríos, *J. Chil. Chem. Soc.* **62**, 2 (2017)
108. H. Chen, W. Li, Q. Hou, H. Liu, L. Zhu, *Electrochim. Acta* . **56**, 9459 (2011).
109. J .Tang, J-J. Zheng, Y-T. Yu, L. Chen, N .Zhang, Z. Tian, *Electrochim. Acta.* **83**, 247 (2012).
110. G. Wu, Y. Shen, Q. Wu, F. Gu, M. Cao, L .Wang, *J. Alloys Compd.* **551**, 176 (2013).
111. L .Xu, Q. Chen, D. Xu, *J. Phys. Chem. C.* **111**, 11560 (2007).
122. C-H. Hsu, D-H. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy.* **36**, 15538 (2011).
113. A. Fitch, N. C. Strandwitz, B. S. Brunshwig, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. C.* **117**,2008 (2013).
114. M. Grätzel, *Nature.* **414**,338 (2001).
115. F. Xu, L. Sun, *Energy Environ. Sci.* **4**, 818 (2011).
116. C. X. Kronawitter, L .Vayssieres, S. Shen, L. Guo, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang, B. R. Antoun, S. S. Mao, *Energy Environ.Sci.* **4**, 3889 (2011).
117. J. Nowotny , C. C. Sorrell, T. Bak, L. R. Sheppard, *Sol.Energy* .**78**, 593 (2005).
118. A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253 (2009).
119. M. Woodhouse, B. A. Parkinson, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 197 (2009).
120. D. C. Lucilha, R. Afonso, P. R. C. Silva, L. F. Lepre, *J. Braz. Chem. Soc.* **25**, 1091 (2014).
121. R. T. Sapkal, S. S. Shinde, T. R. Waghmode, S. P. Govindwar, K. Y. Rajpure, C. H. Bhosale, J. Photochem. Photobiol. B. **110**, 15 (2012).

122. P. Chatchaia, A. Y. Nosakab, Y. Nosakab, *Electrochim. Acta.* **94**, 314 (2013).
123. K. Rajeshwar, N. R. Tacconi, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1984 (2009).
124. C. Hariharan, *Appl. Catal. A.* **304**, 55 (2006).
125. YM .Hunge, *MOJ Poly Sci.* **1**, 00020 (2017).
126. M. Jose, M. Vidales, L. Mais, C. Saez , P. Canizares, F. C. Walsh, M. A. Rodrigo, C. A. Rodrigues, C. P. Leon, *Chem. Eng. Technol.* **39**, 135(2016).
127. Q. Zheng, C. Lee , *Electrochim. Acta.* **115**, 140 (2014).

Chapitre II

Techniques d'élaboration et de caractérisations des couches minces de ZnO

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes méthodes et techniques utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts électrochimiques de l'oxyde de zinc.

II.1. Appareillage et matériaux expérimentaux

Le matériel nécessaire ainsi que l'appareillage expérimental consacré à la réalisation de nos couches, les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse, les électrodes, les cellules et le montage électrochimique sont présentés dans cette partie du travail. Les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de nos échantillons sont aussi décrites.

II.1.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés, pour l'élaboration des couches minces de l'oxyde de zinc pur, ont été les suivants : les sels de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), produit Sigma Aldrich, comme précurseur de zinc, et précurseur d'oxygène. Les produits ; bleu de méthylène et orange de méthyle (produit de Sigma Aldrich) ont utilisés comme colorants, le sulfate de potassium (K_2SO_4) (produit Biochem), et le NaOH comme électrolyte support, ont été utilisés respectivement, pour l'étude électrochimique et photoelectrocatalytique.

II.1.2. Bain d'électrolyse

En nous inspirant de l'étude bibliographique concernant la synthèse des couches minces de l'oxyde de zinc, nous avons opté pour le choix du milieu réactionnel, où la composition chimique de la solution électrolytique a été préparée de la façon suivante: dans un milieu aqueux, on dissout une quantité de nitrates de zinc (0,1M) dans l'eau distillée, et enfin on mesure le pH de notre bain électrolytique à l'aide d'un pH-mètre à la valeur de 5,5.

La caractérisation électrochimique et optique ont été effectués à l'air libre et à température ambiante.

II.1.3. Electrodes

- **Electrode de référence** : Les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode de référence au Calomel Saturé (ECS). Celle-ci est placée dans un capillaire contenant l'électrolyte support.

- **Electrode auxiliaire** : L'électrode utilisé est un fil ou une plaque de platine. Cette dernière est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.

- **Electrode de travail** : L'électrode de travail sur laquelle est électrodéposé notre matériau est une lame d'ITO dont une seule face est recouverte de l'oxyde d'étain (SnO_2) dopé à l'Indium (ITO), avec une surface d'environ $2,2 \text{ cm}^2$. Cette électrode de travail transmet environ 80% de la lumière dans le domaine du visible ; c'est une électrode optiquement transparente. Cette électrode de travail d'ITO est préalablement traitée avant d'être introduite dans la cellule électrochimique, nettoyée par ultrason avec de l'acétone, éthanol, et enfin à l'eau distillée durant 15 min. Le contact électrique est assuré par une pince d'acier liée à un fil électrique connectée au Voltalab PGZ 301.

II.1.4. Cellule électrochimique : La cellule électrochimique utilisée est en verre menu d'un couvercle à travers laquelle sont introduites nos trois électrodes. Sa capacité volumique est de 50 ml, ce volume est suffisant pour que la concentration d'espèces électroactives reste invariable pendant l'électrolyse.

II.1.5. Appareillage électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (Voltalab PGZ 301) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltamaster4, qui permet de choisir la méthode, les paramètres expérimentaux et le traitement des données. Ce potentiostat permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa.

II.2. Techniques électrochimiques d'élaboration

II.2.1 Électrodéposition

L'électrochimie est le domaine de la chimie qui traite les relations entre les courants électriques et les réactions chimiques produites à l'interface de deux systèmes conducteurs échangeant des charges électriques. Par exemple, lors de la mise en contact d'un métal M avec un électrolyte (solution contenant des ions), un échange électronique s'établit entre les atomes du métal et ses ions M^{n+} dissous dans la solution: ceci se traduit par une réaction d'oxydoréduction :



La figure II.1 présente le schéma d'un montage expérimental qui est généralement utilisé. Trois électrodes, reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat, sont plongées dans un bain électrolytique aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates. L'électrolyte est selon la méthode électrochimique utilisée est non ou agité en permanence par un agitateur magnétique. Une première électrode dite « électrode de travail » est le substrat lui-même sur lequel le ZnO va être électrodéposé. Il est important d'utiliser un substrat conducteur afin de lui appliquer un certain potentiel. Une deuxième électrode appelée « contre électrode » sert à mesurer la densité de courant lors de la réaction de l'électrodéposition. Et la troisième électrode est « l'électrode de référence » dont le potentiel est fixe et ne varie pas pendant la mesure. Le substrat commence à se recouvrir de ZnO lorsqu'il est porté à un certain potentiel pouvant entraîner une oxydation ou une réduction selon la réaction chimique souhaitée. À l'aide des diagrammes potentiel-pH, on peut prédire les conditions de stabilité des métaux dans les solutions [1].

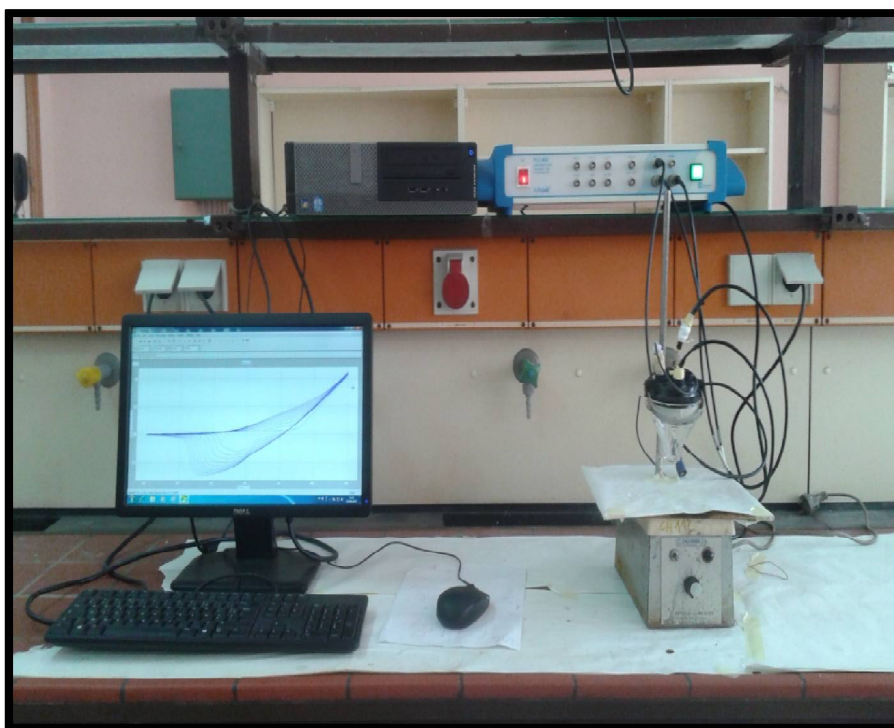


Figure II.1 : Schéma du système utilisé pour l'étude électrochimique.

L'électrodeposition des couches minces de ZnO montre que la technique utilisée permet d'obtenir des couches denses. L'étude optique indique que la transmittance des couches diminue avec la température du recuit.

Les performances électriques des couches électrodéposées sont plus faibles que celles des couches réalisées sous vides, mais restent toujours intéressantes pour l'application en optoélectronique lorsque l'on considère le rapport efficacité/coût de production.

II.2.2. Voltampérométrie cyclique

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode/électrolyte. Elle offre également la possibilité d'identifier les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires. Les courbes présentant la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel est appelé voltampérogramme (Figure II.2). Par convention,

lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif.

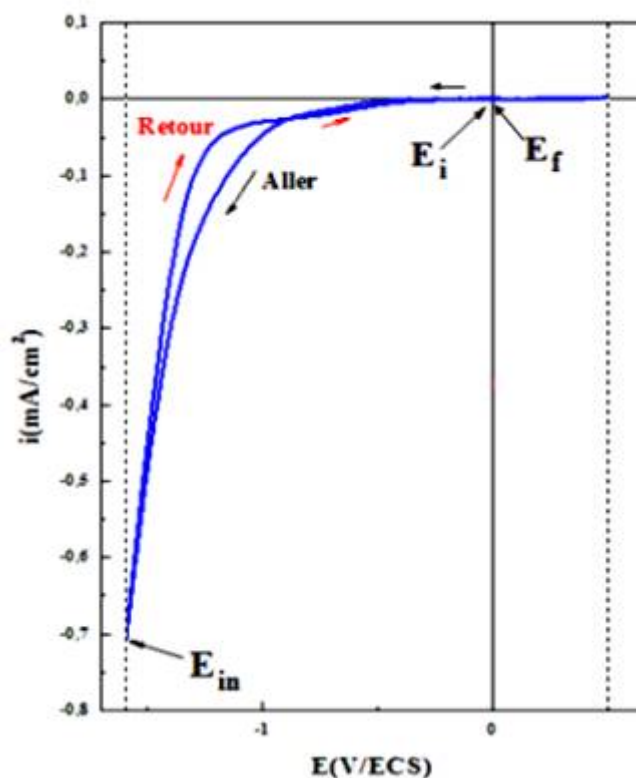


Figure II.2: Allure typique d'un voltampérogramme cyclique de ZnO

D'une manière plus générale, un voltampérogramme est caractérisé par les paramètres suivants:

- La vitesse de balayage v_b (mV/s).
- Le potentiel E_i initial de démarrage du balayage en potentiel et qui est le plus souvent le potentiel d'abandon du substrat en contact de l'électrolyte (potentiel du système à $i = 0 \text{ A/cm}^2$).
- Le potentiel d'inversion E_{in} , qui est la borne où le balayage est inversé (dans notre cas est la limite cathodique). Il permet de limiter les réactions électrochimiques.
- Le potentiel final E_f (ou limite anodique), il peut être égal ou différent du potentiel d'abandon.

II.2.3. Chronoampérométrie

Cette méthode électrochimique est consistée à imposer un potentiel et à suivre l'évolution du courant en fonction du temps. L'utilisation de la chronoampérométrie, est capitale dans le cas de processus complexe avec formation d'une nouvelle phase. Cette méthode complète la méthode précédente et elle produit plusieurs informations sur le processus se produisant à l'électrode. Elle trouve donc ses applications dans l'étude de la formation électrochimique de dépôts semi-conducteurs. Elle permet aussi de mettre en évidence quantitativement les phénomènes transitoires de nucléation, puis de croissance cristalline et ce grâce à des modèles théoriques bien établis [2]

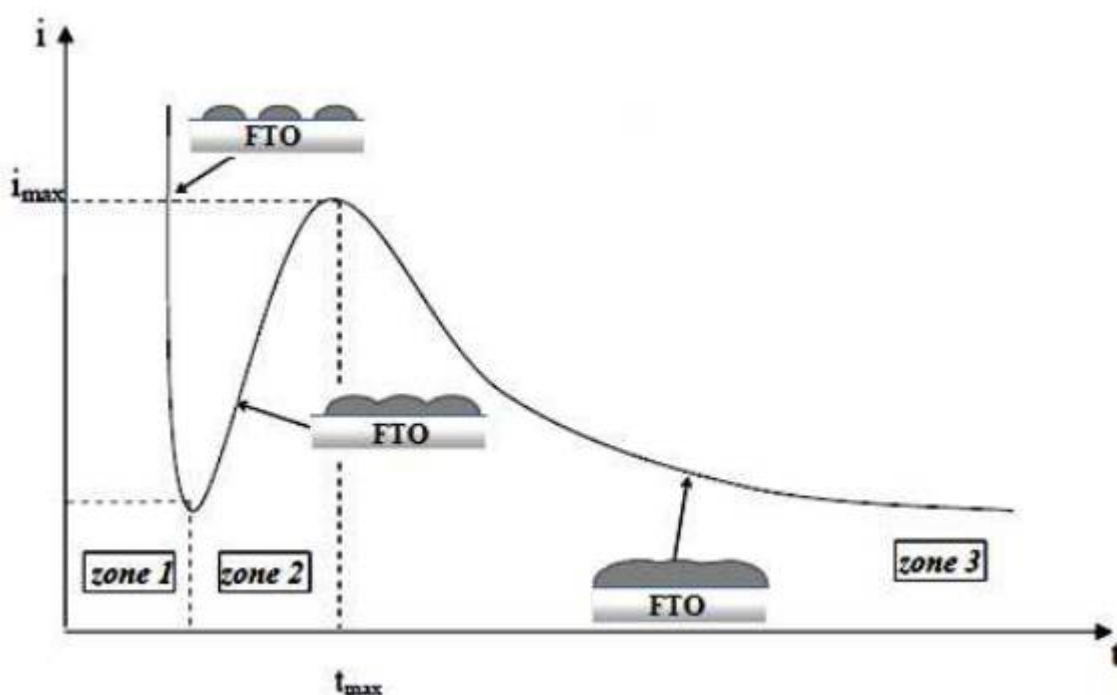


Figure II.3: Courbe chronoampérométrique typique

Cette courbe (figure II.3) typique peut être divisée en trois zones de temps [3]:

- ✓ Au début, dans la première zone, le courant augmente brusquement avant de chuter. Ce courant correspond à celui de la charge de la double couche et la formation des premiers germes.

- ✓ Dans la seconde zone, une diminution du courant est observée. Cet accroissement est dû à la croissance des germes indépendants auquel vient s'ajouter le développement de nouveaux germes.
- ✓ La troisième zone se traduit par une baisse du courant qui est observée lorsque les zones de diffusion autour des germes se chevauchent et lorsque les centres de croissance empiètent les uns sur les autres. Cette diminution du courant est due à une baisse de la surface effective de l'électrode de travail mais également à une baisse de la concentration en espèces électroactives à la surface de l'électrode.

Si l'allure des courbes est identique, certaines différences apparaissent au niveau de la durée des différents intervalles de temps et des intensités obtenues. Une comparaison plus approfondie a donc été mise en œuvre afin d'identifier ces variations pouvant apparaître suivant les différents paramètres envisagés (électrolyte, potentiel, substrat).

II.2.4 Synthèse électrochimique en mode pulsé

L'électrodéposition en mode pulsé est une technique souvent signalée dans la littérature comme susceptible d'améliorer la qualité des dépôts et les propriétés mécaniques et physiques des couches minces ainsi que d'augmenter la vitesse de déposition. Pratiquement, tous les métaux et alliages sont cités comme pouvant tirer bénéfice de cette technique au niveau de propriétés aussi variées que l'aspect, la structure, la répartition de l'épaisseur, la dureté, la composition ou la pureté des dépôts.

Contrairement à la synthèse en mode continu où seul le potentiel ou la densité de courant appliquée lors de la synthèse est modulable, l'électrodéposition en mode pulsé offre un plus grand nombre de paramètres à étudier et donc à optimiser.

Cette technique de synthèse consiste à faire varier le courant ou le potentiel au cours du temps, Nous avons choisi le régime de potentiel pulsé simple: un potentiel de déposition est imposé pendant un temps appelé dans la littérature t_{on} , et un potentiel de repos appelé t_{off} .

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).

Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisations des couches minces de ZnO

La microscopie électronique à balayage (MEB) (Scanning Electron Microscopy-SEM) est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution. Allant de 0,4 nm à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique.

Son principe, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 [4,5], est basé sur l'interaction électrons-matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode), est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages appelé la colonne électronique (Figure II.4).

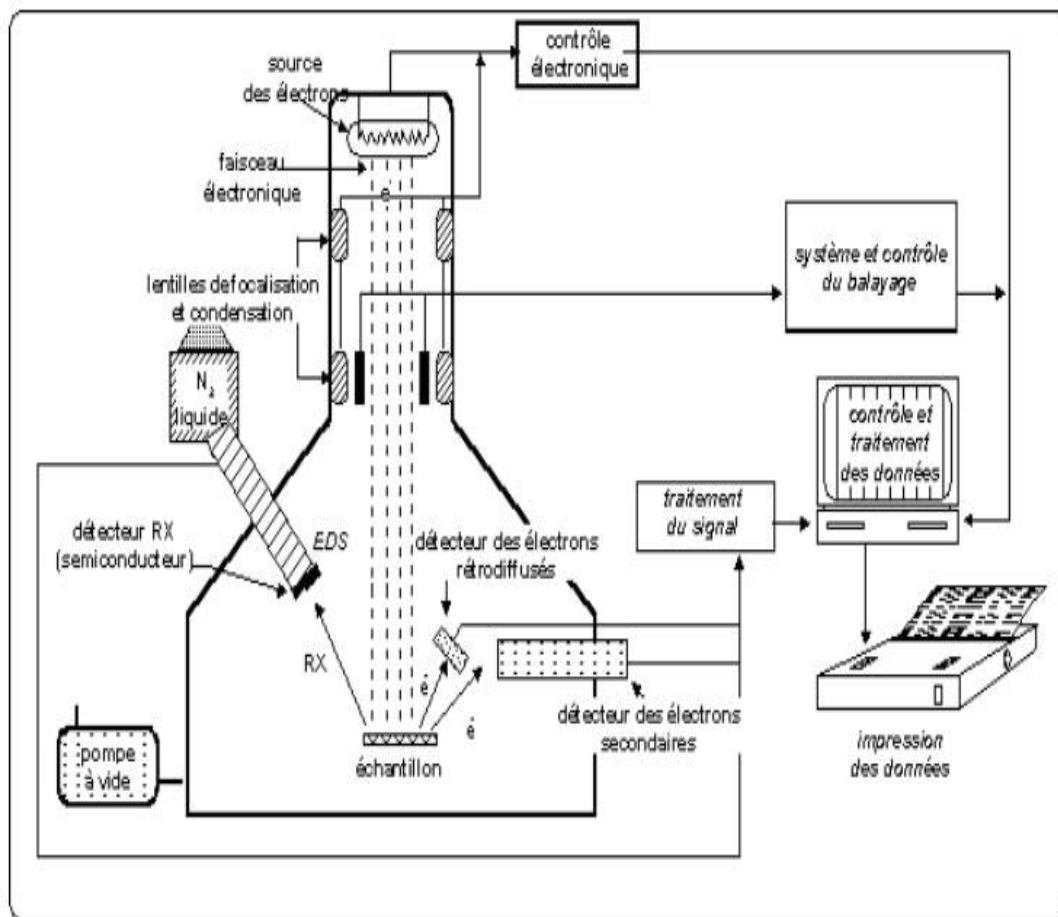


Figure II.4 : Schéma d'un MEB [6]

Suite à cette irradiation l'échantillon réémet des électrons secondaires qui sont redirigés et accélérés vers un détecteur. Le détecteur enregistre l'intensité du flux d'électrons qui est

Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisations des couches minces de ZnO

directement liée à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface en ce point. En balayant ainsi le faisceau incident sur la surface de l'échantillon, on arrive à faire sa cartographie.

II.3.2 Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg :

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

Avec :

$d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradiant un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire (Figure II.5).

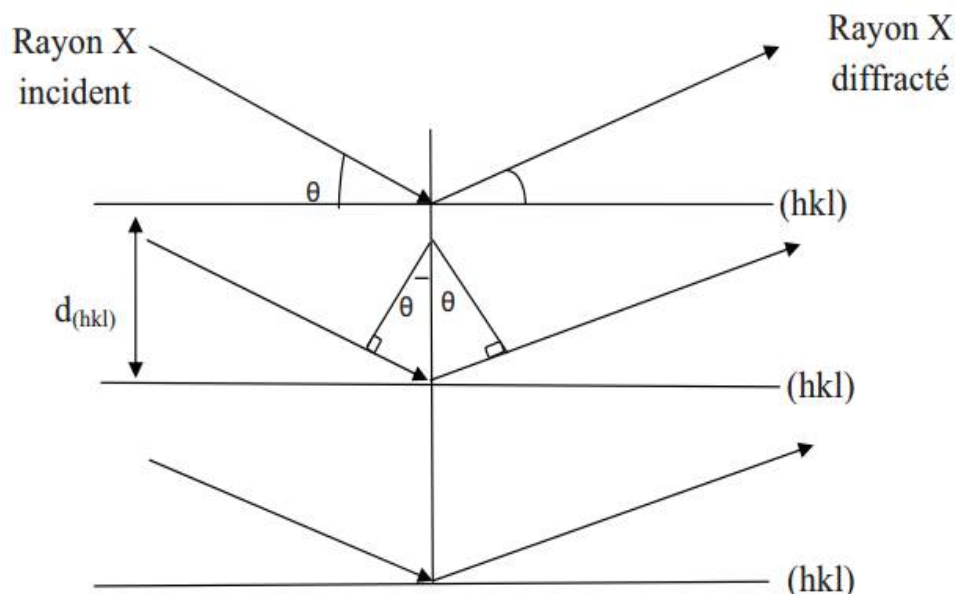


Figure II.5 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h , k et l d'un cristal.

Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée. Le dispositif est représenté à la Figure II.6. Ce montage comprend un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffractogrammes qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ . Ainsi, à l'aide des tables qui existent dans les bases de données (fiches ASTM – American Society for Testing Materials), on peut procéder à l'identification de la phase et des paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes.

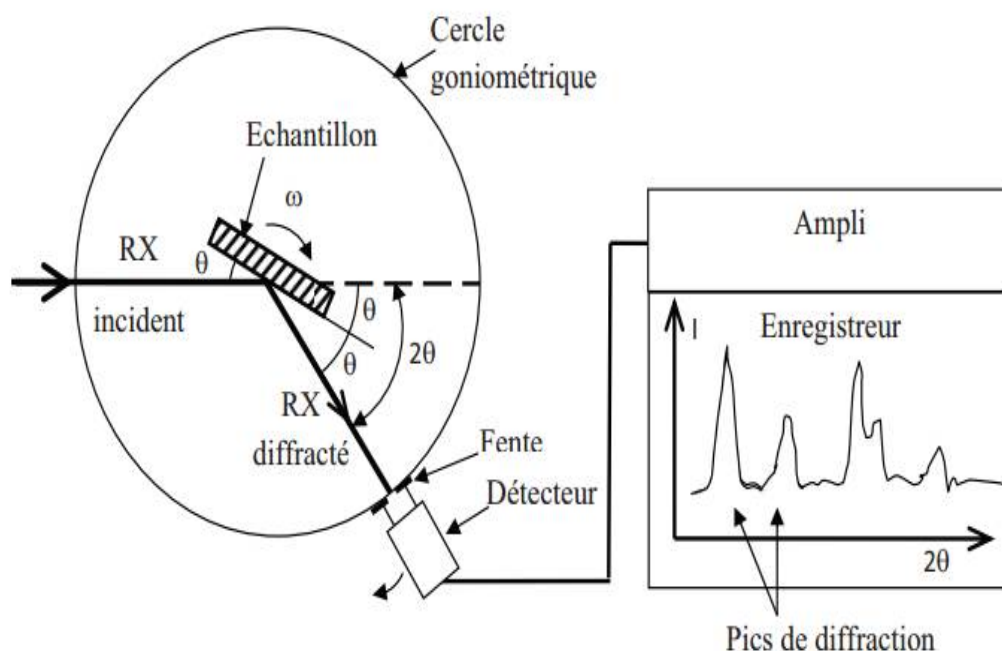


Figure II.6: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

Deux matériaux d'anticathode sont très utilisés pour générer les rayons X: le cobalt et le cuivre. Pour le cuivre, on utilise la raie $K\alpha = 0,15406$ nm, et pour le cobalt, la raie $K\alpha = 0,17909$ nm (dans les deux cas, il s'agit de la raie α_1 , la raie α_2 étant filtrée).

II.3.3. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode analytique et quantitative qui consiste à mesurer les propriétés optiques des matériaux. Les propriétés optiques, des différentes couches, mesurées par cette méthode sont la transmission totale (T) et la réflexion totale (R). T est le pourcentage de lumière qui passe à travers un matériau donné ($T = 0$ pour des matériaux complètement opaques, $T = 100$ % pour des matériaux complètement transparents). R est le pourcentage de lumière réfléchi après le contact avec le matériau étudié. A partir de la mesure de ces deux paramètres, nous pouvons calculer l'absorption optique (A) qui est donnée par la relation suivante :

$$A = 100 - (T + R) \quad (3)$$

Ces mesures sont effectuées avec un spectrophotomètre Shimadzu UV-1800, dans le domaine de l'ultraviolet-visible et de l'infrarouge entre 200 et 1500 nm. Le schéma de ce spectrophotomètre est présenté à la figure II.7. Le faisceau est généré par deux lampes (Deutérium : D₂, et Iodure de tungstène : WI), puis focalisé par un monochromateur sur un miroir qui le transmet sur un diviseur de faisceau. Ce dernier divise le faisceau, avant qu'il arrive dans la sphère intégratrice, en deux parties égales (50/50 %). Un des faisceaux passe par la référence et l'autre par l'échantillon à mesurer. La sphère intégratrice permet de mesurer la partie diffusée de la lumière. Toute la lumière qui rentre dans cette sphère aux parois hautement réfléchissantes, selon n'importe quelle direction, est perpétuellement réfléchi jusqu'à ce qu'elle tombe sur les détecteurs (non présentés sur le schéma de la Figure II.7, pour plus de clarté), qui sont situés dans la partie supérieure de la sphère.

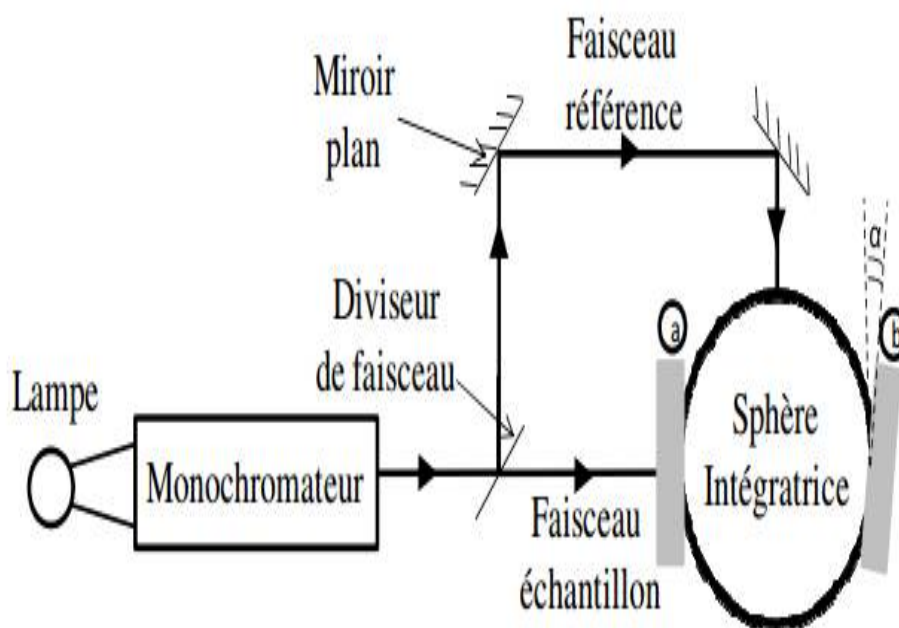


Figure II.7 : Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale (en plaçant l'échantillon en position a), et la réflexion (en plaçant l'échantillon en position b).

Il faut noter que dans toutes les mesures, l'échantillon est placé de façon à ce que la lumière passe tout d'abord par le dépôt ensuite par le substrat, c'est-à-dire dans l'ordre suivant: lumière/air/dépôt/substrat/air.

Références bibliographiques

1. H. Ishizaki, M. Imaizumi, S. Matsuda, M. Izaki, T. Ito, Thin Solid Films. **411**, 65 (2002).
2. J. A. Harrison, H.R. Thirsk. J. Electroanal. Chem. **5**, 67 (1971).
3. M. Paunovic, M. Schlesinger, Electrochim. Acta . **52** , 7171 (2007).
4. E. Ruska , Microsc Acta Suppl. **5**, 1 (1980) .
5. T. Brouri, Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO, Thèse de doctorat, Université Paris-Est (2011).
6. Principe de fonctionnement: Microscopie électronique à balayage, Laboratoire de recherche des monuments historiques (<http://www.lrmh.fr/lrmh/html/principemeb.htm>).

Chapitre III

Elaboration et caractérisation d'oxyde de Zinc – Applications photoélectrocatalytiques

Ce chapitre englobe L'essentiel des résultats expérimentaux concernant l'élaboration des couches minces de ZnO par deux méthodes électrochimiques: l'électrodéposition directe (ED) et l'électrodéposition pulsée (EP), études de leurs propriétés structurales, optiques, morphologiques, photoélectrochimiques, ainsi que l'application de ces couches minces en photoélectrocatalyse de bleu de méthylène.

III.1 Elaboration des couches minces de ZnO

III.1.1 Mécanisme de l'électrodéposition

Le mécanisme de l'électrodéposition de ZnO lorsque le NO_3^- est utilisé comme précurseur de l'oxygène a été largement étudié dans la littérature [1-3]. Les réactions se produisant à la surface de l'électrode sont les suivantes [2,4]



Ainsi, comme le montre les processus de réduction électrochimique, les réactions (1) et (2) consomment respectivement H^+ et génèrent des espèces OH^- , ce qui entraîne une augmentation du pH local au voisinage de l'électrode ITO [3]. Les espèces OH^- formées dans la réaction (2) agissent en tant que précurseur de l'oxygène et réagissent avec Zn^{2+} de la solution à la suite de la réaction (3) [1, 2, 5] pour obtenir $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le $\text{Zn}(\text{OH})_2$ formé en (3) est lentement déshydraté selon la réaction (4). En travaillant à une température relativement élevée, la réaction (4) est accélérée et l'équilibre est déplacé vers la formation de ZnO [2]. L'augmentation de la vitesse de réaction empêche l'apparition de la réaction indésirable (5)

qui elle génère du Zn métallique et favorise également son oxydation directe dans le cas où de petites quantités seraient encore déposées [2].

III. 1.2 Etude par voltampérométrie cyclique

Les voltampérogrammes cycliques nous permettent de déterminer les potentiels d'oxydoréduction des différents couples redox présents dans la solution ainsi que la faisabilité de la réaction et les plages potentiellement utilisables pour effectuer le dépôt.

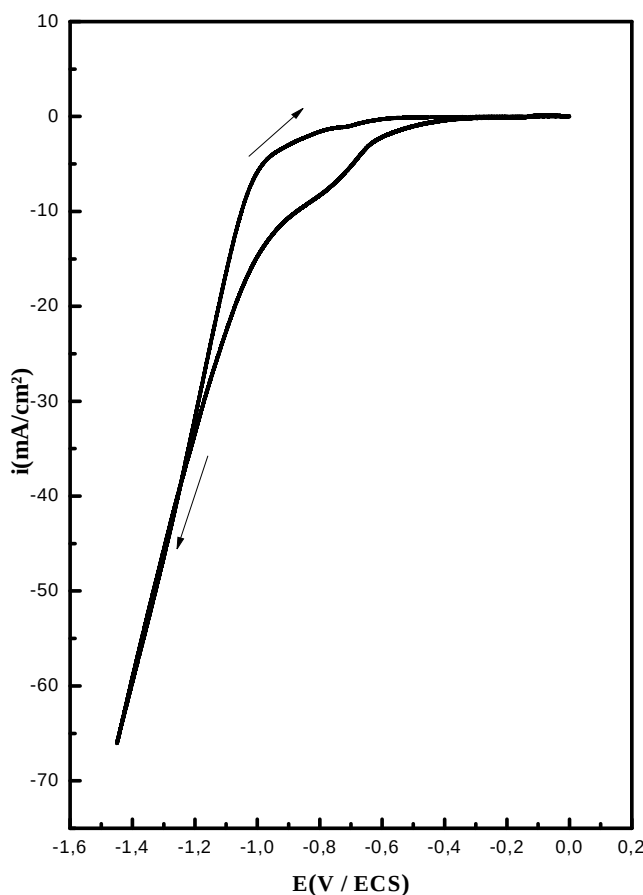


Figure III.1: voltampérogramme cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans une solution contenant 0.1M Zn(NO₃)₂, $v = 10$ mV/s et $T = 80$ °C

La figure III.1 correspond au voltampérogramme cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans une solution contenant 0.1M Zn(NO₃)₂ enregistré sur une étendue de balayage comprise entre 0V/ECS et -1.4 V/ECS. La vitesse de balayage et la température sont fixées respectivement à 10 mV/s et 80 °C. Il est bien évident que la courbe présente lors du balayage du potentiel négatif un pic à -0.6 V/ECS correspond à la réduction des ions nitrate (NO₃⁻) pour former les hydroxydes (OH⁻) au niveau de la surface de l'électrode selon la

réaction (2) suivie par un fort courant cathodique correspondant au dégagement d'hydrogène à partir de -1 V/ECS. Dans ce domaine, le pic de réduction des ions Zn^{2+} en Zn métallique ne peut être observé en raison de son chevauchement avec la réaction de dégagement de H_2 .

Lors du balayage de potentiel positif, aucun pic d'oxydation n'a été observé, ceci indique que le dépôt de ZnO déjà formé sur le substrat est beaucoup plus stable électrochimiquement. Cette observation est en bon accord avec les études antérieures réalisées sur l'électrodéposition de ZnO sur un substrat semi-conducteur [6,7]. Il est possible de noter ici la présence d'un croisement de la branche cathodique et la branche anodique, ceci est typique de la formation d'une nouvelle phase, impliquant une nucléation suivie d'une croissance limitée par la diffusion [8].

D'après les résultats obtenus par le voltampérogrammes cyclique présenté dans la figure III.1, nous avons fixé un potentiel cathodique de -1,1 V/ECS pour électrodéposer les couches minces de ZnO sur des substrats semi-conducteurs ainsi que pour éviter la réaction de dégagement d'hydrogène (1) susceptible d'entraîner des hétérogénéités dans les couches minces.

III.2 Effet de la méthode d'électrodéposition sur les propriétés des couches minces de ZnO

Afin d'optimiser les propriétés des couches minces de ZnO, nous avons élaboré notre oxyde par deux méthodes électrochimiques: l'électrodéposition directe (ED) et l'électrodéposition pulsée (EP).

Les couches minces de ZnO/ITO ont été préparés par voie électrochimique en appliquant un potentiel cathodique constant de -1,1V/ECS. L'électrodéposition a été effectuée pendant 450 s à partir d'une solution contenant 0,1 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. La température de la solution est maintenue à $80 \pm 1^\circ\text{C}$. Ensuite, les couches minces électrodéposés ont été rincées à l'eau distillée et recuits à 400°C pendant 1 heure avec une vitesse de chauffage de 5°C min^{-1} .

L'électrodéposition de ZnO sur la surface d'ITO a été étudiée avec la technique de l'électrodéposition directe. La courbe de chronoampérométrie obtenue lors du dépôt électrolytique de ZnO sur un substrat en verre revêtus d'ITO est représentée à la figure III.2a.

La courbe i - t montre que le courant cathodique diminue de -11 à -7.5 mA/cm^2 brusquement sur un très court temps (2s), Ce courant correspond à celui de la charge de la double couche à l'interface ITO/électrolyte et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface, puis le courant croît pour atteindre un maximum i_{max} pendant un temps égal à t_{max} (-17.24 mA/cm^2 et 53 s), cette partie correspond à la croissance des germes de ZnO, les résultats obtenus sont en accord avec les travaux de Lincot et coll. [9]. Ensuite le courant diminue avec une pente plus petite. À la fin de l'électrolyse, une valeur de -15 mA/cm^2 a été atteinte. Ce qui a entraîné une augmentation continue de la surface électroactive de l'électrode, ces résultats sont similaires aux travaux de Rudolph et coll. [10].

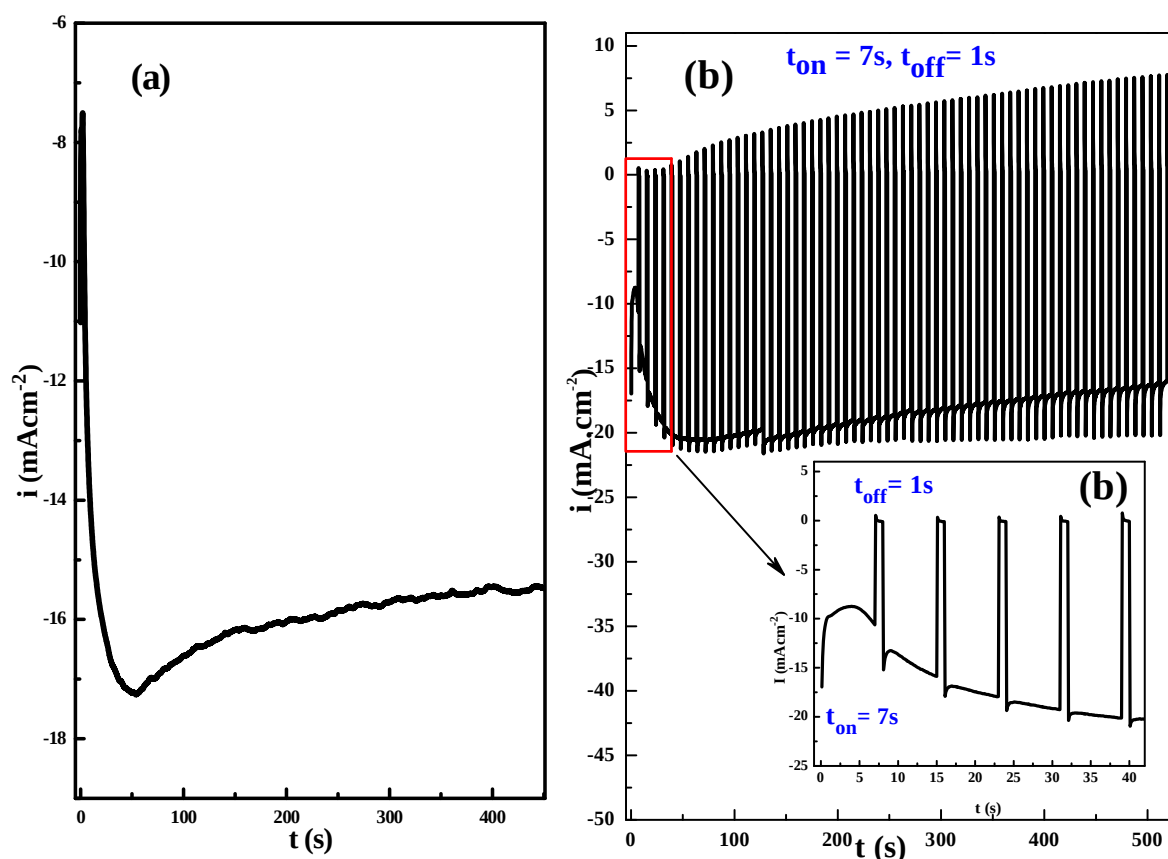


Figure III.2: Courbes chronoampérométriques typiques obtenues pendant l'électrodéposition de ZnO à différents modes de : a) électrodéposition directe (ED), et b) électrodéposition pulsée (EP). Le potentiel de dépôt est fixé à -1.1 V/ECS et à $T = 80^\circ\text{C}$

Pour l'électrodéposition pulsée (EP), nous avons varié le potentiel d'une manière périodique entre deux valeurs différentes. Il en résulte une série d'impulsions. Chaque

Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'oxyde de Zinc – Applications photoélectrocatalytiques

impulsion ou saut de potentiel, qui, lui est maintenu à une valeur de potentiel constant de -1,1 V/ECS (partie cathodique au potentiel de la déposition pulsée) sur une période de temps (t_{on}) correspond une déposition de ZnO. Cette opération est suivie d'une période de temps de repos (t_{off}), et, où dans ce cas le potentiel d'abandon E_{ab} (open circuit potentiel $E_{OCP} = +0,27$ V/ECS ou potentiel pris par l'électrode au repos) est choisi comme la deuxième valeur de potentiel (figure III.2b).

Lorsqu'un potentiel cathodique -1,1 V/ECS est appliqué, on constate au premier temps une diminution brutale de la densité du courant cathodique de -16,80 jusqu'à -8.74 mA/cm² en raison de la réduction des nitrates [10]. Au cours d'un cycle, la densité du courant cathodique augmente avec le temps pour atteindre un maximum de -20 mA.cm⁻². Au potentiel de repos de +0.27 V/ECS (t_{off}), la densité de courant anodique a fortement baissé pour atteindre une valeur nulle du courant de 0 mA.cm⁻² (figure (III.2b)).

On note toutefois que lors de l'utilisation de la méthode directe (ED), qu'une couche chargée négativement est formée sur l'électrode au fur et à mesure que la réaction d'électrodeposition se produit. Lorsque cette couche atteint une certaine épaisseur, la diffusion des ions vers le substrat devient difficile lorsque la couche est plus épaisse, ce qui ralentit ou empêche de ce fait la diffusion des ions vers le substrat.

En EP, le courant est imposé d'une manière périodique. Le signal d'excitation revient au temps de repos pour que la couche obtenue se décharge. Ceci facilite le passage des ions à travers la couche déposée vers le substrat. Lorsque l'impulsion est à nouveau en position-on, des ions se répartissent à nouveau uniformément pour se déposer à nouveau sur le substrat.

La déposition électrochimique de ZnO est un processus d'électroprécipitation dans lequel les ions nitrates sont réduits à la surface de l'électrode en présence d'ions Zn^{2+} . Les ions hydroxyle sont générés à la cathode à la suite de la réduction des ions nitrate (équation 2) et les ions Zn^{2+} précipite sous forme d'hydroxyde à la présence de OH^- (équation 3 et 4).

III.2.1 Caractérisation des couches minces de ZnO élaborés par les deux méthodes (directe et pulsée)

III.2.1.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La figure III.3 montre les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de couches minces de ZnO électrodéposées sur ITO lors de l'élaboration par les deux méthodes électrochimiques (ED et EP). L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur des couches minces de ZnO afin de déterminer les paramètres de phase et cristallographiques.

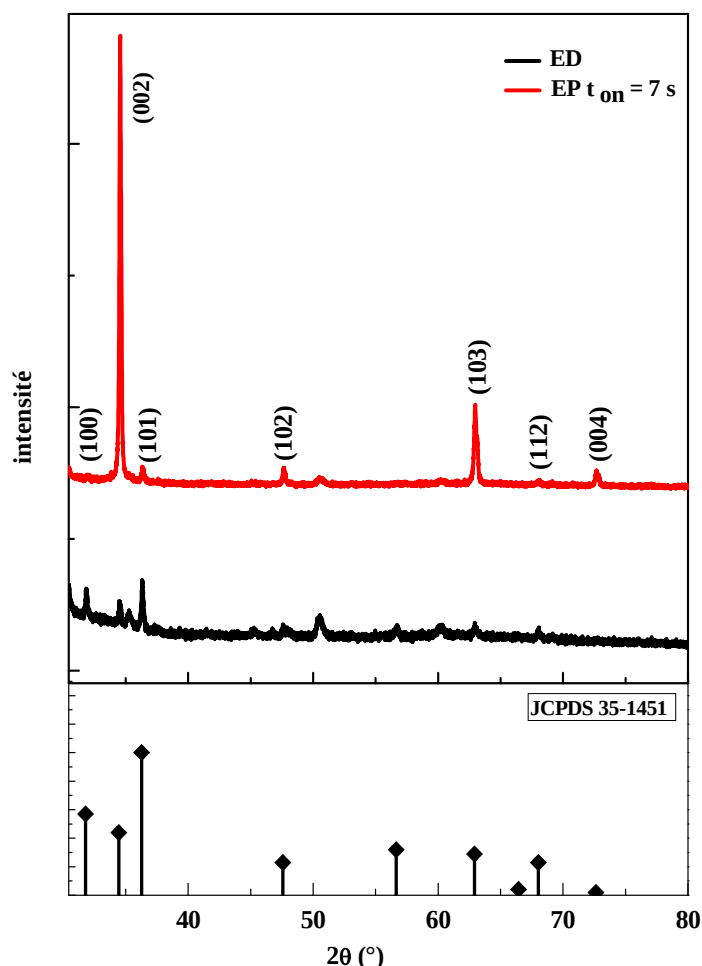


Figure III.3: Diffractogrammes des couches minces de ZnO électrodéposées sur ITO obtenus pour différents modes d'électrodeposition : directe (ED), et pulsée (EP).

D'après les diagrammes DRX, nous constatons l'existence des pics situés au $2\theta = 31,81^\circ$, $34,44^\circ$, $36,28^\circ$ et $47,89^\circ$. Ces pics sont relatifs à la structure hexagonale de type wurtzite du ZnO et ils correspondent respectivement aux réflexions de (100), (002), (101) et (102). Les intensités relatives aux pics de diffraction montrent une certaine anisotropie dans la distribution des directions cristallographiques. Également, il est important de noter que le pic (002) est plus intense que tous les autres pics, et l'intensité maximale de $34,54^\circ$ des couches minces de ZnO obtenues par EP est supérieure à celle du ZnO préparé par la méthode ED.

Ceci indique clairement que les couches minces sont fortement orientées selon l'axe c , perpendiculairement à la surface du substrat [12]. Les pics de diffraction étroits révèlent et suggèrent le bon caractère cristallin des couches minces déposés [13]. La taille moyenne des cristallites (D) de couches minces de ZnO a été calculée à partir des principaux pics de diffraction de la base (002) à l'aide de la formule de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

Où :

D est la taille des cristallites, k est un facteur de forme qui prend habituellement une valeur de 0,94, λ est la longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), β est le FWHM et θ est l'angle de Bragg du pic (002) donné. Nous découvrons que la taille des grains des couches minces de ZnO préparés par ED est inférieure (76,57 nm) à celle des couches minces déposés par EP (90,42 nm).

III.2.1.2 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

La morphologie des couches minces obtenues par les deux méthodes directe et pulsée a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB sont présentées à la figure III.4.

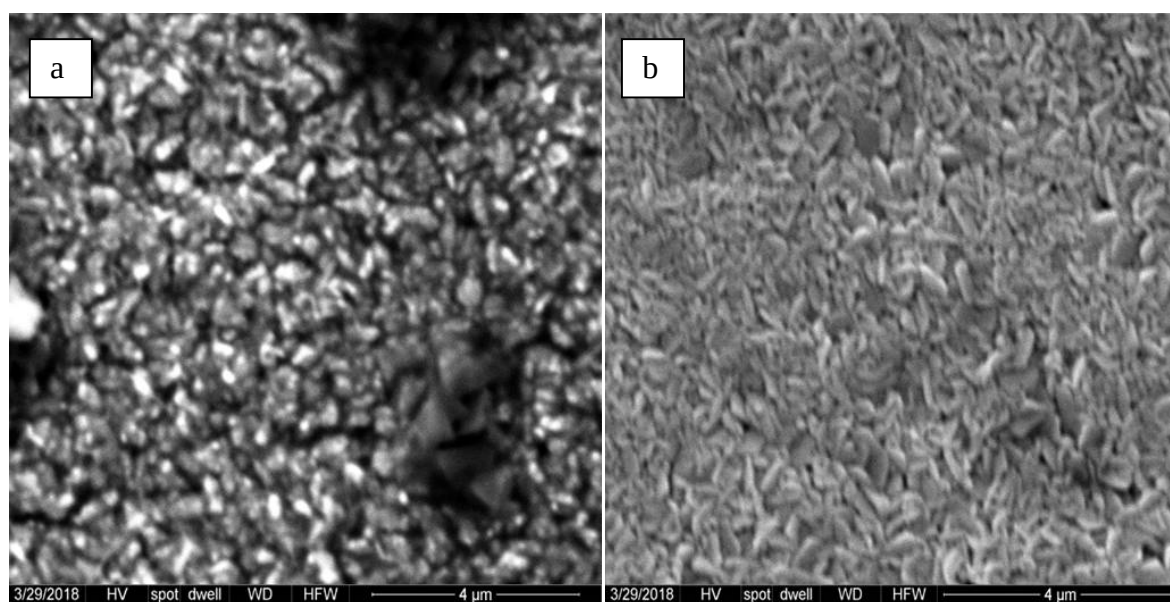


Figure III.4 : Images MEB des couches minces de ZnO électrodéposées sur ITO à un potentiel constant de -1.1 V/ECS à différents modes d'électrodeposition de : a) électrodeposition directe (ED), et b) électrodeposition pulsée (EP).

Il apparaît que la distribution de ZnO est uniforme sur la surface d'ITO avec un changement de topographie remarquable entre les deux dépôts. Des petits grains ont été formés par électrodeposition directe. Cependant, des nanofeuilles hexagonales sont obtenues par électrodeposition pulsée.

III.2.1.3 Caractérisation optique par Spectroscopie UV-Visible

Les mesures optiques des couches minces de ZnO ont été réalisées à température ambiante sur un spectrophotomètre UV-visible dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 300 à 900 nm. Les spectres de la transmission optique des échantillons avec différentes procédures d'électrodeposition sont présentés dans la figure III.5a.

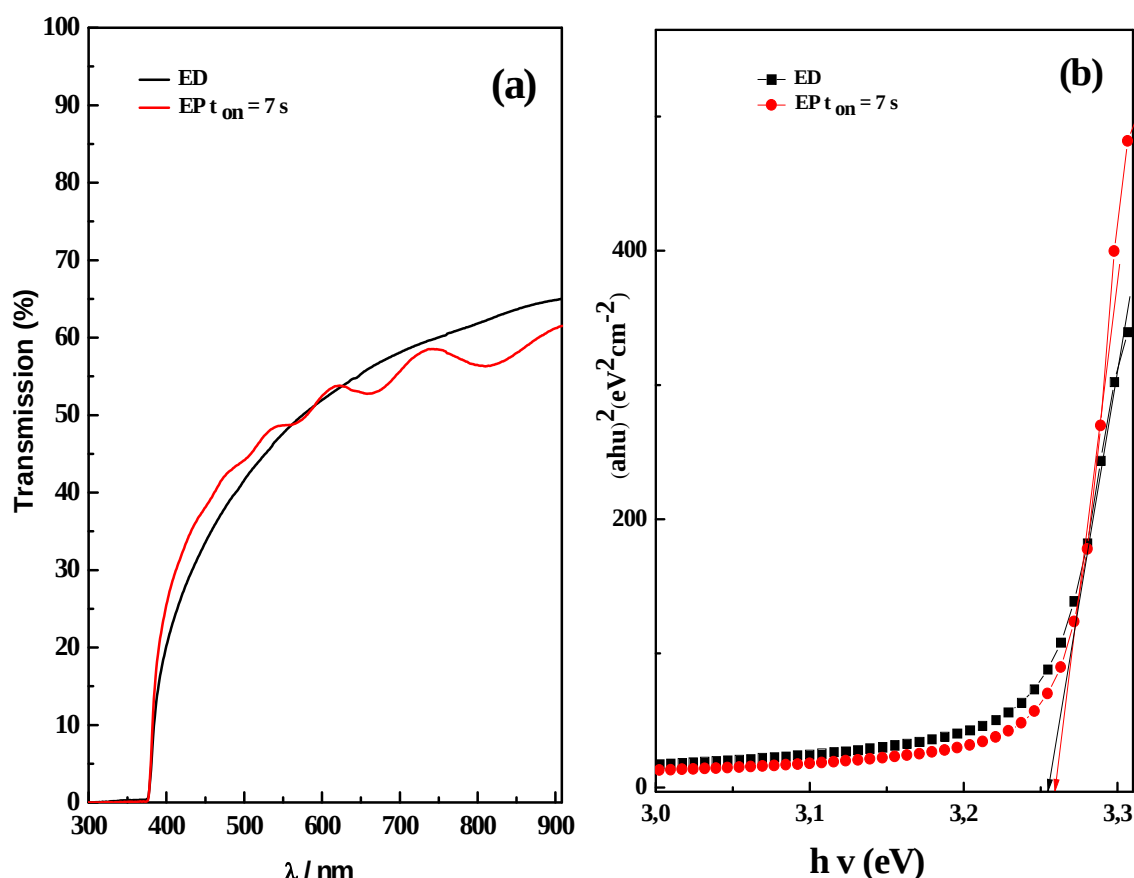


Figure III.5 : a) Tracé de transmission optique, b) Variation de l'énergie du gap optique de ZnO, obtenus par différents modes d'électrodeposition directe (ED) et pulsée (EP).

Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'oxyde de Zinc – Applications photoélectrocatalytiques

On voit que la transmittance de ZnO élaborée par électrodéposition pulsée est proche de celle obtenue par le mode direct. La valeur la plus élevée peut être attribuée à une croissance plus uniforme de la répartition et de l'orientation des cristallites de ZnO, comme observé sur les micrographies MEB. En effet, il a été signalé précédemment que la transparence optique dépend fortement de l'homogénéité de la surface et de la cristallinité de la couche mince, ce qui en fait un bon candidat en tant qu'oxyde conducteur transparent (OCT) pour les applications photoélectrochimiques. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à bande interdite directe son coefficient d'absorption est vérifié avec l'équation 7 [14] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (7)$$

Où :

α est le coefficient d'absorption, h est la constante de Planck, ν est l'énergie des photons, A est une constante, E_g est la bande interdite de la transition directe.

La bande interdite peut être calculée à partir du spectre de transmission par extrapolation du graphique de $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ sur l'axe des x (figure III.5b). L'énergie de gap des couches minces dépend de la méthode de dépôt, qui passe de 3,24 eV pour les échantillons obtenues par la méthode directe (ED) à 3,27 eV pour celle de l'électrodéposition pulsée (EP). Par conséquent, le ZnO déposé par l'électrodéposition pulsée pourrait améliorer la surface spécifique, ce qui améliorerait la morphologie des couches minces et les propriétés optiques. Ainsi, le dépôt de ZnO par EP est bénéfique pour les matériaux optoélectroniques.

III.2.1.4 Analyse photoélectrochimique

La figure III.6 montre des mesures photoélectrochimiques de couches minces de ZnO déposés sur un substrat ITO. Le ZnO a été utilisé comme électrode de travail dans une cellule photoélectrochimique contenant du sulfate de potassium K_2SO_4 (0,1 M) en tant que solution électrolytique.

Des courbes typiques du temps-photocourant sont données lors de l'allumage et de l'extinction de la lumière, avec un potentiel appliqué de +0,8 V/ECS. Dans le noir, il y a un photocourant anodique négligeable. Cependant, sous illumination de la surface de ZnO, nous observons un important photocourant anodique. Ceci suggère que les porteurs minoritaires

excités diffusent à la surface pour participer à la réaction électrochimique à l'interface électrode/solution [15].

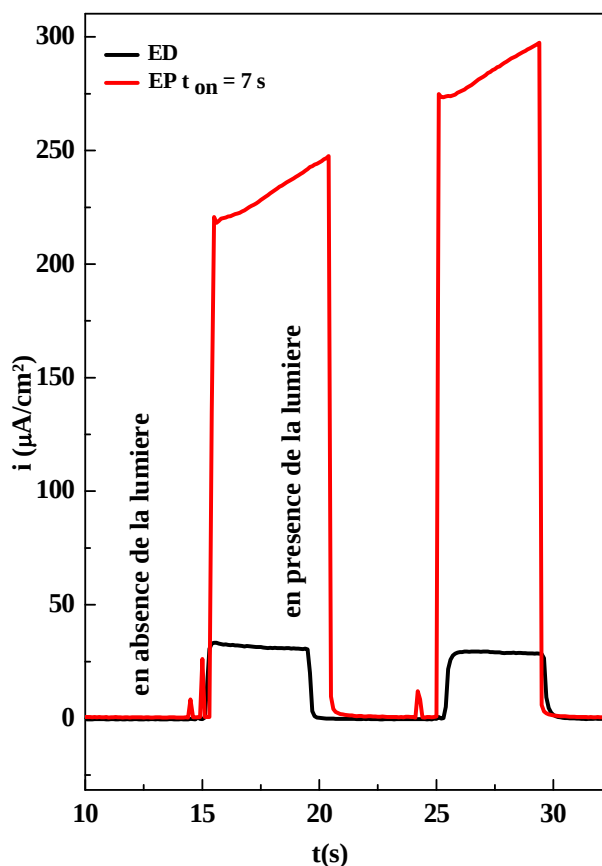


Figure III.6 : Réponse de photocourant de couches minces de ZnO pour l'électrodéposition directe et l'électrodéposition pulsée.

La génération de photocourant anodique représente un comportement typique des couches minces semi-conductrices de ZnO de type n [16]. Il est à noter que le photocourant généré à partir des couches obtenus par la méthode EP est de $i = 246,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cependant, un courant plus important résultant des couches minces obtenus par la méthode ED, $i = 29,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cela est également confirmé par le développement morphologique de ZnO en mode EP.

III.3 Etude de l'oxyde de zinc dans la photoélectrodegradation du bleu de méthylène

Cette partie présente l'étude des performances photoélectrocatalytiques des couches minces de ZnO obtenus par électrodéposition directe et pulsée pour la dégradation du bleu de

Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'oxyde de Zinc – Applications photoélectrocatalytiques

méthylène (BM). La photoélectrocatalyse de BM a été réalisée à un potentiel contrôlé de +1,5 V/ECS.

La concentration initiale de bleu de méthylène était de 0,05 mM préparée dans 0,1 M de NaOH. À des intervalles de temps donnés [0, 10, 20, 30, 60, 120, et 180 min] un volume de la solution est prélevé (2ml) et analysé par spectroscopie UV-visible. Les spectres obtenus montrent clairement une diminution de l'absorbance (DO) avec le temps. Cette modification indique une dégradation du bleu de méthylène par ZnO.

La figure III.7 représente le suivi du spectre pour la dégradation du bleu de méthylène dans une solution traitée par ZnO sous irradiation UV ($\lambda = 365$ nm).

À $t = 0$ min (figure III.7a), le pic d'absorption de BM le plus intense est observé à $\lambda_{\text{max}} = 590$ nm de longueur d'onde. Après 10 minutes de réaction, nous obtenons une décoloration quantitative du BM qui se traduit par une diminution de l'intensité des différents pics d'absorption. Nous observons que la dégradation de l'agent colorant BM se fait après les premiers 10 min de réaction pour l'oxyde préparé par la méthode d'électrodéposition pulsée (EP) (figure III.7c) et après un temps plus long de 120 min pour le ZnO préparé par électrodéposition directe (ED) (figure III.7b). Celui-ci peut confirmer le résultat obtenu lors de l'enregistrement de la réponse photocourant remarqué précédemment, et celui du développement morphologique de ZnO obtenu par électrodéposition pulsée.

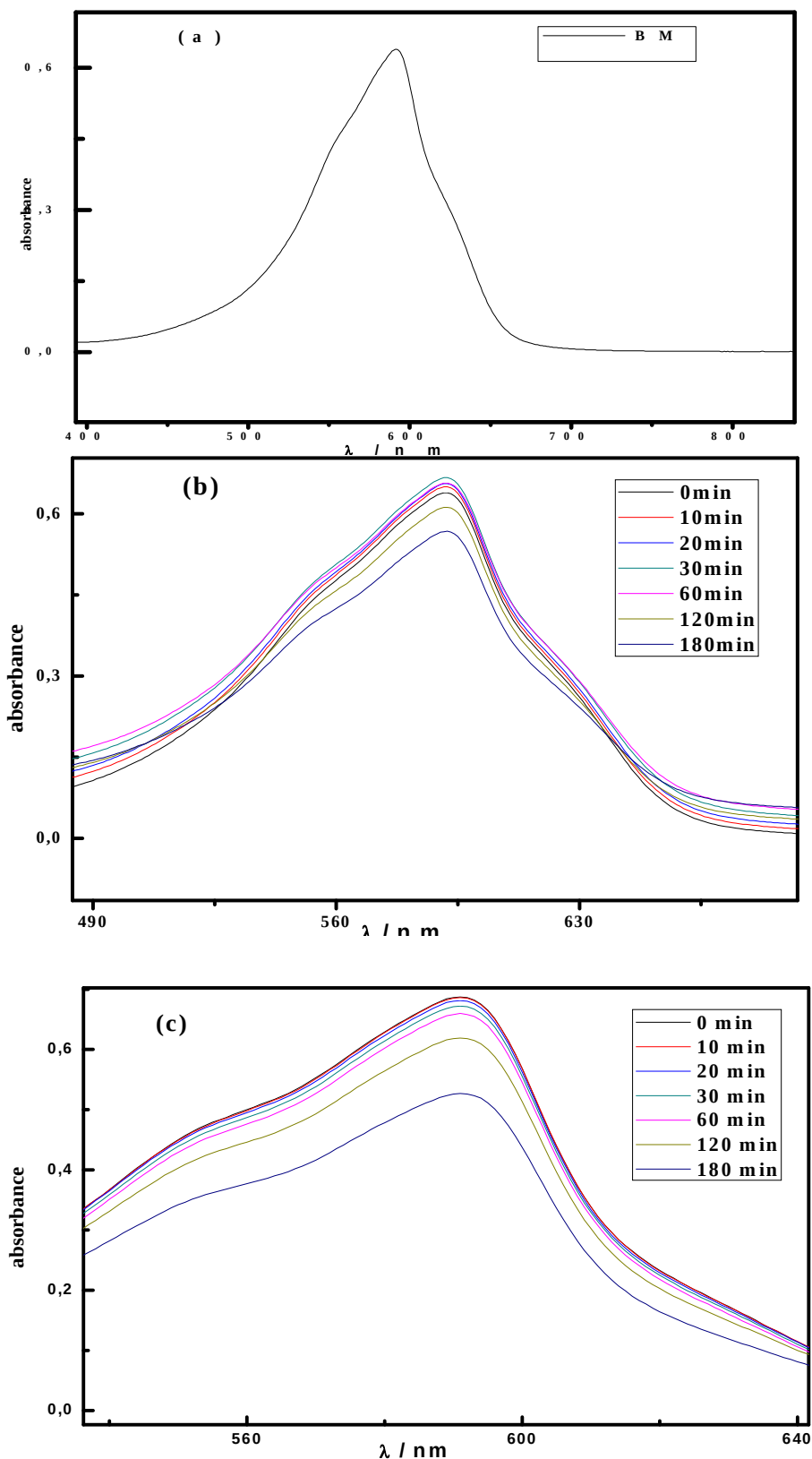


Figure III.7: photoélectrogradation du bleu de méthylène (BM) en présence d'oxyde de zinc obtenu par: (a) BM seul, (b) méthode d'électrodéposition directe (ED) et (c): méthode d'électrodéposition pulsée (EP).

Références bibliographiques

1. D. Pradhan, K.Tong, Langmuir. **24**, 9707 (2008).
2. B. N. Illy, A. C. Cruickshank, S. Schumann, R. D. Campo, T. S. Jones, S. Heutz, M. A. McLachlan, D. W. McComb, D. J. Riley, M. P. Ryan, J. Mater. Chem. **21**, 12949 (2011).
3. K. P. Musselman, et coll, Electrochim. Acta. **56**, 3758 (2011).
4. S. Otani, J. Katayama, H. Umemoto, M. Matsuoka, J. Electrochem. Soc. **153**, C551 (2006).
5. A. I. Inamdar, S. H. Mujawar, S. R. Barman, P. N. Bhosale, P. S. Patil, Semicond. Sci. Technol. **23**, 085013 (2008).
6. T. Mahalingam, V. S. John, M. Raja, Y. K. Su, P. J. Sebastian, Sol. Energ. Mat. Sol. C. **88**, 227 (2005).
7. O. Lupan, V. M. Guerin, I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporte, J. Photochem. Photobio. A: Chem. **211**, 65 (2010).
8. R. K. Pandey, S. N. Sahu, S. Chandra, "Handbook of Semiconductor Electrodeposition", Marcel Dekker Inc., New York, (1996).
9. T. Pauporte, D. Lincot, Electrochim. Acta. **45**, 3345 (2000).
10. M. Rudolph, T. Loewenstein, E. Arndt, Y. Zimmermann, A. Neudeck, D. Schlettwein, phys. chem. chem. phys. **11**, 3313 (2009).
11. M. J. Kim, S. K. Cho, H-Ch. Koo, T. Lim, K. J. Park, J. J. Kim J. Electrochem. Soc, **157**, D564 (2010).
12. C. V. Manzano, O. Caballero-Calero, S. Horne, M. Penedo, M. Luna, M. S. Mart, J. Phys. Chem. C **117**, 1502 (2013).
13. B. Abderrahmane, A. Djamil, M. Aicha, Mater. Sci. Semicond. Process. **27**, 877 (2014).
14. D. Brian, Viezbicke, P. Shane, E. Benjamin, Davis, P. Dunbar, Birnie, Phys. Status Solidi B. **252**, 1700 (2015).
15. N. Fathy, M. Ichimura, J. Cryst. Growth. **294**, 191 (2006).
16. F. Habelhames, B. Nessark, M. Girtan, Mater. Sci. Semicond. Process. **13**, 141 (2010).

Chapitre IV

Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

Dans la présente étude, on décrit l'élaboration de couches minces de ZnO sur des substrats d'oxyde d'étain dopé d'indium (ITO) par électrodéposition pulsée (EP). En outre, l'influence du temps d'électrodéposition (t_{on}) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, photoélectrochimiques et photoélectrocatalytiques a été étudiée.

IV. Effet du temps sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par la méthode électrodéposition pulsée

IV.1 Effet de temps-on d'électrodéposition

La courbe de chronoampérométrie obtenue lors du dépôt électrolytique de ZnO avec la variation de t_{on} de 7s à 1s est représentée à la figure IV.1. La comparaison entre les courbes I-t obtenues montre que le courant cathodique augmente avec la diminution du temps de dépôt t_{on} . Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la vitesse de déposition qui est proportionnelle au courant cathodique.

Les dépôts élaborés par l'électrodéposition pulsée (EP) à différents temps de déposition ont été effectués de sorte que la somme de temps de dépôt (t_{on}) est égale à 450s et le nombre de cycles calculés selon la relation suivante (équation 1) :

$$N = \frac{450}{t_{on}} \quad (1)$$

Où :

- N est le nombre de cycles imposés.
- 450s est le temps choisie a partir du l'électrodéposition directe (ED).
- t_{on} est le temps de déposition choisie.

Pour calculer le temps total (tableau IV.1) de déposition pendant plusieurs cycles nous avons appliques la relation suivante : $t = (N * t_{on}) + N$

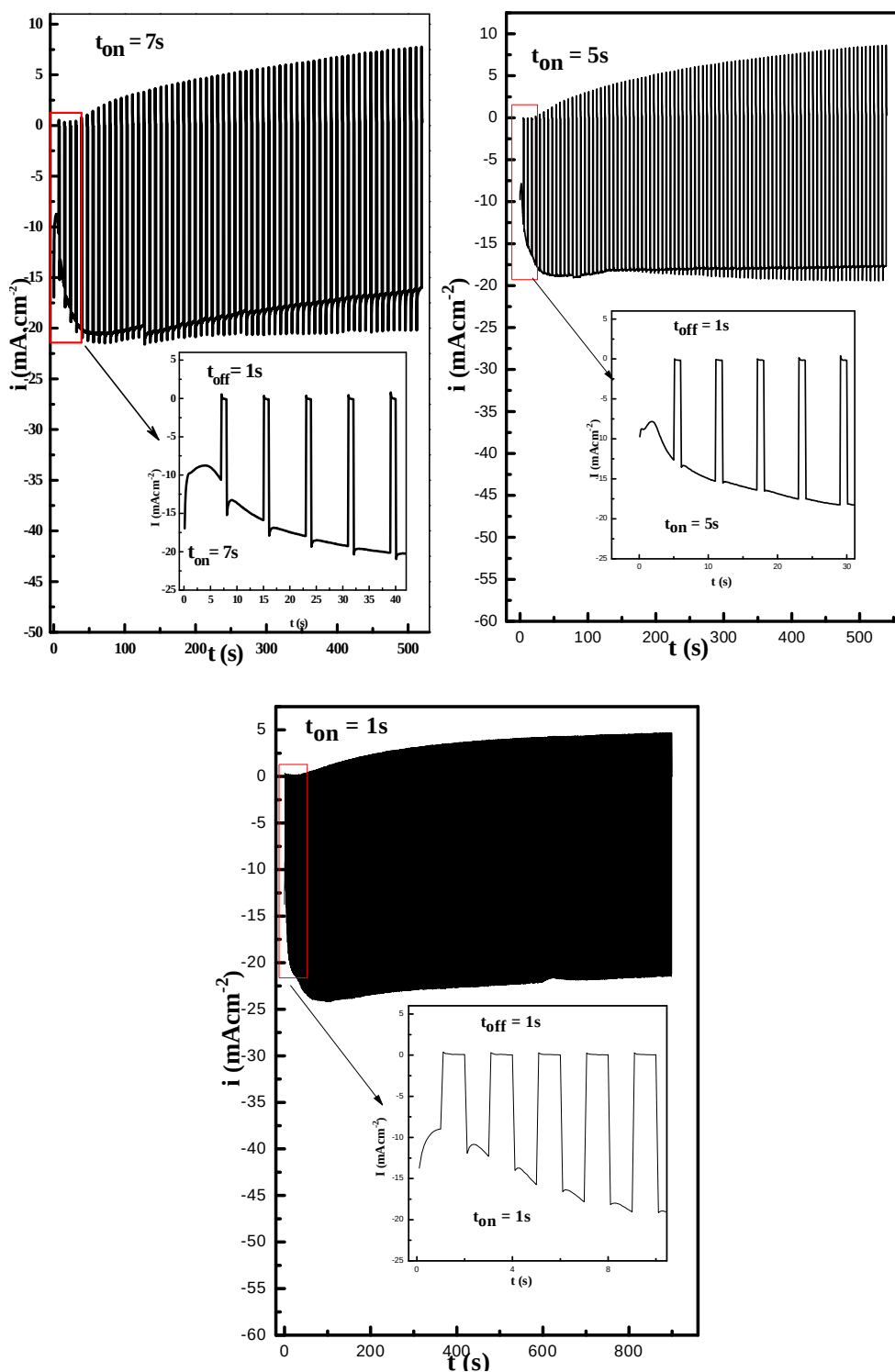


Figure IV.1 : Courbes chronoampérométriques typiques des couches minces de ZnO élaborées par électrodeposition pulsée obtenus pour différents temps-on : 7, 5 et 1s

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Calcul des paramètres de la déposition pulsée à différents t_{on}

t_{on}	7s	5s	1s
N	65	90	450
$\sum t_{on}$	450s	450s	450s
$\sum t_{off}$	65s	90s	450s
t (total)	515s	540s	900s

IV.1.1 Cratérisation structural par diffraction des rayons X

L'analyse par DRX a été réalisée sur les couches minces de ZnO pour différentes temps-on d'impulsions : 7, 5 et 1 s (Figure IV.2), avec une durée temps-off fixe de 1s. Tous les spectres révèlent une structure de wurtzite hexagonale pure avec une bonne cristallisation qui est indiquée par le pic le plus intense et une petite largeur à mi-hauteur (FWHM : Full width at half maximum) correspondant au plan (002) dans le modèle DRX des échantillons. Des résultats similaires ont été obtenus pour l'électrodéposition à partir de solutions aqueuses [1, 2], par dépôt de couche atomique assisté par plasma (DCAAP) en utilisant du plasma H₂O comme oxydant [3-5] et par dépôt par laser pulsé (DLP) [6, 7]. Par contre dans le cas du procédé Sol-gel, les couches minces de ZnO pur ont été formés après un recuit à haute température [8, 9].

En outre, aucun pic provenant d'autres composés n'est détecté en dehors de ceux de ZnO. On peut noter que la diminution du temps-on entraîne l'augmentation des intensités des pics (002). Cette pertinence de la réduction de la taille des cristallites de ZnO ainsi que de l'accumulation de contraintes internes [10]. C. Gu et coll. ont constaté que l'orientation préférée (002) des couches minces de ZnO s'affaiblissait avec l'augmentation des temps-on de dépôt [11].

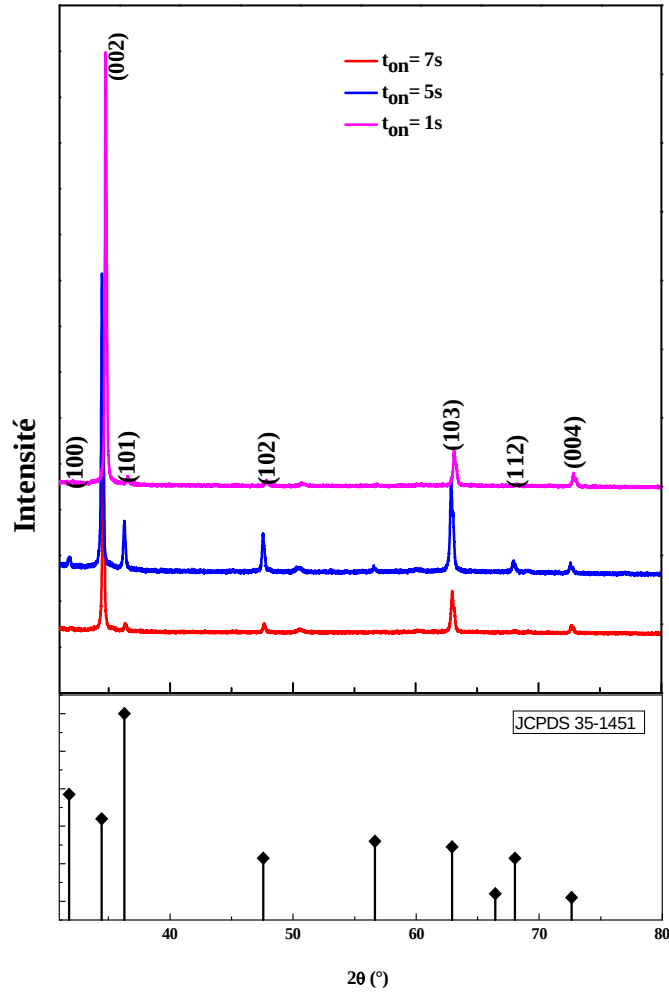


Figure IV. 2 : Diffractogrammes des couches minces de ZnO élaborées par électrodéposition pulsée obtenus par différentes temps-on : 7, 5 et 1s

Les paramètres de la maille a et c , le volume de la maille (V), la taille moyennes des cristallites (D), la distance inter-réticulaire (d_{hkl}), déterminés à partir de la position du pic (002) de la structure hexagonal des dépôts sont rassemblés dans le tableau IV.2.

Les paramètres de mailles sont donnés par les relations suivantes :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta}, \quad c = \frac{\lambda}{\sin \theta (hkl)}, \quad V = 0.886 \times a^2 \times c, \quad 2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda$$

Où : θ est l'angle de diffraction, hkl est les plans atomiques, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X. Les paramètres structuraux liés à l'orientation (002) calculés sont rassemblés dans le tableau suivant.

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

Tableau IV.2: Paramètres structuraux calculés pour les couches minces de ZnO électrodéposées par ED et EP.

Echantillons	$2\theta(^{\circ})$	β	$d(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	D (nm)
ED (450 s)	34.45	0.1883	2.597	5.202	3.003	41.62	76.57
$t_{\text{on}}=7\text{s}$	34.56	0.1829	2.593	5.186	2.994	41.18	90.42
$t_{\text{on}}=5\text{s}$	34.58	0.1827	2.591	5.183	2.992	41.10	90.65
$t_{\text{on}}=1\text{s}$	34.76	0.1751	2.578	5.157	2.977	40.49	95.33

En première vue, on peut remarquer que les valeurs des paramètres de la maille a et c extraites des diffractogrammes sont inférieures à celle observée classiquement pour ZnO non dopé ($a = 3.249 \text{ \AA}$ et $c = 5.207 \text{ \AA}$) [12], ainsi que le volume de la maille ($V = 47.62 \text{ \AA}^3$) [12]. Cette différence est significative, elle peut être due à plusieurs facteurs à savoir:

- La différence des paramètres de maille entre le substrat et le dépôt de ZnO
- La présence d'impuretés dans la structure cristalline du dépôt [13],
- La présence de contraintes liées à la méthode électrochimique [14].

D'après le tableau IV.2, on remarque une diminution des paramètres a et c des échantillons élaborés par EP en comparaison à ceux de ZnO obtenus par ED, ceci peut être attribué au mécanisme de déposition de ZnO. Egalement, nous constatons une augmentation de la valeur de 2θ pour nos échantillons comparés avec la valeur théorique (34.43° : ZnO en poudre). Ceci indique la présence des contraintes de traction selon l'axe c .

D'autre part, une diminution de la largeur à mi-hauteur est observée quand le temps de dépôts (t_{on}) diminue. Ceci met en évidence des modifications microstructurales de ces couches minces avec la variation du t_{on} .

La taille moyenne des cristallites (D) des couches minces de ZnO déposées à différentes t_{on} a été calculée selon la formule de Scherrer (équation 6). Les valeurs de D étaient de 90,42, 90,65 et 95,33 nm pour les couches minces de ZnO déposés à t_{on} de 7s, 5s et 1s, respectivement. Il est clair que la taille moyenne des cristallites augmente avec la diminution du temps-on, Ce qui indique l'amélioration de la cristallinité à faible t_{on} . Ce résultat est en accord avec Ali Yildim et coll qui montrent que la petite valeur de la largeur à

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

mi-hauteur du pic (002) a permis de donner une grande taille des cristallites avec une bonne cristallinité de la structure des couches minces [15].

IV.1.2 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

Les propriétés morphologiques des couches minces de ZnO pour chaque temps-on ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB). Comme le montre clairement la figure IV.3, la morphologie des couches minces de ZnO change avec le temps-on et des structures hexagonales se forment des nanobatonnets et/ou des nanofeuilles de ZnO hexagonales peuvent être observées dans tous les échantillons. Nous remarquons que pour une durée de 7 s, la morphologie de la nanofeuille est plus petite et dense (figure IV.3a). Lorsque le temps-on diminue à 5 secondes, nous observons que la densité des feuilles nanométriques diminue. Ces derniers se regroupent, pour former des fleurs avec formation de nanobatonnets (figure IV.3b). D'autre part, pour une durée plus courte de 1s, nous remarquons des nanobatonnets plus denses avec quelques nanofeuilles plus longues (figure IV.3c). La figure IV.3 montre que les propriétés des couches minces ont été améliorées en réduisant le temps-on de 7 à 1 s. Les meilleures propriétés sont obtenues pour un temps de dépôt de 1s qui correspond à 1 s de t_{off} .

Notez que la nucléation de ZnO dépend fortement du temps de dépôt cathodique (t_{on}). La concentration en ions hydroxyde générés à partir des ions nitrate est limitée et une partie peut être diffusée dans la solution pendant le temps de repos. Cependant, pendant le temps t_{on} plus long de 5 et 7 s, la concentration superficielle en ions hydroxyde est supérieure à celle produite pour un temps de dépôt de 1 s en un seul cycle est la formation des nanofeuilles de ZnO plus favorables. Bien que l' OH^- diffuse dans l'électrolyte pendant le temps de repos (t_{off}), le pH de la surface augmente continuellement avec l'augmentation du nombre d'impulsions. Lorsque le pH de la surface atteint une valeur critique, des nanobatonnets de ZnO commencent à se former [16].

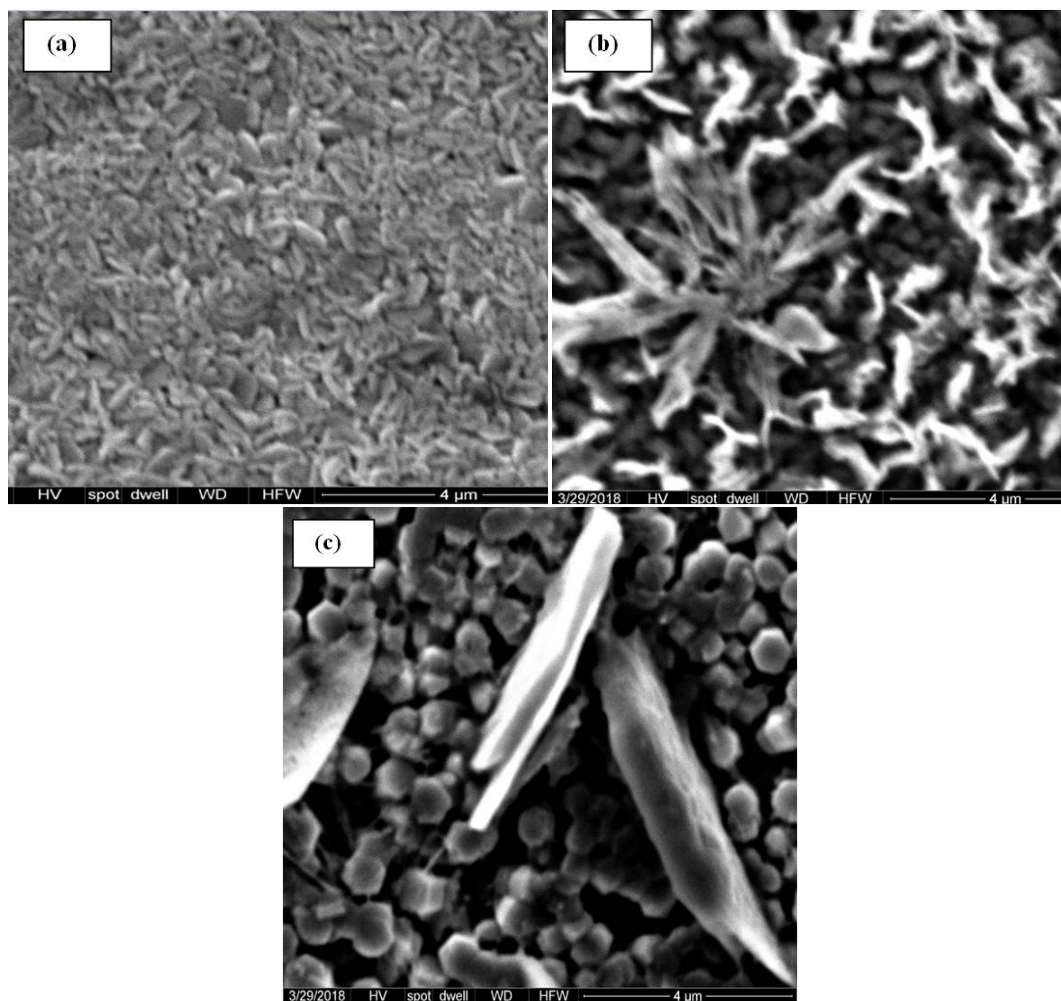


Figure IV.3 : Images MEB de couches minces élaborés par électrodéposition pulsée à différents impulsions, fixées (a) $t_{on} = 7$ s, (b) $t_{on} = 5$ s et (c) $t_{on} = 1$ s avec $t_{off} = 1$ s

IV.1.3 Caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible.

Les spectres de transmission enregistrés dans la gamme de 300 à 900 nm sont illustrés à la figure IV.4a. La transmittance des couches minces de ZnO diminue avec la diminution du temps-on. Cette diminution de la transmittance peut être due à l'augmentation des centres de diffusion et à l'augmentation de la taille des grains de surface induite par la croissance de ZnO hexagonal. La bande interdite optique a été calculée à partir des données de transmittance en utilisant la relation de Tauc. Ainsi, la diminution de l'énergie de la bande interdite (E_g) des couches minces de ZnO selon 3,27, 3,26 et 3,17 eV avec une diminution du temps respectivement de 7, 5 et 1s.

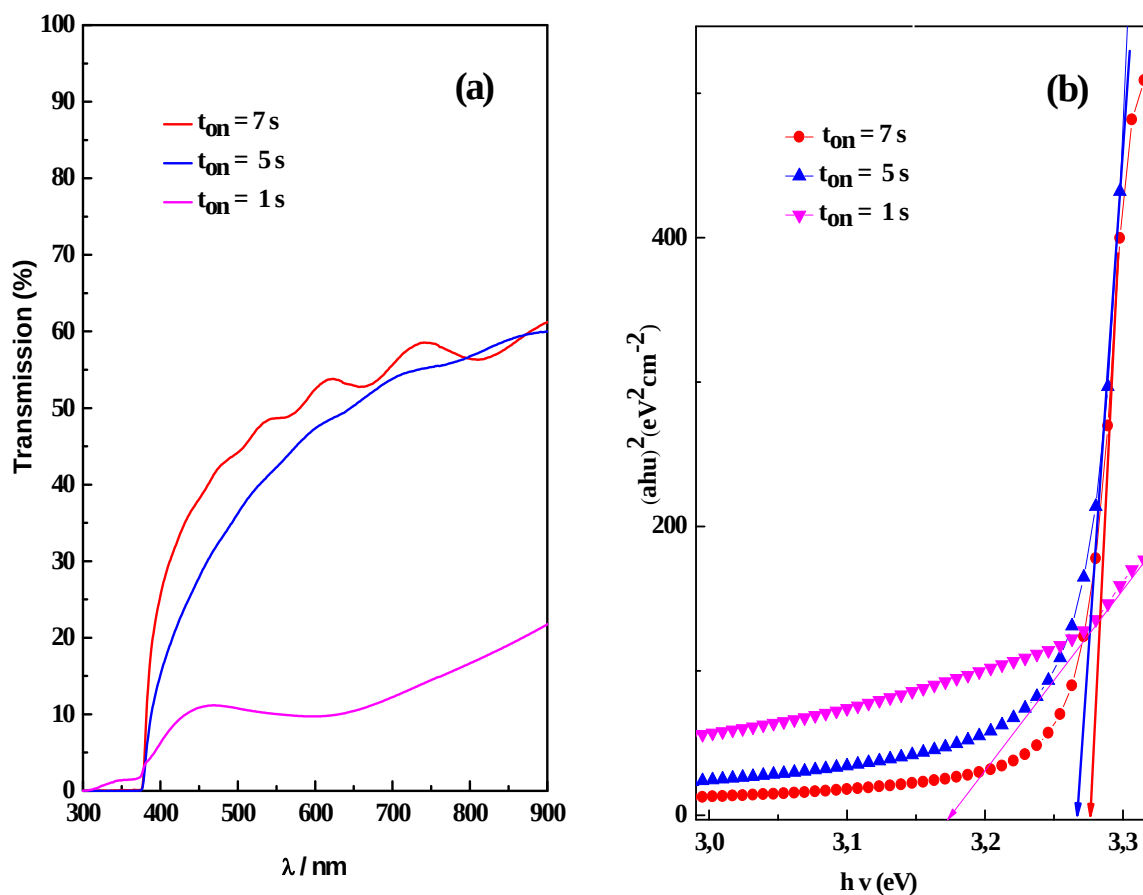


Figure IV.4 : a) Tracé de transmission optique, b) Variation de l'énergie du gap optique de ZnO élaboré par électrodéposition pulsée à différents impulsions t_{on} de 7, 5 et 1s

(Figure IV.4b) est largement affectée par sa structure cristalline, sa taille de grain et ses défauts [17,18]. Une diminution de la taille des grains contribue à une augmentation de l' E_g des couches minces de ZnO obtenues par la méthode EP.

IV.1.4 Analyse photoélectrochimique

Pour étudier les mécanismes possibles d'amélioration de la photoréactivité, les photocourants des couches minces de ZnO ont été mesurés à +0,8 V/ECS. La figure IV.5 montre les courbes de photocourant utilisant des cycles d'activation/désactivation de 5 secondes

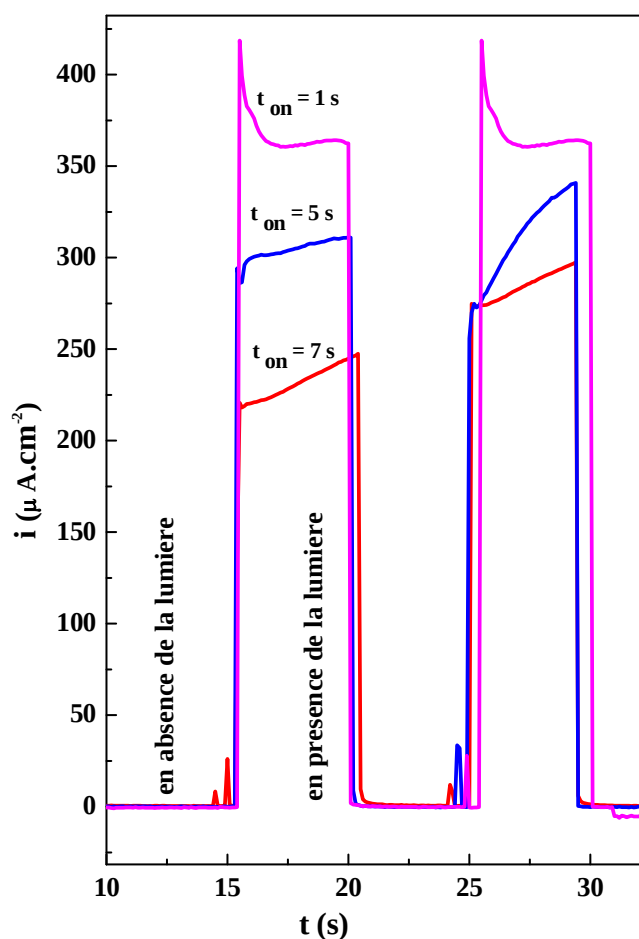


Figure IV.5 : Réponse de photocourant de couches minces de ZnO élaborées par électrodéposition pulsée à différents impulsions t_{on} 7, 5 et 1s

Le photocourant augmente considérablement par rapport à la valeur du courant d'obscurité, comme illustré à la figure IV.5. En outre, le photocourant obtenu à 1 seconde de t_{on} est nettement plus élevé ($i = 362,7 \mu A/cm^2$) que 5 et 7 secondes de t_{on} ($i = 305,17 \mu A/cm^2$ et $i = 246,2 \mu A/cm^2$). L'amélioration du photocourant dans le cas des couches minces de ZnO électrodéposées au bout d'un temps-on de 1s indique une séparation efficace des porteurs de charge, c'est-à-dire des paires électron-trou, certifiant que la durée de vie des paires électron-trou est prolongée par la stratégie de réduction du temps-on. Il est important de noter que le photocourant généré par tous les couches minces de ZnO est 100 fois supérieur aux couches minces de ZnO obtenus par spin coating ($24 \mu A/cm^2$) [19].

La figure IV.6 présente la réponse en photocourant des couches minces de ZnO sous illumination obtenu par différents potentiels anodiques appliqués. Pour tous les échantillons,

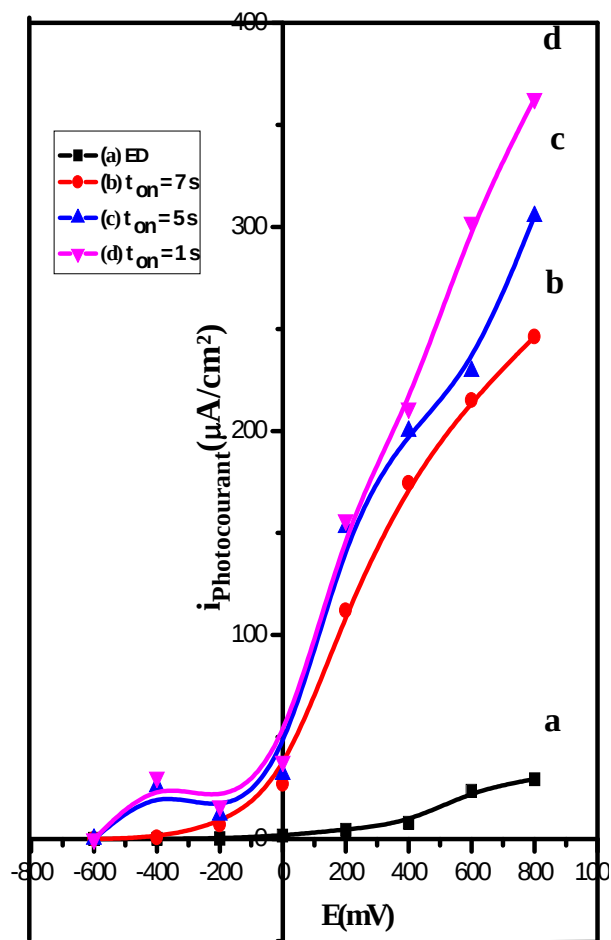


Figure IV.6 : Réponse de photocourant de couches minces de ZnO élaborées par électrodéposition pulsée sous illumination à différents potentiels anodiques appliqués.

Les valeurs de photocourant augmentent en même temps que le potentiel anodique appliqué. Ce fait est attendu en raison de la nature du semi-conducteur ZnO (type n) de couches minces élaborées par la méthode EP qui sont meilleurs que ceux préparés par la méthode ED et l'amplitude du photocourant augmente exceptionnellement avec l'augmentation dans le temps-on.

IV.1.5 Effet de t_{on} sur les propriétés photoelectrocatalytique (BM) de ZnO électrodéposé en mode pulsé

Pour accélérer la photoelectrodegradation de BM nous avons ajouté 0,5 ml de H_2O_2 à la solution de la photoelectrodegradation de BM.

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

Le procédé lors de l'ajout du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂) induit une dissociation homolytique de la liaison O-O de la molécule H₂O₂ par simple irradiation UV dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm. Cette dissociation génère la formation de radicaux hydroxyles. Ces derniers participent également à la décomposition du BM (équation 2) [20,21].



La figure IV.7 représente les spectres d'absorbance de la dégradation de BM sous illumination UV/H₂O₂ en présence de ZnO comme catalyseur à différents temps-on.

Nous avons remarques que la dégradation en présence de H₂O₂ est plus rapide que la première solution sans H₂O₂ et après 60 min les spectres montrent une nouvelle bande observée à $\lambda_{\max} = 575$ nm, qui, elle devient de plus en plus marqué au fur et à mesure que le temps de la dégradation augmente, ceci attribué à la formation d'un sous-produit peut être plus toxique que le produit de départ. Pour cette raison nous avons évité l'ajout de H₂O₂ dans la deuxième partie du travail.

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

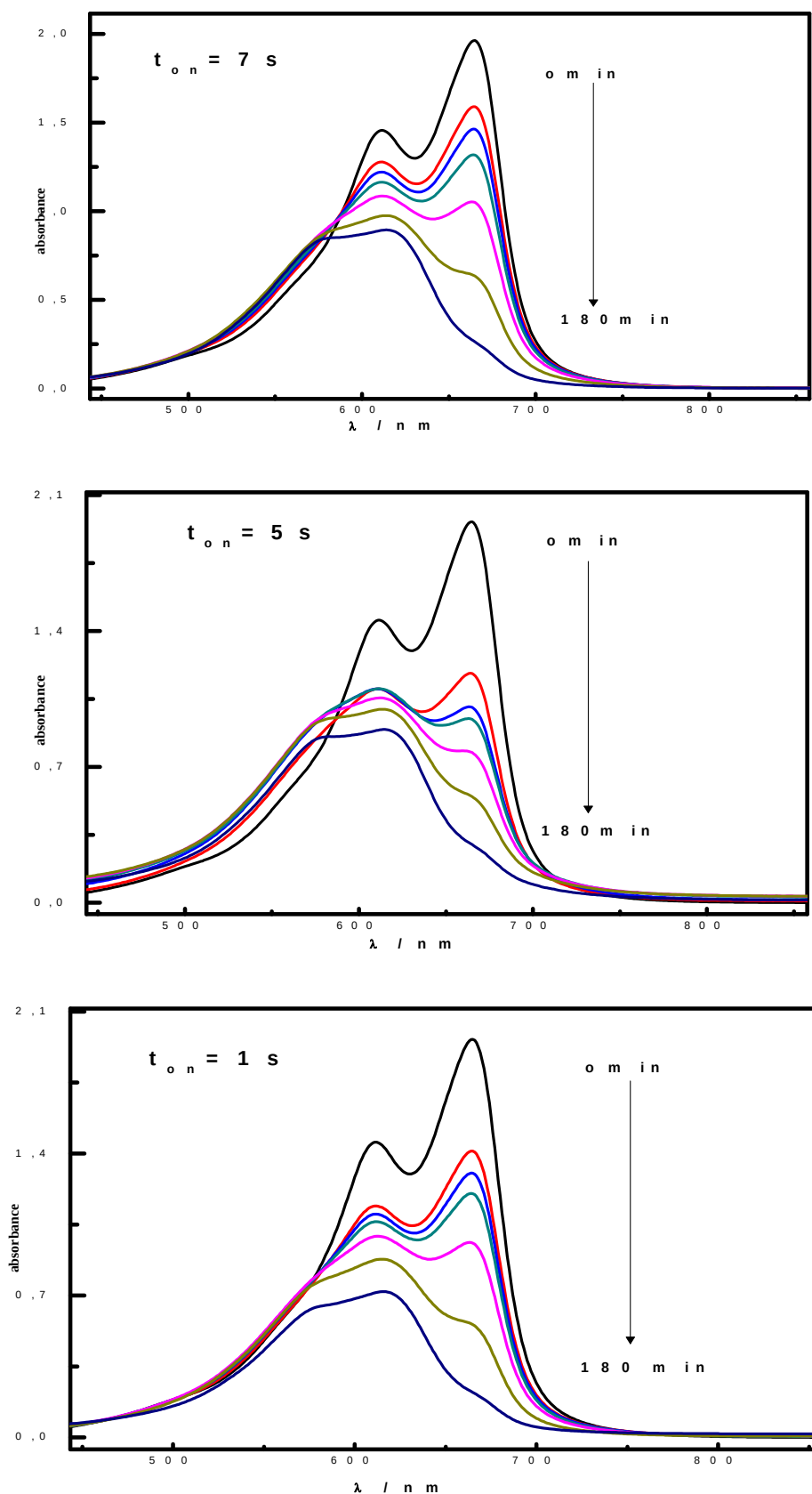


Figure IV.7 : photoélectrogradation du bleu de méthylène (BM) en présence d'oxyde de zinc obtenu par méthode d'électrodéposition pulsée à différents temps-on

La figure IV.8a présente la dégradation photoélectrocatalytique de BM pour les couches minces de ZnO, déposées à différents temps de dépôt, en présence de H_2O_2 et sous irradiation UV. La comparaison des résultats obtenus montre que le taux de dégradation de BM est réduit avec la diminution du temps-on du dépôt de catalyseur ZnO. Ceci indique que l'efficacité photonique est plus élevée pour le ZnO déposé à faible temps de dépôt.

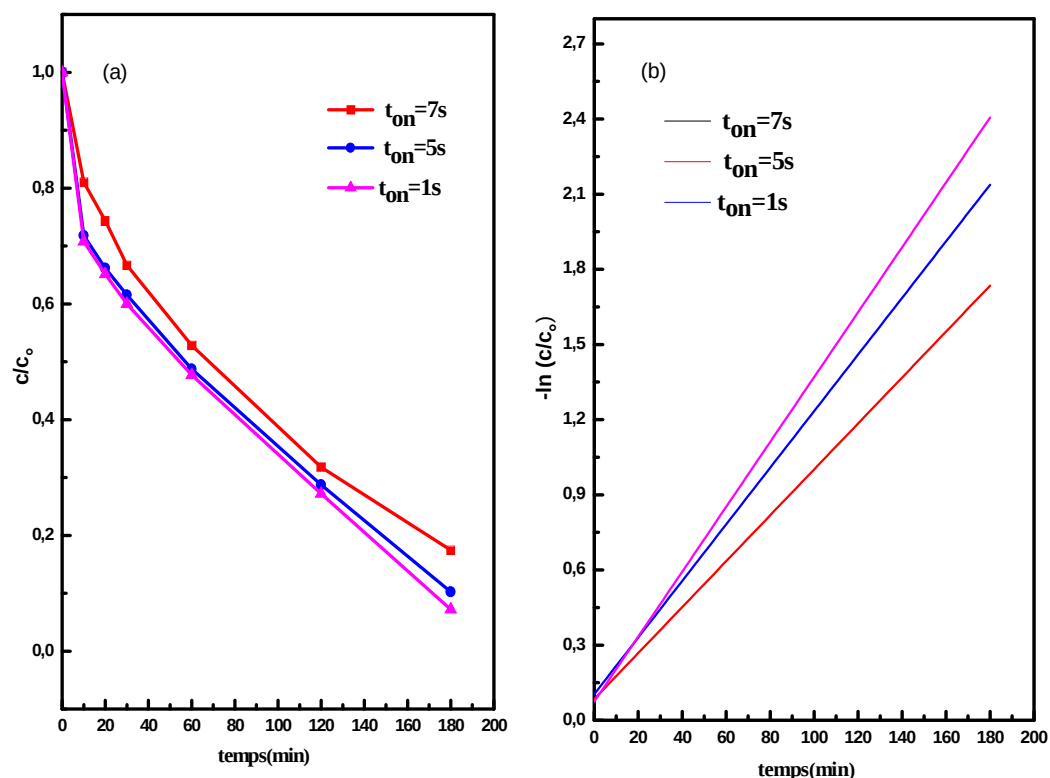


Figure IV.8: (a) Photodégradation de Bleu de Méthylène (BM) pendant 180 min en présence de ZnO déposé par EP à des temps de dépôt/ H_2O_2 , sous irradiation UV ($\lambda = 365nm$) où le potentiel est imposé de + 1,5V/ECS. (b) Taux de dégradation photoélectrocatalytique de BM par les couches minces de ZnO déposés à différents temps-on.

Le taux de dégradation photoélectrocatalytique a été déduit de la courbe de la concentration de BM en fonction du temps d'irradiation allant jusqu'à 180 minutes, comme le montre la figure IV.8b. Pour toutes les concentrations initiales de BM, la dégradation suit la réaction du premier ordre, normalement observée dans les réactions photoélectrocatalytiques de composés organiques.

Par conséquent, le graphe exponentielle (équation 3) ou logarithmique varie en fonction du temps (équation 4) [22]:

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

$$[BM]_t = [BM]_0 e^{-kt} \quad (3)$$

$$\ln[BM]_t = -kt + \ln[BM]_0 \quad (4)$$

Où:

- $[BM]_0$ et $[BM]_t$ sont respectivement la concentration initiale de BM et la concentration de BM après le temps d'irradiation.

- k est la constante de vitesse de dégradation photoélectrocatalytique

La constante de vitesse pour la dégradation obtenue est : 0.00917, 0.0113 et 0.01295 min⁻¹ respectivement pour les temps de dépôt de 7,5, et 1s.

De nombreux travaux ont montré que la différence d'activité photocatalytique entre les différentes couches minces est due à une concentration de défaut en oxygène et à un type de défaut variable [23]. La haute activité des nanobatonnets de ZnO ($t_{on} = 1s$) est due à la conductivité élevée, donc à la génération élevée de trous électroniques qui implique une dégradation améliorée.

La figure IV.9 Révèle le pourcentage de dégradation de BM pour les couches minces de ZnO, déposés à différents moments, en présence de H₂O₂ sous illumination UV.

Le pourcentage de dégradation (%) a été calculé à l'aide de la formule suivante (équation 5) [24]:

$$[(C_0 - C)/C_0] \times 100 \quad (5)$$

Où :

C_0 est la concentration initiale de BM à 0 min et C est la concentration à un instant t, après 180 minutes de dégradation,

Des taux de 82.28%, 89.72% et 93.12% ont été respectivement obtenus pour des temps-on de 7, 5 et 1s.

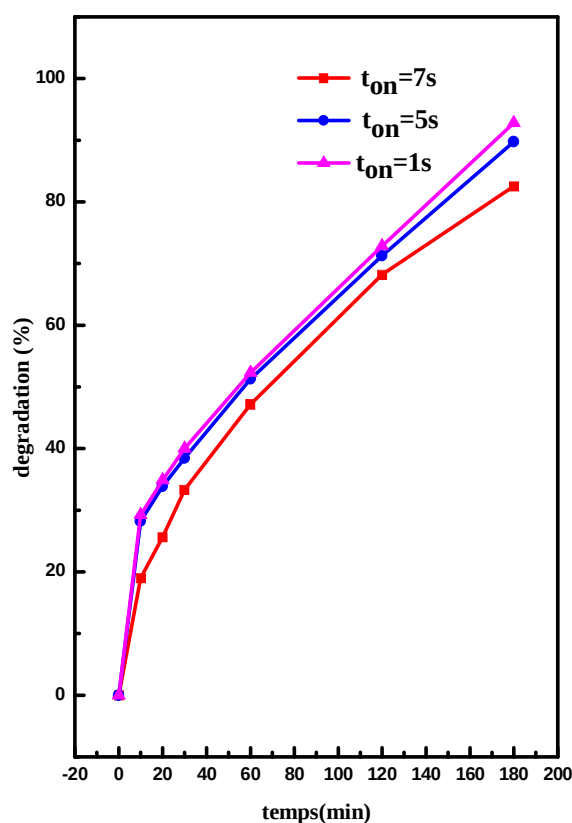


Figure IV.9: Pourcentage de dégradation en fonction du temps d'illumination de BM sur les couches minces de ZnO déposés à différents temps-on

IV.2 Effet de temps-off sur l'électrodéposition de ZnO

Dans la présente partie, les catalyseurs à base de ZnO préparés par un procédé d'électrodéposition pulsée sont décrits en vue d'avoir une idée sur les performances. L'effet de la durée du temps de repos (t_{off}) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO a été étudié. Egalement, la dégradation de l'orange de méthyle (OM) a été utilisée pour déterminer l'activité photoélectrocatalytique de couches minces de ZnO.

IV.2.1 Elaboration des couches minces de ZnO par électrodéposition pulsée.

La figure IV.10 présente les courbes de l'électrodéposition en mode pulsée (EP) de couches minces de ZnO sur l'ITO, sur un domaine de potentiel compris entre deux valeurs différentes. Chaque impulsion consiste en une période de dépôt (t_{on}) dans laquelle un potentiel de dépôt de -1,1 V/ECS est appliqué. Tandis que le potentiel d'abandon ($E_{ab} = +0,27$

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

V/ECS) est appliqué pendant la période du temps repos (t_{off}). Le temps de dépôt t_{on} est fixé à 1s et le temps de repos varie entre 7s et 1s.

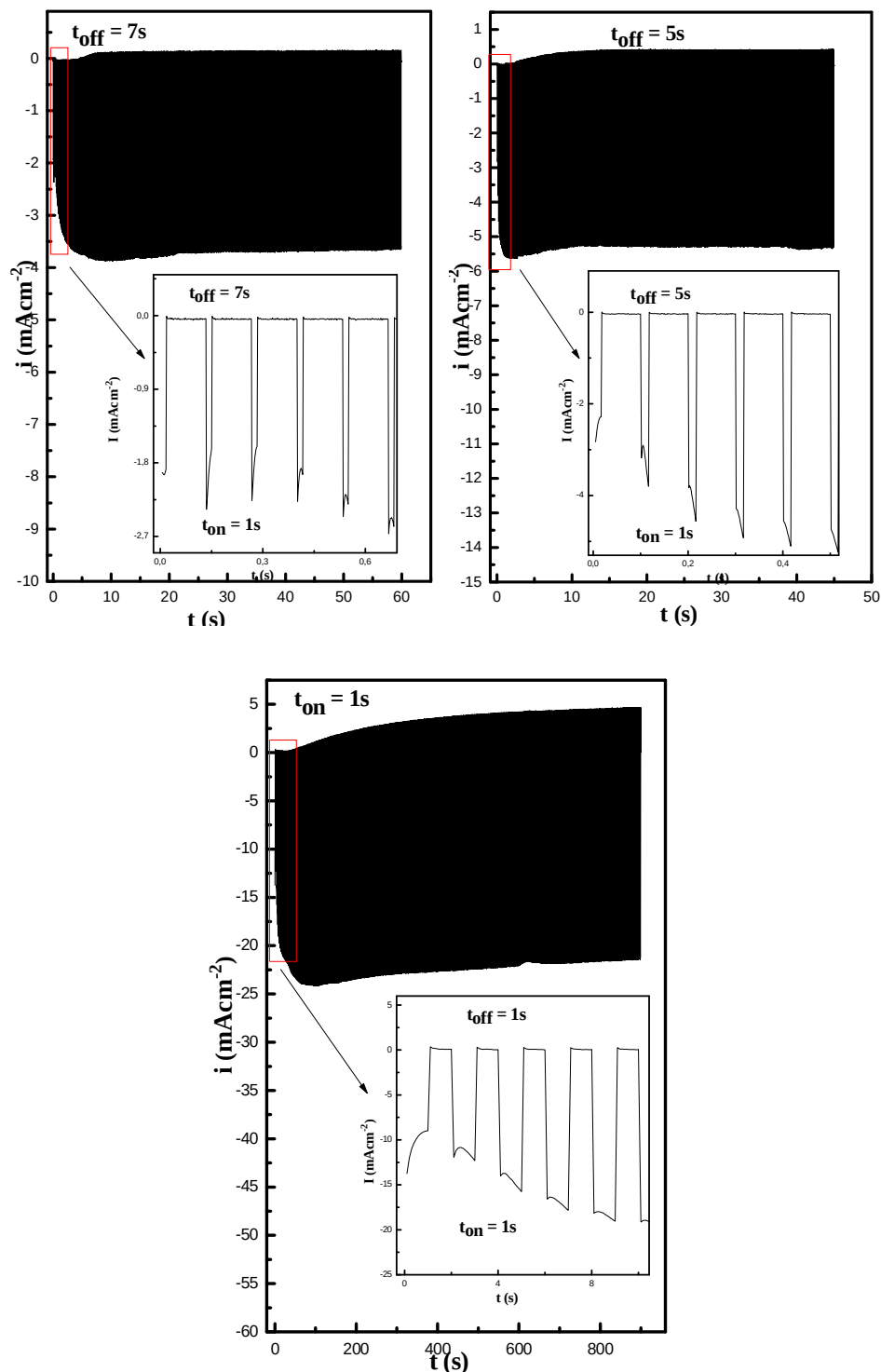


Figure IV.10 : Courbes chronoampérométriques typiques des couches minces de ZnO élaborées par électrodéposition pulsée, obtenus aux différentes temps-off : 7, 5 et 1s

La remarque la plus intéressante entre les trois courbes I-t obtenues à plusieurs t_{off} montre que le courant cathodique augmente avec la diminution du temps de repos t_{off} . Ceci indique clairement que l'augmentation de la vitesse de déposition est proportionnelle au courant cathodique

IV.2.2 Cratérisation structural par diffraction des rayons X

Les propriétés structurales des couches minces de ZnO ont été étudiées par diffraction des rayons X. La figure IV.11 présente les spectres de diffraction des rayons X de ZnO préparé par EP pour divers temps-off. Comme le montre la figure IV.11, tous les pics de diffraction correspondent à la structure hexagonale du ZnO de type wurtzite selon la fiche de données (JCPDS 35-1451 : Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Les pics situés à $2\theta = 31,81^\circ$, $34,44^\circ$, $36,28^\circ$ et $47,89^\circ$ sont respectivement attribués aux orientations (100), (002), (101) et (102). Egalement, ces spectres montrent que l'orientation préférée (002) a été la plus caractéristique pour tous les échantillons.

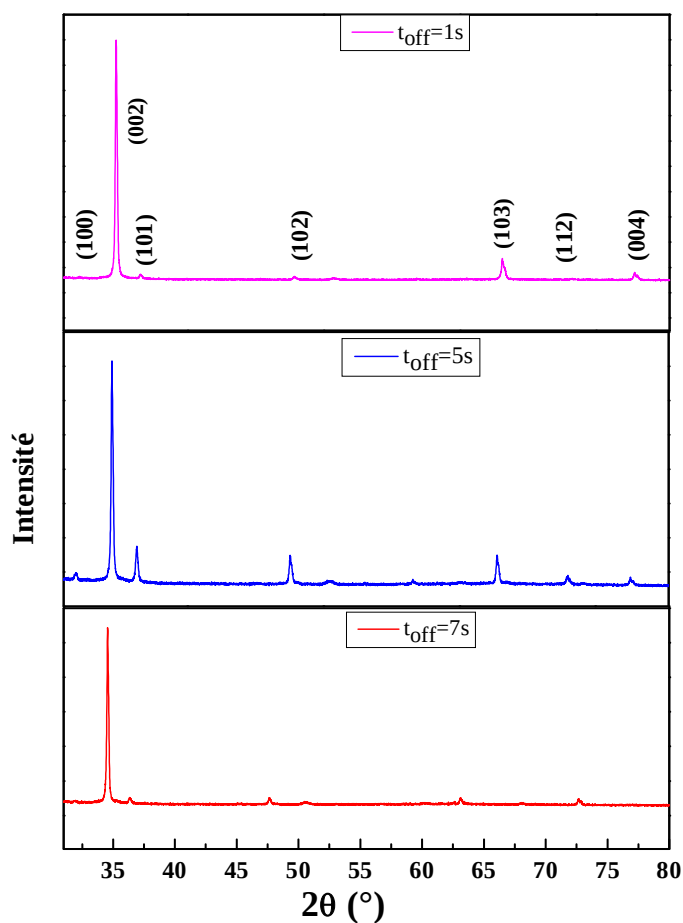


Figure IV.11 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO déposés par EP à différents t_{off} .

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

L'analyse comparative des spectres de diffraction des rayons X sur des couches minces de ZnO a révélé que la diminution de la durée du temps-off augmente l'intensité des pics de diffraction du ZnO, notamment l'orientation (002). Il est bien connu que l'augmentation de la réflexion (002), en intensité relative, est compatible avec la formation des cristallites de ZnO le long de l'axe c [25,26-28]. En outre, l'augmentation de l'intensité du pic (002) avec la diminution du temps de repos prouve que la cristallinité de notre couche a été améliorée.

Les paramètres de maille des couches minces de ZnO obtenues par électrodéposition pulsée (EP) à différents temps de repos (t_{off}) sont rassemblés dans le tableau IV.3

Tableau IIV.3: Paramètres structuraux calculés pour les couches minces de ZnO électrodéposées par EP à différents t_{off} .

Echantillons	$2\theta(^{\circ})$	β	$d(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	D (nm)
$t_{\text{off}}=7\text{s}$	34.54	0.1827	2.594	5.189	2.996	41.26	90
$t_{\text{off}}=5\text{s}$	34.60	0.1812	2.590	5.180	2.991	41.05	91
$t_{\text{off}}=1\text{s}$	34.76	0.1751	2.578	5.157	2.977	40.49	95.33

La comparaison entre l'ensemble des valeurs des paramètres de maille a et c extraites des diffractogrammes sont inférieures à celle observée classiquement pour ZnO non dopé ($a = 3.249 \text{ \AA}$ et $c = 5.207 \text{ \AA}$) [13]. Cette différence est significative, elle peut être due à plusieurs facteurs à savoir:

- La différence des paramètres de maille entre le substrat et le dépôt de ZnO
- La présence d'impuretés dans la structure cristalline du dépôt [14],
- La présence de contraintes liées à la méthode électrochimique [15].

D'après le tableau IV.3, on remarque une diminution des paramètres a et c des échantillons élaborés par EP avec la diminution de t_{off} .

D'autre part, une diminution de la largeur à mi-hauteur est observée quand le temps de repos (t_{off}) diminue. Ceci met en évidence des modifications microstructurales de ces couches minces avec la variation du t_{off} .

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

La taille de cristallite (D) des couches minces de ZnO a été calculée à partir des pics de diffraction principaux (002) en utilisant la formule de Scherrer (équation 6).

La taille moyenne des cristallites des couches minces de ZnO était de 90, 91 et 95,33 nm pour les couches minces de ZnO déposés respectivement à un t_{off} de 7s, 5s et 1s. Ceci montre bien que la taille des cristallites augmente avec la diminution du temps-off.

IV.2.3 Cratérisation morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure IV.12 présente les images MEB de couches minces de ZnO déposés aux différents temps de repos ($t_{\text{off}} = 7s, 5s$ et $1s$). D'après ces images, on remarque que la morphologie des couches minces de ZnO a considérablement changé avec le temps de repos.

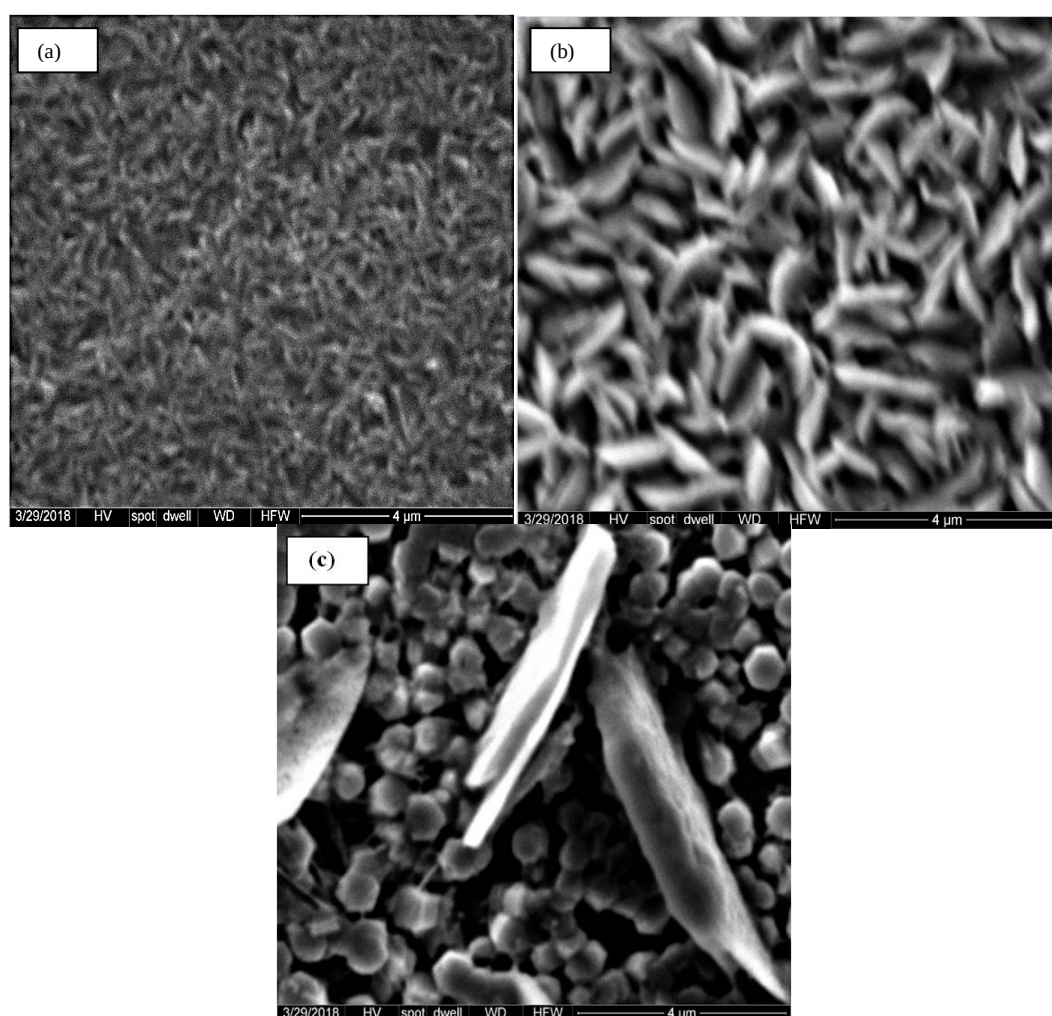


Figure IV.12 : Images MEB de couches minces de ZnO déposés par EP à différents temps de repos (t_{off}), $t_{\text{off}} = 7s$ (a), $5s$ (b), et $1s$ (c).

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

Tous les échantillons électrodéposés révèlent un recouvrement total de la surface de l'ITO par les couches minces de ZnO. Le ZnO déposé à $t_{\text{off}} = 7\text{s}$ est obtenu sous forme de nanofeuilles avec des tailles presque égale à $0,3\text{ }\mu\text{m}$. Egalement, ces nanofeuilles sont répartis uniformément sur la surface d'ITO, comme illustré dans la (Figure IV.12a). Lorsque le temps de repos est réduit à 5 secondes, une augmentation de la taille des nanofeuilles jusqu'à $3,0\text{ }\mu\text{m}$ a été remarquée des nanofeuilles à la Figure IV.12b. À une durée plus courte de 1s de temps de repos, nous avons remarqué l'apparition des deux formes différentes, des nanobatonnets hexagonaux avec une taille variant entre $0,2$ et $1\text{ }\mu\text{m}$ et des nanofeuilles de grande taille atteignent $4,6\text{ }\mu\text{m}$ (figure IV.12c).

Mécanisme croissance des couches minces en ZnO

Le mécanisme de la croissance de ZnO commence par la migration des ions NO_3^- vers la couche liquide proche de la surface de l'électrode (substrat), appelée transfert de masse en phase liquide.

La deuxième étape est la réduction de NO_3^- , en même temps, la génération d'ions hydroxyle (OH^-) pour la formation de ZnO, comme décrit dans l'équation 2. Quand une quantité suffisante de OH^- est présente, la solution atteint la sursaturation et le Zn^{2+} va réagir avec OH^- pour former du ZnO, comme indiqué dans l'équation 3 et 4 [29].

Pour un temps de repos plus long (7 et 5 s), une grande quantité de grains de ZnO sont formés et agrégés lorsque le degré de sursaturation dépasse sa valeur critique. L'utilisation de solutions aqueuses pourrait favoriser la formation de nanofeuilles de ZnO du fait de l'homogénéisation des réactifs dans le milieu, ce qui pourrait affecter le nombre de grains individuels formés ainsi que la direction de croissance préférentielle du grain. Cependant, pendant un temps court de repos (1s), basé sur la théorie de la minimisation de l'énergie de surface dans le système de solution, la forme de nanobatonnets est beaucoup plus favorable à l'état d'équilibre thermodynamique [30].

L'amélioration des propriétés de la couche avec les temps de repos a été basée sur la croissance du grain, cette croissance est observée pendant les temps de repos, et produite au contact de l'électrolyte

Le changement pendant le temps de repos doit avoir lieu dans le sens d'une diminution de l'énergie de surface totale du ZnO électrodéposé. Plus précisément, les grains avec une énergie de surface petite ont augmenté pendant le temps de repos afin de réduire l'énergie de

surface totale de ZnO électrodéposé, En d'autres termes, la force motrice de la croissance des grains pendant les t_{off} était due aux différences d'énergie de surface. Bien que l'équilibre dynamique entre électrode et électrolyte soit maintenu pendant le temps-off, les grains ayant une énergie de surface plus faible pourraient croître et les grains ayant une énergie de surface plus élevée pourraient être dissous spontanément, où la densité de courant totale était nulle [11].

IV.2.4 Caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible

La figure IV.13a montre les spectres de transmittance de couches minces de ZnO enregistrés dans la région de longueur d'onde comprise entre 300 à 900 nm pour différentes périodes de temps de repos.

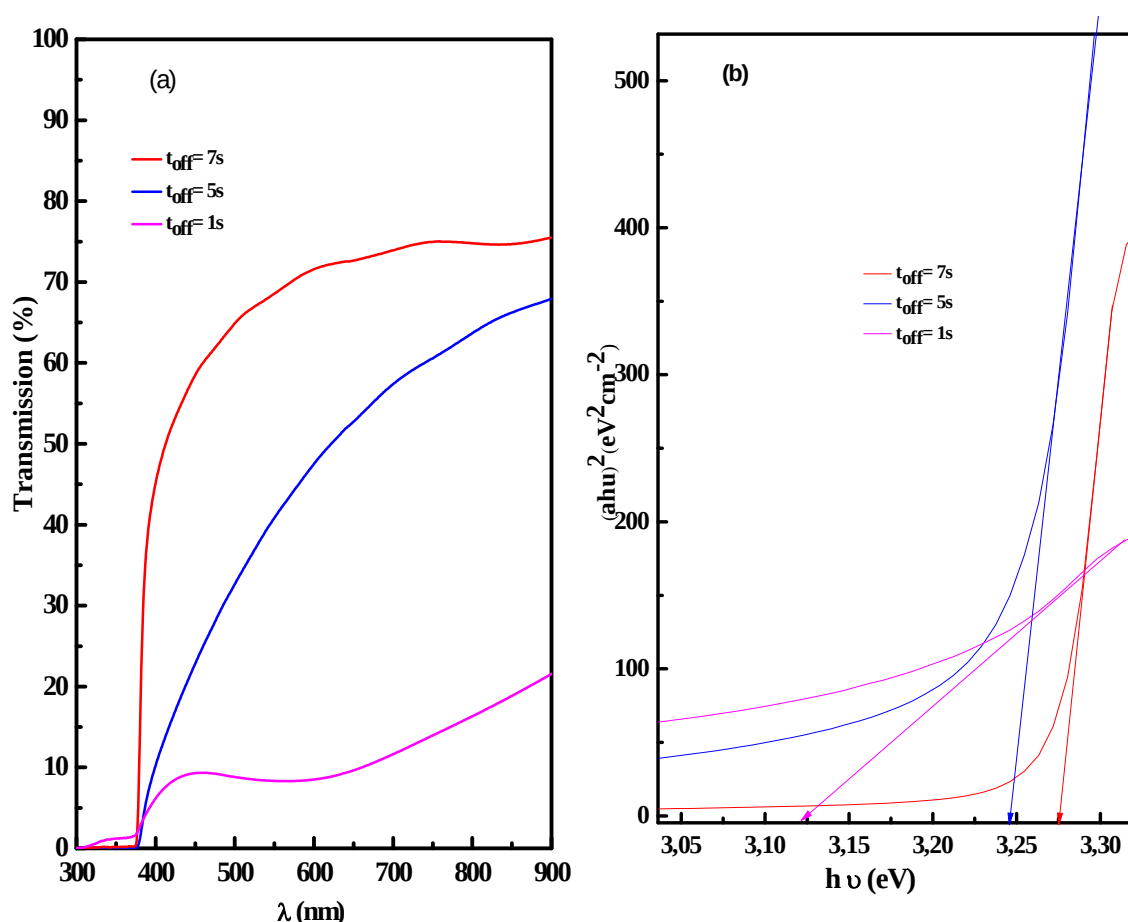


Figure IV.13 : (a) Spectres de transmittance optique de couches minces de ZnO déposées par EP pour différents temps de repos, (b) Tracés de Tauc des couches minces de ZnO déposés par EP pour différents temps de repos

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

Les couches minces de ZnO, déposés aux $t_{\text{off}} = 5\text{s}$ et 7s , sont hautement transparents avec une transmission moyenne supérieure à 65 % dans le visible. Cela est dû à la morphologie des nanofeuilles de ZnO qui ont une capacité de transmittance élevée [42]. Par ailleurs, une faible transmittance a été constatée pour la couche de ZnO déposé à $t_{\text{off}} = 1\text{s}$. Cela peut s'expliquer par la forte diffusion de la lumière causée par la grande taille des particules de cet échantillon. Cela pourrait aussi être dû à la présence d'aggrégation dans cette couche (figure IV.13a).

La figure IV.13b montre la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) à partir de laquelle la bande interdite optique a été déterminée. La bande interdite optique peut être calculée en extrapolant les lignes droites correspondantes vers le bas de l'axe d'énergie des photons dans le diagramme de Tauc [31]. Comme on peut le constater sur la figure IV.13b, la bande interdite optique a diminué de 3,25 à 3,17 eV en fonction de la diminution du temps de repos de 7 à 1 s. Du fait que l'augmentation de la taille des grains contribue à la diminution de l'énergie de gap (bande interdite (E_g)) [18], la faible valeur d' E_g obtenue à t_{off} de 1s peut s'expliquer par la grande taille des grains de cet échantillon.

IV.2.5 Analyse photoélectrochimique

L'analyse photoélectrochimique a été réalisée pour étudier le type de conduction du ZnO. La figure IV.14 montre les réponses de photocourant de couches minces de ZnO, déposés à différents temps de repos enregistrées dans des cycles de 5 secondes d'activation/désactivation à l'aide de la lumière UV (figure IV.14a, b).

Toutes les couches minces de ZnO montrent un courant anodique (positif) sous la lumière, ce qui confirme que la conductivité semi-conductrice de ces matériaux est de type n [23]. Les photo-réponses enregistrées, sous un potentiel fixe de + 0,8V/ECS, sont de 360, 450 et 480 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ pour les couche minces de ZnO déposés respectivement à t_{off} 7s, 5s et 1s, (Figure IV.14b).

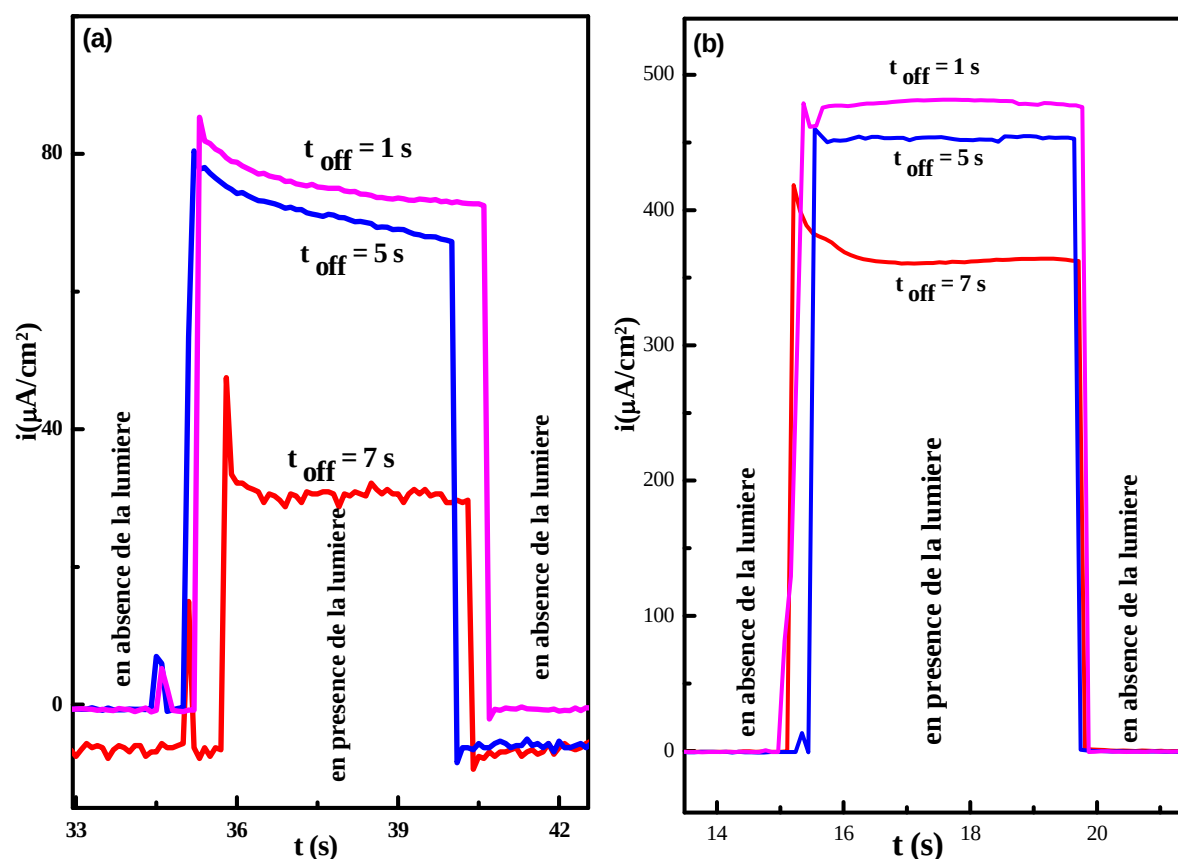


Figure IV.14 : Réponses de photocourant correspondant au couches minces de ZnO déposées par EP pour différents temps de repos, dans 0,1 M de K_2SO_4 à potentiel fixé à 0,0 V/ECS (a) et + 0,8 V/ECS (b), sous irradiation UV ($\lambda = 365\text{ nm}$)

Le photocourant augmente nettement avec la diminution de temps de repos. Ceci résulte de la modification de la morphologie.

Des nanobatonnets de ZnO ($t_{\text{off}} = 1\text{ s}$) qui offre une plus grande surface de contact à l'interface surface/électrolyte par rapport aux autres morphologies, ce qui entraîne une génération élevée de trous d'électrons et par la suite, une plus grande réponse en photocourant. De plus, la séparation des paires électrons/trous photogénérées est facilitée dans les structures des nanobatonnets en raison de la mobilité facile des électrons qui augmente la conductivité électrique [32].

Figure IV.15 montre l'amplitude du photocourant en fonction du potentiel appliqué pour les couches minces préparées.

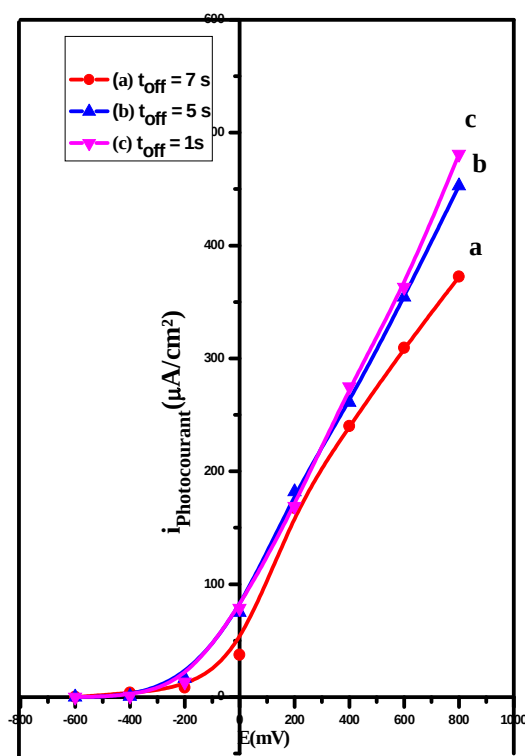


Figure IV.15 : Variation de photocourant correspondant aux couches minces de ZnO élaborées sous illumination avec le potentiel anodique imposé.

Pour tous les échantillons, les valeurs du photocourant augmentent avec le potentiel anodique appliqué. Ce fait est attendu en raison de leur nature de type n et de l'amplitude du photocourant qui, lui augmente régulièrement avec l'augmentation de temps-off.

IV.2.6 Photoélectrodégradation du l'orange de méthyle (OM) par l'oxyde de Zinc (ZnO)

L'irradiation de ZnO par la lumière UV ($\lambda < 385 \text{ nm}$) conduit à la génération de paires électron-trou dans ZnO (équation 6). Les trous photogénérés dans la bande de valence (BV) de ZnO ont un potentiel positif suffisant pour interagir avec l'hydroxyle adsorbé (équation 7) ou oxyder l'eau (équation 8) pour produire des radicaux hydroxyles hautement réactifs ($\bullet\text{OH}$), et ensuite la formation de H_2O_2 . En même temps, les électrons générés dans la bande de conduction (BC) de ZnO réagissent avec les molécules d'oxygène adsorbées sur ZnO pour former des radicaux superoxydes anions ($\bullet\text{O}_2^-$) (équation 10) [33].

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

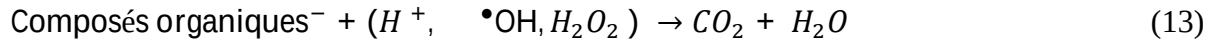
Il est important de noter que l'application d'un potentiel positif de 1,5 V/ECS à l'électrode de travail augmente le taux de formation de H₂O₂ [34]. Un processus de photodégradation possible peut être résumé comme suit:



Réactions possibles pour la formation de H₂O₂



Par conséquent, sous irradiation, le composé organique (OM) adsorbé sur la surface de ZnO peut être décomposé par une série de réactions d'oxydation, conduisant à la formation de dioxyde de carbone et d'eau comme suit [35]:



La figure IV.16 présente la photoélectrodégradation de OM par des couches minces de ZnO déposés à divers temps de repos sous illumination UV, à un potentiel imposé de + 1,5V/ECS. Comme on peut le constater, pour tous les couches minces de ZnO, la dégradation d'OM (0.0014 gr/100 ml) augmente avec la diminution de temps de repos (t_{off}).

En comparant les résultats obtenus sur la figure IV.16, après 360 minutes, la dégradation du OM était plus rapide sur la couche de ZnO déposée à t_{off} = 1 s. Ceci est dû à l'augmentation du taux de production d'espèces d'oxygène telles que, $\bullet O^{-2}$ et $\bullet OH$, qui ont provoqué la dégradation de OM.

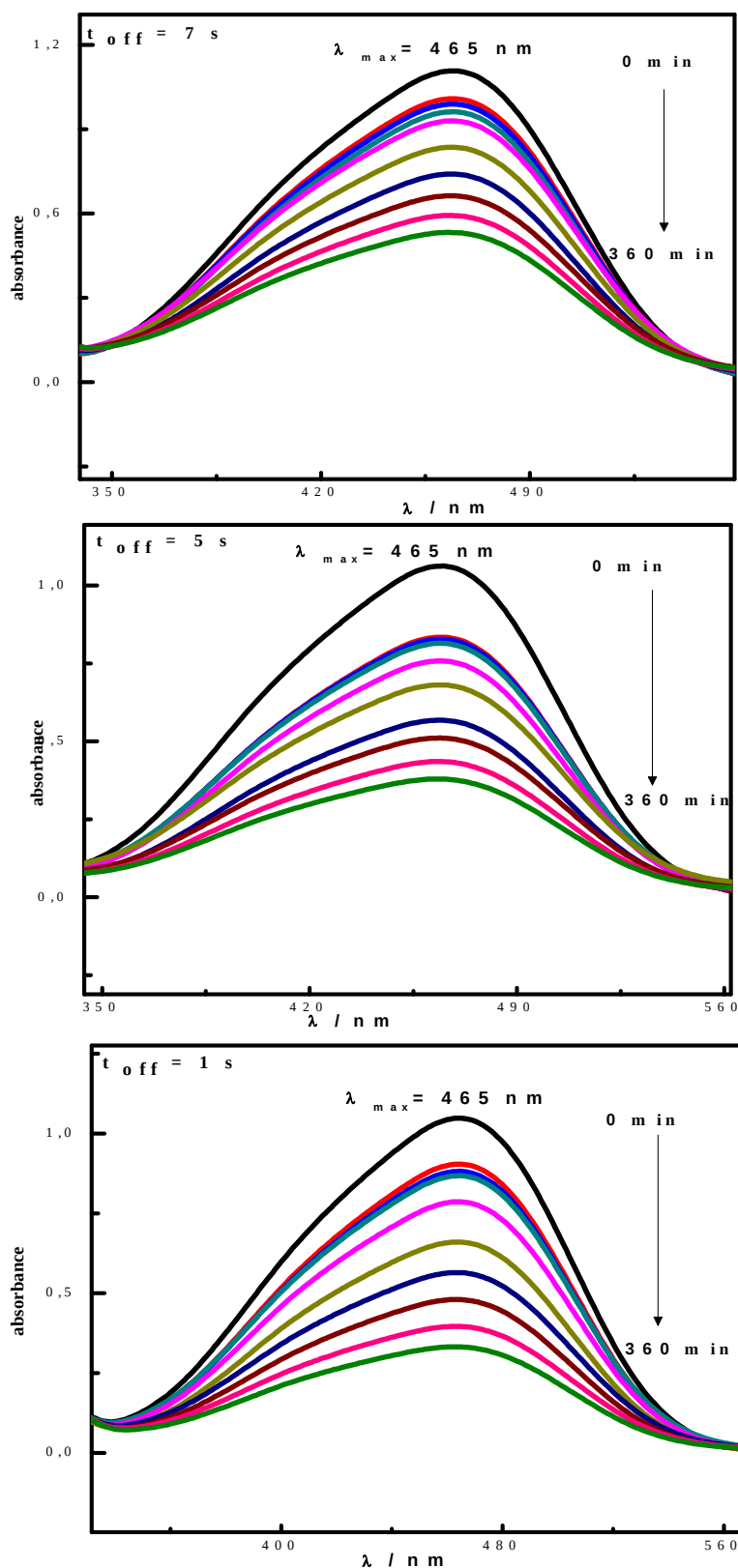


Figure IV.16 : Spectres d'absorption de OM, obtenus sous illumination UV ($\lambda = 365$ nm), à un potentiel +1,5 V/ECS, en présence de ZnO déposé par EP à différents temps de repos

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

La figure IV.17a montre la dégradation photoélectrocatalytique de OM pour les couches minces de ZnO, déposées à différents temps de repos, sous irradiation UV. La comparaison des résultats obtenus montre que le taux de dégradation de OM est réduit avec la diminution du temps-off du dépôt de catalyseur ZnO. Ceci indique que l'efficacité photonique est plus élevée pour le ZnO déposé à faible temps de repos

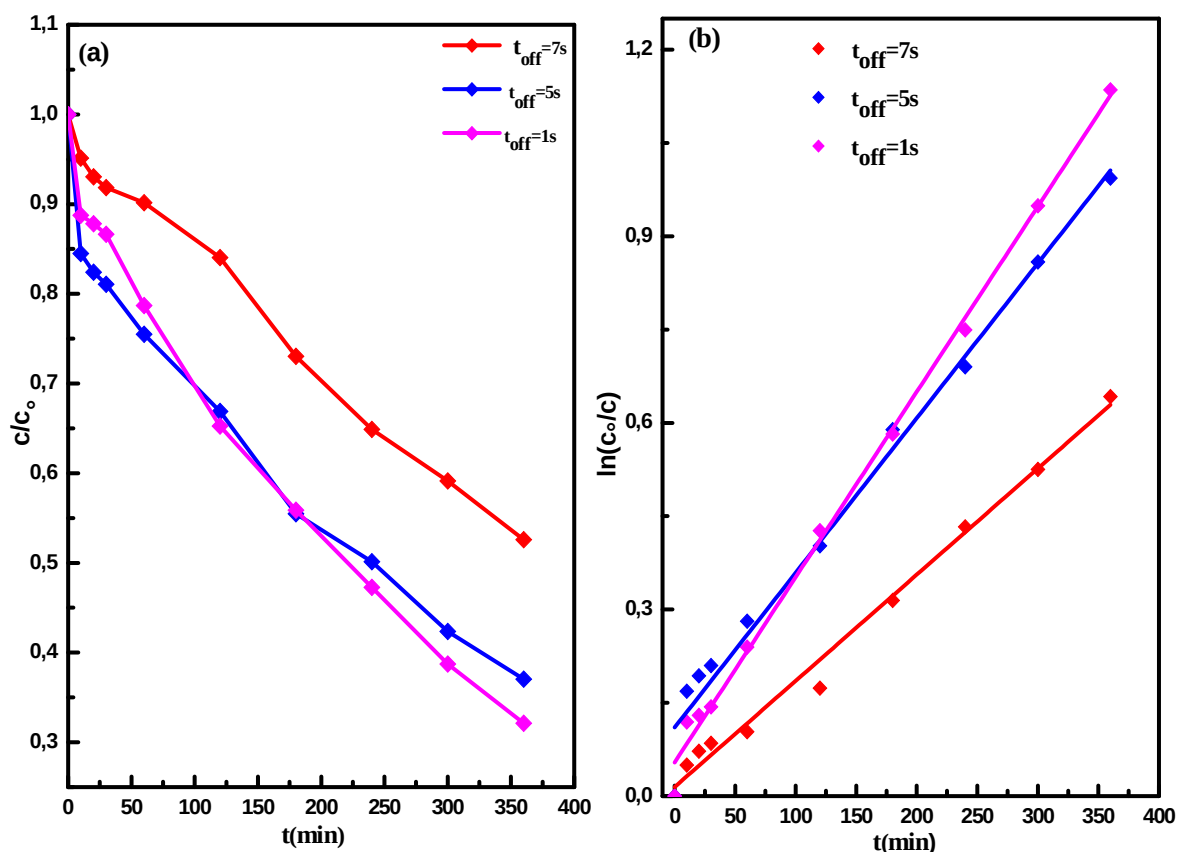


Figure IV.17 :(a) Photodégradation de l'orange de méthyle (OM) pendant 360 min en présence de ZnO déposé par EP à des temps de repos, sous irradiation UV ($\lambda = 365\text{nm}$) à un potentiel imposé de + 1,5V. (b) Taux de dégradation photoélectrocatalytique de OM par les couches minces de ZnO déposés à différents temps-off

Le taux de dégradation photoélectrocatalytique a été déduit de la courbe de la concentration de OM en fonction du temps d'irradiation allant jusqu'à 360 minutes, comme le montre la figure IV.17b. Pour toutes les concentrations initiales de OM, la dégradation suit la réaction du premier ordre, normalement observée dans les réactions photoélectrocatalytiques de composés organiques.

Par conséquent, le graphe exponentielle (équation 14) ou logarithmique varie en fonction du temps (équation 15) [22]:

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

$$[OM]_t = [OM]_0 e^{-kt} \quad (14)$$

$$\ln[OM]_t = -kt + \ln[OM]_0 \quad (15)$$

Où:

- $[OM]_0$ et $[OM]_t$ sont respectivement la concentration initiale de OM et la concentration de OM après le temps d'irradiation.

- k est la constante de vitesse de dégradation photoélectrocatalytique.

La constante de vitesse pour la dégradation obtenue est : 0.00171, 0.00249 et 0.00298 min^{-1} respectivement pour les temps de repos de 7,5, et 1s.

De nombreux travaux ont montré que la différence d'activité photocatalytique entre les différentes couches minces est due à une concentration de défaut en oxygène et à un type de défaut variable [23]. La haute activité des nanobatonnets de ZnO ($t_{\text{off}} = 1\text{s}$) est due à la conductivité élevée, donc à la génération élevée de trous électroniques qui implique une dégradation améliorée.

La figure IV.18 révèle le pourcentage de dégradation d'OM pour les couches minces de ZnO, déposés à différents moments, sous illumination UV.

Le pourcentage de dégradation (%) a été calculé à l'aide de la formule suivante [24]:

$$[(C_0 - C)/C_0] \times 100 \quad (16)$$

Où C_0 est la concentration initiale de OM à 0 min et C est la concentration à un instant t . Après 360 minutes de dégradation, des taux de 47%, 62% et 67% ont été respectivement obtenus pour des temps-off de 7, 5 et 1s.

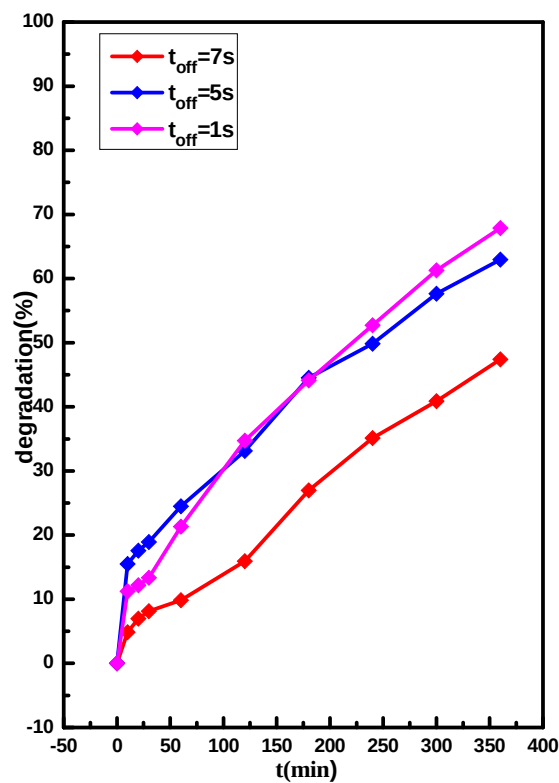


Figure IV.18 : Pourcentage de dégradation en fonction du temps d'illumination d'OM sur les couches minces de ZnO déposés à différents temps-off

Références bibliographiques

1. T. Pauporte, D. Lincot, *Electrochim. Acta.* **45**, 3345 (2000).
2. Y. Zhang, J. Weng, Y. Zhang, L. Xu, J. Xu, X. Huang, K. Chen, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* **27**, 183 (2005).
3. J. H. Chung, J. Y. Lee, H. S. Kim, N. W. Jang, J. H. Kim, *Thin Solid Films.* **516**, 5597 (2008).
4. J-J. Kim, J-Y. Bak, J-H. Lee, H. S. Kim, N-W. Jang, Y. Yun, W-J. Lee, *Thin Solid Films.* **518**, 3022 (2010)
5. H-Q. Huang, F-J. Liu, J-W. Zhao, Z-F. Hu, Z-J. Li, X-Q. Zhang, *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 1393 (2011).
6. S. Z. Li, C. L. Gan, H. Cai, C. L. Yuan, J. Guo, P. S. Lee, J. Ma, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 263106 (2007)
7. K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandaya, *Thin Solid Films.* **102**, 1 (1983).
8. D. Aryanto, W. N. Jannah, Masturi, T. Sudiro, A. S. Wismogroho, P. Sebayang, Sugianto, P. Marwoto, *J. Phys.: Conf. Ser.* **817**, 012025 (2017).
9. Siswanto, T. N. Rochman, P. R. Akwalia, *J. Phys.: Conf. Ser.* **853**, 012041 (2017).
10. H. Kaftelen, K. Ocakoglu, R. Thomann, S. Tu, S. Weber, E. Erdem, *Phys. Rev. B* **86**, 1 (2012).
11. C. D. Gu, J. Li, J. S. Lian, G. Q. Zheng, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7011 (2007).
12. J. Chauhan, N. Shrivastav, A. Dugaya, D. Pandey, *J. Nanomed Nanotechnol.* **8**, 4 (2017).
13. L. Y. Chen, W. H. Chen, J. J. Wang, F. C. N. Hong, Y. K. Su, *App. Phys. Lett.* **85**, 5628 (2004).
14. S. Desgreniers, *Phys. Rev. B*, **58**, 14102 (1998).
15. M. Ali Yildirm, A. Aytunc, *Opt. Commun.* **283**, 1370 (2010)
16. J. Lee, Y. Tak, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4**, C63 (2001).
17. L. Makinistian, E. A. Albanesi, *Comput. Mater. Sci.* **50**, 2872 (2011).
18. L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).

Chapitre IV : Effets des paramètres d'électrodéposition pulsée sur les propriétés photoélectrocatalytiques de ZnO

19. M. Salem, S. Akir, T. Ghrib, K. Daoudi, M. Gaidi, J. Alloys Compd. **685**, 107 (2016)
20. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, J. Phys. Chem. Ref. Data, **17**, 513 (1988).
21. F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J-F. Blais, J. Water Sci. **22**, 535 (2009),
22. S. L. N. Zulmajdi, S. N. F. H. Ajak, J. Hobley, N. Duraman, M. H. Harunsani, H. M. Yasin, M. Nur, A. Usman, American Journal of Nanomaterials, **5**,1 (2017),
23. A. Leelavathi, G. Madras, N. Ravishankar, Phys. Chem. Chem. Phys, **15**, 10795 (2013).
24. R. Ajay Rakkesh , D . Durgalakshmi, S. Balakumar, J. Mater. Chem. C. **2**, 6827 (2014).
25. D. Pradhan, K.Tong, Langmuir. **24**, 9707 (2008).
26. C. X. Xu, X. W. Sun, Z. L. Dong, G. P. Zhu, Y. P. Cui, Appl. Phys. Lett. **88**, 093101 (2006).
27. X. Hu, Y. Masuda, T. Ohji, K. Kato, JACS. **24**, 7614 (2008).
28. X. Ju, W. Feng, X. Zhang, V. Kittichungchit, T. Hori, H. Moritou, A. Fujii, M. Ozaki, Sol. Energy Mater. Sol. Cells .**93**, 1562 (2009).
29. J. Yang, Y. Wang, J. Kong, H. Jia, Z. Wang, Opt. Mater. **46**, 179 (2015).
30. K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, P. O'Brien, J. Mater. Chem. **14**, 2575 (2004).
31. P. K. Samanta, A. Saha, T. Kamilya, J. Nano- Electron. Phys. **6**, 0404151 (2014).
32. T. Frade , K. Lobato , J. F. C. Carreira , J. Rodrigues , T. Monteiro , A. Gomes , Mater. Des. **110**, **18** (2016)
33. S. Kuriakose, B. Satpatib , S. Mohapatra , Phys. Chem. Chem. Phys. **16** , 12741 (2014).
34. X. Domènech, J. A. Ayllón, J. Peral, in Environ. Sci. Pollut. Res. **8**, 285 (2001).
35. R. T. Sapkal, S. S. Shinde, D. M. Sapkal, R. Babar, V. V. Shinde, C. B. Jalkute, V. Moholkar, K. Y. Rajpure, K. D. Sonawane, P. S. Patil, C. H. Bhosale, Mater. Res. Innovations, **16**, 417 (2012).

Conclusion générale

Les couches minces de ZnO ont été synthétisées par voie électrochimique sur des substrats d'ITO à partir d'une solution de nitrate de Zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$).

Les couches minces de ZnO ont été préparées par deux méthodes électrochimiques différentes ; l'électrodéposition directe (ED) et l'électrodéposition pulsée (EP). Les résultats indiquent que l'électrodéposition pulsée améliore les propriétés physicochimiques des couches minces de ZnO par rapport à la technique d'électrodéposition directe.

Ainsi, nous avons choisi la méthode EP pour l'élaboration de couches minces de ZnO et nous avons fait varier le temps de dépôt-on et le temps de repos-off. Les couches minces de ZnO déposées ont été ensuite caractérisées par diffraction de rayons X, par microscope électronique à balayage, spectroscopie UV-visible. Aussi, des mesures de photocourant, ont été effectuées en vue de tester les performances des applications photoelectrocatalytiques de nos électrodes formées à partir de ZnO.

L'étude de l'effet temps-on sur la nature du matériau a été réalisée lors de dépôts électrolytiques pulsés à partir d'un simple bain de nitrate de Zinc. Les couches minces de ZnO obtenus présentent la structure en wurtzite avec une orientation préférentielle marquée (002) avec de bonnes propriétés optiques. Les couches minces montrent des courants photogénérés importants sous illumination, ce qui fait de l'électrodéposition pulsée une technique prometteuse pour la préparation d'un matériau pouvant être utilisé comme fenêtre pour une cellule photoélectrochimique. Les résultats obtenus montrent que l'oxyde de zinc préparé par électrodéposition pulsée à différents temps de dépôt (t_{on}) possède des propriétés photoélectrocatalytiques meilleurs et que l'addition de H_2O_2 accélère la photoélectrodegradation de BM.

L'étude de l'effet temps-off des couches minces de ZnO ont été élaborées par électrodéposition pulsée sur substrat ITO. Les couches minces obtenus ont été utilisés comme électrodes dans la photoélectrodegradation du l'orange de méthyle (OM). La caractérisation physico-chimique montre clairement que les propriétés et la photo-activité des couches minces de ZnO sont fortement dépendantes de temps t_{off} .

Conclusion générale

L'analyse DRX confirme la présence de ZnO pur de structure hexagonale wurtzite suivant l'orientation (002) et la taille des grains augmente avec la diminution de t_{off} . Les images au microscope électronique à balayage (MEB) présentent une modification significative de la morphologie entre les couches minces obtenus par méthode ED et ceux obtenus par la méthode EP. La réponse du photocourant a révélé une conductivité de type n des couches minces de ZnO et que la réponse est plus élevée lorsque la durée de t_{off} est faible. La couche mince de ZnO déposé à $t_{\text{off}} = 1$ s permet une dégradation plus rapide du l'Orange de Méthyle

L'une des perspectives pour la suite de ce travail réside dans le fait de pouvoir améliorer la dégradation des colorants par les couches minces de ZnO. En effet, le dopage de ces nanostructures par des concentrations bien définies en élément dopant (Al, F, Cu) tout en essayant de trouver un bon semi-conducteur à une grande efficacité photoélectrocatalytique

ملخص

تم تصنيع مركبات نانوية من أكسيد الزنك (ZnO) بالترسيب الكهروكيميائي. وقد تم تطوير البنى النانوية بواسطة ترسيب كهربائي نبضي (PE) على ركيزة أكسيد القصدير ملدن بالإنديوم (ITO) من محلول نترات الزنك ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). أظهرت النتائج أن الخصائص الكهروكيميائية لطبقة ZnO التي تم الحصول عليها عن طريق الترسيب الكهروكيميائي النبضي أفضل من تلك التي حصلنا عليها بالكهرباء المباشرة. لهذا الغرض اخترنا طريقة PE لترسيب طبقات ZnO حيث قمنا بتغيير وقت الترسيب (t_{on}) ووقت الراحة (t_{off}). تم استخدام الطبقات التي تم الحصول عليها كأقطاب في التصوير الكهروضوئي للأصبغ الأيونية: أزرق الميثيلين (BM) وبرتقال الميثيل (OM). استخدمت هذه بمثابة جزيئات نموذجية من الملوثات العضوية. توضح الخصائص الفيزيوكيميائية أن الخصائص و النشاط الضوئي لطبقات ZnO يكونان أفضل في فترات الترسيب المنخفضة 1 ثانية ($t_{\text{on}} = 1\text{ s}$) و الراحة المنخفضة 1 ثانية ($t_{\text{off}} = 1\text{ s}$). يبين تحليل انحرافات الأشعة السينية أن ZnO التي تم الحصول عليها نقية ولها هيكل wurtzite سداسي الأضلاع له اتجاه مفضل على طول المحور c. تظهر الصور المجهرية الإلكترونية (SEM) تحولاً كبيراً نحو خيوط نانوية في فترة ترسيب قصيرة. وكشفت الاستجابة الكهروضوئية أن توصيل الطبقات الرقيقة ZnO هو نوع n ، وأن الاستجابة أعلى في فترة ترسيب منخفضة. يسمح غشاء ZnO المودع خلال 1 ثانية من وقت الترسيب الذي يساوي 1 ثانية لوقت الراحة بتفكك أسرع للميثيلين الأزرق والبرتقالي.

الكلمات الرئيسية: أكسيد الزنك ، طبقات رقيقة ، ترسيب كهربائي نبضي ، تفكيك كهروضوئي.

Résumé

Des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) ont été synthétisées par voie électrochimique. Les nanostructures ont été élaborées par électrodéposition à potentiel imposé (ED) et à potentiel pulsé (EP) sur un substrat d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO), à partir d'une solution de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). Les résultats montrent que les propriétés photoélectrochimiques des films minces de ZnO obtenus par voie de l'électrodéposition pulsée sont meilleures par rapport à ceux obtenus par électrodéposition directe. A cet effet, nous avons choisi la méthode EP pour l'élaboration de couches minces de ZnO et nous avons fait varier le temps de dépôt (t_{on}) et le temps de repos (t_{off}). Les films obtenus ont été utilisés comme électrodes dans la photoélectrodegradation des colorants anioniques : bleu de méthylène (BM) et l'orange de méthyle (OM). Ces derniers sont pris comme molécules modèles des polluants organiques. Les caractérisations physico-chimiques montrent que les propriétés et la photo-activité des films de ZnO sont meilleures aux faibles durées de $t_{\text{on}} = 1\text{ s}$ et $t_{\text{off}} = 1\text{ s}$. L'analyse par la diffraction des rayons X montre que ZnO obtenu est pur et il a une structure hexagonale wurtzite qui présente une orientation préférentielle selon l'axe c. Les images au microscope électronique à balayage (MEB) présentent un changement significatif vers des nanobatonnets à faible durée d'électrodéposition. La réponse du photocourant a révélé que la conductivité des films minces de ZnO est de type n et que la réponse était plus élevée aux faibles valeurs de t_{on} . Le film de ZnO déposé pendant 1s pour un temps de repos $t_{\text{off}} = 1\text{ s}$ permet une dégradation plus rapide du bleu de méthylène et le méthyle orange.

Mots clés: Oxyde de zinc, Couches minces, Electrodéposition pulsée, photoélectrodegradation.

Abstract

Zinc oxide (ZnO) nanostructures have been synthesized by electrochemical deposition. The nanostructures were developed by electrodeposition under direct potential (DE) and pulsed potential (PE) onto Indium-doped tin oxide (ITO) substrate from Zinc nitrate solution ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). The results show that the photoelectrochemical properties of ZnO thin films obtained by pulsed electrodeposition are better than those obtained by direct electrodeposition. Thus, we chose the PE method for the elaboration of ZnO thin films and we varied the deposition time (t_{on}) and the rest time (t_{off}). The films obtained were used as electrodes in the photoelectrodegradation of the anionic dyes: methylene blue (MB) and methyl orange (MO). Those latter are used as model molecules of organic pollutants. The physicochemical characterizations show that the properties and the photo-activity of the ZnO films are better at short durations of $t_{\text{on}} = 1\text{ s}$ and $t_{\text{off}} = 1\text{ s}$. X-ray diffraction analysis revealed that the obtained ZnO is pure and has a hexagonal wurtzite structure with a preferred orientation along the c axis. Scanning electron microscopy (SEM) images present a significant shift towards nanorods at short deposition duration. The photocurrent response revealed that the conductivity of ZnO thin films is n-type and that the response is higher at low t_{on} values. The ZnO film deposited during 1s for a rest time $t_{\text{off}} = 1\text{ s}$ allows faster degradation of methylene blue and methyl orange.

Key words: Zinc oxide, Thin films, Pulsed electrodeposition, Photoelectrodegradation.