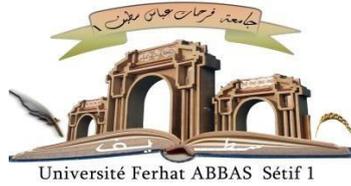


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des procédés

pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie des procédés pharmaceutiques

Par

HADJ LARBI Khadidja

THÈME

**Etude comparative d'une méthode
d'électrodéposition directe et pulsée de films de TiO_2
et son effet sur la dégradation
photoélectrocatalytique du méthylorange (MO)**

Soutenue le 25/09/2021 devant le Jury :

ZOUAOUI AHMED	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
HABELHAMES FARID	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
BAHLOUL AHMED	Professeur	Univ. M. El Bacir El Ibrahimi	Examineur
KHALADI MED REDHA	Professeur	Univ. M. El Bacir El Ibrahimi	Examineur
NESSARK BELKACEM	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	invité

Remerciements

Les travaux de recherches qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM) de l'Université Sétif-1. Algérie, sous la direction du Professeur FARID HABELHAMES, Je tiens à lui adresser mes vifs remerciements pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et d'avoir bien voulu diriger ma thèse. Je lui remercie également pour la confiance qu'il m'a témoignée en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de ce travail de recherche.

Mes remerciements vont également à :

Monsieur ZOUAOUI AHMED, Professeur à l'Université Sétif- 1, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude.

Monsieur BAHLOUL AHMED, Professeur à l'Université Mohamed El Bacir El Ibrahimy, qui a accepté d'examiner et d'être rapporteur ce travail.

Monsieur KHALADI MED REDHA, Professeur à l'Université Mohamed El Bacir El Ibrahimy, qui m'a fait l'honneur d'être rapporteur de ma thèse.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur BELKASEM NESSARK , Professeur à l'Université Sétif-1, Directeur de laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM) de l'Université Sétif-1, de m'avoir accueillie dans le laboratoire et pour la disponibilité et l'aide qu'il m'a apporté dans la correction de la thèse.

Je tiens à remercier le Professeur N.E. Chellali de l'Université de Bordj Bou-Arredj,

pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Mes remerciements vont également à Ech-cherghi Abdelkader Nebatti Docteur au Laboratoire (LMA), Centre Universitaire Belhadj Bouchaib. Ain-Temouchent et Monsieur Farid Bennabi Docteur au Laboratoire (LACC), Centre Universitaire Belhadj Bouchaib. Ain-Temouchent.

Je voudrai également remercier toute l'équipe de laboratoire (LEM) : Enseignants, chercheurs, étudiants, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et dont la bonne humeur permanente m'a permis de travailler dans une ambiance agréable tout au long de cette thèse.

Je ne saurai oublier toutes personnes qui a contribué de loin ou de prêt pour la réalisation de ce travail. J'adresse en particulier un grand merci à mes amis, Meriem et Assia, et à mes collègues de laboratoire, yasser et amine ; pour leur soutien et l'ambiance de travail qu'ils ont créé tout le long de la réalisation de ce travail de recherche.

Je dédie ce travail à mes chers parents

Mon père qui m'a toujours encouragé et poussé vers le meilleur,

Ma mère qui n'a jamais cessé de me soutenir et de m'encourager ;

A mon mari pour tout le soutien qu'il m'a donné.

Mes enfants : Djaoued, Djad, Djouri.

Mes frères : Amine, Bahaeddine, chaouki

Mes sœurs : Amina, Achouak

A tous ceux qui me sont chers.

Liste des figures

Fig I.1. Positions des bandes de valence et de conduction pour quelques semi-conducteurs par rapport à différents couples redox	7
Fig I.2. Principe général de la photocatalyse hétérogène.	9
Fig I.3. Exemple d'influence du potentiel appliqué sur la cinétique de la photoélectrocatalyse d'un polluant (RBOKR)	11
Fig I.4. Exemple d'influence de la concentration initiale du polluant sur la cinétique de la photoélectrocatalyse d'un polluant (RBOKR).....	12
Fig I.5. Le traitement des eaux potables et les eaux usées.....	14
Fig I.6: Structure moléculaire de l'orange de méthyle (OM).....	20
Fig I.7. Mécanisme proposé pour la dégradation du colorant organique [OM]	20
Fig I.8. Représentation schématique de l'interface métal/électrolyte(a) et semi-conducteur /électrolyte(b).....	23
Fig I.9. Situations énergétiques possibles d'un semi-conducteur de type n. Situations de bande plates(a) ; Situation d'appauvrissement(b) ; Situation d'accumulation(c).	24
Fig I.10. Evolution du nombre annuel de publications traitant de TiO ₂ comme photocatalyseur ...	26
Fig I.11. structures cristallines du TiO ₂	26
Fig I.12. Quantité totale du colorant adsorbé par différentes oxydes en fonction du temps d'irradiation	29
Fig.II.1 : La cellule électrochimique.	43
Fig.II.2. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques	45
Fig. II.3. Schéma représentatif de la courbe courant-temps correspondant à la formation de germes tridimensionnels.....	48
Fig. II.4 : 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).	51
Fig.III.1 Voltampérogrammes cycliques de l'électrodéposition de TiO ₂ sur une électrode d'ITO à partir d'une solution 0,5M (KNO ₃) et 0,25 M (TiCl ₃) à 450 ° C, v= 10 mV/s ,pH = 2.5.....	56
Fig. III.2. Courbe des films de TiO ₂ obtenue pendant l'électrodéposition à différents modes de...60	
(a) DE (chronoampérométrie) pendant 900 s; et PE de couches minces de TiO ₂ :	60
(b1) T _{off} = 3 s, (b2) T _{off} = 2 s, (b3) T _{off} = 1 s.	60
Fig. III.3. Diagrammes DRX des films de TiO ₂ pour DE et PE à différents temps d'arrêt.....	63
Fig.III.4 Photos MEB des motifs des films de TiO ₂ pour DE (A-A') et PE à différents temps d'arrêt: 3s (B1-B1'); 2s (B2 -B2'); 1s (B3-B3'). à faible grossissement (A, B1, B2, B3) et fort grossissement (A', B1', B2', B3').	65
Fig.III.5. Spectres de transmittance optique des films de TiO ₂ pour DE et PE à différents temps	

d'arrêt.	66
Fig.III.6. L'estimation de la bande interdite des films de TiO ₂ pour le DE et le PE à différents t _{off}	67
Fig.III.7. Réponses photocourantes des films de TiO ₂ pour DE et PE à différents temps d'arrêt....	69
Fig.III.8. Spectres d'absorption de MO, sous irradiation UV à $\lambda = 365$ nm et au potentiel fixe de + 1,5 V, en présence de TiO ₂ synthétisé: (a) par électrodéposition directe (DE) et électro- déposition par impulsions (PE) à différents temps d'arrêt (b: t _{off} = 3s, c: t _{off} = 2s et d: t _{off} = 1s)	71
Fig.III.9. (a) Photoélectrodégradation de méthylique orange (MO) pendant 360 min en présence de TiO ₂ déposé par électrodéposition directe (DE) et électrodéposition impulsionnelle (PE) pour différents temps t _{off} , sous irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) au potentiel imposé de + 1,5V.....	73
(b) Taux de dégradation photoélectrocatalytique de la dégradation de MO par les films de TiO ₂ déposés par électrodéposition directe (DE) et électrodéposition par impulsions (PE) pour différents temps t _{off}	73
Fig.III.10. Pourcentage de dégradation en fonction du temps d'irradiation de la dégradation de MO pour TiO ₂ déposé par DE et PE pour différents t _{off}	74

Liste des tableaux

Tableau I.1 Avantages et Inconvénients de la photocatalyse .	13
Tableau I.2 Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	16
Tableau I.3 Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.....	17
Tableau I.4 Classification des colorants synthétiques	17
Tableau I-5 Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH=1.	25
Tableau I.6 Données structurales sur l'anatase et le rutile.	27

Table de Matières

Remerciements	
Table de Matières	
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I :Étude bibliographique	5
I.1 Introduction	5
I.2 Photocatalyse hétérogène - Généralités et principe de la photocatalyse hétérogène.....	6
I.3 La photoélectrocatalyse	9
I.3.1 Introduction	9
I.3.2 Principe de la photoélectrocatalyse.....	10
I.3.3 Facteurs influençant la photoélectrocatalyse	11
a- Effet du potentiel appliqué :.....	11
b- Effet de la concentration initiale du polluant :	11
c- Effet du pH :.....	12
I.3.4 Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	12
I.4 Le traitement des eaux.....	13
I.4.1 Eaux potables et eaux usées.....	13
I.5 Colorants	15
I.5.1 Généralités sur les colorants	15
I.5.2 Origine de la couleur	16
I.5.3 Classification des colorants	17
I.5.4 Dégradation des colorants azoïques.....	19
I.5.5 Orange de méthyle.....	20
I.5.5.1 Mécanisme possible de photodégradation.....	20
I.6 Choix du photocatalyseur: dioxyde de titane TiO ₂	21
I.6.1 Propriétés des semi-conducteurs	21
1- Semi-conducteurs purs	21
2-Nature de la conduction dans un semi-conducteur pur	22
3-Semi-conducteurs dopés.....	22
I.6.2 Electrochimie du semi-conducteur	22
I.7 Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques	25
I.7.1 Formes cristallines de TiO ₂	26
I.7.2 Propriétés et domaine d'application de TiO ₂ :.....	27
I.7.3 Application photocatalytique du TiO ₂	28

I.7.4	TiO ₂ poudre et supporté.....	29
I.7.5	Préparation du dioxyde de titane	29
I.7.5.1	Méthode Sol-Gel	30
I.7.5.2	Déposition chimique en phase vapeur (CVD).....	30
I.7.5.3	Pyrolyse (SPD).....	30
I.7.5.4	Déposition physique en phase vapeur (PVD).....	30
I.7.5.5	Synthèse électrochimique de l'oxyde de titane TiO ₂	30
a-	Notions sur l'électrodéposition.....	31
b-	L'électrodéposition cathodique des oxydes.....	32
I.7.6	Synthèse bibliographique sur l'électrodéposition de TiO ₂	33
	Références bibliographiques	37
Chapitre II	:Dispositifs et méthodes expérimentaux	42
II.1	Dispositifs expérimentaux :	42
II.1.1	Appareillage utilisé.....	42
II.1.2	Les produits chimiques.....	42
II.1.3	Solution et bains d'électrolyse	42
II.1.4	La cellule électrochimique	42
II.1.5	Les électrodes utilisées.....	43
II.2	Techniques électrochimiques d'élaboration	44
II.2.1	Électrodéposition.....	44
II.2.2	Synthèse électrochimique en mode pulsé.....	44
II.2.3	Voltampérométrie cyclique	45
a-	Expression mathématique du courant et du potentiel de pic.....	46
b-	Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques :	46
II.2.4	La chronoampérométrie	47
•Principe.....		47
II.3	Techniques de caractérisation physique :	48
II.3.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	48
II.3.2	Analyse par rayons X et identification des phases	49
II.3.3	Spectrophotométrie UV-visible.....	50
	Conclusion.....	52
	Références bibliographiques	53

Chapitre III : Électrodéposition et caractérisation des couches d'oxyde de titane -	
Application photocatalytique	55
III.1 Elaboration des couches minces de TiO ₂	55
III.1.1 Synthèse des films TiO ₂	55
III.1.2 Etude par voltampérométrie cyclique	56
III.2 Effet de la méthode d'électrodéposition et le temps de repos de la méthode pulsée sur les propriétés des couches minces de TiO ₂	57
III.2.1 Caractérisation des films	57
III.2.2 Activité photocatalytique	57
III.3 Résultats et discussion	59
III.3.1 Analyse chronoampérométrique	59
III.3.2 Structure du film	62
III.3.3 Morphologie de surface	63
III.3.4 Propriétés optiques.....	65
III.3.5 Propriétés photoélectrochimiques	68
III.3.6 Photoélectro-dégradation de méthylique orange (MO) par TiO ₂	69
Conclusion générale.....	78

Introduction générale

Introduction générale

Les enjeux environnementaux ont pris une importance croissante au niveau mondial ces dernières années. L'industrialisation rapide a conduit à des problèmes majeurs tels que la pollution et la détérioration de la qualité des ressources en eau qui affectent directement la population et la santé humaine [1].

De part son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondant nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits) [2].

Les techniques d'oxydation, filtration sur membranes, ultra et micro-filtration ou la coagulation par des agents chimiques peuvent être utilisées pour l'élimination des colorants. Ces techniques onéreuses n'éliminent pas définitivement ces composés. Pour faire face à ce problème, un fort dynamisme des recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers le développement des technologies simples, efficace et plus adaptés pour le traitements de ces contaminants afin de préserver les ressources en eaux et répondre à une réglementation de plus en plus contraignante.

De ce point de vue, les procédés d'oxydation photoélectrocatalytiques sont particulièrement intéressants. L'intérêt de ces techniques réside dans leur aspect non polluant, leur facilité de mise en œuvre, leur faible coût et surtout en raison de leur grande efficacité sur les polluants réfractaires [3].

Actuellement, dans la plupart des cas, c'est le dioxyde de titane, TiO_2 qui est employé pour des applications photocatalytiques. Il se présente sous forme de poudre mise en suspension, ce qui implique par exemple, pour le traitement d'eaux polluées, une étape supplémentaire dans le procédé, qui est la séparation entre le catalyseur et l'eau. Ainsi, des chercheurs se sont intéressés dans les années 1990 à l'immobilisation de particules de TiO_2 dans des films de silice, dans des gels, sur des fibres de verre. La réalisation de couches minces de TiO_2 , qui permettrait à la fois la dégradation des polluants et la récupération d'eau ou d'air traités, laisse donc envisager des applications prometteuses [4].

Les films de TiO_2 ont été déposés par diverses techniques, telles que la pulvérisation chimique par pulvérisation DC [5], la pyrolyse chimique [6-7], la méthode sol gel [8] et le dépôt laser pulsé [9]. En particulier, les méthodes électrochimiques sont intéressantes pour certaines raisons, qui sont une bonne reproductibilité, des substrats larges et non uniformes peuvent être facilement enduits, contrôlables, fiables et une méthode polyvalente pour la préparation des films de qualité avec des taux de dépôt élevés voir les manuels respectifs pour une description de l'électrodéposition [10, 11].

Dans ce travail, une étude comparative des couches minces d'oxyde de titane élaborées par électrodéposition avec deux techniques différentes (électrodéposition directe (DE) et électrodéposition pulsée (PE)) s'inscrit dans le cadre général de la purification photoélectrochimique de l'eau d'un colorant utilisé abondamment dans l'industrie textile. Il s'agit de l'orange méthyle (OM). Pour atteindre cet objectif, nous avons divisé notre travail en trois parties :

Le chapitre I décrit les principes de base de la photocatalyse hétérogène. Les paramètres physico-chimiques influençant l'efficacité photocatalytique du dioxyde de titane lors de la dégradation des polluants en milieux aqueux sont détaillés. Nous décrivons par la suite le principe de la photoélectrocatalyse et les facteurs influençant la photoélectrocatalyse. La structure, les propriétés photocatalytiques et les méthodes de préparation du photocatalyseur (dioxyde de titane TiO_2) sont aussi décrits dans ce chapitre.

Dans le chapitre II, y sont décrit les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'électrodéposition et la 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 en plus les produits utilisés.

Dans le chapitre III sont présentés les résultats obtenus lors de l'élaboration et la caractérisation de films minces de TiO_2 , sous forme anatase, déposés sur ITO selon les deux différentes techniques (électrodéposition directe (DE) et électrodéposition pulsée (PE)). Les modifications physicochimiques des films obtenus due à la variation des paramètres électrochimiques et leur impact sur les propriétés électrochimiques ; morphologique, structurales et photoélectrocatalytiques sont aussi décrits dans ce chapitre.

Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus dans cette thèse est ensuite dressée.

Références bibliographiques

- [1] I. Sayah, Thèse doctorat, Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. (2014).
- [2] N. Hadj Salah, Thèse doctorat, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Université de Grenoble (2012).
- [3] R. Daghbir, Développement d'un procédé d'oxydation photoélectrocatalytique innovant utilisant des électrodes nanostructurées de Ti/TiO₂ pour le traitement des effluents contaminés par des résidus médicamenteux. Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau Terre Environnement (2013)
- [4] F. Bosc, Thèse doctorat, Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO₂ anatase Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc (2004)
- [5] M. Rasheed, R. Barillé, J. Non-Cryst. Solids .476 , (2017), 1-14
- [6] M. Abou-Helal, W. Seeber, Appl. Surf. Sci. 195 , (2002), 53-62
- [7] V. Shinde, T. Gujar, C. Lokhande, Sens. Actuators.120, (2007), 551-559
- [8] A. Nebatti, C. Pflitsch, C. Eckert, B. Atakan, Prog. Org. Coat. 67 (2010), 356-360
- [9] L. Meng, Z. Wang, L. Yang, W. Ren, W. Liu, Z. Zhang, T. Yang, M. Dos Santos, Appl. Surf. Sci. 474 (2019), 211-217
- [10] W.H. Safranek, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1986.550 (1986)
- [11] M. Aliofkhaeai, A.S.H. Makhlof, Handbook of nanoelectrochemistry: electrochemical synthesis methods, properties, and characterization techniques, Springer (2016)

Chapitre I
Étude bibliographique

Chapitre I : Étude bibliographique

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps les notions de la photoélectrocatalyse, les propriétés et les domaines d'applications du TiO_2 . Ces notions sont suivies par les facteurs influençant la photoélectrocatalyse et quelques rappels sur la description des méthodes d'obtention du TiO_2 , en insistant plus particulièrement sur la méthode d'électrodéposition. Nous clôturons ce chapitre par une synthèse bibliographique de l'électrodéposition de TiO_2 .

I.1 Introduction

Avec le souci grandissant de la protection de notre environnement, plus particulièrement pour la gestion de l'eau et de l'air, la recherche sur la photocatalyse hétérogène est un domaine très étudié depuis ces dernières années. Elle débuta il y a quatre décennies ; en 1972, Fujishima et Honda ont mis en évidence la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant des électrodes de dioxyde de titane (TiO_2 sous forme rutile) irradiées sous rayonnement Ultra-Violet (UV) [1]. Depuis cette découverte, les propriétés photocatalytiques de TiO_2 ont été utilisées pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique [2], pour éliminer les bactéries, [3] ainsi que les polluants dans l'air et l'eau [4-5].

La photocatalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence. Cette technologie s'insère au coeur de multiples applications industrielles. En plus de son utilisation pour le traitement de l'eau et de l'air, cette technique semble aussi bien adaptée à l'utilisation à l'intérieur des lieux fermés, comme pour l'utilisation d'éclairage artificiel ayant une partie de leur spectre d'émission dans l'UV [6], ou pour la désodorisation [7], que pour des applications extérieures qui vont du revêtement de TiO_2 (verres, glaces, vitrage, éclairage, bétons,...) ce qui rend ces objets "auto-nettoyants" [8] grâce à leur propriété super-hydrophile [9].

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus attractif et prometteur pour la photocatalyse au vu de ses nombreux avantages. Cependant, son efficacité est limitée par deux problèmes majeurs : la recombinaison de charges et l'activation par la seule irradiation UV. La modification de TiO_2 par l'ajout de différents éléments est considérée comme une solution qui peut augmenter l'efficacité du photocatalyseur face à ces deux problèmes.

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter les principes de base et les mécanismes de la photocatalyse hétérogène. Après la justification du choix du matériau supporté, les applications possibles pour cette technique sont présentées. Ensuite, la modification de TiO₂ a été citée comme une solution pour augmenter l'activité photocatalytique dans le visible. Pour clore ce chapitre, l'état de l'art sur les couches photocatalytiques à base de TiO₂ préparées par pulvérisation cathodique magnétron sera exposé.

I.2 Photocatalyse hétérogène - Généralités et principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est une Technique d'Oxydation Avancée (TOA) qui permet la minéralisation de polluants organiques en CO₂, H₂O et acides minéraux correspondants, contrairement aux techniques traditionnelles comme l'utilisation du charbon actif qui ne permettent que le changement du polluant d'une phase à une autre [10]. Elle est définie comme étant une accélération de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'un semi-conducteur appelé photocatalyseur [11-13]. Elle consiste à l'irradier avec des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite.

Le photocatalyseur généralement utilisé est un semi-conducteur qui présente une bonne aptitude à l'adsorption et caractérisé par une bande interdite (B.I.) relativement faible.

Un semi-conducteur absorbe une radiation de longueur d'onde λ (nm) donnée par la relation(I-1) [14] :

$$\lambda = \frac{1240}{E_g} \quad (\text{I-1})$$

Où : E_g est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. La lumière absorbée suit la loi d'extinction suivante [14] :

$$I = I_0 \exp(\alpha L) \quad (\text{I-2})$$

Où :

I : est l'intensité absorbé

I_0 : est l'intensité du faisceau incident,

α : le coefficient d'extinction

L : la longueur de la zone traversée par le faisceau.

Parmi les photocatalyseurs testés, on trouve : TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS ,

etc... [15] dont le dioxyde de titane TiO_2 est de loin le plus utilisé et le plus étudié soit sous forme de poudre, ou sous forme de couche mince [16-19]. Quelle que soit sa phase cristalline, les bandes de valence et de conduction dans le dioxyde de titane sont formées à partir de l'hybridation des niveaux $\text{O}2p$ et $\text{Ti}3d$ [20]. La figure I.1 présente les positions de bandes de quelques semi-conducteurs et des potentiels standards des principaux couples redox.

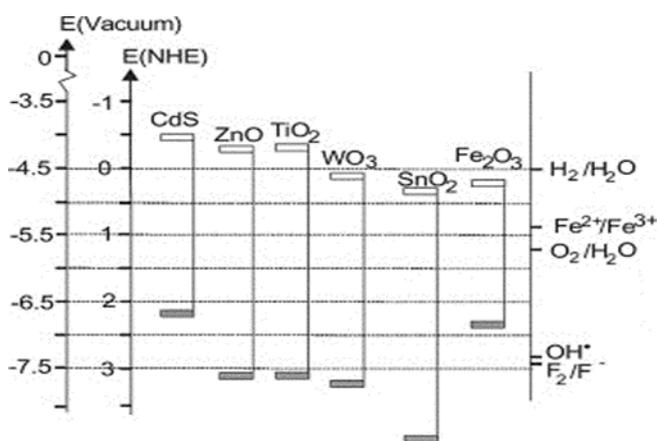


Fig I.1. Positions des bandes de valence et de conduction pour quelques semi-conducteurs par rapport à différents couples redox [21-23].

Bien que moins utilisé que le TiO_2 , l'oxyde de zinc a été le sujet de plusieurs recherches comme photocatalyseur en raison de sa structure électronique et de son efficacité photocatalytique. Cette dernière est contrecarrée par le problème de corrosion qui limite son utilisation à grande échelle [24]. Le TiO_2 constitue un compromis entre l'efficacité et la stabilité contrairement aux autres semi-conducteurs qui sont instables durant l'oxydation photocatalytique.

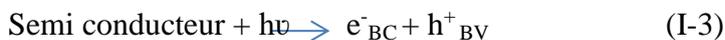
La photocatalyse est un processus qui se produit à la surface du catalyseur et peut être décomposée en 5 étapes successives [25] :

Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du solide activée par la lumière : la diffusion des molécules vers la surface est due au gradient de concentration à l'interface solide/fluide.

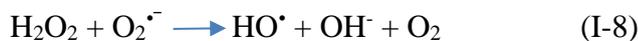
Adsorption du réactif à la surface du photocatalyseur : elle peut être classée en deux familles : la physisorption qui met en jeu des liaisons du type Van der Waals et la chimisorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes.

Réaction de la molécule adsorbée : c'est l'étape la plus importante dans laquelle réside la

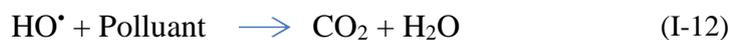
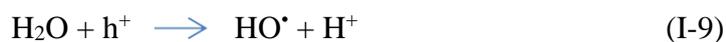
réaction photocatalytique. Lorsque le semi-conducteur est irradié par des photons dont l'énergie est supérieure ou équivalente à son gap d'énergie, un électron e^- peut passer de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une lacune ou trou h^+ dans la bande de valence. Il y a alors création d'une paire électron-trou (e^-/h^+) :



Ces paires e^-/h^+ peuvent se recombiner ou se séparer, migrer jusqu'à la surface et réagir avec d'autres molécules adsorbées susceptibles de donner ou d'accepter les électrons afin de créer des espèces intermédiaires appelées radicaux libres. Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène pour former les superoxydes, les hydroperoxydes et les peroxydes d'hydrogène qui se décomposent par la suite en hydroxyle selon les réactions suivantes :



Les trous réagissent avec des réducteurs donnant lieu à des radicaux oxydants très puissants OH^{\cdot} qui sont capables d'oxyder les molécules organiques présentes jusqu'à minéralisation totale en CO_2 et H_2O selon les réactions suivantes :



-Désorption des produits de réaction : les sites actifs doivent être régénérés après le rejet de H_2O et CO_2 .

-Transfert des produits vers la phase fluide : les produits diffusent vers le fluide.

La figure I.2 résume les phénomènes se produisant lors de l'acte photocatalytique.

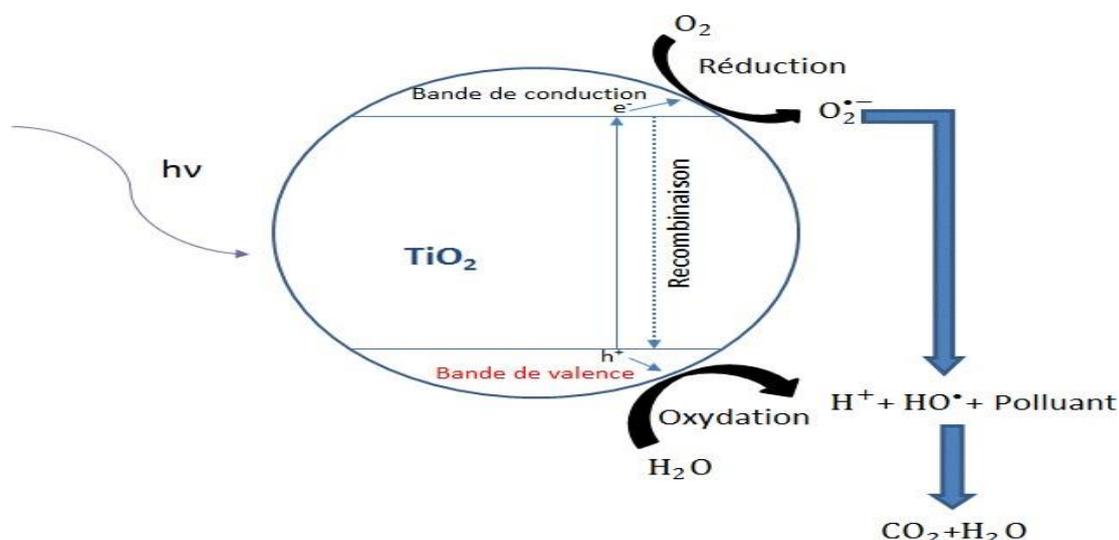


Fig I.2. Principe général de la photocatalyse hétérogène.

La durée de vie des paires (e^-/h^+) est très courte. En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, la recombinaison des charges peut se produire dans le volume du matériau ou à sa surface en engendrant de la chaleur selon la réaction (I-13) [25].



Cette recombinaison de la paire e^-/h^+ peut être évitée par le piégeage des charges via des états électroniques associés à des irrégularités à la surface ou dans la masse du photocatalyseur qui peuvent apparaître lors de sa préparation. Pour que le piégeage soit effectif, sa vitesse doit être supérieure à la vitesse de recombinaison de la paire e^-/h^+ . Le niveau d'énergie de ces pièges diffère de celui du semi-conducteur : il se situe à l'intérieur de sa bande interdite. En présence de H_2O , le piégeage de h^+ conduit à la formation de $\text{H}^+, \text{HO}^\bullet$ et par la suite, produit un radical hydroxyle et un proton [26].

Dans le cas de TiO_2 comme photocatalyseur, les électrons peuvent être piégés par des cations Ti^{4+} , formant ainsi des sites Ti^{3+} [27]. Aussi dans de nombreuses réactions photocatalytiques, l'oxygène piège les électrons et conduit à la formation des anions superoxydes $\text{O}_2^\bullet^-$ [28].

I.3 La photoélectrocatalyse

I.3.1 Introduction

La photocatalyse hétérogène par le TiO_2 a été largement étudiée pour le traitement de l'eau. Plusieurs études ont montrées que l'application de cette méthode peut conduire à

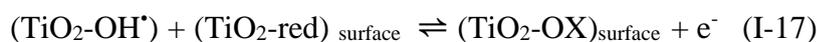
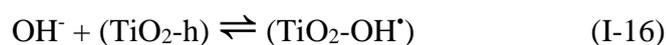
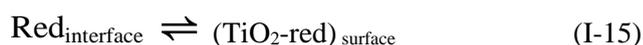
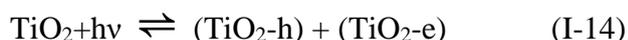
l'élimination complète de la coloration, détoxification, et minéralisation des colorants textiles dans l'eau. Par contre, vu la rapidité de la recombinaison des paires électron-trou (e^-h^+) photogénérés, la réalisation d'un système pratique relatif à l'oxydation photocatalytique n'a pas été achevée avec succès.

Récemment plusieurs essais ont été effectués pour augmenter l'efficacité photocatalytique du TiO_2 . Ces essais incluent la déposition des métaux nobles, dopage des ions, addition des co-adsorbants inorganiques et la technologie photoélectrochimique [29,30].

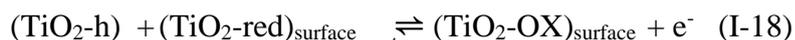
I.3.2 Principe de la photoélectrocatalyse

La photoélectrocatalyse apparaît comme une technique prometteuse pour les études menées sur la dégradation photocatalytique des polluants organiques. Elle est basée sur l'application d'un potentiel anodique extérieur à l'électrode de travail conduisant à la photogénération des paires e^-h^+ dans différentes directions, ce qui implique une réduction de la vitesse de recombinaison de ces paires électron-trou et donc une accélération de l'oxydation des composés organiques [29,30].

Le processus de la réaction photoélectrocatalytique (PEC) à l'anode peut être schématisé comme suit [31]:



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



I.3.3 Facteurs influençant la photoélectrocatalyse

La photoélectrocatalyse est essentiellement influencée par le potentiel imposé, le pH et la concentration initiale du polluant. En effet pour avoir une bonne activité photoélectrocatalytique il faut travailler dans les conditions suivantes: avoir un potentiel imposé le plus élevé possible [32, 33] car ceci minimise mieux la recombinaison des paires e^-/h^+ , il faut que le pH soit acide ou basique pour que le TiO_2 ait une charge de surface et la concentration du polluant doit être minimale.

a- Effet du potentiel appliqué :

L'effet du potentiel appliqué sur la dégradation photoélectrocatalytique a été largement étudié [29,32,33]. Ces études ont montré que la vitesse de dégradation est fortement dépendante du potentiel appliqué. En effet, une augmentation du potentiel appliqué conduit à une augmentation de la vitesse de dégradation. Ceci est dû non seulement au fait que le potentiel externe permet la diminution de la recombinaison des paires électron/trou (e^-/h^+)

photogénérées, mais aussi à l'amélioration des réactions d'électro-oxydation directe et/ou indirecte des anodes sous des potentiels appliqués élevés. Par exemple, la figure I.3 montre que la constante de la vitesse de dégradation augmente deux fois de 0,023 à 0,0539, lorsque le potentiel appliqué passe de 2V à 30V

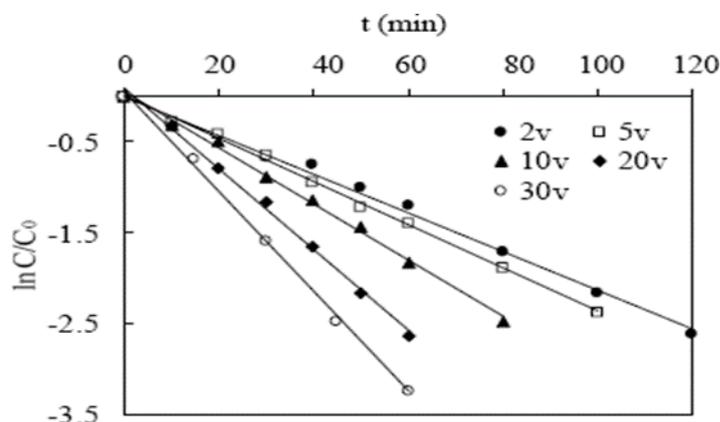


Fig I.3. Exemple d'influence du potentiel appliqué sur la cinétique de la photoélectrocatalyse d'un polluant (RBOKR) [29].

b- Effet de la concentration initiale du polluant :

La dégradation photoélectrocatalytique diminue pour des concentrations initiales élevées du polluant organique. Cet effet est lié à l'excès des molécules adsorbés à la surface du catalyseur qui vont occuper les sites actifs du catalyseur et par la suite causer une diminution de la quantité des radicaux oxydants OH^\bullet . De plus, une grande partie de la lumière est absorbée par ces molécules et une faible proportion atteint la surface et par conséquent l'efficacité de photodégradation diminue. (Fig I.4)

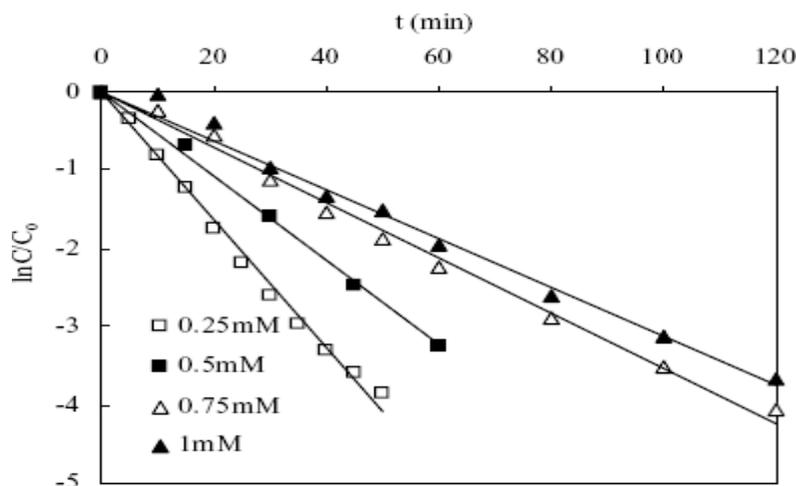


Fig I.4.Exemple d'influence de la concentration initiale du polluant sur la cinétique de la photoélectrocatalyse d'un polluant (RBOKR) [29].

c- Effet du pH :

La valeur du pH affecte énormément la vitesse de dégradation photoélectrocatalytique des composés organiques. Généralement, il faut travailler en milieu acide ou basique pour que le TiO_2 ait une charge de surface en fonction du polluant à détruire favorisant son adsorption à l'interface. De plus, dans certaines conditions, la dégradation photoélectrocatalytique est favorisée en milieu alcalin à cause de la formation d'une quantité de radicaux OH° très importante à ces valeurs de pH [34].

L'effet du pH et de la concentration du méthanol ont été étudiés sous un potentiel imposé de 1V [35]. Le photocourant enregistré est plus important: 8 et $52,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivement pour une concentration de méthanol de 0 et 0,1M. Il augmente linéairement avec la concentration en méthanol selon une loi linéaire de pente 0,45.

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

I.3.4 Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Comme tout procédé de traitement de la pollution, la photocatalyse admet des avantages et des inconvénients. Ces derniers sont résumés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 Avantages et Inconvénients de la photocatalyse [36].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">-Générer un grand nombre de radicaux libres hautement réactifs et dépasser de loin les oxydants classiques en décoloration.-Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses.-Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO₂ et H₂O.-Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération.-Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.	<ul style="list-style-type: none">-Les POAs en général, peuvent produire d'autres substances toxiques indésirables par des produits et une minéralisation complète peut ne pas être possible. Les présences de décapants radicaux réduisent l'efficacité des Procédés dont certains dépendent du pH.-Coûts prohibitifs à leur stade actuel de développement

I.4 Le traitement des eaux

I.4.1 Eaux potables et eaux usées

L'eau est une ressource indispensable pour tous les organismes vivants. Dans de nombreux pays, l'eau est potabilisée pour la consommation et traitée avant d'être rejetée dans la nature (voir Fig I.5). Malheureusement, selon l'organisation mondiale de la santé (OMS), environ 1,8 milliards de personnes, en 2016, ont consommé de l'eau contaminée par des matières fécales et par de nombreux pathogènes responsables de maladies telles que la diarrhée, la dysenterie, la typhoïde ou la poliomyélite. Les estimations montrent que chaque année plus de 500 000 décès par diarrhée se produisent suite à la consommation d'eau contaminée.



Fig I.5. Le traitement des eaux potables et les eaux usées

La potabilisation de l'eau doit respecter les normes bactériologiques et physico-chimiques dépendamment de l'endroit où l'eau est traitée. Au Québec par exemple, les normes sont fixées par le ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques alors qu'en France la réglementation pour l'eau potable est encadrée par la directive européenne 98/83 du 3 novembre 1998. Bien que chaque pays/continent régule ses propres normes de potabilité, les recommandations fournies par l'OMS sont la référence en ce qui concerne le traitement de l'eau afin de la potabiliser.

Le type de traitement dépendra de la qualité des eaux de surface (rivières, fleuves...).

Leur composition se résume à la présence de matières en suspension, de substances dissoutes et de micro-organismes. L'étape la plus importante en potabilisation est la désinfection car les micro-organismes pathogènes ont généralement l'effet le plus néfaste à court terme sur la santé de l'homme. La désinfection est généralement réalisée par chloration car le chlore actif (HClO) est très efficace pour l'élimination des micro-organismes ainsi que pour son effet rémanent dans le réseau de canalisations jusqu'au consommateur. Cependant, le chlore peut réagir avec la matière organique (dissoute ou particulaire) et former de nombreux sous-produits chlorés toxiques pour l'homme à moyen terme. C'est pour cette raison qu'il convient d'éliminer un maximum de composés organiques avant l'étape de chloration.

En pratique, la coagulation chimique est très utilisée pour éliminer la matière colloïdale. L'ajout d'un coagulant (chlorure de fer ou d'aluminium) permet déstabiliser la suspension colloïdale présente dans l'effluent à traiter. L'ajout d'un flocculant (matrice organique)

permettra ensuite de récupérer les matières en suspension via la formation de floccs, séparés par flottation ou décantation. Après ce processus de clarification, l'eau ne contient plus que des substances (in)organiques dissoutes qui peuvent alors être dégradées par une étape de traitement biologique. Une étape d'oxydation chimique, par exemple avec de l'ozone, peut être employée afin d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent avant l'étape de traitement biologique. Finalement, la chloration assure l'effet bactériostatique rémanent indispensable pour véhiculer l'eau dans le réseau de distribution. Il est également possible d'employer des méthodes membranaires même si le coût élevé de ces installations est généralement un frein au développement de cette technologie.

Bien que les étapes de traitement soient semblables entre une usine de potabilisation et une usine d'eaux usées (coagulation/floculation + traitement biologique), la principale différence se situe au niveau du système de désinfection. En effet, dans le cas des eaux usées, la chloration a été interdite à cause de la formation de nombreux sous-produits chlorés (organochlorés et trihalométhanes) qui peuvent être toxiques pour l'environnement.

Le choix du type d'installation dépend de nombreux facteurs comme la qualité de l'eau à traiter ou les normes fixées par la ville, la région, le pays ou encore le continent. Le principal problème à l'heure actuelle dans les filières de traitement des eaux est que de nombreux composés récalcitrants ne sont pas éliminés : les polluants organiques persistants. [37].

I.5 Colorants

I.5.1 Généralités sur les colorants

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique (azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.) ou selon leur domaine d'application.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux attaques microbiennes, , les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation .

I.5.2 Origine de la couleur

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur). Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. Le Tableau I.3 répertorie quelques chromophores identifiés par. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente) alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH₂) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome. Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule.

Les chromophores sont donc des groupes aromatiques (systèmes π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau I.2,

Tableau I.2 Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
N = N : groupe azoïque	NH ₂ : Amino
N = O : groupe nitroso	NHCH ₃ : Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	N(CH ₃) ₂ : Demethylamino
C=C : groupe vinyl	OH: Hydroxyle
C = S : groupe thio carbonyle	OR: Alkoxy
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

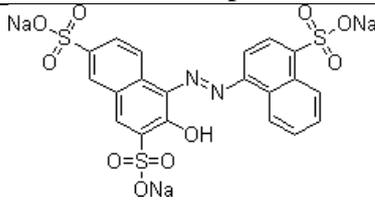
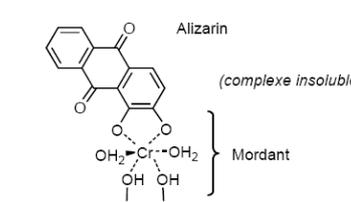
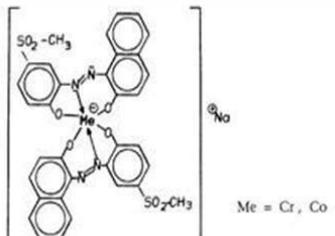
Tableau I.3 Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observé (transmise)
4000 (violet)	Jaune-verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu-vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune-vert)	Violet
5500 (jaune)	bleu nuit
5900 (orange)	Bleu
6400 (rouge)	bleu-vert
7300 (pourpre)	Vert

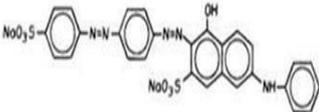
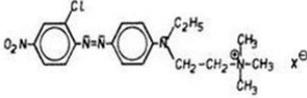
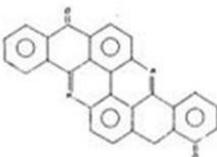
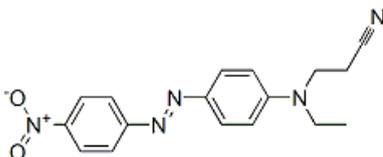
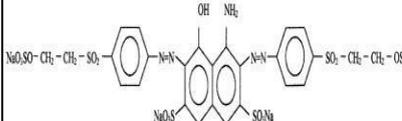
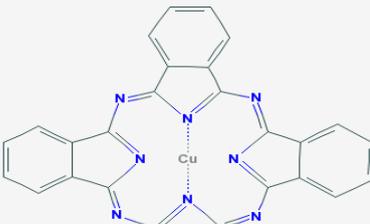
I.5.3 Classification des colorants

Les colorants d'origine synthétique sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de familles chimiques différentes. La classification tinctoriale des colorants est résumée dans le Tableau I.4 suivant

Tableau I.4 Classification des colorants synthétiques

Colorant	Application	Systèmes	Exemple
acides	-polyamide(70 à 75 %) -laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	azoïques	
mordant	-laine -soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	 <p style="text-align: right; margin-right: 50px;">Alizarin (complexe insoluble)</p> <p style="text-align: right; margin-right: 50px;">Mordant</p>
métallifères	-fibres polyamides	Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni,Cu)	 <p style="text-align: right; margin-right: 50px;">Me = Cr, Co</p>

Chapitre I : Étude bibliographique

Directs	- viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates	
Basiques (cationiques)	Fibres: acryliques, polyamide	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire	
au Soufre	Coton et Viscose les polyamides et polyesters rarement la soie	structure chimique exacte n'est pas toujours connue	
de Cuve et leurs Leuco-esters	Teinture et l'impression du coton et des fibres cellulosiques Polyamide et de polyester	Indigoïdes et anthraquinoniques	<p style="text-align: center;">Colorant de cuve</p>  <p style="text-align: center;">Colorant leuco-esters</p>
Dispersés	Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique	- Azoïques 50% - Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques : l'absence de groupes	
Réactifs		Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes	
Pigments	utilisés dans les procédés d'impression	Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzozoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des	

I.5.4 Dégradation des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont les plus communément utilisés en raison de la présence du groupeazo (-N=N-) qui confère à ces produits chimiques, une certaine résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène, propriétés souhaitées pour les vêtements. Notons que plus de 60% de la production mondiale en colorant est utilisé par les industries textiles et plus de la moitié de cette quantité est déversée dans les eaux réceptrices plus ou moins sans traitement. Plus de 53% de colorants azoïques utilisés sont identifiés comme étant des composés stables, non biodégradables. En raison du caractère récalcitrant des colorants de synthèse et à la forte salinité des eaux usées contenant ces colorants, les procédés classiques de traitement biologique sont inefficaces. Sous conditions anaérobies, les colorants azoïques sont facilement réduits en amines aromatiques potentiellement dangereuses. Ces polluants s'accumulent dans la nature et peuvent avoir des effets nocifs pour la santé humaine et la vie aquatique (la faune et la flore). Les eaux usées contenant ces colorants sont connues pour être très résistantes à la plupart des techniques classiques biologiques de traitement des eaux usées.

La précipitation directe par coagulation-floculation, est souvent suivie d'une décantation afin de séparer les énormes quantités de boues produites par le procédé. Notons ici que l'adsorption sur charbon actif est plus efficace pour le traitement des eaux usées par rapport à d'autres procédés physico-chimiques comme la floculation, la coagulation et la précipitation, le traitement sur charbon actif exige plus au moins une concentration en polluant relativement constante afin de prévoir le relargage du composé adsorbé. Les techniques de séparations membranaires telles que l'ultrafiltration, nanofiltration, et l'osmose inverse, sont aussi utilisées. Les procédés utilisant du charbon actif et techniques membranaires sont performants seulement pour des faibles valeurs en DCO. Ces méthodes ne sont pas destructrices, il y'a seulement transfert de la pollution d'une phase à l'autre.

Les techniques membranaires sont limitées dans leurs applications car elles nécessitent un retraitement des solutions concentrées obtenues. Les coûts de retraitement du retentat sont très importants comparés à celui de l'effluent originel. Ces procédés nécessitent alors un investissement supplémentaire afin de dégrader complètement les polluants (exemple, l'incinération). Les charbons actifs, produits relativement coûteux, sont aussi souvent régénérés afin d'être réutilisés dans les processus de traitement.

Les techniques d'oxydation chimique se révèlent un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue :

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée. [38].

I.5.5 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.6 ci-dessous présente la structure moléculaire de l'orange de méthyle.

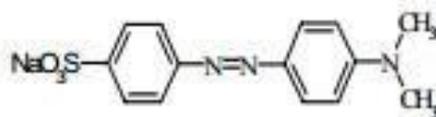


Fig I.6: Structure moléculaire de l'orange de méthyle (OM)

I.5.5.1 Mécanisme possible de photodégradation

Afin de mieux comprendre l'activité photocatalytique de colorant (OM), un mécanisme de photodégradation détaillé sera proposé. La figure I.7 illustre les principales étapes des mécanismes proposés pour la dégradation de OM, à partir desquels les produits intermédiaires pendant le procédé de photocatalyse peuvent être identifiés.

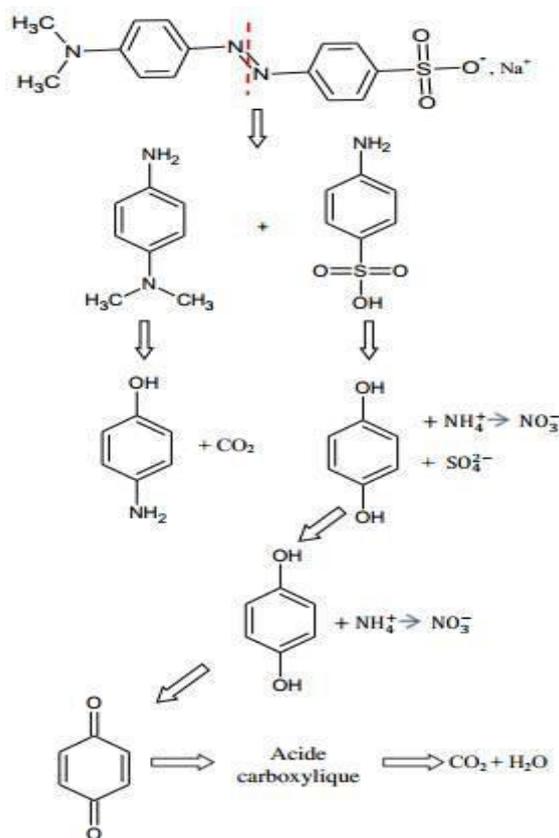
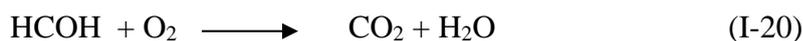


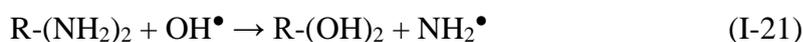
Fig I.7. Mécanisme proposé pour la dégradation du colorant organique [OM]

Pour la dégradation du colorant organique OM (Fig I.7), 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 $OH\cdot$ réagiront 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. Le radical CH_3 réagit avec les OH^\bullet pour produire du CO_2 et H_2O comme produit final.



Le groupement amino ainsi que l'acide sulfonique peuvent se substituer par les radicaux OH^\bullet pour générer les ions nitrate (équations (21-24)) et ions SO_4^{2-} (équations (25) et (26)), respectivement.



L'acide sulfonique réagira avec les radicaux OH^\bullet pour former des ions



I.6 Choix du photocatalyseur : dioxyde de titane TiO_2

I.6.1 Propriétés des semi-conducteurs

1- Semi-conducteurs purs

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

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

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

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

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

Dans un semi-conducteur pur, chaque électron libéré crée un trou \rightarrow concentration de trous = concentration d'électrons libres ($\approx 10^9$ e-/cm³ pour le silicium à 25 °C).

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

3-Semi-conducteurs dopés

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

I.6.2 Electrochimie du semi-conducteur

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

-Différence entre une interface métal/électrolyte et semiconducteur/ électrolyte
L'électrode métallique est considérée, suivant les conditions de polarisation, un puits ou une source parfaite d'électrons, si bien que la charge superficielle de l'électrode se trouve confinée dans une épaisseur beaucoup plus petite que l'épaisseur de la *couche d'Helmutz*

La différence de potentiel qui s'instaure entre l'électrode et l'électrolyte dans ce cas presque exclusivement dans la solution, dans la double *couche électrochimique*.

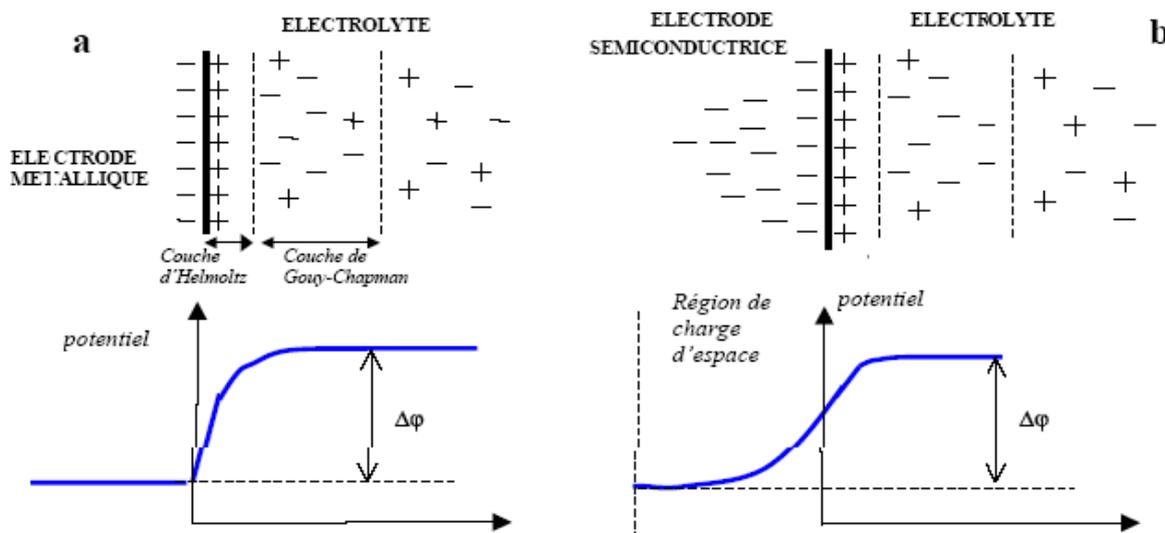


Fig I.8. Représentation schématisée de l'interface métal/électrolyte(a) et semi-conducteur /électrolyte(b).

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

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

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

- L'équilibre électrochimique est tel qu'aucune différence de potentiel ne s'établit entre l'électrode et la solution, ou bien l'électrode est polarisée de manière à ce que cette différence de potentiel soit nulle : Les bandes sont plates. Le potentiel pour lequel cette situation est observée est nommé **potentiel de bande plate (V_{pb})**.

- Pour un semi-conducteur de type n (resp. Type p), l'électrode est polarisée anodiquement (resp. Cathodiquement), Les porteurs majoritaires (électrons pour un semi-conducteur de type n et trous pour un type p) sont transférés profondément dans l'électrode et ne peuvent participer aux réactions électrochimiques.

Le semi-conducteur est dit alors en **situation d'appauvrissement**.

- Pour un semi-conducteur de type n (resp. type p), l'électrode est polarisée cathodiquement (resp. anodiquement) . Les porteurs majoritaires s'accumulent cette fois à la surface

de l'électrode. L'établissement d'un courant entre l'électrode et l'électrolyte est possible. Les éventuelles réactions électrochimiques sont possibles. Le semi-conducteur est dit alors en *situation d'accumulation*.

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

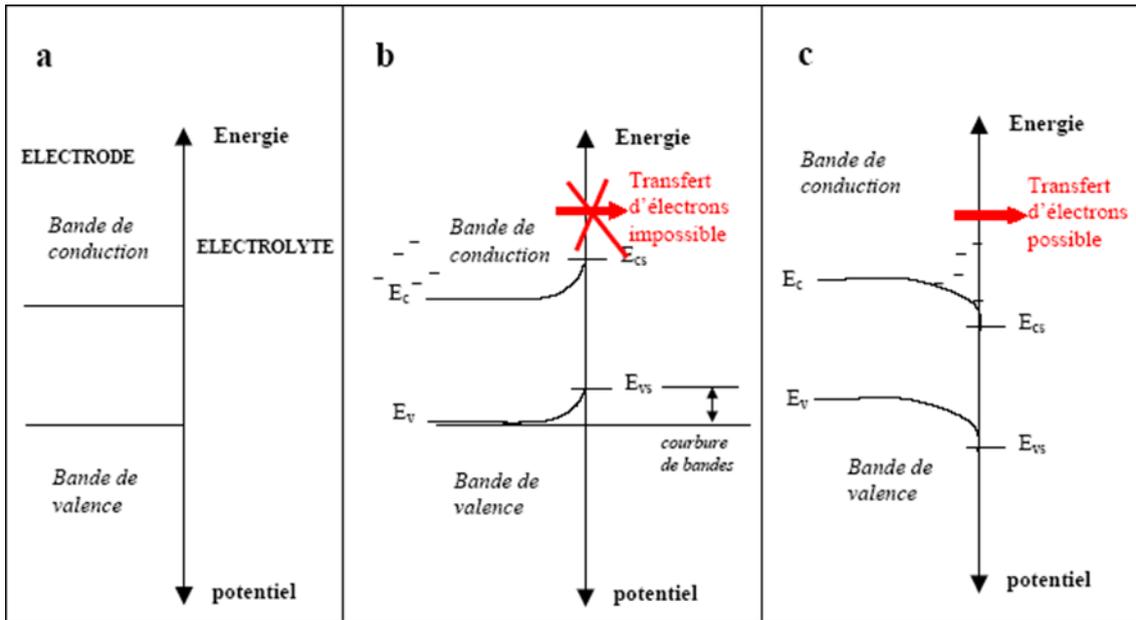


Fig I.9. Situations énergétiques possibles d'un semi-conducteur de type n. Situations de bande plates(a) ; Situation d'appauvrissement(b) ; Situation d'accumulation(c).

La situation d'appauvrissement interfaciale est très utile pour caractériser la nature d'un semi-conducteur (type n ou type p). En effet, dans une telle configuration de charge, la capacité d'interface C vérifie la relation de *Mott-schotky* : (I-27)

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

C_{dc} étant la capacité de double couche, ϵ la constante diélectrique du milieu d'étude, ϵ_0 La permittivité du vide, N le taux de dopage, e_0 la charge de l'électron, k la constante de Boltzman, T la température, V_{pb} potentiel de bande plate et V le potentiel appliqué à l'électrode. $V - V_{bp}$ représente la courbure des bandes du semi-conducteur et le tracé $1 / C^2$ en fonction potentiel appliqué conduira donc à une droite de pente positive pour un semiconducteur de type n et négative pour un de type p. [39].

Le grand nombre de travaux de recherches consacrés à la synthèse et à la caractérisation du TiO_2 montre qu'il continue d'être un matériau suscitant l'intérêt des chercheurs [40, 41] pour des applications allant de la détection à la photocatalyse [42,43] et à la protection de l'environnement [44].

I.7 Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques

Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photocatalytiques. La liste des principaux solides étudiés est présentée dans le tableau I-5, avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (BV), bande de conduction (BC), l'énergie du gap et la longueur d'onde permettant d'activer le catalyseur [45].

Pour franchir ce gap, la radiation doit être égale ou inférieure à l'énergie du gap.

Tableau I-5 Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH=1.

Semi-conducteur	BV (eV)	BC (eV)	Gap (eV)	λ (nm)
TiO ₂ anatase	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

Parmi la liste des semi-conducteurs cités dans le tableau I-1, TiO₂ s'est avéré le plus approprié pour la plupart des applications environnementales courantes. Comme l'on peut voir sur le graphique de la figure I.10, ces dernières années, le nombre de travaux sur TiO₂ comme photocatalyseur a fortement augmenté. En effet, il est biologiquement et chimiquement inerte, résiste à la corrosion chimique et est très peu cher. D'autre part, le TiO₂ présente un intérêt spécial car il utilise une partie de la lumière solaire, ceci étant dû à une séparation énergétique appropriée entre la BV et la BC. L'oxyde de zinc, ZnO, semble tout aussi utilisable que le TiO₂, mais il ne résiste pas aux solutions acides. D'autres ces semi-conducteurs absorbent quant à eux une grande partie du spectre de la lumière solaire, mais ils se dégradent durant leur utilisation au cours des cycles photocatalytiques.

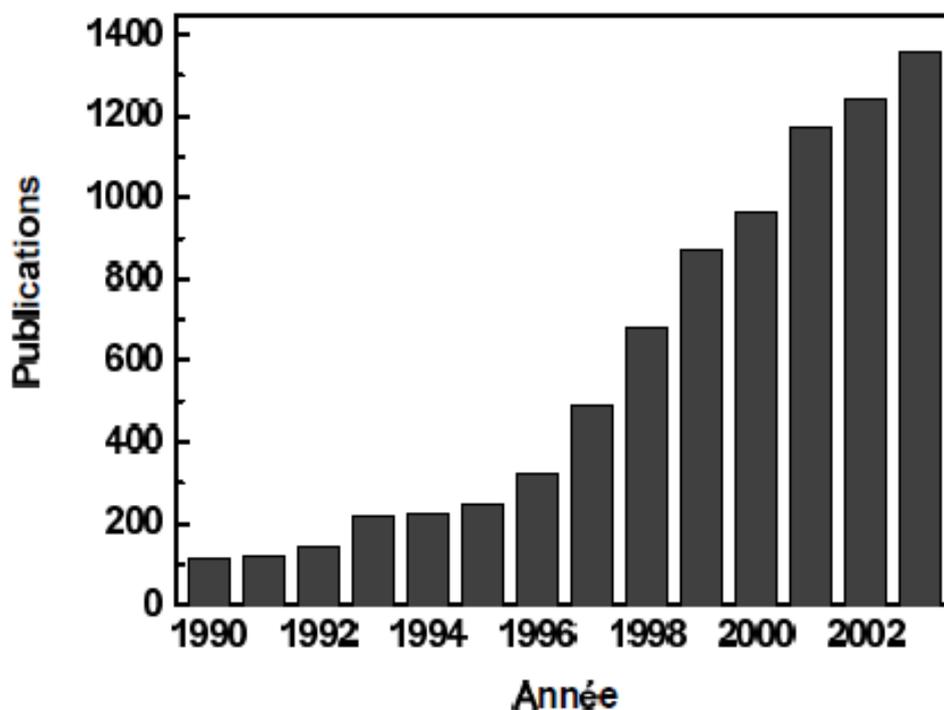


Fig I.10. Evolution du nombre annuel de publications traitant de TiO₂ comme photocatalyseur

I.7.1 Formes cristallines de TiO₂

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite et aussi un grand nombre de formes qui sont obtenues sous de hautes pressions. Seuls les phases rutile et anatase jouent un rôle dans les applications de TiO₂. Il faut ajouter que le TiO₂ peut présenter des formes non stoechiométriques de type TiO_{2-x}. Les structures du rutile et de l'anatase sont présentées sur la figure I.11.

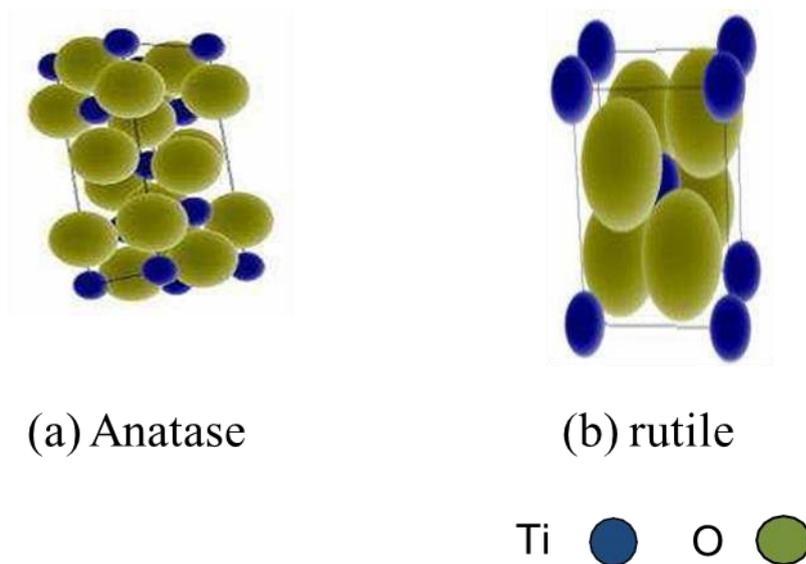


Fig I.11. structures cristallines du TiO₂

Leurs principales caractéristiques structurales sont données dans le tableau I-6.

Tableau I.6 Données structurales sur l'anatase et le rutile.

	Paramètres de maille à 25°C	Groupe d'espace	Densité
Rutile	$a = b = 4,593 \text{ \AA}$ $c = 2,959 \text{ \AA}$	D _{4h}	4,20 à 5,60
Anatase	$a = b = 3,785 \text{ \AA}$ $c = 9,514 \text{ \AA}$	D _{4h}	3,82 à 3,97

Deux formes cristallines du TiO₂ ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [46]. L'anatase a un gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm), correspondant à la lumière ultraviolette [47]. Il a été montré que l'anatase était la forme la plus active [48,49] sur le plan photocatalytique.

I.7.2 Propriétés et domaine d'application de TiO₂:

Le bioxyde de titane (TiO₂) appartient à la famille des oxydes de métaux de transition [50], sa densité est de 4,2 et il est très sensible à la température [51]. Il représente le semiconducteur de prédilection pour la production de films nanostructurés. Il est lui-même blanc, donc insensible à la lumière visible, et ne commence à adsorber que dans le proche ultraviolet et présente un autre caractère particulier c'est la super-hydrophilité [52]. Son absence de toxicité en autorise l'emploi comme abrasif des pâtes dentifrices ou d'autres applications cosmétique et comme pigment pour les peintures blanches pour remplacer les autres oxydes.

Il est utilisé comme un pigment blanc dans les peintures (51% de production totale), plastique (19%), et papier (17%). Dans d'autres cas, la photoactivité du TiO₂ joue un rôle très important pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants [53], pour des produits toxiques [54], des bactéries [55], la décomposition de l'eau [56], les piles solaires nanocristallines à base de colorants [57] etc.....

Enfin, grâce à ses autres propriétés, TiO₂ est utilisé comme matériau dans les batteries [58], le domaine médical pour les traitements thérapeutiques des cellules cancéreuses [59], et comme couches protectrices contre la corrosion [60].

I.7.3 Application photocatalytique du TiO₂

L'activité photocatalytique du TiO₂ est un processus bien connu et employé, le plus souvent, pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé. Parmi les très nombreuses familles de substances dégradables photocatalytiquement, on peut par exemple citer des composés aromatiques (benzène, toluène...), des composés halogénés (bromoforme, trichloroéthane...), hydroxylés (méthanol, propanol...), soufrés, azotés, des éthers, des acides (acide benzoïque, formique...), des pesticides [61,62]. Il a été observé que le taux de dégradation est sensiblement le même pour une très grande part des molécules photocatalytiquement dégradables. Cette absence de sélectivité est plutôt un avantage car elle permet une très forte dégradation de tous les polluants quel que soit leur degré de toxicité [62].

La figure I.12 présente les activités photocatalytiques des matériaux les plus étudiés en termes de la quantité totale d'un colorant, de Bleu de Méthylène (BM), adsorbé en fonction du temps d'irradiation [63].

L'évaluation de l'activité photocatalytique en suivant la cinétique de dégradation du BM révèle que le TiO₂, ZnO et le SrTiO₃ sont les semi-conducteurs les plus efficaces.

Cependant le succès de ces deux derniers est limité par le problème de corrosion et de la stabilité chimique, ce qui rend le dioxyde de titane le plus intéressant des photocatalyseurs.

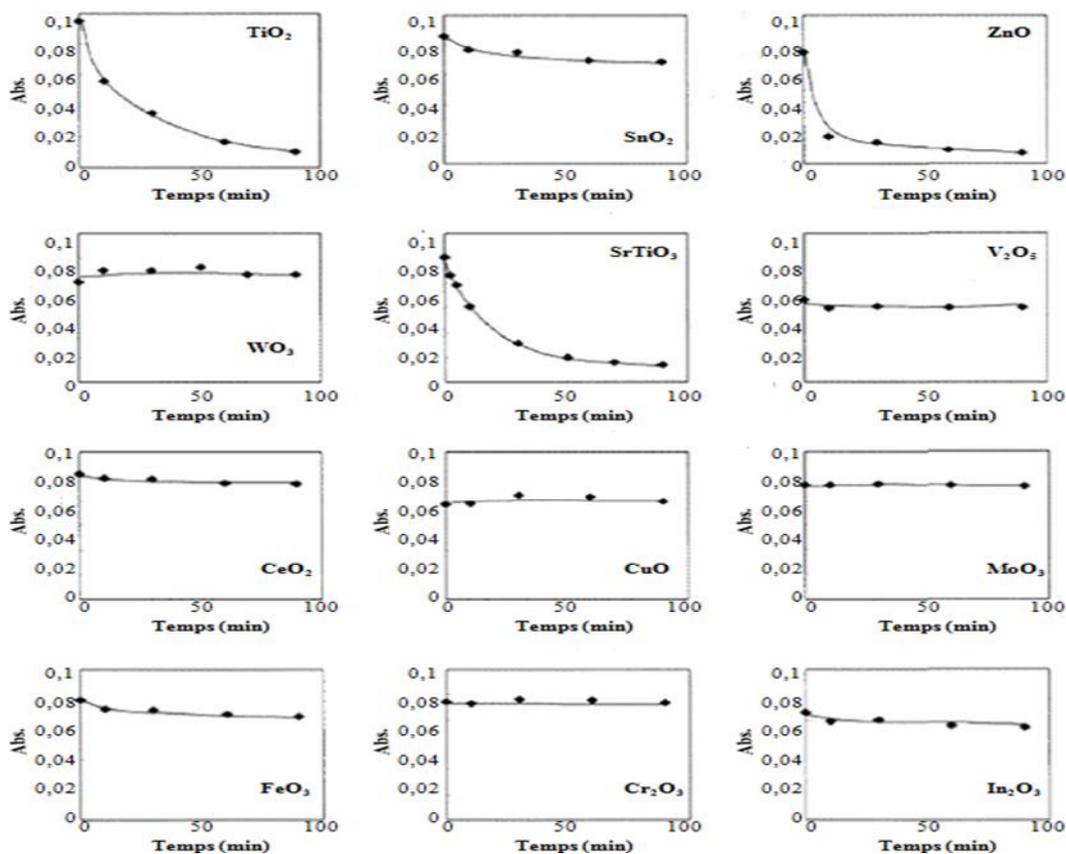


Fig I.12. Quantité totale du colorant adsorbé par différentes oxydes en fonction du temps d'irradiation [63]

I.7.4 TiO₂ poudre et supporté

Le dioxyde de titane est utilisé sous forme de poudre ou déposé sur des supports (verre, tissus, plaques). Lorsqu'il est utilisé sous forme de poudre, il est difficile de séparer la solution colloïdale et de l'éliminer après traitement ce qui s'avère délicat et très coûteux. C'est pour cette raison que la synthèse de couches photocatalytiques supportées à base de dioxyde de titane fait apparaître une solution intéressante pour éviter l'étape délicate et onéreuse de la filtration. Cependant l'activité photocatalytique de TiO₂ en suspension est généralement plus grande que celle de couches minces [64] du fait d'une plus grande surface spécifique.

I.7.5 Préparation du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane peut être préparé en forme de poudre, de cristaux, ou de films minces, par plusieurs voies chimique ou physique et par voie électrochimique procédé que nous avons utilisé dans notre étude. Parmi ces méthodes on cite :

I.7.5.1 Méthode Sol-Gel

Cette méthode est utilisée pour la synthèse de films minces, de poudres et de membranes. Selon la voie synthétique utilisée, on peut obtenir des oxydes ayant différentes propriétés physiques et chimiques. Cette méthode est utilisée pour l'élaboration de couches minces de TiO_2 par hydrolyse et condensation (avec formation du polymère) d'alkoxides du titane [65].

I.7.5.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique CVD (Chemical vapour deposition) est une technique largement utilisée pour recouvrir des grandes surfaces dans une durée de temps courte. Dans l'industrie, cette technique est souvent employée dans un processus continu pour produire des films céramiques et semi-conducteurs. La technique CVD diffère selon l'usage de la pression, et les précurseurs. La formation des oxydes à partir des métaux est réalisée par des réactions chimiques ou décomposition d'un précurseur dans la phase du gaz. Le bioxyde de titane est déposé par cette technique en utilisant les organométalliques de titane [66].

I.7.5.3 Pyrolyse (SPD)

Le pyrolyse (SPD: spray déposition) est une technique de déposition de l'aérosol pour former des films minces et des poudres, elle est utilisée pour préparer des couches minces de l'oxyde de titane [67].

I.7.5.4 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

C'est une autre technique de déposition des films minces. Les films sont formés à partir la phase gazeuse, mais ici sans transformation chimique de précurseur. Par conséquent, ce sont seulement les substances qui sont stables dans la phase gazeuse qui peuvent être dirigées vers le substrat. Généralement la technique PVD utilise l'évaporation thermique dans laquelle l'élément s'est évaporé dans un creuset et déposée sur un substrat et on l'utilise beaucoup pour l'obtention des couches minces de TiO_2 .

I.7.5.5 Synthèse électrochimique de l'oxyde de titane TiO_2

La synthèse électrochimique est également utilisée pour préparer des films minces épitaxiaux et nano poreux. Les paramètres variables de l'électrolyse comme la densité de courant, la température et le pH peuvent contrôler facilement les caractéristiques des films. Bien que l'électrodéposition des films TiO_2 est réalisée à l'aide de plusieurs composés de Ti tels que TiCl_3 [68], $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ [69], $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ [70], Ti poudre et l'isopropoxyde de

titane [71-72]. L'usage des sels de titane inorganiques dans les solutions aqueuses est toujours accompagné par des difficultés, dû à la haute tendance des sels à s'hydrolyser. Par conséquent, l'électrolyse exige un milieu acide et un environnement oxygène-libre [73]. Les solutions non-aqueuses représentent une option pour vaincre ce problème [74].

a- Notions sur l'électrodéposition

L'électrodéposition est le processus de formation d'une couche mince de métal sur un substrat métallique par voie électrochimique pour modifier ses propriétés de surface, à savoir : améliorer les propriétés électriques, la résistance à la corrosion, la tolérance de la chaleur et pour le décor des surfaces.

Rappelons le principe général du dépôt électrolytique. L'échantillon sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, il baigne dans un électrolyte : solution chimique contenant des ions métalliques Mn^+ de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire vers l'échantillon. L'ion métallique Mn^+ est neutralisé par les électrons e^- fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M, suivant la réaction :



- Application de la loi de Faraday

Lorsqu'on dépose un métal M de masse m par électrolyse à partir d'ions métalliques M^{n+} ou à partir des espèces dans lesquelles l'élément M est au nombre d'oxydation n, la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec la loi de Faraday [75]:

$$m = (M.I.t)/(n.F) \quad (I-29)$$

Où I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal et F le faraday.

La vitesse de déposition v peut être déduite de l'expression précédente :

- Si on appelle ε l'épaisseur de métal déposée pendant le temps t, $v = \varepsilon / t$.

La masse m peut être exprimée en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt :

$$m = \rho S \varepsilon \quad (1)$$

$$\text{or } m = (M.I.t)/(n.F) = (M.i.S.t)/(n.F) \quad (2)$$

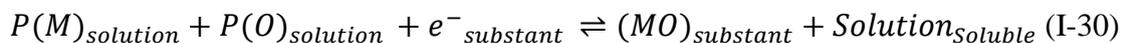
De (1) et (2), on déduit : $v = \varepsilon/t = M.i/n.F\rho$

ou i: est la densité de courant.

b- L'électrodéposition cathodique des oxydes

Le mécanisme de l'électrodéposition d'un oxyde diffère de celui d'un métal simple.

La réaction totale simplifiée de formation de l'oxyde par l'électrodéposition cathodique peut être résumée comme :



Avec P (M) précurseur de métal et P (O) précurseur de l'oxygène. Ces derniers doivent être dissous dans une solution.

Les propriétés redox dépendent du précurseur P(i) et changent en fonction de celui-ci. Le mécanisme d'électrodéposition cathodique d'oxyde peut être divisé en deux catégories différentes :

-Dans un premier temps, le précurseur du couple redox est l'espèce du métal.

Comme c'est illustré dans la réaction générale ($M^{(n+)}$ à $M^{(n-2x)}$)



La préparation cathodique de Cu_2O , de semi-conducteur type p, est un exemple de cette méthode [76].

Le précurseur du métal peut être aussi une espèce complexe, LM avec L un ligand



Généralement, L est un peroxyde et LM est un peroxyde espèce. L'électrosynthèse de WO_3 est un exemple dans cette catégorie [77].

Deuxième cas, le précurseur du redox est l'oxygène précurseur (AO distingué) tel qu' O_2 [78], NO_2 [71] ou H_2O_2 [79].



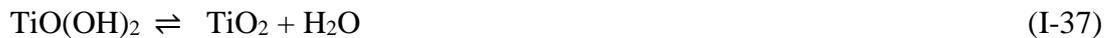
Avec la présence de l'espèce du métal dissoute dans la solution et l'augmentation locale du pH à la surface de l'électrode, les ions métalliques précipitent directement sur la surface de l'électrode comme un oxyde ou un hydroxyde et forment un film qui couvre l'électrode.



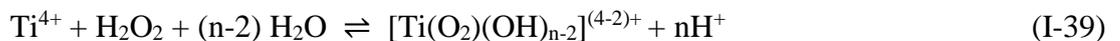
I.7.6 Synthèse bibliographique sur l'électrodéposition de TiO₂

Dans ce qui suit nous résumons les principaux travaux traitant l'élaboration des oxydes de titane. Natarajan et Nogami [71] ont préparé les bains de la déposition en trois étapes :

Premièrement, la poudre Ti métallique a été dissoute dans un mélange aqueux de H₂O₂ et l'ammoniac. Deuxièmement, la solution résultante a été chauffée pour enlever l'excès de H₂O₂ et l'ammoniac et produire un gel jaune qu'ils ont supposé comme une formation hydroxyde de Ti (TiO(OH)₂xH₂O). Troisièmement, le gel a été dissous dans une solution de H₂SO₄ de 2M pour donner une solution rouge qu'ils ont considéré comme étant une solution aqueuse d'oxysulfate Ti (TiOSO₄). Finalement, la solution Ti a été mélangée avec une solution aqueuse de KNO₃ à un rapport approprié. Le nitrate est réduit pour produire l'ion OH⁻ à la cathode au-dessous de 0.9 V, et l'on aboutit à la formation de l'oxyde selon les réactions suivantes:



I. Zhitomirsky [80] a procédé à l'électrosynthèse cathodique de film de TiO₂ sur un substrat de Pt. A partir de l'hydrolyse de TiCl₄, le sel est dissous dans un mélange d'eau et d'alcool CH₃OH. Le poids des dépôts de TiO₂ a été étudié au cours de leur déposition. Il a proposé le mécanisme suivant pour l'obtention de l'oxyde :



Yasumichi Matsumoto et col [81] ont préparé un film de TiO₂ sur l'alumine.

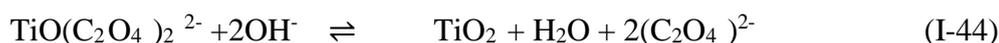
L'électrodéposition initiale s'effectuant par hydrolyse de (NH₄)₂[TiO (C₂O₄)₂], suivie par une électrolyse pulsée de TiCl₃. C'est une technique permettant la préparation de mésopores.

L'effet photo catalytique favorise la formation de nanoparticules de TiO₂ qui se rangent directement sur le substrat de l'alumine (Al/Al₂O₃). Les dimensions des particules de TiO₂ dans le film préparé été approximativement de 5 nm, ils ont consisté un mélange de l'anatase,

rutile et phases amorphes. Ce film avait une haute activité catalytique pour la décomposition d'éthanol même sous illumination de la lampe fluorescente. De plus, le coût de la préparation est très bas comparé avec les autres méthodes.

Par conséquent, la plaque Al/Al₂O₃ / TiO₂ est très utile pour la photodécomposition d'une contamination chimique dans l'atmosphère. Ils ont détaillé les mécanismes de la déposition de TiO₂ qui peuvent se résumer comme suit :

A partir NH₄ [TiO(C₂O₄)₂] :



A partir TiCl₃ :



En se basant toujours sur la technique électrochimique Yasumichi Matsumoto et Yoshie Ishikawa [74], ont déposé un film de TiO₂ par une méthode électrochimique simple qui utilise une anode de titane sacrificielle, comme une source du cation dans un bain de I₂⁻ dissous dans l'acétone où le solvant contient des ions de l'iodure comme un électrolyte secondaire. L'étape initiale de l'électrolyse commence par l'oxydation anodique de Ti qui s'est produite en présence d'eau comme une impureté dans l'acétone. Le film de TiO₂ déposé sur la surface de la cathode découle de la dissolution de l'anode en présence d'ions de l'iodure.

Les morphologies des films déposés dépendent de l'épaisseur du film, qui est déterminée par le voltage appliqué pendant l'électrolyse. De plus, les films obtenus montrent une activité photo catalytique pour la décomposition de l'éthanol gazeux. Là également, un mécanisme détaillé de l'électrodéposition est donné par les auteurs :



Yoshie Ishikawa et Yasumichi Matsumoto [82], ont déposé le TiO₂ sur les pores d'alumine dur (Al/Al₂O₃/TiO₂) par électrolyse alternative de la solution (NH₄)₂[TiO(C₂O₄)₂] où l'alumine a été préparé par oxydation anodique d'aluminium dans l'acide sulfurique Al/Al₂O₃). Quand l'électrolyse a été effectuée dans la solution (NH₄)₂[TiO(C₂O₄)₂] en présence l'électrode de Al/Al₂O₃, un courant cathodique dû à la réduction de H⁺ et/ou H₂O a été observé à approximativement -10 V, en menant à la déposition de TiO₂. Par conséquence, le TiO₂ en se déposant conduit à l'augmentation du pH, découlant des réactions de la réduction électrochimiques de H⁺ /ou H₂O dans les pores de l'alumine. Le TiO₂ déposé était hautement dispersé dans les pores de l'alumine. Le TiO₂ préparé dans les pores (Al/Al₂O₃/TiO₂) a montré une haute activité de la photo catalyse pour la décomposition d'éthanol comparée à TiO₂ déposée directement sur une surface (Al/TiO₂).

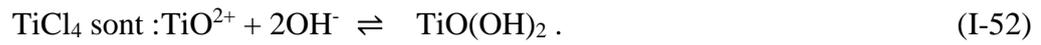
S. Karuppuchamy et col [83], ont déposé cathodiquement le bioxyde du titane (TiO₂). Le film mince de TiO₂ a été synthétisé dans le but de développer une nouvelle alternative rentable en matière de photoélectrode pour les cellules solaires sensibilisées par des colorants (DSCs). La préparation du film mince d'anatase poreux de TiO₂ modifié par l'acide du bis(4,4V-dicarboxylic du cis-dithiocyanato 2,2V bi pyridine)ruthénium(II) a été effectué selon trois étapes: l'électrodéposition cathodique d'un film mince d'hydroxyde Ti d'une solution aqueuse acide qui contient TiOSO₄, H₂O₂ et KNO₃, traitement thermique du film à 400°C et adsorption du colorant.

Kang-Jin Kima, et col [84] ont impliqué l'utilisation du bromure du cetyltriméthylammonium comme surfactant cationique (CTAB) lors de la déposition cathodique de bioxyde du titane par hydrolyse des solutions TiCl₄ et TiCl₃ par voltampérométrie cyclique. Pour la première fois, ils ont obtenus des films anatase craquelés et opaques de TiO₂ qu'ils ont caractérisé à l'aide de spectres Raman et SEM. Le choix de TiCl₄ comme précurseur pour l'électrodéposition est une vraie et nouvelle approche pour la recherche dans le domaine des cellules solaires sensibilisées par les colorants (DSSCs). Ils ont notés aussi que l'ion NO₃⁻ est essentiel pour une telle déposition. Dans les mêmes conditions, un film TiO₂ a été obtenu en présence de CTAB dans l'électrolyte KNO₃ plus épais que le film a été obtenu sans CTAB. L'utilisation de CTAB a conduit à une efficacité et augmentation de la conversion d'énergie des cellules DSSC. Ils ont proposé aussi Les mécanismes de la déposition électrochimique :



Les réactions d'électrodéposition de TiO₂ à partir de

Chapitre I : Étude bibliographique



Les réactions d'électrodéposition de TiO_2 à partir de



Finalement, le film de TiO_2 a été obtenu après le recuit du gel hydroxyde à l'air libre.

Références bibliographiques

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*. 238 (1972), 37-38.
- [2] K. Maeda, J. Photochem. Photobiol. C 12 (2011), 237-268.
- [3] K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Photochem. Photobiol. A 156. (2003), 227-233.
- [4] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C*. 1 (2000), 1-21.
- [5] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008), 515-582.
- [6] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Bkc Inc., Tokyo. (1999), 1-176.
- [7] S. Redon-Clauzard, M. Crocq, *Science & Vie*. 1009 (2001), 134-135.
- [8] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, *Catalysis Today*.63 (2000), 363-369.
- [9] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* 388 (1997), 431-432.
- [10] M.I Litter, *Appl. Catal., B: Environ.* 23 (1999), 89-114.
- [11] S.E. Braslavsky, K.N. Houk, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988), 1055-1106.
- [12] J.W. Verhoven, *Pure Appl.Chem.* 68 (1996), 2223-2286.
- [13] N. Serpone, A. Salinaro, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999), 303-320.
- [14] H. Anders, G. Michael, *Chem. Rev.* 95 (1995), 49-68.
- [15] C. Karunakaran, P. Anilkumar, *J. Molecular Catal. A: Chem.* 265 (2007), 153-158.
- [16] F. Sunada, A. Heller, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), 282-286.
- [17] C. Shifu, *Environ Sci.* 17 (1996), 33-37.
- [18] A. Fernandez, G. Lassaletta, V.M. Jimenez, A. Justo, A R. Gonzalez-Elipse, J M. Herrman, H. Tahihi, Y. Aît Ichou, *Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1995), 49-63.
- [19] N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama, *J. Catal.* 177 (1998), 240-246.[20] S.-D. Mo et W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* . 51 (1995), 13023-13032.
- [21] N. Serpone, *Solar Energy Mater Solar Cells.* 38 (1995), 369-379.[22] M. Grätzel, *Nature*. 414 (2001), 44-338.
- [23] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry.* 32 (2004), 33-177.
- [24] R. van de Krol, Y.Q. Liang, J. Schoonman, *J. Mater. Chem.* 18 (2008), 2311-2320.
- [25] J.M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999), 115-129.
- [26] H. Gerischer, D.F.Ollis, H.Al-Ekabi, Eds.Elsevier: Amsterdam. (1993), 1-17.
- [27] H. Gerischer, A. Heller, *J. Electrochem.Soc.* 139 (1992), 113-118.
- [28] D.T. Sawyer, J.S.Valentine, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981), 393-400.

- [29] W. Zhang, T. An, X. Xiao, *Applied Catalysis A*: 255 (2003), 221-229.
- [30] J. Chen, M. Lui, J. Zhang, *Journal of Environmental Management* 70 (2004), 43-47. [31] H. Liu, X.Z. Li, Y.J. Leng, and W.Z. Li, *J.Phys.Chem.B* 107 (2003), 8988-8996.
- [32] Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 610 (2007), 179-185.
- [33] D. Jiang, H. Zhao, *Journal of Photochemistry and Photobiology: Chemistry* 144 (2001), 197-204.
- [34] C-C.Wang, C-K. Lee, *Dyes and Pigments* 76 (2008), 817-824.
- [35] A. Atef, B.Y Adel, B. Latifa, Master en Chimie Analytique, Université de Tunis El Manar-Faculté des Science de Tunis, (2008).
- [36] I. ROUBAH, Master en Génie des Procédés, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, (2017).
- [37] Cédric Marien, THÈSE doctorat , chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé ,UNIVERSITÉ DE STRASBOURG, (2017).
- [38] C.Derradji, thèse de doctorat en Génie chimique, Université Ferhat Abbas,(2012).
- [39] Atef Atyaoui, thèse de doctorat en COTUTELLE EN CHIMIE, UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE,(2013).
- [40] V. E. Henrich, P. A. Cox, University press, Cambridge, (1994).
- [41] R. Persaud, T. E. Madey, Eds. D. A. King, D. P. Woodruff. 8 (1997).
- [42] A. Mills, H. R. Davies, D. Worsley., *Chem. Soc. Rev.* 22 (1993), 417.
- [43] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun., *Chem. Rev.* 93 (1993), 671.
- [44] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann., *Chem. Rev.* 95 (1995),69.
- [45] Parra Cardona, S. P. Thèse EPFL, (2001).
- [46] Blake, D. M.; Maness, P. C.; Huang, Z.; Jacoby, W. A. *Separation and Purification Methods* (1999), 28 , 1.
- [47] Rajeshwar, K. *Journal of Applied Electrochemistry* (1995),25, 1067.
- [48] Schindler, K. M.; Kunst, M. *Journal of Physical Chemistry* (1990),94 , 8222.
- [49] Hsien, Y-H.; Chang, C.-F.; Chen Y.-H.; Cheng, S. *Applied catalysis*(2001),31 , 241.
- [50] M. Koelsch, S. Cassaignon, J.F. Guille-moles, J.P. Jolivet, *Thin Solid Films*, 403–404 (2002), 312.
- [51] L.Nikolaiv, « chimie moderne. Edition Mir Moscou.(1974).
- [52] S. Karuppuchamy, J-M. Jeonga, D.P. Amalnerkarc, H. Minourab. *Vacuum*, 80 (2006), 494.
- [53] M. H. Habibi, H. Vosooghianmm, *J.Photochem. Photobiol.A: Chem..* 174(2005), 45.
- [54] G. Waldner, M. Pourmodjib, R. Bauer, M. Neumann-Spallart. *J. Chemosphere* 50(2003),

989.

[55] K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J Photochemi. Photobiol.A: Chemi.*156 (2003), 227.

[56] M. Radecka *J. Thin Solid Films.* 451–452 (2004), 98

[57] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, *J. Am. Chem.Soc.* 115 (1993), 6382.

[58] S. Y. Huang, L. Kavanfl, I. Exnar, M. Gratzel, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), 9.

[59] Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, *J. Photochemi. Photobiol C: Photochemis Rev.*, 1 (2000), 1.

[60] Raghavan Subasri , Tadashi Shinohara, *Electrochemistry Communications*, 5 (2003), 897.

[61] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller; *Prog. Solid State Chem.*; 32, (2004), 33-177.[58] J. M. Herrmann; *Catal. Tod.*; 53, (1999), 115-129.

[59] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Chem. Mater.* 14 (2002),2812-2816.

[60] I N-Martyanov, K J-Klabunde, *Journal of Catalysis*, 225 (2004), 408-416.

[61] H. Choi , E. Stathatos , Dionysios D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: environmental.* 63 (2006), 60.

[62] K.L. Choy, *J. Progress in Materials Science.* 48 (2003), 57.

[63] L. Kavan, M. Gratzel, *J Electrochim. Acta.* 40(1995), 652.

[64] Matsumoto Y, Adachi H, Hombo J. *J Am Ceram Soc.* 76(1993), 769 [65]S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura. *Vacuum*, 1 (2007), 708.

[66] Y. Ishikawa, Y. Matsumoto. *Solid State Ionics.*151 (2002), 213.

[67] C. Natarajan and G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), 1547.

[68] Rosen. Shacham,David. Avenir,Daniel. Mandler, *J. Sol-Gel Science and Technology.*31 (2004), 329.

[69] I. Zhitomirsky. *J. Mater Lett.*33(1998),305.

[70] K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto, *Electrochim. Acta.* 47 (2002), 3309.

[71] C. Rochaix, « *Electrochimie Thermodynamique Cinétique* ». Edit. Nathan. (1996).

[72] D. Tench, L. F. Warren. *J. Electrochem. Soc.*130 (1983), 869.

[73] T. Pauporte, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002), 539.

[74] T. Pauporte, R. Corte, M. Froment, B. Beaumont, D. Lincot, *Chem. Mater.* 14 (2002), 4702.

[75] Th. Pauporte´, D. Lincot. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), C310.

[76] I. Zhitomirsky, A. Kohn, L. Gal-Or, *J.Mater. Lett.* 25 (1995), 223.

[77] Y. Matsumoto, Y. Ishikawa, M. Nishida. *J Phys Chem B*. 104 (2000), 4204

[78] Y. Ishikawa, Y. Matsumoto. *Electrochimica. Acta*. 46 (2001), 2819.

[79] S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura, *J Phys. Chem. Solid*. 64 (2003), 1737.

[80] Hyeon-Ju Ana, Song-Rim Janga, R. Vittala, Jiwon Leeb, Kang-Jin Kima, *J. Electrochim. Acta*. 50 (2005), 2713.

Chapitre II

Dispositifs et méthodes expérimentaux

Chapitre II :
Dispositifs et méthodes expérimentaux

Nous détaillons dans ce chapitre les techniques utilisées pour l'électrodéposition et les méthodes de caractérisation des couches minces de TiO₂ ainsi que l'appareillage utilisé et les dispositifs expérimentaux.

II.1 Dispositifs expérimentaux :

II.1.1 Appareillage utilisé

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques a été réalisé avec un Voltalab PGZ 301 constitué d'un potentiostat-galvanostat, doté d'un logiciel VOLTA MASTR 4, piloté Par un micro-ordinateur. L'étude photoélectrochimique est réalisé au moyen une lampe UV (ultraviolet) de longueurs d'onde 365 nm.

II.1.2 Les produits chimiques

Nous avons utilisé les produits chimiques suivants :

- Chlorure de titane (III) TiCl₃ (Merck).
- Le précurseur de l'oxygène est le nitrate de potassium (KNO₃) produit (Aldrich)(KNO₃ >98%).

L'orange de méthyle (produit de Sigma Aldrich) est utilisé comme colorant.

Le sulfate de potassium (K₂SO₄) (produit Biochem) et le NaOH, comme électrolyte support, ont été utilisés respectivement, pour l'étude électrochimique et photoelectrocatalytique.

II.1.3 Solution et bains d'électrolyse

La composition de la solution électrolytique utilisée pour le dépôt du dioxyde de titane à température ambiante est la suivante : 0.25 M (TiCl₃) + 0.5 M (KNO₃). Le solvant utilisé est de l'eau distillée. La valeur du pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à la valeur de 2.5.

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

II.1.4. La cellule électrochimique

La cellule d'électrolyse est en verre Pyrex Figure II.1, d'une capacité de 50 ml, volume suffisant pour que les concentrations en espèces électroactives ne varient pas pendant l'électrolyse. Cette cellule de mesure est munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 5 orifices permettant le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée du gaz

d'azote afin de désoxygéner la solution.

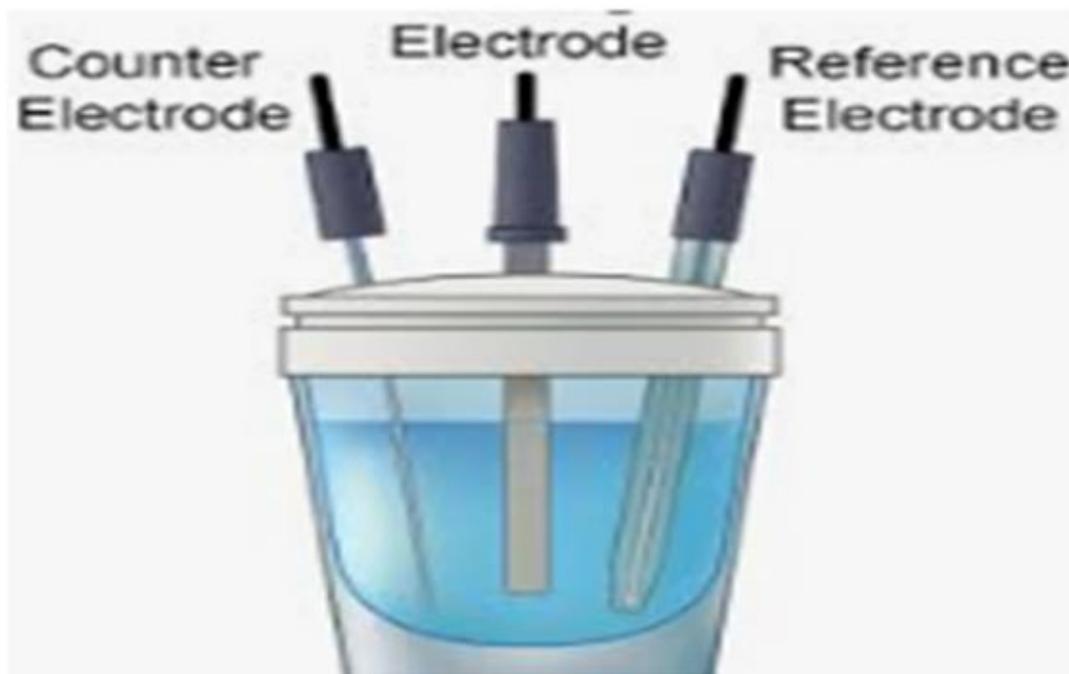


Fig.II.1 : La cellule électrochimique.

II.1.5 Les électrodes utilisées

- **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 1 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.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 :



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 TiO_2 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 TiO_2 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].

II.2.2 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.2.3 Voltampérométrie cyclique

- **Principe et critères d'analyses**

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t \quad (II-2)$$

E: Potentiel de l'électrode indicatrice (volt)

E_i: Potentiel initial appliqué à l'électrode **v** : Vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (V/s) **t** : Temps (s)

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel.

Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support.

La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) ainsi que ces principales grandeurs sont représenté par la figure (II-2).

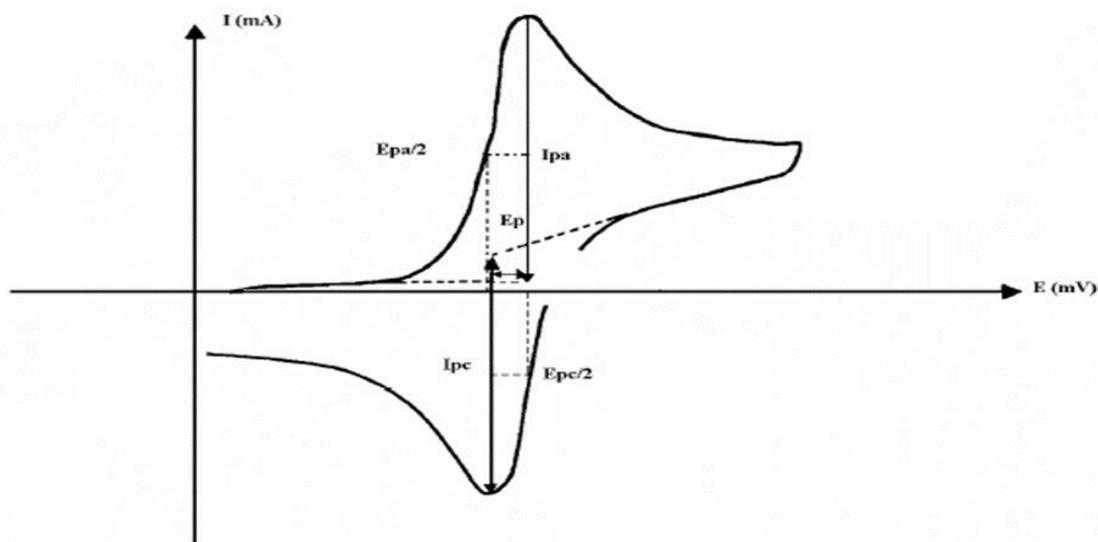


Fig.II.2. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques
Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Potentiels à mi-hauteur des pics : anodiques et cathodiques
 ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

a- Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [2] pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents. Les travaux de Nicholson et Shainont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [2]. Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible) le courant du pic est donné par l'expression :

$$I_p = 0,269 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (II-3)$$

Si le transfert de charge est semi rapide (quasi-réversible), le courant du pic est donné par :

$$I_p = 0,269 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C_R \cdot K_S \cdot v^{1/2} \quad (II-4)$$

Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 0,299 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n (\alpha n)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_R \quad (II-5)$$

K_S : Constante de vitesse α : Coefficient de transfert

D : Coefficient de diffusion en cm^2/s

C : Concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte en mole/ cm^3
 v : Vitesse de balayage V/s

A : Surface d'électrode en cm^2

n : Nombre total d'électrons transférés

b- Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques :

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine, la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si $E_p = f(\text{Log}(v))$ est une droite :
 - a) de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
 - b) de pente différente de zéro et égale à $30/nF$, il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si $E_p = f(\text{Log}(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide.

On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

II.2.4 La chronoampérométrie

•Principe

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer à l'électrode de travail une tension constante et d'enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps.

Cette méthode est utilisée aussi pour étudier la germination, la croissance de nouvelles phases sur l'électrode et obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique. Dans le cas d'un contrôle cinétique par la diffusion en solution d'une réaction électrochimique, l'expression du courant en fonction du temps s'écrit (en absence de complications cinétiques) par:

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{II- 6})$$

i : densité du courant appliquée ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). n : nombre d'électrons échangés.

F : constante de Faraday : $96500 \text{ C (A} \cdot \text{s)}$. D : coefficient de diffusion ($\text{Cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

C : concentration ($\text{mole} \cdot \text{cm}^{-3}$). t : Temps (s).

Le courant décroît d'une façon monotone avec le temps et il est fonction linéaire de $t^{-1/2}$.

Le coefficient de diffusion D est déduit de la mesure de la pente de la droite.

Quand il y a un phénomène de germination et croissance des germes formés, l'évolution du courant en fonction du temps dépend du type de phénomène mis en jeu. Les courbes courant-temps présentent la forme donnée sur la figure II-3.

La partie I, correspond à la charge de la double couche et également au temps nécessaire pour former les germes.

La partie II, zone croissante de la courbe courant-temps, correspond à la croissance des germes, donc à l'augmentation de la surface active de l'électrode.

En étudiant l'évolution du courant en fonction du temps, on peut diagnostiquer le type de germination qui a lieu. Notons que pour une croissance tridimensionnelle instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$; pour une germination progressive, le courant est fonction de $t^{3/2}$. La partie III traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé.

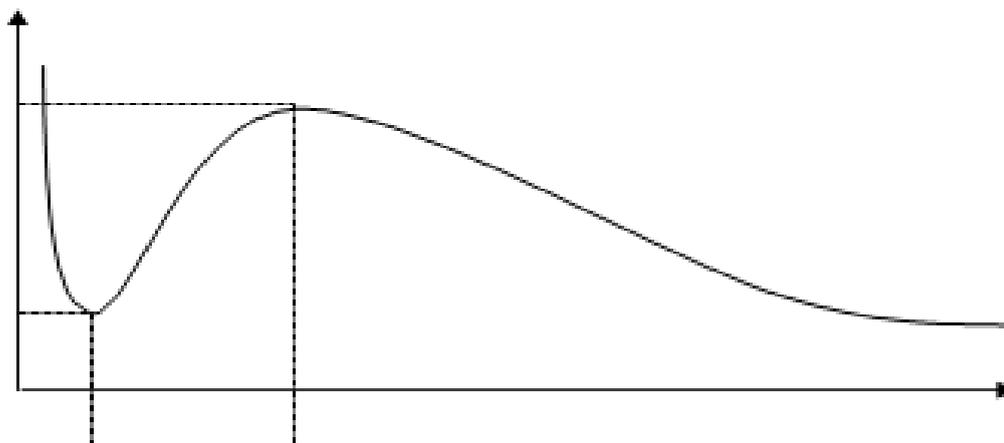


Fig. II.3. Schéma représentatif de la courbe courant-temps correspondant à la formation de germes tridimensionnels.

i_{\max} : courant au maximum de la courbe. t_{\max} : temps correspondant à i_{\max} .

II.3 Techniques de caractérisation physique :

II.3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a le gros avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'un cliché permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du micron jusqu'au centimètre.

• Le principe de la microscopie MEB

Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon [3].

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident. L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc.

• Appareillage

Les images de nos échantillons sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL30.

Cette technique classique permet d'observer différents types de contraste, de composition des phases, contrastes cristallins et contrastes de potentiel, et peut être combinée à une analyse chimique par rayons X. La tension d'accélération, le diamètre de la sonde, la distance de travail, le type d'électrons et l'échelle sont montrés sur les images obtenues

II.3.2 Analyse par rayons X et identification des phases

L'analyse non destructive des échantillons cristallisés par diffraction des RX est une méthode de choix pour identifier des structures connues ou parfois nouvelles pour l'activité catalytique [4]. Lorsque les agents actifs se présentent sous forme de composés définis amorphes ou mal cristallisés, leur identification devient très difficile et nécessite pour être déterminée l'intervention de plusieurs méthodes générales.

• Principe de la technique "DRX"

Cette technique consiste à placer l'échantillon à étudier dans un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ , qui converge du tube à rayons X sous un angle de 6° .

Le faisceau diffracte et est analysé par un compteur à scintillations capable de mesurer des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre 0.05 et 0.3 nm [5]. Pour balayer la plage d'angle nécessaire à la mesure, l'échantillon tourne à une vitesse angulaire constante θ' alors que le compteur est en rotation à la vitesse double de $2\theta'$.

La distance interréticulaire d_{hkl} caractéristique de l'échantillon est déduite de la valeur 2θ (angle de diffraction) par la loi de Bragg [6] :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II- 7})$$

Où : n : Nombre entier qui est l'ordre de diffraction. λ : Longueur d'onde du faisceau incident.

d_{hkl} : Distance interréticulaire.

θ : Angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

Donc, cette technique nous permet de mettre en évidence les phases cristallines qui constituent le dépôt à l'aide d'un fichier international fichier A.S.T.M "American Society Tasting Material" donnant les principales raies de diffraction des couches que nous avons rencontrées. Ainsi, on peut identifier le réseau, les paramètres de maille et aussi l'orientation [6].

• Appareillage utilisé dans la diffraction

L'appareillage est de marque D8-Advanced de la société "Bruncker-Siemens" automatisé, travaillant en géométrie de Bragg-Bruntono. L'anticathode utilisée est en cuivre. Elle est alimentée par un générateur stabilisé et fonctionnant sous 30 kV et 20 mA [5] et la fente d'analyse est d'une ouverture de 0.05 A°. Elle est placée à l'intersection du cercle du goniomètre et le cercle de focalisation. Le diffractomètre est muni d'un système informatique pour analyser les données [7]. Il peut être utilisé pour différentes applications.

II.3.3 Spectrophotométrie UV-visible

• Principe

Les techniques spectroscopiques reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV- Visible, cette technique 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 :

$$A = 100 - (T + R) \quad (\text{II-8})$$

Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu UV-1800, dans le domaine de l'ultraviolet-visible et de l'infrarouge entre 200 et 1500 nm, dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure II.4.

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 intégrante 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 réfléchié jusqu'à ce qu'elle tombe sur les détecteurs (non présentés sur le schéma de la Figure II.4, pour plus de clarté), qui sont situés dans la partie supérieure de la sphère.

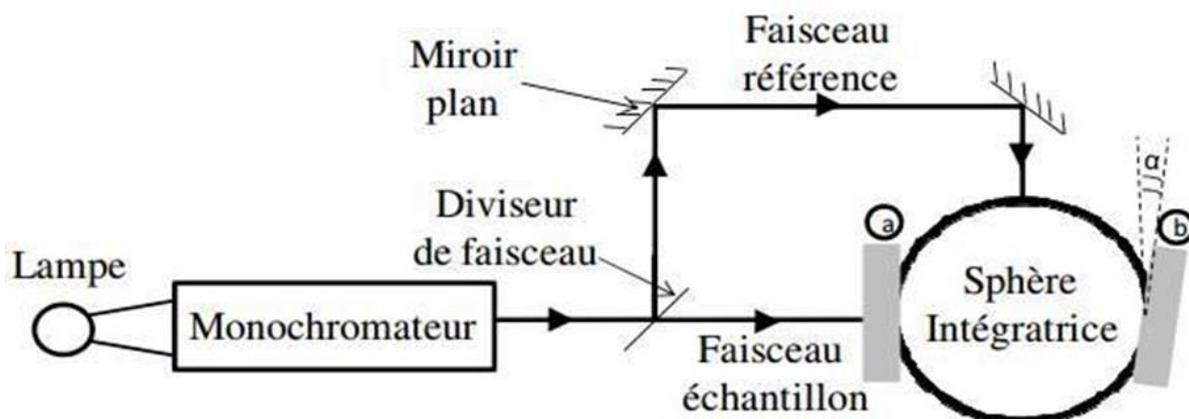


Fig. II.4 : Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale (en plaçant l'échantillon en position a), et la réflexion (en plaçant l'échantillon en position b).

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.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes de préparation des échantillons et des solutions. Les techniques d'études telles que: la diffractométrie à rayons X, la microscopie MEB, Spectrophotométrie UV-visible ; Voltampérométrie cyclique, La chronoampérométrie ont été décrites de manière succincte.

Références bibliographiques

- [1]. H. Ishizaki, M. Imaizumi, S. Matsuda, M. Izaki, T. Ito, Thin Solid Films. 411, (2002), 65.
- [2] Jean Besson et Jacques Guttan «Manipulation d'Electrochimie». Edit. Masson. (1975).
- [3] L. Beaunier, M. Froment, J. Klein., Bordas, Paris. (1990) PP. 65-107.
- [4] B. Imelike, J. C. Vedrine, "Les techniques Physiques d'Etudes des catalyseurs", Institut de recherche sur la catalyse. (France), Ed. Technip, Paris (1998).
- [5] M. R. Boudchicha, Thèse de Magister., Université de Constantine, (1999).
- [6] J. Barraud, "Principes de Radiocristallographie"., Masson et Cie, Paris, (1960).
- [7] User Manuel., D8-Xray Diffractomètre, Germany, (1995).

Chapitre III

Électrodéposition et caractérisation des couches d'oxyde de titane - Application photocatalytique

Chapitre III :
Électrodéposition et caractérisation des couches d'oxyde de titane -
Application photocatalytique

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques expérimentales mises en oeuvre dans le cadre de ce mémoire. Nous essayons donc de déterminer certaines propriétés des couches minces de TiO₂ élaborées par deux méthodes d'électrodépositions : 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 l'orange de méthyle(MO).

III.1 Elaboration des couches minces de TiO₂

III.1.1 Synthèse des films TiO₂

Les méthodes électrochimiques avec deux modes d'électrodéposition directe (DE) et pulsée (PE) ont été utilisées pour synthétiser des films de TiO₂. Les substrats utilisés dans ce travail étaient des lames d'ITO de 1 cm² de surface. Avant chaque dépôt expérimental, ils étaient soigneusement nettoyés pendant quelques minutes à l'éthanol; acétone et eau, déionisée, respectivement . La préparation repose sur le procédé d'électrodéposition (DE) et (PE).

Les méthodes sont basées sur l'utilisation d'une cellule classique à trois électrodes, dont la configuration a été décrite en détail dans le chapitre II (précédent). Les substrats ITO, maille de platine et électrode de calomel saturé (SCE) ont été utilisés respectivement comme électrode de travail ; électrode auxiliaire et électrode de référence.

Dans ce travail, le bain d'électrodéposition est une solution contenant 0,25 M (TiCl₃) + 0,5 M (KNO₃) dont le pH est ajusté à 2,5. Le dépôt a été effectué dans des conditions potentiostatiques avec une plage de potentiel comprise entre -0,4 V/ECS et -1,8 V/ECS. Les films de TiO₂/ITO ont été préparés en appliquant un potentiel cathodique constant de -1,5 V/ECS par rapport à l'électrode ECS pendant 900 s. Ensuite, les films électrodéposés ont été rincés à l'eau déionisée et recuits à 450°C pendant 4 h dans un four avec une vitesse de chauffe de 5°C mn⁻¹.

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.

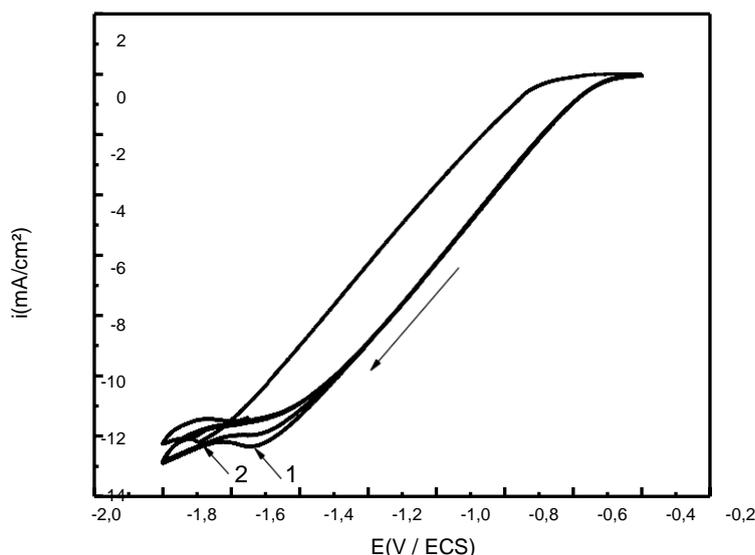


Fig.III.1 Voltampérogrammes cycliques de l'électrodéposition de TiO_2 sur une électrode d'ITO à partir d'une solution 0,5M (KNO_3) et 0,25 M (TiCl_3) à 450°C , $v=10\text{ mV/s}$, $\text{pH} = 2.5$.

Les voltampérogrammes ont été tracés sur un large domaine de tension allant de -0.2 V/ECS à $-1,8\text{ V/ECS}$. La figure III.1. Comme on peut le constater nous remarquons du côté cathodique lors du premier cycle un pic à $-1,5\text{ V/ECS}$ pouvant s'expliquer par la réduction des ions nitrates NO_3^- précédée par la formation d'une couche de $\text{Ti}(\text{OH})_3$. Au balayage retour aucun pic d'oxydation n'est clairement observé indiquant l'irréversibilité de ce pic. Cependant, un fort courant anodique suivi d'un plateau est observé, celui-ci résulte probablement de l'effet capacitif résultant de la formation de la couche d'oxyde de titane formé sur la surface de l'électrode. Le comportement affiché lors du second cycle est un peu différent avec un déplacement bien marqué du potentiel du pic cathodique accompagné d'une diminution de l'intensité de la densité du courant.

Ces résultats concordent bien avec ceux de la littérature [4]. Le déplacement de potentiel peut être dû à l'augmentation du pH au niveau de la surface de l'électrode. Cette croissance du pH résultant de la génération des ions hydroxyde (OH^-) qui peuvent provenir soit de la réduction des ions NO_3^- ou celle de l'eau (H_2O).

Selon Natarajan et Kang- Jin [5,4], c'est la première réaction de réduction qui est

responsable de la production des ions hydroxydes. Alors que la décroissance de l'intensité de la densité du courant peut s'expliquer par le fait que le dépôt s'effectuant lors du second et troisième cycle se fait sur une surface différente (premiers germes du dépôt) et donc sur une couche moins conductrice que la surface initiale (substrat).

III.2 Effet de la méthode d'électrodéposition et le temps de repos de la méthode pulsée sur les propriétés des couches minces de TiO₂

L'élaboration des films du bioxyde de titane consiste à préparer des couches minces de TiO₂ par deux méthodes électrochimiques: l'électrodéposition directe (ED) et l'électrodéposition pulsée (EP).pour optimiser les propriétés des couches minces de TiO₂ ainsi que l'effet de temps de repos T_{off} sur ces propriétés .

III.2.1 Caractérisation des films

Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser les films de TiO₂. La structure de phase des films a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) (modèle - avance Bruker D8) en utilisant un rayonnement Cu ($\lambda = 1,5406$). Pour toutes les mesures, l'angle d'incidence a été maintenu constant, 2 degrés, afin d'être sensible aux régions proches de la surface.

La morphologie des films obtenus a été analysée au microscope électronique à balayage (MEB, JSM-7600F, JEOL) sous une tension de fonctionnement de 10,00 kV. De plus, les spectres de transmittance ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre ultraviolet visible (UV-Vis, Shimadzu 10S) à température ambiante dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 850 nm avec un pas de balayage de 500 nm/min.

III.2.2 Activité photocatalytique

La photoactivité a été étudiée en concevant une cellule photoélectrochimique avec du TiO₂ comme photoélectrode et du plaque de platine comme contre-électrode. L'électrolyte support utilisé ont été 0,1 M (K₂SO₄) en utilisant une source de lampe UV monochromatique à $\lambda = 365$ nm. La dégradation électrochimique de l'orange méthylique (MO) a été étudiée sur l'échantillon de TiO₂/ITO de 1 cm² de surface comme électrode de travail.

Un fil de platine et une électrode de calomel saturé (ECS) ont été respectivement, utilisés comme contre-électrode et électrode de référence. Une cellule en quartz électrochimique avec un seul compartiment a été utilisée dans un agencement typique à trois électrodes. L'oxydation électrochimique (EC) a été réalisée à potentiel constant + 1,5 V/ECS. La

Chapitre III : Électrodéposition et caractérisation des couches d'oxyde de titane - Application photocatalytique

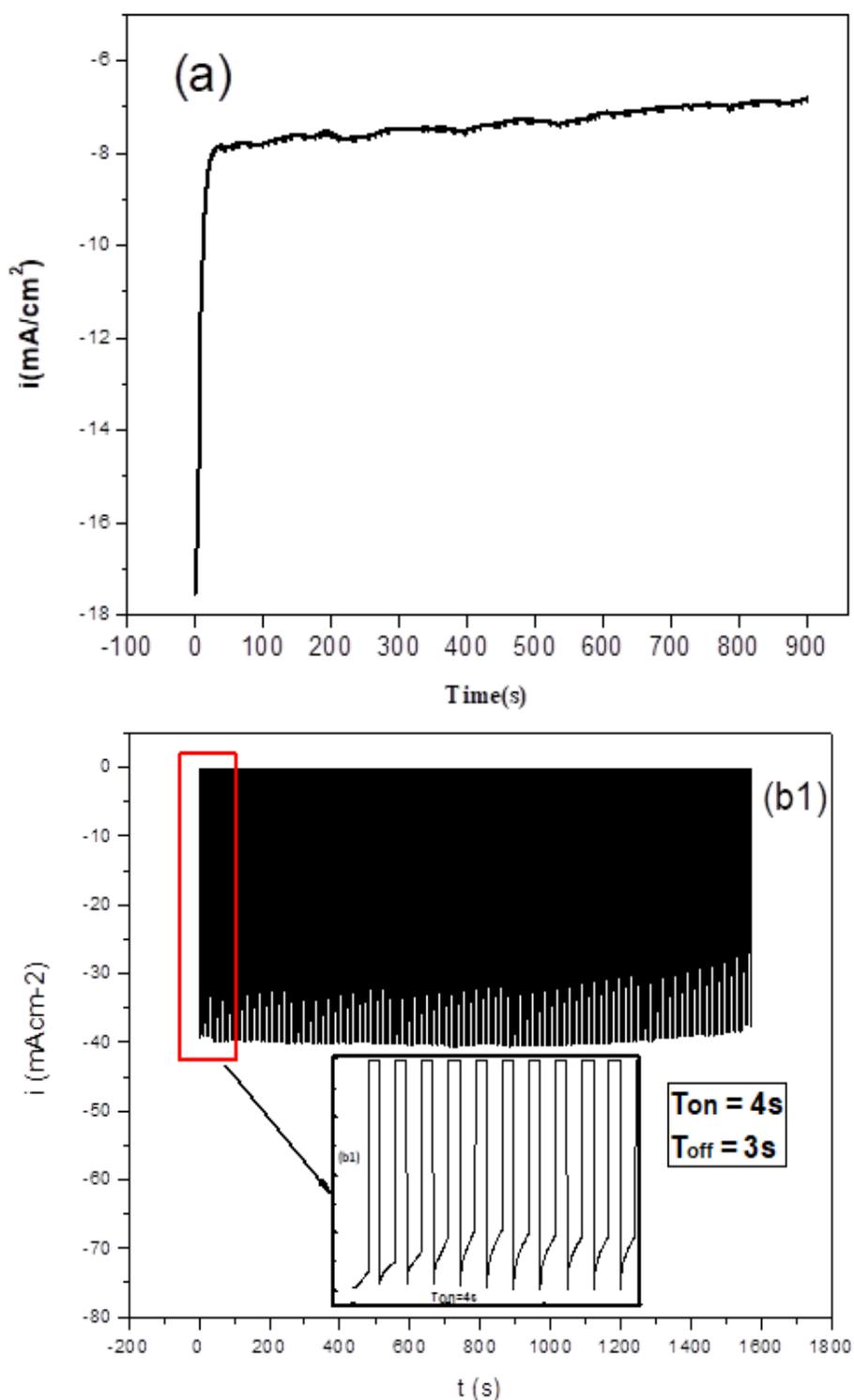
décomposition de MO a été vérifiée par l'enregistrement de spectres d'absorption UV- visible à des intervalles de temps réguliers [6].

La concentration initiale en MO était de 0,0015 g/l (100 ml) dans du NaOH 0,1 M. Une lampe UV ($\lambda = 365$ nm) a été placée devant les cellules électrochimiques à quartz. Après photoélectrocatalyse, la concentration de MO a été déterminée immédiatement en mesurant l'absorbance de 2 ml de la solution de MO en utilisant un spectrophotomètre UV-visible. La concentration de MO a été testée à des intervalles de temps prédéterminés de 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 et 360 min.

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Analyse chronoampérométrique

La courbe de chronoampérométrie obtenue lors de l'électrodéposition de TiO_2 et de l'électrodéposition pulsée sur des substrats en verre revêtus d'ITO est représentée sur la figure III.2.



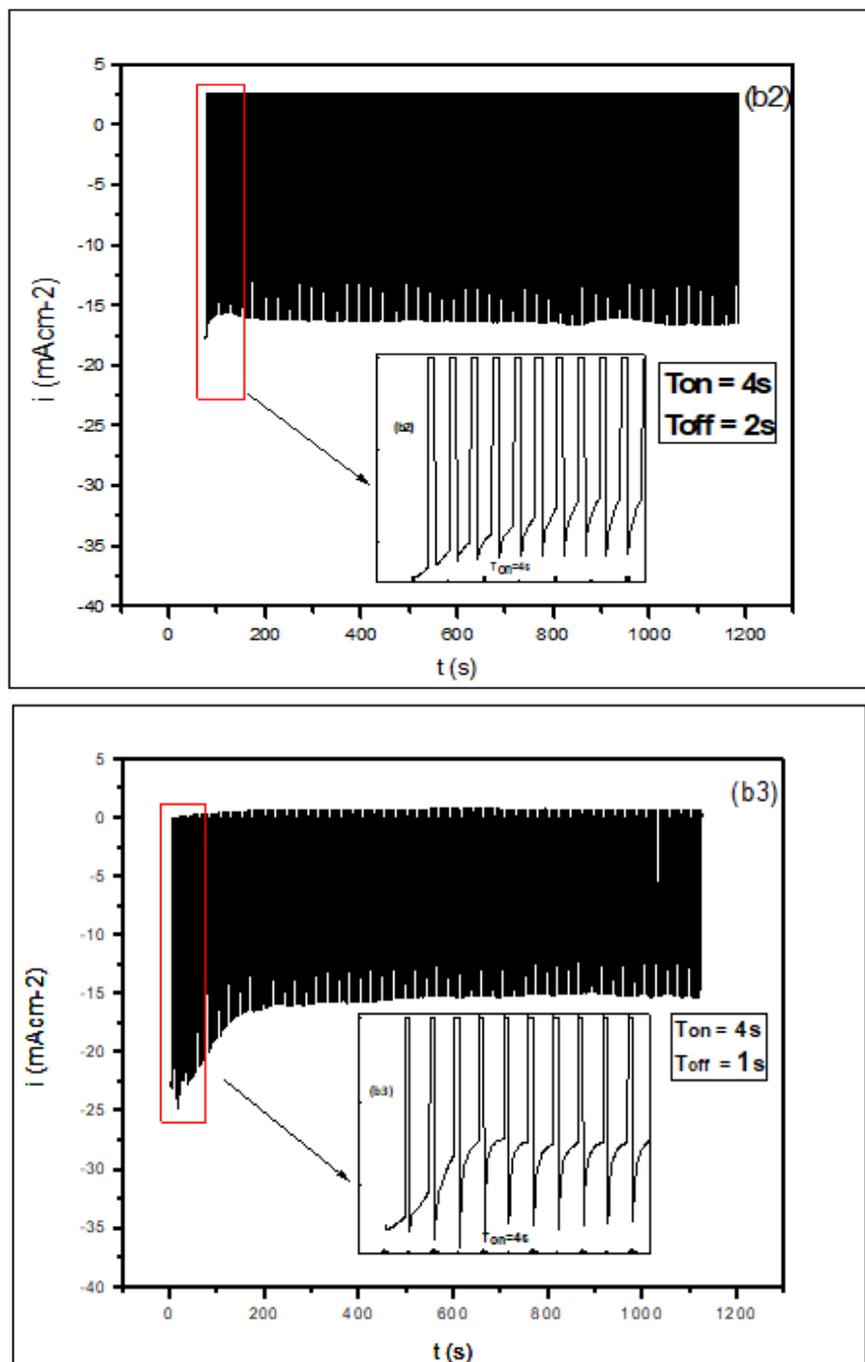


Fig. III.2. Courbe des films de TiO₂ obtenue pendant l'électrodéposition à différents modes de
(a) DE (chronoampérométrie) pendant 900 s; et PE de couches minces de TiO₂ :
(b1) $T_{off} = 3$ s, (b2) $T_{off} = 2$ s, (b3) $T_{off} = 1$ s.

Dans le cas d'une électrodéposition en mode DE conventionnel, il n'y a qu'un seul paramètre variable, à savoir la densité de courant (I) [7]. La courbe $i - t$ de l'électrodéposition DE (a) montre que le courant augmente brusquement sur un très court temps au début du processus de dépôt et se stabilise finalement en raison de l'épuisement de $TiOH_2^+$ intermédiaire dans les pores en raison de la croissance continue des dépôts de TiO₂. Pendant

le dépôt continu, les particules d'hydroxyde de titane polymérique déposées à l'entrée des canaux poreux peuvent continuer à former de grosses particules qui peuvent bloquer la pénétration de l'électrolyte dans les pores du film épais de TiO₂ [8].

Dans PE, il y a trois variables indépendantes : le temps ON (T_{on}), le temps OFF (T_{off}) et le courant de crête (IP). Où T_{on} est le début du temps d'impulsion [26, 28], de potentiel appliqué (-1,5 V/ECS), et le temps d'arrêt (T_{off}) est le temps de relaxation, pendant lequel le potentiel en circuit ouvert (OCP = + 0,96 V par rapport à SCE) est appliqué. Les temps d'arrêt de l'impulsion (T_{off}) utilisés ont été 3s, 2s et 1s, et le temps de l'impulsion (T_{on}) est maintenue constant à 4s, les courbes ont été enregistrées à température ambiante, pour toutes les expériences comme le montre la figure 1. Dans PE, le rapport cyclique (γ) correspond au pourcentage du temps total d'un cycle est donné par :

$$\text{rapport cyclique } (\gamma) = \frac{T_{ON}}{T_{ON} + T_{OFF}} \quad [7]$$

Sur la base des résultats ci-dessus, un mécanisme possible pour le dépôt électrochimique est proposé. Comme cela est rationalisé ci-dessus, la réduction de l'ion NO₃⁻ est essentielle à la première étape de l'électrodéposition :



De même, les ions TiOH₂⁺ dans la solution de TiCl₃ hydrolysée réagissent avec le gel d'hydroxyde de polymère polymérique Ti (III)



Les gels d'hydroxyde sont finalement convertis en TiO₂ lors d'un recuit dans l'air [10, 11]. Dans des conditions de dépôt direct, le taux de formation d'ions OH⁻ reste constant pendant le processus. Par conséquent, le mode DE permet un meilleur contrôle du processus de précipitation. Cependant, le mode PE est supérieur au dépôt de courant fixe en termes de minimisation de l'accumulation d'ions OH⁻ à la surface de l'ITO, qui pourrait subir une attaque chimique à un pH plus élevé. Les ions OH⁻ formés à la surface de la cathode pendant la durée d'activation sont consommés par la réaction chimique pendant les périodes de désactivation.

III.3.2 Structure du film

L'enregistrement des spectres de diffraction des rayons X du balayage de θ - 2θ a été effectuée sur des films de TiO_2 déposés sur des substrats d'ITO, comme le montre la figure 2 obtenues selon les modes électrochimiques (DE) et (PE) avec différentes durées d'impulsions (t_{off}) 3, 2 et 1s, à t_{on} fixe de 4s, les films d'oxydes montrent une structure polycristalline (figure III.3). Les diagrammes de diffraction RX montrent différents profils avec des pics à des intensités différentes situés à $2\theta = 25,04^\circ$, $36,99^\circ$, $37,32^\circ$, $48,70^\circ$, $53,87^\circ$, $61,67^\circ$, $68,26^\circ$ et $73,74^\circ$ respectivement pour (101), (103), (004), (200), (105), (213), (116) et (107).

Ces dernières valeurs sont en bon accord avec les données de diffraction standard de la phase anatase (carte JCPDS, N° 21-1272). En outre, l'orientation préférée était (101) pour tous les films. Les pics de diffraction marqués par le signe de (*) correspondent au substrat ITO. On n'observe évidemment dans ce cas, aucun pic de signature des phases brookite ou rutile. De plus, les diagrammes de diffraction du film préparé avec la méthode PE indiquent un fort pic d'intensité à $2\theta = 25,04^\circ$ pour le plan (101) par rapport au film obtenu selon le mode DE.

La taille moyenne des cristallites D a été estimée à partir des données DRX en utilisant FWHM du pic préférentiel (101) des films préparés par les deux méthodes (DE et PE) selon la formule de Scherrer [12]

$$D_{\text{Scherrer}} = 0.94\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (\text{III.4})$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement X, θ est l'angle de diffraction et β est la FWHM du pic préférentiel de diffraction. La méthode Scherrer suppose que l'élargissement de la ligne est simplement dû à la contribution de la petite taille des cristallites.

Nous remarquons selon ces résultats que la taille des cristallites augmente de 8,48 nm pour $t_{\text{off}} = 3\text{s}$ à 9,86 nm pour $t_{\text{off}} = 2\text{s}$, pour atteindre la valeur maximale d'environ 10,71 nm pour $t_{\text{off}} = 1\text{s}$. On remarque que pour une durée de t_{off} de 3, 2 et 1 s, D change de manière significative. L'augmentation de la taille des cristallites avec une diminution de la durée de t_{off} est probablement due à l'augmentation des centres de nucléation qui pourrait être causée par les forces de traînée exercées sur le mouvement limite et les cristallites [13, 14]. D'autre part, nous avons constaté que la taille des cristallites des films de TiO_2 préparés par DE est plus grand (11,58 nm) que la taille des cristallites des couches minces déposées par le PE. L'augmentation observée de la taille des cristallites pourrait être attribuée à l'augmentation des

imperfections qui améliore la mobilité des joints de grains et le taux de croissance [14].

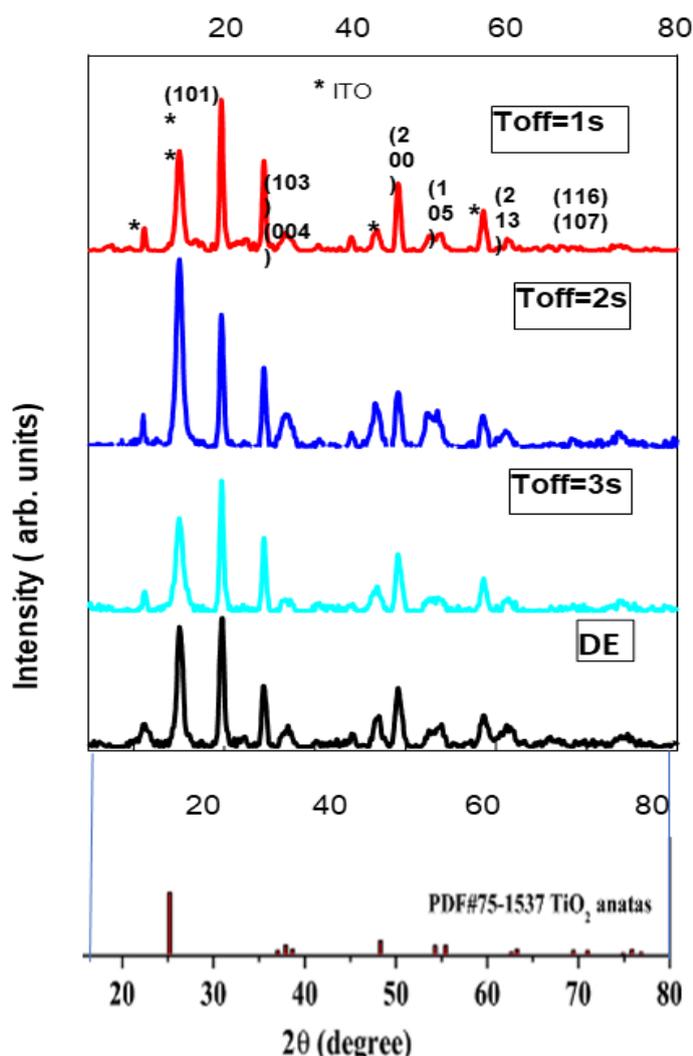


Fig. III.3. Diagrammes DRX des films de TiO_2 pour DE et PE à différents temps d'arrêt.

III.3.3 Morphologie de surface

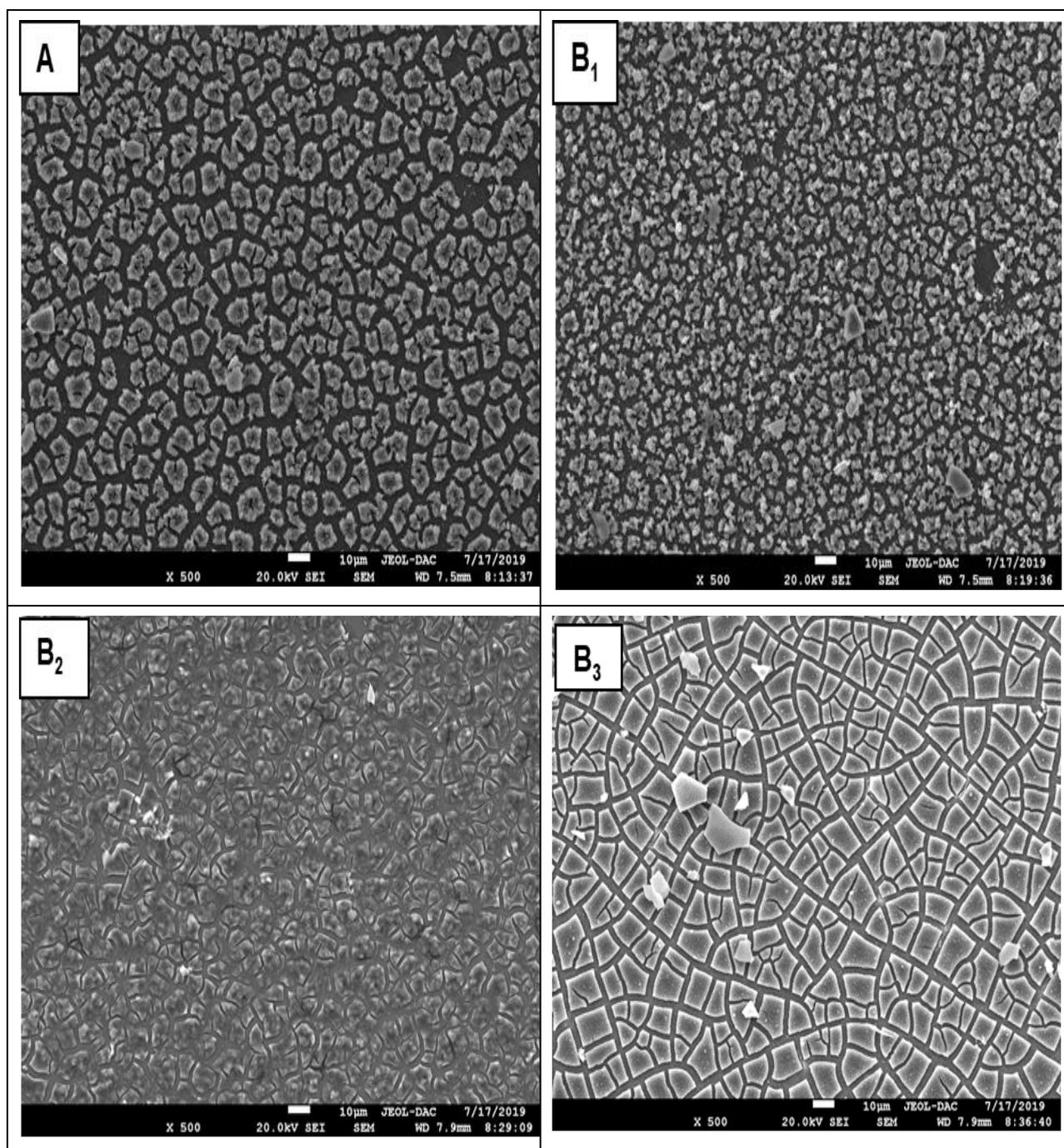
Afin de montrer l'influence des méthodes de synthèse (DE et PE) et les temps d'arrêt sur la morphologie de surface, un ensemble d'échantillons a été analysé par la technique SEM.

La figure III.3 montre les images SEM typiques, vue de dessus des films de TiO_2 synthétisés par les deux méthodes citées ci-dessus pour les trois temps d'arrêt t_{off} . Tout d'abord, il ressort clairement de la figure 3 que tous les films obtenus sont relativement homogènes et répartis presque uniformément sur la surface du substrat ITO. Cependant, un changement de topographie remarquable entre les deux méthodes a été observé.

Comme le montre la figure III.4 (A-A'), des agglomérats multigrains bien définis avec une forme irrégulière, grande et de grands pores avec une taille de grain d'environ 800 nm, ce qui

Chapitre III : Électrodéposition et caractérisation des couches d'oxyde de titane - Application photocatalytique

est en accord avec les données DRX. Tandis que des agglomérats multigrains de forme régulière, de petite taille et de petits pores de granulométrie comprise entre (110-280 nm) ont été obtenus par la méthode PE. En outre, la synthèse du film de TiO_2 à $t_{\text{off}} = 3\text{s}$, se compose de petites nanofeuilles de granulométrie d'environ $0,017\ \mu\text{m}$ et de grands pores répartis uniformément sur la surface du substrat, comme illustré dans la figure 3B1. Alors que le temps d'arrêt (t_{off}) plus faible à $2\ \text{s}$, nous observons de plus grandes nanofeuilles de $0,022\ \mu\text{m}$ et de petits pores (figure 3B2). Toutefois, à une durée de temps d'arrêt (t_{off}) plus faible (1s), nous observons la formation de films denses (figure 3B3).



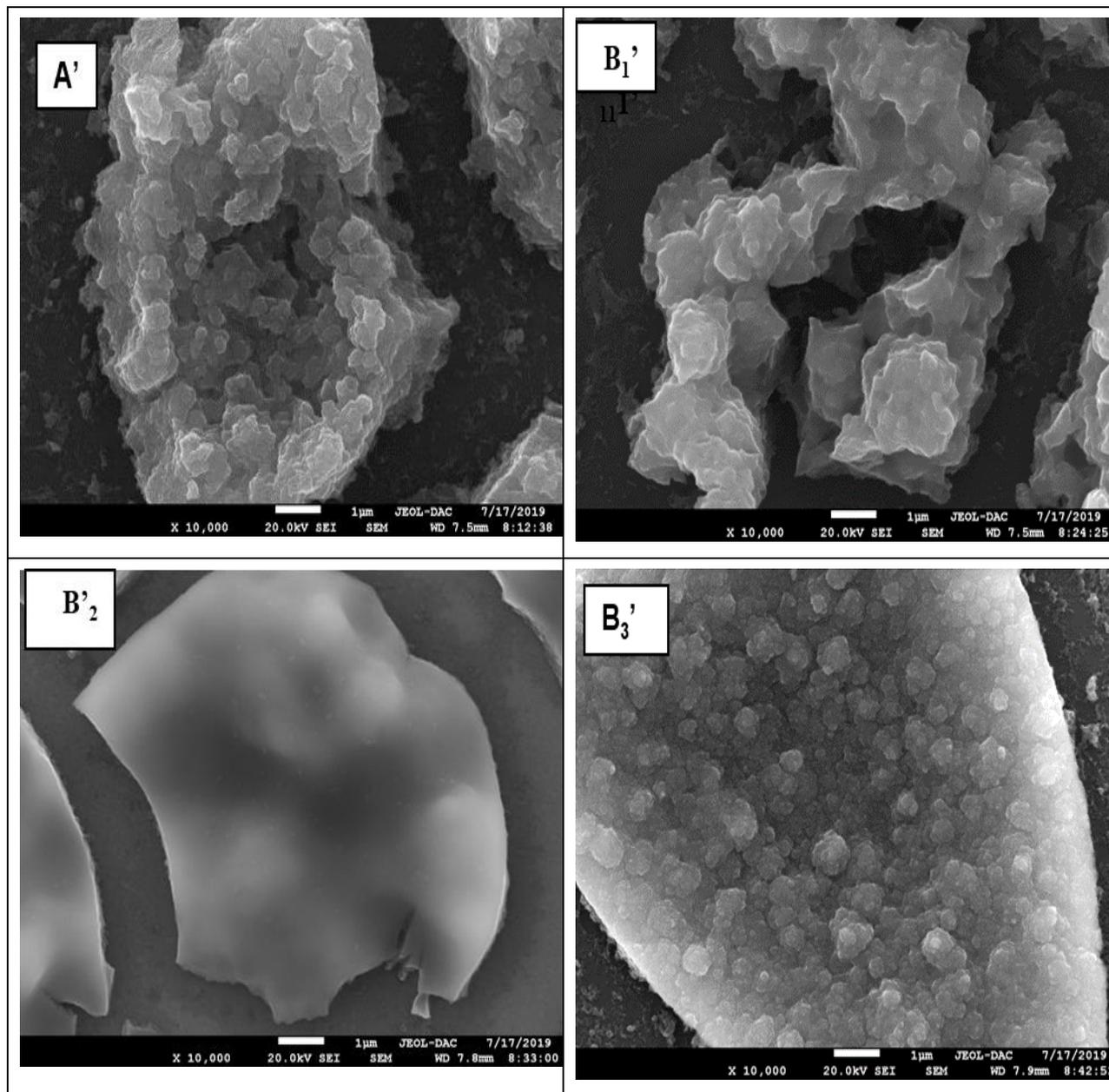


Fig.III.4 Photos MEB des motifs des films de TiO₂ pour DE (A-A') et PE à différents temps d'arrêt: 3s (B1-B1'); 2s (B2 -B2'); 1s (B3-B3').à faible grossissement (A, B1, B2, B3) et fort grossissement (A', B1', B2', B3').

III.3.4 Propriétés optiques

Les spectres de transmittance optique du film de TiO₂ pour les deux méthodes d'électrodéposition obtenues selon le mode DE et PE pour différents temps d'arrêt (t_{off}) enregistrés dans la région de longueur d'onde de 300–900 nm sont illustrés à la figure III.5. Tous les films déposés présentent d'une manière notable, une transparence moyenne allant de 40 à 67%. Cependant, la transmittance des films semble être affectée par les méthodes de

synthèse (DE et PE) et la durée du temps d'arrêt. Comme, nous l'observons sur la figure 4, les transmissions optiques des films obtenus par la méthode DE montrent une faible valeur de transmittance d'environ 42% par rapport aux films obtenus par PE qui atteignent une valeur élevée autour de 76%. En outre, on peut clairement remarquer que la transmittance moyenne augmente jusqu'à 76% avec une durée de décroissance décroissante. L'augmentation de la transparence du film peut être due à l'amélioration de la qualité du cristal, ce qui conduit à réduire la diffusion de la lumière par la grande taille des grains formant le film.

Ces résultats prennent en charge les données DRX et MEB. Comme mentionné ci-dessus, la transmittance optique augmente dans la plage visible, et le bord de transmission est décalé vers le bleu, également appelé décalage Burstein-Moss [15, 16].

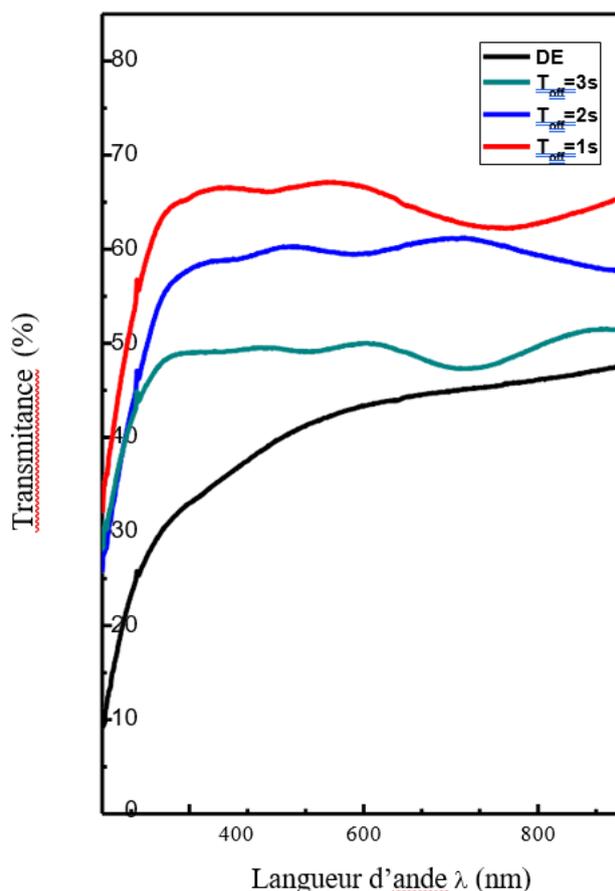


Fig.III.5. Spectres de transmittance optique des films de TiO₂ pour DE et PE à différents temps d'arrêt.

Ce résultat montre que la bande interdite optique (E_g) des films a été influencée par la méthode de synthèse et la durée du temps d'arrêt. L'énergie de bande interdite (E_g) avec transition directe autorisée peut être déterminée en utilisant la relation de Tauc. Elle est donnée par l'expression ci-dessus (équation III5) [17].

Chapitre III : Électrodéposition et caractérisation des couches d'oxyde de titane - Application photocatalytique

$$\alpha = \frac{A}{h\nu}(h\nu - E_g)^n \quad (\text{III.5})$$

où A est une constante de proportionnalité, $h\nu$ est l'énergie photonique, α est le coefficient d'absorption, et E_g est l'énergie de la bande interdite et $n = \frac{1}{2}$ pour les transitions optiques directes ou $n = 2$ pour les transitions optiques indirectes [18]. L'énergie photonique au point où $\alpha^2 = 0$ est E_g et est obtenue par la méthode d'extrapolation. Sur la base des résultats présentés sur la figure III.6. Il a été noté que la bande interdite optique des films TiO_2 développés en utilisant le mode (DE) et (PE) se situe entre 3,01 et 3,28 eV en fonction de deux paramètres, tels que le mode de synthèse et la durée du temps d'arrêt.

La valeur la plus faible de E_g est d'environ 3,01 eV obtenue par le mode DE, peut être due à la grande taille des grains de ce film. De plus, la valeur E_g passe de 3,06 à 3,28 en fonction de la diminution de la durée t_{off} de 3 à 1 (s). Le TiO_2 préparé par le mode PE pourrait améliorer la surface spécifique, et la morphologie du film et les propriétés optiques. Ainsi, le mode PE est bénéfique pour les matériaux électro-optiques.

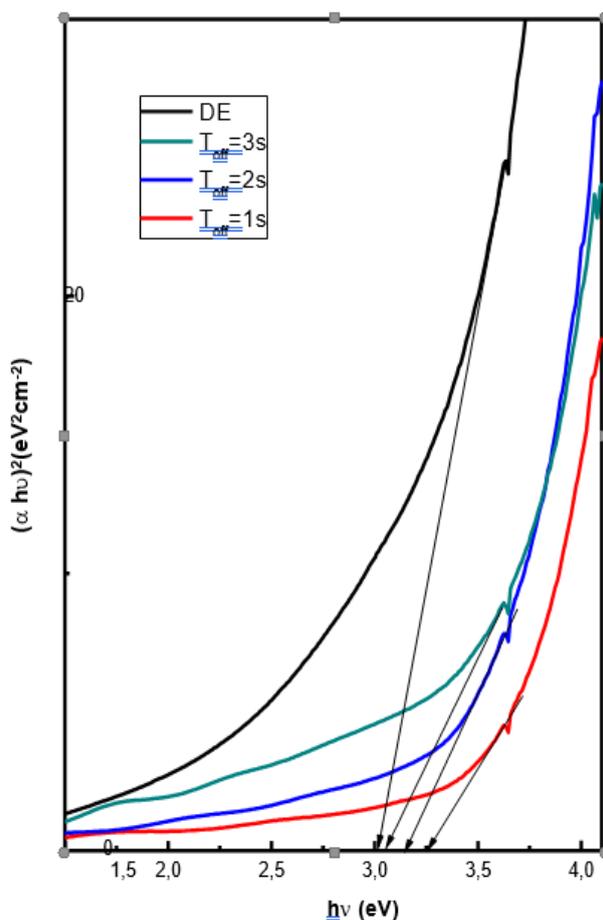


Fig.III.6. L'estimation de la bande interdite des films de TiO_2 pour le DE et le PE à différents t_{off} .

III.3.5 Propriétés photoélectrochimiques

La cellule photoélectrochimique est un dispositif généré par photocourant composé d'un électrolyte, d'une électrode photoactive semi-conductrice [19]. Dans le cas présent, des films de TiO_2 ont été utilisés comme électrode de travail dans une cellule photoélectrochimique contenant du sulfate de potassium (K_2SO_4) 0,1 M comme solution électrolytique. La figure III.7 montre la réponse photocourante de la synthèse des films de TiO_2 via deux modes DE et PE à trois temps d'arrêt (t_{off}) d'une durée de 3, 2 et 1s. Comme le montre la figure III.7, une génération rapide de réponse de photocourant est observée lorsque le film de TiO_2 est illuminé sous une lumière UV. Dans les deux modes, les films TiO_2 montrent un courant anodique (positif) sous la lumière UV.

Il est bien connu que les semi-conducteurs de type n produisent un photocourant anodique dans lequel les trous sont transférés vers l'électrolyte, tandis que les semi-conducteurs de type p génèrent un photocourant cathodique en transmettant des électrons vers l'électrolyte. Par conséquent, les films de TiO_2 ont une conductivité de type n [17-19]. Des courbes photocourant-temps typiques sont données lors de l'allumage et de l'extinction de la lumière, avec un potentiel appliqué de + 0,8 V par rapport à l'ECS. Dans l'obscurité, le photocourant anodique est négligeable, cependant, sous éclairage de la surface de TiO_2 , nous observons un photocourant anodique important. Cela suggère que les porteurs minoritaires excités diffusent à la surface pour participer à la réaction électrochimique à l'interface des électrodes [20].

Le photocourant détecté dans les films PE est ($i = 4,24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; $i = 9,11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $I = 12,59 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) pour respectivement 3s; 2s et 1s. Il est clair que le photocourant a considérablement augmenté avec la diminution de la valeur de temps d'arrêt. Ce comportement peut s'expliquer par une séparation plus efficace des paires électron-trou.

Cependant, le photocourant pour les films DE est d'environ ($i = 1,12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), ce qui est inférieur aux films PE. Cette découverte peut être due aux morphologies du TiO_2 (voir figure III.4) suggérant une plus grande surface d'interface électrolyte de surface qui est l'endroit où la collecte de porteurs minoritaires (trous) se produit.

Il est donc possible qu'une plus grande fraction de la génération de paires électron-trou se produise dans des régions dont la distance est inférieure à la longueur de diffusion de porteurs minoritaires, ce qui entraîne des rendements quantiques internes plus élevés et donc des

densités de photocourants plus élevées [21]. Cela sera également confirmé par le développement morphologique du TiO₂ en mode PE.

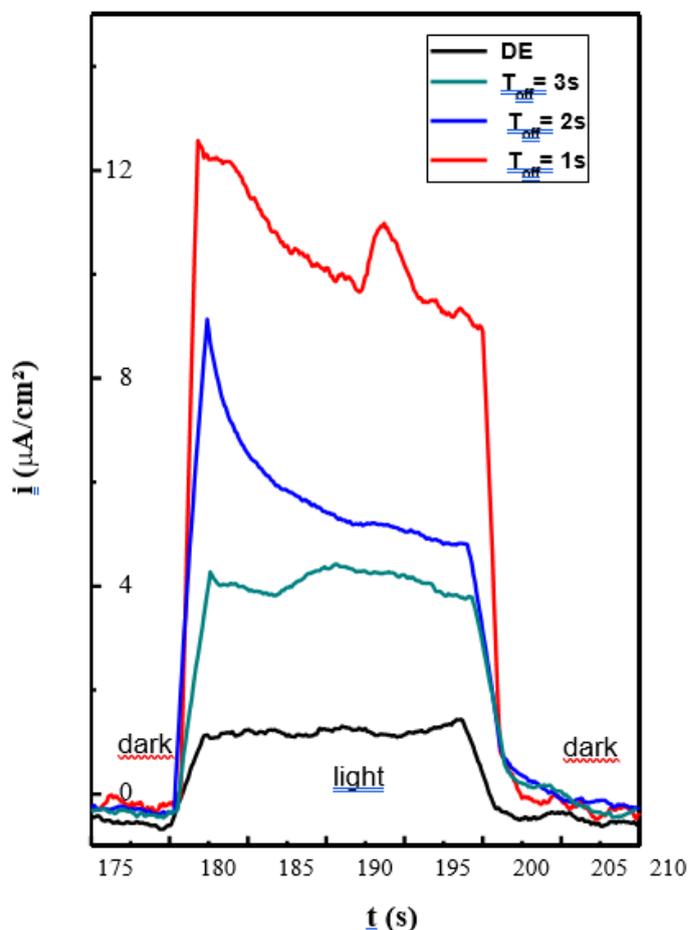


Fig.III.7. Réponses photocourantes des films de TiO₂ pour DE et PE à différents temps d'arrêt.

III.3.6 Photoélectro-dégradation de méthylique orange (MO) par TiO₂

Par définition, le processus photocatalytique implique l'activation d'un film de TiO₂ par la lumière naturelle ou artificielle. Comme indiqué dans l'introduction, TiO₂ est un semi-conducteur, caractérisé par sa bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC), la région entre les deux bandes est appelée bande interdite ou gap (E_g) [22]. Lorsqu'un film de TiO₂ est illuminé avec une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite, cela conduit à la formation d'un trou positif (h^+) dans la BV et d'un électron (e^-) dans la BC [23].

L'électron photogénéré (e^-) peut réagir à la fois avec le colorant (MO dans notre cas) et les électrons accepteurs, sous forme de molécules d'oxygène adsorbées à la surface du TiO₂ ou dissoutes dans l'eau, génèrent des anions superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) [24]. Le trou positif (h^+) oxyde directement le polluant ou l'eau pour produire le radical hydroxyle HO^{\cdot} [25]. Alors que

Chapitre III : Électrodéposition et caractérisation des couches d'oxyde de titane - Application photocatalytique

l'électron dans la bande de conduction réduit l'oxygène adsorbé sur le photocatalyseur (TiO_2). Les détails sur le mécanisme de dégradation du méthyle orange ont été données dans les travaux antérieurs [23, 24, 26, 27].

L'effet du mode de synthèse de TiO_2 sur la dégradation de MO est montré sur la figure III.8. Ainsi, comme le montre les spectres UV-vis, à $t = 0$ min, les pics d'absorption de MO observés à $\lambda = 465$ nm atteignent la valeur maximale puis décroît rapidement au bout de 10 min. Ceci est accompagné de la décoloration de MO en différents temps en présence de film TiO_2 .

De plus, la dégradation du MO est plus rapide pour les films synthétisés via le mode PE que ceux synthétisés via DE. Cela pourrait être attribué à la taille des films de TiO_2 . Il ressort de la figure III.8 qu'après 360 min, la dégradation de MO devient plus rapide sur la synthèse du film de TiO_2 à $t_{\text{off}} = 1$ s par rapport à la synthèse à $t_{\text{off}} = 2$ et 3 s. Cela est dû à l'augmentation du taux de production d'espèces d'oxygène telles que $\bullet\text{O}^{2-}$ et $\bullet\text{OH}$, qui ont affecté la dégradation de MO.

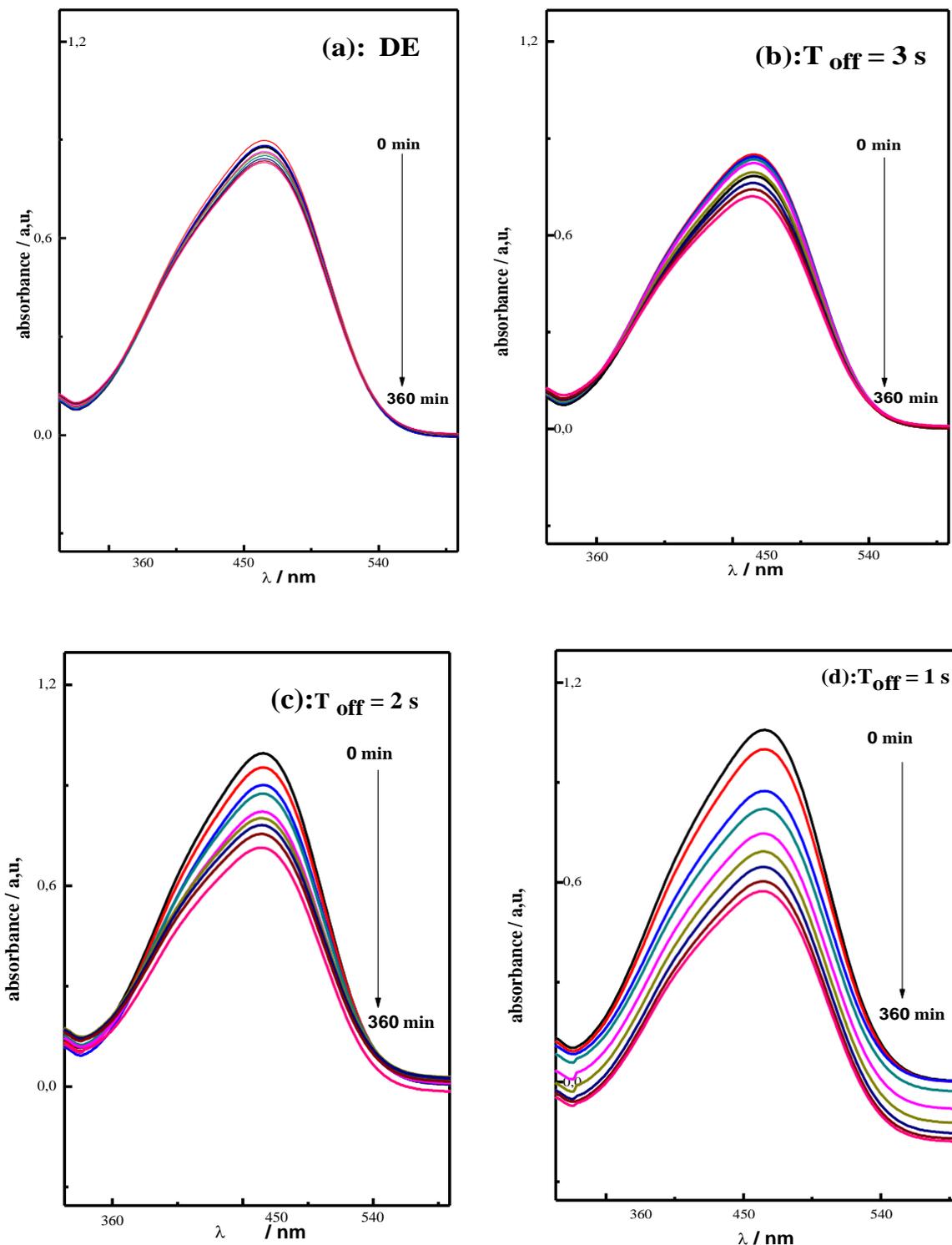


Fig.III.8. Spectres d'absorption de MO, sous irradiation UV à $\lambda = 365$ nm et au potentiel fixe de + 1,5 V, en présence de TiO₂ synthétisé: (a) par électrodéposition directe (DE) et électrodéposition par impulsions (PE) à différents temps d'arrêt (b: $t_{\text{off}} = 3$ s, c: $t_{\text{off}} = 2$ s et d: $t_{\text{off}} = 1$ s)

Chapitre III : Électrodéposition et caractérisation des couches d'oxyde de titane - Application photocatalytique

Nous nous sommes également intéressés à l'influence des paramètres de processus électrochimiques sur le taux de photodégradation MO, tel que le mode de synthèse choisi DE et PE. Dans la figure III.9 (a), nous avons présenté la dégradation photoélectrocatalytique du MO pour les couches minces de TiO₂, obtenues par DE et PE à différents temps d'arrêt, sous irradiation UV. En effet, il a été remarqué que le taux de dégradation de MO pour le film obtenu par le mode DE est plus faible par rapport au mode PE. De plus, il est clairement constaté que le taux de dégradation de MO est réduit avec la diminution de la durée de désactivation du catalyseur TiO₂, ce qui montre que l'efficacité photonique était plus élevée pour le TiO₂ obtenu pour des faibles durées de désactivation [28].

Une enquête plus approfondie sur les caractéristiques de la vitesse de dégradation photoélectrocatalytique a été obtenue à partir du tracé de la concentration de MO en fonction du temps d'éclairage maintenue jusqu'à 360 min, comme en témoigne la figure III.9 (b). Les concentrations initiales de MO (C₀) et la vitesse de dégradation photocatalytique des composés organiques peuvent être expliquées par une réaction de pseudo-premier ordre (équation 6) [29], montré par la relation entre C et t suivante :

$$\ln \frac{C_0}{C} = K t \quad (\text{III.6})$$

Où k est la constante de vitesse de la dégradation photoélectrocatalytique, t le temps d'irradiation, C₀ la concentration initiale de MO et C la concentration de MO au temps t. Après calcul, les valeurs de constante de vitesse de dégradation photoélectrocatalytique obtenues ont été: 0,0002 (DE), 0,0006, 0,0008 et 0,001 min⁻¹, respectivement pour t_{off} = 3, 2 et 1s. L'augmentation de la constante de vitesse peut être expliquée par le type de défaut et la concentration des lacunes d'oxygène [30].

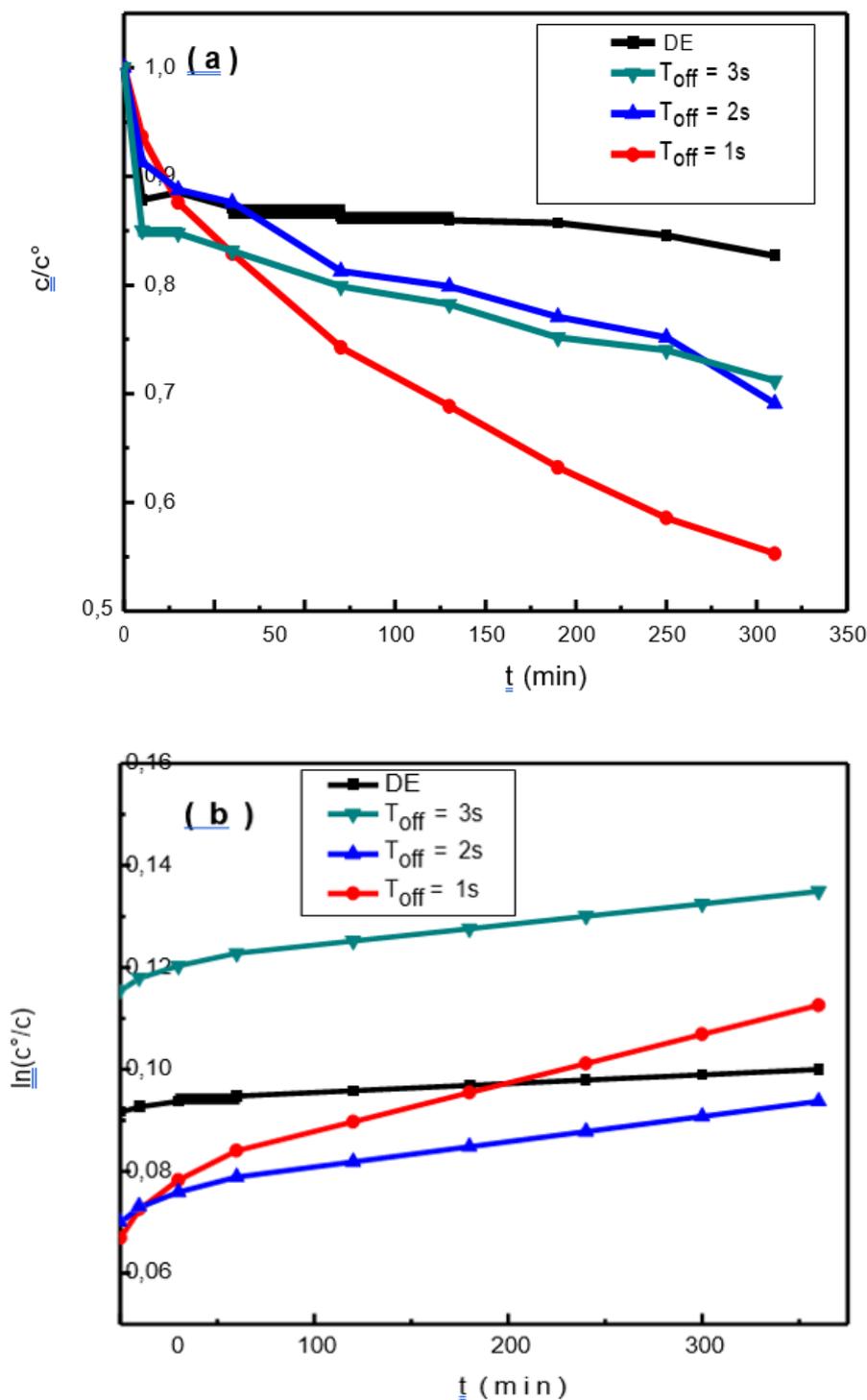


Fig.III.9. (a) Photoélectrodégradation de méthylique orange (MO) pendant 360 min en présence de TiO_2 déposé par électrodéposition directe (DE) et électrodéposition impulsionnelle (PE) pour différents temps t_{off} , sous irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) au potentiel imposé de + 1,5V.

(b) Taux de dégradation photoélectrocatalytique de la dégradation de MO par les films de TiO_2 déposés par électrodéposition directe (DE) et électrodéposition par impulsions (PE) pour différents temps t_{off} .

Chapitre III : Électrodéposition et caractérisation des couches d'oxyde de titane - Application photocatalytique

La figure III.10 révèle le pourcentage de dégradation de MO pour les films de TiO₂, déposés à l'extrémité DE et PE dans différents temps t_{off} , sous irradiation UV. L'efficacité de la réaction de dégradation D (%) a été déterminée en utilisant l'équation (7) [28, 31].

$$D(\%) = (C_0 - C / C_0) \times 100 \quad (III.7)$$

Où C_0 est la concentration initiale de MO à 0 min et C , est la concentration à un instant t .

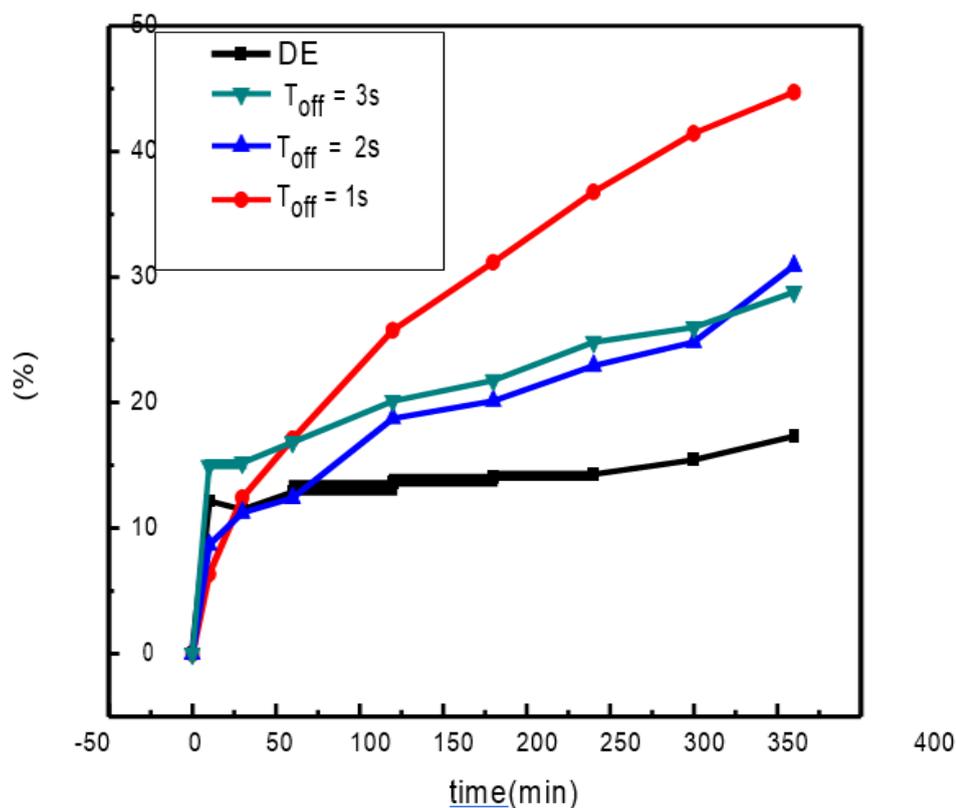


Fig.III.10. Pourcentage de dégradation en fonction du temps d'irradiation de la dégradation de MO pour TiO₂ déposé par DE et PE pour différents t_{off} .

Selon la loi Lambert-Beer. Après 360 min de dégradation, un taux de 17,27% pour (DE) et 28,65%, 31,19% et 44,79% a été obtenu pour des temps t_{off} de 3, 2 et 1s, respectivement pour PE. Comme on le remarque, les films de TiO₂ synthétisés en mode PE indiquent une efficacité photoélectrocatalytique supérieure à celle des films de TiO₂ obtenus en mode DE. L'origine de ce résultat peut être expliquée par la structure, la morphologie et la réponse photocourante du film de TiO₂.

Références bibliographiques

- [1] F.C. El Moursli, A. Douayar, F. Hajji, K. Nouneh, A. Guessous, K. Nabih, A. Hadri, M. Abd-Lefdil, *Sensors & Transducers*. 27, (2014), 137-141
- [2] H. Wang, Y. Song, W. Liu, S. Yao, W. Zhang, *Mater. Lett.*93, (2013), 319-321
- [3] D. Gal, G. Hodes, D. Lincot, H.-W. Schock, *Thin Solid Films*. 361, (2000), 79-83
- [4] Hyeon-Ju Ana, Song-Rim Janga, R. Vittala, Jiwon Leeb, Kang-Jin Kima, *J.Electrochim. Acta*. 50 (2005), 2713.
- [5] C. Natarajan and G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), 1547
- [6] R. Khan, M.S. Hassan, L.-W. Jang, J.H. Yun, H.-K. Ahn, M.-S. Khil, I.-H. Lee, *Ceram. Int.* 40, (2014), 14827-14831
- [7] S. Lajevardi, T. Shahrabi, *Appl. Surf. Sci.* 256, (2010), 6775-6781
- [8] M.-S. Wu, Z.-Z. Ceng, C.-Y. Chen, *Electrochim. Acta* .191, (2016), 256-262
- [9] P. Gyftou, E. Pavlatou, N. Spyrellis, *Appl. Surf. Sci.*254, (2008), 5910-5916
- [10] H.-J. An, S.-R. Jang, R. Vittal, J. Lee, K.-J. Kim, *Electrochim. Acta*.50, (2005), 2713-2718
- [11] E. Hosono, S. Fujihara, K. Kakiuchi, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* 126 , (2004), 7790-7791.
- [12] L. Alexander, H.P. Klug, *J. Appl. Phys* . 21, (1950), 137-142
- [13] C.V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.*30, (2000), 159-190
- [14] J. Najim, J. Rozaiq, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. 10(2),(2013), 137-150
- [15] A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri, A. Pal, *Thin Solid Films*.204, (1991), 255-264
- [16] P. Chakraborty, G. Datta, K. Ghatak, *Physica B*. 339, (2003), 198-203
- [17] P. Samanta, A. Saha, T. Kamilya, (2014), 04015-04011-04015-04012
- [18] A.O. Juma, I.O. Acik, V. Mikli, A. Mere, M. Krunk, *Thin Solid Films*.594, (2015), 287-292.
- [19] S. Ghosh, R.N. Basu, *Nanoscale Characterization*, in: *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles*, Elsevier, pp. (2019), 65-93
- [20] N. Fathy, M. Ichimura, *J. Cryst. Growth*.294, (2006), 191-196
- [21] T. Frade, K. Lobato, J.F. Carreira, J. Rodrigues, T. Monteiro, A. Gomes, *Mater. Des.*110,(2016), 18-26

Chapitre III : Électrodéposition et caractérisation des couches d'oxyde de titane - Application photocatalytique

- [22] A. Nezamzadeh-Ejehi, N. Moazzeni, *J. Ind. Eng. Chem.* 19, (2013), 1433-1442
- [23] E. Yáñez, P. Santander, D. Contreras, J. Yáñez, L. Cornejo, H.D. Mansilla, *Subst. Environ. Eng.* 51, (2016), 78-85
- [24] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, *Water Res.* 88, (2016), 428-448
- [25] J. Kou, C. Lu, J. Wang, Y. Chen, Z. Xu, R.S. Varma, *Chem. Rev.* 117, (2017), 1445-1514
- [26] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal., B.* 49, (2004), 1-14
- [27] L. Saikia, D. Bhuyan, M. Saikia, B. Malakar, D.K. Dutta, P. Sengupta, *Appl. Catal., A.* 490, (2015), 42-49
- [28] M. Lakhdari, F. Habelhames, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 30, (2019), 6107-6115
- [29] S. Ahmed, M. Rasul, R. Brown, M. Hashib, *J. Environ. Manage.* 92, (2011), 311-330
- [30] A. Leelavathi, G. Madras, N. Ravishankar, *PCCP.* 15, (2013), 10795-10802
- [31] M. Lakhdari, F. Habelhames, B. Nessark, M. Girtan, H. Derbal-Habak, Y. Bonnassieux, D. Tondelier, J.M. Nunzi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 84, (2018), 30102

Conclusion générale

Conclusion générale

La dégradation par photoélectrocatalytique est dépendante de plusieurs paramètres opératoires. Il peut être utile de connaître leurs effets et de pouvoir modéliser le phénomène. Au cours de ce projet traitant de l'étude de la dégradation photoélectrocatalytique du colorant textile Méthyl Orange (MO) sélectionné comme polluant et en présence de TiO₂ supporté sur ITO préparé par deux méthodes d'électrodéposition direct (DE) et pulsée (PE) à trois temps d'arrêt (3, 2 et 1s), plusieurs résultats intéressants ont pu être mis en évidence :

- Les analyses physico-chimiques montrent que les propriétés et la photo-activité des films de TiO₂ obtenus sont significativement affectées par le mode DE, PE et la durée du temps d'arrêt.

- Les données XRD montrent une phase d'anatase pour tous les films avec un fort pic d'intensité pour l'orientation (101) pour le film obtenu par PE.

- La taille des cristallites augmente avec la diminution de la durée de T_{off}. Cependant, la synthèse des films par DE donne une plus grande taille de cristallite.

- Tous les films obtenus sont relativement homogènes et distribués presque uniformément sur la surface du substrat ITO.

- Les images MEB présentent un changement significatif des gros agglomérats multigrains à DE à une structure de film en vrac et de petits agglomérats multigrains comme observé à différents moments.

- La réponse photocourante révèle une conductivité de type n des couches minces de TiO₂ et nous montre une grande différence entre le mode DE et PE (1,12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et 12,59 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) respectivement avec une réponse plus grande à faible T_{off}.

- Les résultats obtenus montrent que la synthèse de TiO₂ par le mode PE améliore les propriétés photoélectrocatalytiques et favorise une dégradation MO plus rapide

- Enfin, cet objet évalue la faisabilité de l'utilisation de la synthèse de couches minces de TiO₂ via le mode PE à faible T_{off} comme dégradation photocatalytique de MO.

L'ensemble de ces résultats a montré que la dégradation par photoélectrocatalytique était une technique efficace pour la dégradation de polluants organiques présents dans les eaux de rejets de l'industrie textile, en particulier le méthyl orange (OM). D'autre part, l'étude a pu ressortir l'intérêt de l'activité de TiO₂ supporté sur ITO qui est suffisante pour dégrader des polluants organiques présents en solution. On rappelle que pour une activité photoélectrocatalytique la plus efficace possible, nous devons réaliser la méthode d'électrodéposition pulsée avec un temps d'arrêt le plus petit.

ملخص

تشير الدراسة الحالية إلى أفلام ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) التي تم تصنيعها من مادة $TiCl_3$ على ركائز زجاجية ITO باستخدام طريقتين كهروكيميائيتين ، وهما الترسيب الكهربائي المباشر (DE) والترسيب الكهربائي النبضي (PE). تم إصلاح إمكانات التوليف عند - 1.5 فولت خلال وقت الترسيب (T_{on}) ، بينما يتم تطبيق إمكانات الدائرة المفتوحة خلال فترة الإجازة (Toff). تم دراسة تأثير تقنية الترسيب الكهربائي ومدة التوقف (Toff) على خصائص أغشية TiO_2 ونشاطها التحفيزي الكهروضوئي. تميزت الأفلام التي تم الحصول عليها باستعمال الأشعة السينية (XRD) والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) ومطياف الأشعة فوق البنفسجية وقياس التيار الضوئي على التوالي. لقد وجد أن استخدام تقنية (PE) في مختلف (Toff) يحسن خصائص أفلام TiO_2 مقارنة بتقنية (DE). يظهر تحليل انحرافات الأشعة السينية XRD هيكل anatase مع اتجاه تفضيلي ملحوظ على طول الاتجاه (101) لجميع العينات. من تحليل SEM ، لوحظ تغيير كبير من التكتلات الكبيرة متعددة الحبيبات في DE إلى بنية فيلم كثيفة وتكتلات صغيرة متعددة الحبيبات في Toff مختلفة. مع انخفاض الوقت (Toff) من 3 إلى 1 ثانية ، ترتفع استجابة التيار الضوئي وتصل إلى قيمة عالية تبلغ حوالي 12 مللي أمبير / سم². مقارنة بـ DE ، وتحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية ، تم تحسين خاصية التحفيز الضوئي لتخليق فيلم TiO_2 عبر PE في تفكك للميثيل البرتقالي (MO). أخيراً ، تُظهر الأفلام المودعة في وقت منخفض (1 s) (Toff) تفككا أسرع لـ MO.

الكلمات المفتاحية : الترسيب الكهربائي المباشر (DE) ، الترسيب الكهربائي النبضي (PE) ، ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) ، التحلل الكهروضوئي ، الميثيل البرتقالي (MO)

Résumé

La présente étude rend compte des films de dioxyde de titane (TiO_2) synthétisés à partir du précurseur $TiCl_3$ sur des substrats en verre ITO en utilisant deux techniques électrochimiques, à savoir l'électrodéposition directe (DE) et l'électrodéposition par impulsions (PE). Le potentiel de synthèse a été fixé à - 1,5 V pendant la période de temps de marche (T_{on}), tandis que le potentiel de circuit ouvert est appliqué pendant la période de temps d'arrêt (Toff). L'effet de la technique d'électrodéposition ainsi que la durée du temps d'arrêt (Toff) sur les propriétés des films de TiO_2 et leur activité photoélectrocatalytique ont été étudiés. Les films obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (SEM), spectromètre UV-vis et mesure de photocourant respectivement. On constate que l'utilisation de la technique (PE) à différents (Toff) améliore les propriétés des films de TiO_2 par rapport à la technique (DE). Les motifs XRD montrent la phase anatase avec une orientation préférentielle marquée le long de la direction (101) pour tous les échantillons. À partir de l'analyse SEM, on observe un changement significatif de gros agglomérats multigrains à DE à une structure de film dense et de petits agglomérats multigrains à différents Toff. Lorsque le temps d'arrêt (Toff) diminue de 3 à 1 s, la réponse du photocourant augmente et atteint une valeur élevée d'environ 12 mA/cm². Par rapport au DE, et sous une lumière UV, la propriété photocatalytique de la synthèse de film de TiO_2 via PE a été améliorée lors de la dégradation du méthylorange (MO). Enfin, les films déposés à faible Time-off (Toff) (1 s) montrent une dégradation plus rapide de MO.

Mots clés: électrodéposition directe (DE), électrodéposition par impulsions (PE), dioxyde de titane (TiO_2), dégradation photoélectrocatalytique, méthylorange (MO)

Abstract

The present study reports on the titanium dioxide (TiO_2) films synthesized from $TiCl_3$ precursor on ITO glass substrates using two electrochemical techniques, namely direct electrodeposition (DE) and pulse electrodeposition (PE). The synthesis potential was fixed at - 1.5 V during the time-On (T_{on}) period, while open-circuit potential is applied during the time-off (T_{off}) period. The effect of the technique of electrodeposition and also time-off (T_{off}) duration on the properties of TiO_2 films and their photoelectrocatalytic activity were investigated. The obtained films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-vis spectrometer, and photocurrent measurement respectively. It is found that the use of the (PE) technique at different (T_{off}) improves the properties of TiO_2 films compared to the (DE) technique. The XRD patterns show the anatase phase with a marked preferential orientation along the (101) direction for all samples. From the SEM analysis, it is seen a significant change from big multigrain agglomerates at DE to a dense film structure and small multigrain agglomerates at different T_{off} . As the Time-off (T_{off}) decreases from 3 to 1 s, the photocurrent response rises and reach to high value about 12 mA/cm². Compared with DE, and under UV light the photocatalytic property of TiO_2 film synthesis via PE has been improved in the degradation of methyl orange (MO). Finally, the films deposited at low Time-off (Toff) (1 s) shows a faster degradation of MO.

Keywords : direct electrodeposition (DE) , pulse electrodeposition (PE) , Titanium dioxide(TiO_2) , photoelectrocatalytic degradation, methyl orange (MO)

ANNEXE

A comparative study of a direct and pulse electrodeposition method of TiO₂ films and its effect on photoelectrocatalytic degradation of methyl orange dye

Khadidja Hadj Larbi¹, Farid Habelhames¹, Meriem Lakhdari¹, Farid Bennabi², Belkacem Nessark¹, Mehdi Adjdir³, Abdelkader Echchergui Nebatti⁴, and Bouhalouane Amrani^{5*}

1. *Laboratoire d'électrochimie et matériaux (LEM), Faculté de Technologie, Département de génie des procédés, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Sétif 19000, Algérie*

2. *Laboratory of Applied Chemistry, University of Ain-Temouchent Belhadj Bouchaib, Algeria*

3. *Laboratory of Applied Organic Synthesis, Faculty of Exact and Applied Sciences, University Oran1 Ahmed Ben Bella, BP 1524 El M'Naouer, Oran 31000, Algeria*

4. *Laboratory of Materials Sciences and Applications (LMSA), University of Ain-Temouchent Belhadj Bouchaib, Algeria*

5. *Electron Microscopy Center, Faculty of Exact and Applied Sciences, University of Oran1 Ahmed Ben Bella, Oran, Algeria*

(Received 1 December 2020; Revised 21 January 2021)

©Tianjin University of Technology 2021

The present study reports the titanium dioxide (TiO₂) films synthesized from TiCl₃ precursor on ITO glass substrates using two electrochemical techniques, namely direct electro-deposition (DE) and pulse electro-deposition (PE). The synthesis potential during the time-on (T_{on}) period was fixed at -1.5 V. However, the open-circuit potential was applied during the time-off (T_{off}) period. The effect of the technique of electro-deposition and T_{off} duration on the properties of TiO₂ films and their photoelectron-catalytic activity were investigated. The obtained films were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-VIS spectrometer, and photocurrent measurement respectively. It is found that the use of the PE technique at different T_{off} improves the properties of TiO₂ films compared to the DE technique. The XRD patterns show the anatase phase with a marked preferential orientation along the (101) direction for all samples. From the SEM analysis, it is seen a significant change from big multigrain agglomerates at DE to a dense film structure and small multigrain agglomerates at different T_{off} . As the T_{off} decreases from 3 s to 1 s, the photocurrent response rises and reaches a high value of about 12 mA/cm². Compared with DE, and under UV light the photocatalytic property of TiO₂ film synthesis via PE has been improved in the degradation of methyl orange (MO). Finally, the films deposited at low T_{off} ($T_{off}=1$ s) show a faster degradation of MO.

Document code: A **Article ID:** 1673-1905(2021)06-0334-8

DOI <https://doi.org/10.1007/s11801-021-0193-4>

Titanium dioxide (TiO₂) belongs to IV-VI semiconductor material with a wide band gap of 3.2 eV at room temperature^[1]. It is well known that the TiO₂ naturally has existed in three crystalline phases such as brookite, rutile, and anatase. However, rutile and anatase crystalline phases are usually interesting in the research community due to abundant raw materials, non-toxic features, and its diverse technology applications, i.e., solar cell^[2], light emitting diodes^[3], flat panel displays^[4], gas sensors^[5], temperature sensor^[6]. It is obvious that non-biodegradable organic dyes endanger aquatic life and disturb the water ecosystem. Thus, the challenge to find out adequate techniques and materials to destroy unde-

sirable organic compounds in the aqueous phase and to remove traces of organic species that are stable and difficult to oxidize by means of conventional water treatment methods^[7-9]. Firstly, the most well known techniques to solve the mentioned problem are catalytic wet oxidation biodegradation and adsorption. Among these, photocatalytic degradation is preferable, which has the advantages of being a low cost and groundbreaking method to completely remove dangerous organic wastes^[10]. Secondly, TiO₂ is an excellent photocatalytic material that can find applications in various fields including water splitting, environmental purification, self-cleaning, and super hydrophilic surfaces^[11,12]. Owing to its simple chemical

* E-mail: amrani.bouhalouane@univ-oran1.dz

composition, its nontoxicity, chemical and biological stability, low cost and good optical transparency and its outstanding photocatalytic performance^[13-15]. TiO₂ films have been deposited by various techniques, such as DC-sputtering^[16] chemical spray pyrolysis^[17-19], sol-gel method^[6] and pulsed laser deposition^[20]. Especially the electrochemical methods (direct electro-deposition (DE) and pulse electro-deposition (PE)) are interesting for some reasons, which are good reproducibility, large and non-uniform substrates can be easily coated, controllability, reliability and versatile method for the preparation of high quality films with high deposition rates see the respective handbooks for a description of electro-deposition^[21,22]. Therefore, it was used in the present study.

We aimed at developing TiO₂ films on indium tin oxide (ITO) substrate using the both above mentioned methods and indicate the influence of the electro-deposition T_{off} up on the structural, morphological, optical, and photoelectron-chemical properties. Additionally, the obtained films were tested for the photoelectron-catalytic degradation of methyl orange (MO), where MO is a representative organic dye used extensively in the textile, printing, and photographic industries.

Based on our knowledge, it should be mentioned that no previous study was done on the synthesis of TiO₂ from TiCl₃ precursor using a similar synthesis process for photoelectron-catalytic degradation of MO.

The materials used were de-ionized water, ethanol (C₂H₅OH), acetone (C₃H₆O) (Analytical grade, VWR Prolabor), titanium (III) chloride TiCl₃ (Merck), potassium nitrate (KNO₃>98%, Aldrich), pH meter, the electro-deposition system and ITO substrates (1 cm² area).

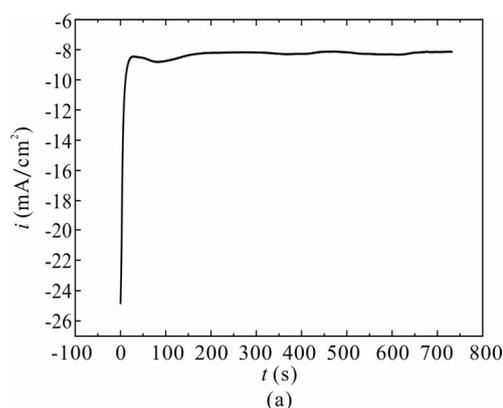
The electrochemical methods with DE and PE were used to synthesis TiO₂ films. The substrates used in this work have ITO with 1 cm² area. Prior to each deposition, experimental substrates were cleaned carefully for a few minutes with ethanol, acetone, and de-ionized water, respectively^[23]. The preparation relies on the DE and PE electro-deposition process. The methods are based on the use of conventional three electrodes cell, the set-up which is described in detail elsewhere^[24,25] ITO substrates, platinum mesh and saturated calomel electrode (SCE) which were used as the working the counter and the reference electrode, respectively.

In the present case, the electrodeposition bath was a 0.25 M (TiCl₃)-0.5 M (KNO₃) at pH of 2.5. The deposition was carried out under potention-static conditions with the potential range between -0.4 V and -1.8 V. The TiO₂/ITO films were prepared by applying a constant cathodic potential of -1.5 V versus SCE during 900 s, inside the bath. Subsequently, the electrodeposited films were rinsed with deionized water, and annealed at 450 °C for 4 h, with 5 °C/min heating rate. A Voltalab PGZ 301 made up of a potentiostat-galvanostat was used to perform the electrodeposition.

Various techniques were used to characterize the TiO₂ films. The phase structure of the films was investigated by X-ray diffraction (XRD) (model- Bruker D8 advance) using Cu radiation ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). For all measurements, the angle of incidence was kept at 2°, in order to be sensitive to the near surface regions. The film morphology was analyzed using a high resolution scanning electron microscope under 10.00 kV operating voltage. The films morphology of the obtained films was characterized using a scanning electron microscope (SEM, JSM-7600F, JEOL) under 10.00 kV operating voltage. Furthermore, the transmittance spectra were obtained using an ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-VIS, Shimadzu 10S) measured at room temperature in the wavelength range of 200–850 nm with a scan step of 500 nm/min.

Photoactivity was studied by forming a photoelectrochemical cell with TiO₂ as a photoelectrode and platinum spiral wire as a counter electrode. The electrolytes used were 0.1 M (K₂SO₄) using a monochromatic UV-lamp source at $\lambda=365 \text{ nm}$. The MO electrochemical degradation was studied with the 1 cm² area TiO₂/ITO sample as a working electrode. A platinum wire and SCE were used as counter electrode and a reference electrode, respectively. A single compartment electrochemical quartz cell was employed in a typical three-electrode arrangement. Electrochemical oxidation (EC) was performed using a Voltalab PGZ 301 made up of a potentiostat-galvanostat under +1.5 V-potential. MO decomposition was determined by measuring the an UV-visible absorbance at regular time intervals^[26]. Initial MO concentration was 0.0015 g/L (100 mL) in 0.1 M NaOH. UV-lamp ($\lambda=365 \text{ nm}$) was positioned in front of the quartz electrochemical cells. After photoelectrocatalysis, MO concentration was determined immediately by measuring the absorbance of 2.0 mL of the MO solution using a Cary 1e UV-visible spectrophotometer. MO concentration was tested at predetermined time intervals of 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 240 min, 300 min, and 360 min.

The chronoamperometry curves obtained during TiO₂ electrodeposition and pulsed electrodeposition on ITO-coated glass substrates are shown in Fig.1.



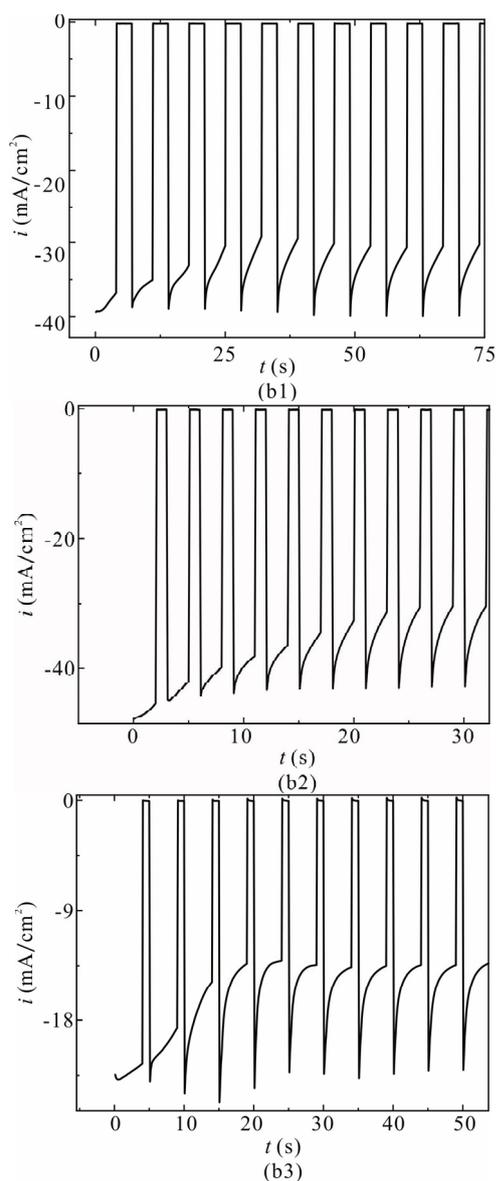


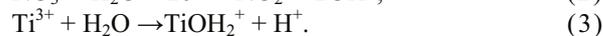
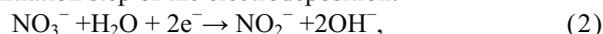
Fig.1 Curves of the TiO_2 films in 0.5 M (KNO_3) solutions at 450°C : (a) DE (chronoamperometry) for 900 s and PE of TiO_2 thin-films for the first ten cycles with $T_{\text{on}}=4$ s: (b1) $T_{\text{off}}=3$ s; (b2) $T_{\text{off}}=2$ s; (b3) $T_{\text{off}}=1$ s

In the conventional DE plating, there is only one variable parameter, namely current density (J)^[27]. The i - t curve of DE shows that the initial current increases rapidly at a very short time, at the beginning of the deposition process and eventually levels off results from the depletion of TiOH_2^+ intermediate in the pores due to the continuous growth of TiO_2 deposits. During the continuous deposition, the polymeric titanium hydroxide particles deposited at the entrance to the pore channels may continue to form large particles that may block the penetration of electrolyte into the pores of the TiO_2 thick film^[28]. In PE, there are three independent variables: T_{on} , T_{off} and peak current (I_p). T_{on} is the time period when the pulses are imposed^[27,29], during where -1.5 V versus SCE deposition potential is applied, and T_{off} is the re-

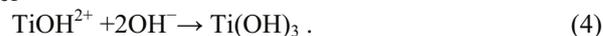
laxation time, during which open-circuit potential (OCP= $+0.96$ V versus SCE) is applied. The pulse pause T_{off} was varied values of 3 s, 2 s and 1 s, and the pulse T_{on} was kept constant at 4 s, respectively at room temperature, for all experiments as shown in Fig.1. In PE mode, the duty cycle (γ) corresponds to the percentage of total time of a cycle and is given by^[27]

$$\gamma = \frac{T_{\text{on}}}{T_{\text{on}} + T_{\text{off}}} \quad (1)$$

Based on the results above, a possible mechanism for the electrochemical deposition is proposed. As is rationalized above, the reduction of NO_3^- ion is essential at the initiation step of the electrodeposition:



Similarly, TiOH_2^+ ions in the hydrolyzed TiCl_3 solution react with OH^- yield polymeric Ti (III) hydroxide gel



The hydroxide gels are finally converted to TiO_2 upon annealing in the air^[30,31]. In direct deposition conditions, the rate of OH^- ion formation remains constant during the process. Consequently, the DE mode allows a better control of the precipitation process. However, the PE mode is superior to fixed current deposition in terms of minimizing OH^- ion accumulation at the ITO surface, which could suffer a chemical attack at higher pH. OH^- ions formed on the cathode surface during time-on are consumed in the chemical reaction during time-off periods.

The XRD measurement of θ - 2θ scan was performed on TiO_2 films on ITO substrate as shown in Fig.2 as a function of the mode of DE and PE with different time-off pulses of 3 s, 2 s and 1 s at fixed time-on of 4 s. It can be seen that all films are polycrystalline in behaviour. As indexed in Fig.2, eight diffraction patterns were observed with a different intensity peak at $2\theta=25.04^\circ$, 36.99° , 37.32° , 48.70° , 53.87° , 61.67° , 68.26° and 73.74° corresponding to (101), (103), (004), (200), (105), (213), (116) and (107) planes, respectively. These last values are in good agreement with the standard diffraction data of anatase phase (JCPDS card, N° 21-1272). Besides, the preferred orientation was (101) for all films. The diffraction peaks marked by the sign of (*) correspond to ITO substrate. It is obviously seen in that case, no relative peaks of brookite or rutile phases are observed. Furthermore, the diffraction patterns of the film prepared with PE method indicate a strong intensity peak at $2\theta=25.04^\circ$ for the plane (101) compared to the film obtained by DE. The average crystallite size D has been estimated from XRD data using $FWHM$ of the preferential peak (101) of the films prepared via both methods (DE and PE) according to Scherrer's formula^[32]

$$D_{\text{Scherrer}} = 0.94\lambda / (\beta \cos\theta), \quad (5)$$

where λ is the wavelength of X-ray radiation, θ is the Bragg diffraction angle and β is the $FWHM$ of the

preferential peak of diffraction. The Scherrer method assumes that the line broadening is merely due to the contribution of small crystallite size. After calculation, the crystallites size increases from 8.48 nm for $T_{\text{off}}=3$ s to 9.86 nm for $T_{\text{off}}=2$ s until reach the max value about 10.71 nm for $T_{\text{off}}=1$ s. It can be seen that for T_{off} duration of 3 s, 2 s and 1 s, D may change significantly. The increase of the crystallite size with decreasing of T_{off} duration is likely due to the increase of the nucleating centres which could be caused by the drag forces exerted on the boundary motion and crystallite^[33,34]. On the other hand, we found that the crystallite size of the TiO₂ films prepared by DE is bigger (11.58 nm) than the crystallite size of thin films deposited by PE. The observed increase in crystallite size could be attributed to the increasing of imperfections which enhances grain boundary mobility and growth rate^[34].

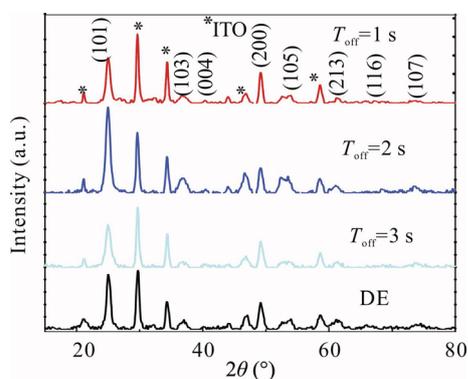


Fig.2 XRD patterns of the TiO₂ films in 0.5 M (KNO₃) solutions at 450 °C for DE and PE at different T_{off}

In order to show the influence of the synthesis methods (DE and PE) and time-off on the surface morphology, a set of samples was analyzed by the SEM technique. Fig.3 shows the typical top-view SEM images of TiO₂ films synthesized by both above-cited methods and at three time-off periods. First of all, it's clear from Fig.3 that all obtained films are relatively homogeneous and distributed almost uniform on the ITO substrate surface. However, a remarkable topography change between the two methods was observed. As seen in Fig.3 (A-A'), well defined multigrain agglomerates with an irregular big shape and large pores with a grain size of around 800 nm, which is in agreement with the XRD data. Whereas, multigrain agglomerates with regular, small shape and small pores with grain size between (110—280 nm) were obtained by the PE method. Furthermore, TiO₂ film synthesis at 3 s T_{off} consists of small nanosheets of grain size around 0.017 μm and big pores spread uniformly on the substrate surface, as shown in Fig.3(B₁). As T_{off} decreased to 2 s, the bigger nanosheets of 0.022 μm and small pores were observed (see Fig.3(B₂)). At lower T_{off} duration (1 s), the formation of dense films can be observed (see Fig.3(B₃)).

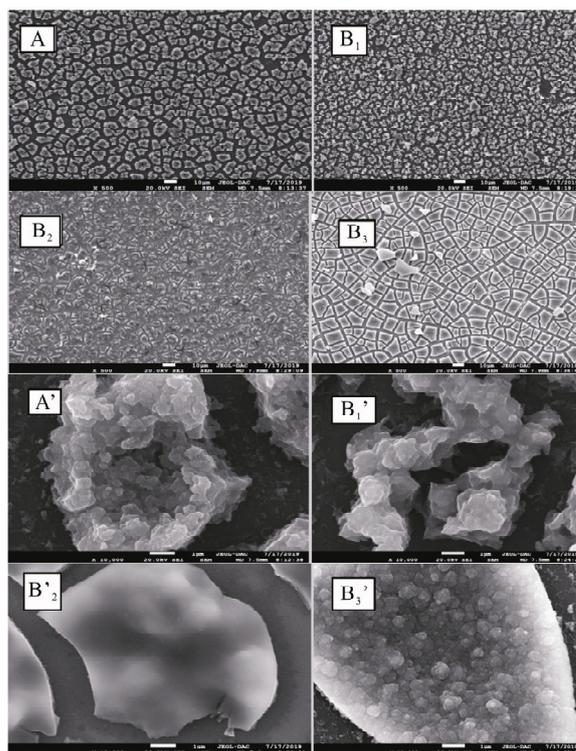


Fig.3 SEM images of patterns of the TiO₂ films in 0.5 M (KNO₃) solutions at 450 °C for DE(A-A') and PE at different T_{off} : 3 s (B₁-B_{1'}); 2 s (B₂-B_{2'}); 1 s (B₃-B_{3'}) at low magnification (A, B₁, B₂, B₃) and high magnification (A', B₁', B₂', B₃')

The optical transmittance spectra of TiO₂ film for both electrodeposition methods synthesized by DE and PE at different time-off recorded in the wavelength region of 300—900 nm are illustrated in Fig.4. Noticeably, all deposited films present a medium transparency ranging from 40% to 67%. However, the films transmittance seems to be affected by the synthesis methods (DE and PE) and time-off duration. As seen in Fig.4, the optical transmissions of the films obtained by DE method show low value of transmittance about 42% compared to the films obtained by PE, which it reaches high value around 76%. Besides, it can be clearly seen that the average transmittance increases up to 76% with decreasing time-off duration. The increase in film transparency may be due to the improvement of crystal quality, which leads to lowering the light diffusion by the large grains size forming the film. These results are supported by XRD and MEB data. As mentioned above, the optical transmittance increases in the visible range, and the transmission edge is blue shifted also termed as Burstein-Moss shift^[35,36].

This result depicts that the optical band gap (E_g) of the films was influenced by the synthesis mode and time-off duration. The band gap energy (E_g) with direct allowed transition can be determined using the Tauc relationship given by the following expression in Eq.(6)^[37]

$$\alpha = \frac{A}{hv} (hv - E_g)^n, \quad (6)$$

where A is a proportionality constant, $h\nu$ is the photon energy, α is the absorption coefficient, and E_g is the band gap and $n=1/2$ for direct or $n=2$ for indirect optical transitions^[38]. The photon energy at the point where $\alpha^2=0$ is E_g and is obtained by the extrapolation method. Based on Fig.5, it was noted that the optical band gap of TiO₂ films developed using DE and PE mode lies between 3.01 eV and 3.28 eV depending on two parameters, such as mode of the synthesis and time off duration. The lowest value of the E_g is around 3.01 eV obtained by DE mode, may be due to large grain size of this film. In addition, the E_g value increases from 3.06 eV to 3.28 eV in accordance with the decrease of T_{off} duration from 3 s to 1 s. TiO₂ prepared by PE mode could improve the specific surface area, improving the film morphology and optical properties. So, PE mode is beneficial for electro-optical materials.

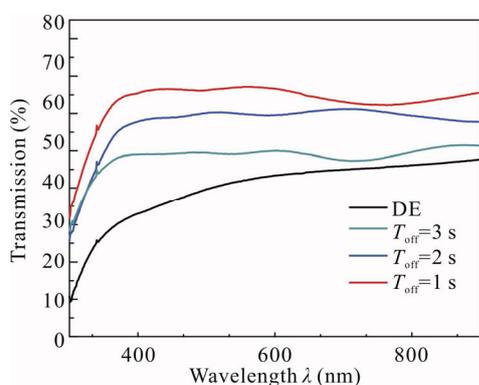


Fig.4 Optical transmittance spectra of the TiO₂ films in 0.5 M (KNO₃) solutions at 450 °C for DE and PE at different T_{off}

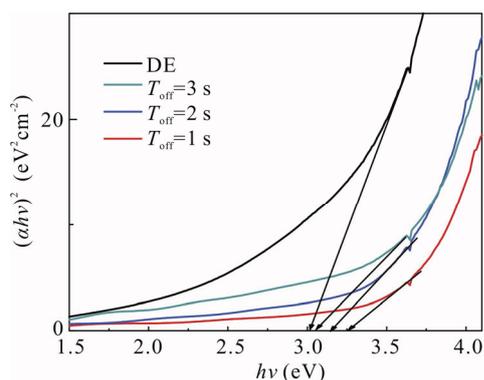


Fig.5 The band-gap estimation of the TiO₂ films in 0.5 M (KNO₃) solutions at 450 °C for DE and PE at different T_{off}

The photoelectrochemical cell is a photocurrent-generated device composed of an electrolyte, a photoactive semiconductor electrode^[39]. In the present case, TiO₂ films were used as a working electrode in a photoelectrochemical cell containing potassium sulfate (K₂SO₄) 0.1 M as electrolyte solution. Fig.6 displays the photocurrent response of TiO₂ films synthesis via two modes

of DE and PE at three T_{off} durations of 3 s, 2 s, and 1 s. As seen in Fig.6, a rapid generation of photocurrent response is observed when the TiO₂ film is illuminated under UV light. In both modes, TiO₂ films show anodic (positive) current under UV light. It is well known that n-type semiconductors produce an anodic photocurrent in which holes are transferred toward the electrolyte, while p-type semiconductors generate a cathodic photocurrent by transmitting electrons toward the electrolyte. Consequently, TiO₂ films have n-type conductivity^[36,37,39]. Typical photocurrent-time curves are given upon switching the light on and off, with an applied potential of +0.8 V versus SCE. In the dark, there is negligible anodic photocurrent; however, under illumination of the TiO₂ surface, we observe an important anodic photocurrent. This suggests that the excited minority carriers diffuse to the surface to participate into the electrochemical reaction at the electrode interface^[40]. The photocurrent detected in PE films is $i=4.24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $i=9.11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $i=12.59 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at 3 s, 2 s, and 1 s, respectively. It is clear that the photocurrent increased dramatically with decreasing the time-off value. This behavior can be explained by more efficient electron-hole pair separation. However, the photocurrent for DE films is about $i=1.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, which is less than PE films. This finding may be due the morphologies of the TiO₂ (see Fig.3) suggest a greater surface |electrolyte interface area which is where minority (hole) carrier collection occurs. It is therefore feasible that a greater fraction of electron-hole pair generation occurs in regions whose distance is smaller than the minority carrier diffusion length resulting in higher internal quantum efficiencies and hence greater photocurrent densities^[41]. That will also be confirmed by the morphological development of TiO₂ in the PE mode.

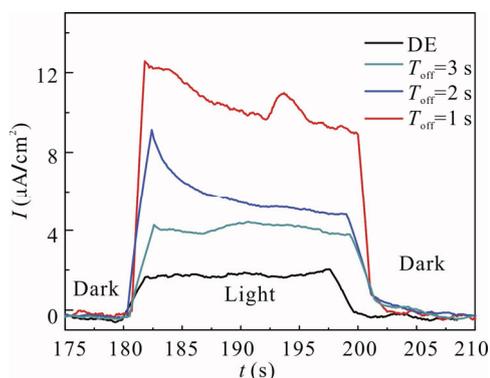


Fig.6 Photocurrent responses of the TiO₂ films in 0.5 M (KNO₃) solutions at 450 °C for DE and PE at different T_{off}

As is known, the photocatalytic process involves the activation of a TiO₂ film by natural or artificial light. As reported in the introduction section TiO₂ is semiconductor, which is characterized by valence bands

(VB) and conduction bands (CB), the region between the valence band and the conduction band is called band gap (E_g)^[42]. When a TiO₂ film is illuminated with energy greater than the energy of band gap, leads to the formation of a positive hole h^+ in the VB and an electron e^- in the CB. The photogenerated e^- can react with MO dye and acceptor electrons, as oxygen molecules adsorbed on the surface of the TiO₂ or dissolved in the water, generating superoxide anions ($O_2^{\cdot-}$)^[43]. The positive hole (h^+) oxidizes either pollutant directly or water to produce hydroxyl radical HO^{\cdot} ^[44]. Whereas the electron in the conduction band reduces the oxygen adsorbed on the photocatalyst (TiO₂). The photocatalytic properties of TiO₂ films for the degradation of MO process under UV irradiation ($\lambda=365$ nm) and +1.5 V applied potential are illustrated in Fig.7. As can be seen from Fig.7, at $t=0$ min, the absorption peaks of MO reaches the maximal value at 465 nm then after 10 min decreases rapidly and completely decolorizes of MO within different times in the presence TiO₂ film. Moreover, MO degradation was faster for films synthesized via PE mode than synthesized via DE. This could be attributed to the size of TiO₂ films. It is apparent from Fig.7 that after 360 min, the MO degradation was faster on the TiO₂ film synthesis at $T_{off}=1$ s compared than synthesis at $T_{off}=2$ s and 3 s. This is due to the increase of production rate of oxygen species such as $\cdot O_2^-$ and $\cdot OH$, which affected the degradation of MO. We were also interested in influence of chosen process parameters to MO photodegradation rate. One of these parameters was the mode of synthesis DE and PE.

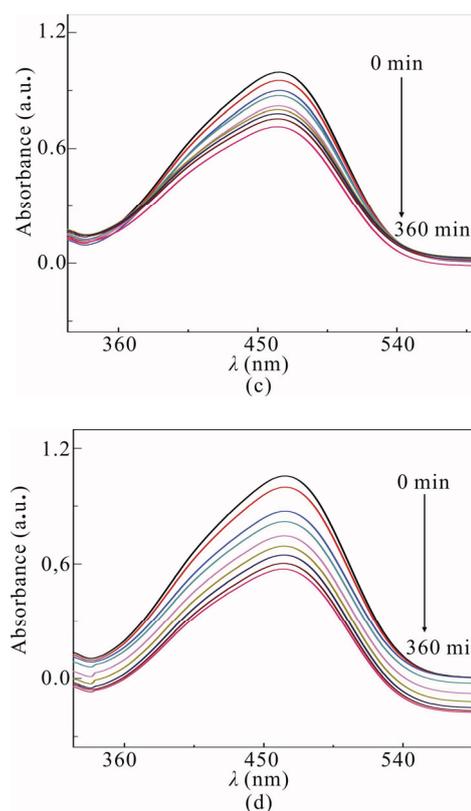
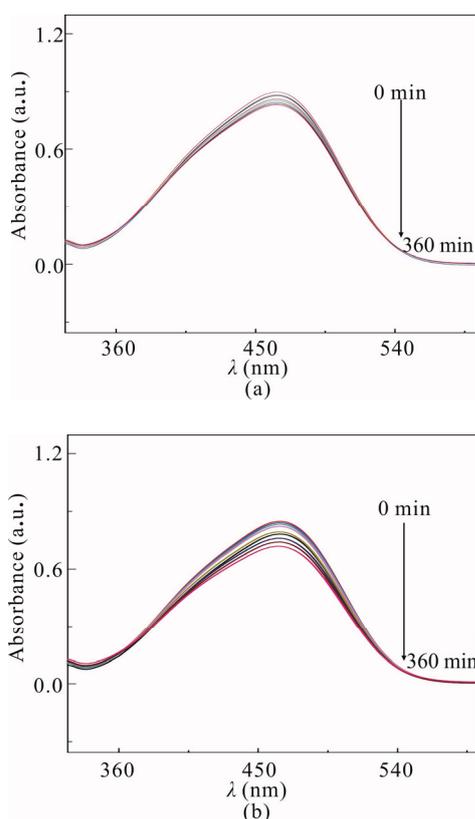


Fig.7 The series of absorption spectra of MO under UV irradiation ($\lambda=365$ nm) and fixed potential of +1.5 V, in presence of TiO₂ synthesized by (a) DE and PE at different T_{off} : (b) $T_{off}=3$ s, (c) $T_{off}=2$ s, and (d) $T_{off}=1$ s

In Fig.8(a), we have presented the photoelectrocatalytic degradation of MO for TiO₂ thin films, obtained by DE and PE at different time-off, under UV irradiation. As first remark, the degradation rate of MO for the film obtained by DE mode was very low compared to the other mode. In addition, it is seen clear that the degradation rate of MO is reduced with decreasing time-off duration of TiO₂ catalyst, which showing that the photonic efficiency was higher for TiO₂ synthesized at low time-Off duration^[45]. For further investigation on the features of photoelectrocatalytic degradation rate was achieved from the plot of the concentration of MO versus illumination time up to 360 min, witnessed in Fig.8(b). The initial concentrations of MO (C_0) the photocatalytic degradation rate of organic compounds can be explained by a pseudo-first order reaction, with the following Eq.(7) demonstrating the relationship of C and t ^[46]

$$\ln \frac{C}{C_0} = Kt, \quad (7)$$

where K is the rate constant of the photoelectrocatalytic degradation, t is the irradiation time, C_0 is the initial concentration of MO and C is the concentration of MO at time t . After calculation, It is found that the rate constant of the photoelectron-catalytic degradation as follow: 0.000 2 (DE), 0.000 6, 0.000 8, and 0.001 min^{-1} for 3 s, 2 s, and 1 s T_{off} duration, respectively. The similar observation was found by Lakhdari *et al*^[45] in the case of ZnO

films synthesised via PE mode. The increasing of rate constant can be explained by type of defect and oxygen defect concentration^[47].

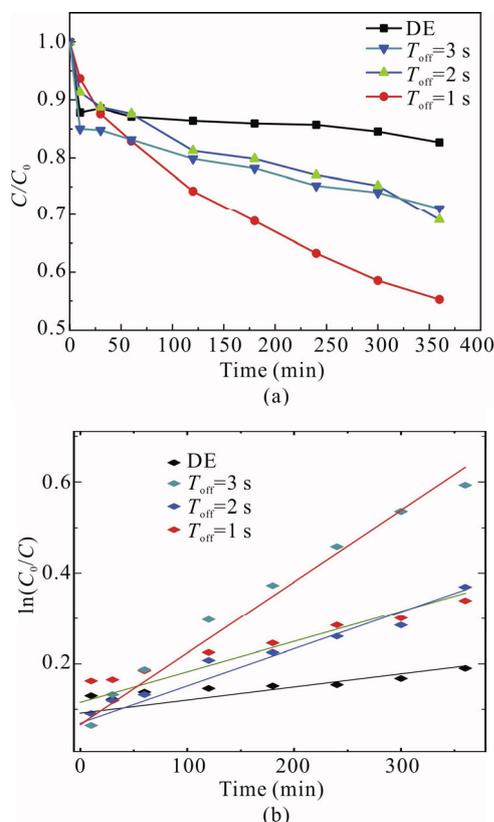


Fig.8 (a) Photoelectrodegradation of MO for 360 min in presence of TiO₂ deposited by DE and PE at different T_{off} under UV irradiation ($\lambda=365$ nm) and fixed potential of +1.5 V; (b) The photoelectrocatalytic degradation rate of MO by TiO₂ films deposited by DE and PE at different T_{off}

Fig.9 reveals the degradation percentage of MO for TiO₂ films, deposited at DE and PE in different T_{off} , under UV irradiation. The efficiency of the degradation $D(\%)$ reaction was determined using Eq.(8)^[45,48]

$$D(\%)=(C_0-C/C_0)\times 100, \quad (8)$$

where C_0 is the initial MO concentration at 0 min and C is the concentration at a time t . According to the Lambert-Beer law, after 360 min of degradation, a rate of 17.27% (DE), 28.65%, 31.19%, and 44.79% was obtained for T_{off} of 3 s, 2 s and 1 s, respectively. As seen, the TiO₂ films synthesized by PE mode indicate a photoelectrocatalytic efficiency higher to that of the TiO₂ films obtained by DE mode. The origin of this result can be explained by structure, morphology and photocurrent response of TiO₂ film.

To sum up, herein we report a comparative study of a DE and PE methods at three time-off duration (3 s, 2 s, and 1 s) of TiO₂ films and its effect on photoelectrocatalysis degradation of MO. The main results can be summarized as follows. The XRD data shows anatase phase

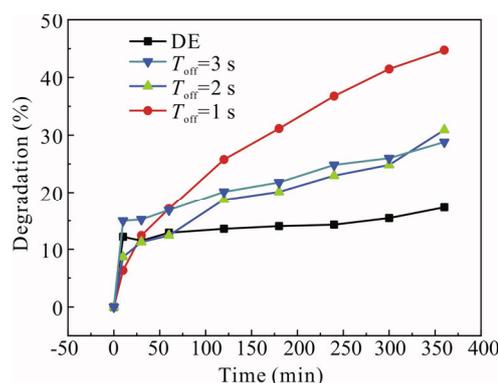


Fig.9 Degradation percentage versus irradiation time plot of MO degradation for TiO₂ deposited by DE and PE at different T_{off}

for all films with a strong intensity peak for (101) orientation for the film obtained by PE. The crystallite size increases with decreasing of T_{off} duration. However, the films synthesis by DE gives bigger crystallite size. All obtained films are relatively homogeneous and distributed almost uniform on the ITO substrate surface. The photocurrent response reveal n-type conductivity of TiO₂ thin films and show us the big difference between DE and PE mode (1.12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and 12.59 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) respectively with a larger response at low T_{off} . Physicochemical analyses show that the properties and photo-activity of the obtained TiO₂ films are significantly affected by the DE, PE mode and time-off duration. The obtained results show that TiO₂ synthesis by PE mode improved photoelectrocatalysis properties that lead to faster MO degradation. Finally, this work assesses the feasibility of using TiO₂ thin films synthesis via PE mode at low T_{off} as photocatalytic degradation of MO.

References

- [1] Scarpelli F., Mastropietro T., Poerio T. and Godbert N., Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art, Titanium Dioxide-Material for a Sustainable Environment, 57 (2018).
- [2] Teferi B., Schnupf U., Manseki K., Sugiura T. and Vafaei S., Synthesis and Deposition of Rutile TiO₂ for Dye-Sensitized Solar Cell Applications, In ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, American Society of Mechanical Engineers, V006T006A093 (2019).
- [3] Zhang Y., Chen J., Hou G., Li D., Wu Y., Xu J., Xu L. and Chen K., Optics Express **28**, 6064 (2020).
- [4] Woods R., Searle J., Pursglove A. and Worsley D., Journal of Environmental Chemical Engineering **7**, 103336 (2019).
- [5] Rzajic J.M. and Abass A.M., Journal of Chemical Reviews **2**, 114 (2020).
- [6] Nebatti A., Pflitsch C., Eckert C. and Atakan B., Progress in Organic Coatings **67**, 356 (2010).

- [7] Fujishima A., Rao T.N. and Tryk D.A., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **1**, 1 (2000).
- [8] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. and Bahnemann D.W., *Chemical Reviews* **95**, 69 (1995).
- [9] Cherrak R., Hadjel M., Benderdouche N., Adjdir M., Mokhtar A., Khaldi K., Sghier A. and Weidler P.G., *Silicon* **12**, 927 (2019).
- [10] Tong H., Ouyang S., Bi Y., Umezawa N., Oshikiri M. and Ye J., *Advanced Materials* **24**, 229 (2012).
- [11] Zhao W., Bai Z., Ren A., Guo B. and Wu C., *Applied Surface Science* **256**, 3493 (2010).
- [12] Seong S.G., Kim E.J., Kim Y.S., Lee K.E. and Hahn S.H., *Applied Surface Science* **256**, 1 (2009).
- [13] Haider A.J., AL-Anbari R.H., Kadhim G.R. and Salame C.T., *Energy Procedia* **119**, 332 (2017).
- [14] Li J.-G., Ikeda M., Tang C., Moriyoshi Y., Hamanaka H. and Ishigaki T., *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 18018 (2007).
- [15] Di Paola A., Bellardita M. and Palmisano L., *Catalysts* **3**, 36 (2013).
- [16] Rasheed M. and Barillé R., *Journal of Non-Crystalline Solids* **476**, 1 (2017).
- [17] Abou-Helal M. and Seeber W., *Applied Surface Science* **195**, 53 (2002).
- [18] Chen Z., Dündar I., Acik I.O. and Mere A., In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **503**, 012006 (2019).
- [19] Shinde V., Gujar T. and Lokhande C., *Sensors and Actuators B: Chemical* **120**, 551 (2007).
- [20] Meng L., Wang Z., Yang L., Ren W., Liu W., Zhang Z., Yang T. and Dos Santos M., *Applied Surface Science* **474**, 211 (2019).
- [21] Safranek W.H., *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys: a Handbook*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1986.
- [22] Aliofkhaezrai M. and Makhlof A.S.H., *Hand-book of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties, and Characterization Techniques*, Springer, 2016.
- [23] El Moursli F.C., Douayar A., Hajji F., Nouneh K., Guessous A., Nabih K., Hadri A. and Abd-Lefdil M., *Sensors & Transducers* **27**, 137 (2014).
- [24] Wang H., Song Y., Liu W., Yao S. and Zhang W., *Materials Letters* **93**, 319 (2013).
- [25] Gal D., Hodes G., Lincot D. and Schock H.-W., *Thin Solid Films* **361**, 79 (2000).
- [26] Khan R., Hassan M.S., Jang L.-W., Yun J.H., Ahn H.-K., Khil M.-S. and Lee I.-H., *Ceramics International* **40**, 14827 (2014).
- [27] Lajevardi S. and Shahrabi T., *Applied Surface Science* **256**, 6775 (2010).
- [28] Wu M.-S., Ceng Z.-Z. and Chen C.-Y., *Electrochimica Acta* **191**, 256 (2016).
- [29] Gyftou P., Pavlatou E. and Spyrellis N., *Applied Surface Science* **254**, 5910 (2008).
- [30] An H.-J., Jang S.-R., Vittal R., Lee J. and Kim K.-J., *Electrochimica Acta* **50**, 2713 (2005).
- [31] Hosono E., Fujihara S., Kakiuchi K. and Imai H., *Journal of the American Chemical Society* **126**, 7790 (2004).
- [32] Alexander L. and Klug H.P., *Journal of Applied Physics* **21**, 137 (1950).
- [33] Thompson C.V., *Annual Review of Materials Science* **30**, 159 (2000).
- [34] Najim J. and Rozaiq J., *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* **10**, 137 (2013).
- [35] Sarkar A., Ghosh S., Chaudhuri S. and Pal A., *Thin Solid Films* **204**, 255 (1991).
- [36] Chakraborty P., Datta G. and Ghatak K., *Physica B: Condensed Matter* **339**, 198 (2003).
- [37] Samanta P., Saha A. and Kamilya T., *Chemical Synthesis and Optical Properties of ZnO Nanoparticles*, *Журнал нано-та електронної фізики*, 04015-04011-04015-04012, 2014.
- [38] Juma A.O., Acik I.O., Mikli V., Mere A. and Krunk M., *Thin Solid Films* **594**, 287 (2015).
- [39] Ghosh S. and Basu R.N., *Nanoscale Characterization, In Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles*, Elsevier, 65 (2019).
- [40] Fathy N. and Ichimura M., *Journal of Crystal Growth* **294**, 191 (2006).
- [41] Frade T., Lobato K., Carreira J.F., Rodrigues J., Monteiro T. and Gomes A., *Materials & Design* **110**, 18 (2016).
- [42] Nezamzadeh-Ejehieh A. and Moazzeni N., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **19**, 1433 (2013).
- [43] Lee K.M., Lai C.W., Ngai K.S. and Juan J.C., *Water Research* **88**, 428 (2016).
- [44] Kou J., Lu C., Wang J., Chen Y., Xu Z. and Varma R.S., *Chemical Reviews* **117**, 1445 (2017).
- [45] Lakhdari M. and Habelhames F., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **30**, 6107 (2019).
- [46] Ahmed S., Rasul M., Brown R. and Hashib M., *Journal of Environmental Management* **92**, 311 (2011).
- [47] Leelavathi A., Madras G. and Ravishankar N., *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 10795 (2013).
- [48] Lakhdari M., Habelhames F., Nessark B., Girtan M., Derbal-Habak H., Bonnassieux Y., Tondelier D. and Nunzi J.M., *The European Physical Journal Applied Physics* **84**, 30102 (2018).