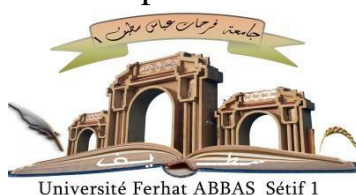


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ferhat ABBAS - Sétif 1
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 Electrochimique

Par

CHAABIA Nacer

THÈME

Conception et caractérisation d'oxydes TiO_2 , SnO_2 et mixtes et investigation de leurs performances photocatalytiques vis-à-vis de polluants organiques

Soutenu le/...../..... devant le Jury:

HABELHAMES Farid	Pr. U. Sétif 1	Président
ABDI Djamila	Pr. U. Sétif 1	Directeur de thèse
ISSAADISaifi	Pr. U. Sétif 1	Examineur
BAHLOUL Ahmed	Pr. U. M. B. M'sila	Examineur
FADEL Ammar	Pr. U. M. K. Biskra	Examineur
BOUDOUH Issam	MCA. U. E.H.L. ELOUED	Examineur

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à madame ABDI Djamila pour sa précieuse guidance et son soutien inestimable tout au long de mon parcours de recherche doctorale. Son rôle en tant que directeur de thèse a été essentiel dans la réalisation de ce travail de thèse d'État, et je tiens à lui exprimer ma reconnaissance la plus profonde.

Son expertise, sa perspicacité et son dévouement ont été une source d'inspiration constante pour moi. Sa capacité à guider mes réflexions, à m'encourager à explorer de nouvelles idées et à pousser les limites de ma recherche a été véritablement inestimable. Ses conseils éclairés, son sens critique et son engagement à l'égard de mon projet ont grandement contribué à l'aboutissement de cette thèse.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers les membres du jury pour leur temps et leur expertise consacrés à l'évaluation de mon travail de thèse. Leurs commentaires constructifs et leurs suggestions judicieuses seront extrêmement précieux pour améliorer la qualité de mon travail.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers mes collègues et mes amis qui ont partagé cette aventure de recherche avec moi. Leurs échanges, leurs idées et leur soutien ont joué un rôle important dans ma progression et m'ont permis de surmonter les défis auxquels j'ai été confronté.

Je tiens également à remercier Pr. T.Lanez pour m'avoir accueilli dans son laboratoire VTRS et pour sa contribution précieuse à cette recherche.

Un grand merci également aux Pr. A. Kamarchou et Dr. A. Berchi pour leur confiance et leurs soutiens inestimables

Enfin, je voudrais adresser mes remerciements les plus sincères à ma famille. Leur amour, leur soutien inconditionnel et leurs encouragements constants ont été ma force tout au long de cette expérience. Leur confiance en moi et leur croyance en mes capacités ont été des moteurs essentiels de ma réussite.

Cette thèse d'État représente un jalon important dans ma carrière académique, et je suis conscient que je n'aurais pas pu en arriver là sans l'aide et le soutien de toutes les personnes mentionnées ci-dessus. Votre investissement personnel, votre expertise et votre mentorat ont contribué à façonner ma vision de la recherche et m'ont permis de développer mes compétences en tant que chercheur.

Avec mes plus sincères remerciements et ma gratitude éternelle. [N. CHaabia]

DEDICACE

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mes parents, qui ont été une source inépuisable de soutien, d'amour et de motivation tout au long de cette aventure de thèse. Leurs encouragements constants, leur confiance en moi et leurs sacrifices pour me permettre de réaliser mes aspirations académiques ont été d'une importance capitale.

Je souhaite également dédier cette thèse à ma femme aimante et dévouée, qui a été ma plus grande source de soutien et d'encouragement tout au long de ce parcours académique. Sa présence constante, sa compréhension et son soutien indéfectible ont été des éléments essentiels de ma réussite.

À mes enfants merveilleux, qui ont apporté joie et inspiration à chaque étape de cette thèse, je dédie également ce travail. Leur innocence, leur curiosité et leur amour inconditionnel ont été une véritable bouffée d'air frais dans les moments de doute et de fatigue.

Enfin, je souhaite adresser mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse. Votre soutien, vos encouragements et votre présence ont été précieux, et je suis extrêmement reconnaissant de pouvoir compter sur vous dans cette aventure académique.

TABLE DES MATIERES

Remerciements	
Dedicace	
Table des Matieres	
Liste des figures	
Liste des Tableau	
Liste des abréviations	
Introduction	1
Références bibliographiques :	3
Chapitre I : Revue bibliographique	
<i>I.1. Généralités sur les colorants et la pollution de l'eau</i>	5
I.1.1. Origine et propriétés des colorants	5
I.1.2. Classification des colorants	7
I.1.3. Pollution et impact sur l'environnement.....	9
I.1.4. Procédés de dépollution des eaux.....	10
<i>I.2. Notions sur les semi-conducteurs</i>	14
I.2.1. Structure de bande et niveau de Fermi	14
I.2.2. Electrochimie des semi-conducteurs	15
I.2.3. Interface semi-conducteur et électrolyte.....	15
I.2.4. Couches d'accumulation, de déplétion et d'inversion.....	16
<i>I.3. Oxyde de titane propriétés, méthodes d'élaboration et applications</i>	17
I.3.1. Propriétés chimiques, physiques et structure cristalline	17
I.3.2. Procédés d'élaboration de l'oxyde de titane TiO ₂	19
I.3.3. Applications de l'oxyde de titane TiO ₂	21
<i>I.4. Oxyde d'étain propriétés, méthodes d'élaboration et applications</i>	23
I.4.1. Propriétés physique de SnO ₂	23
I.4.2. Propriétés structurales	23
I.4.3. Propriétés électriques et électroniques :	24
I.4.4. Propriétés optiques du SnO ₂	24
<i>I.5. Applications de l'oxyde d'étain</i>	25
I.5.1. Capteurs de gaz	25
I.5.2. Cellules photovoltaïques	26
I.5.3. Applications photo-catalytiques	26
I.5.4. Vitrage a isolation thermique.....	27
<i>Références bibliographiques</i>	28

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1. Matériaux et solutions	32
II.2. Electrodes	34
II.2.1. Cellule électrochimique	34
II.2.2. Potentiostat	34
II.3. Techniques électrochimiques d'élaboration et de caractérisation des dépôts	36
II.3.1. La voltampérométrie à balayage linéaire et la voltampérométrie cyclique:	36
II.3.2. Chronoamperométrie	37
II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	39
II.3.4. Spectroscopie UV-Visible	40
II.3.5. Microscopie à force atomique	41
II.3.6. Diffraction de rayons X (DRX)	41
II.3.7. Microscopie électronique à balayage	43
Références bibliographiques	44

Chapitre III : Résultats et discussions

Elaboration des dioxydes de titane et d'étain et des couches mixtes avec caractérisations et tests d'applications	46
III.1. Elaboration de TiO_2	46
III.1.1. Préparation de TiO_2 sur FTO	46
III.1.2. Elaboration des couches d'oxyde de titane sur ITO	55
III.2. Électrodéposition de SnO_2 par voltampérométrie cyclique sur ITO	66
III.3. Élaboration de couches mixtes par voltampérométrie cyclique SnO_2/TiO_2	68
III.4. Caractérisation optique, structurale et morphologique des oxydes	69
III.4.1. Caractérisation optique	70
III.4.2. Caractérisation structurale	71
III.5. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des dépôts de TiO_2, SnO_2 et TiO_2/SnO_2	73
III.6. Application photocatalytique des oxydes TiO_2, SnO_2 et TiO_2/SnO_2	76
Références bibliographiques	79
Conclusion	81
Résumé:	83
Abstract:	83
ملخص:	84

Liste des figures

Figure I.1: Schématisation de la photocatalyse sur un oxyde semi-conducteur.	12
Figure I.2 : Bandes interdites des différents matériaux	15
Figure I.3 : Différentes situations d'équilibre d'une interface semiconducteur-électrolyte sous obscurité.	17
Figure I.4 : Structure cristalline de la phase anatase de l'oxyde de titane : Sphères noires Ti. Sphères blanches O.	18
Figure I.5 : Techniques de dépôt des couches minces.....	19
Figure I.6 : Maille élémentaire du d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).	23
Figure I.7 : Bande de valence et de conduction de SnO ₂	24
Figure I.8 : Diagramme E-pH de l'étain(Sn) à 298 K	25
Figure I.9 : Double et triple vitrage.	27
Figure II.1 : Structure chimique du noir eriochrome T.	33
Figure II. 2 : Structure chimique de bleu de méthylène (BM)	34
Figure II.3 : Schéma du dispositif expérimental à trois électrodes	35
Figure II.4 : Dispositif d'anodisation électrochimique, montage à deux électrodes de titane, milieu d'électrolyse (H ₂ SO ₄ 1M).	36
Figure II.5 : Variation du potentiel entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage.....	37
Figure II.6 : Allure générale d'un voltampérogramme et ces grandeurs caractéristiques.	37
Figure II.7 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.	39
Figure II.8 : Circuit équivalent d'un système électrochimique	40
Figure II.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	40
Figure II.10 : Représentation d'un réfractomètre des rayons X Philips X'Pert, utilisé pour l'étude structurale.....	42
Figure II.11 : Représentation schématique du microscope à balayage électronique (MEB) JEOL -7001F.....	43
Figure III.1 : Voltampérogramme cyclique du verre conducteur(FTO) dans la solution KNO ₃ 0.5M, V _b =100 mV.s ⁻¹	46
Figure III.2 : Courbe chronoamperométrique de la formation de TiO ₂ sur FTO dans 0.02M TiOSO ₄ ;KNO ₃ 0.1M, pH= 1.6 ; potentiel imposé : E _{imp} = -1V/ECS.....	48
Figure III.3 : Voltampérogramme cyclique d'analyse du dépôt de TiO ₂ dans une solution NaCl 0.5M, V _b =100 mV.s ⁻¹ . Δ E : [-300mV, 1200mV].	49
Figure III.4 : Diffractogrammes de RX de films de TiO ₂ et du substrat FTO.....	49
Figure III.5 (a,b,c,d,e): Micrographies MEB des films de FTO (a) et de TiO ₂ (b,c,d,f).	52
Figure III.6 : Spectre de l'analyse EDX du film TiO ₂ électrodéposé sur FTO.....	53
Figure III.7 (a, b) : Images AFM du film FTO/TiO ₂ 3D tridimensionnelle et 2D bidimensionnelle.....	53
Figure III.8 : Spectres UV-visible des films de TiO ₂ électrodéposés sur FTO non commercialisé.	54
Figure III.9 (a,b,c) : Voltampérogrammes cycliques du comportement du substrat ITO dans une solution aqueuse de H ₂ SO ₄ de concentration 1M, a) de 1,3 à -1V/ECS, et de b) 0 à -1,5V/ECS, vitesse de balayage de 30 mV/s. c) Domaine de stabilité redox théorique d'un électrolyte.....	56
Figure III.10 (a,b,c,d): Voltampérogrammes cycliques de l'électrodéposition de TiO ₂ à partir d'une solution de H ₂ SO ₄ 1M et TiO ₂ dissout. a)[0.8 V-1.2 V] , b)[0.4 V-1.2 V] , c) 30 cycles [-0,3V, -1,1V] ,d) [-0,3V, -1,1V] V _b = 30mV/s.....	58

Figure III.11. (a,b,c,d) : Voltampérogrammes cycliques de TiO ₂ à partir d'oxosulfate a , b mTiOSO ₄ = 0.0039g, (c et d) mTiOSO ₄ = 0.0056g [-300 , -1200mV] V _b =30mV/s....	60
Figure III. 12(a,b) : (a) Chronoamperogramme tracé à E = -1V/ECS t= 40 min, (b) Voltampérogramme cyclique d'analyse dans H ₂ SO ₄ 1M, [-0,3V,-1,2V], 30mV/s.....	61
Figure III.13 : Domaines théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du titane à 25°C. En admettant une passivation par l'oxyde anhydre TiO ₂ (rutile).	62
Figure III.14 : Diagramme d'équilibre tension-pH du système titane-eau, à 25°C considérant, les dérivés du titane tri et tétravalent, l'hydroxyde Ti(OH) et l'oxyde hydraté TiO ₂ , H ₂ O.	62
Figure III.15 (a,b,c et d) : Voltampérogrammes cycliques de l'élaboration de TiO ₂ par électrolyse en milieu :acide (a 30 cyles, b 1cycle) et basique (c 30 cyles,d 1cycle)....	64
Figure III.16 (a,b): Chronoamperogrammes de TiO ₂ en milieu a) H ₂ SO ₄ et b) NaOH Eimposé à -1V a)t= 20 min, b) t= 60min.	64
Figure III.17 : Micrographies de TiO ₂ élaboré à partir de : a, b) TiO ₂ dissous et c, d) à partir de précurseur oxosulfate de titane.	65
Figure III.18 : Diagramme E-pH de l'étain modifié.	66
Figure III.19 (a,b) : Figure III.19 (a,b) : Voltampérogrammes cycliques de SnO ₂ (11 cycles et 1cyle),[-300 , -900mV], 30mv/s.....	67
Figure III.20 : Schéma représentatif de la formation de SnO ₂ sur ITO	67
Figure III. 21 (a,b,c) : Voltamperogrammes cycliques de formation de SnO ₂ /TiO ₂	68
Figure III.22 : Illustration schématique de la formation de SnO ₂ sur TiO ₂	69
Figure III.23 : Spectres de transmission optique des couches minces du dioxyde d'étain(ITO) et du dioxyde de titane, (ITO/TiO ₂) et mixtes (ITO/TiO ₂ /SnO ₂).....	70
Figure III. 24 : Détermination du gap d'énergie à partir de la variation de (αhν) ² en fonction de hν pour les dépôts de (ITO/TiO ₂) et (ITO/TiO ₂ /SnO ₂)	71
Figure III.25 : Diffractogrammes de RX de films de TiO ₂ .TiO ₂ /SnO ₂ et de l'ITO.	72
Figure III.26 (a,b,c) : Diagrammes d'impédances des films de TiO ₂ de SnO ₂ TiO ₂ / SnO ₂ obtenus sur substrat ITO dans le plan complexe -Im(Z) en fonction de Re(Z).....	74
Figure III.27 : Etude de la décoloration photocatalytique du Bleu de méthylène en utilisant des photoélectrodes en couches minces de TiO ₂ , SnO ₂ , TiO ₂ /SnO ₂ déposées sur ITO. 78	78

Liste des Tableau

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	6
Tableau I.2 : Classification des procédés d'oxydation avancée.	11
Tableau III.1 : Paramètres cristallographiques des dépôts de TiO ₂ obtenu sur FTO.....	50
Tableau III.2 : test de dégradation de la solution Eriochrome Black T à 20 min et 30 min....	55
Tableau III.3 : Paramètres cristallographiques des oxydes ITO, TiO ₂ et TiO ₂ /SnO ₂ obtenus sur ITO.....	73
Tableau III.4 : Paramètres électriques extrapolés de la SIE des différentes couches d'oxydes.	75

Liste des Abréviations

ITO	Indium Tin Oxide
FTO	Fluorine- doped tin oxide
TiO ₂	Dioxyde de titane
SnO ₂	Dioxyde d'étain
BV	Bande de Valence
BC	Bande de Conduction
BI	Bande Interdite
BF	Basse Fréquence (Hz)
CA	Chronoampérométrie
CV	Voltampérométrie Cyclique
D	Distance entre les électrodes en (cm)
ECS	Electrode au Calomel Saturé
EO ₂	Potentiel d'oxydation de l'eau (V)
pH	Potentiel Hydrogène
POA	Procédés d'Oxydations Avancés
J _a	Densité de courant anodique (Acm ⁻²)
J _c	Densité de courant cathodique (Acm ⁻²)
n	Vecteur d'orientation de surface
S _a	Surface anodique (cm ⁻²)
S _c	Surface cathodique (cm ⁻²)
I	Courant (A)
F	Farad
OCP	Potentiel à Circuit Ouvert
Cdc	Capacité de double couche (μF/cm ²)
R _e	Résistance électrolyte (Ohm.cm ²)
R _s	Résistance de la solution
R _{ct}	Résistance de transfert de charge
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
Z	Impédance
CPE	Constant Phase Element (F)
Z _w	Impédance de Warburg
MEB	Microscopie électronique à balayage
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
UV	La Spectroscopie Ultraviolet-Visible
P	Masse Volumique (g.m ⁻³)
K _s	Constante de Solubilité
T	Transmittance (%)
λ	Longueur d'onde
α	Coefficient d'absorption
h	Constante de Planck

ν Fréquence du photon
 $\text{Im}(Z)$ Plan complexe imaginaire
 $\text{Re}(Z)$ Plan complexe reel

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'usage excessif des engrais, des pesticides et herbicides, des déchets domestiques (décharges et autres) ainsi que la plupart des rejets des effluents d'origine industrielle et agricole sont les principales sources de contamination des eaux de surface et des nappes souterraines. Notons que l'industrie du textile génère à elle seule une pollution très importante du milieu aqueux en raison des rejets fortement chargés et contaminés par des colorants, dont une grande partie ne sont pas facilement biodégradables en raison de la présence des cycles aromatiques. Cette contamination implique des conséquences néfastes et affecte directement l'écosystème et la santé humaine [1]. Pour pallier à cette pollution et pour protéger l'environnement, le traitement des eaux s'impose comme solution cruciale. Les chercheurs sont condamnés à diversifier les méthodes de traitement des eaux de rejets. Un grand nombre de techniques d'oxydations avancées et des techniques biologiques et autres ont été utilisées pour l'élimination des colorants. Toutefois ces méthodes parfois onéreuses ne conduisent pas à l'élimination définitive de ces colorants. Ceci a orienté les recherches vers des procédés plus efficaces, moins onéreux et surtout non polluants. Parmi ces méthodes figure la photocatalyse hétérogène, procédé basé essentiellement sur la qualité du semiconducteur utilisé [2].

Les photocatalyseurs les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou gap. Ce sont des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , etc.). L'oxyde TiO_2 (anatase) est souvent privilégié et reste de loin le meilleur photocatalyseur et le seul apte à des applications environnementales. Il existe sous trois formes cristallines : brookite, anatase et rutile, mais seules les structures anatase et moindrement rutile ont des propriétés photocatalytiques. Il est très employé sous forme de poudre mise en suspension. Cependant le problème de la récupération du photocatalyseur, après mise en suspension aqueuse reste encore un des freins majeurs à la large diffusion de cette technique. Pour cela, la fixation du photocatalyseur sur un support solide, sous forme de couches minces, s'impose comme solution, pour remédier à ce problème, et éviter ainsi, l'étape de filtration pénalisante, dans le procédé photocatalytique.

Le dioxyde d'étain a lui aussi soulevé depuis de nombreuses années un intérêt scientifique singulier pour usage en photocatalyse du fait de sa bonne stabilité chimique dans la plupart des milieux environnants, son faible coût ainsi que la possibilité de contrôler facilement sa morphologie.

C'est dans ce contexte que se présente le travail de notre thèse. Il se concentre sur l'élaboration et la caractérisation d'électrodes à base d'oxyde de titane (TiO_2) et d'oxyde d'étain (SnO_2) déposées sur des substrats de verre conducteur tels que l'ITO (Oxyde d'indium dopé à l'étain) et le FTO (Oxyde d'étain dopé au fluor), ainsi que la préparation d'électrodes à

INTRODUCTION

base de couches mixtes ITO/ TiO_2 / SnO_2 par électrodéposition. L'objectif principal de cette recherche est d'évaluer les propriétés électrochimiques de ces électrodes modifiées et d'explorer leur potentiel d'application dans le domaine de la photocatalyse vis-à-vis de deux colorants le noir d'ériochrome T et le bleu de méthylène.

La thèse est structurée en trois chapitres distincts. Le premier chapitre englobe une étude théorique détaillée sur les colorants, leurs origines et propriétés puis leurs classements et leur impact sur l'environnement. Les méthodes de dépollution ont été reportées avec d'amples détails sur la photocatalyse hétérogène. Nous y avons également introduit les oxydes de titane et d'étain (TiO_2 et SnO_2) avec leurs propriétés et leurs applications. Les concepts fondamentaux sur les semiconducteurs également insérés nous permettrons de mieux comprendre le comportement électrochimique des dépôts obtenus simples et mixtes.

Le deuxième chapitre sera consacré à la méthodologie d'élaboration des électrodes modifiées ITO/ TiO_2 , FTO/ TiO_2 et ITO/ TiO_2 / SnO_2 par électrodéposition. Les différentes étapes de préparation, les bains et solutions électrolytiques, les paramètres de dépôt et les conditions expérimentales opératoires sont présentées en détail. Les techniques de préparations, telles que la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie, et celles d'analyse et de caractérisation des oxydes obtenus, comme l'impédancemétrie, la diffraction par rayons x (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), et la technique de spectroscopie ultraviolet-visible (UV) sont aussi exposés dans ce chapitre.

Le troisième chapitre mettra l'accent sur les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations. L'élaboration des couches de dioxyde de titane (TiO_2) sur le verre conducteur (FTO) et ITO ainsi que le dioxyde d'étain sur ITO et les couches mixtes est étudiée en détail selon les deux techniques voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie. Les divers oxydes obtenus ont été caractérisés à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour extraire les paramètres électriques et par la diffraction des rayons X pour l'identification des différentes structures cristallines alors que l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force mécanique (AFM) a servi à l'investigation des morphologies et de l'état de surface des films.

Les propriétés optiques des différents oxydes ont également été analysées et interprétées.

Enfin, une attention particulière a été accordée à l'étude de la photo dégradation du noir d'ériochrome et du bleu de méthylène en présence des divers oxydes. Les résultats obtenus permettront de mieux comprendre les mécanismes impliqués et d'ouvrir de nouvelles perspectives pour la conception et l'optimisation des électrodes modifiées dans les procédés de dégradation des polluants organiques.

INTRODUCTION

Références bibliographiques :

[1]J.M. Herrmann, Chimie et lumière Environnement, l'actualité chimique, 397-398 (2015).

[2]U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Journal of Photochemistry and Photobiology photochemis. 9, 1-12(2008)

Chapitre I

Revue bibliographique

Nous avons consacré ce chapitre à une revue bibliographique assez complète et détaillée en commençant par les colorants, leurs origines et propriétés puis leurs classements et leur impact sur l'environnement. Après quoi nous avons évoqué les méthodes de dépollution en détaillant la photocatyse hétérogène. Nous avons par la suite introduit des notions sur les semiconducteurs avant d'aborder en détail les oxydes TiO_2 et SnO_2 avec leurs propriétés, les modes de leurs élaborations et certaines de leurs applications.

I.1.Généralités sur les colorants et la pollution de l'eau

Les colorants synthétiques incluent un important groupe de composés chimiques organiques s'imposant dans pratiquement tous les domaines de notre vie quotidienne. Ils sont largement utilisés dans, les produits alimentaires, les imprimeries, les produits cosmétiques et cliniques, mais particulièrement dans l'industrie du textile et ceci grâce à la facilité de leur synthèse et leur stabilité chimique. Ils se sont substitués aux colorants naturels et la production mondiale est estimée à plus de 800 000 t/an avec 60-70 % pour les colorants azoïques majoritaires.

Cependant ces colorants sont à l'origine de la pollution après évacuation dans la nature, ils sont considérés comme toxiques pour la plupart des organismes vivants. Leurs compositions hétérogènes rend très difficile l'obtention de seuils de pollution inférieurs à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles [1].

I.1.1.Origine et propriétés des colorants

Les colorants proviennent de cinq matières premières fondamentales qui sont le benzène, le toluène, le xylène, le naphthalène et l'anthracène, issus en forte majorité du pétrole. Les colorants de synthèse utilisés dans l'industrie textile émanent donc essentiellement de molécules organiques aromatiques à systèmes conjugués. De ces matières premières, découle un nombre restreint de réactions fondamentales conduisant à des produits intermédiaires en nombre très élevé, et sont extraits en outre des colorants des pigments pour le textile, dont les structures moléculaires distinctes se comptent aujourd'hui par milliers, alors que les noms commerciaux par dizaines de milliers [2].

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre : interagir avec le milieu dans lequel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. 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 afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores responsables de la couleur. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Les molécules ainsi transformées acquièrent des propriétés tinctoriales par association à d'autres groupes d'atomes dénommés auxochromes.

I.1.1.1. Groupement chromophore :

Il permet une absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente, par conséquent, la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'anthraquinone.

I.1.1.2. Groupement auxochrome :

la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores est responsable du déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support. Dans le tableau I sont regroupés les différents chromophores et auxochromes.

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)

Les résultats d'une teinture dépendent d'un grand nombre de facteurs tels que les propriétés du substrat à teindre (maturité des fibres végétales et animales, taux de cristallinité des polymères synthétiques...), le pH du bain de teinture, la température et le gradient de température, la présence d'électrolytes, la qualité de l'eau et l'ajout de nombreux produits auxiliaires.

I.1.2. Classification des colorants

La classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés vu que la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine et d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques).

Sur cette base nous allons détailler les deux importantes classifications.

I.1.2.1. Classification chimique

La classification d'un point de vue chimique des colorants selon leur structure chimique est fondée sur le groupement chromophore (la plus rationnelle).

On distingue donc :

a. Colorants azoïques

Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application et ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [3,4]. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. En plus d'être cancérigènes ils sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [4].

b. Colorants triphénylméthanes

Ces colorants dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. S'ils sont bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, de nos jours ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

c. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, dans la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [5,6].

d. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino[7].

I.1.2.2. Classification tinctoriale

Outre la classification chimique, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ceci lui permet de connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les différentes fibres ainsi que sur la nature de la fixation. A cet effet on retrouve différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes nous n'en citons que quelques-uns.

a. Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

b. Colorants basiques ou cationiques

Ces colorants sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites anioniques des fibres et les sites cationiques des colorants. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils donnent des nuances très vives et résistantes.

c. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leucodérivés. La teinture se termine par la

réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin et autres fibres cellulosiques.

c. Colorants directs

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

d. Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

e. Colorants réactifs

Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [1].

I.1.3. Pollution et impact sur l'environnement

Nul doute que l'utilisation des colorants de synthèse n'est pas anodine sur le plan de la toxicité humaine et environnementale. En effet le secteur textile fait partie des six branches d'activités générant la moitié des flux industriels de pollution. Les effluents issus de ce secteur peuvent être très colorés et difficiles à traiter. La coloration de ces eaux usées est de plus en plus perçue comme une nuisance importante. Des études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et le traitement biologique de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur. Les traitements physico-chimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels. Malgré leur rapidité, ces méthodes se sont avérées peu efficaces compte tenu des normes exigées sur ces rejets.

La toxicité des colorants azoïques est connue depuis longtemps. Dès 1895, il a été constaté que l'exposition prolongée aux colorants azoïques des ouvriers de l'industrie textile est la cause principale de l'augmentation du nombre de cancers de la vessie [8-11]. Par la

suite nombreuses recherches effectuées sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes non seulement pour les animaux mais également pour l'homme [12-15].

En outre la tartrazine et le rouge cochenille sont considérés comme les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [16,18] et ils ont été bannis des colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P450) pour se transformer en composé amino cancérigène [10,14,15,18].

Les composés de la famille des triphénylméthanés ont également été reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [11, 15,19].

Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [18,19]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

D'un autre coté les opérations de teinture nécessitent l'utilisation de très grandes quantités d'eau qui doivent être épurées avant rejet dans la nature. La problématique réside principalement dans le taux de fixation des colorants sur les fibres (variant entre 75 et 95 %) qui implique que les effluents des industries textiles sont fortement souillés en colorants résiduels, auxquels il faut ajouter l'ensemble des produits chimiques et auxiliaires utilisés lors des différentes opérations d'ennoblissement.

I.1.4. Procédés de dépollution des eaux

Compte tenu de leur hétérogénéité de composition, le traitement des rejets textiles conduit toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [20] se divisent en trois types :

-Traitement biologique (traitement aérobie et traitement anaérobie).

-Traitement physique avec les différentes méthodes (précipitation, coagulation, floculation, sédimentation), l'adsorption (sur charbon actif), l'osmose inverse, la filtration et l'incinération.

-Traitement chimique avec méthodes d'oxydation classique (oxygénation,

ozonation et chloration) en plus de la réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) et la méthode complexométrique.

D'importantes observations ont montré que les colorants non biodégradables sont caractérisés par une haute stabilité chimique et par une forte difficulté à être totalement minéralisés. Par ailleurs l'oxydation par des procédés classiques demeure souvent partielle en générant de nombreux sous-produits de dégradation qui peuvent être toxiques et ne peuvent pas être directement traités par des procédés biologiques ou physiques. Ceci a incité les chercheurs à étudier plusieurs procédés plus efficaces parmi eux les technologies d'oxydation avancées connues sous le terme de (POA).

I.1.4.1. Procédés d'oxydations avancées

Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement le radical hydroxyle $\text{HO}\cdot$, à température et pression ambiantes. Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier, par le non sélectivité.

Dans ces procédés, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène seuls ou combinés sont les réactifs oxydants les plus utilisés. À l'obscurité ou sous un rayonnement UV ou Visible, ces composés engendrent in-situ, des entités très réactives dotées d'un pouvoir oxydant élevée.

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation du radical hydroxyle, l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. On y distingue les procédés photochimiques et les procédés non photochimiques voir tableau I.2 dans lequel on les a regroupés.

Tableau I.2 : Classification des procédés d'oxydation avancée [21].

Procédés photochimiques	Procédés non photochimiques
Oxydation d'eaux supercritiques	Ozonation au peroxyde d'hydrogène
UV/ H_2O_2 UV/ O_3 peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Procédés de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$),
Photo – Fenton et associés	ozonation en milieu alcalin
Photocatalyse hétérogène	Oxydation électrochimique
Photolyse de l'eau dans l'ultraviolet sous vide la sonophotocatalyse	

I.1.4.2. Photocatalyse hétérogène principe et mécanisme

La photocatalyse est l'action d'une substance nommée «photocatalyseur» se performant

sous l'action de la lumière. Le terme photocatalyse actuellement se réfère plus spécifiquement à la «photocatalyse hétérogène» dans laquelle le photocatalyseur est un semi-conducteur le plus souvent le dioxyde de titane, et non une molécule ou un complexe métallique de transition [22].

Elle est basée sur l'irradiation du semi-conducteur (ex. TiO_2 , ZnO), le catalyseur, qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui est schématisé dans la figure ci-dessous (figure I-1) :

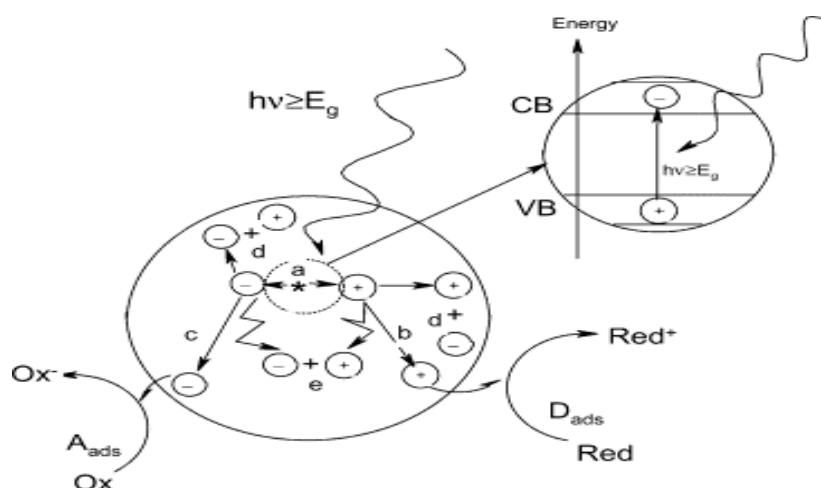


Figure I.1: Schématisation de la photocatalyse sur un oxyde semi-conducteur.

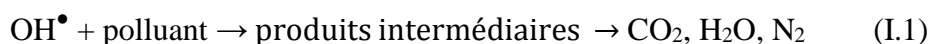
On peut résumer le mécanisme physico-chimique fondamental de la photocatalyse par les étapes suivantes : l'absorption des photons UV, la génération de photo-électrons et de photo-trous, l'adsorption des réactifs, la réaction de la molécule adsorbée avec la proportionnalité de la vitesse de réaction à la masse de catalyseur, au flux photonique et au taux de recouvrement des réactifs sur la surface. Ensuite la désorption des produits de réaction.

En réalité les espèces radicalaires responsables de dégradation des polluants sont formées à partir d' O_2 (oxydation) et d' H_2O (réduction).

En effet les trous de la BV jouent un rôle important pour la décomposition oxydante des polluants environnementaux. En fait, les trous, de charge positive, peuvent non seulement oxyder les polluants directement, mais ils réagissent aussi soit avec les molécules H_2O adsorbées, soit avec les groupes OH^- du milieu aqueux pour produire les radicaux hydroxyles OH^\cdot .

Par ailleurs l'oxygène présent dans l'environnement va piéger les électrons de la BC pour former les anions superoxydes ($O_2^{\bullet-}$), ce qui retarde le processus de recombinaison électron-trou. Ces anions superoxydes vont conduire à la formation de H_2O_2 .

Enfin, ces radicaux OH^{\bullet} possèdent un fort pouvoir d'oxydation et peuvent conduire à une minéralisation partielle ou complète des polluants organiques (produits chimiques variés, pesticides, explosifs, solvants, carburants, médicaments et particulièrement les colorants dans les eaux usées), en formant des produits non toxiques tels que le CO_2 , H_2O et N_2 comme le montre la réaction I.1.



Les photocatalyseurs les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou gap. Souvent, ce sont des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , etc.). L'oxyde TiO_2 (anatase) est souvent privilégié et reste le meilleur photocatalyseur et le seul apte à des applications environnementales. Il existe sous trois formes cristallines : brookite, anatase et rutile, mais seules les structures anatase et moindrement rutile ont des propriétés photocatalytiques.

Les capacités de traitement par les procédés photocatalytiques sont un enjeu primordial pour envisager une application industrielle par voie solaire et pour définir les caractéristiques de ces procédés, il est nécessaire d'évaluer l'importance ainsi que le rôle des différents paramètres influençant cette activité. La cinétique de dégradation d'un polluant par la photocatalyse hétérogène dépend de plusieurs paramètres physiques telles que la température, le pH, la concentration d'oxygène de la solution, la nature du catalyseur et sa concentration, la nature du rayonnement (densité de flux et plage spectrale) ainsi que les caractéristiques du polluant telles que la concentration et la nature de ce polluant [23].

En effet la vitesse de dégradation dépend de la concentration en catalyseur tant qu'elle n'atteint pas une valeur optimale de concentration. Cependant, au-delà de cette valeur, la vitesse de réaction se stabilise et devient indépendante de la concentration en catalyseur.

Ce palier correspond à une valeur optimale de concentration pour laquelle le catalyseur absorbe la totalité des photons incidents. Elle dépend principalement de l'épaisseur du trajet optique, des propriétés optiques et morphologiques des particules et de la nature du rayonnement. Pour réaliser une étude de fonctionnement d'un procédé, il est donc nécessaire de définir une concentration optimale de catalyseur pour laquelle toute la lumière incidente est absorbée [24].

I.2. Notions sur les semi-conducteurs

Le semi-conducteur est un matériau à l'état solide ou liquide conduisant l'électricité à température ambiante beaucoup plus faiblement et moins aisément qu'un métal conducteur. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants, à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement et devient comparable à celle des métaux. Ils sont caractérisés par leur résistivité qui peut varier de $10^{-4} \Omega.m$ à $10^2 \Omega.m$ en fonction de la température (ρ diminue lorsque T augmente).

I.2.1. Structure de bande et niveau de Fermi

Un matériau semi-conducteur se caractérise par sa structure de bande qui n'est autre qu'un ensemble de niveaux d'énergie. La bande de valence correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons. La bande de conduction est définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités. Ainsi les solides sont classés électriquement en trois catégories :

- Les conducteurs pour qui la bande de valence et de conduction se coupent. Dans ce cas l'application d'une faible tension est suffisante pour faire passer un très grand nombre d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction où ils seraient des porteurs de charges.
- Les isolants qui sont caractérisés par une large bande interdite d'environ 5 eV ou plus et une bande de conduction qui ne contient aucun électron.
- Les semi-conducteurs qui sont caractérisés par une bande interdite inférieure à celle des isolants et les électrons occupent les niveaux d'énergie qui sont dans la bande de valence au zéro absolu voir figure I.2.

Notons d'abord que le niveau de Fermi est une caractéristique propre à un système qui traduit la répartition des électrons dans ce système en fonction de la température.

Concrètement, le niveau de Fermi est une fonction de la température mais il peut être considéré, en première approximation, comme une constante, laquelle équivaldrait alors au niveau de plus haute énergie occupé par les électrons du système à la température de 0K.

Le niveau de fermi dans les semiconducteurs se trouve dans la bande interdite proche de la bande de conduction. Et il est d'autant plus proche que le taux de dopage est important [25].

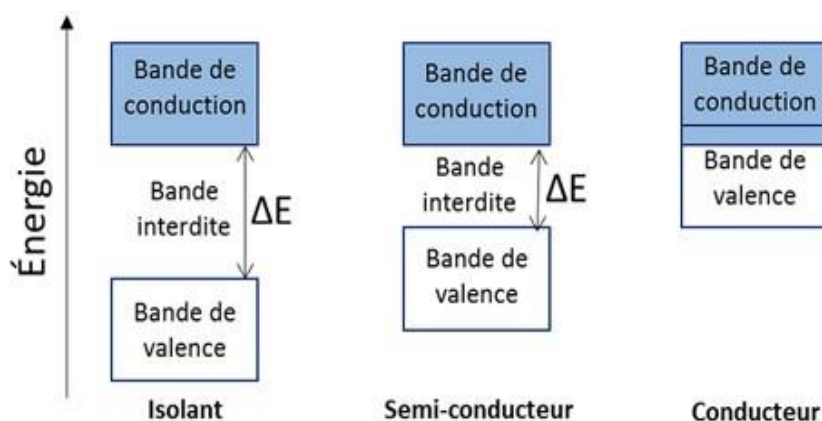


Figure I.2 : Bandes interdites des différents matériaux

I.2.2. Electrochimie des semi-conducteurs

L'électrochimie des semi-conducteurs est intervenue comme nouvelle branche de l'électrochimie se basant sur deux principaux facteurs. Premièrement, le nombre de réactions électrochimiques intervenant à la surface de contact électrolyte-électrode qui s'effectue sur une surface présentant des propriétés semi-conductrices avec toutes les particularités inhérentes aux matériaux de ce genre. La mise en évidence du mécanisme de ces réactions et la conduite de ces processus ne deviennent possible qu'à condition d'une étude électrochimique des semi-conducteurs. Deuxièmement, dans la technique même de fabrication des matériaux semi-conducteurs utilisés dans les appareils radiotechniques et les piles solaires...etc., un rôle important qui revient à des phénomènes qui sont électrochimiques de par leur nature. L'attaque chimique et l'attaque anodique des semi-conducteurs sont également prises en considération et la déposition de minces couches de métal sur la surface des semi-conducteurs [25].

I.2.3. Interface semi-conducteur et électrolyte

Quand un semi-conducteur est mis en contact avec un électrolyte il s'établit un équilibre thermodynamique qui modifie les densités de charges libres de part et d'autre de l'interface de façon à égaliser les potentiels électrochimiques. Il se forme une zone de charge d'espace dans le semiconducteur dans laquelle se développe un champ électrique puissant. L'épaisseur de cette zone de charge d'espace dépend de la densité de charges et de la constante diélectrique par l'intermédiaire de la loi de Poisson. Il est possible de perturber l'équilibre en polarisant le semiconducteur par rapport à la solution. La densité de charges mobiles étant généralement beaucoup plus importante dans la solution que dans le semiconducteur. L'essentiel de la polarisation sert à modifier la courbure des bandes dans le semiconducteur. Le potentiel de bandes plates est atteint lorsque cette courbure s'annule. Ce potentiel marque la frontière entre la région d'appauvrissement et la région d'accumulation [26].

I.2.4. Couches d'accumulation, de déplétion et d'inversion

La compréhension de la structure de l'interface semi-conducteur | électrolyte et les différentes couches qui peuvent exister dans ce système nécessite à priori une simplification pour étudier les différents types de régions chargées dans un semi-conducteur dans les systèmes triphasés semi-conducteur | isolant | métal, où tout transfert de charges peut être négligé.

Si les niveaux de fermi sont égaux dans le semi-conducteur et le métal, aucune de deux phases n'est chargée. L'absence de régions chargées dans le semi-conducteur entraîne l'absence de champ électrique. Les niveaux d'énergie sont donc constants, et cette situation est dite de *bandes plates*.

Considérons maintenant, par exemple un semi-conducteur de type n, dans un des systèmes triphasés décrits ci-dessus. Si on charge le métal positivement en abaissant son niveau de fermi par rapport à celui de semi-conducteur, nous allons créer dans le semi-conducteur une région de charges négatives. Pour ce faire nous transportons des électrons qui sont les porteurs majoritaires du sein du cristal vers la surface où ils vont s'accumuler. Nous appellerons *couche d'accumulation* la région de l'interphase dans laquelle il y a accumulation des porteurs majoritaires. Cette accumulation de charge se traduit par une courbure de bandes vers le bas pour un semi-conducteur de type n, et vers le haut pour un semi-conducteur de type p.

Toujours avec un semi-conducteur de type n, considérons ce qui se passe si on charge le métal négativement en augmentant son niveau de fermi par rapport à celui du semi-conducteur. Comme précédemment, nous allons créer dans le semi-conducteur une région positivement chargée. Les porteurs majoritaires étant les électrons, ceux-ci vont se déplacer de surface vers le sein du cristal, laissant derrière eux un réseau quasi-homogène de donneurs. On appelle *couche d'appauvrissement* la région de l'interphase appauvrie en porteurs majoritaires et dans laquelle la région chargée est un réseau quasi-homogène de dopants chargés. Cet appauvrissement entraîne une courbure de bande vers le haut pour un semi-conducteur de type n, et vers le bas pour un semi-conducteur de type p voir l'illustration sur la figure I.3 [27].

Lors d'un appauvrissement très profond, les porteurs minoritaires (dans le cas présent les trous) peuvent contribuer à la charge positive du semi-conducteur, créant ainsi une *couche d'inversion* dans laquelle l'accumulation des trous transforme localement le type du semi-conducteur de type n en p. dans ce cas, le niveau de fermi est proche de l'énergie de la bande de valence.

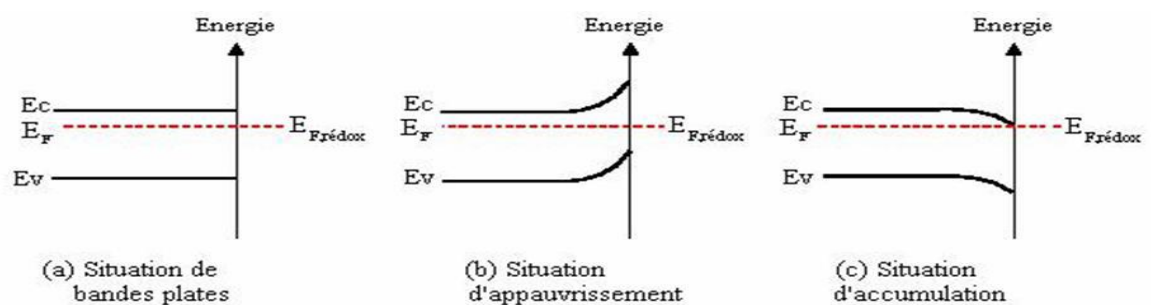


Figure I.3 : Différentes situations d'équilibre d'une interface semiconducteur-électrolyte sous obscurité.

I.3.Oxyde de titane propriétés, méthodes d'élaboration et applications

L'oxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé, avec une faible toxicité. Il est obtenu à partir du minerai du titane. Environ 95 % de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5 % pour la préparation du métal. De part sa production abondante dans le monde (Canada, Norvège, Australie, Afrique du Sud...), son volume de vente annuel atteint les 5 millions de tonnes avec augmentation de sa consommation mondiale d'environ 2 % par an.

Grace à ses propriétés physiques et chimiques remarquables, il est utilisé et impliqué dans divers domaines d'application à savoir peinture, plastique, cosmétique etc. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique dans la protection de l'environnement et surtout dans le domaine du photovoltaïque suscitent un très vif intérêt pour cet oxyde en raison de ses propriétés multiples: grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne et haute résistivité.

Dans ce qui suit nous allons présenter certaines propriétés intéressantes de TiO_2 en commençant par exposer les propriétés chimiques, physiques et structurales, puis nous décrirons les propriétés optiques et électroniques.

I.3.1.Propriétés chimiques, physiques et structure cristalline

Le dioxyde de titane est non toxique et chimiquement stable : il ne réagit pratiquement pas avec d'autres matériaux à des températures modérées. Il ne réagit pas avec l'oxygène, le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre, le dioxyde de carbone et l'ammoniaque. Il n'est pas soluble dans l'eau, les acides organiques et les acides inorganiques faibles. Dans certaines conditions, le dioxyde de titane peut réagir avec des substances, comme les acides forts. TiO_2 est totalement soluble dans l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique, donnant les composés $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, TiOSO_4 ou H_2TiF_6 .

Le dioxyde de titane possède un point de fusion extrêmement élevé de 1843 °C et un point d'ébullition de 2792 °C. Il se trouve donc naturellement à l'état solide et, même sous sa forme de particule, est insoluble dans l'eau. Sa densité est de 4,2 et il possède également des propriétés isolantes. Contrairement aux autres matériaux blancs qui peuvent apparaître légèrement jaunes à la lumière, le TiO₂ apparaît toujours d'un blanc éclatant grâce à sa capacité à absorber les UV.

Le dioxyde de titane TiO₂ existe principalement sous trois structures cristallographiques l'anatase et le rutile de forme tétragonale, et la brookite de forme orthorhombique très difficile à synthétiser en laboratoire. Ces trois structures cristallines bénéficient de la même structure formée d'octaèdres de TiO₂⁶⁻. Ils ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et par les distorsions de chacun d'eux. Citons aussi la variété plus rare bronze (TiO₂-B) et des phases obtenues sous haute pression. Il peut également exister sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO_{2-x}. Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de l'oxyde de titane. L'anatase joue un rôle surtout dans la photocatalyse. Sa structure est présentée ci-dessous (figure I.4). Dans l'anatase les ions O²⁻ forment un empilement cubique compact déformé. Or les cations Ti⁴⁺ occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO₆ s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti - O est de 1.93 Å dans l'anatase [28].

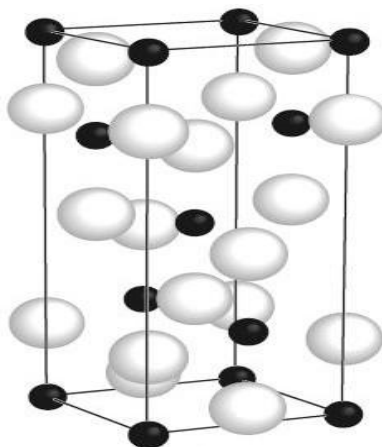


Figure I.4 : Structure cristalline de la phase anatase de l'oxyde de titane :
Sphères noires Ti. Sphères blanches O.

I.3.1.1. Propriétés optoélectroniques et photoluminescence

L'oxyde de titane sous la forme anatase est un semi-conducteur avec une large bande interdite. Le gap de l'anatase est indirect et a une valeur de 3,2 eV [29]. Cette valeur de gap donne lieu à une transition correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet. Ces propriétés optiques ainsi que son non toxicité permettent au TiO₂ d'être

employé par exemple comme écran anti UV. Par conséquent, son coefficient d'absorption est faible pour les longueurs d'onde d'énergie proche de l'énergie du gap. Les différentes variétés de l'oxyde de titane ont un indice de réfraction n le plus élevé à 2,7. Il résulte, d'une forte absorption dans l'UV d'où son usage abondant dans les crèmes solaires comme absorbeur UV. On peut donc préparer des pigments opaques au dioxyde de titane avec des particules plus fines qu'avec les autres substances.

I.3.2. Procédés d'élaboration de l'oxyde de titane TiO_2

L'oxyde de titane est préparé en forme de poudre, de cristaux ou de films minces. la déposition chimique en phase vapeur (CVD) et la déposition physique en phase vapeur (PVD) sont deux techniques d'élaboration de TiO_2 en couches (films) minces à partir d'une phase gazeuse ainsi que la pyrolyse (SPD) et le Sputtering. La préparation de cet oxyde en solutions liquides fait appel aux procédés Sol-gel, à la méthode hydrothermale, la méthode de précipitation et la déposition électrochimique. La figure. I.5 illustre un schéma résumant la majorité de ces méthodes avec la distinction entre les techniques chimiques et les techniques physiques dont la plupart font appel au vide poussé. Nous citerons avec plus de détails certaines techniques les plus communes [30].

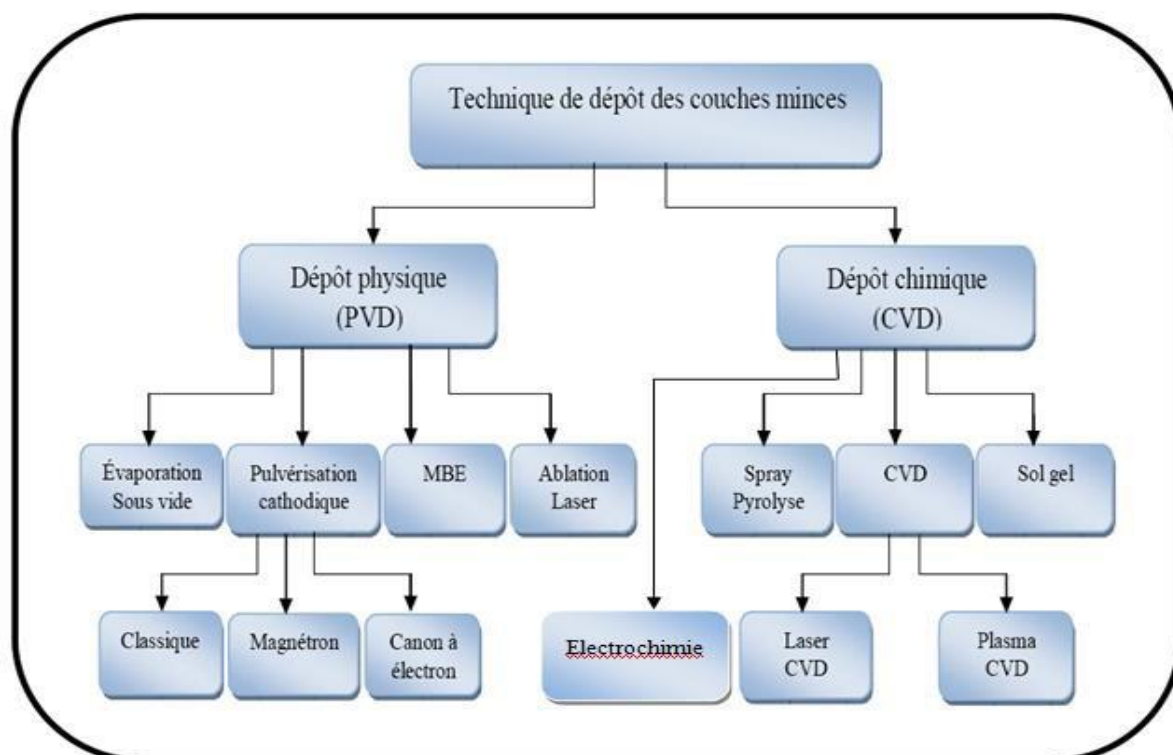


Figure I.5 : Techniques de dépôt des couches minces [30]

I.3.2.1. Déposition chimique et physique en phase vapeur

Les procédés CVD et PVD s'effectuent tous les deux à partir d'une phase gazeuse et

consistent à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface de façon à obtenir un dépôt de film mince. Avec la technique CVD on a formation d'une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable avec les précurseurs de départ. Ce qui nécessite un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt [30,31]. Alors qu'avec la PVD les films sont formés à partir de la phase gazeuse sans transformation chimique de précurseur. Seules les substances qui sont stables dans la phase gazeuse 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 déposé sur un substrat. Les deux techniques font appel néanmoins à un vide poussé.

I.3.2.2.Méthode Sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».

Le principe de base de la méthode Sol-gel est le suivant : une solution liquide (appelée le sol) à base de précurseurs organométalliques se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée «sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. Un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique. Cette méthode entraîne la formation des films minces de l'oxyde de titane, par l'hydrolyse et condensation des alkoxydes ou non-alkoxyde de titane [32,33].

I.3.2.3.Synthèse électrochimique de l'oxyde de titane

L'électrodéposition est une technique adéquate utilisée pour former des films minces de l'oxyde de titane de haute qualité. Le contrôle des caractéristiques des films réalisés peut être accessible par la variation des différents paramètres comme la densité de courant, le potentiel, le pH, la température et les concentrations des constituants de départ. L'électrodéposition des films de l'oxyde de titane a pu être réalisée soit par anode sacrificielle soit par usage de plusieurs précurseurs de titane [34].

Dans ce travail nous avons utilisé les deux en plus de la dissolution de l'oxyde lui-même pour la réalisation des films de l'oxyde de titane.

Parmi le nombre important de travaux réalisés nous mentionnerons un certain nombre de ces recherches effectuées dans ce domaine :

Les chlorures de titane tel TiCl_3 ont été utilisés comme précurseur dans un milieu acide par les auteurs [35]. pour l'élaboration électrochimique des couches de l'oxyde de titane. Alors que d'autres ont travaillé avec le TiCl_4 comme produit de départ à une température relativement basse (environ 0°C) en présence de peroxyde d'hydrogène ou de KNO_3 comme agents oxydants [35].

Il a été aussi constaté la préparation de couches minces de l'oxyde de titane, sur une plaque d'alumine, à partir de $(\text{NH}_4)[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ hydrolysé, suivi par une électrolyse pulsée de TiCl_3 [36] Ces couches préparées ont démontré une forte activité catalytique pour la décomposition de l'éthanol.

Karuppuchamy et col [37] ont pu préparer des couches de l'oxyde de titane en dissolvant l'oxosulfate de titane TiOSO_4 préparé en trois étapes dans une solution qui contient l'eau oxygénée H_2O_2 et le nitrate de potassium KNO_3 sous une température relativement basse (inférieur à 10°C), en appliquant un potentiel approprié (environ -1.1 V), pour avoir un film d'oxyde homogène.

Mentionnant, que pratiquement tous les films obtenus par voie électrochimique ont la forme d'un gel amorphe de formule chimique générale $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, et par conséquent on a toujours eu recours au traitement thermique soit un recuit final approprié pour aboutir à la structure cristalline finale de l'oxyde de titane désirée.

1.3.3. Applications de l'oxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane est utilisé dans de nombreuses applications liées la plupart du temps à ses propriétés optiques, électriques photocatalytiques, et ses propriétés d'hydrophobicité. Certaines de ses applications seront détaillées comme la photocatalyse, le phénomène de super-hydrophilicité et les cellules solaires à colorants.

1.3.3.1. Photocatalyse hétérogène

L'oxyde de titane dans les deux structures anatase et rutile est très utilisé en photocatalyse hétérogène car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase ($3,23\text{ eV}$) et la position de la bande de valence permet la formation de

trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées. L'anatase a été identifiée comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse. Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO_2 sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, la teneur en OH^- de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques [38, 39].

1.3.3.2. Cellules solaires à colorant

Les cellules solaires à colorant (CSCs) ou (DSC) dye sensitized cell en anglais initiés par les travaux préliminaires de Grätzel en 1980 [40] ont attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l'environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium. L'absorption de la lumière est assurée par une monocouche de colorant (généralement un complexe organique) de propriétés bien choisies, adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, le colorant, peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sein du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et est par son intermédiaire acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé. La phase anatase de TiO_2 , disposant d'une surface spécifique importante, lui permettant d'adsorber une grande quantité du colorant constitue la meilleure photoélectrode dans les matériaux DSCs [41].

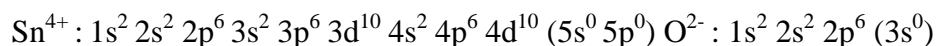
1.3.3.3. Phénomène de super-hydrophilicité

La superhydrophilicité est un phénomène qui a été mis en évidence sur TiO_2 . Quand la surface du TiO_2 est exposée à un rayonnement UV, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement et après une exposition suffisamment longue à la lumière, la surface devient super-hydrophile. Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau. Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Certains interprètent le phénomène par la rugosité de la surface, car cela induit à la création des petits trous entre les nanoparticules, ce qui conduit les gouttes de l'eau à se répandre sur la surface, du aux effets des phénomènes capillaires [42].

apparaît à la température de dépôt de 400°C et disparaît à la température de 500°C [44].

1.4.3. Propriétés électriques et électroniques :

Les propriétés électriques du SnO₂ caractéristiques sont la résistivité des films, la densité de porteurs de charge et leur mobilité. L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite E_g variant de 3.6 eV à 4 eV selon la technique d'obtention. La configuration électronique de (Sn⁴⁺) et de (O²⁻) est comme suit :



La conductivité électronique est produite à cause de la mobilité des électrons à partir de la lacune d'oxygène 2p d'une bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) constituée des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain [45].

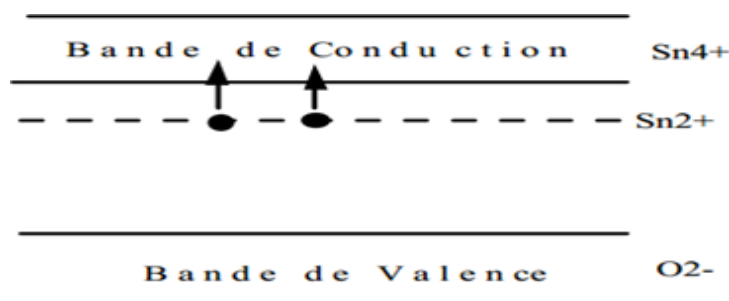


Figure I.7 : Bande de valence et de conduction de SnO₂.

1.4.4. Propriétés optiques du SnO₂ :

Le dioxyde d'étain a une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge et une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet, et il présente une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission optique.

Le SnO₂ non dopé est hautement transparent dans le domaine de visible lorsqu'il ne possède que très peu de défaut. Ce sont en effet les défauts qui créent des niveaux de transition d'énergie dans le gap, capable d'absorber les photons entre 400nm et 800nm, il devient opaque au-delà de 1200 nm. Il possède un Gap direct situé entre 3,5-3,8 (eV) et un indice de réfraction de 2,093 beaucoup moins élevé que celui du dioxyde de titane.

La transmission optique des couches minces du dioxyde d'étain est importante dans le spectre du visible $400 < \lambda < 800$ nm, et décroît pour les faibles longueurs d'ondes $\lambda < 400$ nm. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte absorption provoquée par la présence des électrons libres [46].

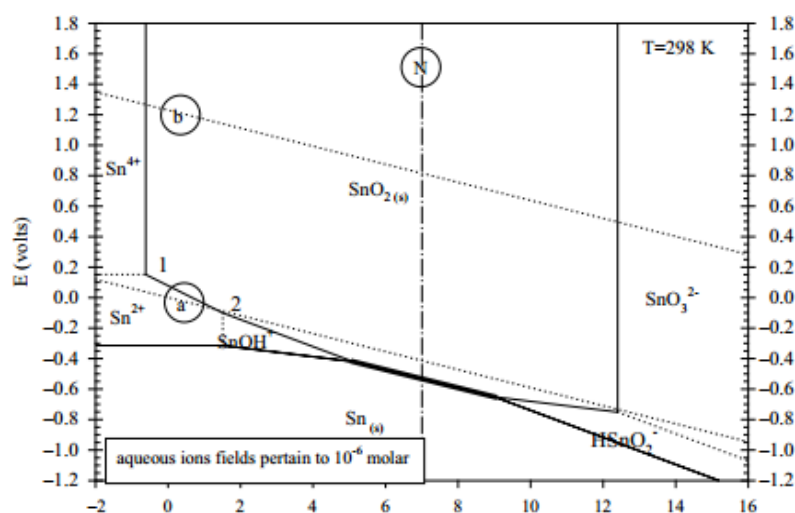


Figure I.8 : Diagramme E-pH de l'étain(Sn) à 298 K .[47]

Ce diagramme représente les différents couples redox mis en jeu, par les variations du potentiel d'oxydoréduction (ou redox) en fonction du pH et les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce. Donc d'après ce diagramme, le pH dans laquelle le SnO_2 est thermodynamiquement stable se trouve entre 0 et 12 à des conditions bien déterminé. Les espèces présentes dans ce diagramme sont : Sn^{2+} et Sn^{4+} qui se produisent par une réaction d'oxydation à des pH très faibles. Le SnOH^+ qui a presque le même domaine de pH de formation de SnO_2 .

1.5. Applications de l'oxyde d'étain :

Grâce à ses propriétés intéressantes l'oxyde d'étain a été largement utilisé dans d'innombrables applications dont nous n'en citons que quelques-unes.

1.5.1. Capteurs de gaz :

L'oxyde d'étain a été parmi les premiers oxydes qui ont été utilisés dans le domaine de la détection des gaz. Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi [48]. Yamazoe et son équipe [49] résumant, dans un ouvrage de référence sur les capteurs, les différentes propriétés de SnO_2 , ainsi que l'état actuel des connaissances sur son utilisation comme capteur de gaz. Actuellement SnO_2 est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique et présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH_4 , H_2) ou toxiques (CO , H_2S). Son principe de détection repose sur la variation de la résistance électrique liée à l'adsorption de surface d'un grand nombre de gaz à des températures comprise entre (300 - 500°C) [50]. Un capteur de gaz est composé de deux éléments, l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible ou la couche sensible est l'endroit du capteur, sur lequel se passe la

réaction avec l'espèce gazeuse. Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du produit résultant de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal mesurable (électrique).

1.5.2. Cellules photovoltaïques :

Les oxydes métalliques, constituent dans les cellules solaires une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Le silicium permet la transformation des photons en électrons et les couches d'oxydes métalliques jouent le rôle de conducteurs d'électrons vers les électrodes pour la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium. Ces couches doivent posséder une forte transmission optique associée à une forte conductivité électrique.

L'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une cellule à silicium ou autre, comme couche conductrice, s'il est dopé au fluor ou bien à l'antimoine. L'oxyde d'étain peut aussi être utilisé comme barrière de protection chimique, car il présente une bonne stabilité chimique ou encore comme couche antireflet. Le fait d'être à la fois transparent et très bon conducteur électrique, le SnO_2 est utilisé comme électrode transparente en remplaçant l'ITO, en raison de son faible coût [51-53]. Il possède une conductivité et une mobilité électronique très élevés, sous irradiation solaire, la création des paires électrons trous est faible à cause de l'absorbance élevée dans le domaine l'ultraviolet (inférieur à 380nm) et un gap optique de 3,6eV. Dopé au fluor, le SnO_2 présente une bonne conductivité et une forte transmission (plus de 85 %) dans le visible.

Des couches de dioxyde d'étain non dopées déposées par spray pyrolyse sont utilisées comme couche antireflet, dans une cellule solaire, afin de réduire la réflexion du rayonnement incident à la surface de la photopile et présente une réflectivité moyenne de 3 % dans une gamme de longueur d'onde de 600 à 1000 nm [54].

1.5.3. Applications photo-catalytiques

La photo-excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra-violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles, l'une des espèces les plus oxydantes. Combinée à l'utilisation d'énergie solaire le procédé photocatalytique de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable. Le SnO_2 a été utilisé en catalyse hétérogène depuis plus d'une décennie. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'amoxydation du

propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de Co à des températures inférieures à 150 °C [55]. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse.

1.5.4. Vitrage a isolation thermique

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence, mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge, soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur. Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, les couches fines métalliques (par exemple, des couches d'argent de 10 à 15nm) peuvent être substituées par des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant. De plus, il sera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques moindres [56]. La principale fonction des vitrages isolants est d'apporter une meilleure isolation thermique que celle des vitrages simples. Ils sont constitués d'autres composants verriers séparés par une barrière d'étanchéité (figure I .9).

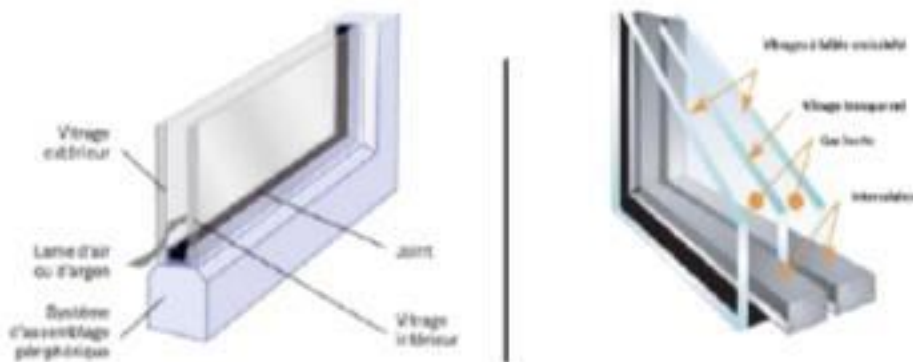


Figure I.9 : Double et triple vitrage [56].

Références bibliographiques

- [1] A.Gurses et al. dyes and pigment Springer Breifs in Green Chemistry Sustainability 319-338 (2016).
- [2] N.Barka, these de doctorat, université ibn Zohr, Faculté des sciences Agadir, Maroc, (2008).
- [3] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, Appl. Surf. Sci. 167 51-58(2000).
- [4] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 158, 27-36 (2003).
- [5] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Water Res. 30, 1137-1142(1996).
- [6] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, (2003).
- [7] J.P. Chen, S.O. Pehkonen, C.C. Lau, Coll. Surf. A 240, 55-61(2004).
- [8] J.P. Chen, L. Wang, Chemosphere 54 397-404(2004).
- [9] L. Rehn, Arch. Klin Chir. 50, 588-600(1895).
- [10] IARC (International Agency for research on cancer 29 Lyon, France (1982).
- [11] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, Mutation Research/Reviews in genetic toxicology, 98(2), 101-243(1982).
- [12] M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3), 405- 414(1993).
- [13] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, Mutation Research 465, 11-26 (2000).
- [14] M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3), 405- 414(1993).
- [15] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3 (1998).
- [16] B.P. Cho, T. Yang, L.R. Blankenship, Chem. Res. Toxicol. 16, 285-294 (2003).
- [17] C. Fernandes, V.S. Lalitha, K.V.K. Rao, Carcinogenesis 12 , 839-845 (1991).
- [18] W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu, Mutation Research 58, 269-276(1978).
- [19] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, Chemosphere, 55, 35-43(2004)
- [20] S. Barclay, C. Buckley, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1, (2000).
- [21] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Journal of Water Science. 22, 535-564(2009).
- [22] F C. Guillard, B. Kartheuser, S. Lacombe, Techniques de l'Ingénieur J. 1270 (2011).
- [23] F U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 9, 1-12(2008).
- [24] M. M. Haque, M. Muneer, and D. W. Bahnemann, Environmental Science & Technology 40, 47-65 (2006).

- [25] Krishnan Rajeshwar, Encyclopedia of Electrochemistry (Wiley-VCH Weinheim, Germany, 1–53,(2002).
- [26]J. P. Colinge, C. A. Colinge, physics of semiconductor devices, kluwer academic publishers, 16 (2002).
- [27]S. R. Morrison, Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Plenum Press, New York, NY, (1980).
- [28]M. Peter, in Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices (Springer), 3–40 (2016),.
- [29]H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, and F. Levy, Journal of Applied Physics 75, 2042 (1994).
- [30]W. Yang and C. A. Wolden, Thin Solid Films 515, 1708 (2006).
- [31]W. G. Lee, S. I. Woo, J. C. Kim, S. H. Choi, and K. H. Oh, Thin Solid Films 237, 105 (1994).
- [32]K. Baba, S. Bulou, M. Quesada-Gonzalez, S. Bonot, D. Collard, N. D. Boscher, and P. Choquet, ACS Applied Materials & Interfaces 9, 41-200 (2017).
- [33]C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, and G. Sberveglieri, Sensors and Actuators B: Chemical 68, 189 (2000).
- [34]M. J. Alam and D. C. Cameron, Journal of Sol-Gel Science and Technology 25, 137 (2002).
- [35]L. Kavan, B. O'Regan, A. Kay, and M. Grätzel, Journal of Electroanalytical Chemistry 346, 291 (1993).
- [36]I. Zhitomirsky, Nanostructured Materials 8, 521 (1997).
- [37]S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura, Solid State Ionics, 151, 19-27 (2002).
- [38]K. Rajeshwar, Journal of Applied Electrochemistry 25, 1067 (1995).
- [39]S. Song, L. Jing, S. Li, H. Fu, and Y. Luan, Materials Letters 62, 3503 (2008).
- [40]B. O'regan and M. Grätzel, Nature 353, 737 (1991).
- [41]. Liu, X.-P. Zhao, and W. Luo, Dyes and Pigments 76, 327 (2008).
- [42]. X. Tang, J. Qian, Z. Wang, H. Wang, Q. Feng, and G. Liu, Journal of Colloid and Interface Science 330, 386 (2009).
- [43]]. J. M. Rzaij , S. O. Nawaf , A. Kh. Ibrahim, The role of the metal oxide doping, nanoparticles, and operating temperatures,World Journal of Advanced Research and Reviews, 14(01), 051–062 (2022).
- [44] Khechba Mourad. thèse de doctorat, université des freres Mentouri Constantine 1, (2018).
- [45] Sefardjella Hocine, thèse de doctorat université 20 aout 1955 Skikda, (2015).

-
- [46]] P. Dahi, A.O. Barnett, F.A. Monterrubio, L.C. Colmenares. The use of tin oxide in fuel cells. In: Tin Oxide Materials. Elsevier; p. 379–410 (2020).
- [47] Computation of Pourbaix Diagrams at elevated temperature Uhlig's corrosion handbook, Third Edition, Edited by R. Winston Revie Copyright, John Wiley & Sons, Inc. (2011).
- [48] Tagushi N., Gas-detecting device, US Patent N° 3631436, (1970).
- [49] N. Yamazoe et N. Niura, Chemical Sensor Technology, vol 4, Kodansha LTD, Elsevier.4, 19(1992),
- [50] C. Matei Ghimbeu, R.C. van Landschoot, J. Schoonman and M. Lumberras, Journal of the European Ceramic Society, vol 27 (1), 207-213(2007),
- [51] Bong-Ki Min, Soon-Don Choi, Sensors and Actuators B 98, 239–246(2004).
- [52] M.K. Nazeerudin, F.D. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takerv, M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc 127 ,16835–16847(2005).
- [53] D. Hatem, F. Nemmar et M.S. Belkaid, Revue des Energies Renouvelables vol. 12 n °1 77- 86(2009).
- [54] R.Tala-IghilM.Boumaour, K.Melhani, F.Ait Amar et A.Iratni, Revue des énergies renouvelables vol11 n°2, 277-280(2008).
- [55] F. Hellegouarch, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (1998).
- [56] L. Joret, A. Prost, Techniques de l'ingénieur, (1999).

Chapitre II

Matériels et Méthodes

Ce chapitre présentera les produits, le matériel et les méthodes de préparation des électrodes modifiées, en mettant l'accent sur les couches de TiO_2 et SnO_2 obtenues par électrodéposition sur les substrats d'ITO et FTO. Les différentes techniques de caractérisation, telles que la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la spectroscopie UV-visible, la diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage et la microscopie à force atomique, seront discutées pour évaluer les performances et les propriétés des électrodes.

II.1. Matériaux et solutions

L'élaboration des couches minces de TiO_2 , SnO_2 et $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nécessite l'utilisation de l'oxosulfate de titane, l'acide sulfurique, le KCl, le chlorure d'étain et l'eau distillée.

L'oxosulfate de titane : L'oxosulfate de titane (TiOSO_4) produit Sigma Aldrich), comme précurseur de titane est un composé chimique utilisé comme précurseur pour la préparation de couches mince. Il peut être synthétisé à partir de différents procédés chimiques est couramment utilisé pour ses propriétés favorables en tant que matériau d'électrode.

La poudre de TiO_2 Degussa de grains nanométriques de tailles 25 à 30 nm comme produit de dopage.

Le nitrate de potassium ; (KNO_3 , produit Biochem), comme précurseur d'oxygène. L'acide nitrique (HNO_3 , produit Biochem), comme agent acidifiant.

L'acide sulfurique : L'acide sulfurique (H_2SO_4 , produit Biochem) est un acide fort utilisé comme électrolyte de déposition dans certains procédés de préparation des électrodes. Il est souvent utilisé pour nettoyer et préparer la surface des substrats avant le dépôt des couches de TiO_2 et SnO_2 .

Le chlorure de potassium : Le chlorure de potassium (KCl) est un sel utilisé dans certaines solutions électrolytiques pour les mesures électrochimiques. Il peut être utilisé pour ajuster la conductivité de l'électrolyte afin de faciliter les mesures électrochimiques précises.

Le chlorure d'étain : Le chlorure d'étain (SnCl_2 , produit Sigma Aldrich) est un composé chimique utilisé comme précurseur pour la préparation de couches de SnO_2 . Il peut être dissous dans des solutions appropriées pour permettre le dépôt de couches de SnO_2 sur les électrodes.

L'eau distillée : L'eau distillée est utilisée pour préparer des solutions, nettoyer les matériaux et assurer des conditions de préparation propres et exemptes de contaminants.

Ces produits chimiques jouent un rôle essentiel dans les méthodes de préparation des couches de TiO_2 et SnO_2 sur les substrats d'ITO et FTO. Leur utilisation appropriée permet

d'obtenir des électrodes de qualité et d'optimiser les performances électrochimiques des cellules.

La préparation des couches, ainsi que leur caractérisation électrochimique et optique s'effectuent à l'air libre et à température ambiante.

Le noir EriochromeT

Le Noir Ériochrome T est un colorant azoïque mis en évidence par la présence d'un groupement azoïque (avec le groupe fonctionnel N=N). Sa formule chimique partiellement développée peut s'écrire: $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{Na}$.

Le noir ériochrome est un indicateur chimique largement utilisé en chimie analytique pour la titration des ions métalliques. Il appartient à la famille des indicateurs complexes, c'est-à-dire qu'il forme des complexes colorés avec certains ions métalliques.

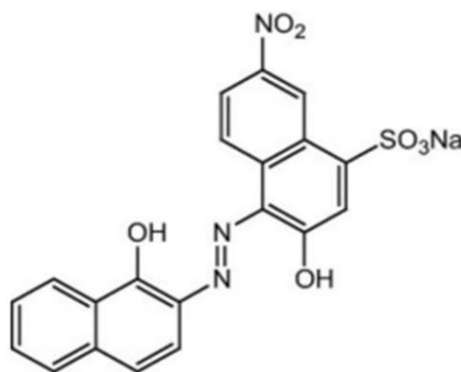


Figure II.1 : Structure chimique du noir ériochrome T.

L'ériochrome noir T (EBT), produit Sigma Aldrich) est un colorant organique synthétique et, comme de nombreux colorants, il peut présenter des risques pour l'environnement lorsqu'il est rejeté dans les eaux usées. Les polluants organiques, tels que les colorants, peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques en raison de leur toxicité, de leur potentiel de bioaccumulation et de leur persistance dans l'environnement, peut être considéré comme un polluant organique dans certains contextes.

Le Bleu de méthylène(ou chlorure de méthylthionium) est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium. Le Bleu de méthylène est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool .Il fut synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876.

C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et dans une moindre mesure, dans l'éthanol. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec chlorure de zinc, de couleur brune. [1]

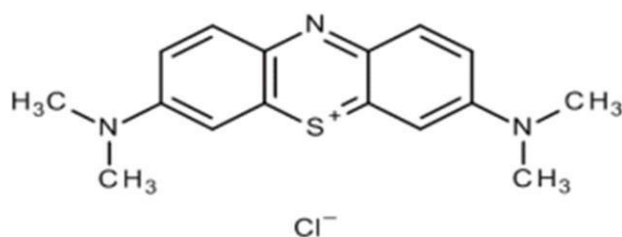


Figure II. 2 : Structure chimique de bleu de méthylène (BM)

II.2.Électrodes

Matériaux d'électrodes :

Les matériaux d'électrodes et les supports d'électrodes doivent posséder une grande résistance à la corrosion, une conductivité intrinsèque et une résistance mécanique élevée [2].

II.2.1.Cellule électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre pyrex à double parois (cellule électrolytique) permettant la circulation de l'eau et équipée d'un couvercle en verre à cinq orifices permettant l'immersion des électrodes au sein de la solution électrolytique. Elle est reliée à un bain thermostaté afin de fixer la température. La cellule contient trois électrodes ; l'électrode de travail (ET), l'électrode de référence (ER) et l'électrode auxiliaire ou la contre électrode (CE) reliées à potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301), piloté par un ordinateur qui enregistre les données avec un logiciel Voltmaster4, permettant l'exploitation des résultats de cette étude. Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des films minces est représenté par la Figure (II.3)

II.2.2.Potentiostat :

Un potentiostat est un dispositif électronique de contrôle de la différence de potentiel imposée à une cellule électrochimique entre l'électrode de travail (ET) traversé par un courant et une électrode de référence (ref.) qui n'est pas traversée par aucun courant.

Le potentiostat nécessite un montage à trois électrodes : électrode de travail, référence et contre- électrode (CE). Le potentiostat est un instrument incontournable pour toute étude analytique en électrochimie. [3]

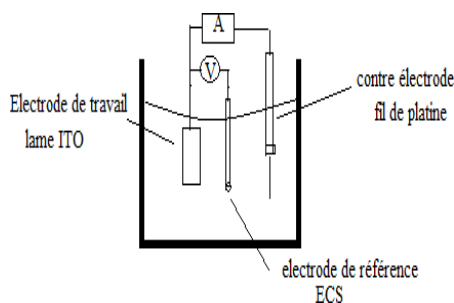


Figure II.3 : Schéma du dispositif expérimental à trois électrodes

✓ **Electrode de travail :**

L'électrode de travail est constituée à partir des différents substrats que nous avons testés, à savoir : un substrat en ITO (oxyde d'étain dopé à l'indium) oxyde transparent conducteur de surface active $1 \times 2 \text{ cm}^2$ avec une résistance égal à 50Ω . Le choix de ce substrat est dicté par ses propriétés électriques et optiques. Un oxyde transparent conducteur FTO (oxyde d'étain dopé au fluor) non commercial verre conducteur sous forme de plaque rectangulaire avec une surface de 1 cm^2 [4]. Les surfaces des électrodes sont le siège des réactions d'oxydoréduction où les dépôts de TiO_2 et SnO_2 sont effectués.

✓ **Electrode auxiliaire (contre électrode) :**

La contre électrode est constitué d'un fils en platine (Pt) 1cm de longueur et 1mm de diamètre, qui permet la circulation du courant électrique. Cette dernière est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.

✓ **Electrode de référence :**

les mesures des potentiels sont effectuées par rapport à une électrode de référence au calomel saturée (ECS: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) en présence de chlorure de potassium (KCl) saturé dont le potentiel standard par rapport à l'électrode normale à Hydrogène à 25°C est égale $0.240 - 245 \text{ mV}$.

L'électrolyse à deux électrodes : est un processus chimique qui utilise deux électrodes, une cathode et une anode, immergées dans une solution électrolytique. Lorsque du courant électrique est appliqué à la solution, les ions positifs migrent vers la cathode et les ions négatifs migrent vers l'anode.

À la cathode, les ions positifs gagnent des électrons et sont réduits, formant des produits chimiques réduits. À l'anode, les ions négatifs perdent des électrons et sont oxydés, formant des produits chimiques oxydés. Le montage suivant (Fig. II-4) a été utilisé pour réaliser l'anodisation électrochimique.

$$I = J_a \cdot S_a = J_c \cdot S_c$$

$$J_a = \frac{i}{S_a}, \quad I = \frac{i}{S_c}$$

pour un meilleur rendement de courant d'électrolyse la surface cathodique immergée dans la solution soit supérieure à la surface anodique.

Ce qui rend la densité de courant anodique d'oxydation plus grande par rapport à la densité de courant cathodique. $J_a > J_c$.

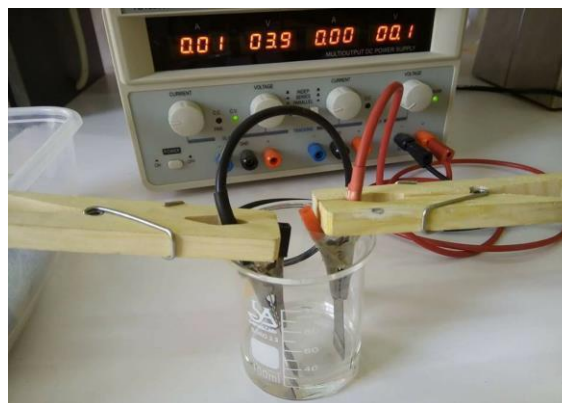
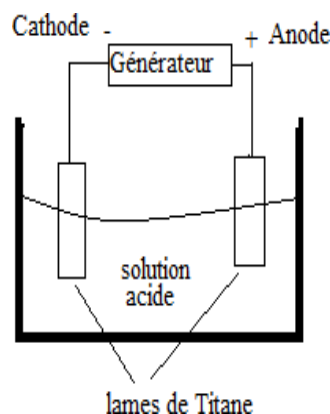


Figure II.4 : Dispositif d'anodisation électrochimique, montage à deux électrodes de titane, milieu d'électrolyse (H_2SO_4 1M).

II.3. Techniques électrochimiques d'élaboration et de caractérisation des dépôts

II.3.1. La voltampérométrie à balayage linéaire et la voltampérométrie cyclique:

La voltampérométrie est une technique électrochimique qui mesure le courant circulant à travers une cellule électrochimique en fonction d'une tension ou d'un potentiel appliqué. Cette technique est utilisée pour étudier le comportement de la réduction-oxydation d'une solution et pour déterminer la concentration et la nature des espèces électroactives dans la solution [5].

Il existe plusieurs types de voltampérométrie notamment la voltampérométrie cyclique, la voltampérométrie linéaire balayée et la voltampérométrie à impulsions différentielles [6]. En voltampérométrie cyclique, le potentiel est balayé linéairement entre deux valeurs, et le courant mesuré d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final). Avec une vitesse de balayage v , nous avons dans le cas $E(t) = E_i + vt$ (balayage aller) et $E(t) = E_i - vt$ (balayage retour), Le potentiel étant balayé dans le sens inverse) et de mesurer l'évolution du courant lors de ces balayages (un cycle ou plusieurs cycles). Figure (II.5) et Figure (II.6).

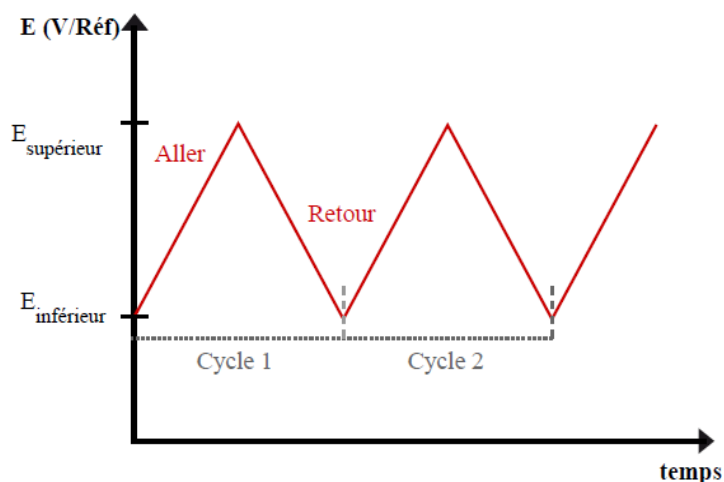


Figure II.5 : Variation du potentiel entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage

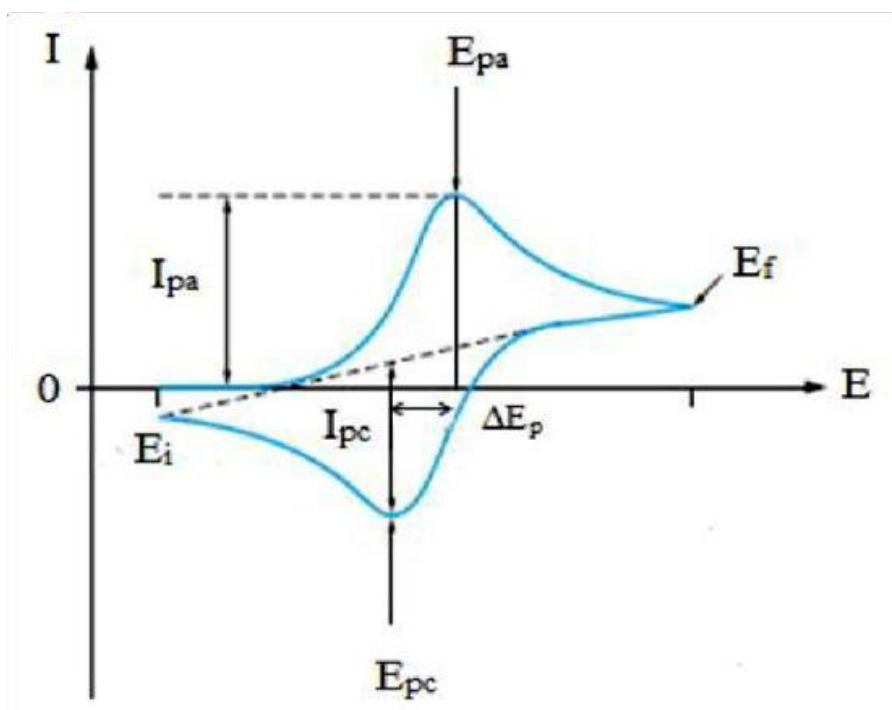


Figure II.6 : Allure générale d'un voltampérogramme et ces grandeurs caractéristiques.

Avec :

I_{pa} , I_{pc} : courants des pics anodique et cathodique. E_{pa} , E_{pc} : potentiels des pics anodique et cathodique. ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

Cette technique est très employée car elle est très descriptive ; elle fournit en quelque sorte une « signature » du système électrochimique.

II.3.2. Chronoamperométrie :

Cette technique plus simple consiste à imposer un échelon de potentiel au temps $t=0$ entre deux potentiels encadrant le potentiel rédox du système considéré. On choisira souvent

un potentiel final suffisamment éloigné du potentiel initial pour une réaction totale à l'électrode. Le courant est tracé en fonction de temps. Après avoir pris une valeur très élevée en début de réaction, celui-ci décroît tout au long de l'expérience. [7]

La chronoamperométrie est une méthode électrochimique non stationnaire utilisée afin de favoriser la croissance des films passifs en appliquant un potentiel se situant dans le domaine de passivité du métal [8]. La valeur du potentiel imposée à l'électrode de travail est liée aux réactions susceptibles de se produire. La réponse étudiée est le courant I en fonction du temps. Les valeurs enregistrées sont exprimées en densité de courant i (mA.cm⁻²) à partir de l'équation II-1 où S est la surface active de l'électrode.

$$I = i \times S \quad \text{Eq. II-1}$$

Cette méthode présente surtout un intérêt principal dans le cas des processus avec formation des phases nouvelles sur l'électrode ; elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel comme suit :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \text{ ou :}$$

i : densité du courant, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday. D : coefficient de diffusion, C : concentration, t : temps.

Le schéma théorique (Figure II-7) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

Zone 1 : correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone 2 : correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone 3 : traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé.

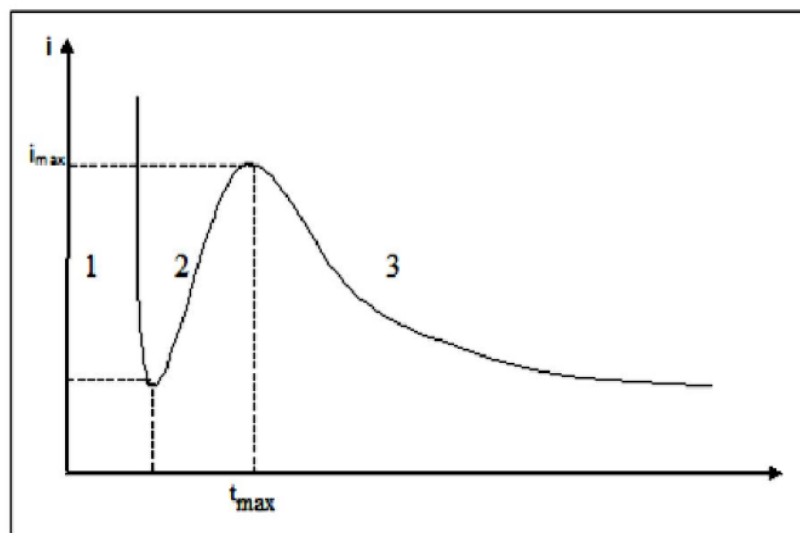


Figure II.7 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

II.3.3.Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique d'analyse électrochimique largement utilisée pour étudier les propriétés électrochimiques des matériaux et des interfaces électrodes-électrolyte. Elle est basée sur la mesure de la réponse en fréquence d'un système électrochimique soumis à une excitation sinusoïdale.

Le principe de base de la SIE repose sur l'application d'un signal sinusoïdal de petite amplitude à un système électrochimique et la mesure de la réponse en fréquence à ce signal. La réponse est généralement mesurée en termes d'impédance complexe, qui est une fonction de la fréquence du signal appliqué. L'impédance complexe est composée d'une partie réelle (résistance) et d'une partie imaginaire (réactance) [9]. Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnées cartésiennes :

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z).$$

D'où il découle deux types de tracés, le digramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Il est clair que le courant dû à un transport de charge donne un courant faradaique I_F et un courant capacitif I_C dû à la variation de charges interfaciales. En conséquence le circuit équivalent appelé aussi schéma de Randles représenté par la figure ci-dessous (Figure II.8), comporte une résistance en série simulant la résistance de l'électrolyte R_e et ainsi que C_d et Z_F qui simulent respectivement les impédances capacitives et faradiques de l'interface [10].

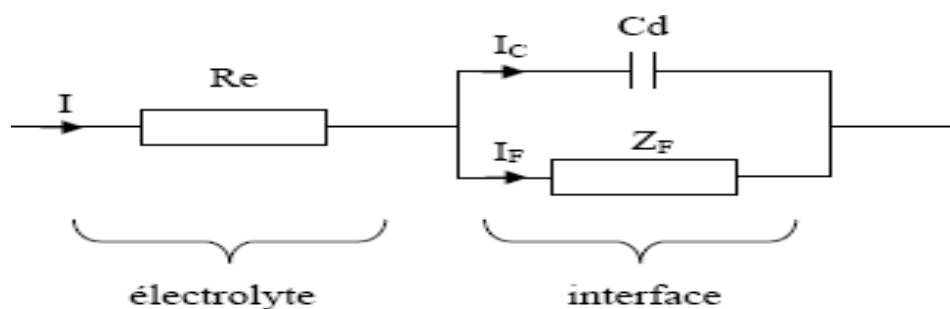


Figure II.8 : Circuit équivalent d'un système électrochimique

II.3.4.Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-Visible (ultraviolet-visible) est une technique d'analyse qui étudie l'interaction de la lumière avec la matière dans la région du spectre électromagnétique allant de l'ultraviolet (UV) à la lumière visible. Elle est largement utilisée pour déterminer la concentration, l'absorption et la transmission des composés chimiques présents dans un échantillon [11].

II.3.4.1.Principe de la spectroscopie UV-Visible :

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique UV ou visible traverse un échantillon, il peut être absorbé par les composés présents dans l'échantillon. L'absorption de la lumière est causée par les transitions électroniques des électrons présents dans les orbitales atomiques ou moléculaires. Chaque composé chimique présente des bandes d'absorption spécifiques correspondant à des transitions électroniques caractéristiques.

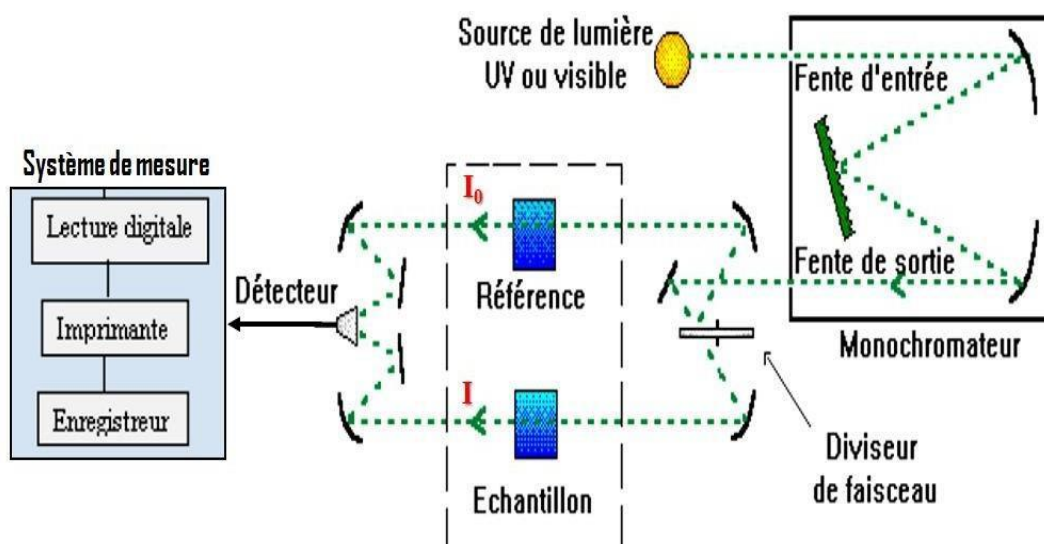


Figure II.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.3.4.2. Processus de mesure :

Dans une expérience de spectroscopie UV-Visible, un faisceau de lumière UV ou visible est envoyé à travers un échantillon, et la quantité de lumière absorbée est mesurée. Un spectrophotomètre UV-Visible est utilisé pour générer la lumière de la bonne longueur d'onde et pour détecter l'intensité de la lumière transmise ou absorbée par l'échantillon [12], le schéma du spectrophotomètre UV-Visible est illustré dans la figure II.9. .

II.3.5. Microscopie à force atomique :

La microscopie à force atomique (AFM, Atomic Force Microscopy en anglais) est une technique d'imagerie de surface utilisée pour observer et caractériser des échantillons à l'échelle nanométrique. Elle permet d'obtenir des informations détaillées sur la topographie, les propriétés mécaniques et électriques des échantillons.

Le principe de l'AFM est basé sur la sensibilité aux forces interatomiques s'exerçant entre les atomes de la pointe d'une sonde servant de mesure et ceux de la surface à étudier. Les variations de cette force sont détectées par réflexion d'un faisceau laser sur la lame supportant la pointe. Les pointes sont microfabriquées avec de la silice ou des éclats de diamant [13].

II.3.6. Diffraction de rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer la structure cristalline d'un matériau. Elle repose sur le phénomène de diffraction des rayons X par les plans atomiques d'un cristal. En dirigeant un faisceau de rayons X sur un échantillon cristallin, les rayons X sont diffractés selon des angles spécifiques en fonction de la disposition des atomes dans le cristal.

Le principe de base de la DRX repose sur l'équation de Bragg, qui décrit la relation entre l'angle de diffraction (θ), la longueur d'onde des rayons X (λ) et la distance entre les plans atomiques (d) du cristal. Selon cette équation, lorsque les rayons X rencontrent les plans atomiques dans un certain angle de diffraction, ils interfèrent de manière constructive, produisant des pics de diffraction caractéristiques.

En mesurant l'intensité des pics de diffraction à différents angles, il est possible de déterminer les distances interplanaires et les angles entre les plans atomiques du cristal. Ces informations sont utilisées pour résoudre la structure cristalline en utilisant des méthodes mathématiques avancées telles que la méthode de Fourier.

Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance et les plans de

réflexion, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [14]:

$$2d(hkl) \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.2})$$

Avec :

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

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

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'Pert. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre dont la longueur d'onde est $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1.5418 \text{ \AA}$ nous avons illustré son image sur la figure II.10.



Figure II.10 : Représentation d'un diffractomètre des rayons X Philips X'Pert, utilisé pour l'étude structurale.

II.3.7. Microscopie électronique à balayage :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument d'imagerie utilisé pour visualiser des échantillons à une échelle microscopique en utilisant un faisceau d'électrons. Le principe de fonctionnement général du MEB : il commence par l'émission d'électrons produits par une cathode et finit par la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon.

Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons de faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau. [15]. Sur la figure II.11 est schématisé un microscope à balayage électronique.

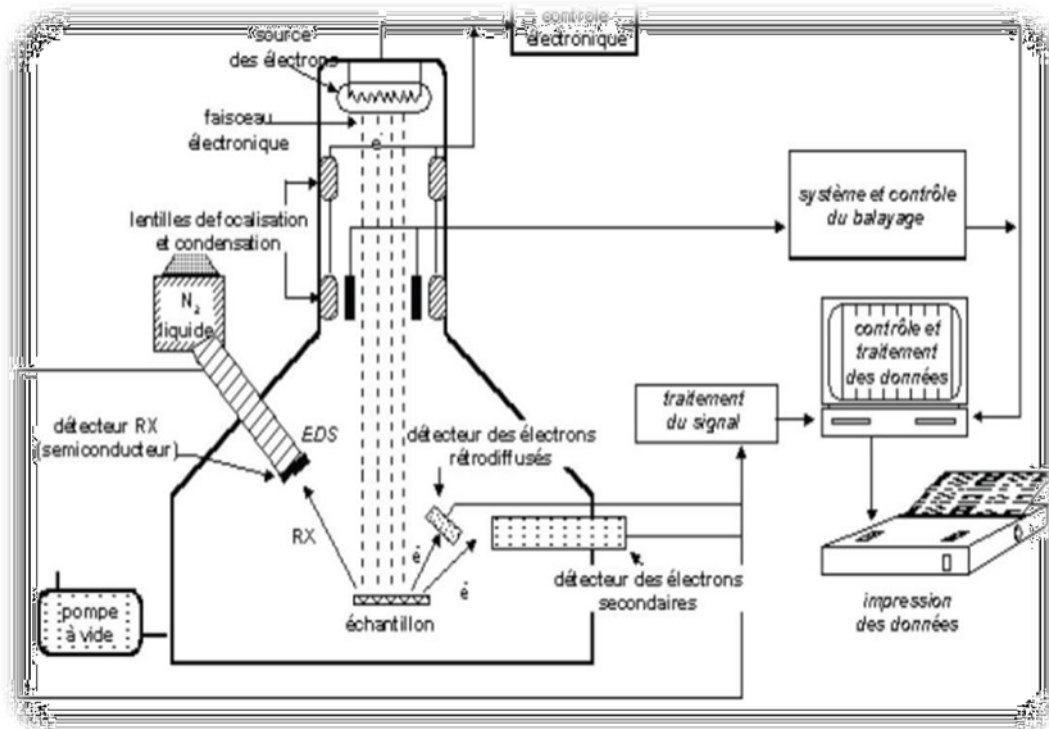


Figure II.11 : Représentation schématique du microscope à balayage électronique (MEB) JEOL -7001F.

Références bibliographiques

- [1] I. Khan , K. Saeed , I. Zekker , B. Zhang , A. Hendi , A. Ahmad , S. Ahmad , N. Zada , H. Ahmad , L.A. Shah , T. Shah and I. Khan. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation, *J. Water* 14, 242 (2022).
- [2] H. Wendt, G. Kreysa, livre Génie électrochimie principe et procédés. Dunod Paris, 191, (2001).
- [3] Ch. Lefrou, P. Fabry, J. Poignet, livre électrochimie concepts fondamentaux illustrés. EDP Science, 275, (2013)
- [4] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jlassi, *Superlattices and Microstructures* 70, 61 (2014).
- [5] M. O. Guler, R. J. Forster, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 24, 568-593, (2020)
- [6] H. Pang, J. Zhang, X. Li, Z. Liu, J. Jiang, Y. Fang, X. Zhang, *Journal of Biosensors and Bioelectronics*, vol. 74, 106-126 (2015)
- [7] R.G. Compton, C.E. Banks. and L. Shao. *Understanding Voltammetry*, 2nd Ed.; Imperial College Press: London, (2018).
- [8] F. Miomandre, S. Sadki, R. Meallet-R. livre *Electrochimie des concepts aux applications* 3^{ème} édition chap.15, 281 (2014)
- [9] O.K. Pillai, V. Kumar and H.C. Bajaj, *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, vol. 6, 93-115, (2016)
- [10] W Zhang, J Ma, P Wang, Z Wang, F Shi, H Liu, Elsevier Vol. 502, 37-47. (2016)
- [11] S. K. Rastogi, A. Pandey, *J. of Pharmaceutical Analysis*, Vol. 7, 293-299, (2017)
- [12] M. Picollo E. logo , M. Aceto and T. Vitorino *UV-Vis spectroscopy*, *J. Physical Sciences Reviews* (2018)
- [13] C. M. Franz, P.-H. Puech, *Atomic Force Microscopy: A Versatile Tool for Studying Cell Morphology, Adhesion and Mechanics*, *Cellular and Molecular Bioengineering* vol. 1, 289–300 (2008)
- [14] B. D. Cullity, & S. R. Stock, *Principles of X-ray diffraction*. 90-95 (1978).
- [15] T. L. Alford, L. C. Feldman, J. W. Mayer, «*Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*» Springer (2007).

Chapitre III

Résultats et discussions

Elaboration des dioxydes de titane et d'étain et des couches mixtes avec caractérisations et tests d'applications

Dans ce chapitre nous exposerons tous les résultats relatifs à l'élaboration des deux oxydes et des couches mixtes en commençant initialement par le dioxyde de titane élaboré par voie électrochimique et selon deux procédés différents sur des substrats verres conducteurs FTO et ITO puis nous aborderons d'une manière similaire l'étude du dioxyde d'étain puis celle des couches mixtes ITO/TiO₂/SnO₂. Des analyses de structure de morphologie, optiques et électrochimiques seront également présentées et interprétés. Des investigations sur l'activité photocatalytique y seront aussi détaillées.

III.1.Elaboration de TiO₂

Nous tenons à préciser que pour cet oxyde deux procédés d'électrodéposition ont été mis en œuvre à savoir l'électrodéposition par voltampérométrie cyclique récurrente et par chronoampérométrie via l'usage de précurseurs chimiques et l'électrodéposition à partir d'un bain d'électrolyse issu de la dissolution de plaques de titane.

III.1.1.Préparation de TiO₂ sur FTO

Nous présentons initialement le voltampérogramme cyclique relatif au substrat FTO (oxyde d'étain dopé au fluor) non commercialisé. Ce dernier est préparé par une méthode physique au niveau de l'unité de recherche d'énergie solaire du laboratoire VTRS (université El-Oued)[1]. Ce voltampérogramme est enregistré à une vitesse de balayage de 100 mV/s dans un intervalle de potentiels compris entre -1000 mV à +400 mV/ECS sur la figure III. 1. Le bain analytique est constitué d'une solution de nitrate de potassium de concentration 0.5 M. On peut constater l'absence totale de pics d'oxydation et de réduction.

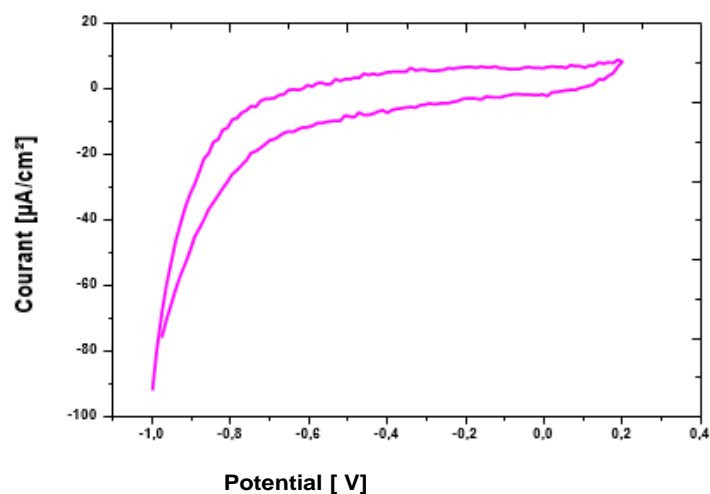
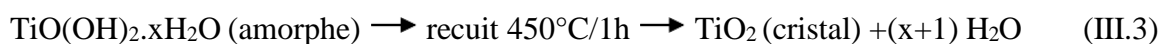


Figure III.1 : Voltampérogramme cyclique du verre conducteur (FTO) dans la solution KNO₃ 0.5M, $V_b. = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Nous avons ensuite procédé à l'électrodéposition du dioxyde de titane par réduction voltampérométrique cyclique récurrente. Et après avoir constaté la possibilité d'obtention du dioxyde de titane sous forme de couches minces par réduction voltampérométrique à partir de précurseur oxosulfate de titane et optimisé les conditions d'obtention nous avons directement procédé à l'électrodéposition par chronoamperométrie sur l'électrode de FTO.

L'électrolyte est composé de 0.02 M d'Oxosulfate de titane (TiOSO_4) et 0.03M en eau oxygéné (H_2O_2) comme solvant, l'électrolyte de support est le nitrate de potassium KNO_3 , et la fixation du pH à 1.6 est maintenue à l'aide de l'acide nitrique.

La courbe chronoamperométrie relative à l'électrodéposition de TiO_2 est tracée à un potentiel imposé de -1V /ECS pendant une heure, elle est affichée sur la figure III.2. Le dépôt obtenu se présente sous forme d'un gel conducteur sur l'électrode FTO. Un traitement de recuit de ce dépôt à haute température à 450°C s'impose pour la cristallisation des oxydes obtenus. Le traitement de recuit du dépôt (FTO/gel conducteur) à 450°C s'effectue dans un tube en quartz pendant une heure, temps suffisant pour l'évaporation des traces d'eau et celle d'électrolyte incorporé dans la couche d'oxyde et surtout pour la cristallisation. Nous suggérons que l'obtention de l'oxyde de titane s'obtient selon trois étapes en suivant un mécanisme Electrochimique chimique, ou la première étape correspond à la réduction des ions nitrates NO_3^- en nitrites NO_2^- , étape indispensable pour la génération des ions OH^- . La deuxième étape est une étape chimique c'est la réaction des ions d'hydroxydes résultants avec les ions de TiO^{2+} provenant de l'oxosulfate de titane TiOSO_4 dissout par l'eau oxygénée et la troisième étape elle correspond à la déshydratation du gel et la formation de l'oxyde cristallin. Ceci est bien confirmé par le mécanisme proposé selon S. Karuppuchamy et col.[2] qui est illustré par les réactions suivantes:



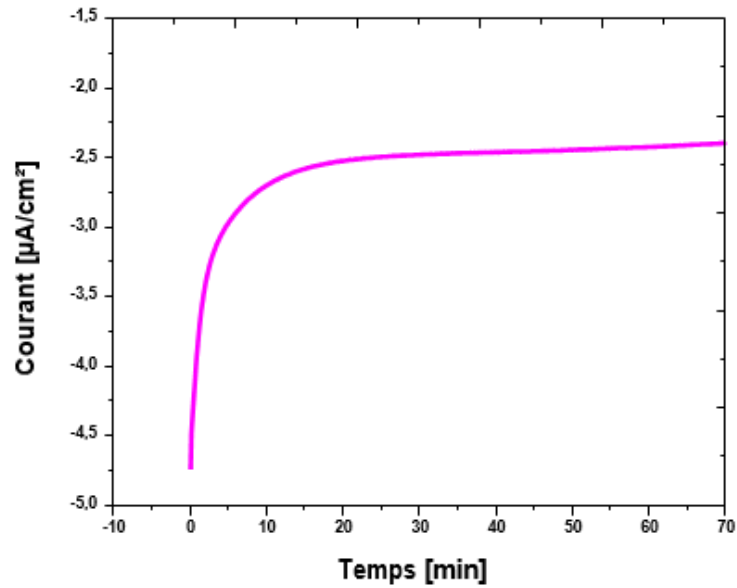


Figure III.2 : Courbe chronoamperométrique de la formation de TiO_2 sur FTO dans 0.02M TiOSO_4 ; $\text{KNO}_3 0.1\text{M}$, $\text{pH} = 1.6$; potentiel imposé : $E_{\text{imp}} = -1\text{V/ECS}$

III.1.1.1. Analyse électrochimique par voltampérométrie cyclique

Une fois le film de TiO_2 électrodéposé sur le substrat FTO et après avoir subi le traitement de recuit nous avons procédé à sa caractérisation par voltampérométrie cyclique dans une solution aqueuse de NaCl de concentration 0.5 M que nous avons utilisé pour le substrat FTO initialement, dans un intervalle de potentiel de -300mV à $+1200\text{mV/ECS}$ avec vitesse de balayage de 100mV/s . Selon le voltamogramme de la figure III.3 on observe au balayage cathodique un pic de réduction à -0.1V pouvant être attribué à la réduction de Ti(IV) de l'oxyde en Ti(III) qui peut se produire simultanément avec l'insertion des cations (H^+) selon plusieurs auteurs [3,4] ce dernier processus est souvent réversible et il a été montré qu'il modifie les propriétés électroniques de la couche en générant des états d'énergie supplémentaires au sein de la bande gap. Par ailleurs l'important pic d'oxydation situé vers 0.6V/ECS et précédé par un pré pic vers 0.2V observé dans la littérature peut correspondre à l'oxydation de Ti(III) au Ti(IV) confirmant la réversibilité de la réaction suscitée avec la désinsertion du proton H^+ .

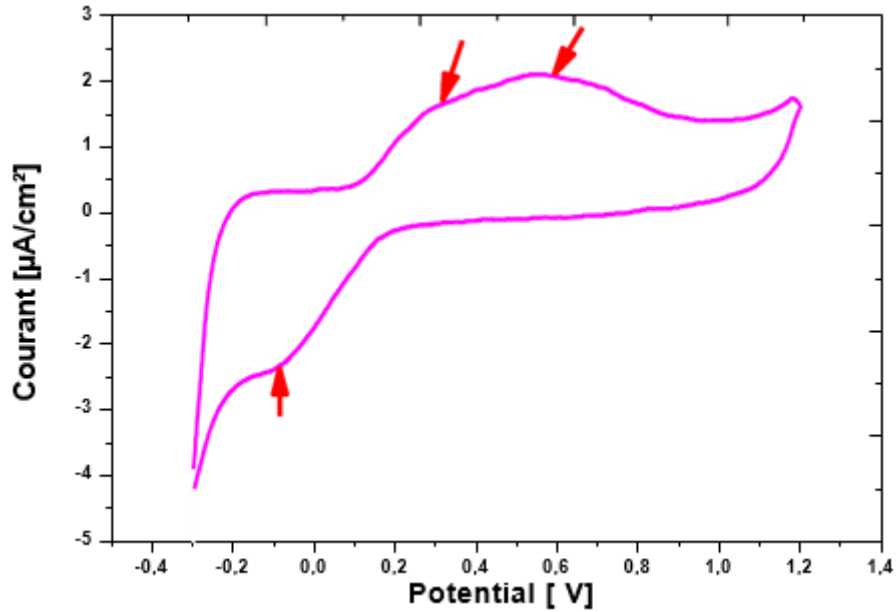


Figure III.3 : Voltampérogramme cyclique d'analyse du dépôt de TiO_2 dans une solution NaCl 0.5M, $V_b=100 \text{ mV.s}^{-1}$. ΔE : [-300mV, 1200mV].

III.1.1.2. Analyse structurale de TiO_2 par la technique de diffraction à rayons X :

La diffraction par rayons X (DRX) a été utilisée afin de caractériser les films déposés à $\text{pH}=1.6$ après un recuit thermique à 450°C pendant une heure, ainsi que le substrat FTO comparativement. Les diffractogrammes résultants sont donnés ci-dessous à la figure III.4 (a,b), en fait ces spectres sont relatifs aux dépôts de TiO_2 tous ayant subi le recuit et dans certains nous avons effectués deux couches successives avant le recuit.

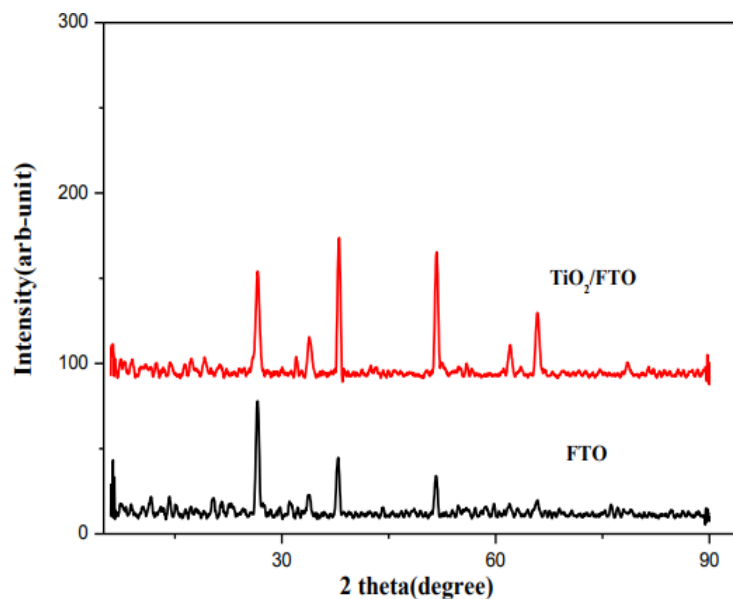


Figure III.4 : Diffractogrammes de RX de films de TiO_2 et du substrat FTO.

On observe la présence des pics à $2\theta = 38, 14^\circ$, $2\theta = 54^\circ$, $2\theta = 61.929^\circ$ caractéristiques de l'oxyde de titane correspondant respectivement aux plans : (112), (105), (213) de la phase anatase, en accord avec le fichier (20-22-434 ICSD) correspondant à l'acronyme anglais (inorganic crystal structure data base) tel que rapportés également par [5,6] avec toutefois d'autres pics et plans. On y retrouve également les pics relatifs au substrat FTO à $2\theta = 29.92^\circ$, 35° et 51° qui sont attribués aux plans (111), (211) et (112).

Les paramètres cristallographiques correspondants à cette phase exploités à partir du spectre de TiO_2 sont rassemblés dans le tableau n°1. Les paramètres de maille a,b et c estimés sont proches des résultats théoriques. La taille moyenne des cristallites est de 17.092, 15.697, 13.145 nm, elle a été estimée à partir de la pleine largeur à mi-hauteur du pic de diffraction β (FWHM : Full Width at Half Maximum) en utilisant la relation de Scherrer.

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (\text{III.4})$$

Tableau III.1 : Paramètres cristallographiques des dépôts de TiO_2 obtenu sur FTO.

Nombre de couche	2θ	d(hkl) (Å)	hkl	Tailles des cristallites (nm)	Paramètre de maille		
					a	b	c
	38.147	2.359	131	17.092			
Première couche	61.929	1.498	052	15.697	5.272	9.219	5.142
	65.806	1.418	161	13.145			
	37.999	2.368	131	15.531			
Deuxième couche	62.078	1.495	052	17.137	5.419	9.204	5.419
	65.782	1.418	161	13.444			

III.1.1.3. Caractérisation morphologique par MEB et AFM

Les films électrodéposés sur le verre conducteur et ayant subi un traitement de recuit ont été analysés à l'aide du microscope électronique à balayage et par microscope à force atomique. L'AFM permet non seulement de visualiser la topographie générale des couches d'oxydes élaborées qualitativement, mais aussi de déterminer la valeur de l'écart-type de la rugosité RMS (Root Mean Square) de surface de ces couches quantitativement. Cette valeur RMS représente la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

Les différentes morphologies issues de l'analyse du MEB sont illustrées sur la figure III.5 (a,b,c ,d, e). On peut constater sur la micrographie III.5.a (avec un agrandissement de 10000) l'aspect morphologique du substrat FTO se présentant sous forme de petits grains sphériques répartis d'une manière dense et homogène sur toute la surface. Les autres micrographies se rapportent au dépôt de TiO_2 avec différentes magnifications. Pour de faible agrandissement de l'ordre de 3000 et 5000 on constate que le film élaboré à $\text{pH}=1.8$ affiche

une structure sous formes de micro-agglomérats répartis sur toute la surface avec des fissurations constituée de petits grains d'ordre nanométrique visible en dessous figure III.5b,c.

Ces fissurations sont le résultat du traitement de recuit subit par les films. Un résultat similaire a été obtenu dans la littérature par des chercheurs ayant utilisé comme précurseur une anode sacrificielle de titane [7].

En agrandissant ces zones de (10000 et 15000) on constate qu'elles affichent une structure répartie d'une façon dense et assez homogène sur toute la surface similaire à celle de l'FTO mais moins ordonnés et de taille nanométrique voir figure III.5.d et e. Avec le plus fort agrandissement de 15000 (image e) on observe une texture granulaire sous forme presque sphérique un peu poreuse mais en même temps la présence d'agrégats qui ont pu croître latéralement et qui sont homogènement réparties.

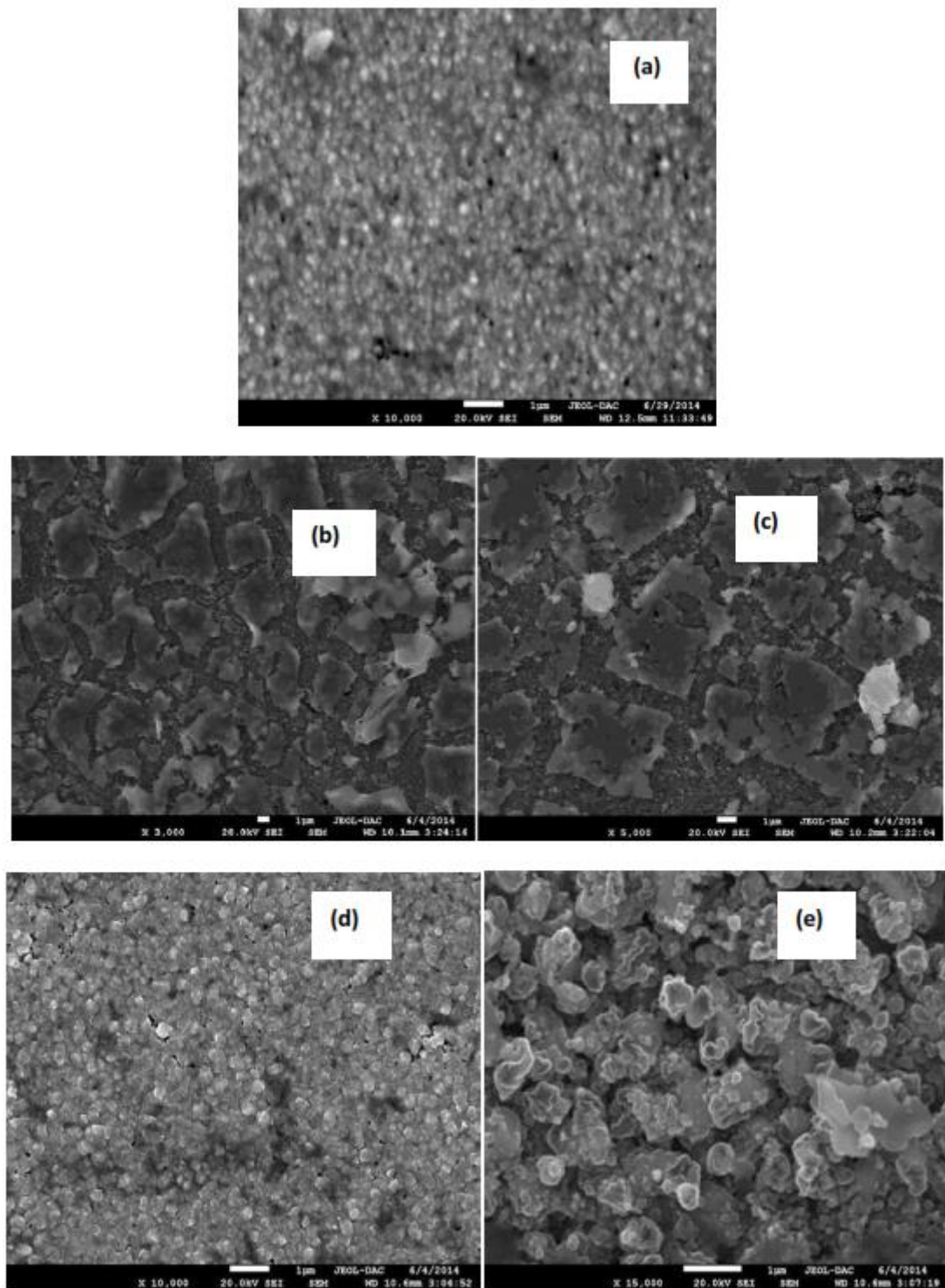


Figure III.5 (a,b,c,d,e): Micrographies MEB des films de FTO (a) et de TiO₂ (b,c,d,e).

Les analyses des éléments présents dans les films ont été déterminés à l'aide de rayons X à dispersion d'énergie EDX couplée au MEB présentées sur la figure III.6. Les éléments présents sont Si, Sn, Al, O et Ti. Ces éléments sont détectés à différentes zones du même échantillon. La concentration de ces éléments est en pourcentage en poids. On peut noter que la répartition des éléments n'est pas uniforme, cela signifie que la composition moléculaire de

l'échantillon n'est pas homogène. L'analyse EDX suggère la présence de Sn et de Ti en quantités relativement importantes.

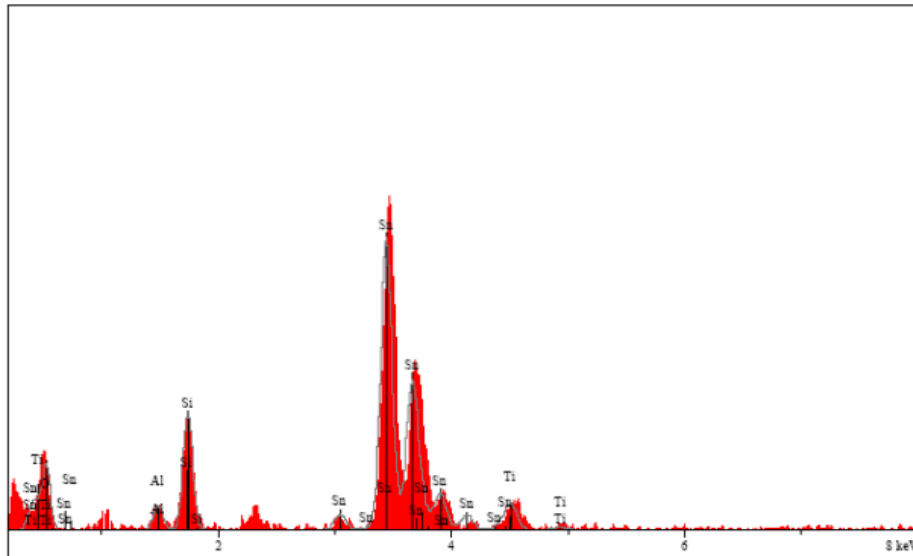


Figure III.6 : Spectre de l'analyse EDX du film TiO₂ électrodéposé sur FTO.

La technique AFM a été utilisée pour étudier la morphologie de surface et le relief topographique de nos dépôts et dans le but de consolider les résultats de la microscopie de balayage électronique MEB. La surface exploitée est de 25 μm^2 . Les figures III.7 (a, b) montrent les images d'une surface mince bidimensionnelle 2D et tridimensionnelle 3D de films de TiO₂ ayant subi le recuit. Un examen attentif de ces images montre pour l'aspect de la résolution en 2D bidimensionnelle une morphologie similaire à celle observée par MEB alors que la topographie tridimensionnelle indique la formation d'une surface rugueuse avec une valeur de rugosité quadratique moyenne de 1107,71 nm. Globalement ces observations sont en accord avec les micrographies du MEB et elles sont en accord avec des études antérieures [8,9].

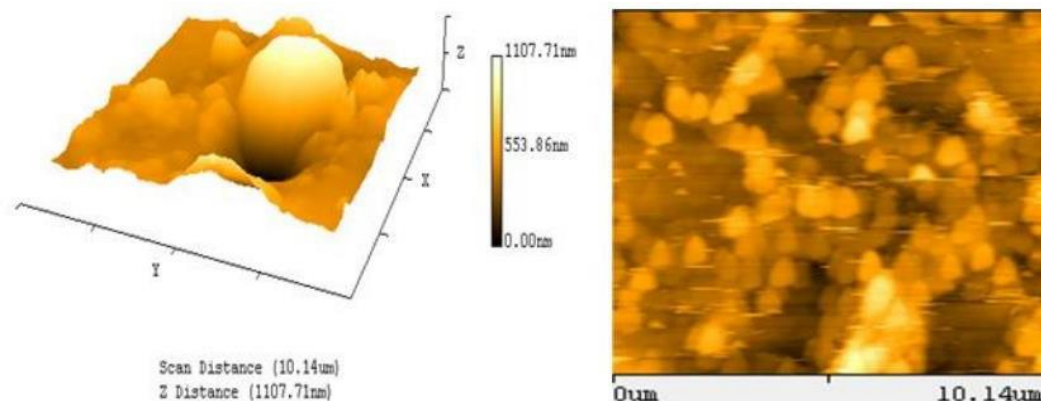


Figure III.7 (a, b) : Images AFM du film FTO/TiO₂ 3D tridimensionnelle et 2D bidimensionnelle.

III.1.1.4. Caractérisation optique et analyse des spectres UV- visible :

Nous avons suivi l'évolution de la transmittance des films de TiO₂ (1 et 2 couches)

comparativement à celle du substrat FTO en fonction de la longueur d'onde (λ). Notons que pour l'obtention de la seconde couche nous avons réintroduit le premier dépôt dans la cellule électrochimique sans aucun traitement et avons effectué un second dépôt après quoi nous procédons au recuit thermique des deux couches ensemble.

On peut voir les spectres de la transmittance correspondants sur la figure III.8. Ils affichent une allure similaire d'une façon générale. On constate tout d'abord une transmittance presque nulle dans la zone UV, entre 200 et 300 nm (non visible sur la courbe). La transmittance augmente ensuite avec l'augmentation de λ , pour atteindre des valeurs moyennes de transmission allant de 30 à 70% valeurs un peu plus faibles que celles qui ont été obtenus par d'autres auteurs [10]. En général les films avec deux couches affichent les valeurs les plus faibles en raison de leur opacité plus importante et l'on peut voir que le TiO_2 est un excellent absorbant des rayons UV et qu'il exhibe une transmittance plus ou moins élevée dans le visible. Le substrat FTO quand à lui, il exhibe une plus grande transparence et affiche des interférences découlant de la technique de son obtention.

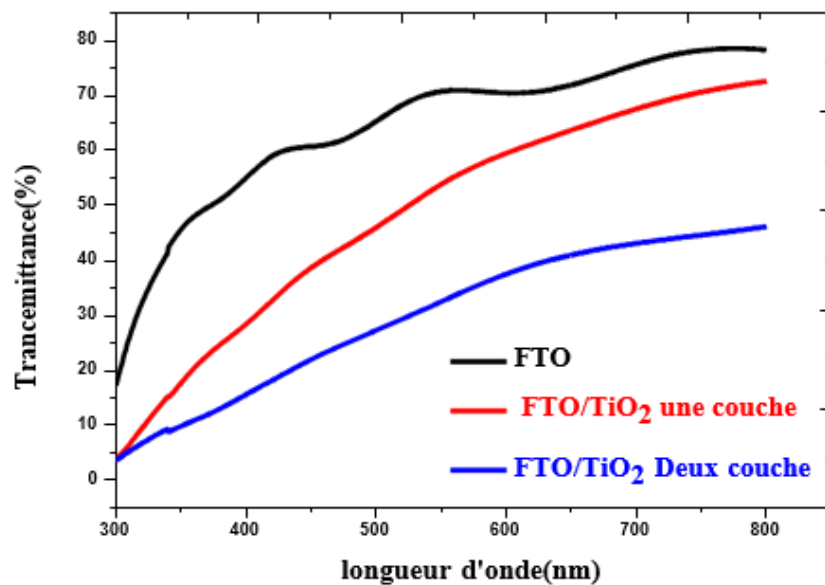


Figure III.8 : Spectres UV-visible des films de TiO_2 électrodépôtés sur FTO non commercialisé.

III.1.1.5. Tests d'applications : Dégradation du noir d'ériochrome T

Comme tests d'application nous avons procédé à des essais de dégradation du colorant noir d'ériochrome T qui est un indicateur coloré exclusivement utilisé lors des dosages d'ions métalliques en solution par complexation largement utilisé pour déterminer la dureté de l'eau.

Nous avons utilisé l'irradiation par rayonnement UV avec une lampe VL 215 avec une radiation maximale à la longueur d'onde 365 nm et d'une puissance maximale de 15 watt dans une solution de concentration maximale 10.125 mg/l et procédé au test de dégradation en fonction du temps. Nous avons constaté qu'avec l'augmentation du temps, la concentration relative du colorant diminue pour les deux durées de 20 et 30 min avec un taux de pourcentage de dégradation 2,45 % et 13,5 % respectivement. Le tableau n°2 englobe l'ensemble des valeurs. Il a été donc nettement confirmé la possibilité de dégradation de ce colorant avec le TiO₂ sous illumination UV.

Tableau III.2 : test de dégradation de la solution Eriochrome Black T à 20 min et 30 min.

	Solution de noir d'eriochrome	FTO/TiO ₂ + Noir d'eriochrome (après irradiation)	
		20 min	30 min
Valeurs de l'absorbance	1.354	1.323	1.242
Concentration (mg/l)	10.124	9.876	8.785
Taux de dégradation		2,45 %	13,5 %

III.1.2. Elaboration des couches d'oxyde de titane sur ITO

Dans cette partie que nous avons un peu plus développée nous introduisons les résultats relatifs à l'électrodéposition de TiO₂ sur le substrat ITO (oxyde d'étain dopé à l'indium) commercialisé et cette fois ci à partir de deux précurseurs. Préalablement à toute électrodéposition une caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrode substrat ITO est effectuée. Dans une solution aqueuse de H₂SO₄ de concentration 1M, nous avons exploré divers domaines d'intervalles de potentiels de 1,3 à -1V/ECS et de 0 à -1,5V/ECS puis de -0,1 à -1,4V/ECS à une vitesse de balayage de 30 mV/s, sur la figure III.9 (a,b,c) y sont affichés les voltampérogrammes correspondants. Le premier voltampérogramme figure III.9a montre l'absence de pics anodique et cathodique. Alors que la figure III.9.b présente les limites d'oxydation et de réduction de l'eau selon le mécanisme.



Notons que Le domaine de stabilité redox d'un électrolyte est l'intervalle défini par les tensions d'oxydation et de réduction de l'électrolyte correspondant aux deux réactions suscitées. Il est par ailleurs démontré sur la courbe théorique sur la figure III.11.c [11].

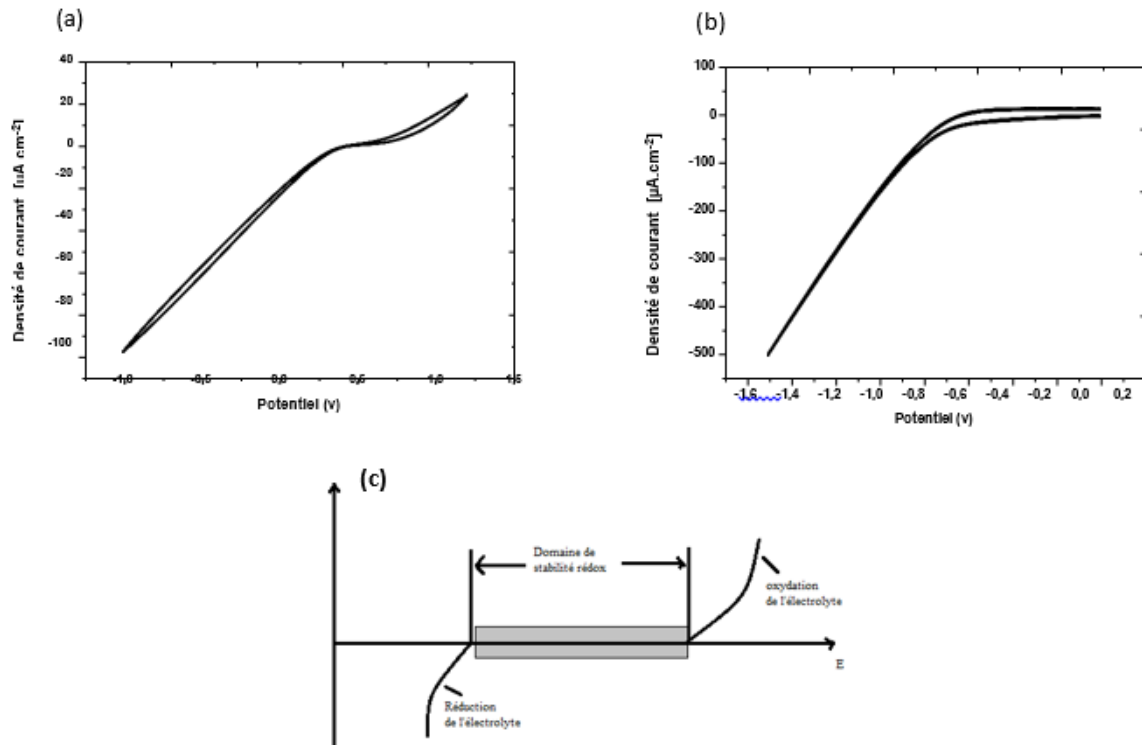


Figure III.9 (a,b,c) : Voltampérogrammes cycliques du comportement du substrat ITO dans une solution aqueuse de H₂SO₄ de concentration 1M, a) de 1,3 à -1V/ECS, et de b) 0 à - 1,5V/ECS, vitesse de balayage de 30 mV/s. c) Domaine de stabilité redox théorique d'un électrolyte [11].

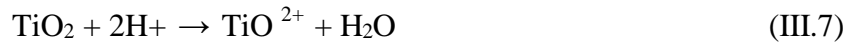
III.1.2.1. Electrodeposition de TiO₂ à partir des précurseurs oxyde de titane et oxo sulfate par voltampérométrie cyclique :

En utilisant cette fois ci le substrat ITO, nous avons tout d'abord travaillé avec deux précurseurs l'oxyde de titane et l'oxo sulfate de titane individuellement. Ces deux derniers ne sont pas solubles dans l'eau par contre ils sont solubles dans l'eau oxygéné et donnent une solution de couleur jaune, ce type de solution dénotant l'électroactivité. Cependant la majorité des solutions obtenues sont d'une couleur orange ce qui exprime une réaction de complexation. Dans ce cas la solution n'est pas électroactive. Nous avons choisi l'acide sulfurique concentré 1M pour dissoudre l'oxyde de titane, la solution obtenu est transparente, aucune réaction de précipitation n'est observé. La précipitation n'apparaît qu'après plusieurs heures allant jusqu'à vingt-quatre heures.

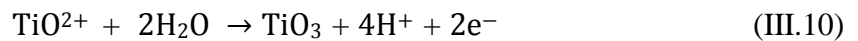
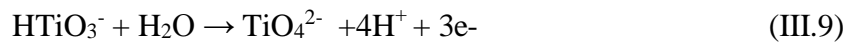
Préalablement à l'électrodeposition nous avons effectué les mesures de potentiel d'équilibre des différentes électrodes. Cette méthode stationnaire consiste à mesurer un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence sans qu'aucun courant ne soit appliqué. Les mesures ont été faites dans l'électrolyte H₂SO₄ (1M) en présence de TiO₂ et en présence de TiOSO₄. Les valeurs obtenues ne diffèrent pas beaucoup. Elles oscillent entre 275mV et 300mV.

Les voltampérogrammes cycliques de la figure III.10 (a,b,c,d) se rapportent aux résultats de l'obtention de l'oxyde à partir d'une solution d'ions d'oxyde de titane soluble dans l'acide sulfurique concentré qui est blanche. On peut constater des pics de réduction qui deviennent plus intenses lorsqu'on limite l'intervalle de potentiel des pics de réduction.

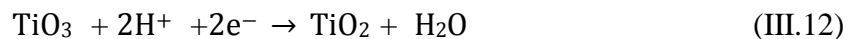
On peut expliquer ces pics par les réactions suivantes [12] :



Autrement dit le dioxyde de titane dissous en milieu acide peut générer les ions TiO^{2+} qui vont réagir chimiquement pour donner l'espèce TiO_3 . Le composé HTiO_3^- va se transformer en TiO_4^{2-} selon le mécanisme réactionnel cité en dessous.



D'un autre côté les deux produits de réaction peuvent donner par réduction l'oxyde de titane.



Lorsqu'on augmente la limite de l'intervalle de potentiel en anodique on constate l'accroissement de l'intensité du pic de réduction comme on peut le voir sur les deux voltampérogrammes en figure III.3(c,d). Ce pic est imputé à la réaction de formation de TiO_2 directe sur le substrat.

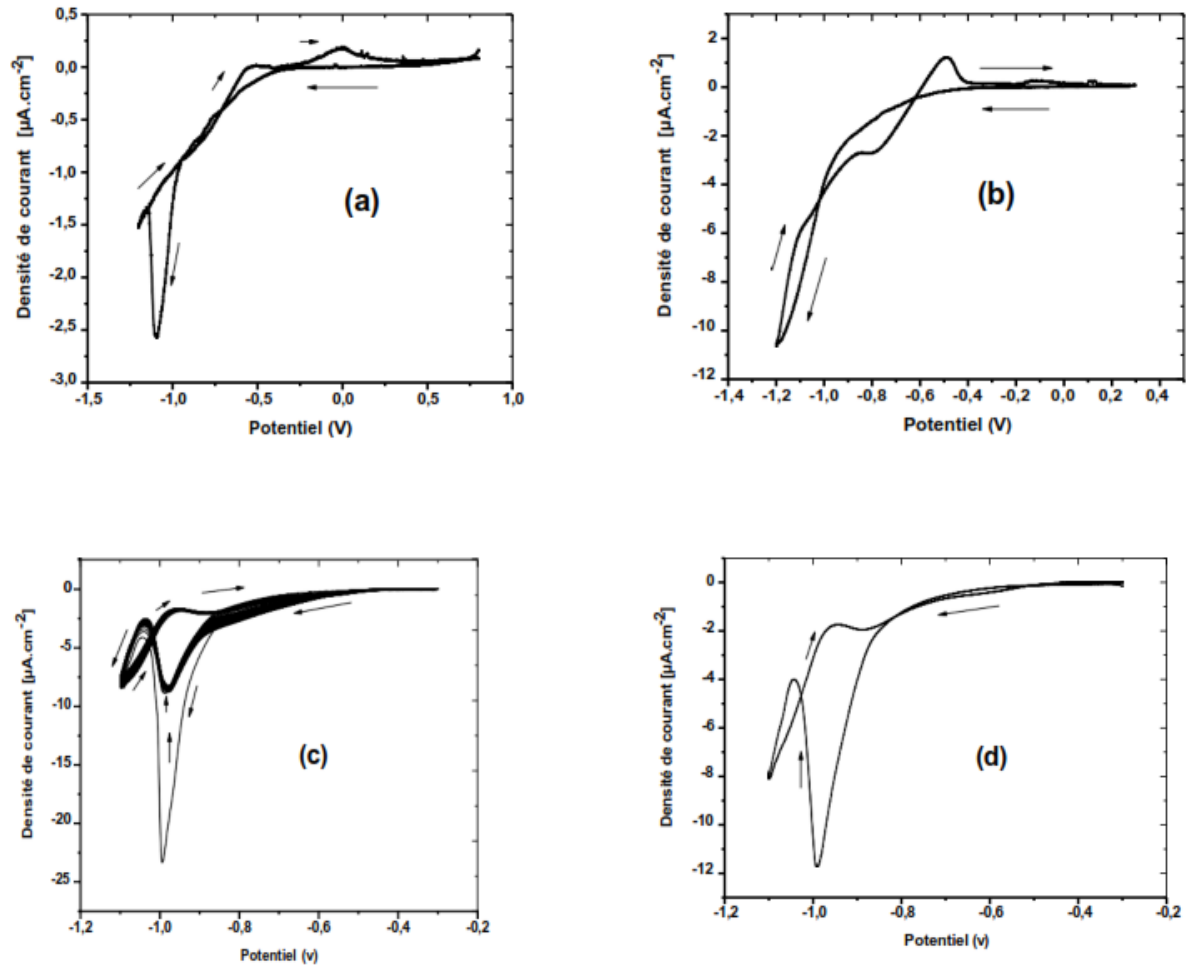


Figure III.10 (a,b,c,d): Voltampérogrammes cycliques de l'électrodéposition de TiO_2 à partir d'une solution de H_2SO_4 1M et TiO_2 dissout. a) [0.8 V-1.2 V], b) [0.4 V-1.2 V], c) 30 cycles [-0,3V, -1,1V], d) [-0,3V, -1,1V] $v_b = 30\text{mV/s}$.

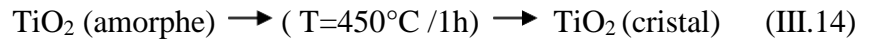
Dans ce qui suit nous présenterons les résultats relatifs au précurseur oxosulfate soluble dans l'acide sulfurique. Dans un milieu aqueux 12.5 ml chlorure de potassium 0.1M et 12.5 ml d'acide sulfurique (1M), on dissout une quantité d'oxosulfate de titane ($m_1 = 0.0039\text{g}$, puis $m_2 = 0.0056\text{g}$) conformément à la réaction ci-dessous qui donne le mécanisme de solubilité de l'oxo sulfate dans l'acide sulfurique menant à une solution transparente comme c'est visible dans la réaction III.13.

Puis nous traçons les courbes d'électrodéposition correspondantes qui sont affichées sur la figure III.11. (a,b,c,d).



Les voltampérogrammes affichés sur la figure III.11 (a,b) correspondent à un cycle en a, et 30 cycles en b avec la solution de la masse m_1 alors que les figures en III.11. c sont celle avec un seul cycle et en III.11.d avec 30 cycles pour la solution m_2 dans un intervalle de potentiel compris entre (-300,-1200) avec une vitesse de balayage moyenne de 30mV/s. On

peut constater la également l'évolution d'un pic de réduction au voisinage de -0.98V relatif à l'obtention de l'oxyde de titane. A -0.9V, le croisement de la branche anodique et cathodique peut être imputé généralement à la nucléation et la formation du film de titane sous forme de gel initialement formé. Le film ainsi formé subit un traitement thermique approprié pour la cristallisation du gel amorphe et obtenir ainsi le dioxyde de titane sous sa forme cristalline selon le schéma réactionnel suivant :



On remarque une légère différence dans l'intensité des courants de réduction proportionnelle à la masse du précurseur. En effet le courant passe de la valeur $4.6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour la masse 0.039g à la valeur de $10.54\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour la masse de 0.056g. En général ces réponses sont similaires à celles obtenues avec le précurseur d'ions d'oxyde de titane dissous avec des pics de réduction beaucoup plus faibles présentés en figure III. 8. On remarque qu'avec le double de la masse d'oxosulfate l'apparition d'un second pic de réduction vers -0.8V en plus de celui situé à -1V. Il est plus marqué dans les voltampérogrammes avec cycles successifs voir figure III.11.d On peut l'imputer à la réaction de réduction des espèces de Ti (IV) à Ti (III) alors que le pic apparaissant lors du balayage retour du potentiel qui a été souvent observé dans la littérature et a été généralement attribué à l'inverse des réactions se produisant au cours du balayage cathodique, telles que l'oxydation de Ti (III) au Ti (IV) ou la désinsertion des protons comme nous l'avons cité pour les dépôts obtenus avec FTO [3,4].

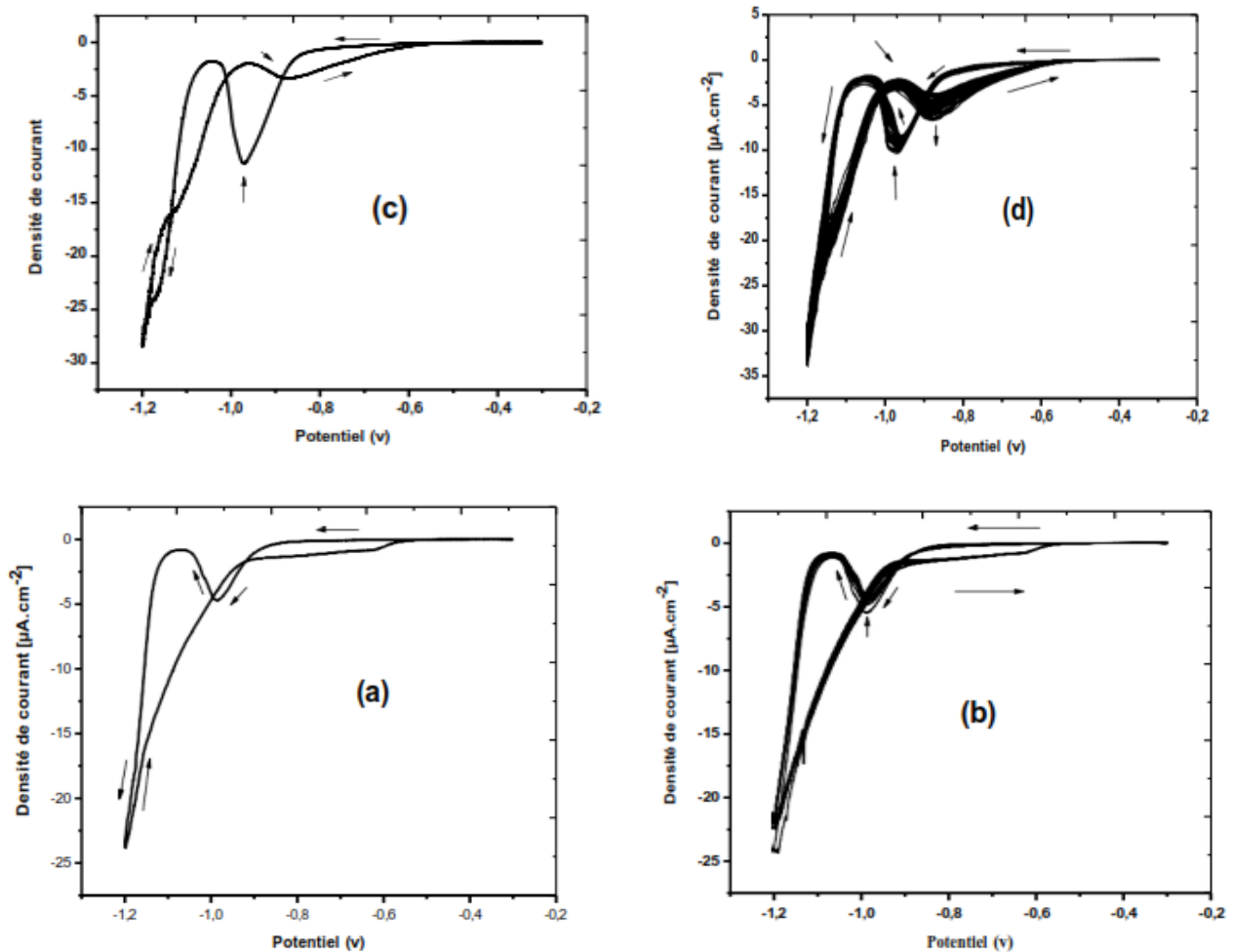


Figure III.11. (a,b,c,d) : Voltampérogrammes cycliques de TiO_2 à partir d'oxosulfate
 a , b) $m_{\text{TiOSO}_4} = 0.0039\text{g}$, (c et d) $m_{\text{TiOSO}_4} = 0.0056\text{g}$ $[-300, -1200\text{mV}] V_b=30\text{mV/s}$.

III.1.2.2. Electrodeposition de TiO_2 par chronoampérométrie

En exploitant ces informations nous avons procédé à l'électrodeposition par voie chronoampérométrie, technique plus appropriée à l'électrodeposition offrant notamment l'avantage de l'uniformité, la stabilité des films et permettant surtout de contrôler la germination du dépôt à la fois en fonction du temps et du potentiel imposé. Comme on peut le voir sur la figure III.12 (a) obtenue avec un potentiel imposé de -1V/ECS pendant 40 minutes. Cette dernière est typique d'un comportement d'établissement d'un système diffusionnel qui régit la nucléation et la croissance des germes de l'oxyde après la montée initiale du courant qui correspond à la décharge de la double couche.

La courbe III.12 (b) donne le voltampérogramme d'analyse tracé juste après l'électrodeposition dans une solution contenant le solvant et l'électrolyte. On y constate un pic intense de réduction à la valeur du potentiel imposé mettant en évidence la formation du film.

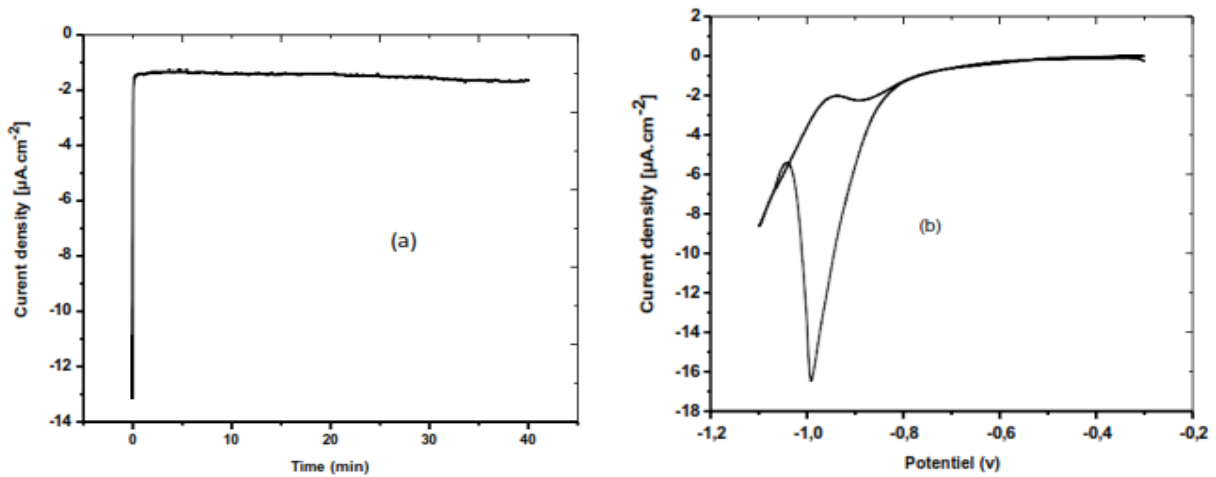


Figure III. 12(a,b) : (a) Chronoamperogramme tracé à $E = -1\text{V/ECS}$ $t= 40$ min, (b) Voltampérométrie cyclique d'analyse dans H_2SO_4 1M, $[-0,3\text{V}, -1,2\text{V}]$, 30mV/s.

III.1.2.3. Electrodeposition de TiO_2 à partir d'électrolyse d'une lame de titane

Une autre variante a été testée pour l'obtention de l'oxyde de titane et ceci à partir d'une solution issue de l'électrolyse d'une lame de titane une fois en milieu acide H_2SO_4 1M puis en milieu basique NaOH 0.5M. Ce moyen d'élaboration a été très peu exploité dans la littérature à notre connaissance.

Les diagrammes d'équilibre tension-pH du système titane-eau, ainsi que les domaines théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du titane à 25°C sont initialement exposés en figures III.13 et III.14 pour donner un ample aperçu sur les éventuels composés, soit au cas où la forme stable est l'oxyde anhydre TiO_2 , sous sa forme de rutil (figure III.13), soit au cas où la forme stable est l'oxyde hydraté $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

De l'examen de ces diagrammes d'équilibre on peut conclure que le titane n'est pas un métal noble, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente en effet aucune partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et est situé sur le diagramme tension-pH très loin en-dessous de ce dernier.

Ce métal est considéré comme un métal valve possédant généralement une tension d'électrode élevée, parce qu'il se forme une pellicule d'oxyde passivant à sa surface qui le protège de l'action agressive du milieu corrosif. En réalité le titane a un comportement semblable à celui de l'aluminium qui est également un métal non noble, mais aisément passivable. En particulier, le titane résiste à l'eau de mer [13], milieu particulièrement agressif vis-à-vis de la plupart des métaux et alliages. Le titane est aussi le seul qui résiste bien dans les milieux alcalins, en particulier dans la soude caustique, grâce à la formation en surface d'un des oxydes indiqués sur les diagrammes suivants (figures III.13 et III.14).

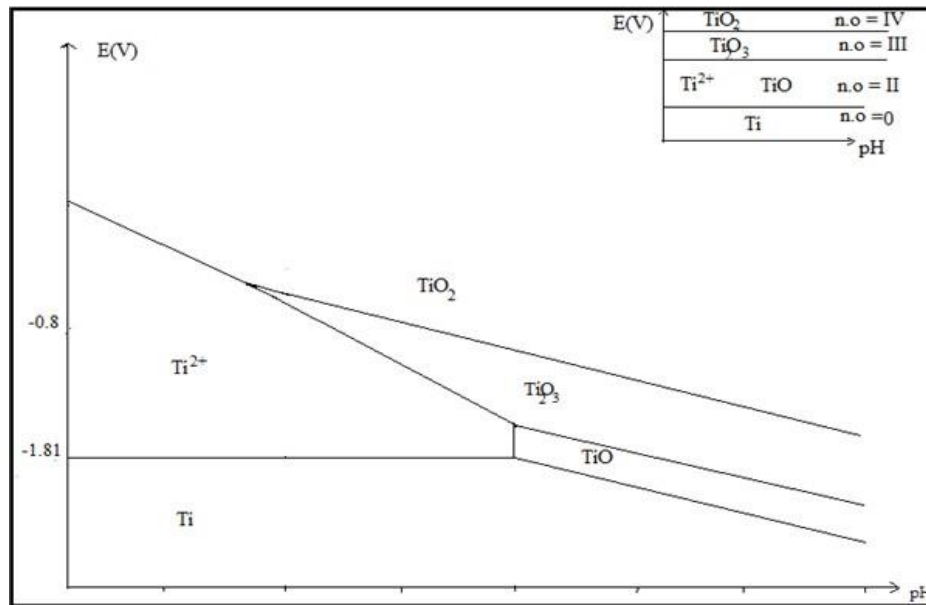


Figure III.13 : Domaines théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du titane à 25°C. En admettant une passivation par l'oxyde anhydre TiO₂ (rutile) [13].

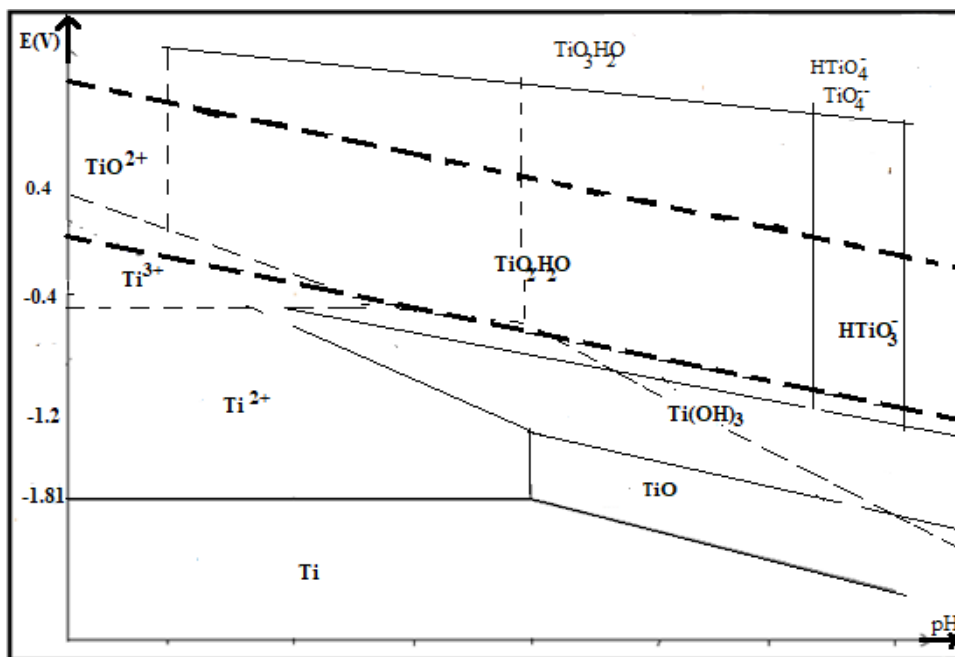


Figure III.14 : Diagramme d'équilibre tension-pH du système titane-eau, à 25°C considérant, les dérivés du titane tri et tétravalent, l'hydroxyde Ti(OH) et l'oxyde hydraté TiO₂, H₂O [13].

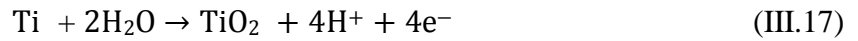
La préparation du bain d'électrolyse s'effectue comme suit :

Dans une solution acide (H₂SO₄ 1M) on introduit deux lames de titane (1cm × 2cm × 0.1cm) que l'on relie à un générateur (YD18303D), puis une assez haute tension est appliquée (quelques dizaines de volts), la contre-électrode (cathode) est le lieu de la réaction de réduction des protons en dihydrogène alors qu'à l'électrode de travail (anode), le métal est

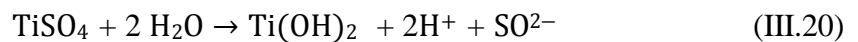
oxydé. Les réactions probables correspondantes sont donnés de (III.15) jusqu'à (III. 26) ont été reportés selon [12] :



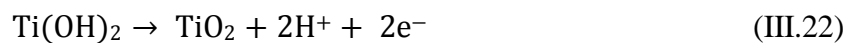
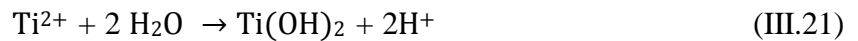
Le métal oxydé peut alors être solvatoé et dissous dans l'électrolyte et forme un oxyde, selon l'équation



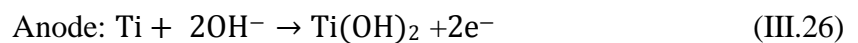
Le changement de couleur à la surface de l'anode et due à la réaction chimique au voisinage de l'anode qui peut donner le TiSO_4 et par la suite l'hydroxyde de titane en présence d'eau :



On peut aboutir à l'hydroxyde de titane directement à partir des ions dissous Ti^{2+} . On constate que selon la réaction(III.22) cet hydroxyde conduit au TiO_2 .



Le même travail et réalisé dans une solution basique (NaOH 0.5M) le mécanisme réactionnel proposé est similaire avec toutefois l'implication des ions OH^- et formation de l'hydroxyde à partir de celui-ci :



Les solutions obtenues par électrolyse sont riches en ions de titane et en hydroxyde de titane ce qui va favoriser la formation de la couche d'oxyde de titane sur la lame d'ITO.

A partir de ces bains chargés nous procédons à l'élaboration du dioxyde de titane par voltampérométrie cyclique puis par chronoampérométrie à un potentiel de -1V. Les réponses correspondantes sont illustrées sur les figures III.15 (a,b,c et d) et III.16(a,b). En III.15.a et c nous avons 30 cycles récurrents correspondants à l'élaboration de TiO_2 en milieu acide H_2SO_4 1M puis en milieu basique NaOH 0.5M. Les deux séries de voltampérogrammes se caractérisent par des pics de réduction similaires mais qui sont plus larges dans le milieu basique (III.15c). Les films obtenus ont été analysés par voltampérométrie aussi et les réponses relatives sont affichés en III.16.b et d. On peut voir qu'ils sont similaires aux

premiers cycles des voltampérogrammes de l'élaboration III.15 a et b caractérisés par le pic important de réduction.

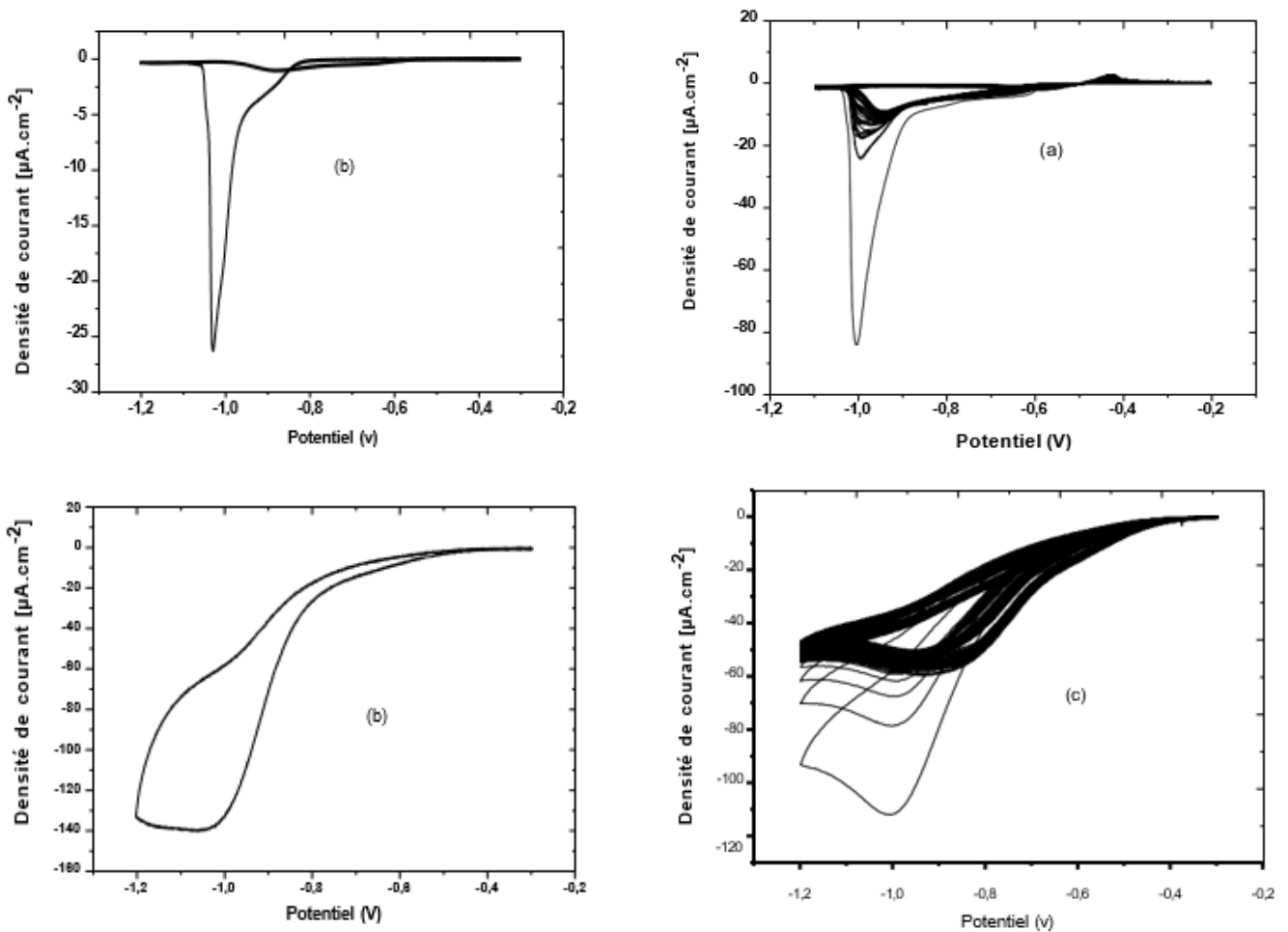


Figure III.15 (a,b,c et d) : Voltampérogrammes cycliques de l'élaboration de TiO_2 par électrolyse en milieu :acide (a 30 cycles, b 1cycle) et basique (c 30 cycles,d 1cycle).

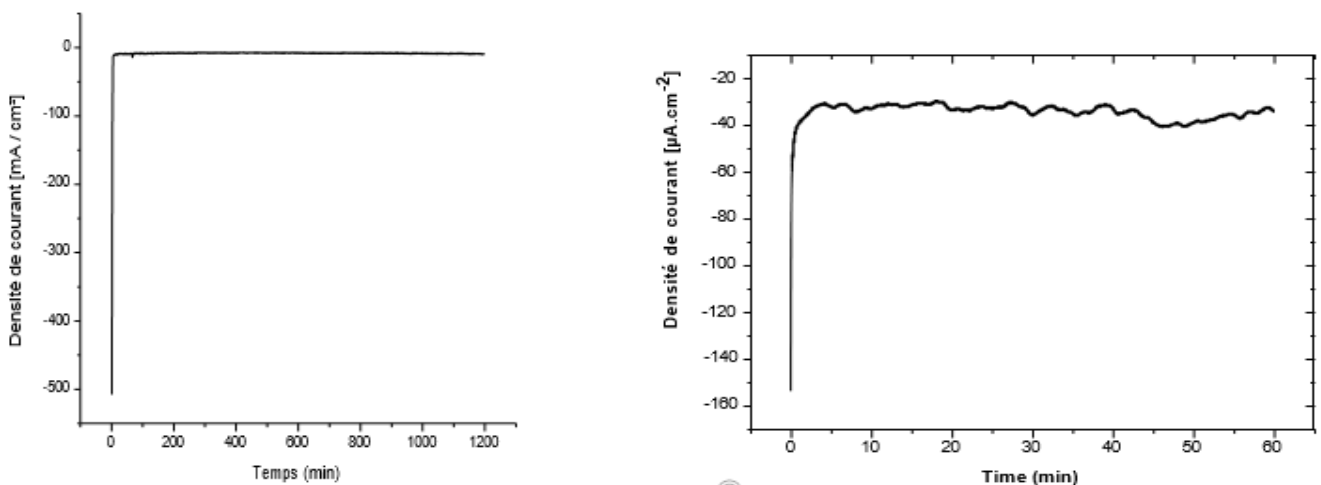


Figure III.16 (a,b): Chronoampérogrammes de TiO_2 en milieu a) H_2SO_4 et b) NaOH Eimposé à -1V a)t= 20 min, b) t= 60min.

Les réponses chronoampérométriques affichées sur la figure III.16 (a,b) sont obtenues après 20 et 60 minutes pour un potentiel imposé de -1V. Elles sont obtenues avec le précurseur oxalate avec toutefois l'absence du pic cathodique au retour et la diminution des intensités des pics lors du balayage successif voir la figure suscitée III.11. Il en est de même pour les chronoamperogrammes obtenus à 60 ou à 20 min. Leur allure met clairement en évidence l'établissement des phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt.

III.1.2.4. Caractérisation morphologique

Les investigations morphologiques des films de TiO₂ issues de l'oxyde de titane comme précurseur ont été faite à l'aide d'un MEB moins puissant que celui utilisé pour les dépôts obtenus sur FTO. La figure III.17 illustre les différentes micrographies. L'image III.17 a montré un recouvrement globale de la surface qui avec un plus fort agrandissement se présente sous forme d'agrégats avec entassement de grains plus ou moins sphérique.

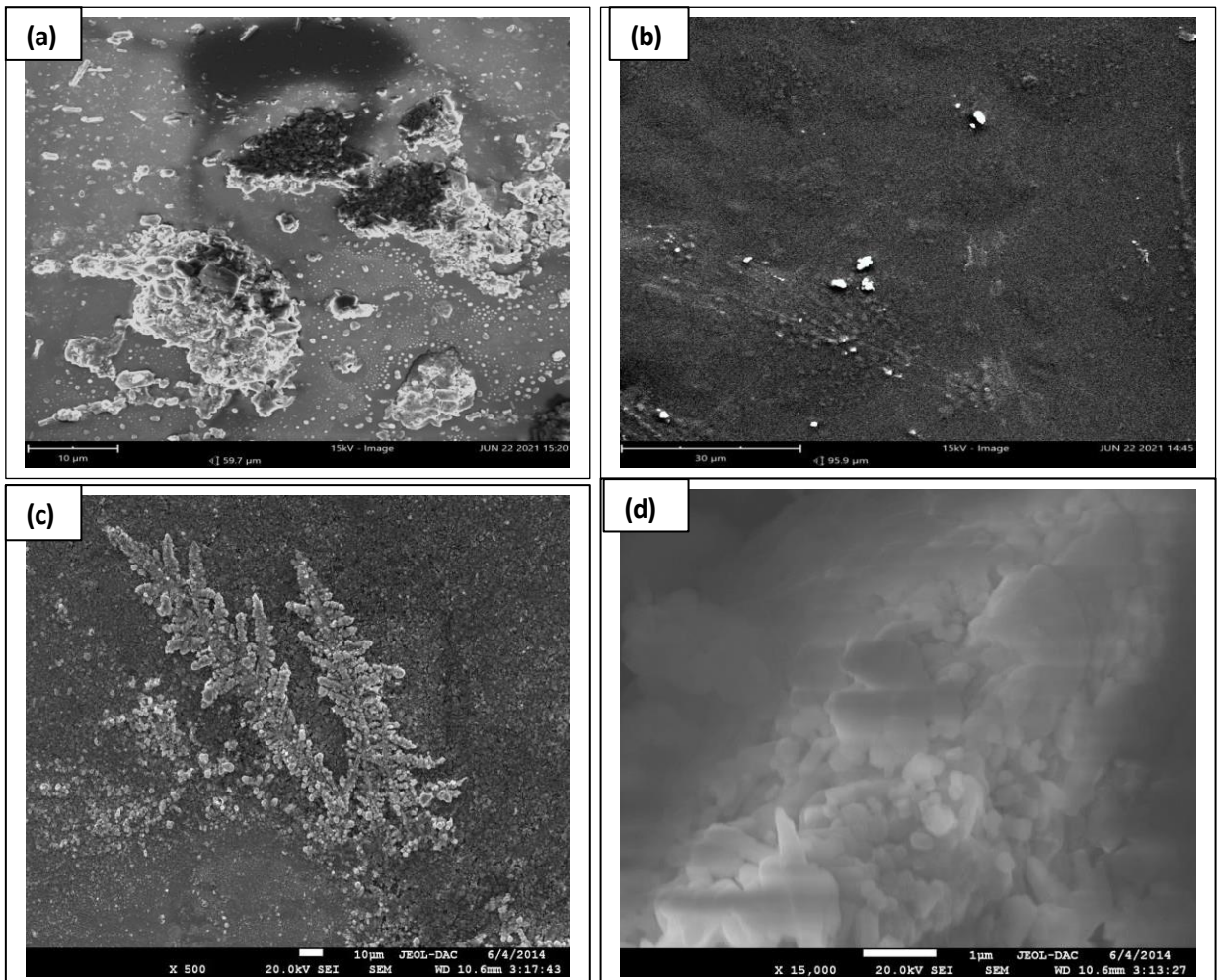


Figure III.17 : Micrographies de TiO₂ élaboré à partir de : a, b) TiO₂ dissous et c, d) à partir de précurseur oxosulfate de titane.

Cependant les films obtenus avec le précurseur oxosulfate de titane montrent une surface uniformément recouverte avec des grains de taille nanométrique toutefois on

remarque suite à une importante germination des amoncellements sous forme dendritique figure III.17c. L'agrandissement de ces zones dans l'image III .17d montre que ces grains présentent une structure globulaire de différentes tailles granulométrique dont la croissance conduit à ces micro- dendrites.

III.2.Électrodéposition de SnO₂ par voltampérométrie cyclique sur ITO

Préalablement à toute électrodéposition nous présentons là également le diagramme E-pH de l'étain sur la figure III.18 qui nous permettra d'interpréter les réponses électrochimiques obtenues. Notons que nous avons modifié ce diagramme reporté par [14] en y introduisant toutes les réactions prévues avec les différentes espèces possibles en fonction des valeurs de tension et de pH. D'après le diagramme de l'élément étain on observe que le domaine de prédominance de l'oxyde d'étain (SnO₂) occupe une zone importante de pH et potentiel.

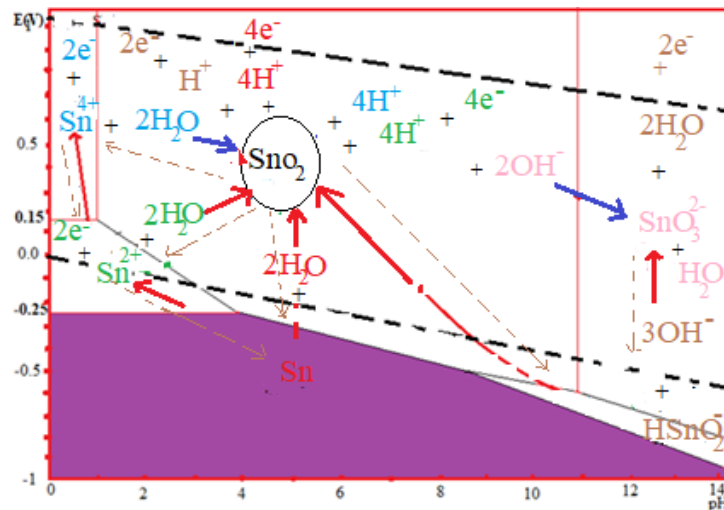
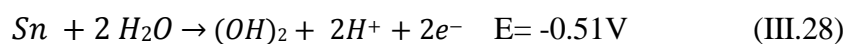


Figure III.18 : Diagramme E-pH de l'étain [14] modifié.

La préparation de SnO₂ s'effectue à partir d'une quantité de chlorure d'étain (m=0.03g) dissoute dans un milieu aqueux de chlorure de potassium 25 ml (1M) à pH= 3.

Les voltampérogrammes cycliques correspondants affichés sur les figures III.19 (a,b) montrent deux pics de réductions à -0.66V et -0.82V de faible intensité et un pic d'oxydation au potentiels 0.5V intense suivi d'un épaulement à -0.437V. La variation de l'intensité de courant anodique et cathodique est proportionnelle à la variation du nombre de cycles. Suite à la lecture du diagramme E-pH on peut prévoir l'établissement des réactions suivantes et les faire correspondre aux différents pics observés sur les voltamperogrammes :



Le milieu étant acide il ya possibilité d'obtention de l'oxyde d'étain à partir de l'hydroxyde, ce dernier pouvant être réduit à son tour pour générer les ions Sn²⁺.

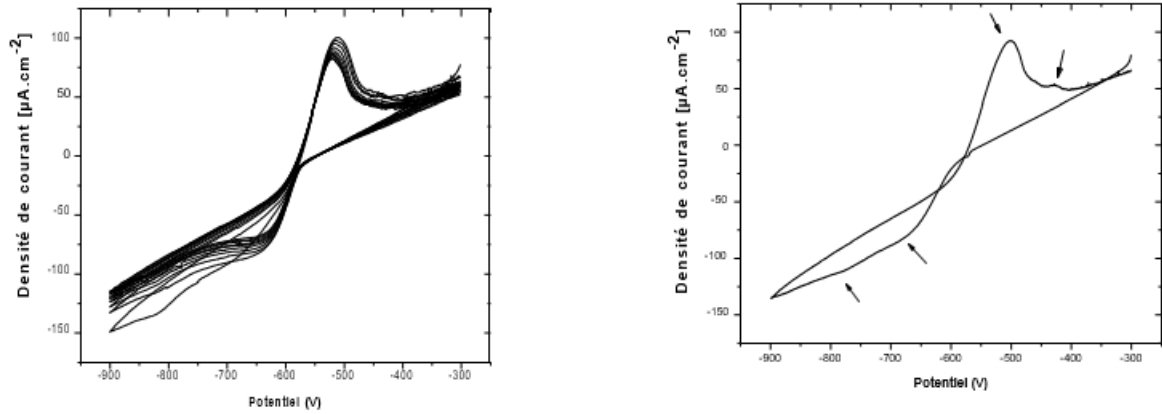
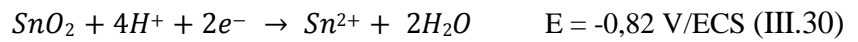


Figure III.19 (a,b) : Voltampérogrammes cycliques de SnO₂ (11 cycles et 1cyle), [-300 , -900mV], 30mv/s.

Par ailleurs en supposant la formation de SnO₂ s'effectuant via l'hydroxyde Sn(OH)₄ nous avons illustré un schéma représentatif en figure III.20 montrant les étapes importantes de la formation de SnO₂ sur ITO.

L'hydroxyde Sn(OH)₄ est très fortement insoluble (K_s = 10⁻⁵⁹)[15], ce qui donne naissance à un film bloquant à la surface de l'électrode. La dernière étape, non électrochimique, et qui conduit à la formation de la cassitérite SnO₂, consiste en la déshydratation de l'hydroxyde d'étain Sn(OH)₄ selon l'équilibre :



Cette réaction est fortement irréversible, puisque son enthalpie libre de formation est de -42 kJ.mol⁻¹ [16].

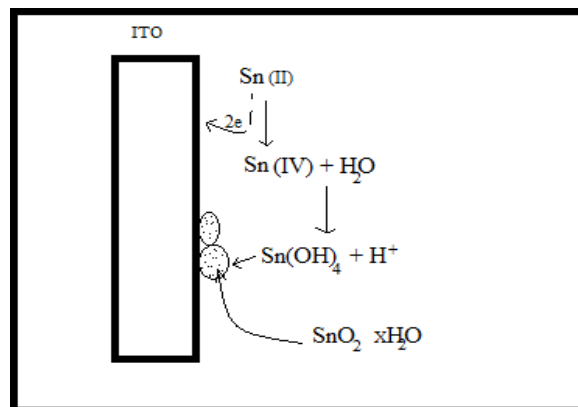


Figure III.20 : Schéma représentatif de la formation de SnO₂ sur ITO

III.3.Élaboration de couches mixtes par voltampérométrie cyclique SnO₂/ TiO₂

Après nous être assuré de la possibilité de l'élaboration de SnO₂ sur l'ITO nous avons procédé à l'élaboration des couches mixtes de l'oxyde d'étain sur le dioxyde de titane préalablement électrodéposé sur l'ITO d'une manière similaire à partir du même bain aqueux chloruré avec 25 ml (1M) de chlorure de potassium avec une masse m=0.03g dissoute de chlorure d'étain.

La figure III.21 (a,b,c) affiche une série de voltampérogrammes enregistrés de -0.3V à -1.3V une vitesse de balayage 30mV/s. On peut voir deux pics de réduction bien marqués à -0.66V et à -0.88V se déplaçant vers les valeurs positives avec le cyclage récurrent, un pic d'oxydation situé à -0.69V et un deuxième vers -0.53V.

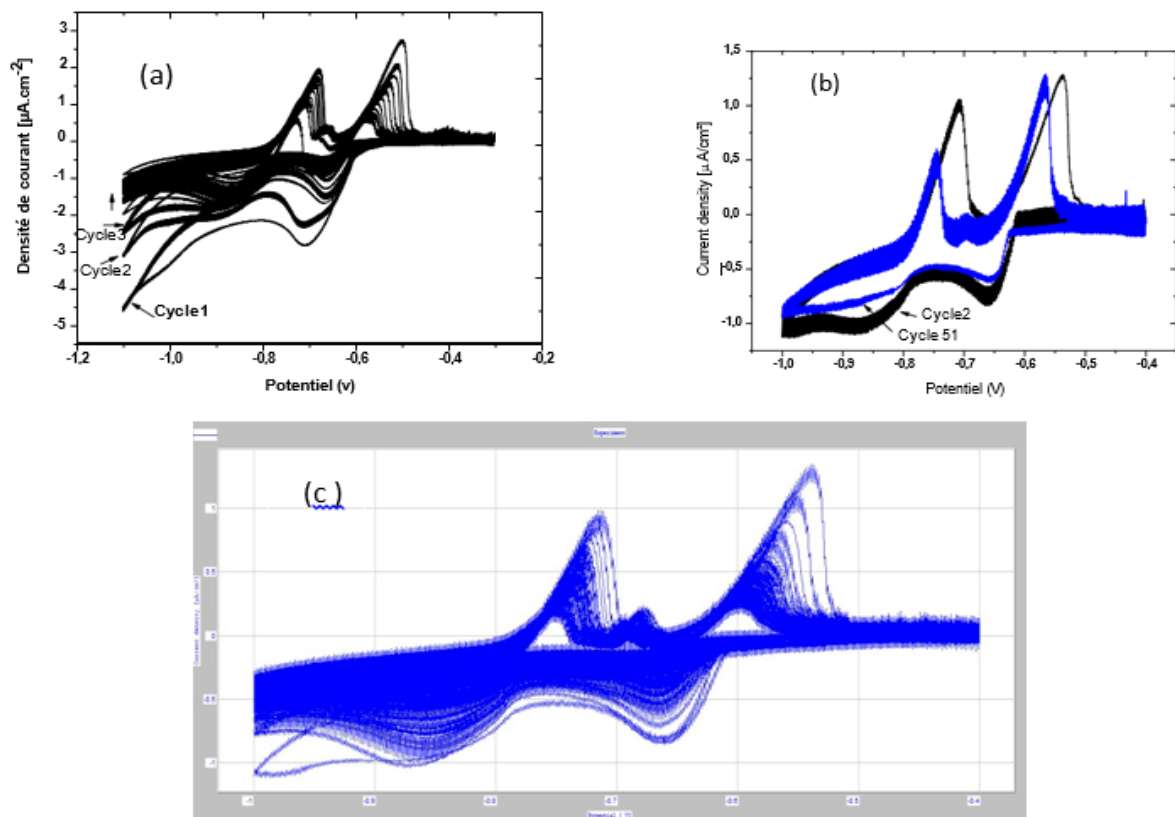


Figure III. 21 (a,b,c) : Voltamperogrammes cycliques de formation de SnO₂/TiO₂

a) 31 cycles, b) 1 cycle et 50^{ième} cycle ,c) 50cycles. [-400 mv et -1100mv], V_b=30mV/s.

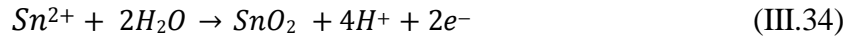
Avec le cyclage récurrent on constate l'apparition d'un épaulement anodique qui devient plus marqué, concernant les pics de réduction on constate l'absence du deuxième pic avec le premier cycle voir figures III.21a, alors qu'avec le second cycle et les cycles successifs le second pic prend place. Ceci peut s'expliquer par le fait que le dépôt initialement s'effectue sur la surface de TiO₂ et avec les cycles successifs le dépôt se fait sur la surface recouverte par SnO₂. Pour une meilleure visualisation des réactions ayant lieu nous les avons présentés

par un schéma global en figure III.22. Elles peuvent se résumer comme suit :

Les deux pics observés à -0.66V/ECS et à -0.88V/ECS sont attribués aux réductions des espèces Sn^{2+} et Sn^{4+} selon les réactions :



Par contre en oxydation nous avons la possibilité de la formation directe de SnO_2 à partir de Sn^{2+} ou Sn^{4+} selon les réactions:



Il existe également la possibilité de formation de l'oxyde selon le diagramme en milieu basique en présence de OH^{-} partir des espèces intermédiaires SnO^{2-2} issue de $HSnO^{-}$

En ce qui concerne nos dépôts nous ne pouvons pas avoir cette possibilité vu que notre milieu est très acide.

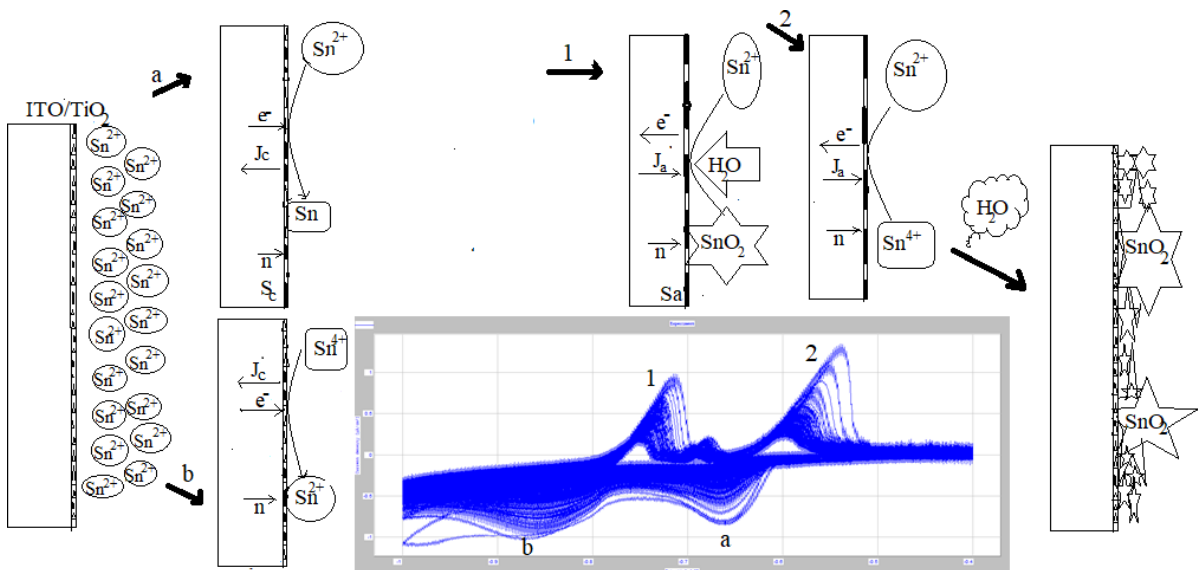
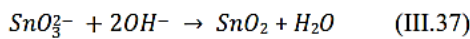
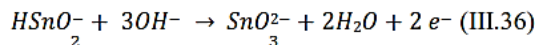
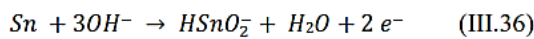


Figure III.22 : Illustration schématique de la formation de SnO_2 sur TiO_2

III.4. Caractérisation optique, structurale et morphologique des oxydes

Dans cette partie nous avons introduit les caractérisations des différents oxydes comparativement en commençant par les propriétés optiques.

III.4.1. Caractérisation optique

La caractérisation optique comprenant la transmittance T et le gap optique E_g des couches minces est aussi important que les autres caractérisations. Nous avons utilisé à cet effet un spectromètre UV-Visible à double faisceau l'un pour la référence qui est le verre semi-conducteur ITO et l'autre pour nos échantillons à savoir les dépôts ITO/TiO₂ et les dépôts ITO/TiO₂/SnO₂. Les spectres obtenus sont regroupés sur la figure III.23. Ils montrent une variation de la transmittance $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde (nm) la gamme de 300 à 900 nm. D'une manière générale, les spectres affichent une allure similaire et ces spectres se composent essentiellement de deux régions.

✓ Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 380\text{nm}$) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique.

✓ Une région de forte transparence située entre 380 et 900 nm, les valeurs de la transmission sont de l'ordre de 69 à 85%. Ces valeurs, également rapportées par plusieurs auteurs [17], confèrent aux couches minces de TiO₂ et SnO₂ le caractère de transparence dans le visible.

A partir de la figure III.23, on constate que les films minces TiO₂ et SnO₂ sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultraviolet. On remarque que la transmittance diminue avec l'augmentation du nombre de dépôt. Les couches mixtes ITO/TiO₂/SnO₂ présentent une transmittance moindre que celle des couches simples ITO/TiO₂ qui est plus faible que celle du support ITO.

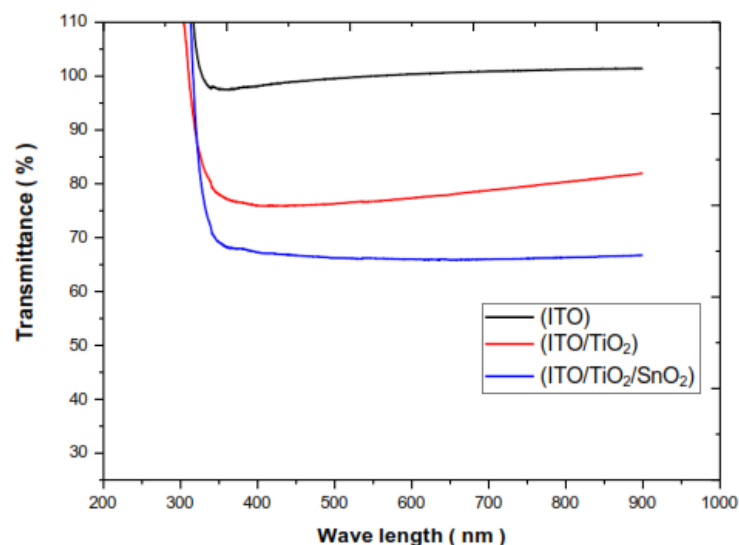


Figure III.23 : Spectres de transmission optique des couches minces du dioxyde d'étain (ITO) et du dioxyde de titane, (ITO/TiO₂) et mixtes (ITO/TiO₂/SnO₂)

On a pu déterminer les valeurs du gap optique selon la loi de Tauc[18]. En l'évaluant à partir du coefficient d'absorption d'un matériau lié à la bande interdite par la relation suivante:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2}.$$

Où α est le coefficient d'absorption liée à la transmission par la relation : $\alpha = -\log(T)/d$ à une constante, h la constante de Planck et ν la fréquence du photon. En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, et par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

On tire ces valeurs avec une certaine fiabilité telle qu'on peut le voir sur la figure III. 24(a,b). Il ressort de ces courbes une valeur $E_g=3.79$ eV pour ITO/TiO₂ et une valeur $E_g=3.33$ eV pour ITO/TO₂/SnO₂.

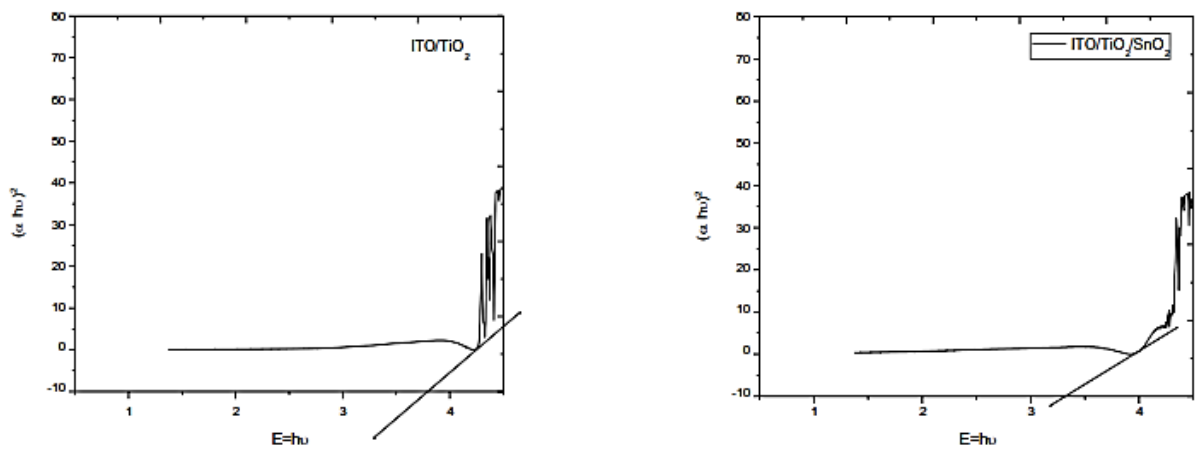


Figure III. 24 : Détermination du gap d'énergie à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les dépôts de (ITO/TiO₂) et (ITO/TiO₂/SnO₂)

III.4.2. Caractérisation structurale

L'étude structurale des films de TiO₂ obtenus sur ITO et ceux des couches mixtes ITO/TiO₂/SnO₂ a été effectuée par diffraction de RX comme nous avons fait pour les films obtenus sur FTO. Les diffractogrammes relatifs sont rassemblés dans la figure III.25.

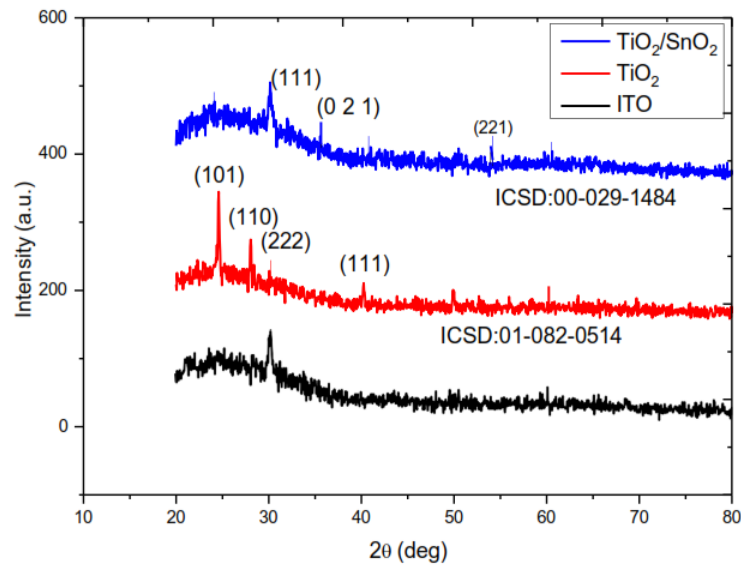


Figure III.25 : Diffractogrammes de RX de films de TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ et de l'ITO.

Le spectre de DRX relatif à l'ITO montre que la structure est polycristalline affichant les pics les plus importants avec l'orientation selon le plan (222) et (440).

Pour le spectre de DRX de l'oxyde (ITO/ TiO_2) on observe la présence des pics situés à $2\theta = 24.50^\circ$, $2\theta = 40.43^\circ$, $2\theta = 28.21^\circ$ correspondant respectivement aux plans (101), (111) et (110) relative à la phase anatase et en accord avec le fichier (01-082-0514 ICSD) correspondant à l'acronyme anglais (inorganic crystal structure data base).

Le troisième spectre de DRX propre à l'oxyde (ITO/ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$), il affiche la présence de pic $2\theta = 53.47^\circ$ et $2\theta = 37.6^\circ$ correspondant respectivement aux plans (211) et (021) pouvant être attribué à la phase tetragonale cubique de la cassitérite et en accord avec le fichier (00-089-1489 ICSD).

Les paramètres cristallographiques correspondants aux différentes phases des différents oxydes exploités à partir des spectres de diffraction relatifs au TiO_2 et $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ sont rassemblés dans le tableau n°3. Nous avons présenté une comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus avec la fiche ASTM d'oxyde d'étain et on a constaté qu'il y a une différence pour les distances inter réticulaires des pics et les constantes de maille. Elles montrent bien que ces valeurs sont proches de celles relatives aux matériaux massifs. Ceci est probablement dû à des contraintes lors de la formation de la couche ce qui a entraîné des modifications des paramètres de maille qui sont inférieurs à celles des paramètres standard ($a_0 = b_0 = 4.7382 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.1871 \text{ \AA}$). La différence entre ces valeurs peut être attribuée à la modification de la surface de substrat (l'énergie de surface) de l'ITO et de dépôt de TiO_2 .

Tableau III.3 : Paramètres cristallographiques des oxydes i ITO, TiO₂ et TiO₂/SnO₂ obtenus sur ITO.

Substrats	(hkl)	2θ (°)	d(Å) Calculée	parameter de maille a=b (Å)	parameter de maille c (Å)	taille des (nm) crystallites	D _(moy)
ITO	222	30.14	1.3	a = b = c = 05.4		21.703	46.046
	440	50.99	2.16			70.389	
ITO/TiO ₂	101	24.59	3.63	05.4	8566	35.302	34.694
	110	28.04	3.18			45.451	
	222	30.22	2.96			19.730	
	111	40.24	2.24			38.295	
ITO/TiO ₂ /SnO ₂	111	30.39	3.315	4.81	3.185	34.26	29.3
	021	35.55	3.318			26.54	
	211	53.3	3.30			27.22	

III.5. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des dépôts de TiO₂, SnO₂ et TiO₂/SnO₂

L'investigation des propriétés électriques des dépôts de TiO₂, SnO₂ et TiO₂/SnO₂ déposés par voie électrochimique sur substrat ITO a été faite par SIE (spectroscopie d'impédance électrochimique). L'exploitation de ces résultats nous permet d'estimer un certain nombre de paramètres électriques qui ajouterons un plus aux caractéristiques précédemment discutés. Cette étude a été effectuée en utilisant une solution électrolytique de Na₂SO₄ 0.5M. Les tracés des diagrammes d'impédance électrochimique des différents oxydes ont été obtenus à un potentiel de 200 mV/(Ag/AgCl), le domaine de fréquence choisi est entre 100 KHz et 10 mHz avec une amplitude de 10 mV.

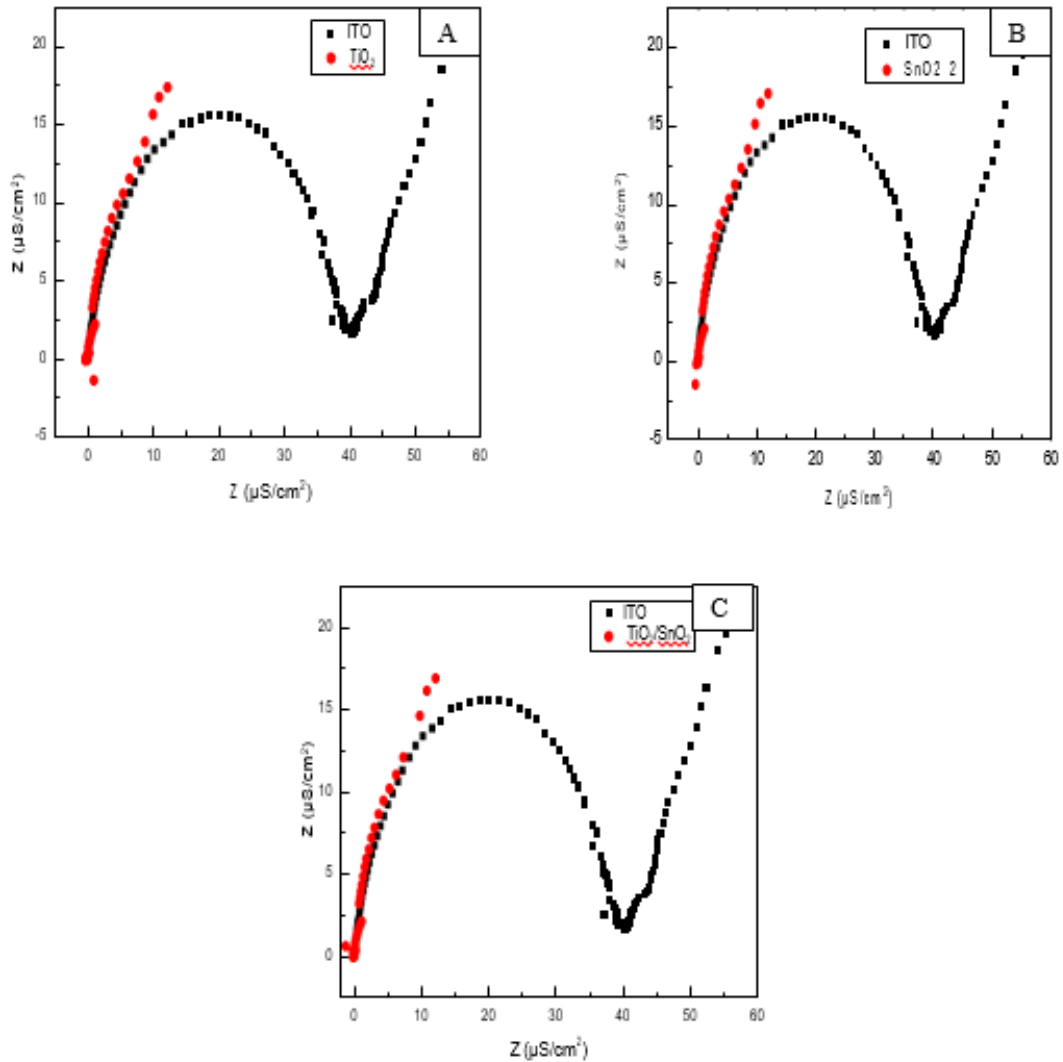


Figure III.26 (a,b,c) : Diagrammes d'impédances des films de TiO_2 de SnO_2

$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ obtenus sur substrat ITO dans le plan complexe $-Z$ en fonction de Z .

L'allure de la figure III.26 (a,b,c) représente les diagrammes d'impédances correspondants aux films SnO_2 et ceux de substrat ITO dans le plan complexe $-Z$ en fonction de Z .

Cette représentation permet de se rendre compte du caractère impédant du système (amplitude du spectre) et de distinguer un comportement capacito-résistif (arc de cercle). L'extrapolation du spectre aux hautes fréquences permet de lire sur l'axe des réels la résistance de l'électrolyte (R_e) tandis que l'extrapolation aux basses fréquences renseigne sur la résistance de polarisation (R_p). Ce tracé permet aussi d'accéder aux valeurs de résistance de transfert de charges (R_{tc}).

A ce stade, il est important de porter une attention particulière à une subtilité inhérente aux matériaux présentant de grandes aires spécifiques. Usuellement, les mesures d'impédances sont présentées avec des valeurs rapportées à l'aire immergée dans l'électrolyte

(la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance, Z' et Z'' , sont multipliées par l'aire exposée).

L'observation des diagrammes de Nyquist de la figure III.26 (a.b.c) révèle que, quel que soit le traitement thermique appliqué aux substrats SnO_2 , TiO_2 et $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ le comportement électrochimique est similaire. L'allure du spectre d'impédance du substrat est un arc de cercle typique d'un système capacito-résistif (associations de phénomènes capacitifs (accumulations de charges et résistifs, transferts de charges ou résistance d'une couche). Alors que le substrat ITO est en apparence plutôt un arc de cercle accompagné d'une droite purement capacitif, ou du moins pseudocapacitif (droite inclinée), c'est-à-dire que les échanges d'électrons, et donc les réactions sont très limitées, ou que la couche d'oxyde est très résistive.

Le diagramme de Nyquist (y) présente un arc de cercle caractéristique d'un processus de transfert de charge purement électronique dans le domaine des hautes fréquences suivi d'une droite caractéristique à un processus diffusionnel vers les basses fréquences. A partir de ce diagramme, on peut déterminer les différentes valeurs des résistances de notre système électrochimique à savoir la résistance de l'électrolyte R_e aux hautes fréquences, la valeur de la résistance de transfert de charge R_{tc} aux faibles fréquences et de la capacité de la double couche C_d .

Le diamètre de l'arc aux hautes fréquences est d'autant plus important que le substrat ITO et la couche barrière épaisse. Ce qui traduit par une grande résistance de la couche d'oxydes obtenus et donc un bon recouvrement de la surface ITO.

Les valeurs des (R_e , R_{tc} , C_d) obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique pour les différents oxydes synthétisés sont données dans le tableau (III.4).

Tableau III.4 : Paramètres électriques extrapolés de la SIE des différentes couches d'oxydes.

Oxyde	$R1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$C \mu\text{F}/\text{cm}^2$
ITO	34.48	10.26	1.550
SnO_2	$5.475 \cdot 10^3$	$1.544 \cdot 10^3$	2.884
TiO_2	210.1	$101.6 \cdot 10^3$	$1.114 \cdot 10^{-3}$
$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$	$4.148 \cdot 10^3$	$3.803 \cdot 10^3$	$297.9 \cdot 10^{-9}$

D'autre part, on peut également constater d'après les figures qu'une grande résistance de la couche d'oxydes des échantillons pour les trois structures cristallines, ce qui se traduit par une conductivité inférieure par rapport à celle du substrat. L'existence d'une influence interconnectée de la morphologie et la structure cristalline de nos oxydes sur les propriétés électrochimiques.

III.6. Application photocatalytique des oxydes TiO_2 , SnO_2 et $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$

Dans cette partie nous présentons les résultats de l'exploitation importante de nos oxydes dans l'application en photocatalyse des couches minces des trois photoanodes obtenus ITO/ TiO_2 , ITO/ SnO_2 , ITO/ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ et l'étude de leurs performances dans la dégradation du bleu de méthylène (BM).

Avant de détailler nos résultats, nous mentionnons des travaux récents qui ont témoigné de l'efficacité photocatalytiques des oxydes semiconducteurs tel le TiO_2 et le ZnO .

Des nanoparticules de TiO_2 à base d'argile ont été synthétisées par sol-gel puis mélangées à une suspension de sépiolite par A.Bakhtiar [19] pour étudier la structure du matériau obtenu et son efficacité photocatalytique. Elle a remarqué une dépollution totale du colorant réactif (orange G.) après 1h d'irradiation. Le matériau photocatalyseur peut être lavé avec de l'eau distillée sans additifs chimiques ou calcination, et peut être réutilisé plusieurs fois pour la photocatalyse sans perte d'efficacité.

D'autres auteurs [20] ont élaboré des structures de ZnO avec de bonnes propriétés optiques et qui ont été modifiés par ajout de nanoparticules d'argent par résonance plasmon. Ils ont montré une meilleure photoactivité vis à vis de la dégradation du methyl orange et de la rhodamine B.

Après optimisation des conditions et les tracés des droites d'étalonnage, nous avons choisi la concentration initiale du bleu de méthylène 4×10^{-5} M à (pH = 6). Nous avons exposé nos solutions en présence des différents oxydes à une lampe à Xénon de puissance 150 W dans une petite chambre noire. L'adsorption des molécules de BM à la surface des oxydes est l'étape initiale qui précède le processus photocatalytique. Elle est le siège des interactions produites entre la molécule à dégrader (BM) et la surface de nos oxydes. Avant de procéder à l'étude photocatalytique de la dégradation du BM par les trois photoelectrodes obtenus (ITO/ TiO_2 , ITO/ SnO_2 , ITO/ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$)/UV-VIS, nous avons jugé utile de vérifier en premier lieu, la capacité d'adsorption des différentes couches obtenues en présence du (BM) à l'obscurité. De ce fait, nous avons suivi l'évolution de ce processus pendant un temps de 90 minutes, avec une concentration de $[\text{BM}] = 4.10^{-5}$ M et une surface de 1,2 cm. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du BM sur toutes les couches atteint un équilibre après 60 minutes en présence d'agitation hydrodynamique de 200 tours par minute, avec un taux d'adsorption de 43%.

En réalisant le montage de la photocatalyse et à l'aide d'un volume de solution de BM de 6 ml d'une solution $[\text{BM}] = 4.10^{-5}$ M et en présence des plaques de photoanodes (ITO/ TiO_2 , ITO/ SnO_2 , ITO/ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$) de dimension : 1cm x 1,2 cm, une agitation magnétique est maintenue afin d'homogénéiser la solution. Notons que les solutions ont été

agité pendant 90 minutes juste avant l'irradiation afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption du colorant sur les différents photocatalyseurs.

L'évolution du spectre UV-visible du (BM) pour les trois photocatalyseurs montre une diminution de la bande d'absorption principale à 665 nm ainsi que l'intensité des autres bandes, notons des perturbations remarquables dans le domaine ultraviolet inférieur à 290 nm. Cette évolution du spectre d'absorption UV-visible indique que la composition de la solution change au cours de l'irradiation et que la lumière émise induit la transformation photocatalytique du (BM).

L'analyse par spectroscopie UV Visible a été effectuée à des intervalles de temps donnés [0, 30, 60, 90, 120, 150, 160 min] pour ITO/TiO₂, ITO/SnO₂, ITO/TiO₂/SnO₂. Les spectres obtenus représentant les valeurs de l'absorbance (densité optique DO) en fonction des longueurs d'ondes pour différents temps sont affichés sur la figure III.27.

À $t = 0$ min (figure III.27), le pic d'absorption de BM le plus intense est observé à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 665$ nm. Après 30 minutes nous obtenons une décoloration notable du BM qui se traduit par une diminution de l'intensité des différents pics d'absorption et ceci pour les trois oxydes ITO/TiO₂, ITO/SnO₂, ITO/TiO₂/SnO₂. Cette modification indique une dégradation du bleu de méthylène.

Au bout de 02 heures pour ITO/TiO₂, ITO/SnO₂ et 03 heures pour ITO/TiO₂/SnO₂ respectivement nous observons une disparition de tous les pics d'absorption relatifs au bleu de méthylène. Mentionnant l'absence de nouveaux pics d'absorption ainsi que le pic de la forme réduite de BM qui apparaît à 294 nm. D'après ces observations, on peut constater une dégradation totale de bleu de méthylène. Toutefois les deux oxydes TiO₂ et SnO₂ ont montré une activité plus élevée par rapport à la couche mixte ITO/TiO₂/SnO₂ pouvant s'expliquer par la modification de l'interface électrode/solution qui peut être due à la présence importante des joints de grains minimisant la mobilité des porteurs de charges dans l'hétérostructure établie dans cette photoanode. Nous tenons à noter que sous excitation lumineuse après le passage des électrons (e^-) de la bande de valence (BV) aux orbitales vacantes de la bande de conduction (BC) en laissant un nombre égale de trous positifs (h^+) dans la BV nous avons création des paires électrons-trous.

En effet les trous de la BV jouent un rôle important pour la décomposition oxydante du polluant BM. Ils peuvent non seulement oxyder directement le BM, mais ils peuvent réagir aussi soit avec les molécules H₂O adsorbées, soit avec les groupes OH⁻ du milieu aqueux pour produire les radicaux hydroxyles OH• libres qui vont causer la décomposition de la molécule du BM.

Cette dégradation conduit à des produits intermédiaires et les radicaux libres continuent leur travail d'oxydation sur les molécules intermédiaires jusqu'à l'obtention du CO_2 et H_2O c'est-à-dire la déminéralisation totale ce qui nous est confirmé par la disparition du pic d'adsorption du BM en présence des trois oxydes.

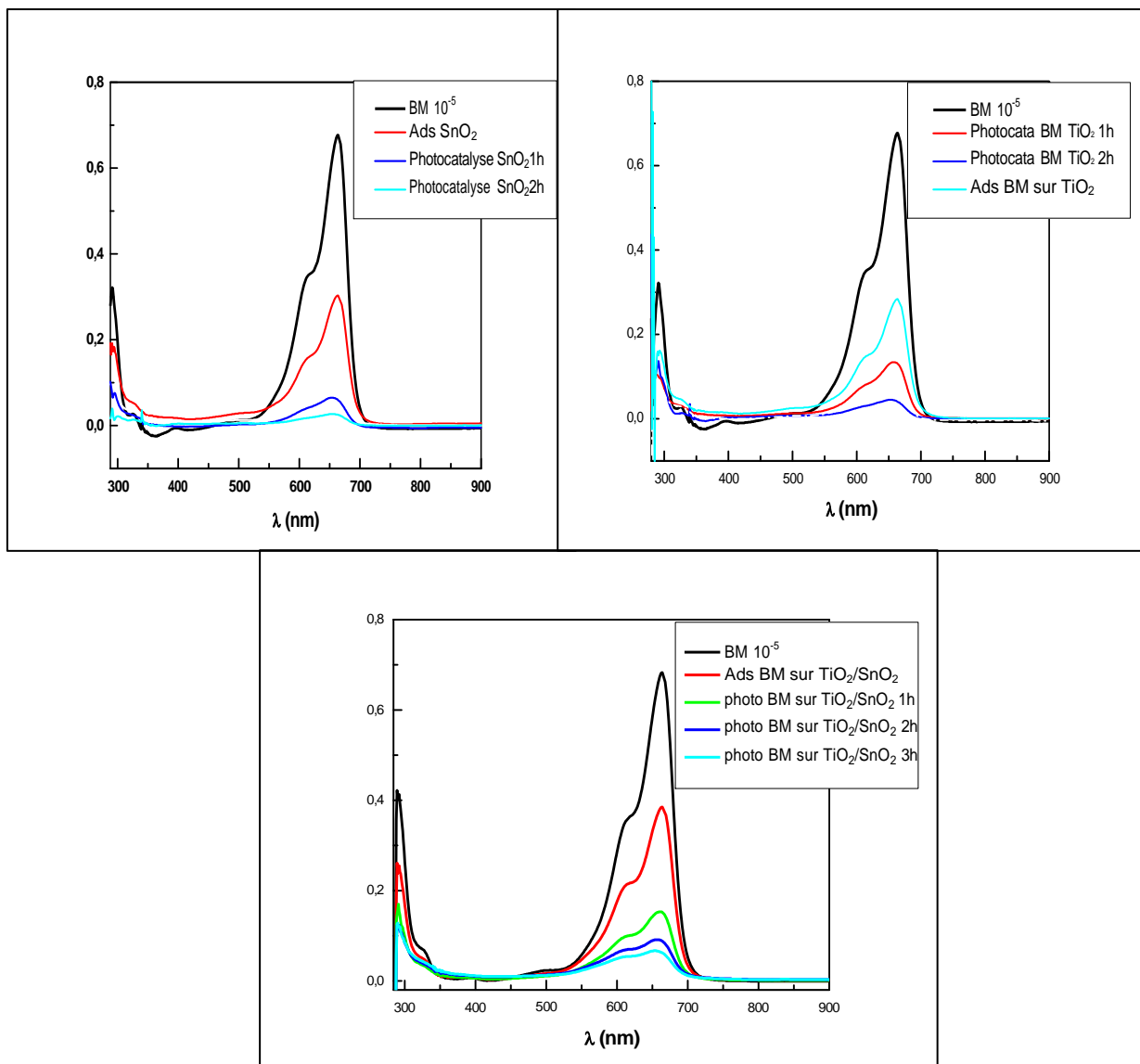


Figure III.27 : Étude de la décoloration photocatalytique du Bleu de méthylène en utilisant des photoélectrodes en couches minces de TiO_2 , SnO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ déposées sur ITO.

Références bibliographiques

- [1] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jlassi, *Superlattices and Microstructures* 70, 61 (2014).
- [2] S. Karuppuchamy, *Solid State Ionics*. 151, 19–27 (2002).
- [3] A. Ghicov, H. Tsuchiya, R. Hahn, J.M. Macak, A. G. Munoz, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* 8, 528-532 (2006).
- [4] H. Pelouchova, P. Janda, J. Weber, L. Kavan, *J. Electroanal. Chem.* 566, 73-83 (2004).
- [5] S. Yao, M. Lai, J. Yang, H. Yong, J. Huang, X. Wang, Y. Ma, *Materials Research Express*. 6, 905 (2019).
- [6] H. Wang, Y. Song, W. Liu, S. Yao, W. Zhang, *Materials Letters*. 93, 319–321 (2013).
- [7] K. Kamada, M. Mukai, and Y. Matsumoto, *Electrochimica Acta* 47, 3309 (2002).
- [8] M. Matsumoto, H. Miyazaki, K. Matsuhira, Y. Kumashiro, and Y. Takaoka, *Solid State Ionics* 89, 263 (1996).
- [9] S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, and H. Minoura, *Applied Surface Science* 253, 2924 (2006).
- [10] [10] K. Hadj Larbi, thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Setif1, (2021).
- [11] C. Déport, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, *électrochimie des solides*, presses universitaires de Grenoble p. 292, (1994).
- [12] F. Hilario, *Synthèse et caractérisations de nanotubes de TiO₂ pour applications biomédicales : propriétés électrochimiques et bioactivité*, Thèse de Docteur de l'Université Grenoble Alpes, (2016).
- [13] E. Hechmat-Dehcordi, thèse de Docteur –ingénieur à L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, (1981).
- [14] J. Muller, Thèse de Docteur de l'Université Paris-Est, (2010).
- [15] J. Kragten. E. Horwood, *Atlas of Metal-ligand Equilibria in Aqueous Solution*. Front Cover, *Chemical equilibrium*, 781 (1978).
- [16] B.F. Giannetti, P.T.A. Sumodjo, T. Rabockai - *J. Appl. Electroch.* V. 20, 672 (1990).
- [17] L. Ge, M. Xu, M. Sun, and H. Fang, *Materials Research Bulletin* 41, 1596 (2006).
- [18] J. Tauc, *Mater. Res. Bull.* (1968).
- [19] A. Bakhtiar, thèse en cotutelle entre l'université de Lille France et l'université USTO Algerie (2022).
- [20] H. Lim, M. Yusuf, S. Song, S. Park and K. H. Park, *RSC Adv.* 11, 8709-8717 (2021)

CONCLUSION

Conclusion

La pollution en générale et particulièrement celle des eaux avec toutes ses conséquences néfastes sur l'écosystème et sur la santé humaine à pousser les recherches vers diverses méthodes de traitement des déchets et des rejets et effluents notamment ceux qui découlent de l'industrie des colorants. Parmi ces méthodes la photocatalyse hétérogène prend de plus en plus d'ampleur étant moins onéreuse et plus simple. Ce procédé est basé essentiellement sur la qualité du semiconducteur utilisé. Le travail réalisé dans notre thèse s'inscrit dans ce contexte. Notre intérêt était porté sur la conception d'oxydes semiconducteurs transparents dotés de propriétés intéressantes et adéquates pour les usages photocatalytiques.

Dans cet objectif nous avons réussi à déposer des couches minces adhérentes et homogènes de TiO_2 , de SnO_2 et des couches mixtes $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ sur des substrats de verre conducteurs FTO non commercialisé et ITO par voltampérométrie cyclique à balayage récurent et par chronoampérométrie.

L'étude préliminaire de l'obtention des dépôts de l'oxyde de titane TiO_2 , à température ambiante sur le substrat FTO non commercialisé à partir de solution acide d'oxosulfate de titane TiOSO_4 a conduit à des films amorphes dont la cristallisation a nécessité un traitement thermique approprié (recuit à 450°C pendant une heure) conduisant à la phase anatase requise pour l'utilisation en photocatalyse.

Les oxydes ainsi obtenus conduisent à des cristallites de l'ordre du nanomètre (17.092, 15.697 et 13.145) qui sont confirmés par ailleurs par les aspects morphologiques donnés par le MEB sous formes de petits grains sphériques répartis d'une manière dense et homogène sur toute la surface avec parfois d'amoncellement d'agrégats.

Les topographies affichées par l'AFM consolident les résultats du MEB en montrant l'aspect poreux de la surface par suite de la germination des agrégats.

Ces oxydes ont montré une bonne transparence dans l'Uv et une activité photocatalytique moyenne vis-à-vis du noir d'ériochromeT. Elle est moindre que celle de TiO_2 massif.

Sur le support ITO commercialisé nous avons élaboré plusieurs dépôts du dioxyde de titane par trois moyens : à partir de différents précurseurs à savoir l'oxyde TiO_2 dissout, l'oxosulfate de titane et l'usage de l'électrolyse de plaques de titane.

Toujours avec le support ITO nous avons également procédé à la conception du dioxyde d'étain SnO_2 à partir des bains de chlorures en milieu acide et des oxydes mixtes $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$. Les couches minces de TiO_2 obtenus soit à partir de TiO_2 dissout soit à partir de l'oxosulfate de titane montrent des structures cristallines avec un mélange anatase, rutile dont les tailles de cristallites calculées à partir de la relation de Scherrer sont de l'ordre nanométrique. Un

Conclusion

résultat similaire été obtenu avec les dépôts de SnO₂

La spectrophotométrie UV visible de ces dépôts montre qu'ils sont transparents et semi-transparentes dans la région du visible. Ils ont affichés des transmittances de 80 % pour le TiO₂ et 69 % pour le SnO₂. Les gaps optiques sont $E_g=3.79$ eV pour ITO/TiO₂ et $E_g=3.33$ eV pour ITO/TiO₂/SnO₂.

L'analyse par SIE et l'exploitation des diagrammes de Nyquist a montré que ces dépôts ont de bonnes conductivités qui sont meilleures pour les films mixtes.

La dégradation totale du B.M est obtenue au bout de 02 heures pour ITO/TiO₂, ITO/SnO₂ et 03 heures pour ITO/TiO₂/SnO₂ respectivement.

Toutefois les deux oxydes TiO₂ et SnO₂ ont montré une activité plus élevée par rapport à la couche mixte ITO/TiO₂/SnO₂ pouvant s'expliquer par la modification de l'interface électrode/solution qui peut être due à la présence importante des joints de grains minimisant la mobilité des porteurs de charges dans l'hétérostructure établie dans cet oxyde.

Résumé:

Ce travail a été consacré à l'élaboration des couches minces d'oxyde de titane TiO_2 sur le verre conducteur FTO et ITO et d'oxyde d'étain et des couches mixtes sur ITO par voltampérométrie cyclique et par chronoampérométrie dans le but de les utiliser dans la dégradation photocatalytique du noir d'ériochrome et du bleu de méthylène. La caractérisation structurale par DRX, révèle pour les couches de TiO_2 déposées sur FTO la phase anatase alors que pour les couches de TiO_2 déposées sur ITO un mélange rutile anatase et la phase cassiterite pour le SnO_2 . L'analyse micrographique par MEB dévoile des grains nanométriques de formes nanosphériques pour le FTO/ TiO_2 , par ailleurs les couches de SnO_2 exhibent plutôt une forme compacte. Les oxydes TiO_2 et $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ présentent des valeurs de la transmission de 69 à 85% leur conférant le caractère de transparence dans le visible. Les résultats de la SIE montrent que les différents oxydes sont assez résistifs. Les essais de dégradation des deux colorants le noir d'ériochrome T et le bleu de méthylène sur les différents oxydes sous une source UV, ont démontré des activités photocatalytiques importantes.

Mots clés: semiconducteur, TiO_2 , SnO_2 , chronoampérométrie, photocatalyse.

Abstract:

This work was devoted to the development of thin layers of titanium oxide TiO_2 on conductive glass FTO and ITO and of tin oxide and mixed layers on ITO by cyclic voltammetry and chronoamperometry in order to use them in the photocatalytic degradation of eriochrome blackT and methylene blue. The structural characterization by XRD reveals for the layers of TiO_2 deposited on FTO the anatase phase whereas for the layers of TiO_2 deposited on ITO a mixture of rutile anatase and the cassiterite phase for SnO_2 . Micrographic analysis by SEM reveals nanometric grains of nanospherical shapes for FTO/ TiO_2 , moreover the layers of SnO_2 rather exhibit a compact shape. The TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ oxides have transmission values of 69 to 85% giving them the character of transparency in the visible. The SIE results show that the different oxides are quite resistive. The degradation tests of the two dyes eriochrome black T and methylene blue on the different oxides under a UV source, demonstrated significant photocatalytic activity.

Key words: semiconductor, TiO_2 , SnO_2 , chronoamperometry, photocatalysis.

ملخص:

تم تخصيص هذا العمل لتطوير طبقات رقيقة من أكسيد التيتانيوم TiO_2 على الزجاج الموصل FTO و ITO وأكسيد القصدير SnO_2 والطبقات المختلطة على ITO عن طريق قياس الفولتميتري الدوري والكرونوأمبرومتري من أجل استخدامها في التحلل الضوئي للكروم الأسود والأزرق الميثيلين. يكشف التوصيف الهيكلي بواسطة XRD عن طبقات TiO_2 المودعة على FTO طور anatase بينما ترسب طبقات TiO_2 على ITO خليط من anatase والروتيل وطور الكاسيتريت لـ SnO_2 . يكشف التحليل المجهرى بواسطة SEM عن حبيبات نانومترية لأشكال نانوكوريات لـ FTO / TiO_2 ، علاوة على ذلك فإن طبقات SnO_2 تظهر بدلاً من ذلك شكلاً مضغوطاً. أكاسيد TiO_2 و TiO_2 / SnO_2 لها قيم انتقال من 69 إلى 85% مما يمنحها خاصية الشفافية في الطيف المرئي. تظهر نتائج SIE أن الأكاسيد المختلفة مقاومة تماماً. أظهرت اختبارات التحلل للصبغين eriochrome black T و methylene blue على أكاسيد مختلفة تحت مصدر للأشعة فوق البنفسجية، أنشطة تحفيزية ضوئية كبيرة.

الكلمات المفتاحية: شبه نواقل، TiO_2 ، SnO_2 ، الكرونوأمبرومتري، التحلل الضوئي.

Preparation of amorphous and crystalline titanium dioxide on FTO: ITS characterization and photo- catalytic effect on eriochrome black T

N. Chaabia^a, D. Abdi^a, A. Kamarchou^b, A. Berchi^a, F. Rahal^c,
S. Benhamida^{d,*}

^aLaboratory of Energy and electrochemistry of solid Process Engineering
Department Faculty of Technology, U.F.A. Sétif, 19000, Algeria

^bLaboratory of pollution and waste treatment – University Kasdi merbah, PB –
30000, Ouargla, Algeria

^cVTRS Laboratory, of Hamma Lakhdar, University, P.O. Box 789, 39000 El-Oued,
Algeria

^dLaboratoire de Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces Université
Kasdi Merbah, Ouargla 30 000, Algeria

In this work, thin films of TiO₂ were electrodeposited by photocatalytic efficiency of glass materials coated with TiO₂ as an additive layer on FTO substrates. We have studied the characterization of TiO₂ electrodeposited on FTO by several methods such as cyclic voltammetry, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy SEM, the energy dispersive spectroscopy device (EDS) and microscopy atomic force (AFM). The crystalline deposits were used as catalysts for the photocatalytic oxidation of black dye Eriochrome black T, under an irradiation source (UV lamp 365 nm). The results revealed that the dye undergone slight degradation under UV illumination. Using the spectrophotometer measurements, the rate of discoloration was estimated from the residual concentration.

(Received July 27, 2021; Accepted October 7, 2021)

Keywords: Titanium dioxide, FTO glass substrates, Thin films,
Electrochemical deposition, Photocatalytic

1. Introduction

Much scientific research has been carried out on the subject of oxidation of organic matter, and among the methods used is the oxidation of metal oxides, for example elements deposited on the surface of titanium dioxide can interact with radicals free formed under the excitement of ultraviolet rays.

Metallic oxides, nanocrystalline titanium dioxide (TiO₂) is one of the most studied materials due to its important applications in cleaning the environment [1,12].

Among the methods used in the preparation of the TiO₂ thin films is vacuum evaporation, sputtering, chemical vapor deposition (CVD), sol-gel method, liquid-phase deposition (LPD), hydrothermal method.

Atomic layer deposition (PCA) and electrochemical deposition are relatively simple and inexpensive techniques compared to other preparation techniques [13,18]. Both are transparent metal oxides, and therefore ideal as transparent electrodes because FTO has a variable working function, it is rarely used as an insulated lower electrode. TiO₂ is used for the transparent material deposited on the FTO substrate.

Modification of experimental parameters and conditions, which allow to control variables such as applied potential, pH and working temperature, leads to the generation of desirable films of TiO₂ which is a P-type semiconductor.

The position of the cathode electrode of thin-film nanoparticles of titanium hydroxide on a non-commercial transparent conductive oxide (OCT) and the characterization by several methods

* Corresponding author: benhamidas9@gmail.com

studied in detail and demonstrated by a large number of researchers for many years [9][19,20].

In this study, the application test of the FTO glass coated with a thin film to reduce the black Eriochrome T using the irradiation of the UV lamp for different times.

2. Experimental procedure

2.1. Material and products

To prepare the mesoporous TiO₂ films for photoanode we used indium tin oxide (FTO) coated glass plate, as substrate materials, TiO₂ (sigma Aldrich), H₂SO₄(sigma Aldrich), KCl(sigma Aldrich), TiOSO₄ (sigma Aldrich), CH₃COCH₃ (sigma Aldrich).

2.2. Solution preparation

An aqueous solution prepared using 0.02 M TiOSO₄, was dissolved in 0.03M of H₂O₂ and 0.1M KNO₃, and a few drops of 0.5M nitric acid were added to maintain pH = 1.6 at ambient temperature [19], the non-commercial fluorine-doped tin oxide (FTO) electrode [1], which served as the working electrode, a platinum Pt wire served as the counter electrode (CE) and a Saturated calomel electrode (ECS) was used as a reference. The deposition times were 60 min, under potentiostatic condition in the solution cited above, a bias voltage E = -1 V was applied at room temperature.

The TiO(OH)₂H₂O gel film deposited on the FTO electrode, then was subjected to heat treatment in air at 450 °C for 1 h. The deposited and annealed films were characterized using X-ray diffraction (XRD), was performed using a Philips automatic powder diffractometer (Bragg-Brentano arrangement, fixed slit mode) using radiation filtered by CuK α and scintillation. Scanning electron micrographs were obtained using a JEOL JSM 6390 microscope equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS) installation.

2.3. TiO₂electro deposition medium

In an aqueous medium, an amount of titanium oxo-sulfate is dissolved to obtain the deposit of TiO₂ on FTO.

2.4. Apparatus

Electrochemical measurements were carried out on a CHI Instruments, Model 900B potentiostat utilizing a conventional three-electrode cell, Fluorine-doped tin oxide conducting glass (FTO) and a platinum coil of large surface were used as working and counter electrode respectively. All potentials quoted in this work are referred to an Ag/AgCl, KCl (sat-d) reference electrode (0.197 V vs. NHE), pH measurements were carried out on a pH-meter-WTW- 330i Germany.

2.5. Structural and morphological characterization

2.5.1. XRD analysis

X-ray diffraction analysis is a non-destructive characterization method that helps determine the nature and organization of the crystal phases present within a material. It was used in our study for the structural characterization of TiO₂ powders and films.

The analyzes are carried out on a Siemens D5000 type two-circle diffractometer equipped with a counter goniometer and operating on the classical Θ -2 Principe (Bragg-Brentano geometry).

The x-ray source is a copper anticathode tube. The emitted beam is polychromatic and the selection of the single K α copper doublet is ensured by a rear graphite monochromator.

The beam is shaped by means of Soller slits limiting its horizontal divergence, and three diaphragms, limiting its vertical divergence. The sample to be analyzed and the detector are rotated while the x-ray source is stationary. When the former moves by an angle θ the latter moves by 2θ and detects X-rays diffracted from all planes parallel to the surface. The determination of the angle θ and its comparison with the values given by the JCPDS sheet for TiO₂ make it possible to identify the families of planes which diffract. These families of planes are identified by Miller indices (h, k, l), it corresponds to each family of planes an inter reticular distance d_{hkl} which is such

that:

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

where θ is the diffraction angle, λ the wavelength of the incident X-ray beam coming from the copper anti-cathode ($n = 1.5405 \text{ \AA}$, corresponding to the doublet $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ of the copper), n is a natural number representing the order of diffraction.

The size of the crystal domains can be estimated from the widths at mid-height of the main diffraction peaks using the Scherrerrelation:

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

2.5.2. Scanning electron microscopy (SEM)

Scanning electron microscopy was used to carry out the morphological characterization of the thin films of porous TiO_2 produced as well as of the complete hybrid photovoltaic cells.

The evaluation of the porosity and the homogeneity of the layers was carried out by observation of the surface of the films while transverse sections made it possible to visualize the section of the samples and certain interfaces, while allowing a direct estimate of certain thicknesses of layers.

In general, the samples to be observed are fixed on metal studs, either by means of conductive self-adhesive, or by means of an adhesive. To avoid the disturbances that result from "charging" effects, the use of a conductive silver glue has been necessary in some cases to allow charge discharge to the study. For cross sections, the samples are cut beforehand using a diamond tip, making sure that no additional processing was not necessary, the sections being relatively clean to allow observation under good conditions.

The SEM analyzes were performed on a high resolution JEOL JSM-7400F microscope at the joint microscopy service of the University of Limoges, hosted by the SPCTS laboratory of the European Ceramics Center (G. Trolliard, P. Carles) mechanical contact occurs in the area to be observed.

Additional processing was not necessary, the sections being relatively clean to allow observation under good conditions.

The SEM analyzes were performed on a high resolution JEOL JSM-7400F microscope at the joint microscopy service of the University of Limoges, hosted by the SPCTS laboratory of the European Ceramics Center (G. Trolliard, P. Carles).

Atomic Force Microscopy (AFM)

The interfacial roughness and morphology of the electro-deposited films were investigated by atomic force microscopy (AFM) using an Asylum MFP3D instrument.

3. Results and discussion

Figure 1 shows a DRX model of a cathodically galvanized and annealed sample, as can be seen in the spectrum with three peaks appearing at angles 2θ equal to 37.999 62.078 and 65.782 corresponding to Table1. (131), (052), (161), which respectively confirms the formation of TiO_2 according to JPDS maps No. 160617. The average crystallite size is 0.3498 nm, 0.487 nm and 0.559 nm, was estimated from the full width at mid-maximum of the diffraction peak using Scherrer's equation, a SEM photograph of TiO_2 .

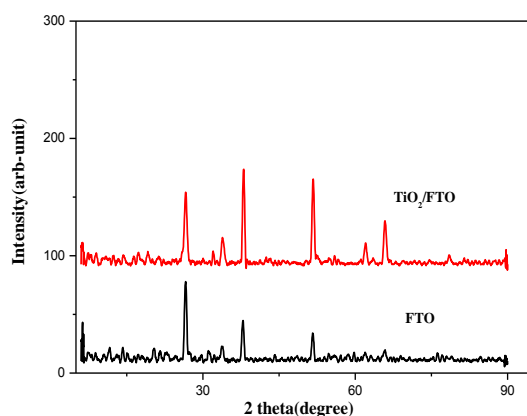


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of a FTO, FTO /TiO₂ thin film.

Table 1. Crystallographic parameters of the obtained FTO/TiO₂.

Layer Nembrs	2θ	d (hkl)	hkl	Crystallite size	Lattice constants (Å)		
	(°)	(Å)			a	b	c
	38.147	2.359	131	17.092			
Mono Layer	61.929	1.498	052	15.697	5.272	9.219	5.142
	65.806	1.418	161	13.145			
	37.999	2.368	131	15.531			
Double Layer	62.078	1.495	052	17.137	5.419	9.204	5.419
	65.782	1.418	161	13.444			

The images that given by the SEM are represented in Figs 2. a, b, c and d, these figures show that micro-agglomerates have been deposited on the surface of the electrode, the thin film of TiO₂ reveals an open pore structure with the particle size falling mainly in the submicron range.

To study the surface morphology and the roughness of the thin layers of TiO₂ electrodeposited from the various solutions of precursors, atomic force microscopy (AFM) was used on a surface of 25 μm².

The AFM technique was used to study the surface morphology and topographic relief of our deposits. Figures 4a and 5 show the top view AFM of a two dimensional thin surface and three dimensional thin surface traces of TiO₂ films, deposited and annealed. Close examination of the images shows that the electrodeposition of TiO₂ on FTO produced changes in the surface topography.

The AFM image of the deposited titanium dioxide (Figure 4) indicates the formation of a rough surface and the root mean square roughness value is 1107.71 nm. The appearance of the AFM image of the annealed film Fig5.appears to be quite similar to the deposited film. These observations agree with our SEM images and the size of the XRD calculation peak, they are in accordance with previous studies [21,22].

Three-dimensional views of thin films of TiO₂ electrodeposited from the various precursor solutions are shown in Figure 4.

Figure 3 reports on 4 different elements present in the FTO / TiO₂ electrode are determined using energy dispersive x-ray analysis. The elements are Si, Sn, Al, O and Ti. These elements are detected at different areas of the same sample.

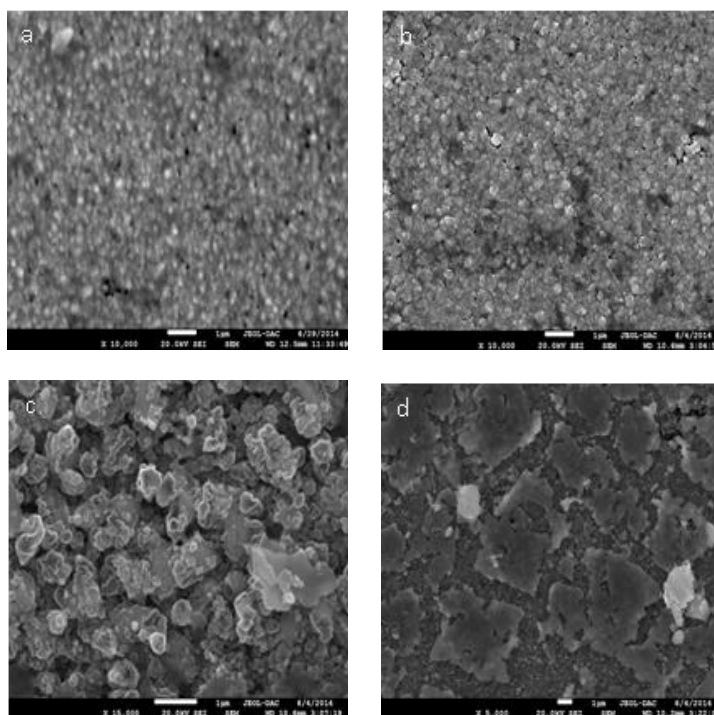


Fig. 2. SEM micrograph for (a): FTO, (b, c and d) FTO/TiO₂ thin films.

Figure 3 reports on 4 different elements present in the FTO / TiO₂ electrode are determined using energy dispersive x-ray analysis. The elements are Si, Sn, Al, O and Ti. These elements are detected at different areas of the same sample.

The concentration of the elements is in percentage by weight. It can be noted that the distribution of the elements is not uniform. This means that the molecular composition of the sample is not homogeneous.

EDX analysis suggests the presence of Sn and Ti in relatively large amounts.

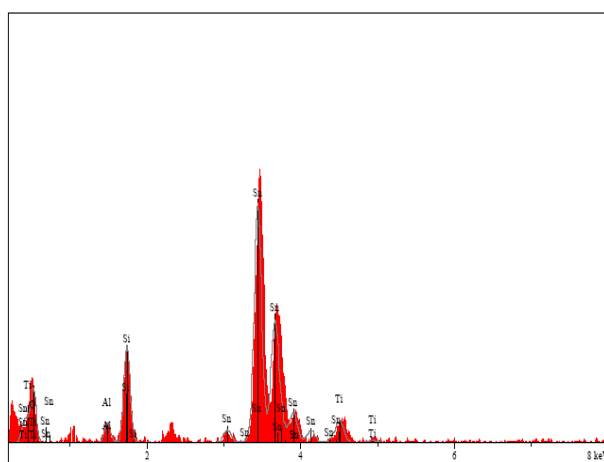


Fig. 3. EDS spectrum of titanium deposits on FTO.

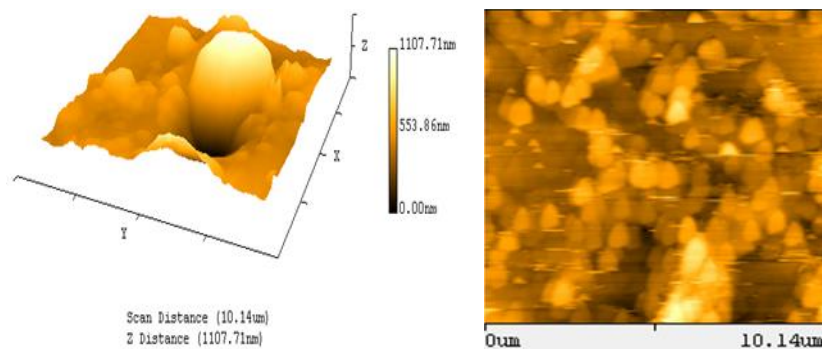


Fig 4. AFM images of three – dimensional Fig 5. AFM images of two-dimensional.

The electrochemical properties of the films have been characterized by cyclic voltammetry measurements. Figure 6 shows cyclic voltammograms (CVs) of annealed and crystalline titanium oxide films. The two cyclic voltammograms were recorded at a scan rate of 50 mV / s. and a potential range between -350 and 1200 mV with a potentiostat galvanostat type 301PGZ. In an acidic solution of 0.1 M KNO_3 , we can see it on the oxidation peak of the FTO / TiO_2 cable of the modified electrode at 0.1 and 0.5 V successively and a reduction peak at $-0, 1$ V in the same figure, the non-peak appeared in the FTO electrode.

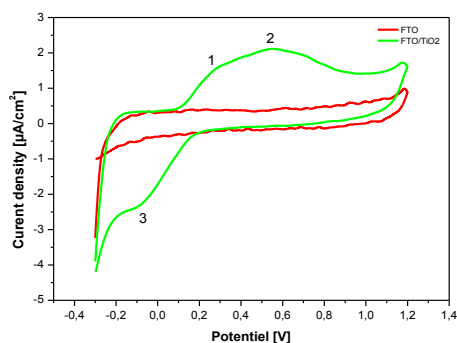


Fig. 6. Cyclic voltammograms in acidic.

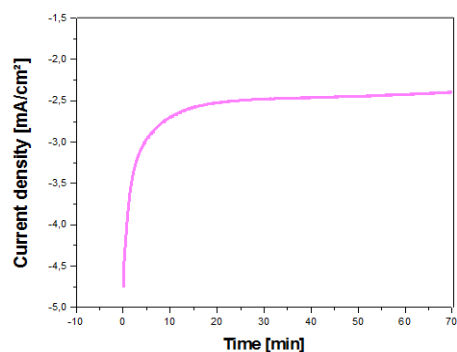


Fig 7. Chronoamperometer voltammograms in acidic KNO_3 0.5 M solution scan rate of 50 mV/s KNO_3 0.5 M solution scan rate of 50 mV/s.

Figure 8 shows the calibration curve of the maximum values of MAX absorbance as a function of the concentration of the Black Eriochrome T dye, this curve shows a linear relationship of the concentration of the diluted solution using the MAX absorbance values from Table 01

before the initial solution of the UV radiation and after the radiation during the two durations 20 and 30 min. As mentioned below, the result reveals the effect of radiation on the concentration of the dye.

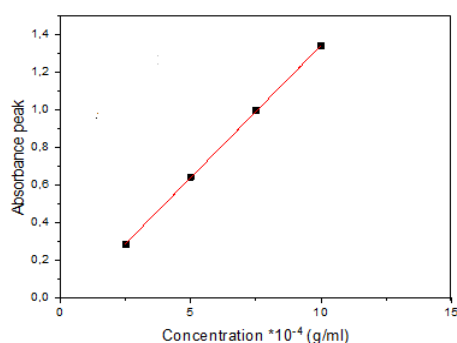


Fig. 8. Calibration curve to calculate Eriochrome Black T concentration.

A solution of dyes Eriochrome Black T known concentration is prepared, then we dip this solution into an electrode FTO/TiO₂. Then calculate the concentration after dipping by UV – method.

Table 2. Test degradation of Eriochrome Black T solution at 20 min and 30 min.

	Initial solution (before UV radiation)	FTO/TiO ₂ thin films (after UV radiation)	
		20 min	30 min
MAX values of absorbance peak	1.354	1.323	1.442
Concentration (mg/l)	10.124	9.876	8.785

The photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye in the aqueous phase 10.125 mg/l under similar experimental conditions. This was done to ensure the use of required amount of catalyst and the absorption of photons for the catalytic process.

It was observed that the rate of the photo-degradation shows a marked increase, Table 2 shows the effect of the catalyst loading on the percentage degradation of Eriochrome Black T dye under visible light illumination, It was observed that with the increase in time the relative concentration of the dye decreases, the percentage degradation rates at 20 and 30 minute is 2.45 % and 13.5 % respectively.

4. Conclusion

Recurrent cyclic voltammetry, which is an efficient electrochemical method, allowed deposition of TiO₂ layers on FTO from Ti precursor solutions. The precursor effect has been evidenced on the crystal structure nano-sized titanium dioxide on FTO were prepared by The electrodeposition method from a peroxo-titanium solution. The X-ray diffraction (XRD) shows that the as-deposited film was amorphous.

The scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) showed the homogeneity and medium roughness of the films. The electrochemical behavior of such films shows the characteristic irreversible system, and more electric activity of the as-deposited titanium

(non-heated) films, the testing photo catalysts film to removing some dyes gave a positive results by Spectro photochemical measurements, The absorbance intensity decreased more in TiO₂ presence than in that of carbon graphite. Such tests prove the value of electrodeposited TiO₂ as a photo catalyst for dyes degradation on the TiO₂ photocatalyst surface under illumination,. The absorbance intensity decreased more in TiO₂ presence than in that of carbon graphite. Such tests prove the value of electrodeposited TiO₂ as a photo catalyst for dyes degradation.

This study provide in important result given by the characterization of the thin film plotted in the noncommercial plate. The behavior of UV-irradiated for twenty and thirty minute on Eriochrome black T concentration is increased.

Acknowledgements

We are grateful to scientific and higher education Algerian ministry, Algeria for the financial support of this work, and we will thank DAC-OGR for the experimental help and support, our thanks, also for Saleh Hachemi who supplied us some chemical.

References

- [1] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jlassi, *Superlattices and Microstructures* **70**, 61 (2014).
- [2] R. Hussin, K. L. Choy, X. H. Hou, *Advanced Materials Research*, 352 (2016).
- [3] M. Kitano, K. Funatsu, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, *Environmentally Benign Photocatalysts* **110**, 545 (2010).
- [4] T. Miyata, S. Tsukada, T. Minami, *Thin Solid Films* **496**, 136 (2006).
- [5] D. M. Rojas, H. Sun, D. C. Iza, J. Weickert, L. Chen, H. Wang, *Research and Applications* **21**, 393 (2013).
- [6] I. J. Ani, U. G. Akpan, M. A. Olutoye, B. H. Hameed, *Journal Cleaner Product* **250**, 930 (2018).
- [7] D. Arivukarasan, R. Venkatesh, A. J. Josephine, *Journal of solid state Science* **45**, 92 (2019).
- [8] W. Yang, C. A. Wolden, *Thin Solid Films* **515**, 1708 (2006).
- [9] E. Yuliza, S. Saehana, D. Y. Rahman, M. Rosi, A. Mikrajuddin, *Materials Science Forum*, 85 (2013).
- [10] X. Zhang, Y. Chen, H. Lei, S. Zhao, F. Han, X. Xiang, *Materials & Design* **89**, 476 (2016).
- [11] C. Zawawi, S. Salleh, L. O. Jew, *Journal of Physics, IOP publishing* **1027**, 012014 (2013).
- [12] B. Abderrahmane, A. Djamila, M. Aicha, *Mater Sci. Semicond Process* **27**, 877 (2014).
- [13] K. Subbian, K. Nonomura, T. Yoshida, *Solid State Ionics* **151**, 19 (2002).
- [14] L. C. Jiang, W. D. Zhang, *Electroanalysis* **21**(8), 988 (2009).
- [15] S. Kinoshita, Y. Shinya, J. Miyazaki, *Physical Review E* **83**(5), 051917 (2008).
- [16] M. Kiyama, T. Akita, Y. Tsutsumi, T. Takada, *Chem. Letter* **1**(1), 21 (1972).
- [17] D. Lincot, *Thin Solid Films* **487**(1-2), 40 (2005).
- [18] W. Kerr, L. Lei, *Low Temperature Fabrication of an Indium-Free Dye-Sensitized Solar Cell: Based on Commercially Available Polymer Substrates*, doctoral dissertation, (2015).
- [19] W. Baran, A. Makowski, W. Wardas, *Dyes and Pigments* **76**, 226 (2008).
- [20] J. Chen, P. Yang, Y. Liao, J. Wang, H. Chen, H. Sun, *ACS applied materials & interfaces* **7**, 4423 (2015).
- [21] C. Natarajan, G. Nogami, *J Electrochem. Soc.*, 143 (1996).
- [22] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska, *J. Power Sources* **181**(1), 200846.