

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : **Science de la matière**
Filière : **Chimie**
Spécialité : **Chimie Physique**

Mémoire de Master

Thème

**Elaboration et caractérisation des couches minces PbS/Si
pour la valorisation de CO₂ par voie photo-
électrochimique**

Présentés par :

**OUERK Amine
ALLAD Lila**

Évalué , le 04/ Octobre/ 2021, devant le Jury composé de :

**M^{me} DERMECHE Leila
M^{me} MOHELLBI Dalila
M^{me} KACI Samira
M^{me} ALLAM Djaouida**

**Professeur
Professeur
MRA, Habilité
MCB**

**UMMTO
UMMTO
CRTSE
UMMTO**

**Président
Examinatrice
Promotrice
Co-promotrice**

Session 2020 / 2021

Remerciement

Nous remercions notre Dieu le miséricordieux, de nous avoir amené à réaliser ce modeste Travail, lequel n'aurait pas pu se concrétiser sans la contribution de plusieurs personnes.

M^{me} KACI Samira, Maître de Recherche A, Habilité CRTSE

Nous la remercions vivement de nous avoir fait l'honneur de diriger ce travail dont elle n'a jamais épargné aucun effort pour nous guider dans le chemin sinueux de la recherche, avec sa clairvoyance et ses corrections méticuleuses, nous avons préparé ce travail dans des conditions favorables, et nous avons été sensible à son hospitalité et sa disponibilité à travers l'accueil qui nous a toujours réservé.

Veillez Madame, trouvé dans ce travail l'expression de notre gratitude et nos sentiments respectueux. Qu'ALLAH vous protège et vous accorde santé, bonheur et prospérité à vous et votre famille.

M^{me} ALLAM Djaouida, Maître de conférences B UMMTO

Nous tenons aussi à exprimer nos vifs remerciements à notre Co-promotrice, pour son aide, ses explications et ses conseils judicieux qui ont amélioré la réalisation de ce mémoire.

M^{me} DERMECHE Leila, Professeur UMMTO

Nous vous remercions pour l'honneur que vous nous faites pour la présidence de ce jury. Nous portons une grande considération et respect pour votre sérieux et compétence professionnelle.

Veillez trouver ici, Madame, le témoignage de notre respect le plus profond et nos remerciements les plus sincères.

M^{me} MOHELLBI Dalila, Professeur UMMTO

Permettez-nous de vous exprimer nos sincères remerciements. C'est un honneur que vous nous faites en acceptant d'examiner ce mémoire avec plaisir et sans conditions.

Que ce travail soit pour nous l'occasion de vous exprimer notre admiration ainsi que notre gratitude. Veillez accepter Madame, nos sentiments les plus respectueux.

Nous adressons nos profonds remerciements à tous les chercheurs de CRTSE qui ont su créer une ambiance agréable et esprit conviabilité de coopération amicale, notamment à : Noureddine GUABOUZE, Hocine CHERAGA, Faouzi KEZZOULA, Yahia OUADAH, Karima BENFADEL, Isma BOZETINE, Assia BOUKEZZATA, Chafiaa YDDADENE, Malika BEROUAKEN et Chaima TORKI.

Nous tenons aussi à remercier Monsieur Smain HOCINE le directeur de laboratoire chimie appliqué et génie chimique, et aussi Madame Zaina MEZINE pour son aide et Madame Bahia BAZIZ et Sabrina MEZINE.

Nous tenons aussi à remercier toutes les personnes, qui ont contribué de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

*À celle qui n'a jamais cessé de m'orienter, de m'encourager et de me guider
vers le bon chemin,*

À ma très chère mère.

*À mon très cher père pour l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de porter à mes
études et pour ces sacrifices qu'il a fait pour me voir un jour réussir.*

À mon frère et ma sœur

Yanis et Iamía

À tous les membres de ma grande famille

Amine OUERK

Dédicace

Que ce travail témoigne de mes respects :

À mes chers parents

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

À ma très chère grand-mère

L'ange de ma vie. Que dieu te protèges pour nous

À mes très chères sœurs

Dieu vous bénissent.

À mes nièces Aylène et Naya

La joie et le bonheur de notre famille

À mon oncle Ali et sa famille

Qui m'a efficacement aidé

À mon beau frère

Mouloud

À mes amies

Lamia, Rabea, Hind, Saida, Amel, Chahinaz et Hana.

À toute la famille OUERK

Lila ALLAD

SOMMAIRE

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

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1 Introduction.....	8
I.2 Principales définition.....	8
I.2.1 Réactions photochimiques.....	8
I.2.2 Réactions photo-électrochimique	8
I.2.2.1 Photocatalyse	9
I.2.2.2 Photo-électrocatalyse	9
I.2.2.3 Photoélectrode	9
I.2.3 Photo-électrolyse de l'eau	10
I.3 La photoélectrocatalyse du CO ₂	10
I.3.1 Principes de fonctionnement de processus photo-électrochimique de CO ₂	11
I.3.2 Critères des matériaux destinés pour la photo-électrochimique.....	12
I.3.3 Types de systèmes de photo-électrochimique utilisés pour la réduction du CO ₂	16
I.3.3.1 Système photo-électrochimique basé sur une photoanode	16
I.3.3.2 Système photo-électrochimique à base de photocathode	17
I.3.3.3 Système photo-électrochimique basé sur une photoanode et une photocathode ..	17
I.4 Efficacité.....	20
I.5 Stabilité / photo-corrosion.....	20
I.6 Rappel sur les paramètres d'une réaction électrochimique.....	20
I.6.1 Chaîne électrochimique	21
I.6.2 Choix et positionnement des électrodes	22
I.6.3 Techniques de voltammétrie	23
I.6.3.1 Voltammétrie linéaire ou polarisation linéaire.....	23
I.6.3.2 Voltammétrie cyclique	24
I.7 Conclusion	25

Chapitre II: Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation

II.1 Introduction	31
-------------------------	----

II.2 Nettoyage des substrats en silicium.....	31
II.3 Modification de surface des substrats en silicium.....	31
II.3.1 Texturisation pyramidale	31
II.3.2 Nanostructuration en nanofils	32
II.3.3 Structuration binaire en pyramides+nanofils	34
II.4 Dépôt des couches minces de sulfure de plomb(PbS)	34
II.4.1 Mode opératoire	34
II.5 Réduction Photoélectrochimique du gaz CO ₂	35
II.5.1 Montage expérimental.....	36
II.6 Technique et méthodes de caractérisation	37
II.6.1 Microscopie Electronique à Balayage	37
II.6.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible	37
II.6.3 La diffraction des rayons X.....	38
II.7 Caractérisation photoélectrochimique par Voltampérométrie linéaire, cyclique et Chronoampérométrie.....	38
II.8 Analyse par Chromatographie en phase gazeuse	40
II.9 Conclusion	40

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction	44
Partie A : Caractérisations Physico-chimiques	
III.2 Analyse structurelles par DRX.....	44
III.3 Analyse morphologiques par MEB	46
III.3.1 Analyse morphologiques des substrats de silicium avec modification de surfaces ..	46
III.3.1.1 Mécanisme de formation des pyramides.....	46
III.3.1.2 Mécanisme de formation des nanofils	48
III.3.2 Analyse morphologiques des films minces de Sulfure de Plomb	48
III.3.2.1 Mécanisme de PbS	49
III.4 Propriétés optiques.....	50
III.4.1 Mesure de la Réflectance des substrats de silicium.....	50

III.4.2	Mesure de la Réflexion et du film mince de PbS élaboré sur silicium.....	51
III.5	Calcul du gap optique.....	52
III.6	Construction du diagramme des bandes d'énergies de la structure Si/PbS.....	53
III.7	Analyse élémentaire des films minces de PbS.....	54
III.8	Propriétés photoélectrochimique des différentes photoélectrodes PbS/Si	55
III.9	Caractérisation des photocathodes par voltammétrie à balayage linéaire.....	55
III.9.1	Influence de la nature du polissage sur la texturisation pyramidale.....	56
III.9.1.1	Electrodes à base de silicium poli miroir plat/PbS	58
III.9.1.2	Electrodes à base de silicium poli basique plat/PbS	58
III.9.1.3	Electrodes à base de silicium avec Texturisation pyramide /PbS.....	59
III.9.1.4	Electrodes à base de silicium nanofils/PbS	59
III.9.2.5	Electrodes à base de silicium avec Texturisation pyramidale+nanofils/PbS.....	60
III.9.2.6	Electrode à base de Si poli basique par texturisation pyramidale + nanofils/PbS	61
Partie B : Réduction par Photoélectrocatalyse du CO ₂		
III.10	Caractérisation des photocathodes par voltammétrie cyclique.....	62
III.10.1	Electrode à base de Si pyramides/PbS.....	62
III.10.2	Electrode à base de Si nanofils/PbS.....	63
III.10.3	Electrode à base de Si pyramides +nanofils (2h)/PbS	63
III.10.4	Electrode à base de Si pyramides + nanofils (5 min) /PbS.....	63
III.11	Caractérisation par Chromatographie gazeuse	65
III.12	Conclusion.....	67
Conclusion générale		71

LISTE DES FIGURES

Figure. I : Schéma de la conversion photo-électrocatalytique du CO₂ en carburants et produits à valeur ajoutée 1

CHAPITRE I

Figure I.1 : Schémas illustrant la différence entre réacteur photochimique (à gauche) et réacteur photo-électrochimique (à droite) 9

Figure I.2 : Schéma des phénomènes de courbure de bande et des réactions de transfert d'électrons dans un semi-conducteur de type p (p-SC) pour la conversion du CO₂ : (a) à l'équilibre dans l'obscurité, (b) sous irradiation lumineuse, (c) électrocatalyse, et (d) PEC 12

Figure I.3 : (a) Positions des bandes de conduction et de valence de quelques photocatalyseurs (b) principales réactions de réduction du CO₂ et leur potentiels redox **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I.4 : Amélioration des performances photo-catalytiques des semi-conducteurs: (a) Metal NPs/Semi-conducteur, (b) Semi-conducteur hétérojonction, (c) Schéma Z directe, (CDs)/Semi-conducteur..... 16

Figure I.5 : Illustrations schématiques de trois réacteurs possibles séparés par des membranes échangeuses de protons pour la réduction photoélectrochimique du CO₂ 18

Figure I.6: Schéma d'un réacteur PEC de type H pour la conversion du CO₂ en divers combustibles et produits à valeur ajoutée..... 19

Figure I.7 : Courbe intensité □ potentiel caractéristique d'une cellule d'électrolyse..... 23

Figure I.8 : Courbes de Voltammétrie cyclique des la réaction d'évolution d'Hydrogène (HER) et celle de l'oxygène (OER) opérées avec une électrode de carbone (courbe en noir) et d'une électrode à base de Nickel 24

CHAPITRE II

Figure II. 1 : Matériels utilisés pour la texturisation pyramide du silicium 32

Figure II. 2 : (a) silicium avant la texturisation (b) silicium texturisé en pyramide 32

Figure II.3 : (a) observation des échantillons de silicium pendant la nanostructuration de en nanofils (b) aspect des échantillons de Silicium après nanostructuration en nanofils 33

Figure II.4 : représente une photo d'un échantillon de silicium de mauvaise qualité qui a subi une nanostructuration en nanofils..... 34

Figure II.5 : (a) structuration binaire du Silicium : texturisation en pyramides couplée à une nanostructuration en nanofils (b) image de l'échantillon obtenu	34
Figure II.6 : Préparation du bain chimique pour le dépôt de couche mince de PbS.....	35
Figure II.7: Evolution de la réaction et changement de couleur dans le bêcher (a) avant et (b) après 16 min du début du dépôt	35
Figure II.8: Schéma du dispositif utilisé pour l'injection et la réduction du CO ₂	36
Figure II.9: Schéma de diffraction de rayon X par une famille de plan (hkl)	38
Figure II.10: Schématisation du montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.....	39
Figure II.11: photo réelle de la cellule électrochimique utilisée.....	39
Figure II.12: Montage de la caractérisation par chromatographie gazeuse utilisée	40

CHAPITRE III

Figure III.1: Spectre de diffraction des rayons X de la couche mince nanocristalline de PbS chimiquement déposée	45
Figure III.2 : Image MEB de substrat de silicium Si(100) (a) texturisé en pyramides poreux (b) nanostructurés en nanofils (c texturation pyramides+ nanofils) avec double texturation pyramides+ nanofils (t=5min) (d) avec double	46
Figure III.3 : Schéma montre la formation de la liaison Si—OH	47
Figure III.4 : Schéma illustrant la déshydratation du silicate	47
Figure III.5 : Schéma montre la formation des pyramides	47
Figure III.6 : Principe de formation de nanofils de silicium par gravure chimique dans une solution aqueuse d'HF/AgNO ₃	48
Figure III.7 : Images MEB de substrat de silicium Si texturisé (a) en pyramides (b) en nanofils (c) en pyramides+ nanofils, après déposition d'une couche mince de PbS.....	49
Figure III.8 : Mesures des réflectances des différents substrats de silicium poli basique et poli miroir avant modification de surface.....	50
Figure III.9 : Mesures des réflectances des différents substrats du silicium plat et ceux avec modification de surface	51
Figure III.10 : Mesures des réflectances des différents substrats du silicium plat avant et après déposition de la couche mince de PbS.....	52
Figure III.11 : Estimation du gap optique du film mince de PbS.....	53

Figure III.12 : Construction du diagramme des positions des bandes énergétique d'une hétérostructure Si/PbS	54
Figure III.13 : Spectres EDS de deux couches minces de nc-PbS déposées sur substrat de Si(100).....	55
Figure III.14 : Comparaison des LSV des électrodes de travail de silicium avec texturisation pyramidale en fonction de la nature du polissage effectué avant traitement.....	57
Figure III.15 : Comparaison des LSV d'une électrode de travail de Silicium poli miroir type « p » sans/avec Dépôt de PbS (16 min) à l'obscurité et sous lumière.....	58
Figure III.16 : Comparaison des LSV d'une électrode de travail de Silicium poli basique type « p » avec texturisation pyramidale avec/sans PbS (16 min) à l'obscurité et sous lumière.....	58
Figure III.17 : Comparaison des LSV d'une électrode de travail de Silicium poli miroir type « p » avec texturisation pyramidale avant et après dépôt de PbS (16 min) à l'obscurité et sous lumière.....	58
Figure III.18 : Comparaison des LSV d'une électrode de travail de Silicium poli miroir type « p » en nanofils (1H) avant et après dépôt de PbS (16 min) à l'obscurité et sous lumière.....	59
Figure III.19 : Comparaison des LSV d'électrodes en silicium poli miroir type « p » nanostructuré en nanofils (2H) avec et sans dépôt de PbS (18 min) à l'obscurité et sous lumière.....	60
Figure III.20 : Comparaison des LSV d'une électrode de travail de Silicium poli miroir type « p » avec texturisation pyramidale + nanofils (1H) avant et après dépôt de PbS (16 min) à l'obscurité et sous lumière.....	60
Figure III.21 : Comparaison des LSV des électrodes de travail de silicium poli basique type « p » avec texturisation pyramidale couplée à une nanostructuration en nanofils (2H) avant et après dépôt de PbS (16 min) à l'obscurité et sous lumière	61
Figure III.22 : Courbe de Voltammétrie cyclique d'une électrode de travail à base de Si avec texturisation pyramidales avec dépôt de PbS, après 30 min de barbotage du gaz CO ₂	62
Figure III.23 : Courbe de Voltammétrie cyclique d'une électrode de travail à base de Si Nanofils avec dépôt de PbS, après 30 min de barbotage du gaz CO ₂	63
Figure III.24 : Courbe de Voltammétrie cyclique d'une électrode de travail à base de Si avec texturisation pyramidales + Nanofils avec dépôt de PbS, après 30 min de barbotage du gaz CO ₂	63
Figure III.25 : Courbe de Voltammétrie cyclique d'une électrode de travail à base de Si avec texturisation pyramidales + Nanofils (5min) avec dépôt de PbS, après 30 min de barbotage du gaz CO ₂	64

Figure III.26 : (a) Analyse par EDS et (b) observation au MEB correspondante relatives à un échantillon d'électrode à base de nanofils de silicium/PbS à la fin du processus photoélectrochimique 65

Figure III.27 : Pourcentage du Méthanol produit par type d'électrode de travail utilisée 67

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1: Principales réactions de réduction du CO ₂ et leurs potentiels redox.....	14
--	----

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Distances inter réticulaires des plans atomiques des nanoparticules de PbS comparées à celles du fichier JPDS (fiche N° 05-0592)	44
Tableau III.2 : Potentiels redox standards possibles issus de la réaction cathodique	61

Etat des abréviations utilisées

Symbole

BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
DRX	Diffraction des rayons X
E_A	Potentiel de l'anode
E_C	Potentiel de la cathode
EC	Energie de conduction
EDI	Eau désionisée
EV	Energie de valence
E_g	Energie de gap
E_F	Niveau de Fermi
HER	Réaction d'évolution d'Hydrogène
H^+	Ions hydrogène
h^+	Trou
I	Courant
i	Densité
LSV	Linear Sweep voltammetry
LCAGC	Laboratoire Chimie Appliqué et Génie Chimique
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
OER	Réaction d'évolution de l'oxygène
PEC	Photo-électrochimique
S	Surface
UICPA	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
WE	Electrode de travail
η_A	Surtension anodique
η_C	Surtension cathodique

INTRODUCTION GENERALE

Les énergies dites fossiles sont encore aujourd'hui la source principale d'électricité, via l'utilisation des centrales thermiques. Ces centrales thermiques brûlent du combustible d'origine fossile (pétrole ou autres hydrocarbures, gaz conventionnel ou non, charbon) et utilisent la chaleur libérée lors de la combustion pour produire de la vapeur d'eau, qui à son tour produit de l'électricité via une turbine. Les principales conséquences de l'utilisation des énergies fossiles sont donc une diminution des stocks [1], menant à des exploitations plus coûteuses et des tensions géopolitiques, mais surtout des rejets importants de CO₂ (43.1 Gt par an en 2019) [2]. Ces émissions sont bien trop importantes pour être « absorbées » par le cycle naturel du carbone (environ 45 % du CO₂ émis reste dans l'atmosphère) [3] et très peu réutilisées par l'homme (moins de 1 %, notamment pour des difficultés de capture et de séparation avec les autres gaz) [4]. Par conséquent, le recyclage ou la conversion du CO₂ en carburants et autres produits à valeur ajoutée est une option intéressante pour faire face au réchauffement climatique et à la crise énergétique sans entraver le développement et l'urbanisation [5,6]. La conversion catalytique du CO₂ aux carburants liquides est un objectif critique qui aurait un impact positif sur le bilan carbone mondial en recyclant le CO₂ en carburants utilisables. Le retour du CO₂ à un état utile par activation/réduction est un problème scientifiquement difficile, nécessitant des catalyseurs appropriés et un apport d'énergie. Les domaines de la catalyse chimique, de l'électrochimie, de la photochimie et de la physique et de l'ingénierie des semi-conducteurs posent plusieurs défis fondamentaux [7].

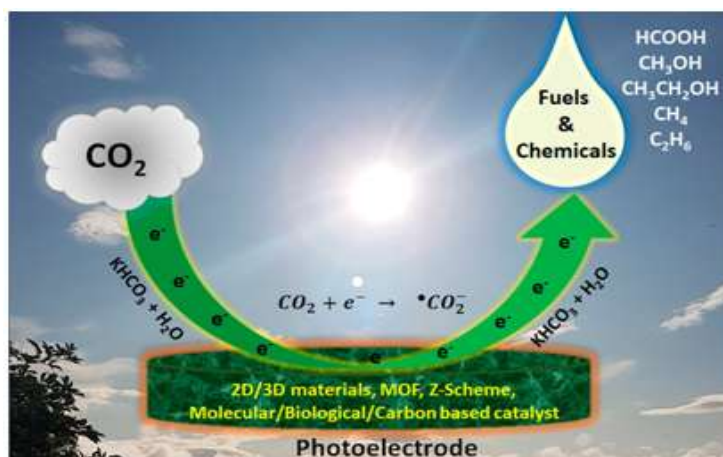


Figure. I : Schéma de la conversion photo-électrocatalytique du CO₂ en carburants et produits à valeur ajoutée [8]

La recherche dans le domaine de la réduction photochimique et photo-électrochimique du CO₂ a connu une croissance rapide au cours des dernières décennies. Cet

effort de recherche croissant est une réponse des scientifiques à la quantité croissante de CO₂ dans l'atmosphère et la croissance régulière de la demande mondiale de carburant [7]. La conversion du dioxyde de carbone (CO₂) en carburants et produits à valeurs ajoutée est l'une des inventions les plus importantes pour faire face au réchauffement climatique et aux besoins énergétiques. La photosynthèse artificielle qui produit du formiate, du formaldéhyde, de l'acide formique, du méthane, du méthanol, de l'éthanol ainsi que d'autres dans la conversion photo-électrochimique (PEC) du CO₂ [8].

De nombreuses procédures telles que le processus photo-électrochimique(PEC) [9,10], photo catalyse [11,12], électrocatalyse [13,14], thermocatalyse [15,16], radiolyse [17,18] et biochimique [19,20] ont déjà été utilisées pour la conversion du CO₂. Parmi elles, la PEC est identifiée comme la méthode idéale pour convertir le CO₂ en produits sélectifs gazeux (par exemple, méthane, éthane, etc.) et liquides (par exemple, formiate, méthanol, éthanol, etc.) sous irradiation solaire, en particulier pour les liquides produits à température et pression ambiantes [21,22]. Cette technologie est également appelée photosynthèse artificielle car, elle imite le cycle énergétique de la nature [23,24].

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés au processus photo-électrochimique du CO₂ pour la production des ions d'hydrogène par photodissociation de l'eau et à la réduction du CO₂, en utilisant un photo-catalyseur composé de deux semi-conducteurs le silicium et le sulfure de plomb (PbS) capables de dissocié l'eau et de photo-réduire le CO₂, cette combinaison des deux semi-conducteurs a pour objectif la confection d'une photoélectrode capable de transformer le CO₂, considéré comme contrainte, en des produits à valeur ajoutée, essentiellement du méthanol, pour pouvoir l'exploiter comme carburant.

Le présent mémoire s'articule principalement sur trois grandes parties :

Le chapitre 1: est dédié aux définitions et aux notions importantes très utiles pour la bonne compréhension du sujet afin d'assurer le bon déroulement de la partie expérimentale.

Le chapitre 2 : traite la partie expérimentale en détail ainsi que la description des quelques techniques de caractérisation utilisées pour l'identification des matériaux, Il concerne aussi l'application de la photoélectrocatalyse pour la réduction du CO₂ utilisant l'eau comme entité réductrice. La description des moyens utilisés et l'évolution du procédé ont été abordées en détail. L'exploitation des résultats, assurée par l'emploi d'appareillages de caractérisation

principalement utilisés pour suivre le procédé afin de confirmer la conversion du CO₂ en produits à valeur ajoutée, a été abordée en détail.

Le chapitre 3 : sera dédié à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus par les caractérisations physico-chimique, voltammétrie cyclique et aussi chromatographie gazeuse pour l'identification des produits obtenus.

Enfin, le présent mémoire se termine par une conclusion générale.

REFERENCES

Références introduction générale

- [1] Kumar. B, Llorente. M, Froehlich. J, Dang. T, Sathrum. A, Kubiak. C. Réduction photochimique et photo-électrochimique du CO₂. Annu. Rév. Phys. Chem. **(2012)**, 63(1), 541 – 569.
- [2] <https://www.lemonde.fr/blog/huet/2019/12/04/368-gigatonnes-de-co2-emis-en-2019/>.
- [3] Suchet. P. A. Le cycle biogéochimique du carbone. L'Actualité chimique **(2013)** ,1(1), 371-372.
- [4] Hu. B, Guild. C, Suib. S. L. Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products. Journal of CO₂ Utilization , **(2013)**,1(0), 18-27.
- [5] Duan. Y.X , Meng. F.L, Liu. K. H, Yi. S. S, Li. S. J, Yan .J. M, Jiang. Q. Amorphizing of Cu nanoparticles toward highly efficient and robust electrocatalyst for CO₂ reduction to liquid fuels with high faradaic efficiencies. Adv. Mater. **(2018)** , 30 (14), 170619 .
- [6] Trickett. C. A, Helal. A, Al-Maythaly. B. A, Yamani. Z. H, Cordova. K. E, Yaghi. O. M. The chemistry of metal–organic frameworks for CO₂ capture, regeneration and conversion. Nature Reviews Materials **(2017)**, 2 (8), 17045.
- [7] Kumar. B, Llorente. M. Froehlich. J, Dang. A, Sathrum. T, and Kubiak. C. P photochemical and Photoelectrochemical reduction of CO₂.Annu.Rev.Phys.Chem.**(2012)**,63,541-569.
- [8] Kumaravel. V , Bartlett. J, and Suresh C. Pillai. Photoelectrochemical Conversion of Carbon dioxide (CO₂) into Fuels and Value-Added products. ACS Energy Letters. **(2020)** , 5, 486–519.
- [9] Yang. D, Yu. H, He. T, Zuo. S, Liu. X., Yang. H, Ni. B, Li. H, Gu. L, Wang. D. Visible-light-switched electron transfer over single porphyrin-metal atom center for highly selective electroreduction of carbon dioxide. Nat. Commun. **(2019)**, 10 (1), 1– 10.
- [10] Chen. J, Yin. J, Zheng. X., Ait Ahsaine. H., Zhou. Y, Dong. C, Mohammed. O. F, Takanabe. K., Bakr. O. M. Compositionally Screened Eutectic Catalytic Coatings on Halide Perovskite Photocathode for Photo-Assisted Selective CO₂ Reduction. ACS Energy Letters. **(2019)**, 4 (6), 1279– 1286.
- [11] Meng. A, Zhang. L, Cheng. B, Yu. J. TiO₂–MnO_x–Pt Hybrid Multiheterojunction Film Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic CO₂-Reduction Activity. ACS Appl. Mater. Interfaces,**(2019)**, 11 (6), 5581– 5589.
- [12] Wang. S, Xu. M, Peng. T, Zhang. C, Li. T, Hussain. I, Wang. J, Tan. B. Porous hypercrosslinked polymer-TiO₂-graphene composite photocatalysts for visible-light-driven CO₂ conversion. Nat. Commun. **(2019)**, 10 (1), 676.
- [13] Huang. J, Buonsanti. R. Colloidal nanocrystals as heterogeneous catalysts for electrochemical CO₂ conversion. Chem. Mater. **(2019)**, 31 (1), 13– 25

- [14] Wang. Y.-R, Huang. Q, He. C.-T, Chen. Y, Liu. J, Shen. F.-C, Lan. Y.-Q. Oriented electron transmission in polyoxometalate-metalloporphyrin organic framework for highly selective electroreduction of CO₂. *Nat. Commun.* **(2018)**, 9 (1), 4466.
- [15] Currie. R, Mottaghi-Tabar. S, Zhuang. Y, Simakov. D. S. Design of an Air-Cooled Sabatier Reactor for Thermocatalytic Hydrogenation of CO₂: Experimental Proof-of-Concept and Model-Based Feasibility Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **(2019)**, 58 (29), 12964– 12980.
- [16] Tackett .B. M, Gomez. E, Chen. J. G. Net reduction of CO₂ via its thermocatalytic and electrocatalytic transformation reactions in standard and hybrid processes. *Nature Catalysis.* **(2019)**, 2, 381– 386.
- [17] Lisovskaya. A, Bartels. D. M. Reduction of CO₂ by hydrated electrons in high temperature water. *Radiat. Phys. Chem.* **(2019)**, 158, 61– 63.
- [18] Grodkowski. J, Neta. P. Copper-catalyzed radiolytic reduction of CO₂ to CO in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B.* **(2001)**, 105 (21), 4967– 4972.
- [19] Liu. X, Kang. F, Hu. C, Wang. L, Xu. Z, Zheng. D, Gong. W, Lu. Y, Ma. Y, Wang. J. A genetically encoded photosensitizer protein facilitates the rational design of a miniature photocatalytic CO₂-reducing enzyme. *Nat. Chem.* **(2018)**, 10 (12), 1201.
- [20] Efrati. A, Lu. C.-H, Michaeli. D, Nechushtai. R, Alsaoub. S, Schuhmann. W, Willner. I. Assembly of photo-bioelectrochemical cells using photosystem I-functionalized electrodes. *Nature Energy.* **(2016)**, 1 (2), 15021.
- [21] Wang. P, Wang. S, Wang. H, Wu. Z, Wang. L. Recent Progress on Photo-Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *Particle & Particle Systems Characterization* . **(2018)**, 35 (1), 1700371
- [22] Kang. U, Yoon. S. H, Han, D. S, Park. H, Synthesis of Aliphatic Acids from CO₂ and Water at Efficiencies Close to the Photosynthesis Limit Using Mixed Copper and Iron Oxide Films. *ACS Energy Letters.* **(2019)**, 4, 2075– 2080.
- [23] Liu. C, Colón. B. C, Ziesack. M, Silver. P. A, Nocera. D. G. Water splitting–biosynthetic system with CO₂ reduction efficiencies exceeding photosynthesis. *Science.* **(2016)**, 352 (6290), 1210– 1213.
- [24] Jang. Y. J, Jeong. I, Lee. J, Lee. J, Ko. M. J, Lee. J. S. Unbiased sunlight-driven artificial photosynthesis of carbon monoxide from CO₂ using a ZnTe-based photocathode and a perovskite solar cell in tandem. *ACS Nano.* **(2016)**, 10 (7), 6980– 6987
-

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les principales définitions en relation avec les réactions photochimiques et de donner les éléments de base nécessaires pour appréhender la mise en œuvre des réactions photochimiques en réacteurs intensifiés. Il s'étalera en particulier sur le processus photo-électrochimique, qui est un des piliers de la photosynthèse artificielle, en détaillant quelques notions liées à la réduction photo-électrochimique du CO₂ ainsi que les différents photo-réacteurs utilisés. On se focalisera sur les technologies photochimiques émergentes existantes dans ce domaine. Les différentes technologies de sources lumineuses et de photo-réacteurs seront classées selon les paramètres que nous avons identifiés comme pertinents.

I.2 Principales Définitions

I.2.1 Réactions photochimiques

La réaction photochimique a lieu à la suite de l'absorption, par une molécule, d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée. Ceci conduit à la création d'un état excité de la molécule qui va alors subir des transformations chimiques ou physiques. Le domaine de longueurs d'ondes utilisé pour une telle excitation se situe entre 200 nm et 700 nm (ultraviolet et visible) correspondant à des énergies entre 600 et 170 kJ/mol. [1]

I.2.2 Réactions photo-électrochimique

L'effet photo-électrochimique correspond à la transformation de l'énergie des photons absorbés par ce système en énergie électrochimique. L'objet de la photoélectrochimie est l'étude des modifications des propriétés électrochimiques de l'interface solide/solution électrolytique dues à l'illumination. Cette modification peut affecter l'une ou l'autre des deux phases en contact selon leur nature, l'énergie des photons sert à exciter des électrons qui se retrouvent dans un état énergétique plus élevé que le niveau fondamental. L'énergie ainsi transmise au matériau peut ensuite être utilisée sous diverses formes (électrique, chimique...). A cette catégorie se rattachent les études concernant la photosynthèse artificielle qui convertit l'énergie solaire directement en carburant photoélectrocatalyse. La cellule utilisée comprend une photoélectrode et une contre-électrode immergées dans une solution d'électrolyte [2].

Des Schémas illustrant la différence entre réacteur photochimique et réacteur photo-électrochimique sont donnés dans la figure I.1.

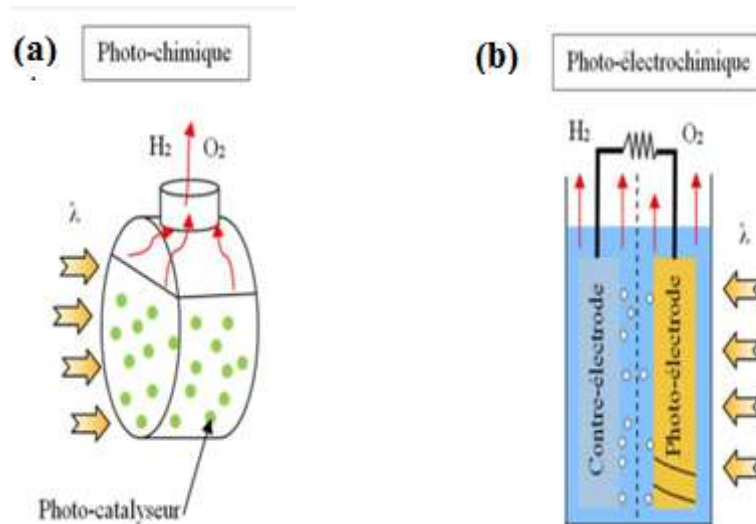


Figure I.1 : Schémas illustrant la différence entre réacteur photochimique (à gauche) et réacteur photo-électrochimique (à droite) [3]

I.2.2.1 Photocatalyse

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons. En effet, les photons sont ici absorbés par un photo-catalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide, L'absorption, par un photo-catalyseur de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (E_c-E_v), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). [4]

I.2.2.2 Photo-électrocatalyse

La photoélectrocatalyse est fondée sur l'absorption de photons d'énergie, par un photo-catalyseur, dans ce cas, les photo-catalyseurs sont intégrés dans un réacteur Photo-électrochimique (PEC), inspiré des piles à combustible. Ce système permet la séparation physique des phénomènes mis en jeu [5].

I.2.2.3 Photoélectrode

La photoélectrode est une électrode capable d'initier des transformations électrochimiques après avoir absorbé des quanta de lumière (définition par l'UICPA). Dans le contexte de la séparation de l'eau solaire, la photoélectrode est constituée d'un semi-conducteur film sur un matériau électriquement conducteur (substrat) pour l'oxydation ou la réduction de l'eau (photoanode ou photocathode, respectivement) ; le courant électrique généré est ensuite utilisé [2].

I.2.3 Photo-électrolyse de l'eau

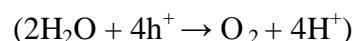
La photo-électrolyse est une technique de dissociation de la molécule d'eau qui est assurée par rayonnement solaire et énergie électrique [6]. Le rayonnement solaire et l'énergie électrique sont convertis en énergie chimique. La conversion solaire se fait à travers le support d'un semi-conducteur qui facilite l'absorption des photons. Ces électrodes (photo-actives) qui sont immergées dans un électrolyte aqueux sont appelées cellules photo-électrochimique (PEC). Sous leur forme la plus simple, elles peuvent être décrites comme des dispositifs photovoltaïques/électrolytiques intégrés ou monolithiques. Bien qu'intrinsèquement simples, les aspects scientifiques et de développement des matériaux de cellules PEC pour la production d'hydrogène sont encore au stade préliminaire de la recherche fondamentale.

I.3 La photoélectrocatalyse du CO₂

Le principe de la photoélectrocatalyse consiste à faire réagir le CO₂ avec des protons et des électrons qui sont produits par la dissociation de l'eau [7]. Cette technique est réalisable grâce à l'intervention d'un photo-catalyseur. Les réactions permettent la synthèse d'hydrocarbures de synthèse ou de composés oxygénés.

Deux techniques sont développées :

- Soit les photo-catalyseurs agissent directement sur le CO₂ et la vapeur d'eau. La dissociation de l'eau et la réduction du CO₂ est réalisée de manière concomitante
- Soit les photo-catalyseurs sont intégrés dans un réacteur Photo-électrochimique (PEC), inspiré des piles à combustible. Ce système permet la séparation physique de la dissociation de l'eau et de la réduction du CO₂.
- Fondamentalement, le système PEC est composé d'un compartiment cathodique et d'un compartiment anodique et la réaction d'oxydation de l'eau se produit dans le compartiment anodique. Les protons générés pendant l'oxydation de l'eau :



Dans le compartiment anodique sont transférés vers le compartiment cathodique, où le CO₂ est dissout, et ce, à travers la membrane échangeuse de protons par la force motrice du gradient de concentration [8].

I.3.1 Principes de fonctionnement de processus photo-électrochimique de CO₂

Les principes de fonctionnement d'un processus PEC de CO₂ [9] basé sur une seule photoélectrode et une contre-électrode métallique sont illustrés dans le diagramme d'énergie de la Fig I.2. Il s'agit de la configuration la plus simple possible, composée de deux électrodes : une électrode semi-conductrice photo-active et une contre-électrode métallique, toutes les deux sont immergées dans une solution électrolytique qui permet le transport des espèces ioniques. Le matériau photo-actif peut être un semi-conducteur de type n ou de type p.

Un semi-conducteur ayant un grand nombre d'électrons dans la bande de conduction est un semi-conducteur de type n, alors que dans un semi-conducteur de type p, les trous sont les porteurs majoritaires.

Par conséquent, une photoanode est un semi-conducteur de type n dans les cellules de séparation d'eau par voie PEC, l'oxydation de l'eau en oxygène et ions H⁺ se produit à l'interface du semi-conducteur/électrolyte, la photocathode est un semi-conducteur de type p fais réagir les ions H⁺ libérés de la dissociation de l'eau à la photoanode avec le CO₂ en produits et H₂O. Le matériau de l'électrode s'immerge dans la solution d'électrolyte pendant la conversion PEC du CO₂. Les réactions de transfert d'électrons se produisent lorsque le niveau de Fermi (E_F) du matériau d'électrode ou du semi-conducteur n'est pas égal à celui de l'électrolyte [10,11].

Les réactions se produisent à l'interface électrode/électrolyte pour réduire la différence E_F entre l'électrode et l'électrolyte, suggérant des changements dans le diagramme de bande ou la flexion de la bande. L'énergie « E_F » d'un électrolyte est régi par sa concentration. Voir la figure I.2

Le transfert d'électrons se produit à l'interface jusqu'à ce que les niveaux E_F soient égaux. Pour les réactions PEC, les semi-conducteurs de type p fonctionnent comme des photocathodes, tandis que les semi-conducteurs de type n fonctionnent comme des anodes. Sous irradiation lumineuse, des électrons et des trous sont créés dans le semi-conducteur au niveau de la bande de conduction (CB) et de la bande de valence (VB), respectivement.

Les électrons et les trous sont les porteurs majoritaires pour le type n (E_F est situé près du CB) et le type p (E_F est situé juste au-dessus du VB), respectivement. Ainsi, une

flexion de bande vers le haut et vers le bas pourrait se produire à l'interface pour le type n et le type p, respectivement.

Le phénomène de flexion de bande est essentiel pour séparer les électrons photo-générés et les trous à l'interface électrode-électrolyte afin d'améliorer l'efficacité de conversion du CO_2 . Les phénomènes de flexion de bande dans un semi-conducteur de type p pour la conversion électro-catalytique et PEC CO_2 sont illustrés sur la figure I.2 [11]

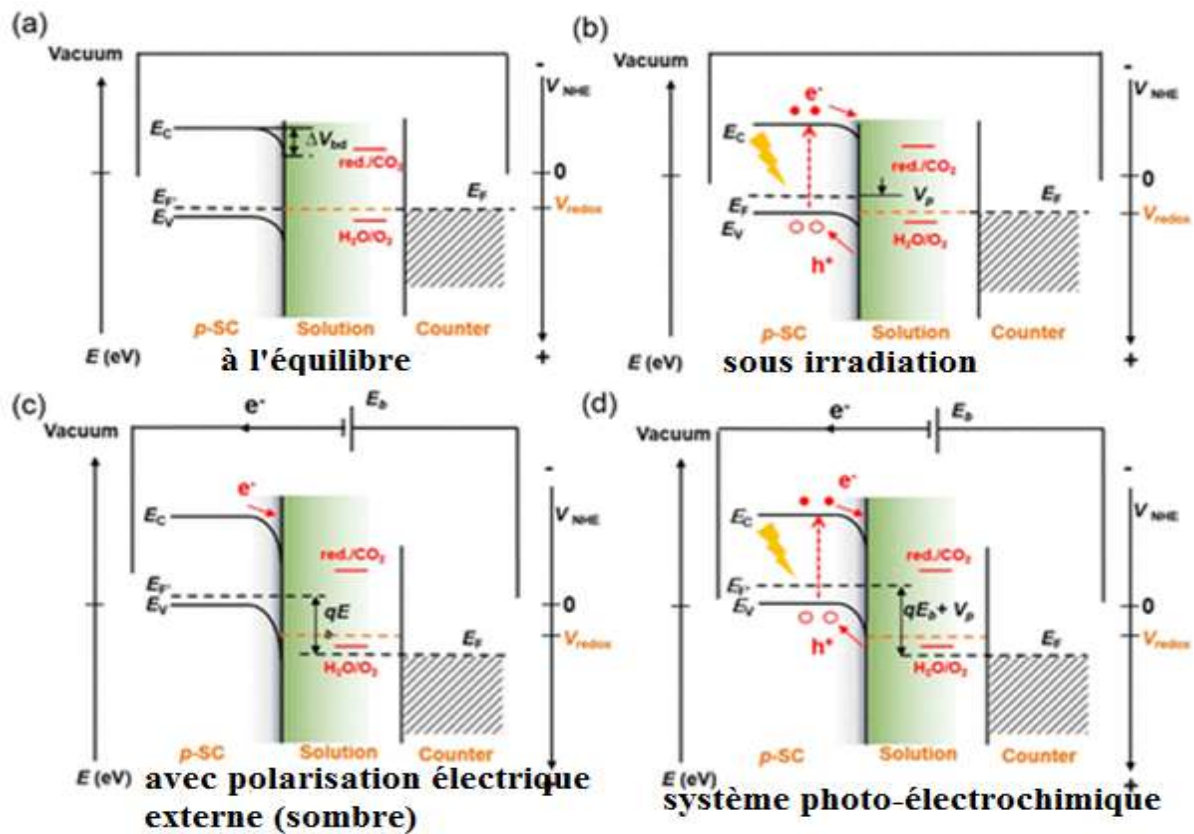


Figure I.2 : Schéma des phénomènes de courbure de bande et des réactions de transfert d'électrons dans un semi-conducteur de type p (p-SC) pour la conversion du CO_2 : (a) à l'équilibre dans l'obscurité, (b) sous irradiation lumineuse, (c) électrocatalyse, et (d) PEC

I.3.2 Critères des matériaux destinés pour la photo-électrochimie

Le composant clé de la cellule PEC est la photoélectrode semi-conductrice, qui doit répondre à plusieurs exigences [12,13] qu'on peut citer, entre autres, comme suit :

- Forte absorption de lumière (visible).
- Stabilité à long terme dans une solution aqueuse.
- Faibles surpotentiels cinétiques pour la réaction de réduction/oxydation.

- Positions appropriées des bords de bande pour catalyser la réduction et l'oxydation de l'eau.
- Conduction efficace des charges.
- Abondance et rentabilité pour la terre.

De nombreux matériaux semi-conducteurs ont été développés et employés comme photo-catalyseurs pour la réduction photoélectrochimique du gaz CO₂ et pour la dissociation d'eau. Les plus importants les oxydes métalliques (e.g. , TiO₂, Nb₂O₅, WO₃), les sulfures métalliques (e.g., CdS, MoS₂, ZnS), et les nitrures (e.g., polymeric carbon nitrides, β-Ge₃N₄).

Le paramètre fondamental qui détermine la région spectrale dans laquelle le semi-conducteur absorbe la lumière est l'énergie de sa bande interdite « E_g ». La réaction de réduction du CO₂ nécessite une combinaison appropriée d'électrons pour la réduction du CO₂ et de trous pour la séparation de l'eau afin de produire des protons avec une énergie appropriée ; ces combinaisons génèrent différents produits et les réactions associées sont présentées dans la figure I.3(b).

Par conséquent, le choix de la photoanode et de la photocathode est très important : la position de la bande de conduction du photo-catalyseur semi-conducteur doit correspondre parfaitement ou être un peu plus négative que celle du niveau d'énergie de réduction du CO₂ pour la sélectivité du produit, et la position de la bande de valence doit être plus positive que l'oxydation de la molécule d'eau.

Les positions des bandes de divers matériaux semi-conducteurs sont présentées dans la Fig. I. 3(a). Cependant, dans le cas où il est difficile de trouver un matériau semi-conducteur vierge avec une position d'énergie de bande appropriée pour la réaction de réduction du CO₂ et d'oxydation de l'eau, il est possible d'introduire différents types de systèmes PEC pour la réduction du CO₂ avec l'irradiation de la lumière solaire sur la photocathode, la photoanode et à la fois la photocathode et la photoanode

Ces systèmes combinant un semi-conducteur et un métal pourraient réaliser une réaction de réduction et d'oxydation appropriée. Les photo-catalyseurs avec une énergie à large bande interdite d'au moins 2,88 eV sont essentiels pour effectuer des réactions redox telles que l'oxydation de l'eau et la réduction du CO₂ [14].

L'activité PEC et la formation du produit sont fortement influencées par la durée de vie des porteurs de charge et la capacité d'absorption de la lumière du matériau de l'électrode. L'échelle de temps des réactions de surface (picosecondes en microsecondes) pour la conversion du CO₂ est plus élevée que la durée de vie (femto secondes en picosecondes) des porteurs de charge [15].

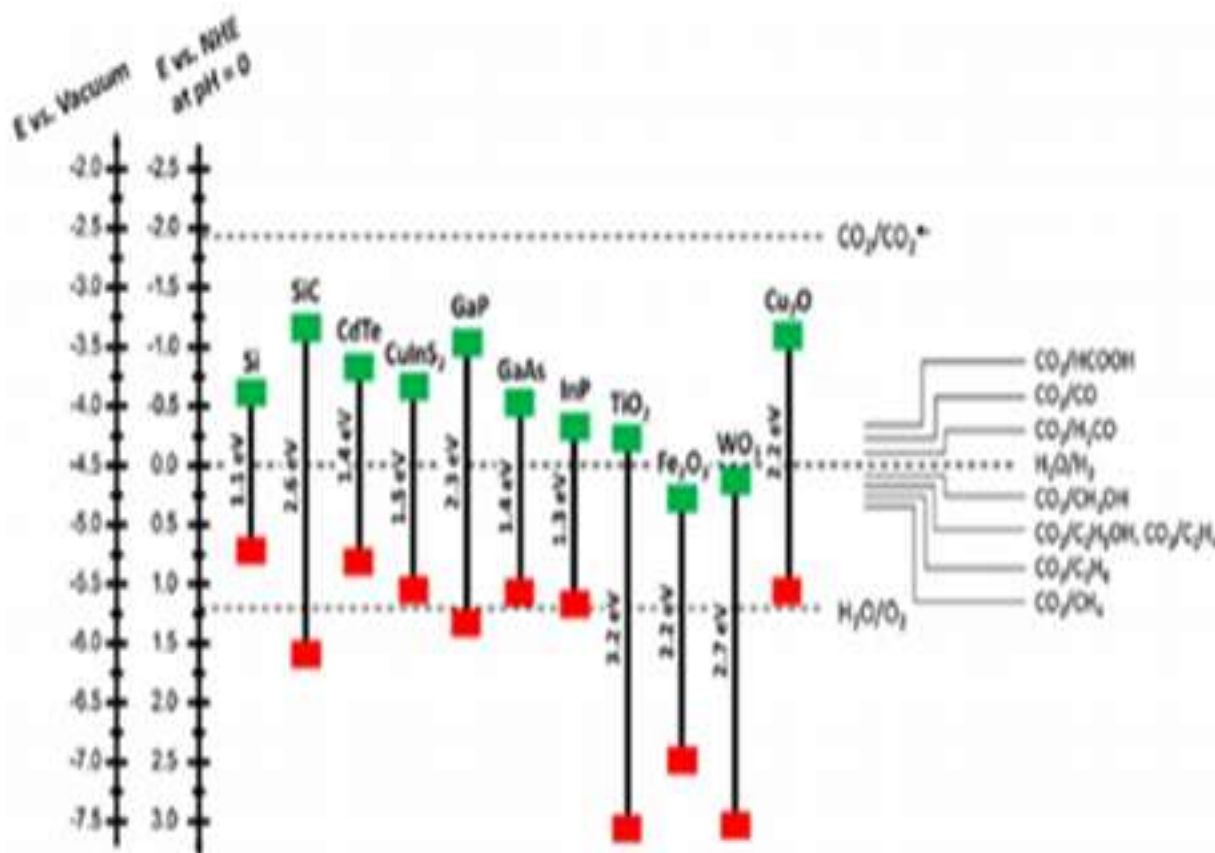


Figure I.3 : Positions des bandes de conduction et de valence de quelques photo-catalyseurs

Tableau I.1: Principales réactions de réduction du CO₂ et leurs potentiel redox [8]

Réaction	E(V) vs.RHE	E(V) vs. NHE (pH=7)
CO ₂ + e ⁻ → CO ₂ ^{•-}	- 1,48	- 1,90
CO ₂ + 2H + 2e ⁻ → CO + H ₂ O	- 0,11	- 0,53
CO ₂ + 2H + 2e ⁻ → HCOOH	- 0,19	- 0,61
CO ₂ + 4H + 4e ⁻ → HCHO + H ₂ O	- 0,06	- 0,48
CO ₂ + 6H + 6e ⁻ → CH ₃ OH + H ₂ O	+ 0,04	- 0,38
CO ₂ + 8H + 8e ⁻ → CH ₄ + 2H ₂ O	+ 0,18	- 0,24
2H + 2e ⁻ → H ₂	0,00	- 0,42
2H ₂ O → O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻	+ 1,23	+ 0,81

Les équations dans la figure I.3(b) montrent clairement que les protons et les électrons sont impliqués dans des réactions chimiques pour former divers produits à partir de l'intermédiaire $\text{CO}_2^{\bullet-}$. C'est ce qu'on appelle les réactions de transfert d'électrons couplées à des protons [16]. Au cours du processus PEC, le CO_2 pourrait être converti en monoxyde de carbone (CO), formaldéhyde (HCHO), acide formique (HCOOH), méthanol (CH_3OH), éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), isopropanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$), le méthane (CH_4), etc. par les voies de transfert d'électrons couplées aux protons.

La conversion du CO_2 pourrait être influencée par l'effet de la température. L'efficacité de la production de CH_4 , CH_3OH et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ diminue avec l'augmentation de la température. Dans le même temps, l'augmentation de la température a un effet positif sur la production de HCHO et de HCOOH [17]. La conversion du CO_2 en CO ou formiate est cinétiquement faisable par rapport à d'autres produits car seuls deux électrons sont nécessaires pour cette réaction [18].

De nombreuses stratégies pour l'amélioration des performances photo-catalytiques des semi-conducteurs sont données dans la schématisation ci-dessous, comme leur combinaison avec des nanoparticules métalliques pour former une jonction Schottky (a), avec d'autres semi-conducteurs générant des hétérojonctions (b) et des schémas en forme de Z (c), et avec des nanoparticules de carbone (d).

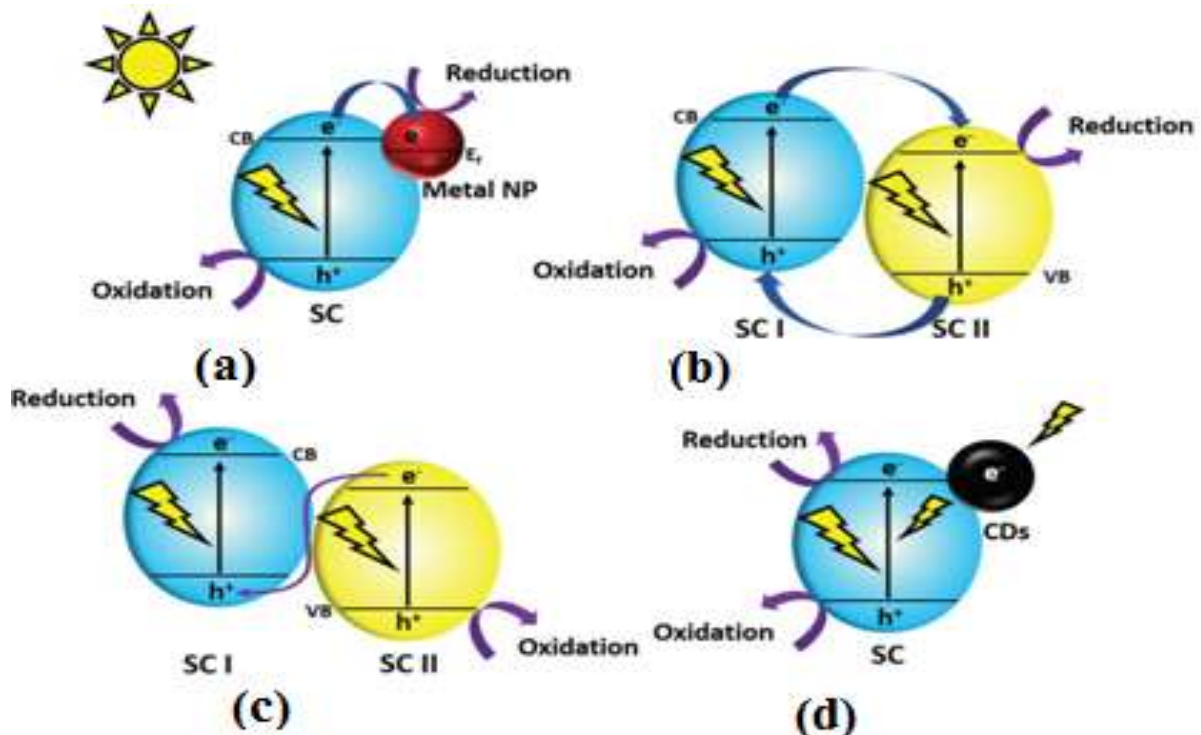


Figure I.4 : Amélioration des performances photo-catalytiques des semi-conducteurs: (a) Metal NPs/Semi-conducteur, (b) Semi-conducteur hétérojonction, (c) Schéma Z directe, (CDs)/Semi-conducteur

I.3.3 Types de systèmes de photo-électrochimie utilisés pour la réduction du CO₂

I.3.3.1 Système photo-électrochimie basé sur une photoanode

Le système PEC se compose de trois électrodes importantes : électrode de référence, contre-électrode et électrode de travail. Dans ce type de système PEC, l'électrode de travail et l'électrode de référence doivent être dans le même compartiment anodique et la contre-électrode dans le compartiment cathodique. Une électrode de référence et une contre-électrode seront respectivement Ag/AgCl et un métal (Platine) ou un photo-catalyseur à semi-conducteurs. Le choix de la photoanode dépend des paramètres de la réaction : d'absorption des photons, la diffusivité des électrons et des trous, l'efficacité de la collecte des électrons et les énergies de bande.

Pour que l'électron photo produit déplace de la photoanode vers la cathode on doit connecter la photoanode et l'électrode cathodique à un fil externe pour lui fournir de l'énergie électrique externe en contrôlant le potentiel de polarisation par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl.

Lorsque la lumière est présentée sur la photoanode des trous d'électrons sont générés et une réaction d'oxydation de l'eau se produit à la surface de la photoanode avec les trous produits les électrons générés seront transférés vers la cathode pour la réaction de réduction

du CO₂ via un fil externe par le potentiel de polarisation appliqué entre la photoanode et l'électrode de référence, [8] voir figure I.5(a).

I.3.3.2 Système photo-électrochimique à base de photocathode

Dans ce système, l'électrode de travail, en tant que photocathode est photo-active et elle appartient à un semi-conducteur de type p. Une contre-électrode sera l'anode et peut être en métal ou en alliage métallique selon les conditions de réaction. Une électrode en Ag/AgCl saturé en KCl est considérée comme électrode de référence. Ces trois électrodes sont situées dans une solution d'électrolyte et il existe plusieurs types de solutions électrolytiques. La lumière est présentée sur la photocathode et des paires électron-trou seront générées. Les électrons générés sont utilisés pour la réaction de réduction du CO₂ sur la surface de la cathode et la réaction d'oxydation se produit sur la surface de l'anode [8]. Voir figure I.5(b).

I.3.3.3 Système photo-électrochimique basé sur une photoanode et une photocathode

Ce système peut être considéré idéal pour la réduction du CO₂ s'il ne présente pas de potentiel de polarisation externe. Il peut être activé avec un potentiel de polarisation externe, mais le choix de la photoanode et de la photocathode doit être considéré en tenant compte des points importants suivants : (1) les deux électrodes doivent être très stables dans un milieu électrolytique pour la réduction du CO₂, (2) la bande des deux électrodes doit absorber la gamme visible de la lumière. (3) la position des bandes des deux électrodes doit correspondre au schéma Z (figure I.4) afin qu'un électron de l'anode puisse être transféré à la cathode avec/sans polarisation externe et que la photoanode effectue une réaction d'oxydation de l'eau et la photocathode une réaction de réduction du CO₂ simultanément. Ces types de systèmes ont été développés récemment par différents groupes. Un système en "Z" est fondamentalement considéré comme un système à deux électrodes et sans potentiel de polarisation. Cependant, de nombreux travaux ont été publiés concernant les photoanode et photocathodes, mais un système basé sur la combinaison photoanode-photocathode a été rarement rapporté. Ce système a plus de possibilités de développement en considérant divers points tels que l'accord de la position de la bande, la sélectivité appropriée des produits et le transfert multiélectronique couplés à des multiples protons pour améliorer l'efficacité du STF (Efficacité de la conversion du soleil en carburant (STF)), [8] voir figure I.5(c).

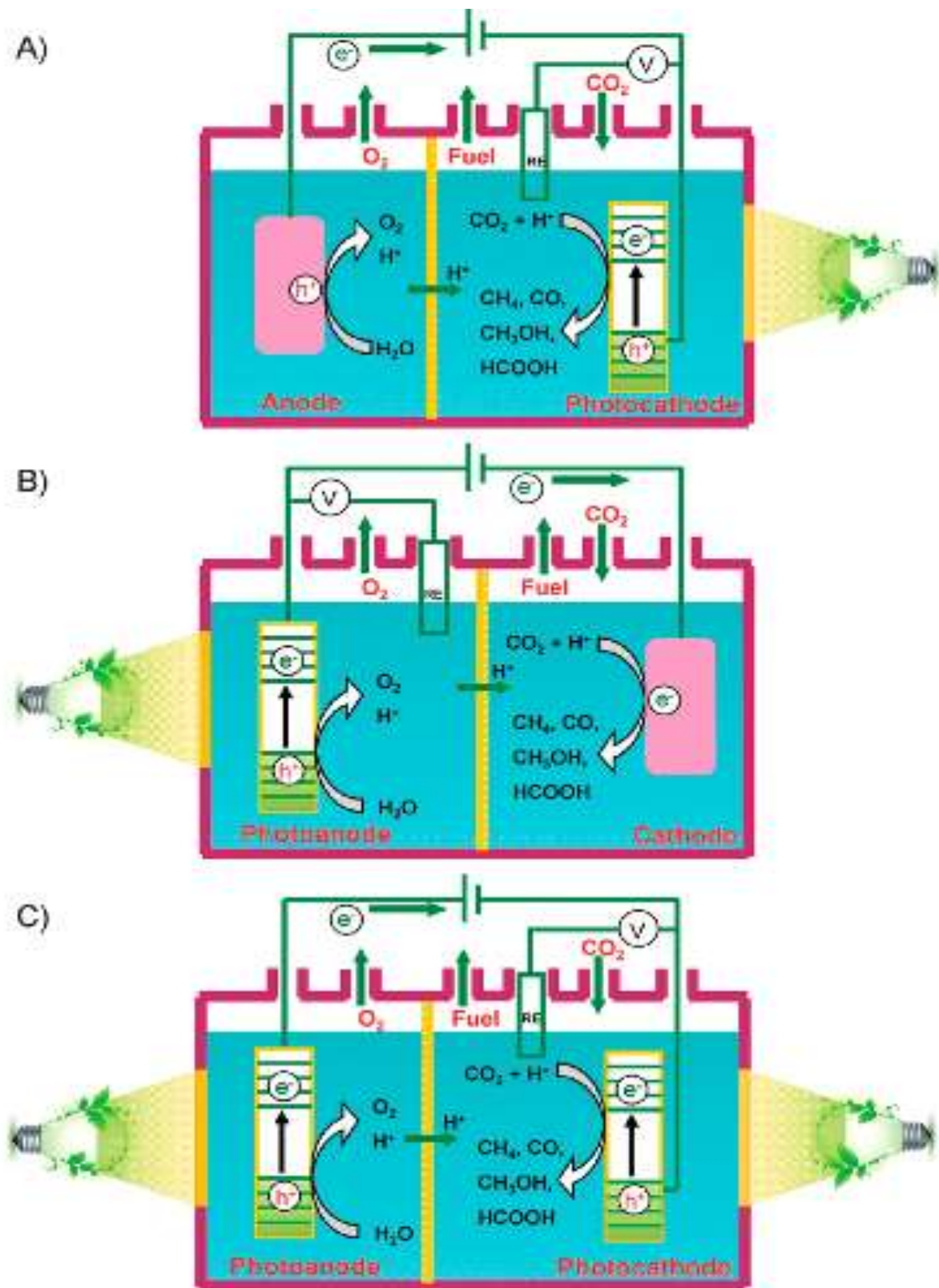


Figure I.5 : Illustrations schématiques de trois réacteurs possibles séparés par des membranes échangeuses de protons pour la réduction photoélectrochimique du CO₂ [19].

La configuration du réacteur PEC est très importante en ce qui concerne la sélectivité du produit [20,21]. Dans la plupart des cas, un réacteur de type H est utilisé pour la conversion de CO_2 par voie photo-électrochimique [22,23]. Le transfert de masse et la cinétique de réaction sont régis par la conception du réacteur [24]. Des Facteurs tels que la source lumineuse, les caractéristiques de la membrane, le matériau de fabrication, l'épaisseur de la paroi, le mode de fonctionnement (par exemple, par lots, en flux, en continu, etc.), l'échange de chaleur, l'exigence de phases (par exemple, gaz-solide, liquide-solide et gaz – liquide solide), la solubilité du CO_2 et les caractéristiques de mélange ou d'écoulement doivent être pris en compte pour la conception du réacteur PEC [24]. Le recyclage du CO_2 n'ayant pas réagi doit également être pris en considération pour une conception de réacteur PEC efficace. L'irradiation lumineuse doit être dispersée de manière homogène sur la surface de l'électrode photo-active [25]. L'absorption des photons pourrait être enrichie en ajustant la longueur du chemin optique de la lumière à l'intérieur du réacteur [24]. Les verres de quartz et de pyrex sont couramment utilisés pour la fabrication de réacteurs PEC. La chaleur produite par la lampe sous une irradiation prolongée pourrait être évitée à l'aide d'un bain-marie [26] Le mélange approprié des réactifs par un agitateur magnétique est bénéfique pour améliorer le contact entre les photons, le CO_2 , l'électrolyte et les sites actifs des électrodes [24]. Les réacteurs PEC avec une configuration à deux compartiments sont plus pratiques par rapport à un réacteur à un seul compartiment. La séparation des produits dans un réacteur à un seul compartiment est un procédé compliqué et coûteux [27]. Le schéma d'un réacteur PEC de type H pour la conversion du CO_2 est illustré à la figure I.5

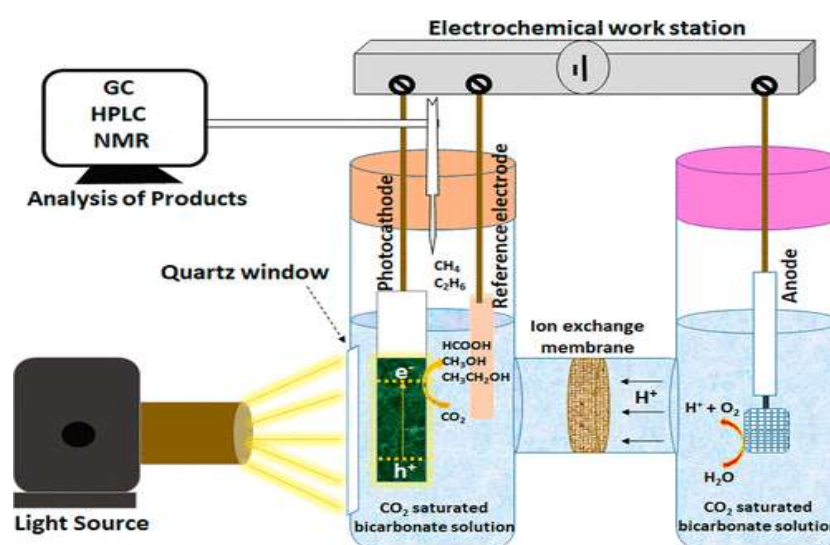


Figure I.6 : Schéma d'un réacteur PEC de type H pour la conversion du CO_2 en divers combustibles et produits à valeur ajoutée [24].

I.4 Efficacité

La fabrication d'électrodes avec les caractéristiques de surface et les positions de bord de bande requises est cruciale pour améliorer l'efficacité de conversion du CO₂. L'efficacité PEC des semi-conducteurs pourrait également être améliorée par l'ingénierie de la bande interdite (par exemple, le dopage) ou l'incorporation d'un Co-catalyseur (par exemple, les métaux plasmoniques (Au, Cu), les métaux nobles (Pt, Pd), les métaux non nobles (Cu, Sn, et Fe), ou des non-métaux (polymères conducteurs, complexe moléculaire organique avec des ions ammonium et pyridinium). Il a également été rapporté que l'efficacité de la PEC peut être améliorée en utilisant des systèmes biologiques (enzymes), en modifiant les caractéristiques structurelles/morphologie, la construction d'une jonction Schottky, électrolytes solides et dépôt d'une couche de transport d'électrons (par exemple, catalyseurs moléculaires) [28].

I.5 Stabilité / photo-corrosion

Dans la séparation solaire de l'eau, la stabilité/les performances à long terme des photoélectrodes est l'un des principaux sujets de recherche actuels. La photo-réduction électrolytique d'un semi-conducteur est souvent associée aux électrons de la bande de valence, tandis que la réaction de photo-oxydation électrolytique est liée aux trous de la bande de conduction comme réactifs électroniques. Le diagramme de Pourbaix est utilisé pour analyser la potentielle thermodynamique de corrosion des photoélectrodes, puisqu'il cartographie les phases stables possibles dans un système électrochimique aqueux. La corrosion photochimique peut être décrite par le modèle de Gerischer et Bard. Les positions énergétiques du potentiel induit par les électrons et la corrosion induite par le trou valeur peuvent être tracées par rapport aux bords de la bande bords ECB et EVB. L'efficacité de la plupart des matériaux d'électrode est affectée par leur comportement à la photo-corrosion lors d'une utilisation prolongée en milieu aqueux. Cela pourrait être surmonté par l'utilisation de catalyseurs à hétérojonction à schéma Z, de liquides ioniques stables à température ambiante et de conceptions de cellules PV-PEC en tandem [29].

I.6 Rappel sur les paramètres d'une réaction électrochimique

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'électrons [30]. Elle comprend toutes techniques et technologies issues des relations entre la chimie et l'électricité comme dans le cas de l'étude de la corrosion, des piles et batteries, de l'électrodéposition et de l'électrolyse [31].

Un système électrochimique est généralement composé de deux conducteurs électroniques (métal, carbone, semi-conducteur...) appelés électrodes, qui sont en contact avec un conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié, sel fondu, membrane échangeuse d'ions...) appelé milieu électrolytique, en présence de composés redox actifs (réactifs) [32].

Une réaction électrochimique est une réaction d'échange d'électrons qui se déroule à la surface d'une électrode. La demi-équation de réduction électronique caractéristique d'un couple redox correspond, en général, à une réaction fictive puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution ; elle décrit, en revanche, un processus réel appelé réaction électrochimique lorsque cet échange d'électrons se déroule à la surface d'un solide conducteur qui peut accepter ou céder des électrons (qui circulent dans un circuit électrique) [33].

La vitesse de la réaction électrochimique dépend de deux facteurs :

- La vitesse d'échange des électrons au niveau de la surface de l'électrode (transfert de charge)
- La vitesse à laquelle sont renouvelées les espèces de la solution vers l'électrode (transfert de matière)

I.6.1 Chaîne électrochimique

Une chaîne électrochimique est constituée de deux électrodes séparées par une ou plusieurs solutions électrolytiques. Si ces solutions contiennent des espèces capables de réagir aux interfaces, la chaîne peut avoir deux types de fonctionnement :

- En mode pile, la réaction globale est spontanée et les réactions aux électrodes engendrent le courant qui circule dans la cellule.
- En mode électrolyse, un générateur fournit la tension nécessaire pour que la réaction se produise aux électrodes.

A chaque électrode se produit une réaction :

- Soit une réaction d'oxydation correspondant au transfert électronique des espèces réduites de l'électrolyte vers l'électrode : l'électrode est alors appelée anode ;
- Soit une réaction de réduction, réaction inverse de l'oxydation : l'électrode est appelée cathode.

I.6.2 Choix et positionnement des électrodes

L'électrode auxiliaire (métal inerte) est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail : lors de l'électrolyse, il ne doit pas y avoir de production d'espèces qui puissent atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions parasites. En analyse, ce montage à trois électrodes propose généralement une électrode auxiliaire de grande taille par rapport à l'électrode de travail de façon à ne pas limiter le courant traversant le circuit. L'électrode auxiliaire assure le passage du courant engendré par les réactions étudiées à l'électrode de travail.

La tension aux bornes d'une cellule d'électrolyse présente une chute ohmique. Cette chute dépend principalement de la résistivité de la solution, de la distance entre les électrodes et de leur surface.

Une partie de cette chute se retrouve entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Pour la minimiser, l'électrode de référence est placée au plus proche de l'électrode de travail. Expérimentalement, cette exigence n'est pas toujours facile à respecter et il est usuel d'utiliser un capillaire, appelé capillaire de Luggin, contenant un électrolyte support dans lequel est insérée l'électrode de référence.

Par ailleurs, ces choix s'accompagnent de celui du dimensionnement de la cellule électrochimique. Pour conserver l'échantillon étudié, l'électrolyse mise en place doit être une microélectrolyse : électrolyse qui s'accompagne d'une variation négligeable de la composition de la solution. La surface de l'électrode de travail doit être faible par rapport au volume d'électrolyte et la durée de l'expérience doit être courte. A contrario, pour transformer une grande quantité de matière, l'électrode doit présenter une grande surface de travail et les temps d'électrolyse doivent être suffisamment longs pour faire réagir l'intégrité des espèces électro-actives.

Le choix de l'électrolyte est très important dans la conversion PEC du CO_2 , et il pourrait affecter directement ou indirectement sur la sélectivité des produits [29]. Chimiquement, un électrolyte est un conducteur ionique composé d'espèces ioniques dans un solvant spécifique, fournir une conductivité ionique et faciliter ainsi la compensation des charges sur chaque électrode dans la cellule PEC. Il est évident que la sélection d'une solution en tant qu'électrolyte pour la réduction PEC du CO_2 est pratiquement essentielle pour obtenir des résultats élevés [16]. La stabilité à long terme des électrolytes est régie par son pH, sa force ionique et sa concentration CO_2

I.6.3 Techniques de voltammétrie

Différentes techniques de voltammétrie peuvent être mises en œuvre pour étudier la réponse d'un système électrochimique soumis à une polarisation : voltammétrie linéaire, cyclique, et à vague carrée. Chacune présente une modulation particulière du potentiel en fonction du temps. Le choix se fait généralement au regard des informations souhaitées.

I.6.3.1 Voltammétrie linéaire ou polarisation linéaire

La voltammétrie linéaire ou polarisation linéaire est très similaire à la Voltammétrie cyclique. Elle en diffère par deux points : d'une part le potentiel évolue d'une borne à l'autre sans faire de cycles ni de répétitions ; d'autre part le potentiel final peut être en dehors du domaine de stabilité du matériau ou de l'électrolyte chose qui n'est pas le cas en Voltammétrie cyclique. L'objectif est d'étudier la cinétique de la réaction électrochimique à la surface de l'anode (notée OER pour Evolution de la Réaction d'oxygène).

Les caractéristiques électrochimiques de chaque électrode peuvent être représentées graphiquement par le tracé de l'intensité en fonction du potentiel de l'électrode, appelé aussi courbe intensité-potentiel (voir figures I.6 et I.7)

Lorsqu'un courant circule dans le circuit, il est possible de mesurer :

- ✓ son intensité, I
- ✓ les densités de courants anodique et cathodique en divisant le courant (I) par la ; surface (S) de l'électrode de travail, $i=I/S$;
- ✓ le potentiel de l'anode E_A et celui de la cathode E_C ;
- ✓ la surtension anodique η_A et cathodique η_C .

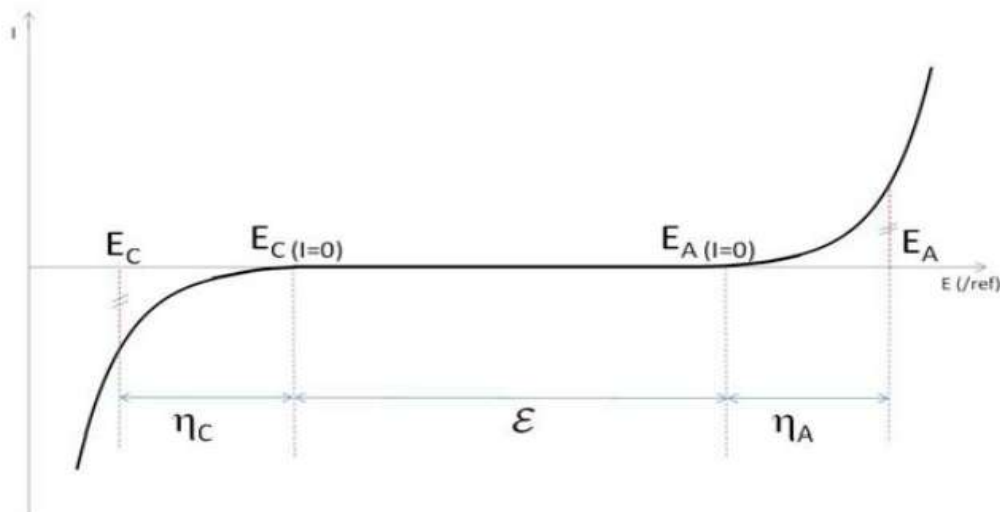


Figure I.7 : Courbe intensité - potentiel caractéristique d'une cellule d'électrolyse

I.6.3.2 Voltammétrie cyclique

Elle permet de caractériser les phénomènes et réactions ayant lieu à la surface de l'électrode, en particulier à l'interface entre l'électro-catalyseur et l'électrolyte. La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail, un balayage en potentiel en fonction du temps et à mesurer l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques (réduction, oxydation). En réponse à cette variation de potentiel, l'électrode de référence n'étant pas traversée par aucun courant, son potentiel reste inchangé pendant l'analyse. Les deux bornes sont usuellement choisies à l'intérieur du domaine de stabilité du matériau étudié et de l'électrolyte. Un voltammogramme est obtenu lorsqu'un cycle complet est réalisé comme suit : augmentation du potentiel de la borne inférieure à la borne supérieure, puis retour à la borne inférieure. La forme du voltammogramme dépend du choix des bornes, de la vitesse de variation du potentiel et des phénomènes intervenant à la surface de l'électrode de travail. Les courants observés sont la somme de contributions faradiques liées aux réactions d'oxydoréduction et des contributions capacitives dues à la nature du matériau et à la double couche à l'interface électrode/électrolyte. Par convention, les courants positifs correspondent à des oxydations tandis que les courants négatifs sont relatifs aux réactions de réduction.

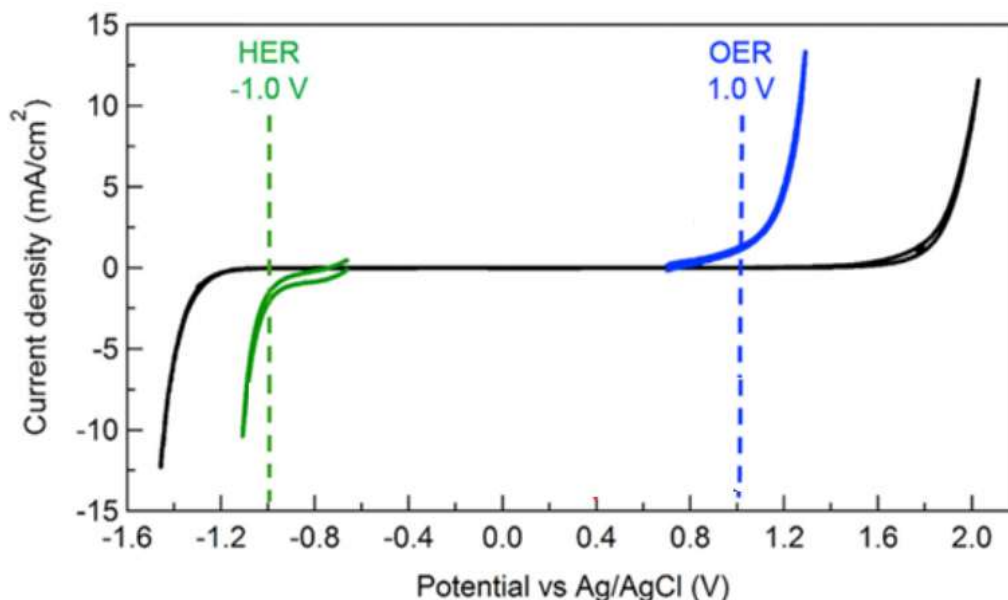


Figure I.8: Courbes de Voltammétrie cyclique de la réaction d'évolution d'Hydrogène (HER) et celle de l'oxygène (OER) opérées avec une électrode de carbone (courbe en noir) et d'une électrode à base de Nickel [34]

Cette technique consiste en l'application d'un potentiel variant linéairement avec le temps sur l'électrode de travail et la mesure simultanée du courant correspondant. Le balayage

de potentiel peut être effectué entre les deux bornes de la fenêtre électrochimique avec inversion du sens à l'arrivée sur l'une des deux bornes ; la courbe courant-tension donne des informations sur la nature des réactions régissant sur les électrodes et des produits formés et sur la cinétique réactionnelle (voir figure I.8).

La différence des potentiels des pics d'oxydation et de réduction donne une information sur la réversibilité du système.

Par convention, la partie cathodique des voltampérogrammes, enregistrées aux valeurs de potentiel inférieures au potentiel d'équilibre présente des courants négatifs ; elle comporte des pics de courant, caractéristiques des réactions de réduction. Après inversion du sens de balayage, la partie anodique dont les courants sont positifs, comporte les pics des réactions de réoxydation des produits formés pendant le balayage cathodique et à l'oxydation de composés présents dans le bain lorsque les valeurs de potentiel sont supérieures au potentiel d'équilibre. La théorie de la voltampérométrie cyclique permet d'établir des relations de traitement des courbes obtenues notamment densité de courant - potentiel, spécifique des systèmes mis en jeu.

I.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude bibliographique sur l'importance de la réduction du CO₂ et sur le processus de réduction photoélectrochimique (PEC) du CO₂, son principe de fonctionnement et ces matériaux ainsi que l'efficacité et stabilité/ photo corrosion et enfin les différents types de système(PEC) et ces réacteurs. Dans ce bref exposé, nous avons constaté que la photoélectrochimie nécessite une approche pluridisciplinaire, qui s'avère nécessaire, où la collaboration entre physiciens du solide, électrochimistes, opticiens, électroniciens. Elle ouvre des perspectives nombreuses qui devraient faire l'objet d'un développement important. De plus, par son aspect fondamental, elle permet une meilleure compréhension des processus naturels mettant en jeu l'interaction de la lumière et de la matière, en particulier la photosynthèse.

REFERENCES

Références chapitre I

- [1] BOUZIANE. N. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire. l'Institut National De hydrocarbures (INH), Boumerdes, **(2007)**,1(2),3-49.
- [2] Dias. P, Mendès. A, Hydrogen production from Photoelectrochemical Water Splitting, Springer Science+Business Media, **(2018)**,1-45.
- [3] Villagra. A .E , Photodissociation de l'eau et photo-réduction du CO₂ assistées par Co-catalyse moléculaire .thèse doctorat. Université Paris Saclay, **(2016)**,4(2),3-61.
- [4] Lacombe. S, Tran-Thi. T -H, Guillard. C , Herrmann. J-M , Keller-Spitzer. V, Keller.N, Maurette. M-T, Pichat. P, Pigot. T, Pulgarin. C, Rincon. A-G, Robert. D, la photocatalyse pour l'élimination des polluants, l'actualité chimique, **(2007)**, N° 308-309,79-93 .
- [6] Yu. Y, Pan. L, Son. M. K, Mayer. M. T, Zhang. D, Hagfeldt. A, Gr tzel. M, Solution-processed Cu₂S photocathodes for photoelectrochemical water splitting. *ACS Energy Letters*, **(2018)**, 3(4), 760-766.
- [7] Tristan Aillet, Conception et mise en œuvre de réacteurs photochimiques intensifiés, thèse de Doctorat, INP Toulouse,**(2014)**.
- [8] Pawar. AU, Kim. CW, Nguyen-Le. M-T, Kang. Y. S, General Review on the Components and Parameters of Photoelectrochemical System for CO₂ Reduction with in Situ Analysis, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **(2019)**, 7(8), 7431–7455.
- [9] Wen-Jin Yin, Bo Wen, Qingxia Ge, Xi-Bo Li, Gilberto Teobaldi, Li-Min Liu, Activity and selectivity of CO₂ photoreduction on catalytic materials, *Frontier Dalton Transactions*, **(2020)**, 49, 12918-12928.
- [10] Xu. S, Carter. E. A. , Theoretical insights into heterogeneous (Photo) electrochemical CO₂ reduction. *Chem. Rev.* **(2019)**, 119 (11), 6631– 6669
- [11] Pang. H, Masuda. T, Ye; J. Semiconductor-Based Photoelectrochemical Conversion of Carbon Dioxide: Stepping Towards Artificial Photosynthesis. *Chem. – Asian*,**(2018)**, 13 (2), 127–142.
- [12] Krol. R, Liang. Y, Schoonman. J .Production d'hydrogène solaire avec des oxydes métalliques nanostructurés. *J Mater Chem.* **(2008)**, 18(20), 2311–2320.
- [13] Sivula. K, Grätzel. M .Séparation solaire de l'eau : progrès avec l'hématite (une-photoélectrodes Fe₂O₃). *ChemSus Chem.* **(2011)** , 4(4), 432–449.
- [14] Taheri Najafabadi. A. CO₂ chemical conversion to useful products: an engineering insight to the latest advances toward sustainability. *Int. J. Energy Res.* **(2013)**, 37 (6), 485–499.
-

- [15] Chang. X, Wang. T, Yang. P, Zhang. G, Gong. J. The Development of Cocatalysts for Photoelectrochemical CO₂ Reduction. *Adv. Mater.* **(2019)**, *31*, 1804710.
- [16] Pawar. A, Kim. U, Nguyen-Le. C. W, Kang. M.-T. General Review on the Components and Parameters of Photoelectrochemical System for CO₂ Reduction with in Situ Analysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **(2019)**, *7* (8), 7431– 7455.
- [17] Kalamaras. E, Maroto-Valer . MM, Shao. M , Xuan. J, Wang. H. Carburant solaire au carbone via photoélectrochimie. *Catal.* **(2018)**, *317*, 56–7.
- [18] Kumar. B, Llorente. M, Froehlich. J, Dang.T, Sathrum. A, Kubiak.C. P. Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **(2012)**, *63*, 541– 569.
- [19] Xie. S, Zhang. Q, Liu. G, Wang.Y. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chem. McGill University Commun .* **(2016)**, *52*, 35–59.
- [20] Lee. W. H, Liao. C. H, Tsai. M.F, Huang. C.W?, Wu. J. C. A novel twin reactor for CO₂ photoreduction to mimic artificial photosynthesis. *Appl. Catal., B.* **(2013)**, *132*, 445– 451.
- [21] Varghese. O.K.; Grimes. C. A. Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: a review with examples using titania nanotube array photoanodes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **(2008)**, *92* (4), 374– 384
- [22] Nguyen. V.H, Wu. J. C. Recent developments in the design of photoreactors for solar energy conversion from water splitting and CO₂ reduction. *Appl. Catal., A.* **(2018)**, *550*, 122– 141
- [23] Sekimoto. T, Hashiba. H, Shinagawa. S, Uetake. Y, Deguchi. M, Yotsuhashi. S, Ohkawa. K. Analysis of Products from Photoelectrochemical Reduction of ¹³CO₂ by GaN-Si Based Tandem Photoelectrode. *J. Phys. Chem. C.* **(2016)**, *120* (26), 13970– 13975.
- [24] Castro. S, Albo. J, Irabien. A. Photoelectrochemical reactors for CO₂ utilization. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **(2018)**, *6* (12), 15877– 15894.
- [25] Ola. O, Maroto-Valer. M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *J. Photochem. Photobiol., C.* **(2015)**, *24*, 16– 42.
- [26] Ong. W.J, Putri. L. K, Tan. Y.C, Tan. L.-L, Li. N, Ng. Y. H, Wen. X, Chai. S.-P. Unravelling charge carrier dynamics in protonated gC₃N₄ interfaced with carbon nanodots as co-catalysts toward enhanced photocatalytic CO₂ reduction: a combined experimental and first-principles DFT study. *Nano Res.* **(2017)**, *10* (5), 1673– 1696.
- [27] Merino-Garcia. I, Alvarez-Guerra. E, Albo. J, Irabien. A. Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. *Chem. Eng. J.* **(2016)**, *305*, 104– 120,
- [28] Chang. X, Wang. T, Yang. P, Zhang. G, Gong.J. The Development of Cocatalysts for Photoelectrochemical CO₂ Reduction. *Adv. Mater.* **(2019)**, *31*, 1804710.
-

[29] Kumaravel. V , Bartlett. J, and Suresh C. Pillai. Photoelectrochemical Conversion of Carbon dioxide (CO₂) into Fuels and Value-Added products, ACS Energy Letters, (2020), 5, 486–519.

[30] Giannoudis. E. Construction de photocathodes de production d'hydrogène optimisées par une approche moléculaire (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).(2020)

[31] Ravi. P, Rao.V. N, Shankar. M. V, & Sathish. M. Heterojunction engineering attenary Cu₂S/Ta₂O₅/CdS nanocomposite for enhanced visible light-driven photocatalytic hydrogen evolution. Materials Today Energy, (2021), 21, 100779.

[32] Saleem. Z, Pervaiz. E, Yousaf. M. U, & Niazi. M. Two-dimensional materials and composites as potential water splitting photocatalysts: A review. Catalysts, (2020), 10(4), 464.

[33] Gharbi. R, Investigation of the Use of Co x Sn 1-x-Oxide as Anodes for the Oxygen Evolution Reaction in Water Electrolysis for Hydrogen Production. (Canada).(2019).

[34] Li. W, Jiang. N, Hu. B, Hanson. T. B, Liu. T.L, Sun. Y.S . Electrolyzer Design for Flexible Decoupled Water Splitting and Organic Upgrading with Electron Reservoirs, Chem. (2018), 4, 637–649.

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation

II.1 Introduction

Ce second chapitre est consacré aux procédés expérimentaux utilisés pour la modification des surfaces des substrats en silicium et la réalisation des couches minces de sulfure de plomb (PbS) sur les plaquettes de silicium, ainsi que pour la réduction photoélectrochimique du gaz du CO₂, pour les multiples techniques d'analyses et de caractérisation utilisés.

Il y'a lieu de rappeler que le but de la modification de surface du silicium est de récupérer le maximum de rayonnements solaires pour qu'ils soient utilisés efficacement dans le processus photoélectrochimique.

Le but de ce chapitre est d'expliquer en détail les protocoles expérimentaux utilisés pour la réalisation des différents échantillons.

II.2 Nettoyage des substrats en silicium

Les substrats de silicium utilisés sont des substrats monocristallins d'orientation cristallographique, <100> de type p avec une résistivité de 1-10 Ωcm. Deux types de silicium ont été utilisés dans nos expériences, le silicium « poli miroir » et le silicium « poli basique », dont la surface est lisse avec un aspect miroir dans le premier tandis que la surface est plutôt lisse mais avec un aspect métallique pale.

Afin, d'éliminer toutes les impuretés et graisses présentes à la surface, les échantillons subissent préalablement une étape de nettoyage pendant 10 minutes dans les solutions suivantes à une température entre 40 à 50 °C [1]

- Acétone
- Ethanol
- Solution HF à 10 % pour 30 secondes
- Rinçage avec une eau désionisée (EDI) et séchages avec le flux d'azote

II.3 Modification de surface des substrats en silicium

II.3.1 Texturisation pyramidale

Dans un cristalliseur une quantité de KOH [2] est introduite préalablement dissoute dans de l'eau d'ionisé sur une plaque chauffante, puis chauffée à 70°C avant d'ajouter de l'isopropanol. Dès que la température atteigne 85°C, on trempe les échantillons de silicium

nettoyés. Après 25 minutes l'aspect miroir de silicium a disparu. On laisse le cristallin refroidir à température ambiante avant de passer à la 2^{ème} étape.



Figure II. 1 : Matériels utilisés pour la texturisation pyramide du silicium

Après retrait des échantillons de la solution d'attaque, on les introduit dans un bécher contenant de l'EDI pour un rinçage puissant remis dans une solution (10ml HCl+10ml EDI) pour neutraliser les traces de Na^+ susceptible d'être présente sur la surface des échantillons. Enfin, on termine avec un rinçage abondant avec de l'EDI et séchage avec le flux d'azote

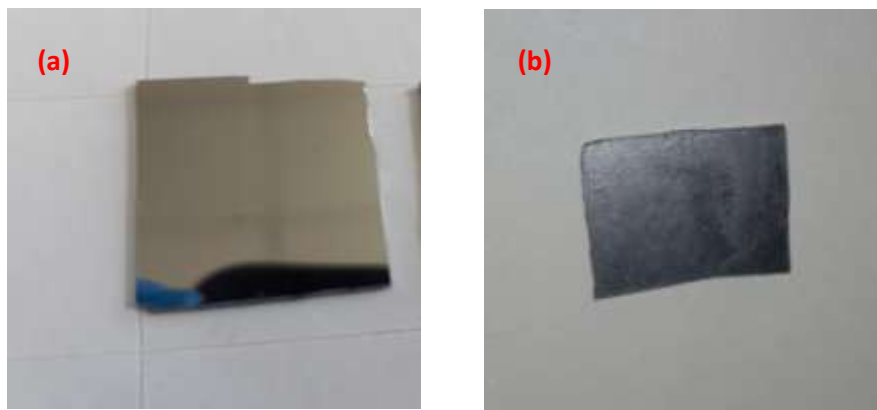


Figure II. 2 : (a) silicium avant la texturisation (b) silicium texturé en pyramide

II.3.2 Nanostructuration en nanofils

La méthode d'attaque chimique assistée par un métal est utilisée pour la nanostructuration du silicium en nanofils. Cette méthode est très utilisée vu sa simplicité par rapport à d'autres méthodes comme la méthode VLS ou autre. La méthode se résume à attaquer la surface de silicium dans une solution à base de nitrate d'argent et d'acide fluorhydrique AgNO_3/HF . En effet, le processus consiste en une réduction des ions

métalliques d'Ag⁺ en particules métallique d'Ag qui se déposent sur la surface de silicium suivi par une élimination de la surface oxydée par l'HF.

La méthode suivie est détaillé dans ce qui suit: des échantillons de silicium ont été introduit dans un becher en Teflon contenant une solution aqueuse d'acide fluorhydrique et de nitrate d'argent (HF/AgNO₃), pendant un temps d'attaque t=1heure et 2heure à température ambiante. Une effervescence de la surface des échantillons est remarquée dès le début de la réaction comme le montre la figure II.3 (a). A la fin de la réaction, un dépôt d'une fine couche de nanoparticules d'Ag recouvre la surface des échantillons. Afin d'enlever cette couche, on introduit les échantillons dans un b cher contenant de l'acide nitrique (HNO₃) pendant 60 secondes, on les rince abondamment à l'eau désionisée puis on les sèche avec un jet d'azote. L'aspect des échantillons de silicium traités change d'un gris métallique miroit  vers un aspect velours de couleur noire comme le montre la figure II.3(b).

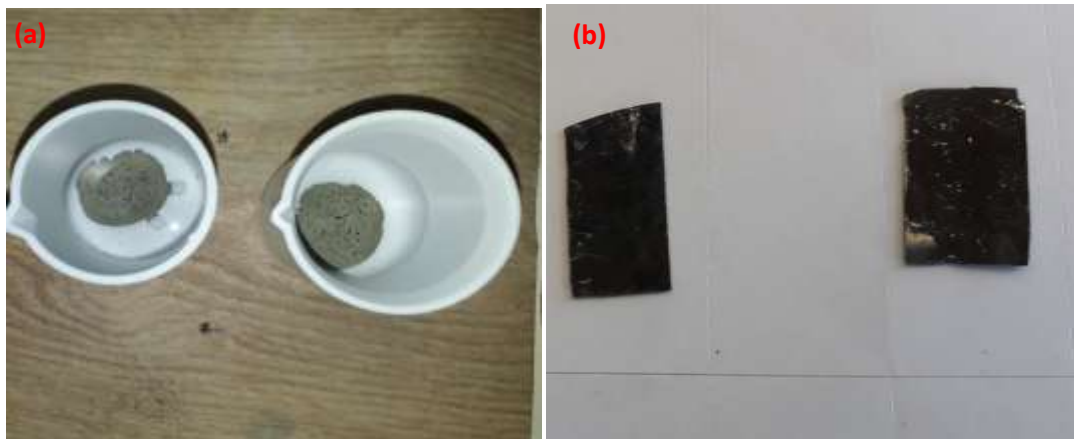


Figure II.3 : (a) observation des échantillons de silicium pendant la nanostructuration de en nanofils (b) aspect des échantillons de Silicium après nanostructuration en nanofils

Lors de nos expériences, on remarque que la qualité du silicium utilisé à un grand role dans la réussite de la nanostructuration et de son homog init . En, effet, nous avons constaté que le silicium fortement dopé (faible résistivité) subit une nanostructuration plus facilement par rapport au silicium faiblement dopé (forte résistivité), le temps d'attaque dans ce cas est plus grand comparé au premier. La figure II.4 représente une photo d'un échantillon de silicium qui a subi une nanostructuration en nanofils mais dont la qualité était moins que ceux habituellement utilisé. On remarque que l'attaque ne s'est pas bien faite sur toute la surface de l'échantillon. L' tat du silicium est vérifié par la mesure de la résistivité sur plusieurs points répartis all atoirement sur la surface de l'échantillon en utilisant la quatre pointe (est utilisé pour mesurer la résistivité des échantillons, et voir l'homog nit  du

dopage) .La mesure a révélé une résistivité qui change de manière notable d'une zone à une autre.



Figure II.4 : représente une photo d'un échantillon de silicium de mauvaise qualité qui a subi une nanostructuration en nanofils

II.3.3 Structuration binaire en pyramides+nanofils

Dans le but de poursuivre nos investigations en quête de réduire les pertes optiques du silicium, nous avons procédé au traitement de la surface des échantillons de silicium en effectuant une structuration binaire en (pyramide + nanofils) [3] . La technique consiste à coupler les deux processus précédemment illustrés pour l'obtention d'une surface nano-microstructurée. Pour ce faire, des échantillons de silicium déjà texturisé en pyramide ont été pris lesquels nous leur avons fait subir une attaque en utilisant la solution à base (HF/AgNO₃/H₂O) pendant 1h. Le reste du processus est similaire à celui précédemment décrit pour la formation des nanofils.



Figure II.5 : (a) structuration binaire du Silicium : texturisation en pyramides couplée à une nanostructuration en nanofils (b) image de l'échantillon obtenu

II.4 Dépôt des couches minces de sulfure de plomb(PbS)

II.4.1 Mode opératoire

Le dépôt est effectué sur des échantillons de silicium nettoyés avec cétone, de l'éthanol, successivement, puis rincées à l'eau ultra pure, les échantillons sont ensuite séchés

au jet d'azote. Afin d'élaborer nos couches minces de sulfure de plomb [4], dans un bécher et sous agitation, une quantité du NaOH est dissoute, dans de l'eau désionisée avec une quantité de PbNO_3 , utilisé comme source de Pb^{2+} . Après avoir une solution claire, les échantillons de siliciums ont été tenus par pinces de façon à ce qu'ils soient immergés dans la solution comme le montre la figure II.6. Ensuite, une quantité de thiourée est introduite dans le bain chimique, cette dernière est utilisée comme source d'ion S^{2-} , à ce moment, on déclenche le chronomètre pour réaliser le dépôt du PbS. Le temps de dépôt est fixé pour une durée de 16min. L'évolution de la couleur du bain chimique est illustrée dans la figure II.7.



Figure II.6 : Préparation du bain chimique pour le dépôt de couche mince de PbS



Figure II.7: Evolution de la réaction et changement de la couleur dans le bêtecher (a) avant et (b) après 16 min du début du dépôt du PbS

II.5 Réduction Photoélectrochimique du gaz CO_2

Dans cette partie de notre travail, on se penchera à réduire le CO_2 en employant la photoélectrocatalyse comme méthode. Dans un premier temps, il a été nécessaire de réaliser notre montage expérimental pour l'étude de la photodissociation de l'eau et de la photo-

réduction de CO_2 . Ce montage est constitué principalement (i) d'une cellule photo-électrochimique ou (réacteur doté d'une ouverture qui permettra de prélever les échantillons à étudier). (ii) d'une source de gaz (iii) d'un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGDTAT302N piloté par un ordinateur qui enregistre les données avec un logiciel NOVA 1,11. Solutions aqueuses saturées en gaz de NaHCO_3 ou bicarbonate de potassium (KHCO_3) sont les plus souvent utilisés comme électrolyte pour les expériences de conversion PEC CO_2 [5]. Une concentration plus élevée de bicarbonate pourrait filtrer le champ électrique et favoriser la réaction de dégagement d' H_2 par rapport à la conversion de CO_2 [6]. Par conséquent, la solution aqueuse de bicarbonate avec une plage de concentration de 0,1 à 0,5 M est généralement préférée.

II.5.1 Montage expérimental

Le montage se fait dans le but de la conversion photo-électrochimique du CO_2 en carburant et produits à valeurs ajoutées à partir de la méthode suivante. Ce montage est constitué principalement d'un ballon monocle qui contient du leueur dans le but de créer un flux de gaz de CO_2 , premièrement il y aura évaporation du CO_2 grâce à l'agitation, puis son passage dans le saturateur dans le but de purifier et le faire passer dans la cellule électrochimique, enfin à l'aide du potentiostat en contrôle la fenêtre des potentiels d'intérêt pour effectuer les cycles voltampérométriques en utilisant le logiciel adéquat et enregistrer les résultats sur l'ordinateur lié au Potentiostat.

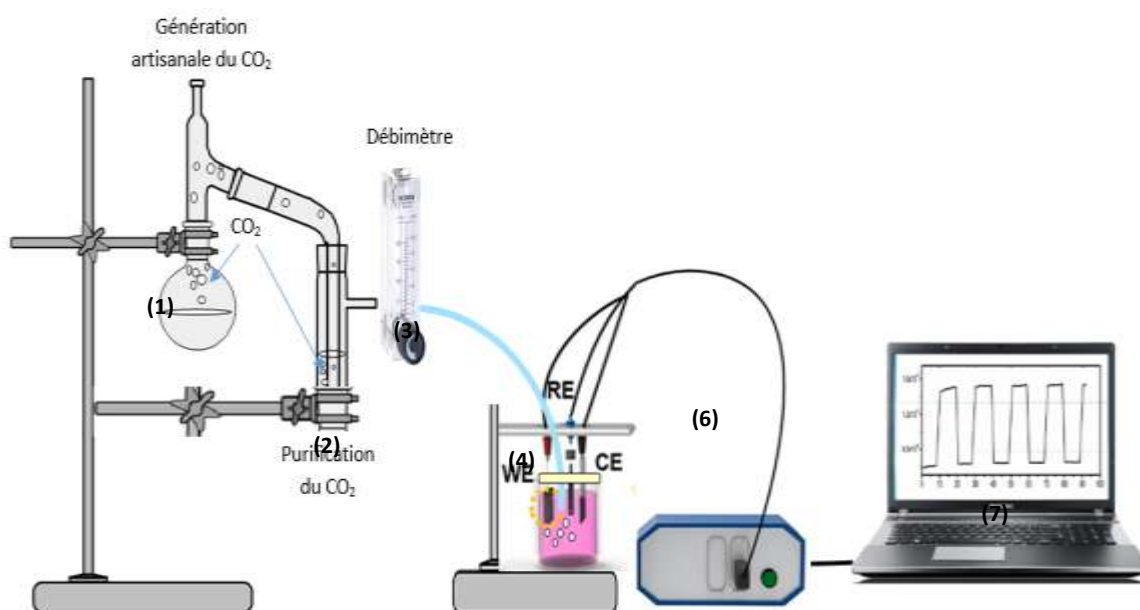


Figure II.8: Schéma du dispositif utilisé pour l'injection et la réduction du CO_2

- 1) Ballon mono col
- 2) Purification du CO₂
- 3) Débitmètre
- 4) Cellule électrochimique
- 5) Potentiostat/galvanostat
- 6) Ordinateur pour le traitement des datas

II.6 Technique et méthodes de caractérisation

II.6.1 Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. La caractérisation par la microscopie électronique à balayage permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et d'en déduire le degré de rugosité de la surface. Les micrographes électroniques à balayage indiquent clairement la texture extérieure et la morphologie de l'adsorbant.

II.6.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les propriétés optiques des échantillons dans les domaines de l'UV et du visible ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Cette spectroscopie électronique est une spectroscopie d'absorption concernant des transitions de l'état fondamental vers un état excité. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde, lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur « l » contenant une espèce absorbante.

Détermination de l'énergie de gap E_g

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photon. Elle est déterminée graphiquement à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ où α est le coefficient d'absorption, h est la constante de Planck et $\nu = c/\lambda$. L'extrapolation de la partie linéaire de cette courbe sur l'axe des abscisses donne la valeur de la bande interdite. Les relations permettant de calculer $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ sont aussi celles utilisées dans le cas où c'est la réflectance qui est mesurée, l'énergie de gap est souvent déduite de la relation Kubelka Munk dans laquelle α est remplacée par une fonction $F(R) = (1-R)^2/2R$. Généralement, on mesure la réflectance diffuse pour effectuer le calcul de l'énergie de gap.

II.6.3 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation de la structure cristalline d'un matériau donné. Son principe de base repose sur la diffusion élastique du rayonnement X monochromatique par un matériau cristallin. Dans la technique θ - 2θ , un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ , généralement la raie $K\alpha$ du cuivre ($Cu_{K\alpha}$ $R=1.5405 \text{ \AA}$) arrive sur l'échantillon en faisant un angle θ avec une famille de plans réticulaires d'indices hkl . La diffraction aura lieu lorsque la relation de Bragg : $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$, est satisfaite, où d : distance entre deux plans réticulaires ; θ : Angle d'incidence des rayons X, n : ordre de la diffraction ; λ : longueur d'onde de diffraction.

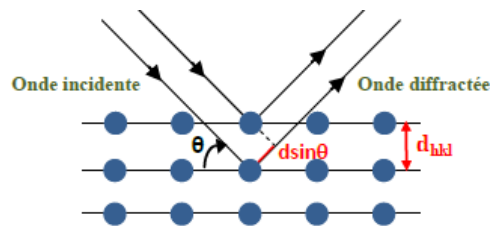


Figure II.9: Schéma de diffraction de rayon X par une famille de plan (hkl)

II.7 Caractérisation photoélectrochimique par Voltampérométrie linéaire, cyclique et Chronoampérométrie

Les expériences photo-électrochimique sont réalisées avec un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT302N piloté par un ordinateur qui enregistre les données avec un logiciel NOVA 1.11, permettant l'exploitation des résultats de cette étude. La cellule et les électrodes sont reliées directement à l'appareil. La cellule électrochimique est en téflon à orifice du côté bas (pour l'électrode de travail) et ouverte d'en haut permettant le passage des électrodes (contre électrode et de celle de référence). Cette cellule d'une capacité de 50 ml contenant l'électrolyte dans lequel les trois électrodes utilisées : électrode de travail, contre électrode et électrode de référence sont disposées comme illustré dans la figure II.10. Une lampe délivrant une lumière visible est utilisée pour effectuer les mesures électrochimiques sous éclairage.

L'électrode de référence utilisée est celle d'Ag/AgCl (3.5M KCl). La contre électrode utilisée est une tige de platine Pt. L'électrolyte utilisé est une solution de bicarbonate de potassium. L'électrode de travail et la contre électrode sont distantes de 1 cm et reliées au potentiostat par le biais de fils conducteurs. La surface totale de l'électrode de travail est de $\pi \times r^2 = 0,5^2 \times 3,14 = 0,785 \text{ cm}^2$.

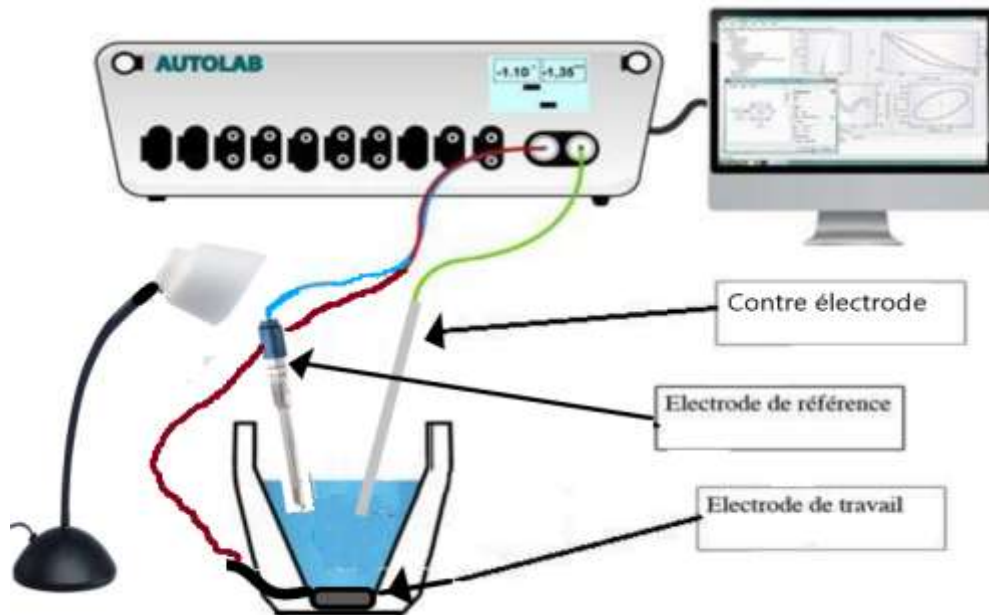


Figure II.10: Schématisation du montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques

Les électrodes de travail utilisées

WE1 : Si plat,

WE1' : PbS/Si plat

WE2 : Si texturé en pyramides,

WE2' : PbS/Si texturé en pyramides

WE3 : Si texturé en nanofils,

WE3' : PbS/Si texturé en nanofils

WE4 : Si texturé en pyramides + nanofils,

WE4' : PbS/Si texturé en pyramides + nanofils

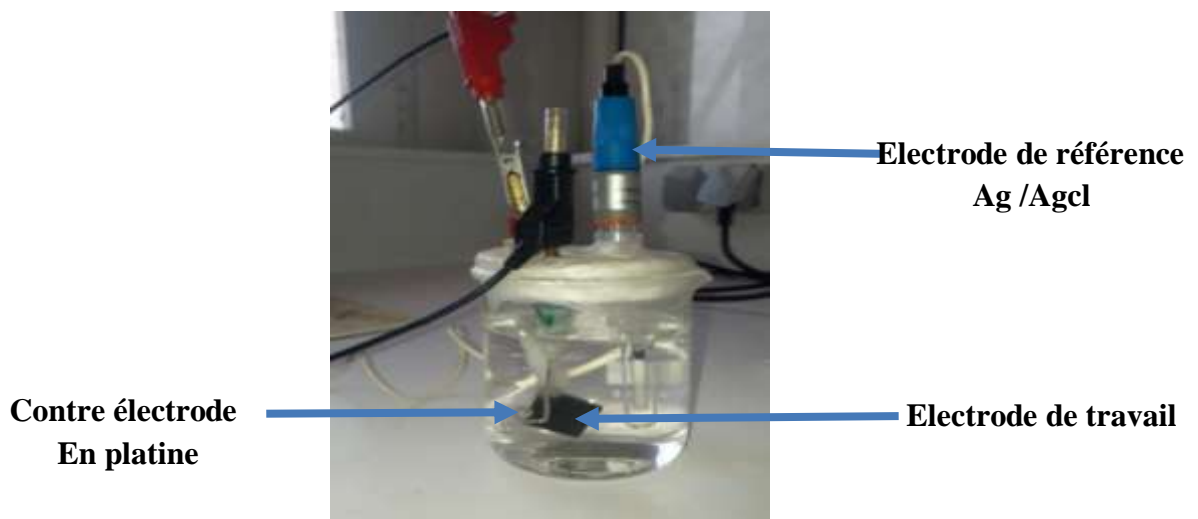


Figure II.11: photo réelle de la cellule électrochimique utilisée

II.8 Analyse par Chromatographie en phase gazeuse

L'analyse des produits de la réaction ainsi que les réactifs est obtenue à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse. Le détecteur FID est utilisé pour analyser les composés organiques à savoir le méthanol et le méthane.

- Chromatographe SHIMADZU model GC 2014 piloté à l'aide d'un microordinateur
- Colonne d'analyse : DEGS (succinate de diéthylène glycol).
- Température de détecteur : 160°C
- Température de colonne : 100°C
- Gaz vecteur : Ar, débit 0,9 L/h



Figure II.12: Montage de la caractérisation par chromatographie gazeuse utilisée [7]

II.9 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons, décrit les modes opératoires et les montages expérimentaux mis en œuvre pour la préparations des échantillons de silicium en détaillant les étapes entreprises pour la modification de la surface des substrats en silicium ainsi que l'élaboration des couches minces de sulfure de plomb (PbS), et on a décrit le montage expérimentale utilisé dans le bute de la photoréduction du CO₂, et les différentes méthodes électrochimiques qui ont été amenés à utiliser. Une description générale des différentes techniques de caractérisation utilisées pour mettre en évidence les propriétés structurales, morphologiques et photoélectrochimiques des différents dépôts ainsé élaborés à été approchée en détail.

REFERENCES

Références chapitre II

- [1] Kaci. S, Keffous. A, Hakoum. S, Makrani. N, Kechouane. M, Guerbous. L, Investigation of nc-PbS/a-Si_{1-x}C_x: H/pSi (100) heterostructures for LED applications, Optical Materials. (2012), 35, 1, 1-4,
- [2] Kaci. S, Rahmoune. R, Kezzoula. F, Boudiaf. Y, Keffous. A, Manseri. A, H. Menari. H, Cheraga. H, Guerbous. L, Belkacem. Y, Chalal. R, Bozetine. I, Boukezzata. A, Talbi. L, Benfadel. K, Ouadfel. M-A, Ouadah. Y, Impact of porous SiC-doped PVA based LDS layer on electrical parameters of Si solar cells, Optical Materials. , (2015). 80, 225–232.
- [3] Fellahi. O, Barras. A, Pan G-H, Coffinier. Y, Hadjersi. T, Maamache. M, Szunerits. S, Boukherroub. R, Reduction of Cr(VI) to Cr(III) using silicon nanowire arrays under visible light irradiation, Journal of Hazardous Materials. (2016), 304. 441–447.
- [4] Kaci. S, Keffous. A, Hakoum. S, Manseri. A, Hydrogen sensitivity of the sensors based on nanostructured lead sulfide thin films deposited on a-SiC: H and p-Si (100) substrates, Vacuum, (2015), 116, 27-30 .
- [5] Li. W, Jiang. N, Hu. B, Hanson T. B, Liu. T.L, Sun. Y, Electrolyzer Design for Flexible Decoupled Water Splitting and Organic Upgrading with Electron Reservoirs, Chem. (2018), 4, 637–649.
- [6] Quan-Bao Ma, Jurgen Ziegler, Bernhard Kaiser, Dominic Fertig, Wolfram Calvet, Eswaran Murugasen, Wolfram Jaegermann, Solar water splitting with p-SiC film on p-Si: Photoelectrochemical behavior and XPS characterization, international journal of hydrogen energy. (2014), 39, 1623-1629.
- [7] Djaouida Allam, Réactivité catalytique de CO₂ sur des catalyseurs d'oxydes métalliques et Hétéropolyanioniques, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, UMMTO, (2019).

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposant l'essentiel des résultats obtenus des différentes élaborations et caractérisations effectués sur les couches minces de sulfure de plomb (PbS) déposées par bain chimique sur des substrats de silicium de différentes morphologies et les caractérisation des photocathodes par voltammétrie cyclique et par chromatographie gazeuse pour définir les produits obtenus.

Partie A : Caractérisations Physico-chimiques

III.2 Analyse structurelles par DRX

La Figure III.1 représente le spectre de diffraction des rayons X de la couche mince nanocristalline de PbS chimiquement déposée sur un échantillon de silicium plat. En comparant les positions des pics de ce spectre avec celles rapportés sur les fiches JPDS, relatives au PbS, on peut déduire que la couche mince déposée présente une structure polycristalline cubique à faces centrées d'après les données de la fiche JPDS du PbS avec un paramètre de maille $a = 5.936\text{\AA}$, qui est en parfaite accord avec la valeur standard de la carte JCPDS5-592 du PbS ($a = 5.936\text{\AA}$) et son groupe spatial est $Pm\bar{3}m$. On n'observe pas d'autres pics de diffraction en dehors de ceux du PbS, ce qui confirme sa pureté. Les pics caractéristiques de PbS sont bien identifiés. On observe clairement sur le spectre que le pic le plus intense du PbS de structure cubique est situé à $2\theta = 30.18^\circ$. Il correspond à la raie (200), ce qui montre que la majorité des cristallites de PbS sont orientées selon la direction (200). On peut dire que la couche mince de PbS présente une orientation préférentielle (texturation) selon le plan (200) (voir Tableau III.1).

Tableau III.1 : Distances inter réticulaires des plans atomiques des nanoparticules de PbS comparées à celles du fichier JPDS (fiche N° 05-0592) [1].

2θ (°)	d (Å)	Intensité (%)	(hkl)
26.002	3.42403	37.7	111
30.083	2.96823	100.0	200
43.073	2.09835	22.9	220
50.948	1.79097	13.9	311
53.411	1.71406	6.4	222
62.524	1.48434	7.9	400
68.891	1.36186	3.5 %	331
70.963	1.32710	7.8 %	420
78.970	1.21140	4.4 %	422

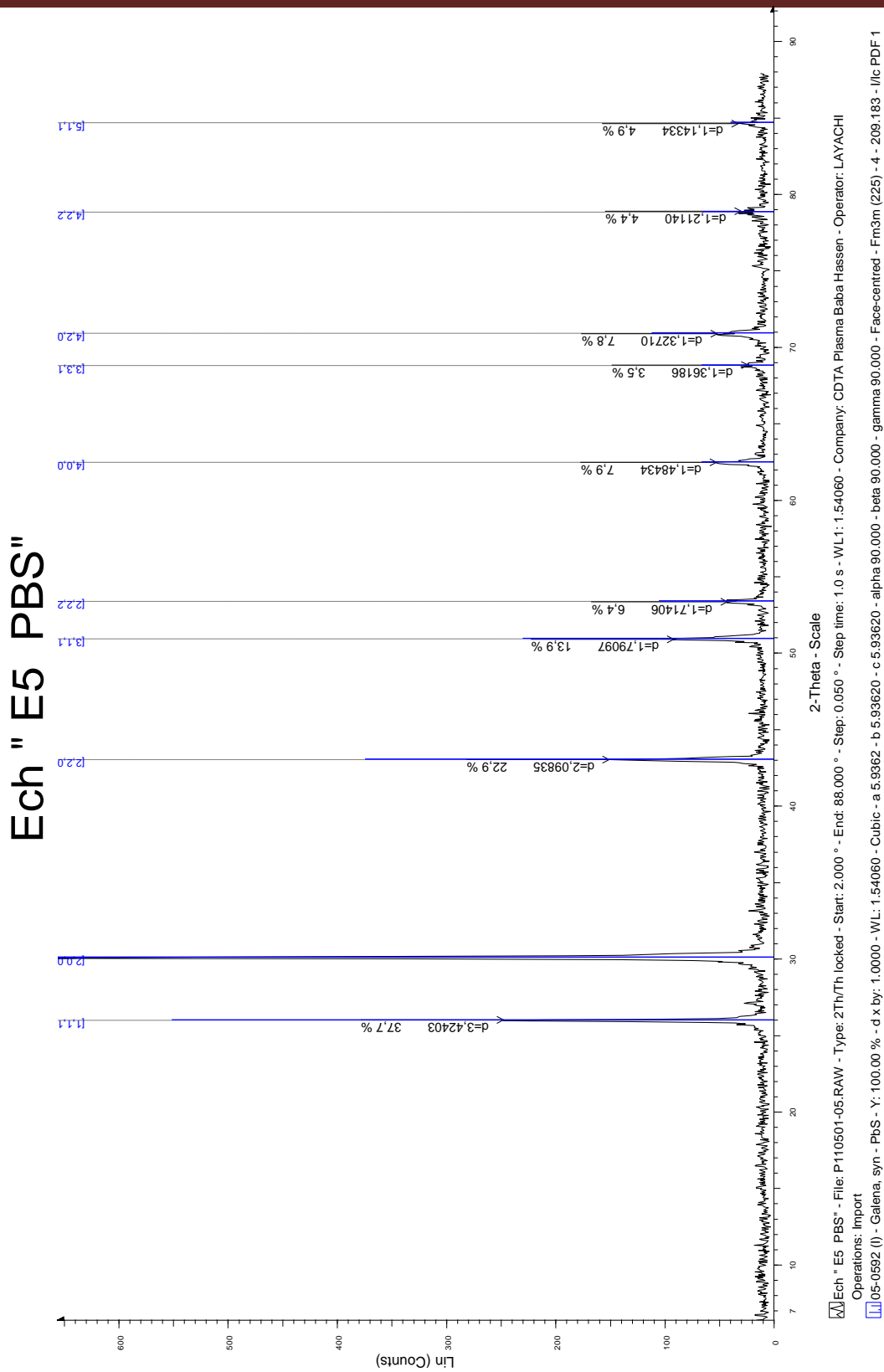


Figure III.1: Spectre de diffraction des rayons X de la couche mince nanocristalline de PbS chimiquement déposée

III.3 Analyse morphologiques par MEB

III.3.1 Analyse morphologiques des substrats de silicium avec modification de surfaces

Nous avons rapporté dans la figure III.2 les images MEB des différents substrats de silicium après avoir subi les modifications de surface décrites précédemment dans la partie expérimentale. Nous pouvons constater que les morphologies visées ont été bel et bien obtenues.

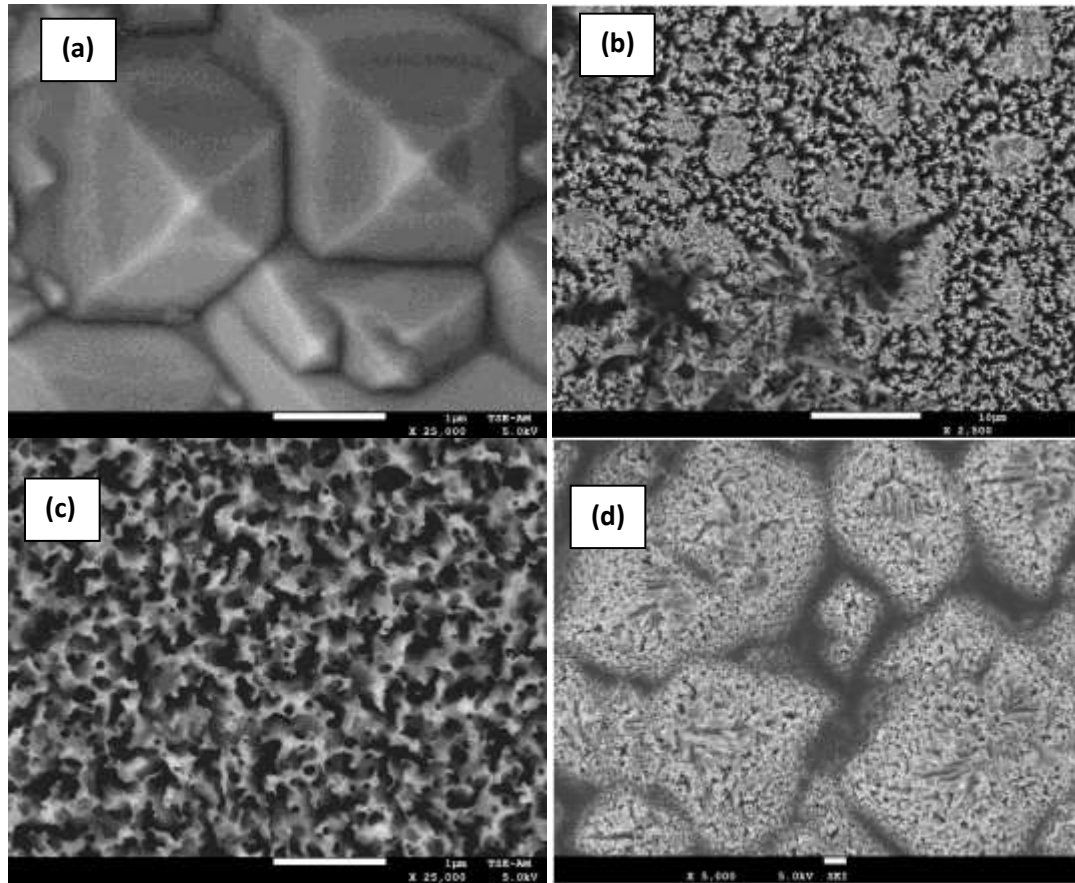


Figure III.2 : Image MEB de substrat de silicium Si(100) (a) texturisé en pyramides poreux (b) nanostructurés en nanofils (c) texturation (pyramides+ nanofils) (t=5min) (d) texturation (pyramide +nanofils)

III.3.1.1 Mécanisme de formation des pyramides

Initialement NaOH réagit avec H_2O et libère l'ion OH^- qui réagit avec le silicium et forme Si-OH.

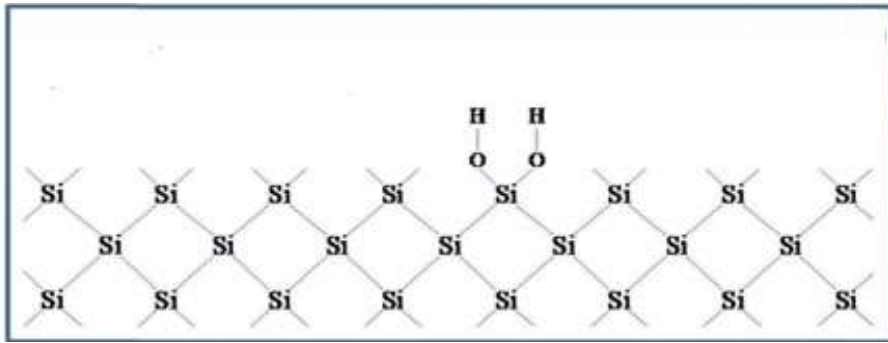


Figure III.3 : Schéma illustre la formation de la liaison Si—OH [2]

Après l'ajout d'isopropanol la réaction de déshydratation du silicate à lieu. Les deux hydroxyles n'ayant pas réagi, liés sur le silicium, sont rapprochés pour former un groupe vicinal.

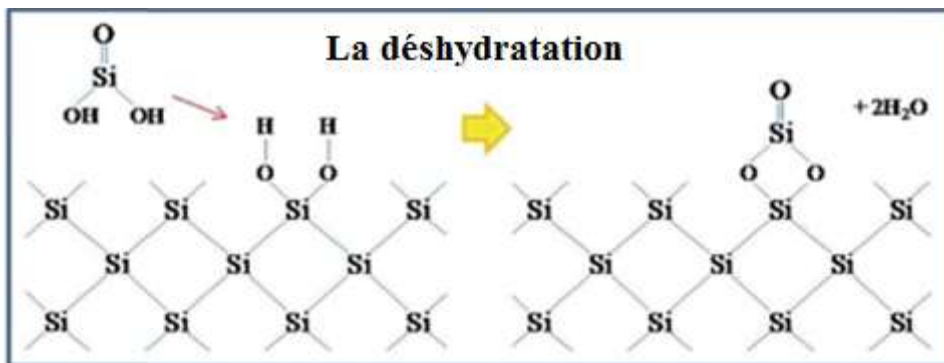


Figure III.4 : Schéma illustrant la déshydratation du silicate [2]

Un dernier rinçage avec du HF fait disparaître l'oxyde de silicium laissant apparaître des pyramides

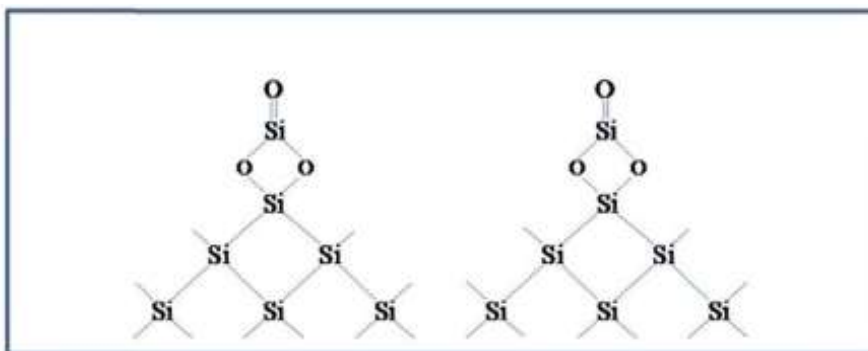


Figure III.5 : Schéma illustre la formation des pyramides [2]

III.3.1.2 Mécanisme de formation des nanofils

Un schéma de principe est présenté sur la figure III-6. Les nanoparticules d'argent étant plus électronégatives que le silicium donc elles sont chargées négativement, en conséquence les ions Ag^+ vont préférentiellement être attirés par ces dernières plutôt que par le silicium. Les particules d'argent assurent donc le transfert localisé des électrons de la bande de valence du silicium vers les cations Ag^+ qui sont en solution. Ce transfert est d'autant plus favorisé par la faible barrière d'énergie à l'interface Ag/Si et on aboutit rapidement à un excès de transfert d'électrons sous la particule d'argent. Cela conduit à l'oxydation excessive du silicium. Le SiO_2 est immédiatement gravé par l' HF présent dans la solution et la particule d'argent descend dans les pores ainsi formés [3].

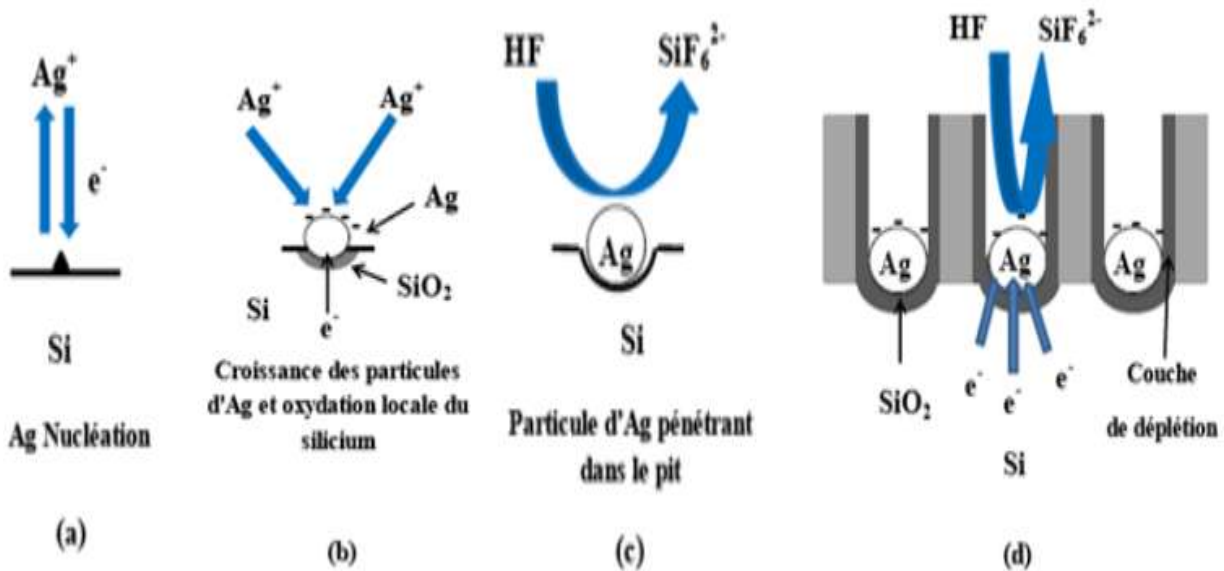


Figure III.6 : Principe de formation de nanofils de silicium par gravure chimique dans une solution aqueuse d' HF/AgNO_3

III.3.2 Analyse morphologiques des films minces de Sulfure de Plomb

Des couches minces de PbS ont été déposées sur substrats de silicium afin de les caractériser par microscopie électronique à balayage (MEB) pour les exploiter comme photoélectrodes. Comme nous le montre les photos MEB des échantillons (Figure III.7), on peut observer des dépôts homogènes de nanoparticules de PbS qui couvrent pratiquement les substrats. Ceci dit, l'aspect des films minces déposés dépend fortement de la surface du substrat.

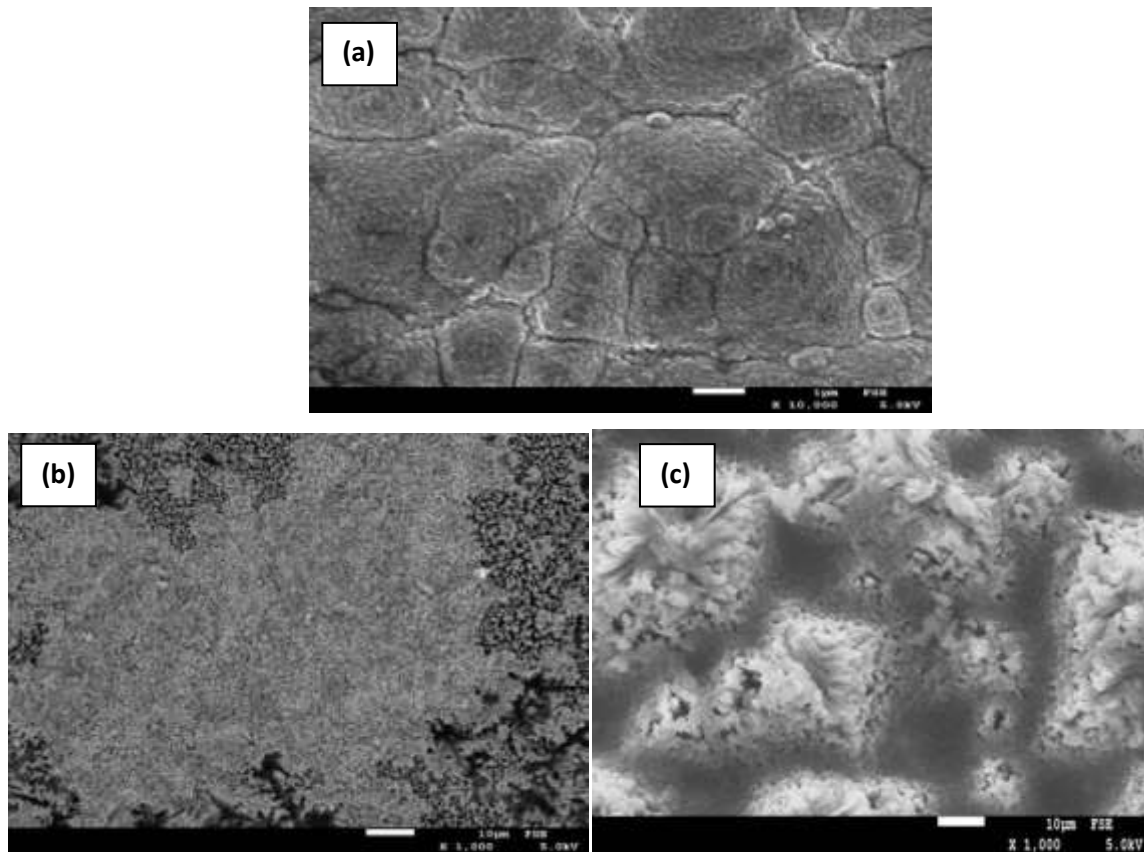


Figure III.7 : Images MEB de substrat de silicium Si texturisé (a) en pyramides (b) en nanofils (c) en pyramides+ nanofils, après déposition d'une couche mince de PbS

La première constatation concerne la morphologie de la surface de l'électrode par rapport l'observation représentée dans la figure III.7(b), sur cette dernière, on avait observé la présence d'une couche fine de PbS d'aspect nanométrique répartie sur la majeure partie de la surface des nanofils, alors que l'on voit clairement la présence de particules de large taille sous forme de pétales réparties sur toute la surface de l'échantillon. L'analyse élémentaire, montre l'inexistence de l'élément soufre « S », composant le matériau PbS. D'autres éléments comme le silicium (Si), l'oxygène (O), le plomb (Pb) et le carbone (C) sont présents sur la surface de l'électrode. Le silicium et l'oxygène sont ceux du substrat et de l'oxyde natif de silicium SiO_2 . Le « Pb » appartient au matériau PbS déposé sous forme de couche mince et le carbone provient du milieu réactionnel. La comparaison avec d'autres échantillons a révélé les mêmes observations.

III.3.2.1 Mécanisme de PbS

Le mécanisme de formation des particules de PbS est comme suit :





III.4 Propriétés optiques

III.4.1 Mesure de la Réflectance des substrats de silicium

Nous avons mesuré les réflectances des différents substrats de silicium plat. Les différentes mesures sont données dans la figure III.8. Nous constatons que les réflectances des substrats de silicium poli basique et poli miroir présentent une faible différence, et diminuent en passant du poli miroir au poli basique. Cette différence est due à la nature des surfaces des deux types de silicium, une surface avec un aspect miroir pour le poli miroir et une surface plutôt rugueuse pour le silicium poli basique.

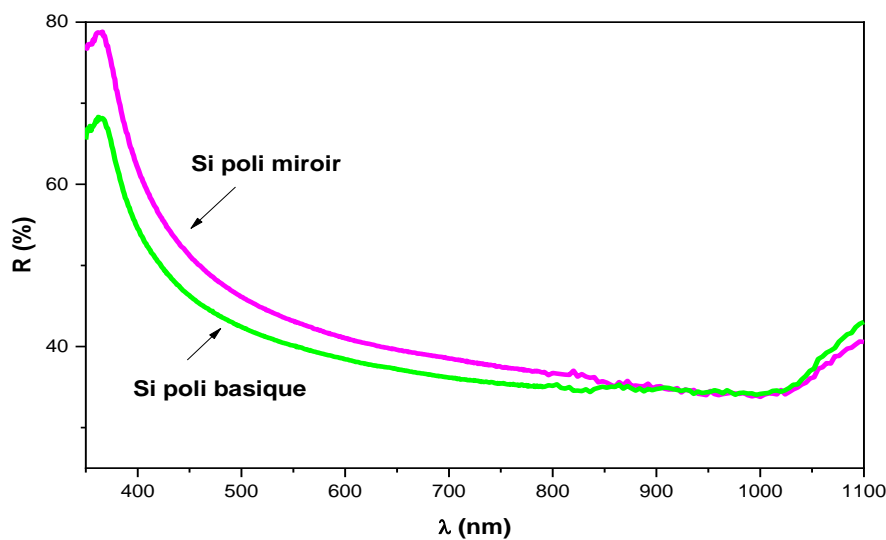


Figure III.8 : Mesures des réflectances des différents substrats de silicium poli basique et poli miroir avant modification de surface

En observant la figure III.9, où les spectres de réflectance des différents substrats de silicium ont été regroupés, nous notons que le mode de modification de surface du silicium, soit par texturisation en pyramides ou par nanostructuration en nanofils ou bien la combinaison des deux, influe sur la réflectance, ceci met en évidence l'importance des conditions opératoires de la modification de surface des substrats de silicium.

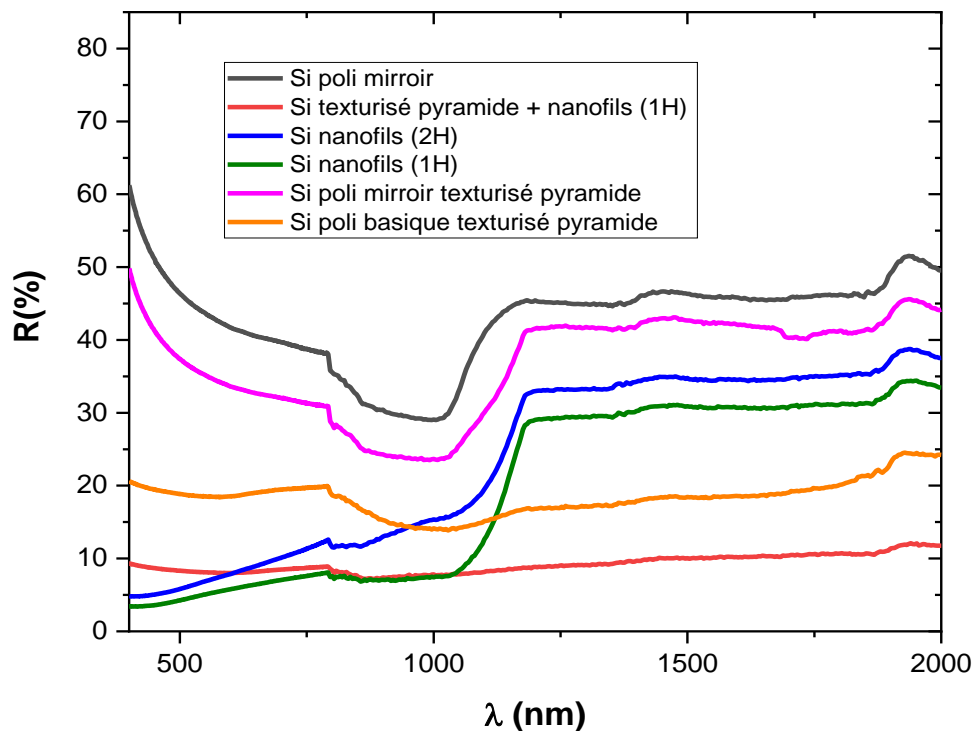


Figure III.9 : Mesures des réflectances des différents substrats du silicium plat et ceux avec modification de surface

On remarque que la baisse s'étend sur une large gamme de longueur d'ondes allant du visible jusqu'à la région de l'Infrarouge. On remarque aussi que la texturisation pyramidale effectuée sur les substrats de silicium poli basiques présentent une baisse similaire à celle de la double modifications mais elle est plus élevée par rapport à cette dernière. Ceci dit, la modification de surface du silicium présente une baisse très notable de la réflectance par rapport à celle d'un échantillon de silicium plat, ce qui prédit un gain en termes d'absorption des photons incidents qui nous sera très utile pour la confection de photoélectrodes efficaces.

III.4.2 Mesure de la Réflexion et du film mince de PbS élaboré sur silicium

La mesure de la réflectance d'un substrat de silicium plat sur lequel a été déposée une couche mince de PbS est donnée dans la figure III.10. On remarque que le dépôt du film mince de PbS n'altère pas significativement la région du visible mais participe fortement à la récupération des photons Infrarouges du spectre solaire. En conséquence, la combinaison des deux matériaux semi-conducteurs PbS/Si laisse prédire que les propriétés optiques sont intéressantes pour la confection d'une photoélectrode efficace.

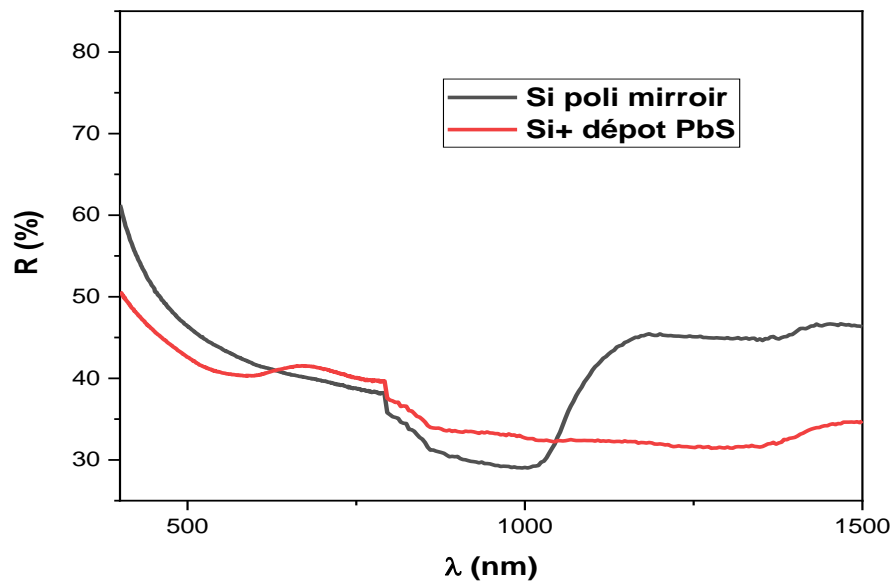


Figure III.10 : Mesures des réflectances des différents substrats du silicium plat avant et après déposition de la couche mince de PbS

III.5 Calcul du gap optique

La mesure de la réflexion spéculaire sur des surfaces planes en utilisant une sphère intégrante (recouverte d'un matériau diffusant et peu absorbant), permet d'augmenter la fraction du rayonnement arrivant sur le détecteur, le pourcentage de réflexion est ensuite comparé et envoyé sur l'échantillon.

L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$. Mais comme la relation entre la réflectance et l'absorption réelle de l'échantillon dépend de nombreux facteurs (coefficient d'absorption, profondeur de pénétration, réflexion spéculaire, domaine de longueur d'onde...), on utilise généralement la fonction de *Schuster-Kubelka-Munk* [4]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

Où est R est la réflexion

La largeur de la bande interdite apparente a été déterminée par la méthode décrite par *Karvaly et Hevesi* [5], en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk, $F(R)$. La méthode consiste à représenter $[F(R).hv]^2 = f(hv)$, puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue jusqu'à absorption nulle comme le montre la figure III.11.

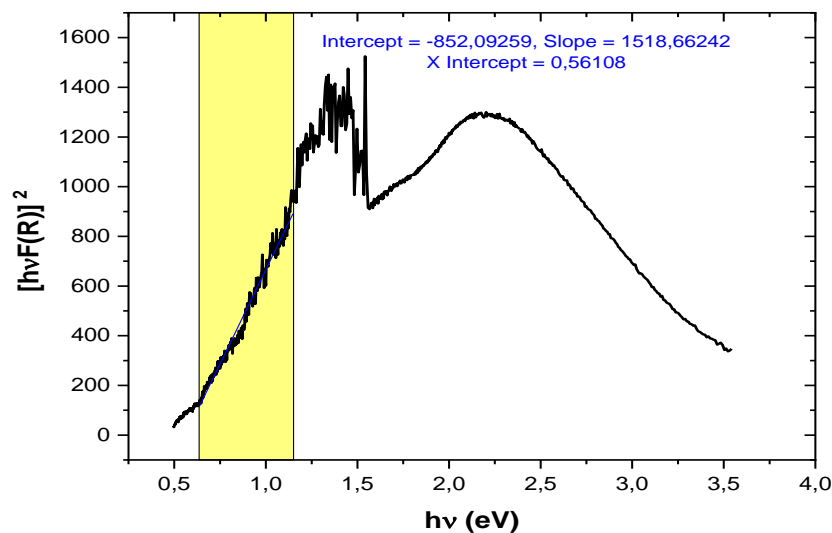


Figure III.11 : Estimation du gap optique du film mince de PbS

Le gap optique de la couche mince de PbS estimée à 0.56 eV, valeur en cohérence à celle trouvée dans la littérature pour les nanoparticules de PbS qui est de 0.6 eV correspondant à une taille des grains qui tournent autour de 10 nm [6].

L'augmentation du gap optique peut être expliquée par le phénomène de confinement quantique due à la formation de cristallites de taille nanométrique. En effet, à l'état massif, le PbS a un gap de 0.37 eV, le confinement quantique provoque une discrétisation des états électroniques du matériau d'où l'augmentation du gap énergétique [7].

III.6 Construction du diagramme des bandes d'énergies de la structure Si/PbS

La connaissance des positions des énergies des bandes de conduction (EBC) et de valence (EBV) des deux matériaux nous permet de tracer le diagramme énergétique de l'hétérostructure, sensée être utilisée comme photocathode pour réduire photo-électrochimiquement le gaz CO₂. Comme il a été rapporté dans le chapitre I, l'emplacement des EBC et EBV nous permettrait de prédire si une réduction du CO₂ aura lieu ou pas et surtout nous donnera une idée sur le(s) produit(s) de réduction préférentiel(s) supposés être obtenus. La connaissance des énergies de gap du Si et du PbS nous a permis de remonter au diagramme énergétique en se basant sur des données expérimentales déjà obtenues par l'équipe de recherche du CRTSE et celles relevées de la littérature [8], en utilisant les deux relations suivantes :

$$EBC = -4.75 + e V_{bp} + E_a$$

$$EBV = EBC - E_g$$

Où V_{bp} est le potentiel de la bande plate, E_a est l'énergie d'activation et E_g est l'énergie de gap.

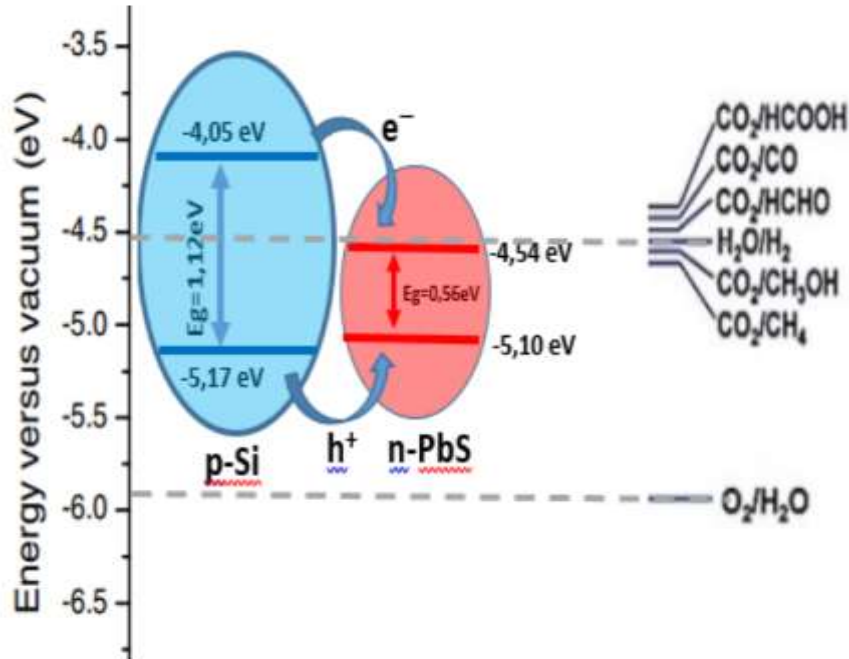


Figure III.12 : Construction du diagramme des positions des bandes énergétique d'une hétérostructure Si/PbS

La figure III.12 montre le diagramme des positions des bandes énergétiques de l'hétérostructure Si/PbS, nous remarquons que les énergies des bandes sont bien situées pour une réduction du CO_2 soit pour produire du méthanol ou bien du gaz méthane, les deux produits ont une valeur énergétique importante. Ceci dit, l'hétérostructure pourrait être employée pour réduire les molécules d'eau en Hydrogène, bien que la bande se situe à une proximité basse par rapport au potentiel redox H_2O/H_2 .

III.7 Analyse élémentaire des films minces de PbS

La pureté et la composition des produits ont été étudiées par Spectroscopie en dispersion en énergie des rayons X (EDS) et sont montrées dans la figure III.13. Le spectre révèle la présence des pics correspondants aux éléments Plomb et Sulfure respectivement. D'autres pics sont observés correspondant à l'oxygène et silicium qui proviennent des substrats utilisés pour effectuer les dépôts de PbS/Si.

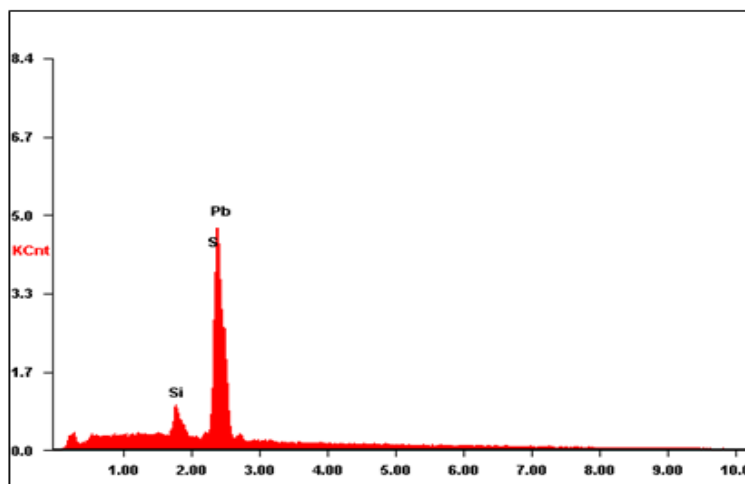


Figure III.13 : Spectres EDS de deux couches minces de nc-PbS déposées sur substrat de Si(100)

III.8 Propriétés photoélectrochimique des différentes photoélectrodes PbS/Si

Dans cette partie de notre travail, on se penchera à étudier les propriétés photochimiques des couches minces de PbS déposées sur différents substrats en silicium dans l'optique de les utiliser comme photo-catalyseurs. Les différentes structures élaborées de PbS/Si sont utilisées en premier lieu en tant que photoélectrodes pour la réduction des protons en dihydrogène par la dissociation photoélectro-catalytique de l'eau. Ensuite, les mêmes structures seront engagées pour étudier la réduction du gaz CO₂. L'objectif principal de l'étude est de mettre en évidence l'influence de la modification de surface opérée sur les substrats de silicium, à savoir, la texturation pyramidale et la nanostructuration en nanofils ou bien l'association des deux texturations sur les propriétés photoélectrochimique du silicium lui-même et sur les co-catalyseur utilisé pour assister la réduction catalytique de l'eau, à savoir, les couches minces de PbS.

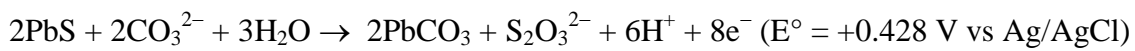
III.9 Caractérisation des photocathodes par voltammétrie à balayage linéaire

Des courbes (VLB ou LSV en anglais) des différentes photocathodes élaborées ont été tracés, utilisées en tant qu'électrodes de travail ont été classées par catégories et sont données dans les figures ci-dessous. Le but essentiel de cette caractérisation est de mettre l'accent sur le rôle de l'apport de la lumière et la modification de surface des substrats de silicium et prédire leur impact sur l'amélioration des propriétés photo-électrochimique.

Nous avons essayé d'interpréter les résultats obtenus en se référant aux travaux antérieurs [9], reportés dans la littérature, concernant le comportement photoélectrochimique du PbS dans des électrolytes alcalins. Nous avons constaté que le comportement électrochimique

du matériau PbS dépendait fortement du pH du milieu réactionnel, de la présence ou pas de l'oxygène, de la nature des entités composant l'électrolyte et la présence ou pas de la lumière [10,12]. En se basant sur les informations regroupées et nos données expérimentales, nous avons avancé la proposition suivante, concernant la réaction anodique susceptible de se produire, pour essayer d'expliquer la formation de Pb à partir de PbS

, en présence de la lumière, dans un milieu alcalin à base de carbonates, comme suit :



Une formation d'une sous-couche de sulfure riche en soufre métastable est censée se produire au stade initial d'oxydation, ce qui donne une monocouche de PbCO_3 dans des solutions alcalines [11,12]. Il est intéressant de noter que le pic d'oxydation apparaît lorsque la solution est saturée en CO_2 , ce qui indique que l'oxydation des particules PbS est liée au CO_2 ou au $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$. Le pic reste inchangé dans les acquisitions suivantes. De plus, avec le CO_2 , un courant cathodique amélioré est observé à des potentiels de $-0,5 \text{ V}$ (vs électrode Ag/AgCl), ce qui démontre que le CO_2 est effectivement réduit [12]. L'influence des particules de PbS a également été mise en évidence par l'activité photo-catalytique accrue de la photocathode après la décoration des Si NWs avec le sulfure. Par conséquent, on a observé le passage à des valeurs de potentiel positives après l'ajout de nanoparticules PbS. Une augmentation de 200 mV a été remarquée. Le même effet a été observé après saturation de la solution en CO_2 . On a observé un déplacement d'environ 400 V qui confirme l'activité photo-catalytique de l'électrode de travail vers le CO_2 .

Compte tenu de l'état d'oxydation positif des centres métalliques et de la facilité d'élimination des anions chalcogénures dans les solutions aqueuses, une couche de Pb pourrait être obtenue par oxydation électrochimique sur place du PbS pendant la période de CO_2RR [13]. Des études antérieures ont indiqué que pendant la photoélectrocatalyse, le PbS nanocristallin a été réduit à Pb et ont démontré que pendant la transformation du PbS en Pb, une nouvelle phase de PbCO_3 a été initialement générée à partir de l'échange d'anions d'équilibre $\text{S}^{2-}/\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, et le PbCO_3 a été la principale source de déclenchement de la formation de couches minces de Pb [12].

III.9.1 Influence de la nature du polissage sur la texturisation pyramidale

L'observation des courbes VLB représentées dans les figures III.14 / III.21 montrent clairement l'amélioration du photo-courant cathodique après modification de la surface du silicium et dépôt des particules de PbS. Une remarque à été observé que la nature du polissage influence de manière significative sur le courant cathodique, on déduit que le silicium poli

miroir avait le meilleur photo-courant. Le photo-courant cathodique de l'électrode de travail impact de façon notable sur le temps de formation des nanofils. On rappelle que les temps de formation des nanofils dépendaient de la résistivité du silicium et des conditions d'attaque chimique utilisées. La qualité du silicium en ce qui concerne l'uniformité du dopage altère la distribution des nanofils sur toute la surface. Toutes les électrodes de travail étudiées ont démontré des photo-courants non négligeables autour du potentiel théorique de réduction de l'eau situé vers -1V vs Ag/AgCl [9]. Il est important de noter que l'amélioration du photo-courant se traduit par une augmentation des électrons générés qui rentreront dans la réaction de réduction de l'eau. Vu le rapprochement du potentiel redox du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ avec les potentiels redox de réduction du CO_2 , nous prédiront qu'une activité catalytique sera observée pour les électrodes de travail ainsi formées entant que photocathodes pour la réduction simultanée de l'eau et du CO_2 .

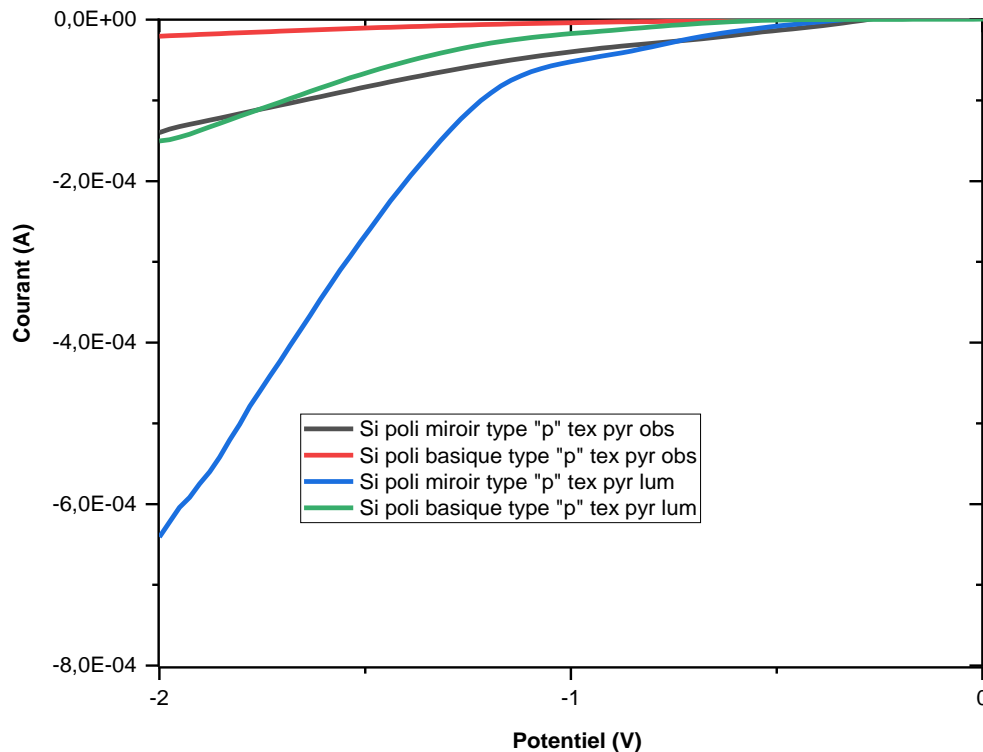


Figure III.14 : Comparaison des LSV des électrodes de travail de silicium avec texturisation pyramidale en fonction de la nature du polissage effectué avant traitement

III.9.1.1 Electrodes à base de silicium poli miroir plat/PbS

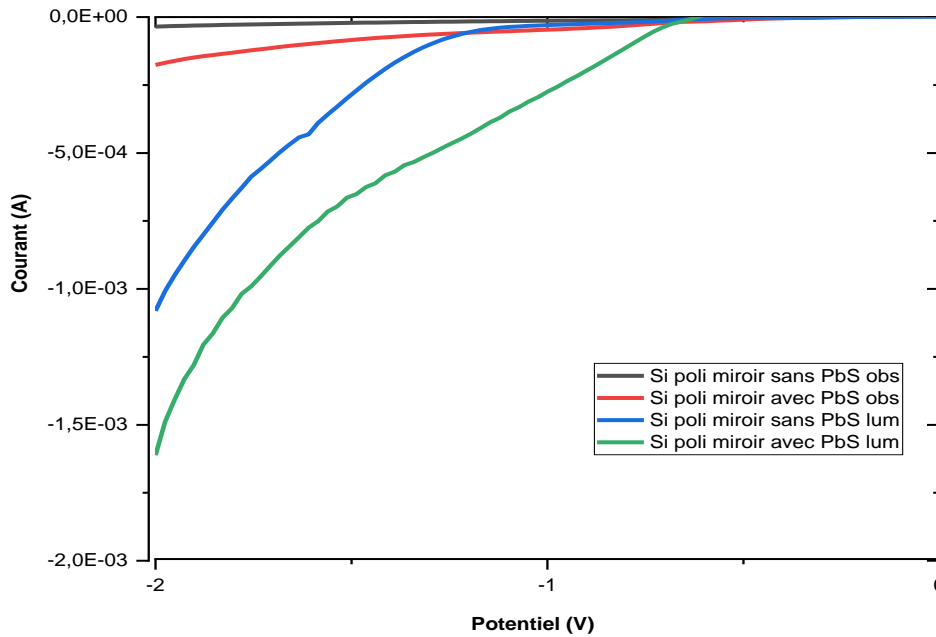


Figure III.15 : Comparaison des LSV d'une électrode de travail de Silicium poli miroir type « p » sans/avec Dépôt de PbS (16 min) à l'obscurité et sous lumière

III.9.1.2 Electrodes à base de silicium poli basique plat/PbS

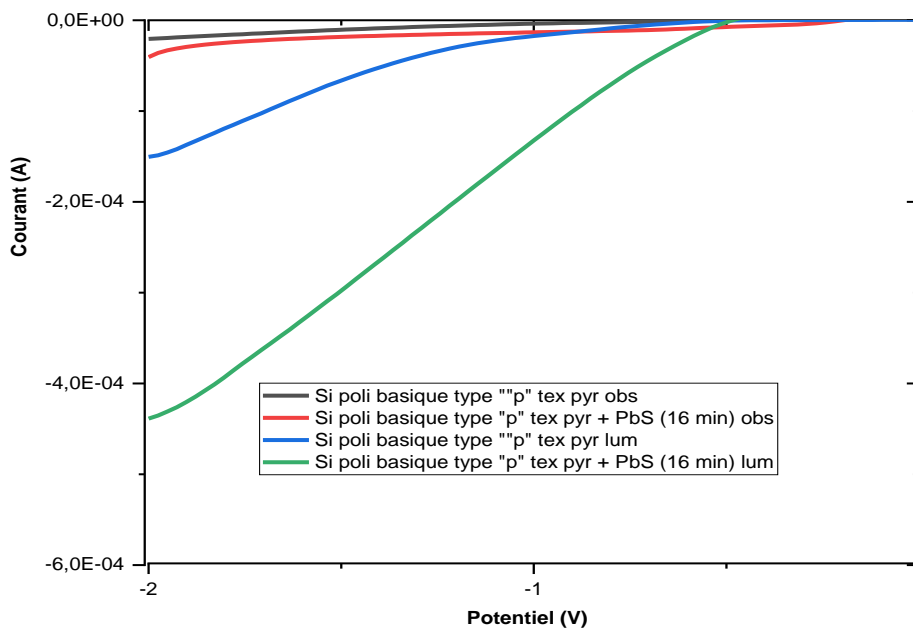


Figure III.16 : Comparaison des LSV d'une électrode de travail de Silicium poli basique type « p » avec texturisation pyramidale avec/sans PbS (16 min) à l'obscurité et sous lumière

III.9.1.3 Electrodes à base de silicium avec Texturisation pyramide /PbS

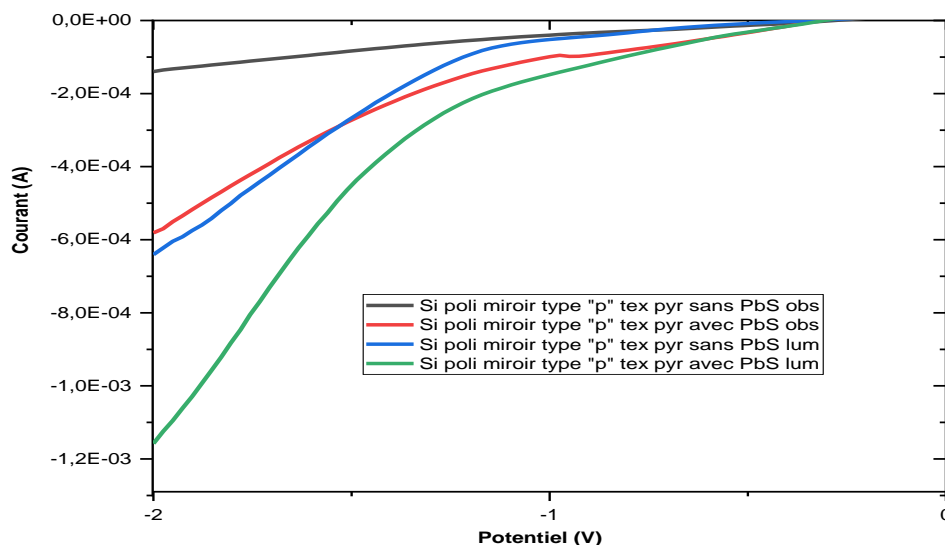


Figure III.17 : Comparaison des LSV d’une électrode de travail de Silicium poli miroir type « p » avec texturisation pyramidale avant et après dépôt de PbS (16 min) à l’obscurité et sous lumière

III.9.1.4 Electrodes à base de silicium nanofils/PbS

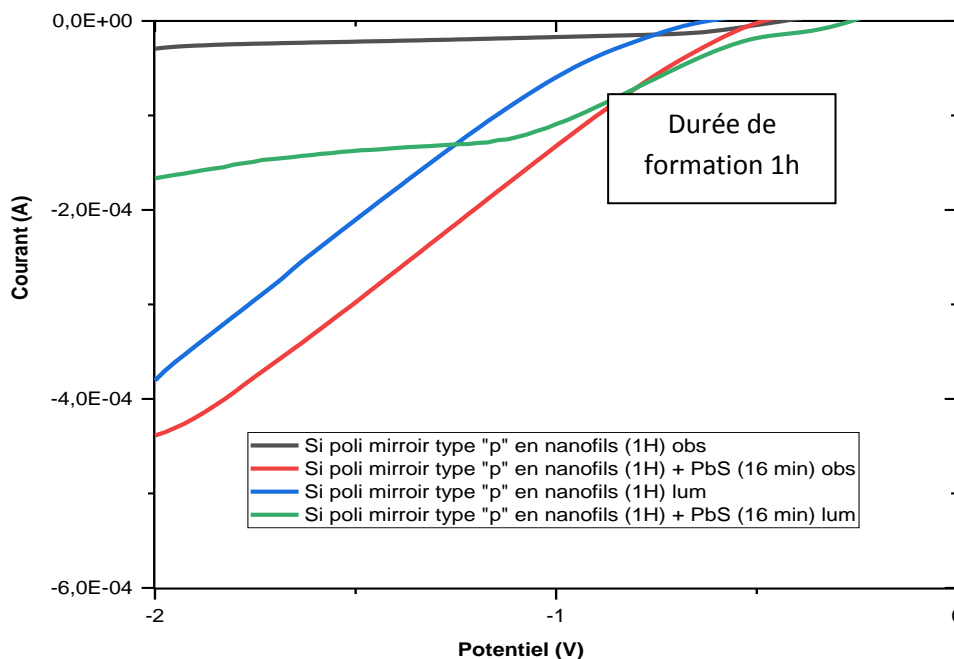


Figure III.18 : Comparaison des LSV d’une électrode de travail de Silicium poli miroir type « p » en nanofils (1H) avant et après dépôt de PbS (16 min) à l’obscurité et sous lumière

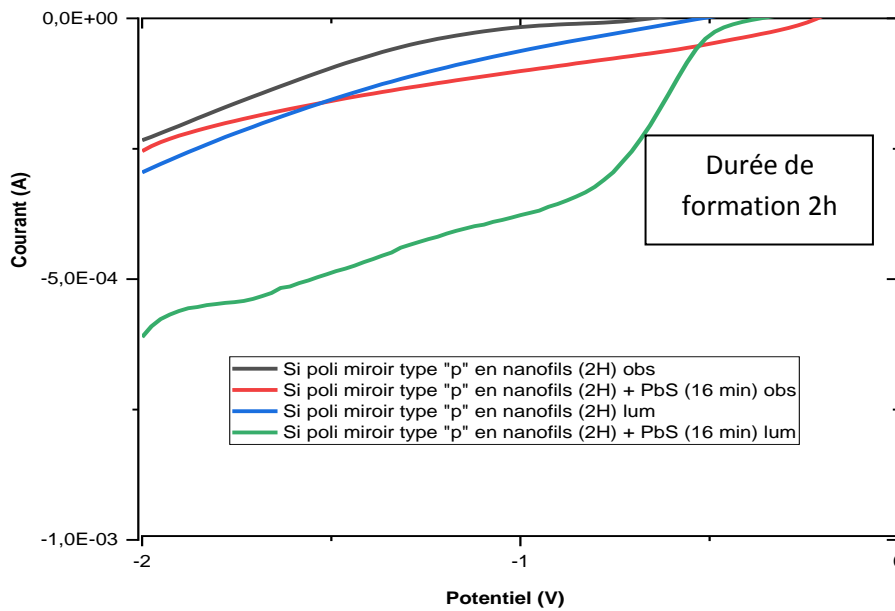


Figure III.19 : Comparaison des LSV d'électrodes en silicium poli miroir type « p » nanostructuré en nanofils (2H) avec et sans dépôt de PbS (18 min) à l'obscurité et sous lumière

III.9.2.5 Electrodes à base de silicium avec Texturisation pyramidale+nanofils/PbS

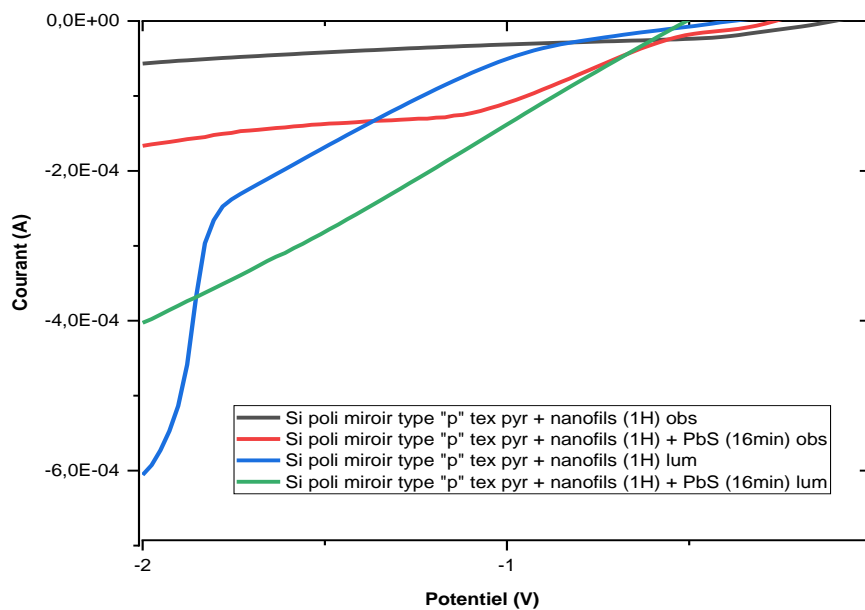


Figure III.20 : Comparaison des LSV d'une électrode de travail de Silicium poli miroir type « p » avec texturisation pyramidale + nanofils (1H) avant et après dépôt de PbS (16 min) à l'obscurité et sous lumière

III.9.2.6 Electrode à base de Si poli basique par texturisation pyramidale + nanofils/PbS

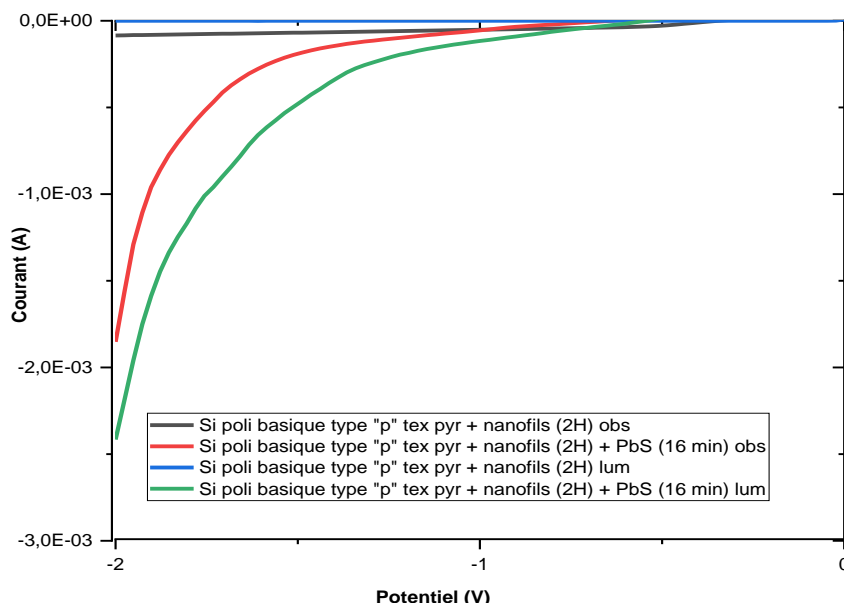


Figure III.21 : Comparaison des LSV des électrodes de travail de silicium poli basique type « p » avec texturisation pyramidale couplée à une nanostructuration en nanofils (2H) avant et après dépôt de PbS (16 min) à l’obscurité et sous lumière

On a rapporté dans le tableau III.2 ci-dessous les potentiels redox des produits de la réduction du CO₂ les plus probables

Tableau III.2 : Potentiels redox standards possibles issus de la réaction cathodique [10]

Potentiel standard de réduction	E°(V) vs. SHE	E°(V) Ag/AgCL (3M KCL)
$2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,29	-0.5
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24	-0.45
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.42	-0.63

Partie B : Réduction par Photoélectrocatalyse du CO₂

Pour permettre la consolidation des résultats obtenus précédemment concernant le pouvoir photo-électrocatalytique des électrodes élaborées, nous avons suivi la réduction du CO₂ en utilisant la voltammétrie cyclique afin de mettre en évidence les différentes réactions d’oxydoréduction mise en jeu afin de prédire le mécanisme de la réduction du CO₂.

III.10 Caractérisation des photocathodes par voltammétrie cyclique

Les différentes courbes des voltammétries cycliques sont données dans les figures III.22 / III.25 ci-après. Une schématisation de chaque électrode est donnée sur chaque figure. Une variation notable de la forme des courbes avant et après introduction du CO_2 laissant apparaître des bandes du côté anodique et un appréciable décalage du photo-courant cathodique traduisant ainsi l'existence de réactions d'oxydoréduction. Nous rappelons que le processus s'est déroulé à la lumière du jour et sous des conditions normales de température et d'atmosphère. Nous avons constaté que le photo-courant généré du côté cathodique a été amélioré après barbotage de la cellule électrochimique avec du CO_2 pendant 30min signifiant ainsi la présence de réaction de réduction de CO_2 et d'eau. L'augmentation du photo-courant autour des potentiels redox théoriques (donnés dans le tableau III.2) de réduction du CO_2 en méthanol et en acide formique, parmi les produits liquides, et le méthane, entre autres produits gazeux, laisse penser qu'ils seront les produits les plus probablement formés à l'issue de la réaction cathodique.

III.10.1 Electrode à base de Si pyramides/PbS

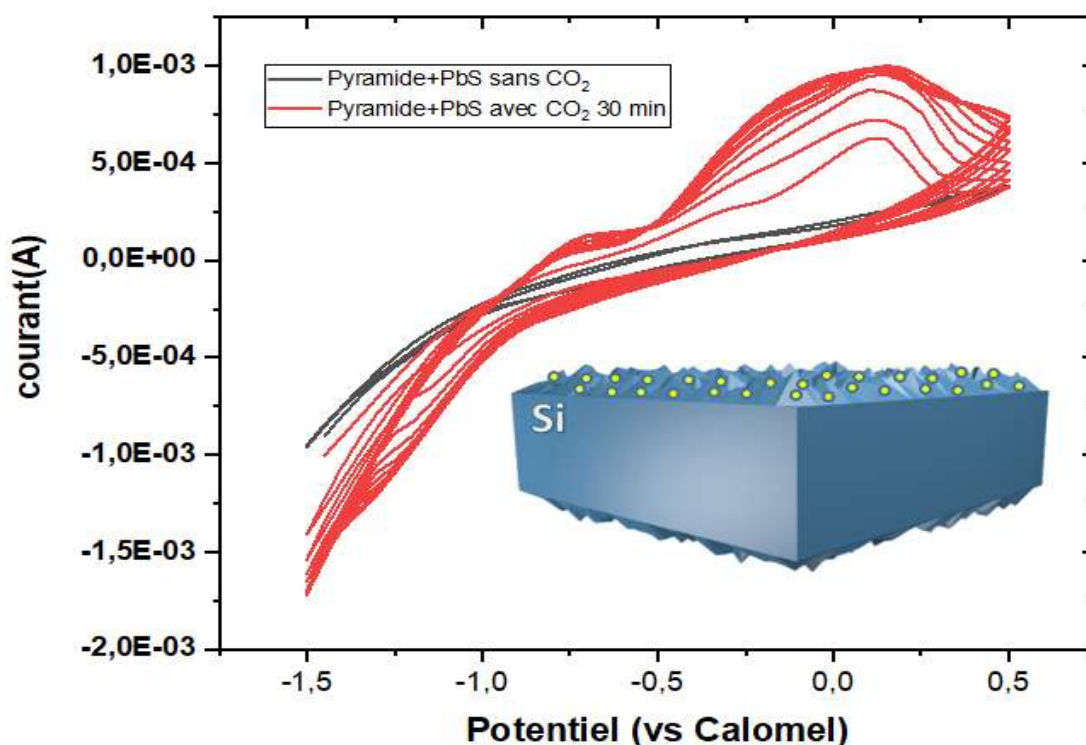


Figure III.22 : Courbe de Voltammétrie cyclique d'une électrode de travail à base de Si avec texturisation pyramidales avec dépôt de PbS, après 30 min de barbotage du gaz CO_2

III.10.2 Electrode à base de Si nanofils/PbS

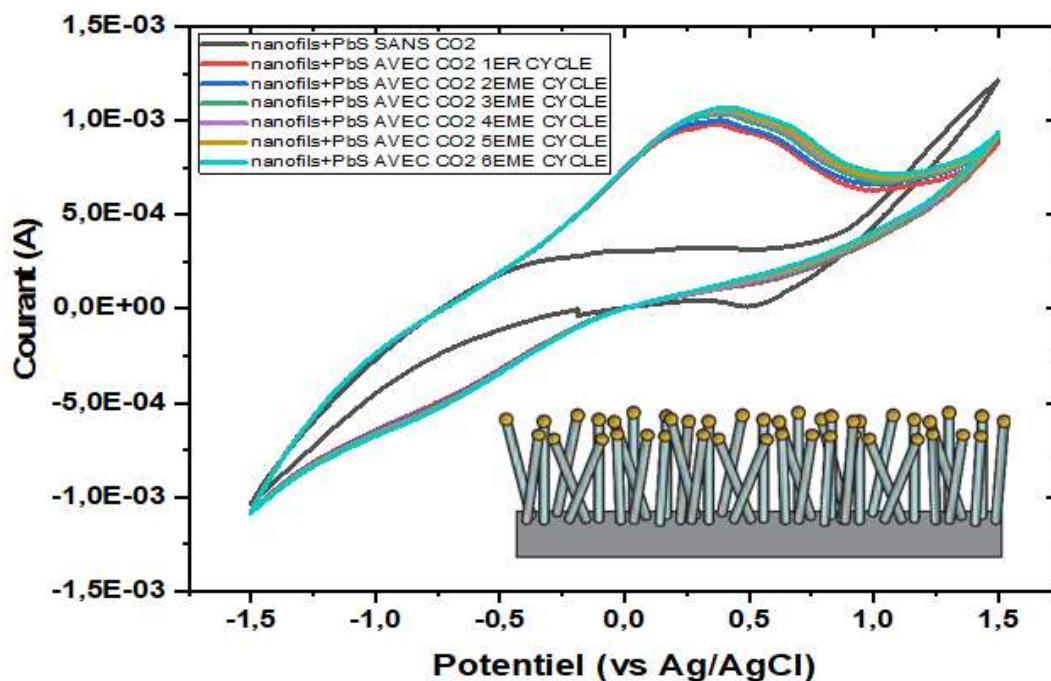


Figure III.23 : Courbe de Voltammétrie cyclique d'une électrode de travail à base de Si Nanofils avec dépôt de PbS, après 30 min de barbotage du gaz CO_2

III.10.3 Electrode à base de Si pyramides +nanofils (2h)/PbS

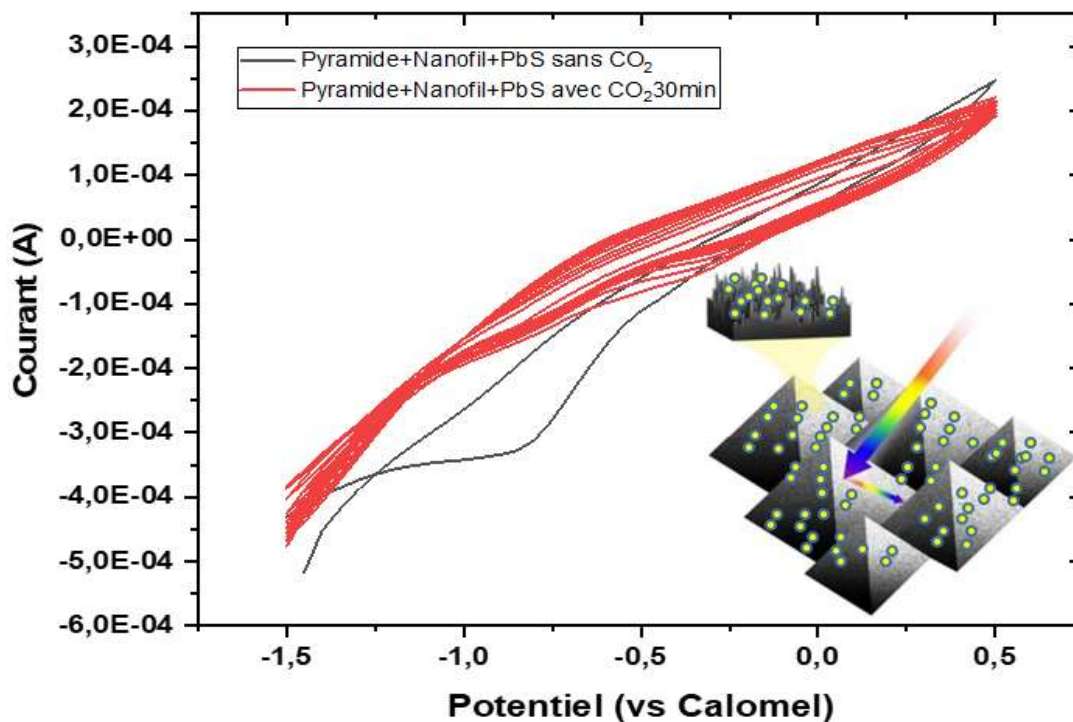


Figure III.24: Courbe de Voltammétrie cyclique d'une électrode de travail à base de Si avec texturisation pyramidales + Nanofils avec dépôt de PbS, après 30 min de barbotage du gaz CO_2

III.10.4 Electrode à base de Si pyramides + nanofils (5 min) /PbS

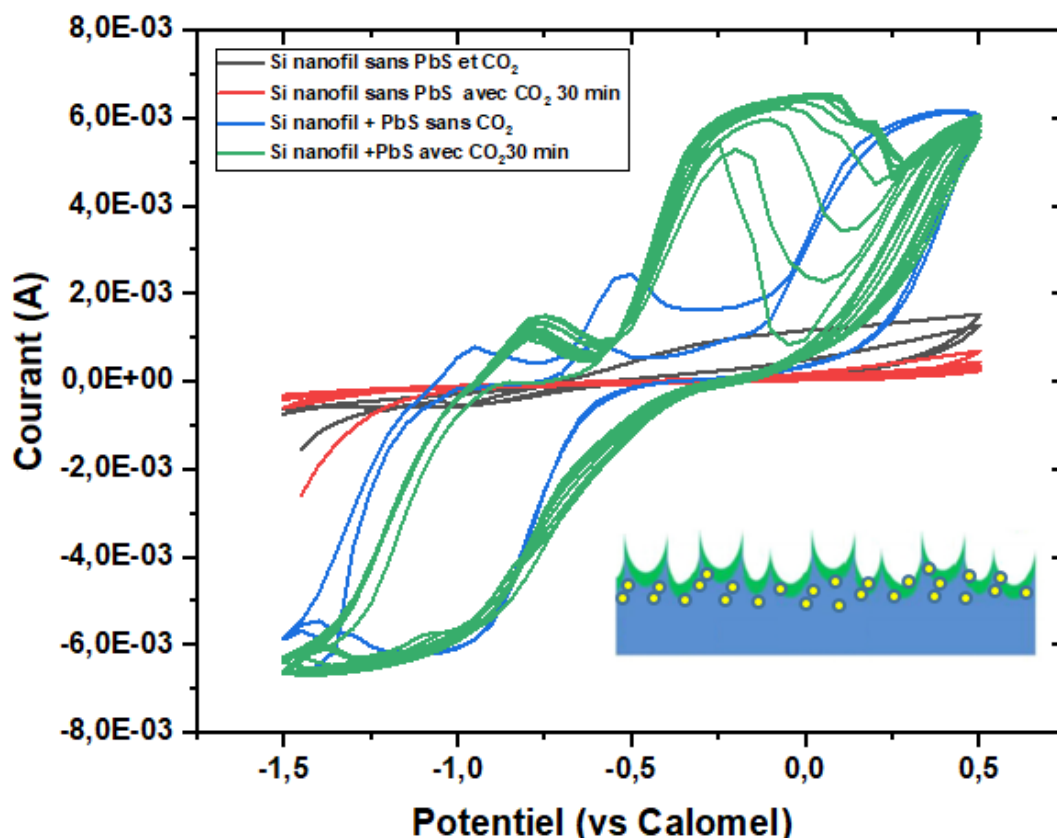


Figure III.25 : Courbe de Voltammétrie cyclique d'une électrode de travail à base de Si avec texturisation pyramidales + Nanofils (5min) avec dépôt de PbS, après 30 min de barbotage du gaz CO_2

Afin de pouvoir prédire les différentes réactions susceptibles de se produire sur l'électrode de travail et la contre électrode, nous avons jugé très utile de faire analyser les compositions élémentaires des électrodes de travail après chaque processus de photoélectro-réduction. Pour ce faire, nous avons effectué une observation au MEB muni d'une analyse par EDS. Le résultat obtenu pour un échantillon d'électrode de travail à base de nanofils de silicium/PbS est donné dans la figure III.28.

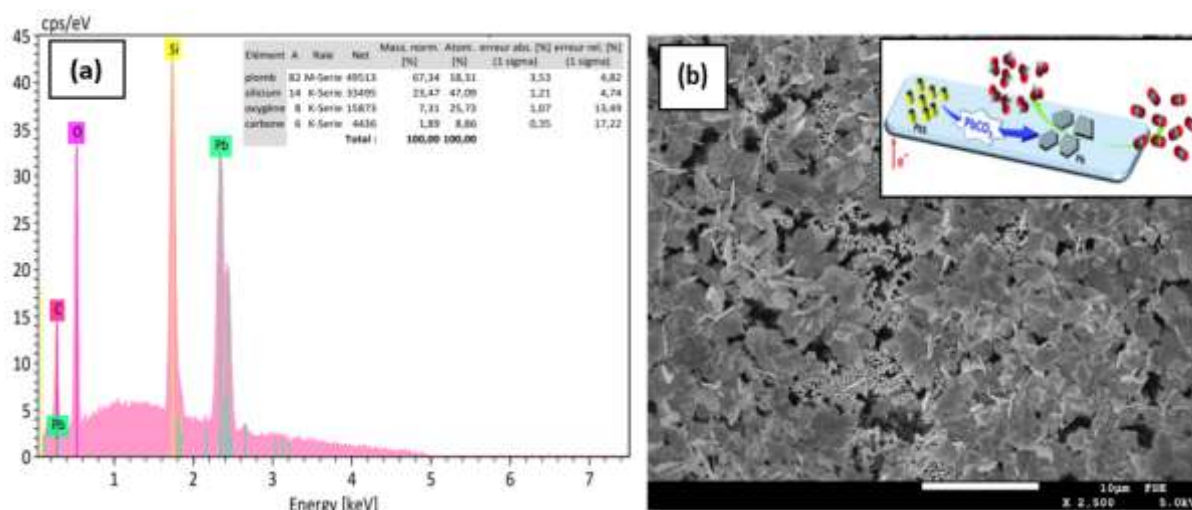


Figure III.26 : (a) Analyse par EDS et (b) observation au MEB correspondante relatives à un échantillon d'électrode à base de nanofils de silicium/PbS à la fin du processus photoélectrochimique

III.11 Caractérisation par Chromatographie gazeuse

L'analyse des différentes solutions électrolytiques récoltées à la fin du processus photoélectrochimique ont été effectuée par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide de l'appareillage disponible au niveau du laboratoire LCAGC de la faculté des sciences à l'UMMTO. Nous avons regroupé les résultats des chromatogrammes, en fonction des différentes électrodes, pour le seul produit qu'on a pu identifier, à savoir le méthanol. Nous tenons à préciser que par défaut de non disponibilité de quelques produits pour faire l'étalonnage comme l'acide formique, et de la non possibilité de relier la cellule électrochimique au GC pour pouvoir suivre la réduction du CO₂ in situ, les produits gazeux comme le méthane et l'hydrogène n'ont pas pu être quantifiés après ouverture de la cellule électrochimique après chaque expérience. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure III.28, sous forme d'histogrammes. Nous déduisons que la modification de surface du silicium couplée avec une décoration avec des nanoparticules de PbS, permet la production du méthanol de manière remarquable par rapport au substrat de silicium non modifié ni sensibilisé. Avec une électrode de travail à base de silicium texturisé en pyramide + nanofils (5min) décorée avec des particules de PbS le pourcentage de méthanol obtenu est plus élevé.

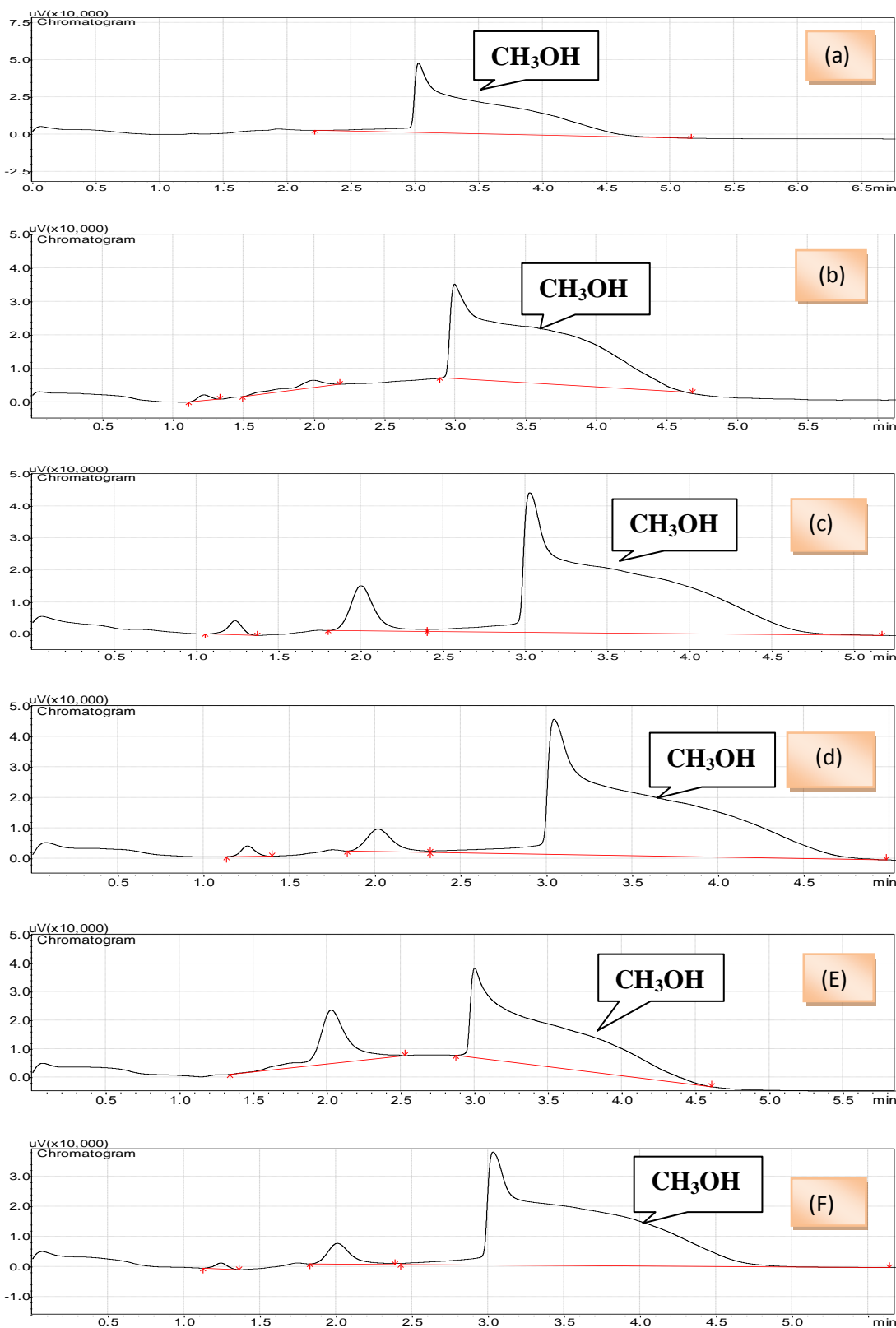


Figure III 27 : Chromatogramme obtenu en FID, (a) Si plat sans dépôt PbS, (b) Si plat avec dépôt de PbS, (c) Si pyramide avec dépôt de PbS (d) Si nanofils sans dépôt PbS (E)Si nanofils avec dépôt PbS ,(F) Si Pyramide +Nanofil avec dépôt de PbS

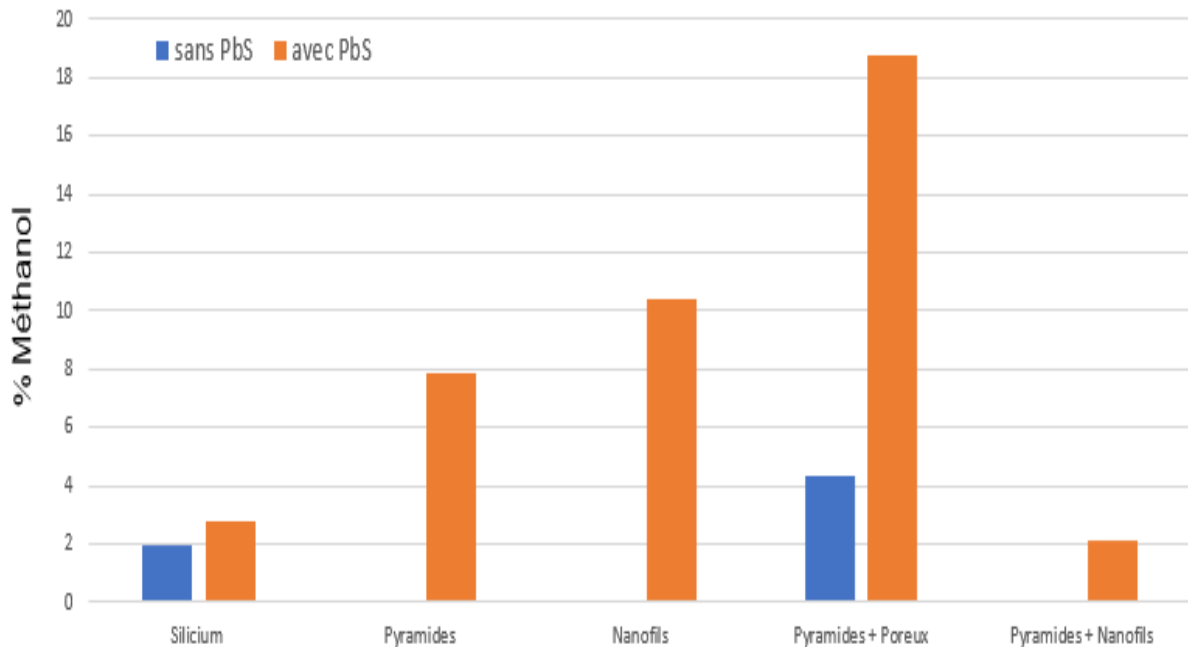


Figure III.28 : Pourcentage du Méthanol produit par type d'électrode de travail utilisée

III.12 Conclusion

Les résultats obtenus dans ce travail sont considérés très intéressants. Nous avons pu structurer la surface du silicium et à élaborer des couches minces de sulfure de plomb PbS, dans le but de minimiser les pertes optiques liées au silicium et à gagner l'absorption des longueurs d'ondes IR que ce dernier perd entre autres ondes à cause de ses limitations intrinsèques.

L'étude photoélectrochimique a mis en valeur la texturisation de la surface de silicium sur le rendement électrochimique des électrodes en termes de photo-courant cathodique généré.

La combinaison des propriétés morphologiques et physicochimiques des deux matériaux Si et PbS permet la réduction photo-électrocatalytique du gaz CO₂ en méthanol.

REFERENCES

Références chapitre III

- [1] Kaci. S, Thèse de Doctorat, USTHB, Faculté de Chimie, (2014).
- [2] Ju. M, Balaji. N, Park. C, Nguyen. H, Cui.J ,Oh. D, Jeon. M,Kang. J, Shim.G and Yi. J The effect of small pyramid texturing on the enhanced passivation and efficiency of single c-Si solar cells. *RSC Adv.*, **(2016)**, 6, 49831
- [3] Gaëlle PIRET, «Nanofils de silicium pour une analyse sensible de biomolécules par spectrométrie de masse et pour l'adressage fluide de cellules, en vue des applications laboratoires sur puce et biopuces». Thèse de Doctorat de l'Université de Lille 1 **(2009)**
- [4] Hecht. H-G , The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra, *J. Resr. Nat. Bur. Stand-A. Phys. Chem.*, **(1976)**, 80A, 4.
- [5] Karvaly. B, Hevesi. Z. *Naturforsch. A.*, **(1971)**, 26, 245.
- [6] Du. K, Liu. G, Chen. X, Wangz. K, PbS Quantum Dots Sensitized TiO₂ Nanotubes for Photocurrent Enhancement, *Journal of The Electrochemical Society*, **(2015)**, 162, E251-E257.
- [7] Bashkany. Z.A , Ismail Khalaf Abbas, Mahdi. M.A, Al-Taay H.F, Jennings. P, A Self-Powered Heterojunction Photodetector Based on a PbS Nanostructure Grown on Porous Silicon Substrate, *Silicon*, **(2018)**, 10, 403–411.
- [8] Wei Li, Nan Jiang, Bo Hu. Tanner B. Hanson, Leo Liu. T, Yujie Sun Electrolyzer Design for Flexible Decoupled Water Splitting and Organic Upgrading with Electron Reservoirs. *Chem.* 4 **(2018)**,
- [9] Shuwei Li, Young Eun Song, Jiyun Baek, Hyeon Sung Im, Mutyala Sakuntala, Minsoo Kim, Chulhwan Park, Booki Min, Jung Rae Kim. Bioelectrosynthetic Conversion of CO₂ Using Different Redox Mediators: Electron and Carbon Balances in a Bioelectrochemical System. *Energies*. **(2020)**, 13 2572.
- [10] Chernyshova IV Anodic Oxidation of Galena (PbS) Studied FTIR-Spectroelectrochemically. *J Phys Chem B.* **(2001)**
- [11] Gao MR, Xu YF, Jiang J, Yu SH Nanostructured metal chalcogenides : synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chem Soc Rev.* **(2013)**
- [12] Zhang Z, Liu C, Brosnahan JT, Zhou H, Xu W, Zhang S Revealing Structure Evolution of PbS Nanocrystal Catalysts in the Electrochemical CO₂ Reduction Using in situ Synchrotron Radiation X-ray Diffraction. *J Mater Chem A.* **(2019)**

CONCLUSION GENERALE

Concevoir un système photo-catalytique artificiel pouvant convertir directement, en présence de la lumière du soleil, le H₂O et le CO₂ en produits à valeur ajoutée et en Oxygène O₂ consiste de nos jours l'objectif ultime de nombreux laboratoires de recherche dans le monde en général et en Algérie de manière particulière. Les motivations sont multiples, et varient suivant les stratégies visées par chaque pays mais une seule les unie, celle de réduire le taux du gaz à effet de serre et protéger le futur des générations à venir en sauvegardant de la manière la plus saine la planète Terre.

Cependant, pour que ce type de système soit mieux exploiter, la conversion doit être assurée par des sources d'énergies propres et abondantes et pourquoi pas renouvelables comme l'énergie solaire. Ceci dit, atteindre cet objectif primordial repose sur l'utilisation de matériaux qui absorbent de manière efficace l'énergie solaire, allant de l'UV, passant par le Visible jusqu'à l'IR. Or, à ce jour, la lumière infrarouge (IR), constituant près de 50 % de l'énergie solaire est très peu utilisée, en raison du positionnement jusqu'ici mal exploité des bandes d'énergies des matériaux absorbant la lumière IR et la photoreduction du CO₂

Afin de surmonter cette limitation, nous avons fixé comme objectif la construction d'hétérostructures ultraminces à base de semi-conducteurs avec des énergies de conduction et de valence qui coïncident avec les potentiels de réduction de CO₂ et les potentiels d'oxydation de H₂O. Grace donc à ce type de superposition de matériaux, qu'on appelle « Photocatalyseurs », nous pourrions réaliser de manière efficace la réduction photochimique du CO₂ avec l'énergie solaire.

Ce travail est réalisé au niveau de centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique CRTSE, il fait partie des projets de recherche de la division couches minces, surfaces et interfaces, précisément de l'équipe MiSCO₂ dirigée par Mme Kaci.

Dans cette étude, des électrodes de travail basées sur des couches minces de PbS sur des substrats modifiés de Silicium ont été appliquées comme photocathode dans les réactions de fractionnement de l'eau et de réduction de CO₂. L'énergie de la bande interdite de PbS a été estimée égale à 0,56 eV, ce qui signifie que les particules de PbS obtenues étaient des nanocristallines. L'impact de l'introduction des nanoparticules PbS a été bien établi et mis en évidence.

Il a été démontré que le rendement en matière de réduction de l'eau des photocathodes a été influencé par les conditions de la gravure chimique pendant la préparation des substrats de silicium. Le test photo-électrocatalytique du CO_2 a montré que le film mince PbS sur le Si nanostructuré présente une réduction de CO_2 plus élevée par rapport au Silicium plat.

Une séparation efficace du support de charge et de leur transport à la surface en raison de positions appropriées des bandes d'énergie a été vérifiée par le diagramme de bande de position d'énergie du PbS/Si. Il a été conclu qu'une fine couche de PbCO_3 s'est formée sur la surface des substrats de silicium structurés ce qui a empêché la photo-corrosion de la surface. Le méthanol était le principal produit obtenu à partir de la réaction de réduction du CO_2 confirmant l'applicabilité des photocathodes PbS/Si pour la réduction photo-électrochimique du CO_2 .

En outre, l'oxydation photoélectrochimique directe du PbS nanocristallin pourrait être une bonne méthode pour la préparation directe des nano-cristaux de Pb. L'oxydation du PbS en Pb n'est pas un inconvénient puisque le Pb nanocristallin est l'un des électrocatalyseurs universels pour produire de l'acide formique comme produit primaire de la réaction de réduction du CO_2 dans les électrolytes aqueux.

Résumé :

Dans cette étude, la conversion photo-électrochimique, utilisant le silicium plat (Si) et de silicium modifié de surface décorés avec des nano-cristaux de PbS, a été étudiée. Les substrats de silicium modifiés en surface ont été dérivés de la gravure chimique des substrats de Silicium, tandis que les nano-cristaux PbS ont été préparés par solution chimique. La caractérisation morphologique a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB), tandis que les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie UV-visible (UV-Vis). L'activité catalytique a été étudiée par voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) dans l'obscurité et sous l'irradiation de lumière blanche en utilisant la station de potentiostat. Une tension cyclique en présence et sans purge de CO₂ a également été effectuée. Les études LSV ont montré l'effet de couplage entre les couches minces PbS et Si pour l'amélioration et le transport des porteurs de charges. Les résultats ont montré une activité photo-catalytique plus élevée envers la réduction du CO₂ avec des substrats PbS/Si modifiés par rapport au substrat de silicium sans aucune modification de surface ni sensibilisation. L'électrode basée sur PbS/Si pourrait être utilisée efficacement comme photocathode pour la réduction Photoélectro-Catalytique du CO₂ en méthanol.

Mots clés : photo-électrochimique, CO₂, Couches minces, silicium

Abstract:

In this study, photoelectrochemical conversion from PbS nanocrystals decorated flat Silicon (Si) and Surface Modified Silicon was investigated. The surface modified Silicon substrates were derived from electroless etching of Si substrates while PbS nanocrystals were prepared by chemical solution route. The morphological characterization was carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM), while the optical properties were studied using Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis). The catalytic activity was studied by linear sweep voltammetry (LSV) in dark and under white light irradiation using potentiostat station. Cyclic voltammetry in presence and without purging CO₂ was also conducted. The LSV investigations showed the coupling effect between PbS thin films and Si for the rising and transport of the charge carriers. The results showed a higher photocatalytic activity towards CO₂ reduction of PbS/modified Si substrates compared to Silicon substrate without any surface modification and sensitization. The electrode based on PbS/Si could efficiently be used as photocathode for the PEC reduction of CO₂ to Methanol.

Keywords: photoelectrochemical, CO₂, thin films, silicon