



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX

MÉMOIRE DE MASTER

Filière : Physique

Option : Nanophysique

Présenté par :

Zalouk Zina

Amélioration de la photoactivité des nanotube de
dioxyde de titane par dépôt de nanoparticule d'argent

Soutenu le 12/07/2018, devant le jury composé de :

Mme Lalam	Fadhila	Professeur	U.M.M.T.O.	Présidente
Mme Aïnouche -Djouder	Lynda	Maître de Conférences B	U.M.M.T.O.	Encadreur
Mme Benbrahim	Nassima	Professeur	U.M.M.T.O.	Examinatrice

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Je tiens à remercier les professeurs du LPCM, Mme Benbrahim Nassima, M. Abdelaziz Kadri et Mme Lamia Hamadou Epse Mezeghrane de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et offert les meilleures conditions de travail.

Je remercie vivement la directrice de ce mémoire Mme Lynda Aïnouche Epse Djouder. Je la remercie pour sa grande disponibilité et son intérêt pour mon travail. Merci d'avoir été là dans les moments difficiles ! Merci pour votre attention journalière, votre gentillesse...

Mes sincères remerciements vont à Mme Lalam Fadhila, Professeur à l'UMMTO, d'avoir accepté la présidence du jury de ce mémoire.

Je remercie Mme Benbrahim Nassima, Professeur à l'UMMTO, pour l'honneur qu'elle m'a fait d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements aux membres du laboratoire LPCM de l'UMMTO, M. Salem Boudinar, Maître de Conférences B à l'UMMTO, Mme Lyla Rekeb, doctorante, et Melle Mezine Zina, doctorante, pour l'aide qu'ils m'ont apporté au cours de la réalisation de ce travail. Je souhaite également remercier Mr Djouder Madjid, maître de conférences A à l'UMMTO, pour son aide et ses encouragements.

Je conclurai ces remerciements avec une pensée pour ma famille, mes parents, mes frères et ma soeur qui m'ont beaucoup aidé pour mener à bien mes études, en particulier ma chère et tendre mère pour son soutien permanent dans toutes les décisions difficiles que j'ai dû prendre et son soutien inconditionnel pendant les périodes de détresse que j'ai enduré, ainsi que sa foi en moi et en mon avenir.

Je tiens à remercier mes ami(e)s, ainsi que mes collègues du LPCM, mes collègues du LPCQ pour leurs encouragements.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'amélioration de la photoactivité des nanotubes de dioxyde de titane dans le domaine du visible en déposant des nanoparticules d'argent sur ces derniers. Pour cela, nous avons synthétisé des nanotubes de dioxyde de titane par voie électrochimique (anodisation). Le dépôt des nanoparticules est réalisé par une photodéposition dans un électrolyte contenant du nitrate d'argent sous un éclairage UV avec des temps d'exposition de 10, 20 et 30 minutes. L'étude des propriétés optiques et photoélectrochimiques des TiNTs-Ag a révélé l'effet bénéfique sur la photoactivité de la présence des nanoparticules d'argent traduit par des écarts entre les densités de courant sous obscurité et celles sous lumière visible et une différence entre l'absorbance des TiNTs et celle des TiNTs-Ag pour les échantillons étudiés.

Mots-clés :

Anodisation, Photodéposition, nanotubes de TiO_2 , Spectroscopie UV-Visible, nanoparticules d'argent, .

Abstract

In this work, we have been interested in improving the photoactivity of titanium dioxide nanotubes in the field of the visible by depositing silver nanoparticles on these. For do this, we have synthesized titanium dioxide nanotubes by electrochemical means (anodizing). The deposition of nanoparticles is carried out by a Photodéposition in an electrolyte containing silver nitrate under UV illumination with exposure times of 10, 20 and 30 minutes. The study of the optical and photoelectrochemical properties of Tints-Ag revealed the beneficial effect on photoactivity of the presence of silver nanoparticles reflected in differences between dark current densities and those under visible light and the difference between the absorbance of the tints and the Tints-Ag for the samples studied.

Keywords :

Anodization, Photodeposition, TiO_2 nanotubes, Spectroscopy, UV-Visible, Nanoparticles Silver.

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures	ii
Liste des tableaux	iii
Liste des symboles	iv
Introduction générale	1
1 Synthèse bibliographique	3
1.1 Introduction	3
1.2 Généralités sur le dioxyde de titane	3
1.3 Nanotubes de dioxyde de titane	4
1.3.1 Synthèse par voie électrochimique (anodisation)	4
1.3.2 Différentes générations de TiNTs synthétisés par anodisation	4
1.3.3 Mécanisme et étapes de formation des TiNTs	5
1.4 Photoactivité des TiNTs	6
1.5 Amélioration de la photoactivité des nanotubes de dioxyde de titane : dépôt de nanoparticules d'argent sur les TiNTs (TiNTs-Ag)	7
1.5.1 Nanoparticule d'argent	7
1.5.2 Notion de résonance plasmon	8
1.5.3 Dépôt de nanoparticules d'argent	8
1.6 Photoactivité des TiNTs-Ag : état de l'art	8
1.7 Conclusion	10
2 Techniques expérimentales	11
2.1 Introduction	11
2.2 Synthèse des nanotubes de dioxyde de titane	11
2.2.1 Préparation des échantillons	11
2.2.2 Anodisation électrochimique	11
2.2.3 Traitement thermique	12
2.3 Photodéposition de nanoparticule d'argent sur les nanotubes de dioxyde de titane	12
2.4 Techniques de caractérisation	13
2.4.1 Microscope électronique à balayage	13
2.4.2 Diffraction des Rayons X	13
2.4.3 Voltampérométrie (mesure courant-tension)	14
2.4.4 Spectroscopie ultraviolet-visible	15
2.4.5 Mesures Photoélectrochimiques	16
2.5 conclusion	16

3	Résultats et discussions	17
3.1	Introduction	17
3.2	Caractérisation des TiNTs	17
3.2.1	Analyse morphologique et structurale par MEB	17
3.2.2	Analyse structurale par DRX	19
3.3	Caractérisation des TiNTs-Ag	19
3.3.1	Analyse morphologique et structurale par MEB	19
3.3.2	Analyse structurale par la technique DRX	21
3.4	Analyse par spectroscopie UV-Visible des TiNTs et TiNTs-Ag	22
3.5	Caractérisation Photoélectrochimique (PEC)	22
3.6	Conclusion	24

Table des figures

1.1	Représentation des mailles cristallines (a) anatase et (b) rutile (Ti :gris, O :rouge).	3
1.2	Exemples de morphologie de quatre générations de TiNTs :(a) première [4], (b) deuxième [5] , (c) troisième [6] et (d) quatrième [7]	5
1.3	Étapes de formation du réseau nanotubulaire [8].	6
1.4	Principe d'une photoanode.	7
1.5	TiNTs-Ag sous irradiation d'une lumière visible [13].	9
2.1	Cellule d'anodisation.	12
2.2	Photodéposition des nanoparticules d'argent	13
2.3	Schéma de principe de la diffraction des rayons X	14
2.4	Spectroscopie ultraviolet-visible	15
3.1	Images MEB des TiNTs obtenus par anodisation des échantillons de titane dans l'Ethylène-Glycol + 0.3 M NH_4F + 0.1 M H_3PO_4 + 0.15 % H_2O pendant 2 heures à 50V	18
3.2	Modèle géométrique de la couche nanotubulaire (a) vue de dessus et (b) vue transversale.	18
3.3	Diffractogrammes du : Ti après le recuit thermique, sans recuit thermique, Ti nu. .	19
3.4	(a)Images MEB de TiNTs-Ag(30min) (b)Ancienne image obtenue au sein de l'équipe (c)Ancienne image MEB-FEG obtenue au sein de l'équipe.	20
3.5	Spectre de diffraction des rayons X des TiNTs avec les nanoparticules d'argent . .	21
3.6	courbe d'absorption dans le cas de TiNTs synthétisés à 50 V	22
3.7	Courbes d'absorption des TiNTs-Ag obtenues à différents temps d'exposition aux UV dans la solution 1M $AgNO_3$	23
3.8	Densité de courant en fonction du potentiel appliqué	24
3.9	Densité de photocourant en fonction du potentiel appliqué pour TiNTs-Ag(10min),TiNTs-Ag(20min) et TiNTs-Ag(30min).	25

Liste des tableaux

1.1	Quelques propriétés physique de l'argent	7
3.1	Paramètres morphologiques de TiNTs synthétisés dans : Ethylène-Glycol + 0.3 M NH_4F + 0.1 M H_3PO_4 + 0.15% H_2O pendant 2 heures à 50V	18

Liste des symboles

Φ : fraction du solide couvrant la surface de TiO_2

BC : bande de conduction

BV : bande de valence

D_i : diamètre interne

D_o : diamètre externe

DRX : diffraction des rayons X

h^+ : trou

L : longueur des tubes

PEC : photoélectrochimie

T : température

Ti : Titane

$TiNTs$: les nanotube de dioxyde de titane

UV : ultra violet

V : potentiel appliqué

W : épaisseur des parois

x : distance intertubulaire

Introduction générale

La recherche de nouvelles ressources d'énergies fiables, respectueuses de l'environnement et durables est devenue inévitable vue la demande sans cesse croissante en énergie avec l'épuisement des ressources fossiles. La recherche scientifique actuellement se développe autour de cinq familles de sources d'énergies renouvelables. L'une des plus importante est celle basée sur l'absorption du rayonnement solaire. Pour cela la mise au point de nouveaux matériaux semiconducteurs capables de convertir l'énergie solaire en d'autres formes s'avère impérative. La nanostructuration unidimensionnelle des matériaux, notamment avec des nanotubes de dioxyde de titane (Titanium NanoTubes TiNTs), a suscité beaucoup d'intérêt au sein de la communauté scientifique depuis leur première synthèse par l'équipe de *Grimes* en 2001 [1]. Ces nanotubes de TiO_2 sont caractérisés par une grande aire spécifique, une structure directionnelle et un rapport surface/volume relativement élevé. Ces caractéristiques favorisent leur photoactivité dans le domaine ultraviolet. Pour cela, ce matériau est sollicité dans plusieurs domaines : le photovoltaïque, la photoélectrolyse de l'eau, la photocatalyse, etc.

Cependant, ce matériau présente deux inconvénients majeurs dans le domaine du visible : une bande interdite très large ($3.2eV$) et une vitesse de recombinaison des paires électron-trou (e^-/h^+) photogénérées élevée. Afin de pallier ces deux inconvénients, il est nécessaire de modifier ses propriétés optiques et électroniques. Pour ce faire plusieurs chemins sont proposés : en sensibilisant la surface avec un colorant, en couplant le semiconducteur TiO_2 avec d'autres semiconducteurs à faible gap (Cu_2O , BiO_3 , Fe_2O_3), en introduisant des éléments dopants (Ti^{+3} , Fe^{+3} ,...), en introduisant des nanoparticules de métaux nobles, etc. Dans notre cas, pour améliorer la photoactivité des nanotubes de TiO_2 dans le visible, nous avons opté pour le dépôt de nanoparticules d'argent sur ces nanotubes. Les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont d'un intérêt particulier en raison de leur absorption accrue dans le domaine du visible due à l'effet de résonance de plasmons de surface localisés qui sont des oscillations collectives des électrons de surface.

Au cours des dernières années, de nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules d'argent ont été étudiées. Dans ce travail nous avons réalisé le dépôt de ces nanoparticules par la méthode de photodéposition. C'est une méthode qui présente l'avantage d'être peu onéreuse et peu couteuse.

Ce manuscrit est articulé autour de trois chapitres. Le premier chapitre, essentiellement descriptif, fait appel à une description générale de notre matériau de base, le dioxyde de titane, le processus de formation des TiNTs et la présentation du procédé de la photodéposition des AgNPs.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit les différentes procédures expérimentales suivies pour la réalisation de ce travail, comme la préparation des échantillons par anodisation électrochimique et le dépôt des nanoparticules d'argent, etc.

Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats des caractérisations : par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible) et mesures photoélectrochimiques.

Ce mémoire est clôturé par une conclusion générale avec les principales perspectives.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

1.1 Introduction

Dans un premier temps, nous allons présenter le mécanisme et les étapes de formation des TiNTs ainsi que leur photoactivité dans l'ultraviolet. Par la suite, nous allons passer à l'amélioration de cette photoactivité dans le domaine visible en introduisant des nanoparticules d'argent sur ces nanotubes par la méthode de photodéposition objet de notre travail de Master.

1.2 Généralités sur le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane TiO_2 est un matériau solide cristallin qui se présente naturellement, à pression atmosphérique, sous trois formes cristallines : brookite, anatase et rutile. Le premier est orthorhombique, les deux autres sont quadratiques (tétraédriques). Les structures anatase et rutile, représentées sur la figure(1.1), sont les plus fréquentes. La phase anatase est en générale considérée comme la plus photoactive grâce à une plus grande mobilité des électrons. En effet, des travaux comparant les photoconductivités de l'anatase et du rutile ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, électron et trou, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile [2].

Le TiO_2 possède une bande interdite de $3.2eV$ pour l'anatase et $3eV$ pour le rutile. Le gap du TiO_2 est indirect, c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne se situent pas sur la même valeur du module du vecteur d'onde K sur le diagramme des énergies [3].

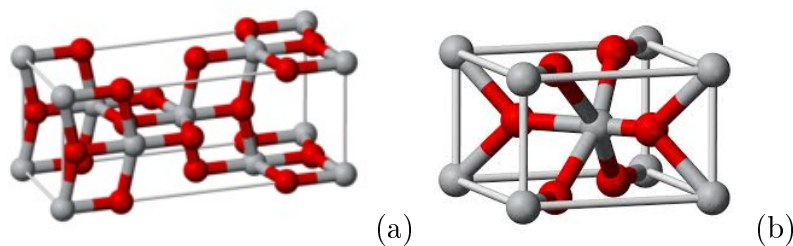


FIGURE 1.1 – Représentation des mailles cristallines (a) anatase et (b) rutile (Ti :gris, O :rouge).

1.3 Nanotubes de dioxyde de titane

Les TiNTs sont des nanomatériaux tubulaires qui présentent des propriétés semiconductrices très intéressantes. En effet, la profondeur ainsi que l'épaisseur des parois des nanotubes permettent d'avoir différents chemins de diffusion des porteurs de charge. En outre, la structure creuse peut éventuellement améliorer la percolation des électrons et la conversion de la lumière, ainsi que l'amélioration de la diffusion ionique à l'interface semiconducteur/électrolyte.

Les TiNTs peuvent être synthétisés par plusieurs méthodes : la synthèse par Sol-Gel, la synthèse hydrothermale et la synthèse par voie électrochimique (anodisation).

1.3.1 Synthèse par voie électrochimique (anodisation)

L'anodisation du titane par voie électrochimique est la méthode la plus utilisée pour la formation de la structure nanotubulaire du TiO_2 . Par comparaison aux deux autres méthodes précitées, elle présente l'avantage de produire des nanotubes parallèles et orientés perpendiculairement au substrat, ce qui facilite les transferts électroniques par rapport aux structures non orientées. Ajouter à cela la possibilité d'avoir des nanotubes de grand rapport d'aspect.

Dans cette méthode, le facteur clé pour le contrôle de la croissance et de la morphologie des nanotubes (forme, longueur, épaisseur des parois,...) c'est la composition de l'électrolyte. Au cours de la dernière décennie, l'utilisation de différents électrolytes a donné naissance à la synthèse de quatre générations de TiNTs.

1.3.2 Différentes générations de TiNTs synthétisés par anodisation

a. Première génération

La structure nanotubulaire de TiO_2 a été observé pour la première fois par *Zwiling* en 1990 [4], par anodisation d'une feuille de titane dans une cellule électrochimique à deux électrodes dans une solution d'acide fluorhydrique (HF). En 2001, *Gong et al* [1] ont observé une structure nanotubulaire clairement identifiable avec des parois ondulées, fixée au substrat de Ti en utilisant un électrolyte aqueux contenant de l'acide fluorhydrique. Un exemple de morphologie typique est représenté sur la figure (1.2-a) .

b. Deuxième génération

En utilisant des électrolytes appropriés contenant des sels ioniques tels que le fluorure de potassium (KF) ou le fluorure de sodium (NaF) et en ajustant le pH de la solution , il a été montré que la vitesse de dissolution de TiO_2 pouvait être réduite [5] . Grâce à l'utilisation de ces électrolytes la limite des longueurs a été repoussée d'un ordre de grandeur de plus par rapport à leurs homologues de la première génération. Cependant, la forme ondulée des parois des nanotubes n'a pas pu être améliorée (figure 1.2-b).

c. Troisième génération

La teneur en eau dans les électrolytes aqueux est responsable de la dissolution chimique rapide de l'oxyde formé. Par conséquent la réduction de la vitesse de dissolution dans l'électrolyte est déterminante pour augmenter la longueur des TiNTs. Ceci est le concept de base dans le choix de la composition de l'électrolyte de synthèse de la troisième génération. Pour cela, des solvants organiques tels que le formamide (AG), le glycérol, l'éthylène glycol (EG)

et le diméthylsulfoxyde (DMSO) sont utilisés avec des fluorures (NH_4F , NaF , KF , HF) [6]. Les nanotubes obtenus sont caractérisés par un plus faible diamètre et une longueur de tube pouvant atteindre $70\mu m$ (figure 1.2-c).

d. Quatrième génération

Cette génération est connue par le nom RBA (Rapide Break-Down Anodization). Elle est synthétisée dans des milieux sans fluor (HCl , H_2O_2 , etc) avec des temps de maintien très courts (quelques minutes) [7]. Les nanotubes obtenus très longs et très fins, cependant, ils ont une distribution fortement inhomogène et une croissance en paquets désordonnés (figure 1.2-d).

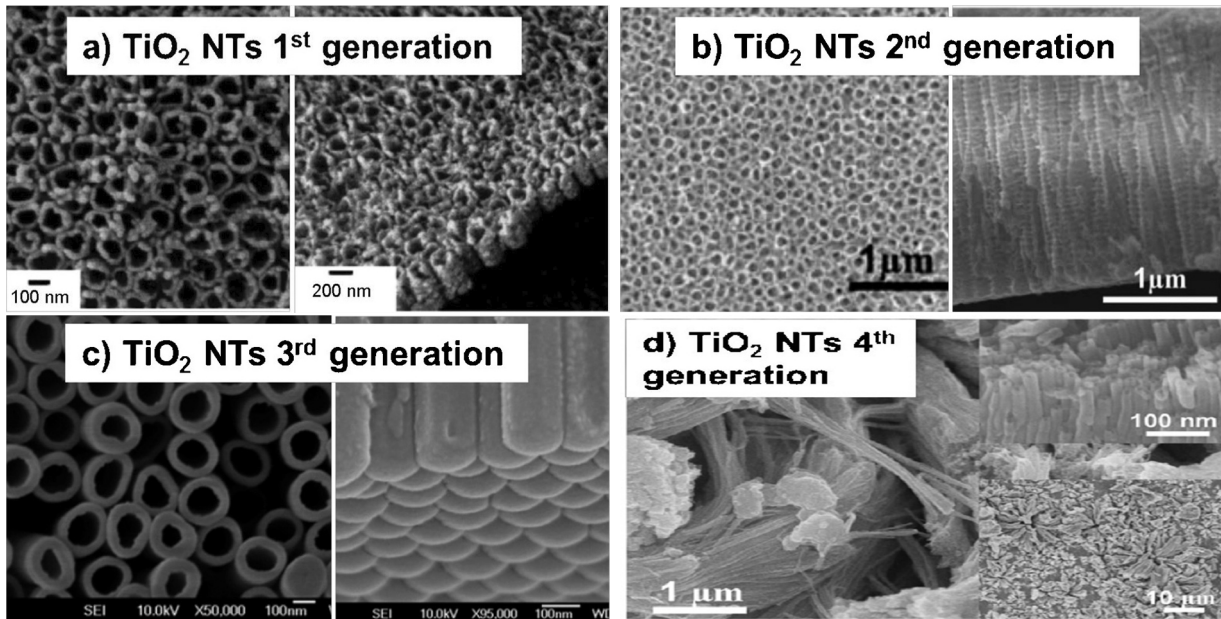


FIGURE 1.2 – Exemples de morphologie de quatre générations de TiNTs : (a) première [4], (b) deuxième [5], (c) troisième [6] et (d) quatrième [7].

1.3.3 Mécanisme et étapes de formation des TiNTs

Macak et al [8] ont établi les étapes de formation des TiNTs. Ces auteurs distinguent principalement 4 étapes (figure 1.3) :

1. première étape : formation d'une couche mince d'oxyde sur la surface de titane ;
2. deuxième étape : dissolution localisée de cette couche pour former des petits pores ;
3. troisième étape : croissance continue de la couche poreuse avec formation de tubes ordonnés et présence de résidus de la couche poreuse ;
4. quatrième étape : formation complète des nanotubes en un réseau auto-organisé lorsque les conditions optimales sont réunies.

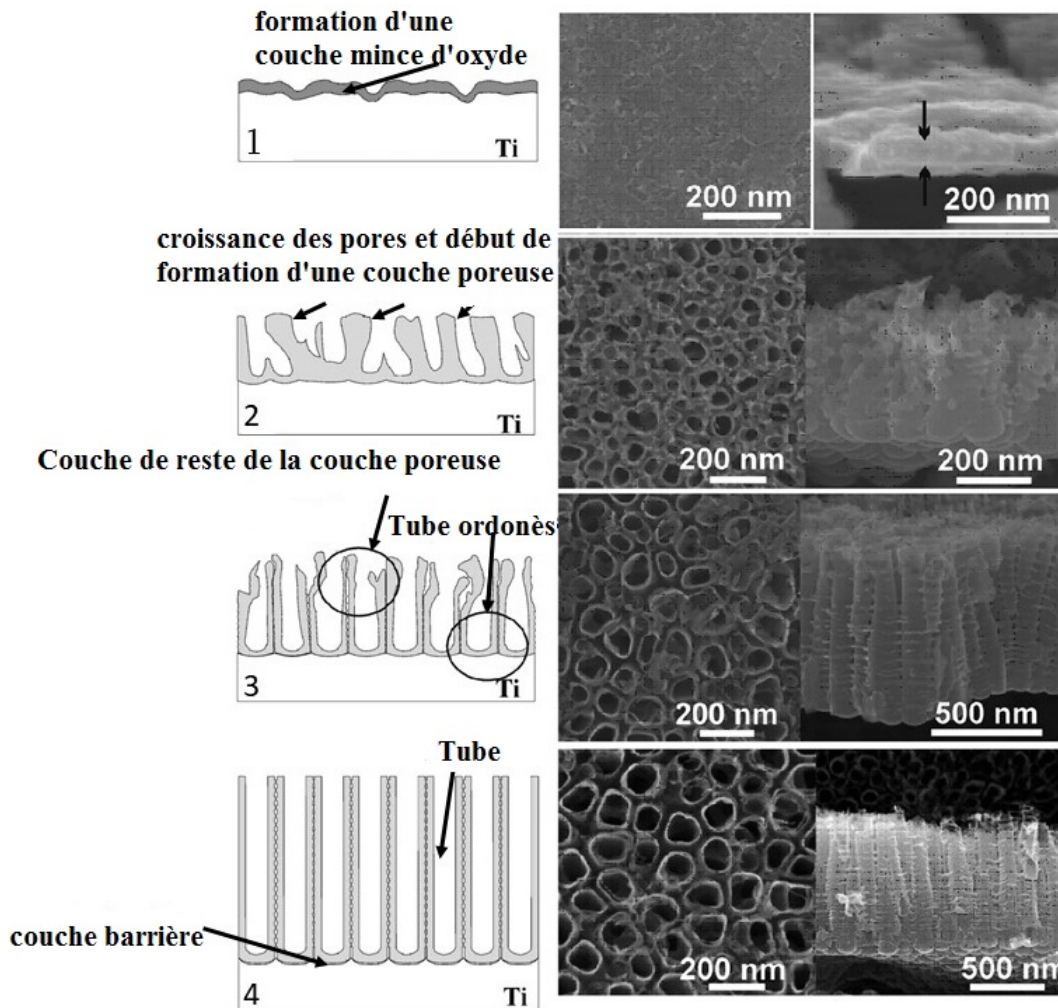
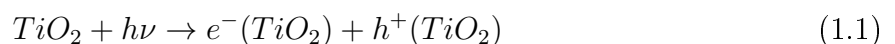


FIGURE 1.3 – Étapes de formation du réseau nanotubulaire [8].

1.4 Photoactivité des TiNTs

Le TiO_2 à morphologie nanotubulaire représente l'un des matériaux semiconducteurs les plus explorés ces dernières années, en raison de sa grande surface spécifique et de son rapport d'aspect surface/volume relativement élevé. Parmi ses propriétés physicochimiques, la photoactivité des TiNTs est la propriété la plus attractive en raison de ses nombreuses applications potentielles. L'irradiation des TiNTs par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu > E_g$) donne naissance à des réactions photoélectrochimiques qui sont à l'origine de cette photoactivité. Ces réactions commencent par la génération de paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres dans la bande de conduction et en trous dans la bande de valence (figure 1.4) suivant la réaction :



Les électrons libres peuvent être utilisés directement pour : (i) créer de l'électricité dans une cellule solaire photovoltaïque, ou (ii) provoquer des réactions chimiques (photocatalyse) pour lutter contre la pollution de l'air et de l'eau ou (iii) piéger les trous sur la surface induisant une super mouillabilité (surfaces intelligentes ou autonettoyantes) ou encore (iv) décomposer l'eau en oxygène et en hydrogène (photoélectrolyse de l'eau).

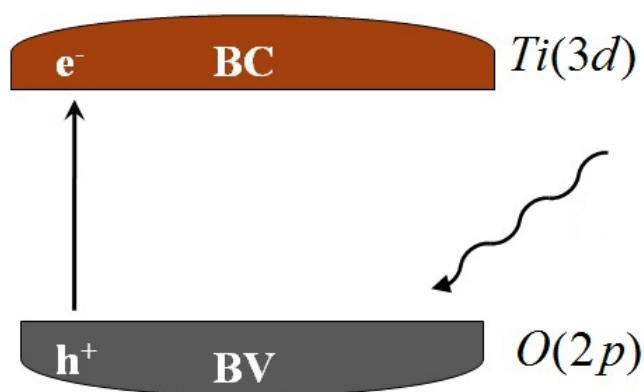


FIGURE 1.4 – Principe d'une photoanode.

1.5 Amélioration de la photoactivité des nanotubes de dioxyde de titane : dépôt de nanoparticules d'argent sur les TiNTs (TiNTs-Ag)

Le TiO_2 présente l'inconvénient d'avoir une bande interdite très large, ne permettant d'absorber qu'une faible partie du spectre solaire et d'avoir une vitesse élevée de recombinaison des paires électron-trou photogénérées. Pour apporter des améliorations à la photoactivité des TiNTs dans le domaine du visible, plusieurs méthodes ont été développées. Parmi elles la déposition de nanoparticules de métaux nobles comme l'or ou l'argent [9]. Ces dernières présentent une absorption accrue dans le domaine du visible en raison de l'effet de résonance de plasmons de surface localisés (LSPR) qui sont des oscillations collectives des électrons de cette surface. L'introduction de ces nanoparticules dans les TiNTs va permettre l'amélioration de leur photoactivité. Les nanoparticules d'argent sont les plus utilisées en raison de leur forte résonance (de 300-1200 nm), mais aussi parce qu'elles sont moins coûteuses. Ces avantages font d'elles un bon candidat pour l'amélioration de l'absorption de la lumière dans le domaine du visible et la réduction du taux de recombinaison des porteurs de charge photogénérés.

1.5.1 Nanoparticule d'argent

L'argent est un métal noble de symbole Ag avec une excellente conductivité électrique. L'argent possède le plus haut degré de réflectivité, il permet de réfléchir 95% de toute la lumière visible [10]. Quelques propriétés physiques de ce métal sont présentées dans le tableau suivant :

Numéro atomique	47
Masse atomique	107,87
Configuration électronique	[Kr] $4d^{10}5s^1$
Structure	CFC
Rayon métallique (nm)	0,153
Densité ($g\ cm^{-3}$)	10,5
Température de fusion (K)	1235,43
Température d'ébullition (K)	2485
Première énergie d'ionisation ($kJ\ mol^{-1}$)	758

TABLE 1.1 – Quelques propriétés physique de l'argent

1.5.2 Notion de résonance plasmon

Les métaux nobles peuvent être décrits assez convenablement par le modèle des électrons libres quant à leur structure électronique. Cette approche consiste à traiter les électrons de valence du métal comme un gaz d'électrons libres, ignorant le réseau métallique en première approximation. Un gaz dense de particules chargées est appelé plasma, on parle alors d'un plasma d'électrons libres à l'intérieur d'un métal [11]. Des oscillations de ce plasma peuvent se propager dans le volume ou sur la surface du métal.

Les oscillations collectives de charges de surface sont appelées plasmons de surface lorsqu'on veut insister sur leur couplage avec le champ électromagnétique externe. Deux types de plasmons de surface peuvent être distingués :

1. les plasmons de surface délocalisés qui sont des plasmons de surface se propageant sur des surfaces métalliques planes ;
2. les plasmons de surface localisés qui sont des excitations localisées du plasma d'électrons à l'intérieur de petites structures d'une taille de quelques dizaines de nanomètres, par exemple des nanoparticules métalliques ou des rugosités de surface de certaines structures.

1.5.3 Dépôt de nanoparticules d'argent

Comme nous l'avons déjà signalé, plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des AgNPs sur les TiNTs. Celle que nous avons choisie est basée sur l'induction de la réaction photocatalytique des ions Ag^+ . L'irradiation UV du TiO_2 provoque la formation de paires $e-h$. Les électrons ainsi photogénérés vont réduire les ions argent adsorbés Ag^+ en argent Ag^0 , l'agglomération de ces derniers forme les nanoparticules métalliques. Les schémas de ces réactions sont (la réaction 1.2 et 1.3) :



1.6 Photoactivité des TiNTs-Ag : état de l'art

Dans leurs travaux [13,14,15,16], plusieurs équipes ont montré l'effet bénéfique de l'introduction des nanoparticules d'argent dans les TiNTs. Nous les résumons ici.

Zhang et al [12]. ont déposé les nanoparticules d'argent sur les TiNTs par la méthode d'électrodéposition en utilisant l'électrolyte de $AgNO_3$, le potentiel de dépôt a été maintenu à $-1V$. La taille moyenne des nanoparticules d'Ag est d'environ $10nm$ et la densité du photocourant obtenue sur les TiNTs-Ag est 6 fois plus grande que celle des nanotubes.

Chen et al [13]. ont préparé par réduction photochimique le dépôt des nanoparticules d'argent sur les TiNTs. Les TiNTs ont été immergés dans une solution de nitrate d'argent $0.2 M (AgNO_3)$ à température ambiante pendant $24h$, puis rincés avec de l'eau distillée et séchés à l'air libre pendant $1h$. Ensuite, les TiNTs ont été immergés dans $30ml$ de méthanol (un piègeur de trous) et irradiés par une lampe Hg de $16W$ ($\lambda (max) = 365nm$) pendant $15, 30$ et 60 minutes. Finalement, les échantillons ainsi préparés ont été rincés avec de l'eau distillée et séchés à $70^\circ C$ pendant $1h$. La mesure du transitoire de photocourant des TiNTs-Ag et des TiNTs a montré une grande différence entre les deux. Une efficacité de photoconversion maximale de 0.056% a été obtenue sur les TiNTs-Ag (échantillon irradié pendant

15 minutes) à $0.6V/ECS$ contre 0.017% pour les TiNTs. Ces résultats indiquent que les nanoparticules d'argent améliorent significativement l'efficacité des propriétés photoélectrochimiques des TiNTs. Un schéma de base (figure 1.5) a été proposé par ces auteurs pour décrire le processus de séparation et de migration des charges sur la photoanode TiNTs-Ag sous lumière visible.

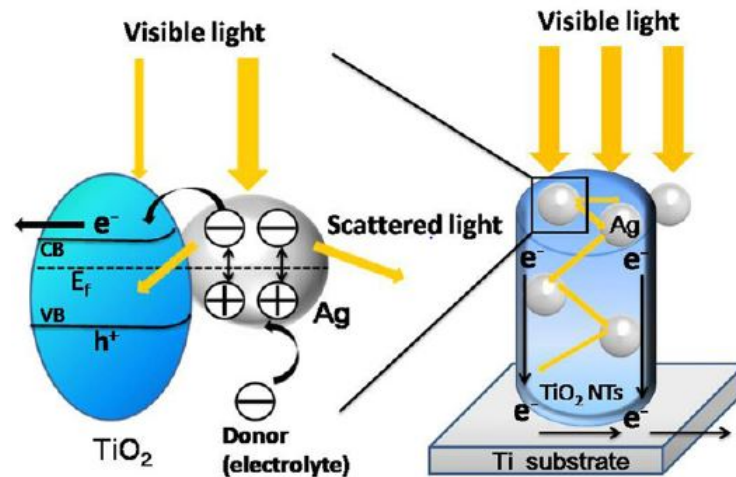


FIGURE 1.5 – TiNTs-Ag sous irradiation d'une lumière visible [13].

Liu et al [14]. ont préparé des nanotubes de TiO_2 hautement ordonnés par la méthode d'anodisation à $60V$ pendant 2h dans l'éthylène glycol contenant 0.3% en poids de NH_4F et 2.0% en volume de H_2O . Après l'anodisation, les échantillons ont subi un recuit à $450^\circ C$ pendant 2h. Le dépôt des nanoparticules d'argent a été fait par électrodéposition directe. Le procédé de synthèse a été réalisé en utilisant un système à trois électrodes dans une solution aqueuse contenant $0.01M AgNO_3 + 0.1M$ de $NaClO_4 + 0.6M$ éthylènediamine ($C_2H_4(NH_2)_2 + 0.02M$ 0.02 M acide thiopropionique. Les dépôts ont été effectués à $-0.6V$ mais avec des temps de déposition différents (20, 60 et 90s). Ce processus de dépôt n'endommage pas la structure tubulaire ordonnée et la taille des nanoparticules d'argent augmente avec le temps d'électrodéposition (en moyenne 5.7, 9.6 et 12.2nm de diamètre respectivement). La spectroscopie UV-visible et la spectroscopie photo-luminescence (PL) ont confirmé que les nanoparticules d'argent ont augmenté significativement l'absorption de la lumière dans le spectre visible des TiNTs et amélioré la séparation des porteurs de charge photogénérés.

Guitoume et al [15]. ont déposé des nanoparticules d'argent sur des films de TiO_2 par la technique de photodéposition en utilisant $1M$ de $AgNO_3$, les TiO_2 sont irradiés par une lampe "BLBUV – 365nm" pendant 10, 20, 25 minutes, la distance entre l'échantillon et la lampe à été fixée à 5cm. Les micrographies MEB ont confirmé la présence des nanoparticules d'argent dans les échantillons, ces échantillons présentent une absorption remarquablement améliorée dans le domaine du visible.

Dans le cadre du présent travail, afin de permettre une meilleure activation du matériau dans le visible, nous avons déposé des nanoparticules d'argent sur les TiNTs (TiNTs-Ag) par la méthode de photodéposition.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes étapes de croissance des TiNTs et afin d'améliorer leur photoactivité, nous nous sommes intéressés aux méthodes de modification des propriétés électroniques des TiNTs par dépôt de nanoparticules d'argent. Les différents travaux cités dans la littérature ont montré une augmentation significative de l'absorption des rayonnements entre 450 et 550 nm par la présence de ces nanoparticules.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

2.1 Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de notre travail. Nous allons commencer par la description de la technique utilisée pour l'élaboration de nos échantillons TiNTs, suivie de la méthode de dépôt des nanoparticules d'argent sur ces derniers. Nous allons décrire par la suite les techniques de caractérisation : la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, la voltampérométrie linéaire, la spectroscopie ultraviolet-visible et les mesures photoélectrochimiques.

2.2 Synthèse des nanotubes de dioxyde de titane

2.2.1 Préparation des échantillons

Nous avons utilisé une plaquette de titane d'une pureté de 99.99% et de 2 mm d'épaisseur. Les échantillons de titane sont coupés à la dimension de $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ et ont subi un polissage de surface avec des feuilles de Si/C de grade P400, P800, P1200 et P2000. Un flux constant d'eau à l'interface Ti-Si/C permet d'éliminer les traces d'oxydes délamérés au cours du procédé. Par la suite, les échantillons sont immergés dans de l'acétone sous ultrasons pendant 15 minutes à température ambiante afin de les dégraisser entièrement et éliminer toutes les matières étrangères issues du polissage mécanique. Enfin, ces derniers sont rincés avec de l'eau distillée puis séchés à l'air chaud.

2.2.2 Anodisation électrochimique

L'anodisation électrochimique constitue une technique très simple et des moins coûteuses permettant la formation de nanotubes de TiO_2 . Selon les conditions opératoires, l'oxydation anodique du titane permet une croissance d'un film d'oxyde de quelques nm jusqu'à quelques dizaines de μm .

L'anodisation électrochimique du titane a été réalisée dans une cellule d'électrolyse, constituée d'une électrode de travail en titane et d'une contre électrode en platine. L'échantillon à anodiser est connecté à la borne positive d'une source d'alimentation stabilisée, il sert d'anode et l'électrode en platine sert alors de cathode (figure 2.1).

Dans notre travail, l'anodisation est réalisée à température ambiante dans un bain contenant : Ethylène-Glycol + $0.3MNH_4F$ + $0.1MH_3PO_4$ + 0.15% H_2O pendant deux heures de temps et le potentiel d'anodisation est fixé à 50V. Nous avons choisi ces conditions pour les performances déjà démontrées dans un travail précédent réalisé au sein du LPCM [16].

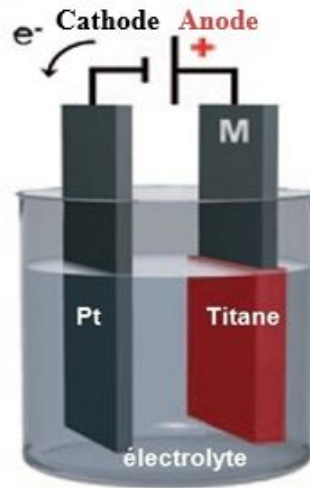


FIGURE 2.1 – Cellule d’anodisation.

2.2.3 Traitement thermique

On rappelle que l’oxyde de titane possède plusieurs phases polymorphes, dont les plus communes sont l’anatase, le rutile et la brookite. L’objectif principal de notre travail est de synthétiser des nanotubes de TiO_2 sous forme anatase.

En effet, l’anatase est une phase qui possède une très forte activité photocatalytique. Pour cela un recuit thermique, sous air, à $450^\circ C$ durant 3 heures est nécessaire. Pour le recuit du titane anodisé, nous avons utilisé un four de marque "NEYTECH QEX" piloté par un ordinateur, muni d’un logiciel "NEYTECH programing" qui permet de fixer les différents paramètres de maintien.

2.3 Photodéposition de nanoparticule d’argent sur les nanotubes de dioxyde de titane

Les particules d’argent peuvent être déposées sur la surface des TiNTs par illumination UV. Dans notre travail, nous avons effectué ce dépôt en utilisant le nitrate d’argent ($AgNO_3$). En premier, nous avons préparé une série de trois échantillons de TiNTs dans les mêmes conditions de synthèse, puis nous les avons immergé, un par un, dans une solution de $1M AgNO_3$ sous un rayonnement UV issue d’une lampe à vapeur de mercure de $125W$ pendant 10, 20 et 30 minutes respectivement tout en renouvelant à chaque fois la solution. La distance entre l’échantillon et la lampe UV a été fixée à $8cm$ (figure 2.2) . Enfin ces échantillons sont rincés avec de l’eau distillée puis séchés à l’air chaud. Nous avons dénommé nos échantillons en fonction du temps d’exposition aux rayonnements UV comme suit :

1. l’échantillon exposé pendant 10 minutes : TiNTs-Ag (10min).
2. l’échantillon exposé pendant 20 minutes : TiNTs-Ag (20min).
3. l’échantillon exposé pendant 30 minutes : TiNTs-Ag (30min).

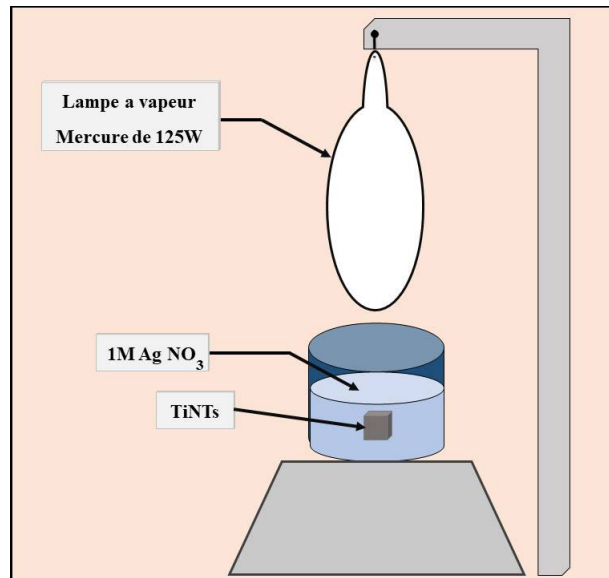


FIGURE 2.2 – Photodéposition des nanoparticules d'argent

2.4 Techniques de caractérisation

Il existe plusieurs techniques de caractérisation structurales, morphologiques et électro-niques. Nous allons présenter ici celles que nous avons utilisées.

2.4.1 Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou scanning electronic microscopy (SEM) est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon provoque des émissions électroniques et électromagnétiques (électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X). Les électrons secondaires sont sensibles à la topographie de la surface de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés sont sensibles au contrastes chimiques (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé).

Pour examiner la morphologie des couches nanotubulaires formées (diamètre, longueur, épaisseur des parois, etc.), nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type "XL30 ESEM", disponible à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. La tension d'accélération utilisée pour les observations en électrons secondaires est de $20kV$.

2.4.2 Diffraction des Rayons X

Le principe de la diffraction des rayons X (DRX) est le suivant : un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques (figure 2.3) suivant la loi de *Bragg* :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

avec :

d_{hkl} : distance interréticulaire,

θ : angle d'incidence,

n : nombre entier appelé ordre de réflexion,

λ : longueur d'onde des rayons X.

L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les pics de diffrac-

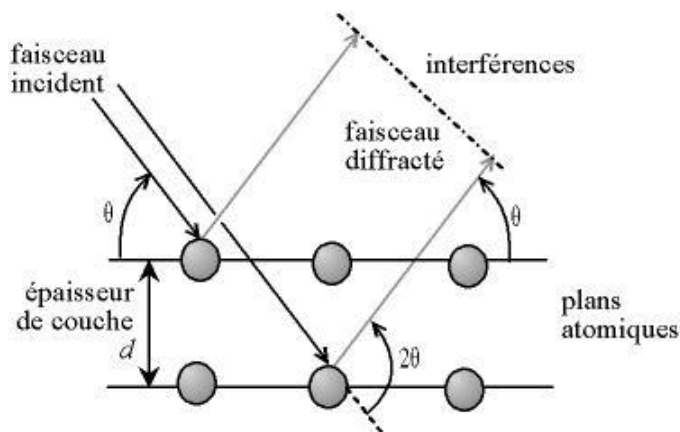


FIGURE 2.3 – Schéma de principe de la diffraction des rayons X

tion et les angles correspondants. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécialisées permettant l'identification des composés présents dans l'échantillon et leurs structures cristallines.

Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante sur un domaine angulaire 2θ variant de 20 à 80° .

2.4.3 Voltampérométrie (mesure courant-tension)

La voltampérométrie consiste à imposer à l'électrode de travail (l'échantillon) un potentiel qui varie linéairement dans le temps et à suivre la variation du courant en fonction de ce potentiel. Ce balayage permet d'obtenir ainsi la courbe de polarisation $I = f(V)$. Cette courbe est caractéristique des phénomènes électrochimiques qui se déroulent à l'interface échantillon/électrolyte. Elle est, en général, tracée à partir des potentiels cathodique vers les potentiels anodiques. Les vitesses de balayage sont souvent choisies faibles, de l'ordre de 20mVs^{-1} , ce qui permet de considérer le système comme étant quasiment en équilibre. Avant d'effectuer ce genre de mesure il est impératif d'attendre la stabilisation du potentiel en circuit ouvert.

Les mesures voltampérométriques ont été effectuées dans une cellule électrochimique. Le couvercle de la cellule comporte trois orifices qui permettent le passage des électrodes : l'électrode de travail, la contre électrode en platine et l'électrode de référence (Ag/AgCl). Dans ce qui suit, nous décrirons brièvement les différentes électrodes utilisées :

a. L'électrode de référence

L'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. Toutes les valeurs des potentiels sont exprimées par rapport à cette électrode de référence.

b. La contre électrode

La contre électrode permet la mesure du courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle est constituée d'une plaque de platine, disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique.

c. L'électrode de travail

L'électrode de travail est notre échantillon.

2.4.4 Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui permet la détermination de l'absorbance, la transmittance et la réflectance d'un échantillon liquide ou solide (opaque ou transparent). Le principe du spectrophotomètre consiste en une source de lumière (lampes) permettant un large spectre sur l'UV, le visible et le proche infrarouge. Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et faire ainsi un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau est envoyé sur l'échantillon et des photodiodes permettent la mesure de la transmission ou de la réflexion. Nos échantillons étant opaques, nous avons utilisé une sphère intégratrice de 5cm de diamètre pour mesurer la totalité de l'onde réfléchi (spéculaire et diffusée) (voir figure 2.4).

Les courbes expérimentales d'absorbance ont été enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible "SCIENTIFIC THERMO" sur la gamme de longueur d'onde allant de 200 jusqu'à 800nm.

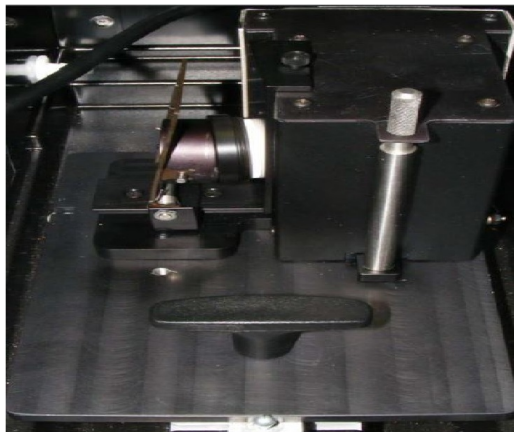


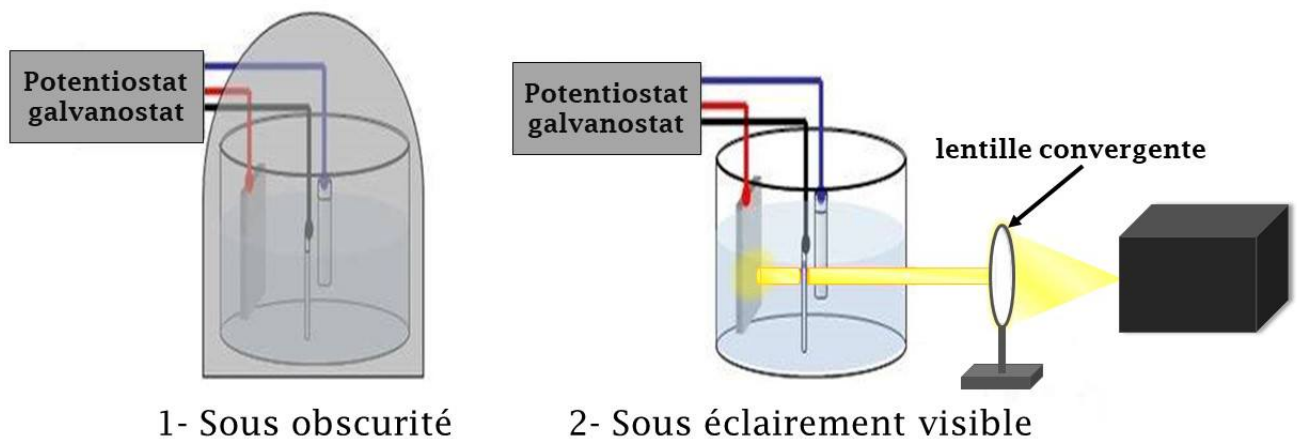
FIGURE 2.4 – Spectroscopie ultraviolet-visible

2.4.5 Mesures Photoélectrochimiques

Toutes les mesures photoélectrochimiques ont été réalisées dans une solution de $1M KOH$ ($pH = 14$) dans un domaine de potentiel allant du potentiel en circuit ouvert à $0.8V/(Ag/AgCl)$ avec une vitesse de balayage de $20mV/s$.

Pour étudier la photoactivité des TiNTs-Ag, des mesures photoélectrochimiques (PEC) ont été effectuées en utilisant une source de lumière visible. Nous avons utilisé pour cela une lampe halogène à incandescence de $70W$ ayant un indice de rendu de couleur (IRC) de 95 à 100. Ce qui signifie un spectre proche du spectre solaire. pour converger le maximum de la lumière nous avons utiliser une lentille convergente Chaque échantillon a suivi un protocole de mesures des densités de courant en deux étapes :

1. mesure sous obscurité ;
2. mesure sous éclairement visible ;



2.5 conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit en premier lieu la technique d'anodisation électrochimique pour l'élaboration des nanotubes de dioxyde de titane. Suivie de la description de la méthode de dépôt des nanoparticules d'argent. Par la suite, nous avons décrit les protocoles expérimentaux ayant permis la caractérisation des échantillons comme : le MEB, la DRX, la voltampérométrie linéaire et Spectroscopie ultraviolet-visible. A cet effet, le principe de base de chaque technique a été présenté brièvement.

Chapitre 3

Résultats et discussions

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons regrouper les différentes analyses et caractérisations effectuées sur les TiNTs et les TiNTs-Ag. Les performances des TiNTs-Ag en termes de photoactivité ont été évaluées par des mesures photoélectrochimiques et en terme d'absorption par des mesures de l'absorbance dans le UV et le visibles.

3.2 Caractérisation des TiNTs

3.2.1 Analyse morphologique et structurale par MEB

Nous avons réalisé une série d'images par microscopie électronique à balayage (MEB) des différents échantillons après recuit (figures 3.1). Ces images mettent en évidence la structure nanotubulaire. Les nanotubes obtenus sont des cylindres creux orientés perpendiculairement au substrat avec une répartition relativement uniforme des pores sur toute la surface de l'échantillon. Les tubes sont lisses et bien ordonnés.

Les caractéristiques morphologiques de la structure nanotubulaire, telles que le diamètre interne (D_i), le diamètre externe (D_0), la distance intertubulaire (x), l'épaisseur des parois (w) et la longueur des tubes (L) ont été toutes estimées à partir de ces images MEB .

L'analyse de surface des films nanotubulaires nécessite une évaluation de leurs caractéristiques morphologiques. A cet effet, Kontos et ses collaborateurs [17] ont développé un modèle géométrique de la surface (vue de dessus) de ces films. Ce modèle considère un réseau nanotubulaire très régulier, c'est-à-dire, un réseau de tubes identiques et équidistants (figure 3.2), et donne en sortie la fraction du solide semiconducteur (Φ) couvrant la surface qui caractérise la quantité de la matière semiconductrice présente. Elle est égale au rapport de la surface de TiO_2 formant les nanotubes à la surface totale (y compris les ouvertures et les vides). Elle est donnée par la relation suivante :

$$\Phi = \frac{2\pi w(w + D_i)}{\sqrt{3}(D_i + 2w + x)^2} \quad (3.1)$$

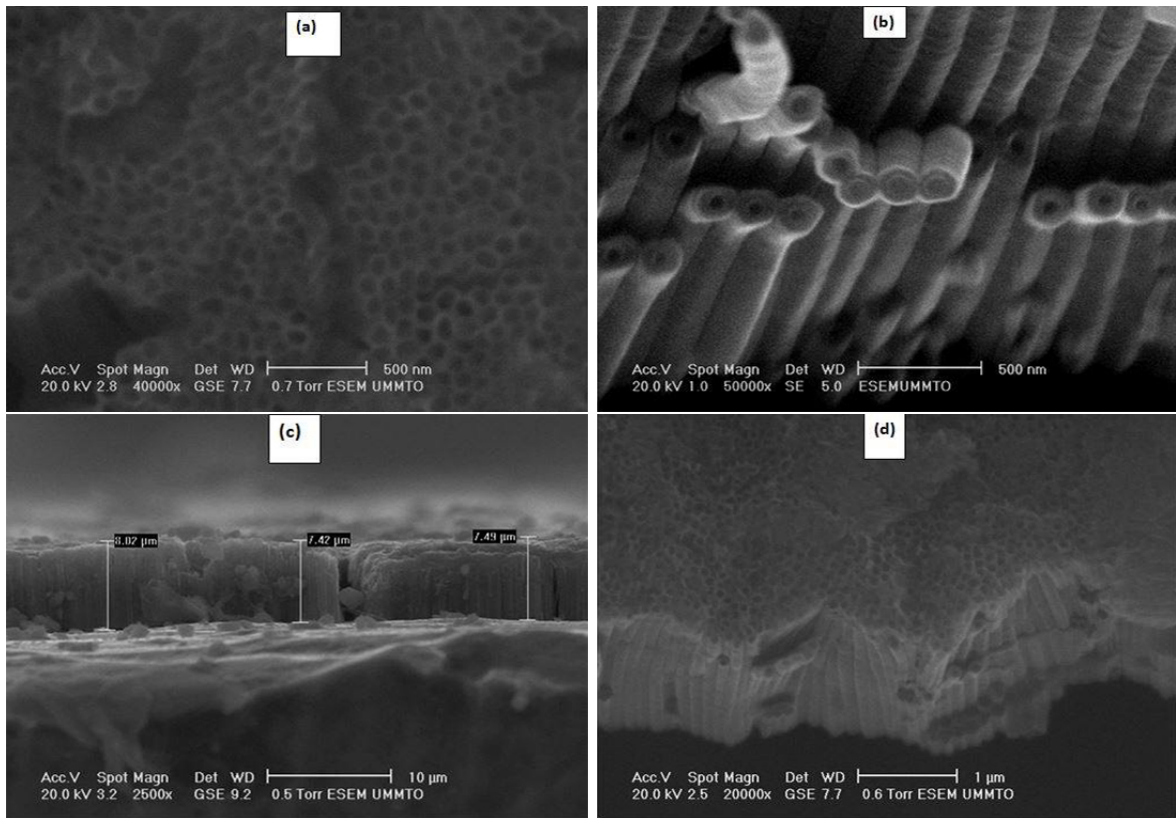


FIGURE 3.1 – Images MEB des TiNTs obtenus par anodisation des échantillons de titane dans l’Éthylène-Glycol + 0.3 M NH_4F + 0.1 M H_3PO_4 + 0.15 % H_2O pendant 2 heures à 50V

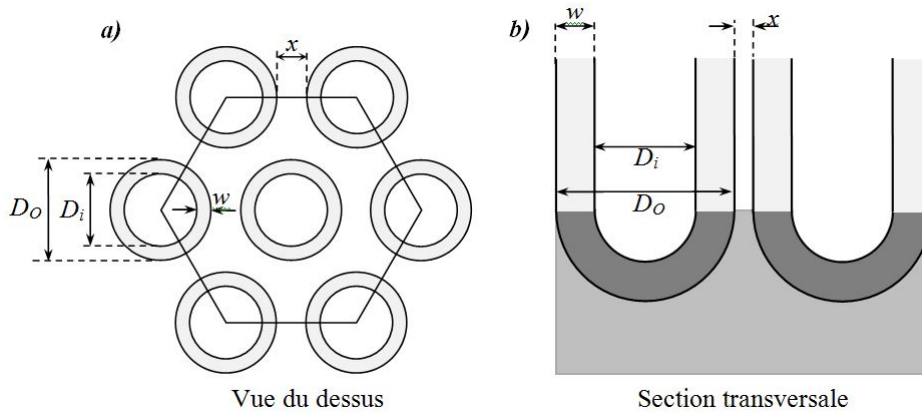


FIGURE 3.2 – Modèle géométrique de la couche nanotubulaire (a) vue de dessus et (b) vue transversale.

Quelques dimensions de notre échantillon TiNTs (Table 3.1) :

Tension (V)	Di (nm)	W (nm)	X (nm)	$\Phi\%$	L (nm)
50	66	60	31	58	7.49

TABLE 3.1 – Paramètres morphologiques de TiNTs synthétisés dans : Ethylène-Glycol + 0.3 M NH_4F + 0.1 M H_3PO_4 + 0.15% H_2O pendant 2 heures à 50V

La valeur de la fraction obtenue (58%) est très appréciable comparativement aux valeurs que l’on trouve dans la littérature. Elle est due à l’épaisseur des parois de nos nanotubes.

3.2.2 Analyse structurale par DRX

La caractérisation structurale des nanotubes de TiO_2 a été déjà effectuée par la technique de diffraction des rayons X. L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence a permis l'identification des phases présentes dans les couches nanotubulaires. La figure (3.3) regroupe les spectres de rayons X obtenus sur le titane nu et celui anodisé à 50V dans une solution contenant NH_4F puis traité thermiquement à $450^\circ C$ pendant 3 heures. Le titane nu met en évidence la présence de plusieurs pics coïncidant avec ceux du titane, dont le plus intense est le Ti(101). L'absence des pics relatifs à d'autres éléments justifie le degré de pureté du titane utilisé.

Le spectre de diffraction obtenu sur les TiNTs formés à 50 V (spectre (b)) met en évidence

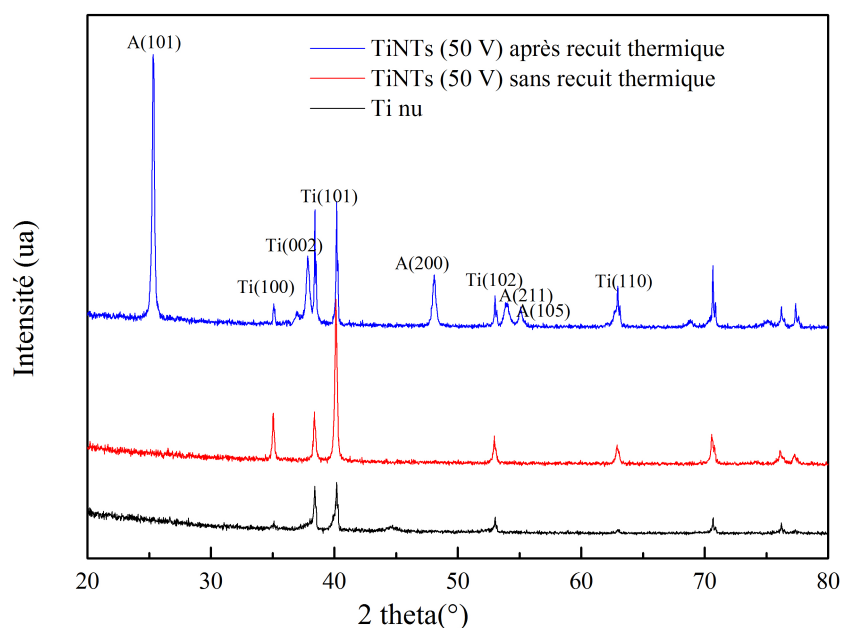


FIGURE 3.3 – Diffractogrammes du : Ti après le recuit thermique, sans recuit thermique, Ti nu.

l'existence de plusieurs pics relatifs à l'oxyde de titane. Ces pics correspondent bien à l'anatase, dont les plans sont (101), (200) et (211) situés respectivement à $2\theta=25.5^\circ$, à $2\theta=48.5^\circ$ et à $2\theta=54.5^\circ$.

La présence de ce pic et l'absence du pic à 26.5° (caractéristique de la phase rutile) montre bien que le recuit effectué est bien nécessaire à la formation de l'anatase. La structure amorphe obtenue avant recuit a été complètement transformée en structure cristalline.

3.3 Caractérisation des TiNTs-Ag

3.3.1 Analyse morphologique et structurale par MEB

Les micrographies MEB que nous avons obtenues pour les TiNTs-Ag pour les différents échantillons ne sont malheureusement pas de bonne qualité (3.4-a). Nous avons présenté sur la figure (3.4-b) une des images obtenue dans un travail précédent au sein du laboratoire avec le même microscope électronique. La troisième image (figure 3.4-c), de meilleure résolution,

est obtenue en utilisant un microscope MEB-FEG pour un échantillon synthétisé dans les mêmes conditions.

Nous avons prévu au début de notre travail, de faire une étude en fonction de la distribution de la taille des nanoparticules. Malheureusement, la qualité des images MEB que nous avons obtenue ne le permet pas. Cependant, à partir des images MEB-FEG de l'équipe ainsi que celles que l'on trouve dans la littérature, nous pouvons déduire que la distribution de la taille des nanoparticules est relativement large avec une moyenne de quelques dizaines de nanomètres.

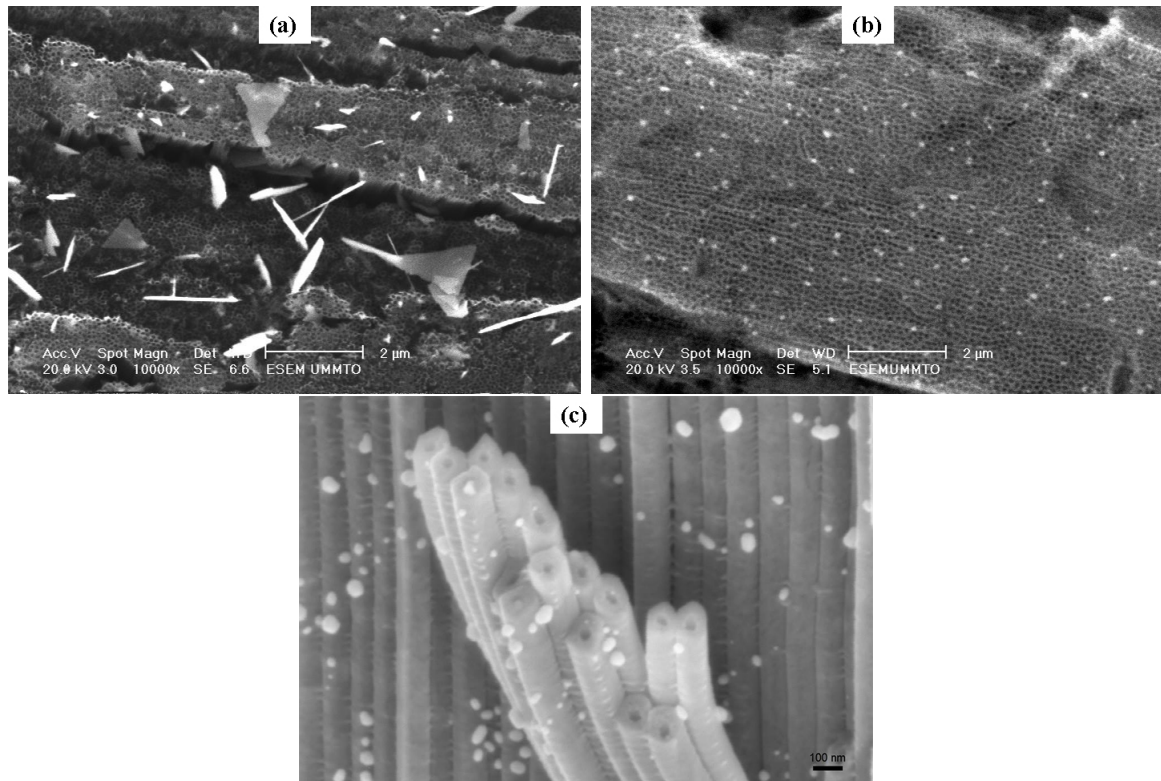


FIGURE 3.4 – (a) Images MEB de TiNTs-Ag(30min) (b) Ancienne image obtenue au sein de l'équipe (c) Ancienne image MEB-FEG obtenue au sein de l'équipe.

3.3.2 Analyse structurale par la technique DRX

La figure (3.5) illustre le spectre de diffraction obtenu sur les TiNTs-Ag. Il révèle, en plus des pics associés au Ti nu et à l'anatase, la présence de trois pics associés à l'argent.

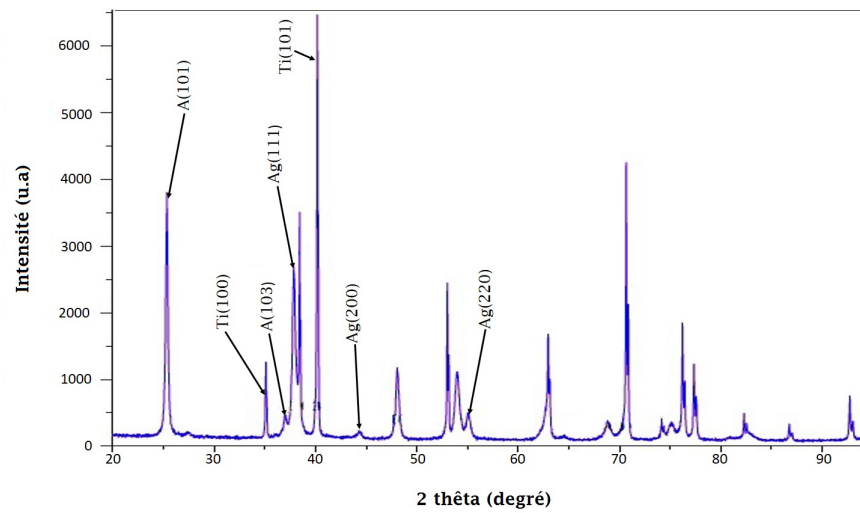


FIGURE 3.5 – Spectre de diffraction des rayons X des TiNTs avec les nanoparticules d'argent

3.4 Analyse par spectroscopie UV-Visible des TiNTs et TiNTs-Ag

La Spectroscopie UV-visible a été utilisée pour étudier la capacité d'absorption de la lumière UV et visible de nos échantillons.

L'échantillon de TiNTs montre une forte absorption dans la gamme de 200 – 400nm (ultra-violet) et une faible absorption dans le visible 400 – 800nm (figure 3.6). Ceci s'explique par la large bande interdite du TiO_2 .

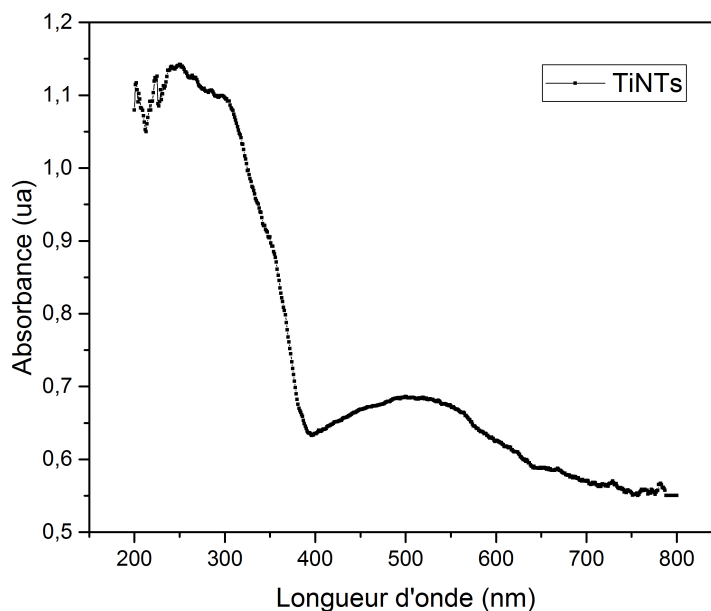


FIGURE 3.6 – courbe d'absorption dans le cas de TiNTs synthétisés à 50 V

Les spectres d'absorption UV-vis des TiNTs pur et TiNTs-Ag sont présentés sur la figure (3.7). Comme nous pouvons bien le constater l'absorption des trois échantillons TiNTs-Ag est nettement supérieure à celle du TiNTs sur une très large gamme spectrale allant de 250nm à 650nm.

L'échantillon TiNTs-Ag(20min) présente la meilleure absorbance comparé au deux autres échantillons (TiNTs-Ag(10min) et TiNTs-Ag(30min)) dans la gamme allant de 400nm à 600nm alors que TiNTs-Ag(10min) présente la plus faible.

Entre 250nm et 350nm, TiNTs-Ag(20min) et TiNTs-Ag(10min) présente pratiquement la même absorbance, supérieure à celle de TiNTs-Ag(30min).

Les échantillons TiNTs-Ag(20min) et TiNTs-Ag(30min) présentent un large pic d'absorption centré autour de 550nm.

3.5 Caractérisation Photoélectrochimique (PEC)

L'objectif principal de ce mémoire est de déposer des nanoparticules d'argent sur des nanotubes de dioxyde de titane synthétisés par anodisation électrochimique puis étudier leurs caractéristiques et mettre en évidence l'effet de la présence des nanoparticules d'argent.

Afin d'étudier les performances photoélectrochimiques des TiNTs-Ag, les densités de courant

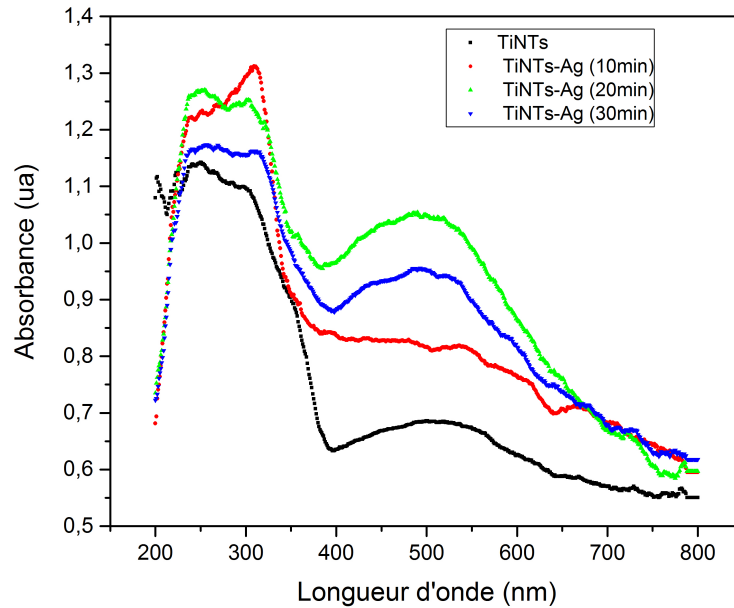


FIGURE 3.7 – Courbes d'absorption des TiNTs-Ag obtenues à différents temps d'exposition aux UV dans la solution 1M $AgNO_3$.

en fonction du potentiel appliqué ont été mesurés sous obscurité et sous lumière visible. Toutes ces mesures sont présentées sur les figures (3.8) ci dessous.

Pour les TiNTs-Ag(10min), la densité de courant sous lumière visible augmente de manière significative avec l'augmentation du potentiel, elle atteint environ $15 \mu A.cm^{-2}$ à 0.8 V/Ag/AgCl, elle est égale à 4 fois la densité sous obscurité dans le domaine des potentiels élevés ce qui indique que cet échantillon a une photoactivité dans le visible (figure (a) : TiNTs-Ag(10min)).

Nous avons obtenu un écart considérable entre les densités de courant sous obscurité et sous lumière visible dans le cas de l'échantillon TiNTs-Ag(20min) (figure (b) : TiNTs-Ag(20min)). La densité de courant atteint pratiquement $30 \mu A.cm^{-2}$ à 0.8 V/Ag/AgCl sous lumière, soit environ 20 fois la densité sous obscurité. Cette augmentation considérable de la densité de courant est vraisemblablement due à l'amélioration de l'absorption des TiNTs dans le visible.

Nous pouvons faire la même constatation concernant les TiNTs-Ag(30min)(figure (c) :TiNTs-Ag(30min)) : la densité maximale est d'environ $18 \mu A.cm^{-2}$ à 0.8 V/Ag/AgCl, soit 19 fois la densité sous obscurité.

Afin de mieux mettre en évidence l'effet du temps d'exposition des échantillons TiNTs dans le nitrate d'argent sous UV sur les performances photoélectrochimiques, nous avons calculé la densité de photocourant des échantillons étudiés. La densité de photocourant est la différence entre les densités de courant sous irradiation et sous obscurité (figure 3.9).

Les TiNTs-Ag(20min) (figure 3.9) présentent la plus grande densité de photocourant sur toute la gamme du potentiel appliqué. C'est aussi cet échantillon qui a présenté la plus forte absorbance comme nous l'avons signalé plus haut.

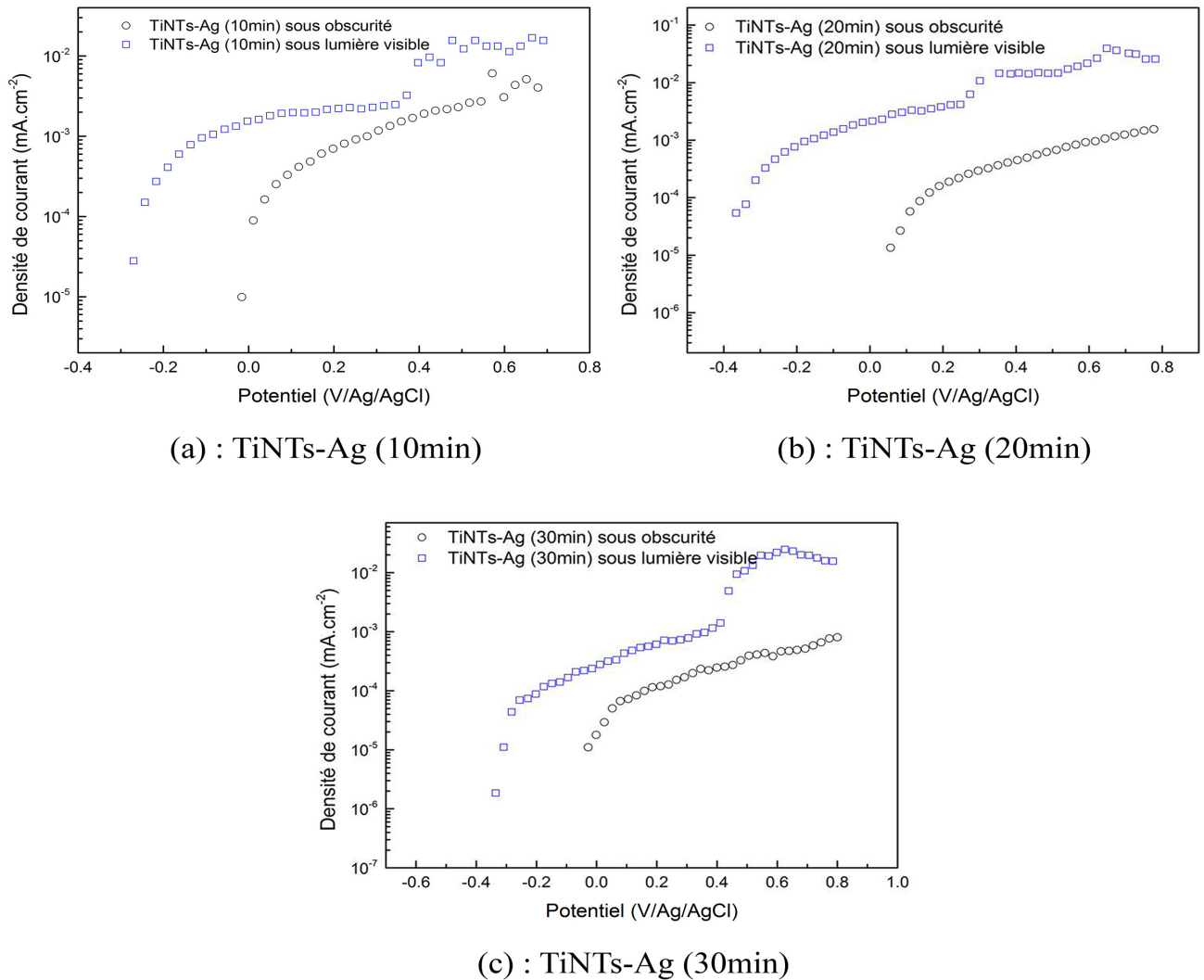


FIGURE 3.8 – Densité de courant en fonction du potentiel appliqué .

3.6 Conclusion

L'étude des propriétés photoélectrochimiques des TiNTs-Ag a confirmé l'impact positif que présentent ces plasmons de surface localisés induits par la présence des nanoparticules d'argent, sur la photoactivité ainsi que sur l'absorption dans le visible.

Une parfaite corrélation a été obtenue entre les différentes caractérisations effectuées sur nos échantillons. La méthode que nous avons utilisée peut ouvrir une nouvelle opportunité pour les TiNTs afin d'améliorer leur absorption de la lumière visible et leur activité photoélectrochimique.

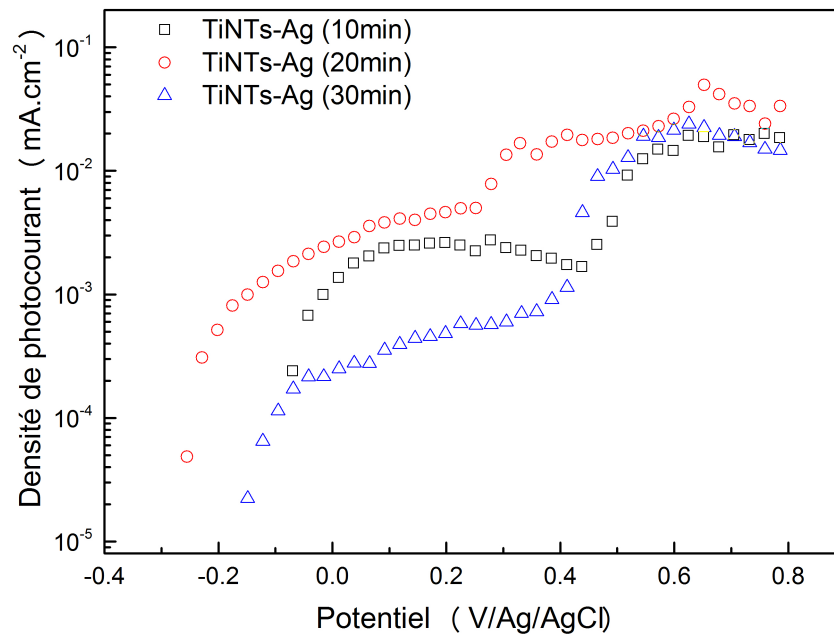


FIGURE 3.9 – Densité de photocourant en fonction du potentiel appliqué pour TiNTs-Ag(10min),TiNTs-Ag(20min) et TiNTs-Ag(30min).

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'amélioration de la photoactivité des nanotubes de dioxyde de titane dans le domaine du visible en déposant des nanoparticules d'argent sur ces derniers. Pour cela, nous avons synthétisé des nanotubes de dioxyde de titane par voie électrochimique (anodisation). Le dépôt des nanoparticules est réalisé par une photodéposition dans un électrolyte contenant du nitrate d'argent sous un éclairage UV avec des temps d'exposition de 10, 20 et 30 minutes.

L'ensemble des résultats obtenus a permis de tirer quelques conclusions :

- les TiNTs obtenus sont des cylindres creux orientés perpendiculairement au substrat avec une répartition relativement uniforme des pores sur toute la surface de l'échantillon, de plus les tubes sont lisses et bien ordonnés ;
- la valeur obtenue de la fraction du solide couvrant les nanotubes (58%) est très appréciable comparativement aux valeurs que l'on trouve dans la littérature ;
- les images MEB ont mis en évidence la présence des nanoparticules d'argent sur les nanotubes avec une large dispersion en taille ;
- l'étude des propriétés optiques en utilisant la spectroscopie UV-Visible a mis en évidence la différence entre l'absorbance des TiNTs et celle des TiNTs-Ag sur toute la gamme spectrale ($200nm - 800nm$). La meilleure absorbance a été obtenue avec les TiNTs-Ag(20min) ;
- l'étude des propriétés photoélectrochimiques des TiNTs-Ag a révélé l'effet bénéfique sur la photoactivité de la présence des nanoparticules d'argent traduit par des écarts entre les densités de courant sous obscurité et celles sous lumière visible pour les trois échantillons. Le plus grand écart est obtenu avec les TiNTs-Ag(20min) ;

L'étude des propriétés optiques et photoélectrochimiques des TiNTs-Ag a confirmé l'impact positif que présente l'adsorption de nanoparticules d'argent sur les nanotubes. Cet effet est attribué à l'excitation de plasmons de surface localisés par le rayonnement sur les nanoparticules. Le domaine de résonance plasmon de l'argent correspond bien au domaine où nous avons constaté l'amélioration de la photoactivité

Bibliographie

- [1] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. Singh, Z. Chen, and E. C. Dickey, "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation," *Journal of Materials Research*, vol. 16, no. 12, pp. 3331–3334, 2001.
- [2] S. Andersson and A. Wadsley, "Crystallographic shear and diffusion paths in certain higher oxides of niobium, tungsten, molybdenum and titanium," *Nature*, vol. 211, no. 5049, p. 581, 1966.
- [3] D. T. Cromer and K. Herrington, "The structures of anatase and rutile," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, no. 18, pp. 4708–4709, 1955.
- [4] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.-Y. Perrin, and M. Aucouturier, "Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and ta6v alloy," *Surface and Interface Analysis*, vol. 27, no. 7, pp. 629–637, 1999.
- [5] Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, "The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation," *Journal of materials research*, vol. 20, no. 1, pp. 230–236, 2005.
- [6] S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, A. T. Valota, D. J. LeClere, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Influence of water content on the growth of anodic tio2 nanotubes in fluoride-containing ethylene glycol electrolytes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 157, no. 1, pp. C18–C23, 2010.
- [7] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, and P. Schmuki, "Tio2 nanotubes : Self-organized electrochemical formation, properties and applications," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 11, no. 1-2, pp. 3–18, 2007.
- [8] J. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, and P. Schmuki, "Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized tio2 nanotubes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 621, no. 2, pp. 254–266, 2008.
- [9] Y. K. Lee, C. H. Jung, J. Park, H. Seo, G. A. Somorjai, and J. Y. Park, "Surface plasmon-driven hot electron flow probed with metal-semiconductor nanodiodes," *Nano letters*, vol. 11, no. 10, pp. 4251–4255, 2011.
- [10] D. Lantiat-Baillargue, *Morphologie et auto-organisation de nanoparticules d'argent dispersées dans les matrices diélectriques : influence sur les propriétés optiques*. PhD thesis, Poitiers, 2008.
- [11] M. Hamidi, *Modélisation par la méthode FDTD des plasmons de surface localisés*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri, 2012.
- [12] S. Zhang, F. Peng, H. Wang, H. Yu, S. Zhang, J. Yang, and H. Zhao, "Electrodeposition preparation of ag loaded n-doped tio2 nanotube arrays with enhanced visible light photocatalytic performance," *Catalysis Communications*, vol. 12, no. 8, pp. 689–693, 2011.

- [13] K. Chen, X. Feng, R. Hu, Y. Li, K. Xie, Y. Li, and H. Gu, "Effect of ag nanoparticle size on the photoelectrochemical properties of ag decorated tio2 nanotube arrays," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 554, pp. 72–79, 2013.
- [14] X. Liu, Z. Liu, J. Lu, X. Wu, B. Xu, and W. Chu, "Electrodeposition preparation of ag nanoparticles loaded tio2 nanotube arrays with enhanced photocatalytic performance," *Applied Surface Science*, vol. 288, pp. 513–517, 2014.
- [15] D. Guitoume, S. Achour, N. Sobti, M. Boudissa, N. Souami, and Y. Messaoudi, "Structural, optical and photoelectrochemical properties of tio2 films decorated with plasmonic silver nanoparticles," *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 154, pp. 182–191, 2018.
- [16] L. Aïnouche, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, and D. Bradai, "Ti³⁺ states induced band gap reduction and enhanced visible light absorption of tio2 nanotube arrays : Effect of the surface solid fraction factor," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 151, pp. 179–190, 2016.
- [17] A. Kontos, A. Kontos, D. Tsoukleris, V. Likodimos, J. Kunze, P. Schmuki, and P. Falaras, "Photo-induced effects on self-organized tio2 nanotube arrays : the influence of surface morphology," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 4, p. 045603, 2008.