

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

THEME

**Synthèse et caractérisations d'hétérojonctions
 MnO_2/TiO_2 et MgO/TiO_2 pour des applications photo
catalytiques**

Présenté par : **TAOUALIT Madjid et TAIBI Karim** le 01/10/2022, devant les juristes composé de :

Mme ABANE Lamia	MCB	UMMTO	Présidente
Mme REKEB Leyla	MCB	UMMTO	Encadrante
Mme IDIRI Naima	MAA	UMMTO	Examinatrice
Mr BOUDINAR Salem	MCA	UMMTO	Co-encadrant

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de physique et chimie des matériaux (LPCM) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à notre encadrante Dr REKEB Leyla et notre co-encadrant Dr BOUDINAR Salem de nous avoir initié à la recherche et l'encadrement tout au long de ce mémoire en nous faisant partager toutes leurs expériences, nous vous remercions pour vos conseils et encouragements.

Des précieuses respects en regard des ingénieurs de laboratoire Mr AMIROUCHE Saifi, Mr MERZOUK Tahar, le doctorant Mr KELLOU Hamza, le professeur MECHOUAT Mourad et tous les chercheurs de LPCM.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, nos sincères remerciements vont à toutes et à tous qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Table des matières

Introduction générale.....	1
I .1. Généralités sur le titane.....	2
I .2. Généralités sur le dioxyde de titane	3
I .3. Structure nanotubulaire de dioxyde de titane (TiNT)	3
I .3.1. Préparation des structures nanotubulaires de TiO ₂ (TiNT).....	4
I.3.2. Mécanisme de formation des TiNT.....	5
I.3.3. Étapes de formation des TiNT	5
I.4. Photoactivité des TiNT	6
I.4.1. Photoélectrolyse et Photocatalyse	6
I.4.1.1. Principe de la photoélectrolyse	6
I.4.1.2. Principe de la photocatalyse.....	7
I.5. Limites de l'activité photocatalytique des TiNT.....	9
I.6. Amélioration des performances photocatalytiques des TiNT	9
I.6.1. Formation d'hétérostructures	10
I.7. Choix des matériaux.....	10
I.7.2.Généralité sur le Manganèse et ses oxydes :.....	11
I .8.1. Electrodeposition	13
II.1.Méthodes d'élaboration	16
II.1.1.Préparation de la surface de titane	16
II.1.2.Montage d'anodisation	16
II.1. 3.Montage de mesures électrochimiques	16
II.1 .3.1. Potentiostat / Galvanostat	17
II.1.3 .2. Cellule électrochimique	17
II. 2. Techniques de caractérisation.....	18
II. 2.1. Voltammétrie cyclique.....	18
II. 2.2. Chronoampérométrie	19
II. 2.3. Microscopie électronique à balayage.....	20
II. 2.4. Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible.....	21
III.1 Synthèse des nanotubes de TiO ₂ (TiNT)	24
III 1.1. Influence de la teneur en eau	24
III.2. Modification des TiNT avec le monoxyde de Manganésium (MgO) et le dioxyde de Manganèse (MnO ₂).....	25
III.2.1 Etude voltampérométrique	26

Table des matières

III.2.2. Etude chronoampérométrique	28
III.2.3. Caractérisation morphologique	29
III.2.3.1. Caractérisation morphologique de dépôt de MgO	29
III.2.3.2. Caractérisation morphologique de dépôt de MnO ₂	31
III.2.4. Mesures photoélectrochimiques	32
III.2.5. Propriétés optiques des hétérostructures	33
III.2.5.1. Estimation des énergies des bandes interdites	33
III.2.5. Étude photocatalytique	34
Conclusion.....	36
Conclusion générale	37
Perspectives	38
Références	39

Liste des figures

Figure I.1.Schéma d'un montage d'anodisation de titan.....	4
Figure I.2. Evolution de la densité de courant en fonction de temps au cours d'anodisation, avec et sans ions fluorures (F ⁻).....	5
Figure I.3.Principe de photodissociation de l'eau dans une cellule photoélectrochimique	7
Figure I.4. Schéma illustrant le principe de la photocatalyse.....	9
Figure I.5.Illustration des différents modes de croissance.....	14
Figure II.1.Montage utilisé pour l'anodisation de titane.....	19
Figure II.2.Montage de mesures électrochimiques	20
Figure II.3.Exemple d'un voltammogramme cyclique	22
Figure II.4.Exemple d'une chronoampérométrie	23
Figure II.5.Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) (ESEM Philips XL30).....	24
Figure II.6.Interaction faisceau de lumière-matière	24
Figure II.7.Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis.....	25
Figure III.1.Images MEB montrant l'influence de la teneur en eau ((a)-2% vol ; (b)-10% vol et (c)-20%vol) dans l'électrolyte contenant de l'éthylène glycol, 0.27M NH ₄ F.....	27

Figure III.2. Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction : (a) de Mg et (b) de Mn sur les TiNT obtenus pour différentes bornes cathodiques.....	28
Figure III.3. Courbes chronoampérométriques obtenus lors dépôt de : (a) MgO et (b) MnO ₂ sur les TiNT.	30
Figure III.4. Images MEB de dépôt MnO ₂ sur les TiNT obtenues : (a)- à E=-1.4V/Ag/AgCl, (b,c) -à E=- 1.8V/Ag-AgCl, (c)- Fort grossissement de la partie encadré sur l'image (b).....	32
Figure III.5. Images MEB de dépôt MgO sur les TiNT obtenues : (a)- à E=1.4V/Ag/AgCl, (b,c) à E= -1.8V/Ag-AgCl, (c) Fort grossissement de la partie encadré sur l'image (b). .	33
Figure III.6. Courbes photocourant-potential obtenus en milieu KOH (1M) pour : TiNT , MgO/TiNT et MnO ₂ /TiNT obtenus sous irradiation de lumière visible.....	34
Figure III.7. Courbes d'absorbance obtenus pour les TiNT, MgO/TiNT et MnO ₂ /TiNT.....	35
Figure III.8. Détermination des gaps optiques de : (a) TiNT, (b) MgO/TiNT et (c) MnO ₂ /TiNT.....	36
Figure III.9. Spectres d'absorbance UV-visible en fonction du temps d'irradiation enregistrés pour une solution de BM à 6 mg/l en présence des différents catalyseurs élaborées : (a) TiNT, (b) MgO/TiNT et (c) MnO ₂ /TiNT, pendant un temps de dégradation de 30 min. (d) Variation du rapport (C/C ₀) en fonction du temps d'irradiation.....	37

Liste des tableaux

Tableau I.1. Propriétés physique du titane.....	2
Tableau I.2. Propriétés cristallographique de Titane.....	3
Tableau I.3. Propriétés physique du Magnésium	11
Tableau I.4. Propriétés physique du Manganèse	12

Liste des abréviations

TiNT	Nanotubes de dioxyde de titane
NTs	Nanotubes
SC	Semiconducteur
M/SC	Métal/semiconducteur
SC/SC	Semiconducteur/ semiconducteur
SC/TiNT	Semiconducteur/ Nanotubes de dioxyde de titane
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valences
E_g	Énergie de gap
E_{app}	Potentiel appliqué
E_{eq}	Potentiel d'équilibre
$E_{i=0}$	Potentiel de circuit ouvert
e^-	Photoélectron
h^+	Photo-trou
PEC	photoélectrochimique
η	Surtension
VC	Voltammétrie cyclique
VL	Volta-amperometrie linier
BM	Blue de méthylène
MEB	Microscopie électronique à balayage
DRX	Diffraction des rayons X

Résumé

Dans ce mémoire, nous avons synthétisé des électrodes photocatalytiques à base de nanotubes de TiO_2 (TiNT) à savoir, (MnO_2/TiNT) et (MgO/TiNT) pour l'exploitation de l'énergie solaire. La synthèse a été réalisée en utilisant un processus d'anodisation et d'électrodéposition. Les électrodes obtenues ont été caractérisées par voltamétrie cyclique, voltamétrie à balayage linéaire (LSV) et spectroscopie à réflectance diffuse UV-Vis. Les résultats obtenus ont montré que l'association TiNT avec un oxyde semi-conducteur de type (P) améliore considérablement l'absorption de la lumière dans le spectre visible, cette activité est attribuée à une séparation / transport de charge plus efficace. De plus, le dépôt d'oxydes sur les TiNT a amélioré considérablement l'activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation du bleu de méthylène.

Mots-clés : Anodisation, Nanotubes de TiO_2 , (MnO_2/TiNT), (MgO/TiNT), Activité photocatalytique.

Summary

In this dissertation, we have synthesized TiO_2 (TiNT) nanotube based photocatalytic electrodes namely, (MnO_2/TiNT) and (MgO/TiNT) for solar energy exploitation. The synthesis was carried out using an anodization and electrodeposition process. The obtained electrodes were characterized by cyclic voltametry, linear scanning voltametry (LSV) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The results obtained showed that the combination of TiNT with a (P)-type semiconducting oxide significantly enhances the light absorption in the visible spectrum, this activity is attributed to a more efficient charge separation/transport. In addition, the deposition of oxides on TiNTs significantly improved the photocatalytic activity towards the degradation of methylene blue.

Keywords: Anodization, TiO_2 nanotubes, (MnO_2/TiNT), (MgO/TiNT), photocatalytic activity.

Introduction générale

L'évolution des activités industrielles et énergétiques de l'homme ainsi que de son mode de vie a conduit à une augmentation importante de la nature et de la quantité de ses besoins. Leurs effets sur l'environnement sont immédiats, pollution atmosphérique, contamination des ressources en eau potable, contamination des sols,... etc.

Devant la prise de conscience des problèmes environnementaux ces dernières années, la recherche scientifique a beaucoup évolué dans le domaine de la dépollution en particulier en milieu aqueux. En effet, des efforts considérables ont été consacrés au développement de nouvelles stratégies capables de détruire ces composés. Actuellement, la photocatalyse est l'une des stratégies les plus utilisées. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un semi-conducteur plongé dans le milieu à décontaminer, qui est soumise à un rayonnement approprié.

Le dioxyde de titane (TiO_2) dans sa phase anatase est l'un des semi-conducteurs les plus répondus pour ce type d'application. Cependant, ce dernier présente deux problèmes majeurs : Le premier est dû à sa bande interdite relativement élevée (3.2 eV) et le deuxième est dû à la forte recombinaison des charges (électron et trou).

La modification des propriétés physiques (bande interdite, transfert de charges) de TiO_2 par un dépôt d'un semi-conducteur ayant une énergie de gap inférieure s'avère une solution très prometteuse.

Le but de ce travail est l'élaboration des électrodes $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ et TiO_2/MgO et l'évaluation de leurs performances photo-catalytiques.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous avons commencé par une étude bibliographique sur la thématique étudiée. Le deuxième chapitre est consacré à la description des méthodes expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des photo-catalyseurs. Le troisième chapitre présentera l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus et quelques perspectives à ce travail.

Chapitre I :

Etudes bibliographiques

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord, toutes les propriétés structurales et physico-chimiques du titane et de dioxyde de titane. Par la suite, nous rappellerons les principales méthodes d'élaboration des structures nano-tubulaires de dioxyde de titane (TiNT). Nous décrivons, également quelques applications environnementales du TiO_2 (la dépollution de l'eau et la production d'hydrogène). Dans une deuxième partie, nous donnerons les propriétés physico-chimiques des éléments utilisés afin de former des hétéro-structures, à savoir le Magnésium et le Manganèse.

I.1. Généralités sur le titane

Le titane (Ti) est un métal de transition qui appartient au groupe (IV) et au bloc d du tableau périodique, de numéro atomique ($Z=22$). C'est un matériau de choix pour de nombreuses applications principalement grâce à sa très grande résistance mécanique et sa très bonne tenue à la corrosion. L'aptitude du titane à se passiver par la formation d'un film protecteur d'oxyde de titane lui donne une résistance exceptionnelle à la corrosion et aux attaques chimiques. Il résiste parfaitement à tous les milieux naturels (atmosphère et eau de mer). Ses propriétés mécaniques sont conservées sur un très large domaine de température, des plus hautes aux plus basses. Le titane peut se trouver sous plusieurs états d'oxydation comme de nombreux métaux de transition. Il possède donc plusieurs oxydes correspondant à ces degrés d'oxydation :

- Monoxyde de titane TiO - Ti(II)
- Trioxyde de dititane Ti_2O_3 - Ti(III)
- Dioxyde de titane TiO_2 - Ti (IV)
- Trioxyde de titane TiO_3 - Ti(VI)

Dans notre étude nous somme intéresser au dioxyde de titane TiO_2 .

Sur le **tableau (I.1)** nous avons résumé quelques propriétés physiques du titane :

Tableau I.1. Propriétés physique du titane.

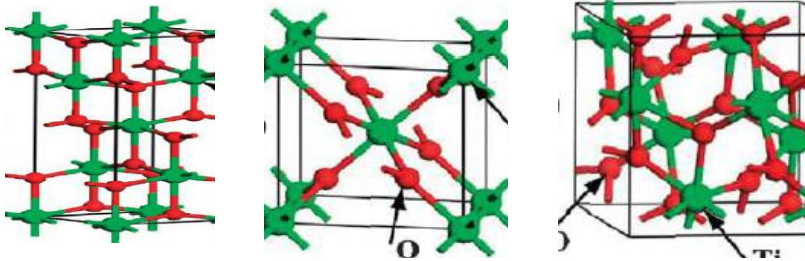
Symbole	Ti
Couleur	Blanc argenté
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$
Masse molaire	47.9 g/mol
Température de fusion	1668 °C
Conductivité électrique	$2,34 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
allotropie	α (Hexagonale compacte) β (Cubique centré)

I .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. Il existe sous trois phases cristallines : anatase, brookite et rutile (**Figure I.1**). En pratique, on trouve le TiO_2 sous forme amorphe lorsqu'il vient d'être synthétisé. Un traitement thermique est alors nécessaire pour obtenir la structure cristalline désirée. La phase cristalline la plus intéressante en photocatalyse c'est la phase anatase. Cette dernière est considérée comme la phase la plus photoactive grâce à la facilité, à la plus grande mobilité des paires électron-trou du cœur vers la surface de TiO_2 et à la faible recombinaison des paires électron-trou (semi-conducteur à transition directe) [1].

Le TiO_2 est un semi-conducteur de type n, avec en particulier des valeurs de bandes interdites (ou gaps) de 3.20 eV pour l'anatase et 3.02 eV pour le rutile. Par conséquent, les seuils d'absorption correspondent respectivement à des longueurs d'onde de 380 et 410 nm pour ces deux formes d'oxyde de titane. Le tableau (I.2) ci-dessous regroupe les différentes propriétés cristallographiques des trois phases du TiO_2 .

Tableau I.2. Propriétés cristallographique de TiO_2 .

	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	tétraгонаle	tétraгонаle	orthorhombique
Groupe d'espace	I41/a md	P42/m nm	Pbca
Paramètre de maille(A)	a=3,7852 c=9,5139	a=4,5930 c=2,9590	a=5,4558 b=9,1819 c=5,1429
Maille élémentaire			

I .3. Structure nanotubulaire de dioxyde de titane (TiNT)

Le développement exponentiel de la recherche en nanosciences et nanotechnologies a donné naissance à différentes morphologies de nanostructure de TiO_2 (particules,

nanocolonnes, nanofils, ...etc.). Parmi les différentes morphologies décrites dans la littérature, il a été démontré que la formation d'un réseau de nanotubes structuré permet non seulement d'augmenter la surface spécifique du matériau mais aussi d'améliorer fortement ses performances photoélectrochimiques [2], ce qui fait de lui un matériau de choix pour de nombreuses applications (photocatalyse, photoélectrolyse, photovoltaïque...etc). En effet, une structure hautement ordonnée de nanotubes verticalement alignés offre de plus grandes longueurs de diffusion électronique et de plus petites constantes de temps de transport électronique qu'un film de nanoparticules non organisé [3, 4].

I.3.1. Préparation des structures nanotubulaires de TiO_2 (TiNT)

Des études expérimentales ont montré que plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour la préparation de la structure nanotubulaire de TiO_2 (l'approche par Template [5] ; la voie hydrothermale [6, 7] ; l'anodisation électrochimique [8]).

Parmi toutes ces méthodes de synthèse, nous avons retenu le procédé d'anodisation électrochimique car il permet de contrôler précisément la morphologie des nanotubes ; la longueur et le diamètre des nanotubes ou encore l'épaisseur des parois avec en ajustant convenablement les conditions électrochimiques (potentiel appliqué, durée, composition de l'électrolyte,...etc.) [9].

De plus contrairement, aux autres méthodes, les nanotubes sont directement obtenus sur un substrat conducteur rendant possible des applications en photoélectrocatalyse et permettant de s'affranchir de l'utilisation des poudres nanoparticulaires pulvérulentes toxiques.

Classiquement ; le dispositif expérimental consiste en un montage à deux électrodes immergées dans un électrolyte qui contient des ions fluorures et reliées hors de la solution par une alimentation électrique (**Figure I.1**).

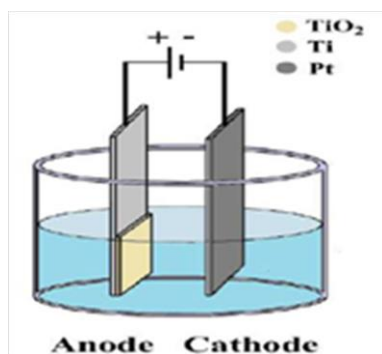
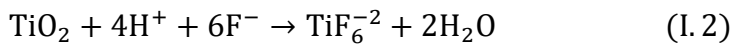
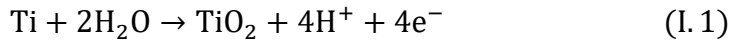


Figure I.1. Schéma de montage d'anodisation de titane.

I.3.2. Mécanisme de formation des TiNT

L'anodisation du titane par voie électrochimique figure parmi les méthodes les plus utilisées pour former les TiNT. Actuellement, il est reconnu que la croissance des TiNT résulte d'une compétition entre la formation électrochimique de l'oxyde et sa dissolution chimique par l'action des ions fluor qui vont creuser la couche d'oxyde sous l'effet de la différence de potentiel, selon les réactions suivantes [10]:



I.3.3. Étapes de formation des TiNT

Macak et al. [11]. Ont établi les étapes de formation des TiNT. Ils ont distingué principalement quatre étapes comme le montre la **figure (I.2)** :

- La première étape consiste en une croissance rapide de la couche compacte (couche barrière de quelques dizaines de nm) à la surface du titane (selon l'équation I.1). Sur la courbe (i vs. T) on note une diminution exponentielle du courant (région I).
- La deuxième étape consiste en croissance aléatoire des pores et le début de formation de la couche poreuse ceci est causé par les ions F^- (selon l'équation I.2), ce phénomène se traduit par élévation du courant (région II) sur la courbe (i vs. t).
- La troisième étape concerne la croissance continue de la couche poreuse avec formation de tubes ordonnés et présence de résidus de la couche poreuse, et le courant devient constant (région III).
- La quatrième et la dernière étape consiste en la formation complète de nanotubes, le courant reste constant (région III).[12-13]

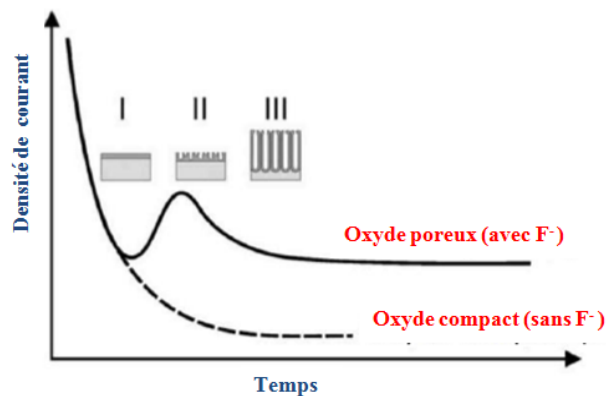


Figure I.2. Evolution de la densité de courant en fonction de temps au cours d'anodisation, avec et sans ions fluorures (F⁻).

I.4. Photoactivité des TiNT

Parmi les propriétés physicochimiques des TiNT, la photoactivité est sans aucun doute la plus attractive en raison de ses nombreuses applications. En effet, lorsque les TiNT sont illuminés par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), il y a adsorption de ces photons et création dans la masse de solide de paires électron-trou (e^-h^+), qui se dissocient en photoélectrons dans la bande de conduction (BC) et phototrous dans la bande de valence (BV) selon l'équation suivante [14].



Les électrons libres peuvent être utilisés directement pour : (i) créer l'électricité dans une cellule solaire photovoltaïque, ou (ii) provoquer des réactions chimiques ou ce qu'on appelle la photocatalyse pour lutter contre la pollution de l'air et de l'eau ou (iii) à piéger les trous sur la surface en causant une super mouillabilité d'où vient l'appellation de surfaces intelligentes ou autonettoyantes ou (iv) à générer l'hydrogène et l'oxygène par la décomposition de l'eau, c'est ce qu'on appelle la photoélectrolyse (à destination des piles à combustible, notamment pour les applications mobiles : voiture, téléphone portable, PC portable, ...etc.).

Dans le présent travail, nous nous intéresserons aux deux applications évoquées ci-dessus (photoélectrolyse et photocatalyse). De ce fait, nous décrirons brièvement leurs principes.

I.4.1. Photoélectrolyse et Photocatalyse

I.4.1.1. Principe de la photoélectrolyse

La photoélectrolyse est un procédé qui couple la photocatalyse et l'électrolyse. Le principe de la photoélectrocatalyse de l'eau pour la production d'hydrogène a été découvert en 1972 par Fujishima et Honda [15].

Le procédé de production d'hydrogène par dissociation photoélectrocatalytique ressemble à l'électrolyse, la différence étant qu'une partie importante de l'énergie apportée au système provient d'une source lumineuse, ce qui limite largement le potentiel à appliquer et par conséquent la consommation d'énergie électrique.

La cellule photoélectrochimique (PEC) est composée de deux compartiments séparés, l'un avec la photoanode et l'électrode de référence, et l'autre avec la contre électrode, une

cathode (Pt) ou bien une photocathode (semiconducteur de type p). Ces deux compartiments sont séparés par une membrane à protons, ce qui permet de séparer spécialement la production d'hydrogène et la production d'oxygène (**Figure I.3**).

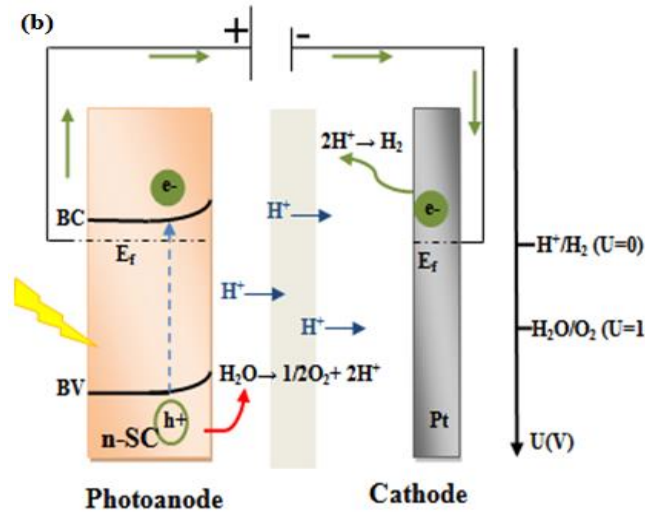


Figure I.3. Principe de photodissociation de l'eau dans une cellule photoélectrochimique [16].

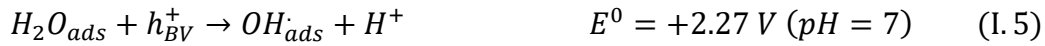
En photoélectrocatalyse, les trous photogénérés vont oxyder la molécule d'eau en dioxygène et en protons. Le fait d'appliquer un potentiel positif au système entraîne une augmentation de la courbure des bandes et donc une meilleure séparation des porteurs de charge photogénérés. Les électrons sont attirés vers le circuit extérieur et les trous traversent l'interface Semi-conducteur/électrolyte. Les électrons migrent à la contre électrode où ils vont réduire les protons qui ont traversé la membrane pour produire de l'hydrogène.

I.4.1.2. Principe de la photocatalyse

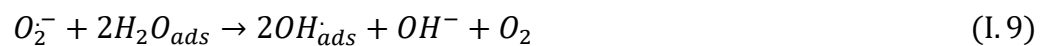
En photocatalyse, les phénomènes qui ont lieu sont les mêmes qu'en photoélectrocatalyse. Les électrons et les trous vont migrer vers la surface du catalyseur permettant ainsi l'activation de réactions d'oxydation et de réduction avec les espèces adsorbées.

Le trou photogénéré peut réagir directement avec le polluant adsorbé (eq. I.4), comme il peut oxyder une molécule d'eau ou un anion hydroxyle adsorbé à la surface du

photocatalyseur pour former un radical hydroxyle très réactif (eqs. I.5 et I.6), participant à la dégradation des polluants (eq. I.7) [17].



L'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbée et former un radical superoxyde (eq. I.8). Ces radicaux superoxydes peuvent agir comme des pièges et ainsi augmenter la durée de vie des charges photogénérées. Ils peuvent également réagir avec des molécules d'eau adsorbées (eq. I.9), pour former des radicaux hydroxyles capables d'oxyder les polluants organiques [18].



La **figure (I.4)** ci-dessous montre la génération d'espèces oxydantes par un semiconducteur et leurs modes d'action sur les polluants.

Le processus photocatalytique peut être décomposé en six étapes indépendantes [19] :

1. Transfert des réactifs du milieu vers la surface du catalyseur
2. Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur
3. Activation du catalyseur par adsorption de la lumière et création des paires électron-trou qui vont migrer à la surface du catalyseur
4. Réaction dans la phase adsorbée (réaction redox à la surface)
5. Désorption des produits
6. Évacuation des produits de la région de l'interface catalyseur/milieu

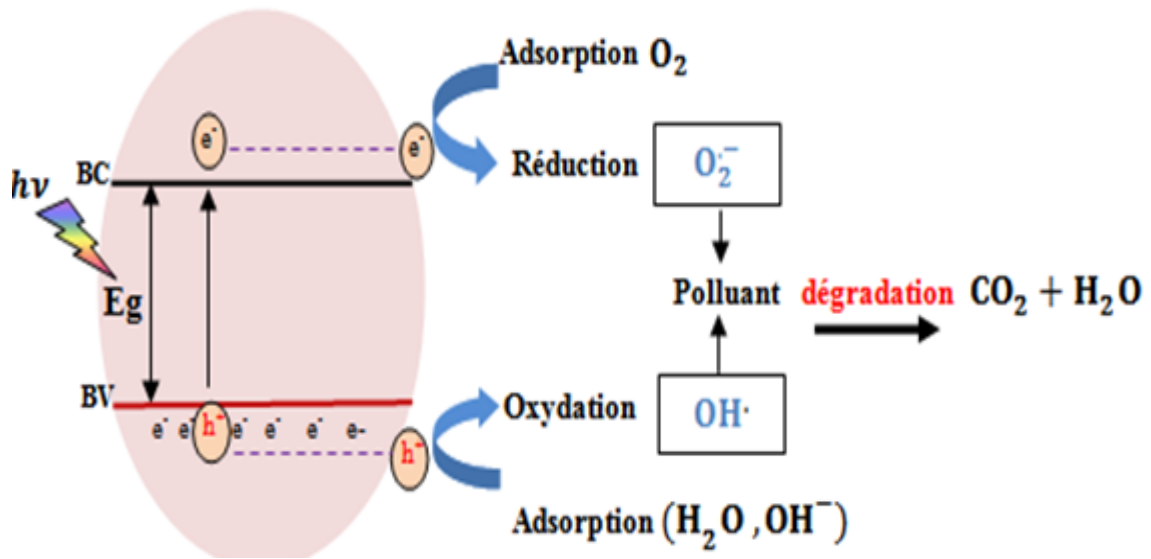


Figure I.4. Schéma illustrant le principe de la photocatalyse.

I.5. Limites de l'activité photocatalytique des TiNT

Le TiO₂ est un semiconducteur intéressant pour une utilisation comme photoanode. En effet, il est stable, non polluant et sa bande interdite est compatible avec le processus de photoélectrolyse. Cependant ce matériau présente deux insuffisances :

- i. Une large bande interdite (3.2 eV pour l'anatase) ne permettant d'absorber que dans le domaine des UV (gamme de longueurs d'onde ne présentant qu'une faible partie du spectre solaire (4%).
- ii. Une grande vitesse de recombinaison des paires électron-trou photogénérées, entraînant une forte réduction du rendement de photoconversion. La durée de vie d'un électron photogénéré étant autour de 10 ns [20]

I.6. Amélioration des performances photocatalytiques des TiNT

Afin de surmonter ces deux inconvénients, un certain nombre de stratégies a été proposé afin d'améliorer les caractéristiques d'absorption de la lumière et d'augmenter les durées de vie caractéristiques des porteurs de charge. Parmi les stratégies adoptées, en (i) sensibilisant la surface avec un colorant (par exemple dans les cellules photovoltaïques à colorants), en (ii) introduisant des éléments dopants, ou en (iii) couplant TiO₂ avec d'autres semiconducteurs possédant un plus faible énergie de gap.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à la dernière stratégie évoquée ci-dessus, de ce fait, nous la décrivons brièvement.

I.6.1. Formation d'hétérostructures

L'une des principales voies pour étendre l'absorption de TiO_2 vers le visible est la conception d'hétérostructures. Une hétérostructure est une structure composée d'au moins deux matériaux possédant des structures de bande électroniques différentes. La frontière entre ses matériaux est alors appelée hétérojonction. La création de cette interface a pour but de permettre une séparation efficace des électrons et trous. On distingue deux grands types d'hétérostructures :

- a) *Hétérostructure de type métal/semiconducteur (M/SC)* : appelé aussi jonction (ou contact) Schottky, son principe consiste à greffer ou à déposer des nanoparticules métalliques sur le TiO_2 et ainsi créer une interface nanoparticules métalliques/ TiO_2 .
- b) *Hétérostructures de type semiconducteur/semiconducteur (SC/SC)* : dans ce cas, en fonction de la valeur des gaps et des potentiels des bandes de valence et de conduction, la structure électronique de l'hétérostructure peut être cataloguée en trois classes distinctes, l'hétérojonction de type I, de type II et celle de type III [21].

I.7. Choix des matériaux

Comme évoqué précédemment, le but de ce travail est d'étendre le spectre d'absorbance de la lumière des TiNT dans le domaine du visible afin d'obtenir une meilleure exploitation du spectre solaire. Une approche alternative est d'associer les TiNT à un composé absorbant aux longueurs d'onde du visible et capable de transférer son excitation au TiNT. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'hétérojonctions: SC/TiNT. Notre choix s'est porté sur deux types d'oxydes métalliques semiconducteurs de type p pour former des jonctions avec les TiNT : MgO et MnO_2

I.7.1. Généralité sur le Magnésium et ses oxydes

Le magnésium (Mg) est le huitième élément le plus abondant de la croûte terrestre et le quatrième élément le plus commun de la Terre (après le fer, l'oxygène et le silicium). C'est un métal alcalino-terreux de numéro atomique ($Z=12$). Dans la classification périodique, le magnésium appartient au groupe (II_A).

Les atomes de magnésium existent dans la nature uniquement sous forme de combinaisons avec d'autres éléments, il est caractérisé par un seul degré d'oxydation (+ II). L'élément pur est produit artificiellement par réduction ou électrolyse. Il est hautement réactif en poudre et en copeaux mais, laissé à l'air libre, il se revêt rapidement d'une mince couche d'oxyde (MgO) étanche réduisant sa réactivité (passivation par oxydation). La magnésie (MgO) ne constitue pas, en général, pour le métal, une barrière protectrice efficace vis-à-vis de la progression de l'oxydation.

Dans l'échelle des potentiels, le magnésium est le moins noble des métaux et alliages industriels (potentiel de dissolution : -1,60 V). Il réagit avec la plupart des acides en libérant de l'hydrogène. Cette propriété s'explique par un caractère fortement électropositif.

Tableau I.3. Propriétés physiques du Magnésium.

Symbole	Mg
Couleur	blanc-gris métallique
Configuration électronique	[Ne] 3s ²
Masse molaire	24,30 g /mole
Température de fusion	650 °C
Conductivité électrique	22,6×10 ⁶ S·m ⁻¹
allotropie	α (Hexagonal compact)

I.7.2.Généralité sur le Manganèse et ses oxydes :

Le manganèse constitue l'un des éléments les plus abondants sur la terre, on le rencontre un peu partout ; dans les sols, les sédiments, les roches, l'eau et les produits biologiques. Le manganèse Mn est un métal de transition, de numéro atomique (Z=25). Il figure dans le groupe (VII_B) de la classification périodique des éléments chimiques. Il peut se trouver sous plusieurs états d'oxydation. Il possède donc plusieurs oxydes correspondant à ces degrés d'oxydation :

- Oxyde de manganèse (II) MnO .
- Oxyde de manganèse mixte (II et III) Mn₃O₄.
- Oxyde de manganèse (III) Mn₂O₃.
- Dioxyde de manganèse MnO₂.

- Dioxyde de manganèse hydraté $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Dans notre étude nous allons nous intéresser au dioxyde de manganèse MnO_2 . Du fait que, cet oxyde est très utilisé actuellement pour des propriétés bien spécifiques, comme les propriétés semi-conductrices et les propriétés d'adsorption. La première propriété permet d'utiliser les oxydes de manganèse comme composant de base des supercondensateurs électrochimique grâce à son faible coût, son caractère non polluant et sa capacité spécifique théorique élevée . Rappelons aussi, que les piles alcalines, salines et les batteries au lithium fonctionnent grâce à l'oxyde de manganèse, qui joue le rôle d'une cathode. Ce qui donne une énergie massique plus élevée, une durée de stockage plus longue et un meilleur comportement a basse température...etc.

Tableau I.4. Propriétés physiques du Manganèse

Symbole	Mn
Couleur	Blanc argenté
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$
Masse molaire	54,93 g/mole
Température de fusion	1246 °C
Conductivité électrique	$0,695 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
allotropie	α (Cubique centré) β (Cubique centré) γ (Cubique tétragonal) δ ((Cubique centré)

I .8. Technique de dépôt des couches minces

Grace aux divers méthodes d'élaboration et aux différents paramètres que l'expérimentateur peut contrôler, les caractéristiques de ces dépôts peuvent être modulées comme par exemple la morphologie, la taille et la composition de l'électrolyte...etc.

La croissance des dépôts sur divers substrats peut être réalisée de manières différentes et ceci, grâce à de nombreuses voies de synthèse. D'une manière générale, ces méthodes peuvent être classées en trois catégories : la voie physique, la voie chimique et la voie électrochimique (ou électrodéposition).

Le présent travail est consacré à l'électrodéposition du manganèse et du magnésium sur la surface des TiNT. L'électrodéposition est présentée succinctement ci-dessous.

I.8.1. Electrodeposition

L'électrodeposition (ou dépôt électrochimique) est une technique de dépôt d'une phase solide à partir d'une phase liquide (électrolyte). Dans cette technique, une source extérieure de tension (ou de courant électrique) est utilisée, ce qui permet le passage d'un courant électrique à travers la cellule. Le substrat à recouvrir est placé dans une cellule contenant les sels métalliques (M^{n+}) à déposer en solution. Il est connecté à un pôle de la source, tandis que l'autre pôle est connecté à une deuxième électrode. L'application d'une différence de potentiel entre ces deux électrodes entraîne la réduction des ions métalliques sur le substrat (cathode). La réaction de réduction s'écrit alors :



La mise en contact du substrat (TiNT) avec la solution est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst :

$$E_{eq(M^{n+}/M)} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (I.11)$$

Avec :

E_0 : le potentiel standard du couple (ox/red) (V) c'est-à-dire aux conditions standards de pression et température.

R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}$).

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K).

z : le nombre d'électrons mis en jeu.

F : la constante de Faraday ($96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$).

a : l'activité du réactif ou du produit (mol.L^{-1}).

Pour rendre possible le processus d'électrodeposition une surtension (η) doit être appliquée. Un potentiel (E_{app}) inférieur au potentiel d'équilibre de l'espèce métallique doit être imposé par la source extérieure.

$$\eta = E_{app} - E_{eq(M^{n+}/M)} \quad (I.12)$$

Le mécanisme de formation d'un dépôt métallique par électrodéposition implique une succession de trois étapes : d'abord, l'ion métallique se déplace du plein bain vers l'électrode (cathode) par diffusion, convection ou migration. L'ion s'adsorbe ensuite sur la cathode, il peut être réduit par transfert d'électrons pour produire un adatome qui diffuse superficiellement vers un site d'incorporation du réseau cristallin de la cathode. Au fur et à mesure que la formation des adatoms augmente, ils forment des amas qui peuvent se consolider pour former des germes métalliques stables (étape de cristallisation). Les germes formés durant l'étape précédente continuent à se développer, c'est le processus de croissance. Le dépôt électrochimique peut s'effectuer selon trois modes (**Figure I.5**):

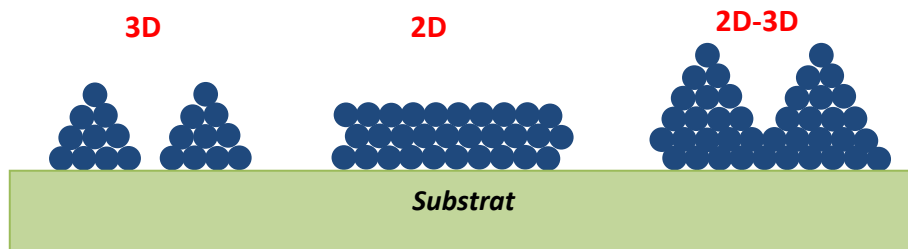


Figure I.5. Illustration des différents modes de croissance.

- Une croissance tridimensionnelle (3D) par îlots (modèle de Volmer-weber).
- Une croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche (modèle de Frank-van der Merwe).
- Une croissance mixte, formation d'une couche (2D) suivie d'une croissance par îlots (3D) (modèle de Stranski-Krastanov).

Chapitre II :

Etude expérimentale

Ce chapitre présentera l'ensemble des techniques et les méthodes expérimentales utilisées durant ce travail. La première partie concerne les techniques d'élaboration et de caractérisations électrochimiques. La deuxième est consacrée à la description des techniques utilisées pour la caractérisation des films Mn/TNT et Mg/TNT du point de vue électrochimique, morphologique et optique.

II.1.Méthodes d'élaboration

II.1.1.Préparation de la surface de titane

Avant anodisation, la surface de titane est polie mécaniquement et nettoyée de façon à assurer une croissance ordonnée des nanotubes. Tout d'abord, les échantillons sont polis successivement avec des papiers abrasifs de grades 400, 600, 800, 1000 et puis 2000. L'étape de finition consiste en un polissage avec papier feutre en utilisant une pâte diamantée pour obtenir une surface miroir. Ensuite, les substrats de titane sont dégraissés à l'acétone et l'éthanol respectivement pendant 15 min sous ultrason, puis lavés soigneusement avec de l'eau distillée, et enfin séchés.

II.1.2.Montage d'anodisation

L'anodisation électrochimique est effectuée dans une cellule électrochimique à double paroi de volume de 150 ml. Le titane constitue l'électrode de travail et la contre électrode est un fil en platine, les deux électrodes sont fixées à une distance de 1cm entre eux. L'électrode de travail (Ti) est reliée à la borne positive (anode) de l'alimentation, alors que la contre électrode est reliée à la borne négative (cathode).

La cellule est reliée à un bain thermostat ce qui permet de travailler à température contrôlée. Le montage utilisé pour l'anodisation de titane est représenté sur la **Figure II.1**.

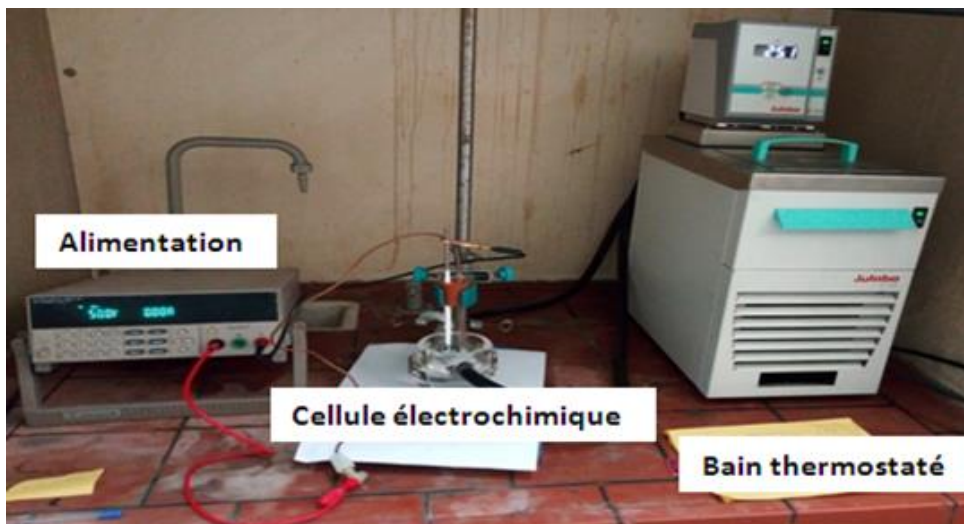


Figure II.1. Montage utilisé pour l'anodisation de titane.

II.1.3.Montage de mesures électrochimiques

Pour la caractérisation de la cinétique électrochimique et le dépôt du manganèse et le magnésium, nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes. Il compte une cellule

électrochimique à trois électrodes reliée à un potentiostat/galvanostat, l'ensemble est piloté par ordinateur (**Figure II.2**).



Figure II.2. Montage de mesures électrochimiques.

II.1 .3.1. Potentiostat / Galvanostat

Le Potentiostat/Galvanostat est la source de tension/courant extérieure utilisée lors des manipulations d'électrochimie. Il permet d'imposer et au même temps de mesurer le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et également d'imposer et de mesurer le courant circulant dans la cellule entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un potentiostat /galvanostat modèle Autolab PGSTAT-30 piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel GPES 4.9.

II.1.3 .2. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est une cuve cylindrique en pyrex de volume de 150 ml. Elle est dotée d'un couvercle également en pyrex à cinq orifices, dont trois sont réservées aux électrodes, quant aux deux autres sont réservées à l'arrivée et à la sortie du gaz.

a. Electrode de travail

Une électrode de travail est souvent constituée de métaux à caractère noble comme l'or, le platine, le cuivre l'argent ou le carbone..... qui sont inoxydables au contact avec l'air, de plus elles ont une large gamme de potentiels où elles restent inertes électrochimiquement (large fenêtre de travail). Dans notre cas, le titane est utilisé comme électrode de travail (substrat).

b. Contre électrode

La contre électrode est constitué de matériaux inertes tels que le platine et l'or. En électrochimie on sert d'une contre électrode pour assurer le passage du courant dans le circuit et aussi pour sa mesure. La contre électrode doit avoir une large surface pour assurer une répartition homogène des lignes de courant.

c. Electrode de référence

L'électrode de référence, dont le potentiel reste constant, sert à mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Il existe plusieurs types de références, les plus utilisées sont l'électrode au calomel saturée (ECS) et l'électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl).

Dans le cadre de notre travail, tous les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl/KCl_(saturé) (0.197 V/ENH). Elle est constituée d'un fil d'argent terminé par un revêtement de chlorure d'argent (AgCl), le tout plongé dans une solution saturée en KCl.

II. 2. Techniques de caractérisation

II. 2.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (VC) est basée sur la variation du potentiel de l'électrode de travail de manière linéaire par un balayage aller-retour, puis en suite à mesurer la réponse en courant de l'électrode.

Le courant résultant des processus électrochimiques, qui se produit à différentes valeurs du potentiel appliqué, est tracé en fonction du potentiel appliqué, ce qui constitue un voltammogramme cyclique (**Figure II.3**).

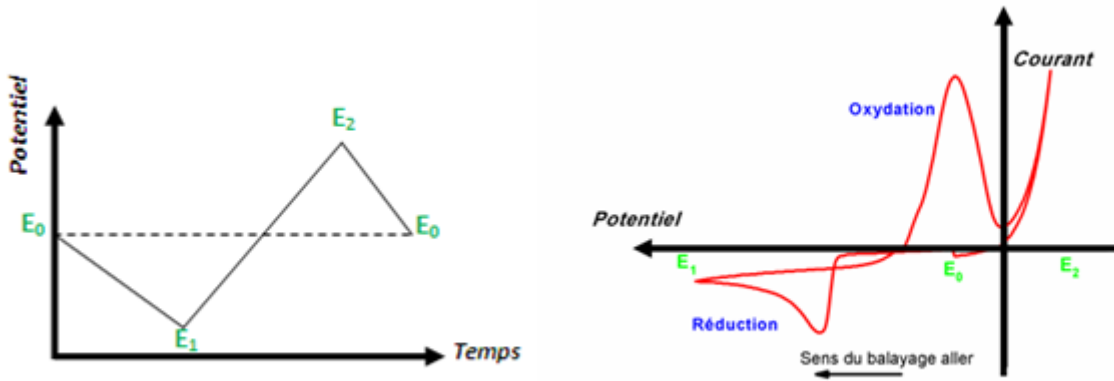


Figure II.3. Exemple d'un voltammogramme cyclique

Celui-ci représente deux parties cathodique et anodique qui sont liées aux processus électrochimiques se déroulant au niveau de l'électrode de travail.

Une expérience voltammétrique est caractérisée par un ensemble de paramètres en l'occurrence :

- Le potentiel de circuit ouvert (E_0) ou d'équilibre de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte
- Vitesse balayage
- Le potentiel E_1 , imposé par l'expérimentateur : ou potentiel en circuit ouvert
- Le potentiel E_2 , il peut être égal au potentiel d'abandon ou supérieur à lui.

II. 2.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et suivre l'évolution de la réponse en courant en fonction du temps. Dans cette méthode, l'électrode de travail est soumise à un saut de potentiel, généralement du potentiel d'abandon $E_{i=0}$ (potentiel de circuit ouvert) où aucune réaction électrochimique ne se produit à un potentiel E pour lequel la réaction électrochimique prend lieu.

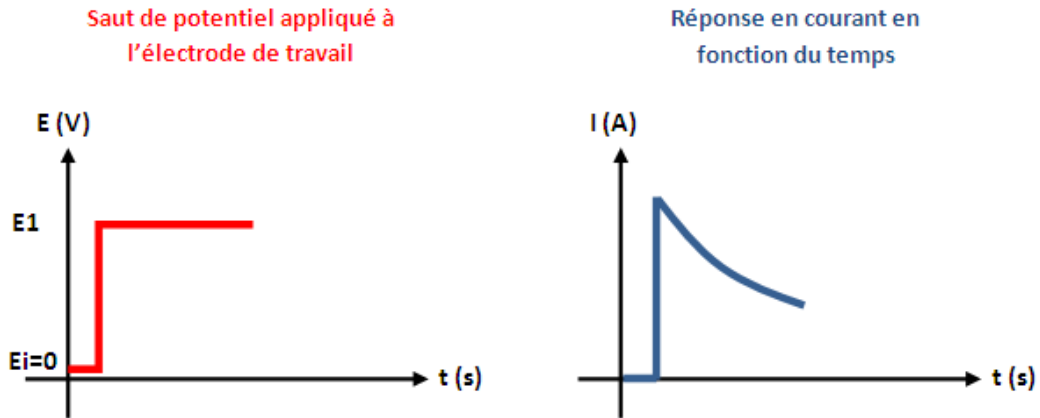


Figure II.4. Exemple d'une chronoampérométrie

Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus de formation d'une nouvelle phase, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline.

II. 2.3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation des surfaces. Son principe est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électron avec le matériau à analyser et cela dans une chambre d'analyse maintenue sous ultravide. Cette interaction conduit à l'émission de plusieurs signaux comme les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les photons X, cela permet d'avoir des informations sur la morphologie et la chimie de la surface analysée. Le MEB (**Figure II.5**) comporte un :

- Canon à électrons
- Une colonne
- Un ensemble de détecteurs
- Un système informatique pour l'acquisition d'image

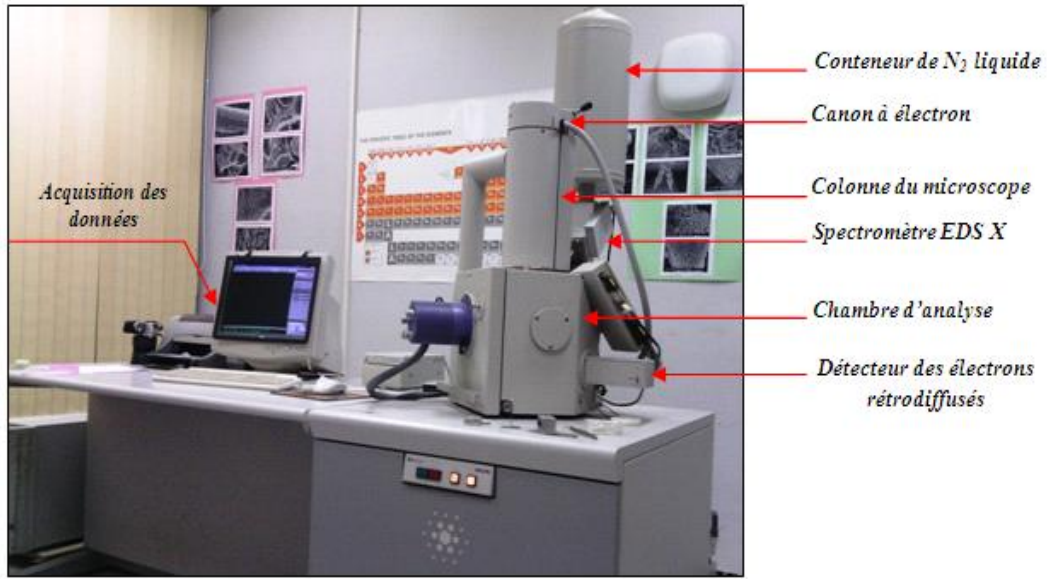


Figure II.5. Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) «ESEM Philips XL30»

II. 2.4. Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible

La spectrophotométrie UV-Vis repose sur l'interaction de la lumière avec l'échantillon à analyser. Une partie du rayonnement incident sera absorbée, transmise ou réfléchi par l'échantillon. La détection du rayonnement (absorbé, réfléchi ou transmis) en fonction de la longueur d'onde constitue un spectre d'énergie.

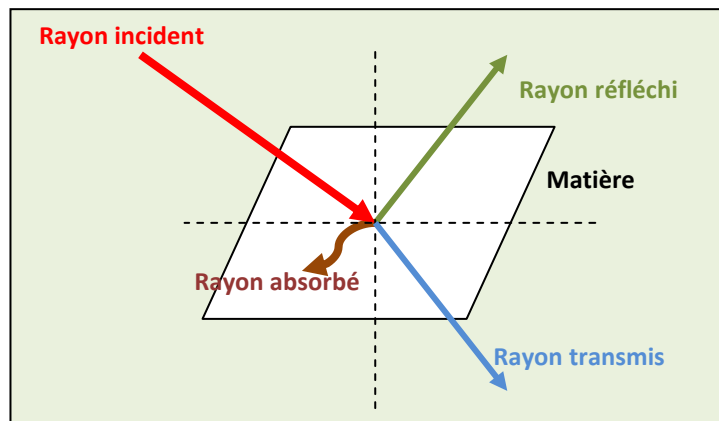


Figure II.6. Interaction faisceau de lumière-matière

Un spectrophotomètre est constitué de deux lampes, ce qui permet d'avoir une émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis (200 à 800 nm). Il est doté d'un monochromateur permettant de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. À la sortie de ce dernier, le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversent ensuite soit la cuve de mesure ou l'échantillon. Et enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission (**Figure II.7**).

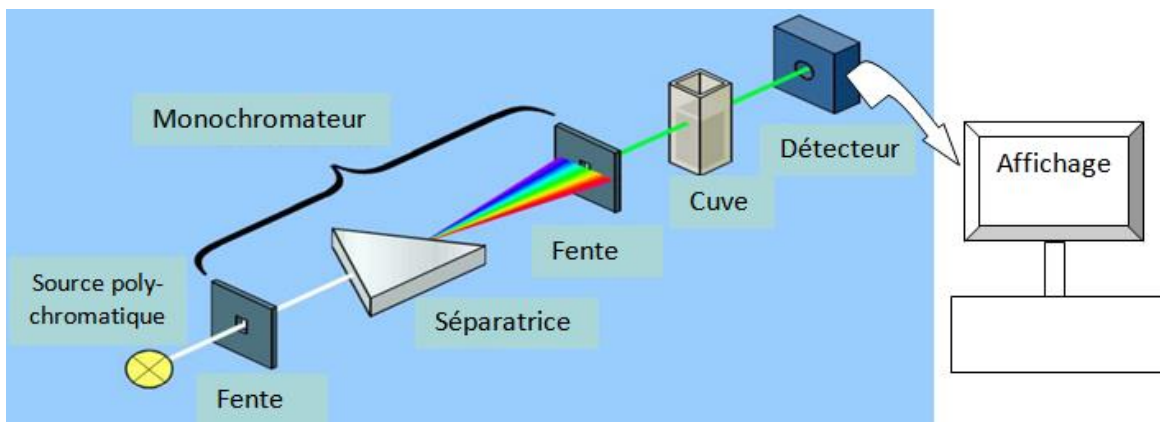


Figure II.7. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis.

Les mesures d'absorbance et de réflexion ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Thermo Scientific Evolution 220 Série UV-vis Spectrophotometer au laboratoire de physique et chimie des matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Ce chapitre présentera l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leurs discussions. La première partie concerne l'élaboration des structures nanotubulaires de TiO_2 (TiNT. La deuxième concerne l'élaboration des hétérojonctions MgO/TNT et MnO/TNT par électrodéposition où nous nous intéressons à l'étude de l'effet de quelques paramètres de synthèse (potentiel et temps de dépôt) sur la morphologie et la croissance des couches dépôt/ TiO_2 . La suite du travail sera consacrée aux caractérisations optique, photo-électrochimique et photo-catalytique des hétéro-structures.

III.1 Synthèse des nanotubes de TiO_2 (TiNT)

Comme évoqué précédemment dans le chapitre (I), la morphologie des nanotubes, la longueur et le diamètre des nanotubes ou encore l'épaisseur des parois est fortement influencé par les conditions électrochimiques d'élaboration (potentiel appliqué, durée, composition de l'électrolyte,...etc.)

L'influence des conditions d'électrolyse, à savoir le potentiel d'anodisation et la durée du maintien sur la morphologie nanotubulaire a été étudiée dans des travaux antérieurs.

Dans ce travail, nous allons nous intéresser à l'étude de l'influence de la teneur en eau sur la morphologie des TiNT élaborés dans un électrolyte contenant de l'éthylène glycol, 0.27M NH_4F en appliquant un potentiel de 60 V pour une durée d'une heure. Cette étude permet de repérer les conditions expérimentales optimales permettant l'obtention de TiNT relativement propres, sans contaminations et dégagées.

III 1.1. Influence de la teneur en eau

Dans les électrolytes organiques, la teneur en eau résiduelle, ou délibérément ajoutée, constitue la source d'oxygène. En effet, la quantité d'eau ajoutée, nécessaire à la formation de la structure tubulaire, joue un rôle prépondérant dans la morphologie finale des nanotubes. La figure (III.1) présente les micrographies MEB obtenues sur les plaques de titane anodisées à un potentiel de 60V, durant 1 heure.

On peut clairement constater à partir des vues de dessus de ces micrographies que la teneur en eau dans l'électrolyte influe considérablement sur la morphologie surfacique des TiNT. En effet, une augmentation de la teneur en eau de 2% vol. à 20 % vol. entraîne à la fois une diminution du diamètre des TiNT et une augmentation de l'épaisseur des parois. De plus, une augmentation de la teneur en eau conduit à la formation de NTs moins espacés.

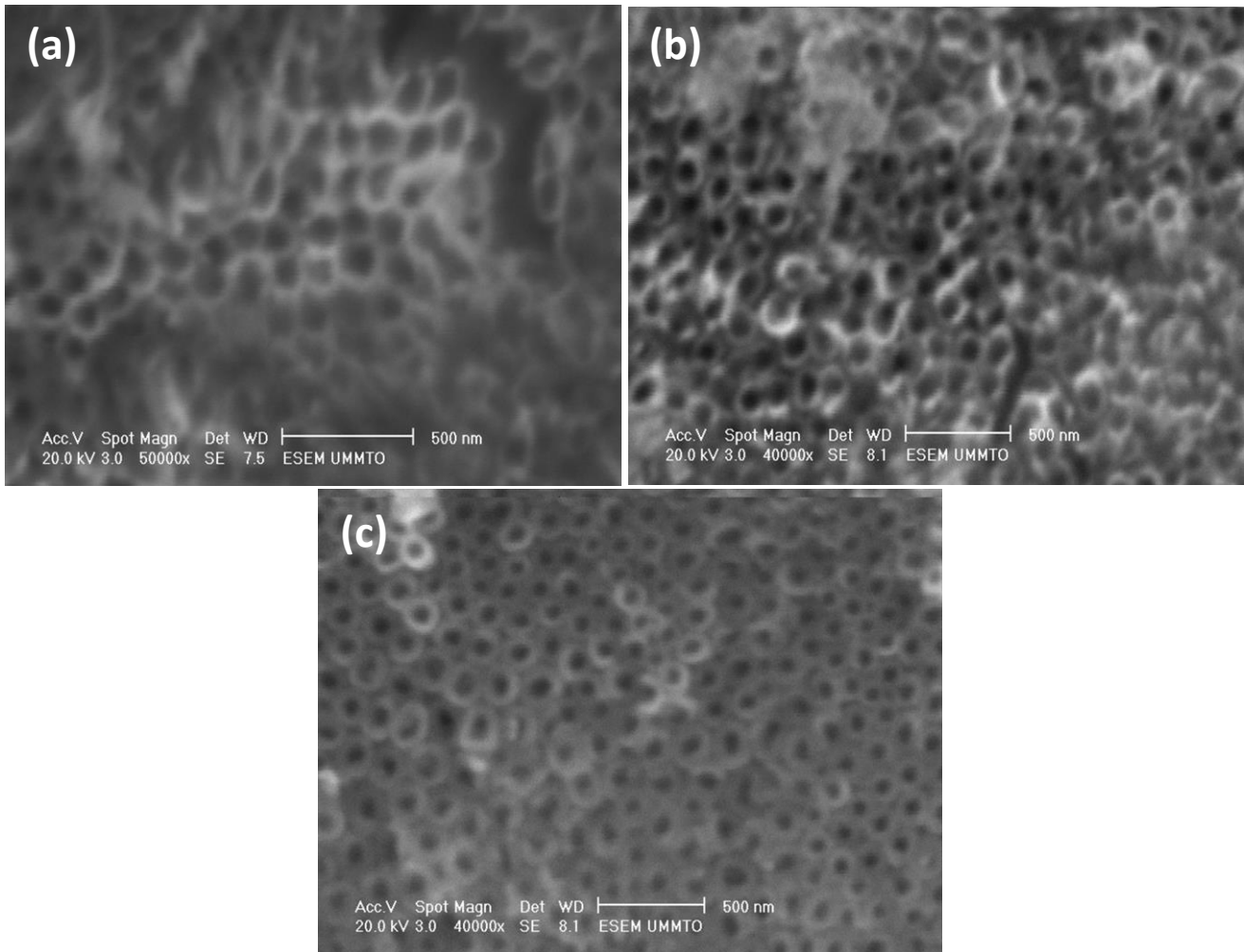


Figure III.1. Images MEB montrant l'influence de la teneur en eau ((a)-2%vol ; (b)-10%vol et (c)-20%vol) dans l'électrolyte contenant de l'éthylène glycol, 0.27M NH_4F .

III.2. Modification des TiNT avec le monoxyde de Manganésium (MgO) et le dioxyde de Manganèse (MnO_2)

Comme signalé précédemment, TiO_2 est un bon absorbant dans le domaine du rayonnement ultra-violet uniquement. Afin d'élargir son absorption dans le visible, plusieurs

méthodes et stratégies ont été mises au point. Parmi celles-ci, le couplage de TiO₂ avec un semiconducteur à faible gap est considéré comme un moyen très efficace pour améliorer la séparation des porteurs photogénérés et inhiber leur recombinaison.

III.2.1 Etude voltampérométrique

La voltampérométrie cyclique (VC) à balayage linéaire est l'une des techniques d'analyse les plus utilisées permettant l'acquisition des informations qualitatives sur un système électrochimique.

La **Figure III.2** montre les voltammogrammes cycliques enregistrés dans deux bains différents : Le premier bain qui contient des ions Mg²⁺ et le deuxième bain des ions Mn²⁺. La vitesse de balayage est fixé à 20 mV/s et le pH à 5.8, ces mesures ont été effectuées pour différentes bornes cathodiques (-1.4 V/Ag-AgCl et -1.8 V/Ag-AgCl) sur les TiNT choisis. Ces nanotubes sont élaborés pour une teneur en eau de 10%vol. La composition des deux bains utilisés est la suivante :

Bain électrolytique (1) : contient 0.56 mol/l de MgSO₄, 0.5mol/l de H₃BO₃ et 0.1mol/l de tartrate de sodium (Na₂C₄H₄O₆).

Bain électrolytique (2) : contient 0.4 mol/l de MnSO₄ et 0.5mol/l de H₃BO₃ et 0.1mol/l de tartrate de sodium (Na₂C₄H₄O₆).

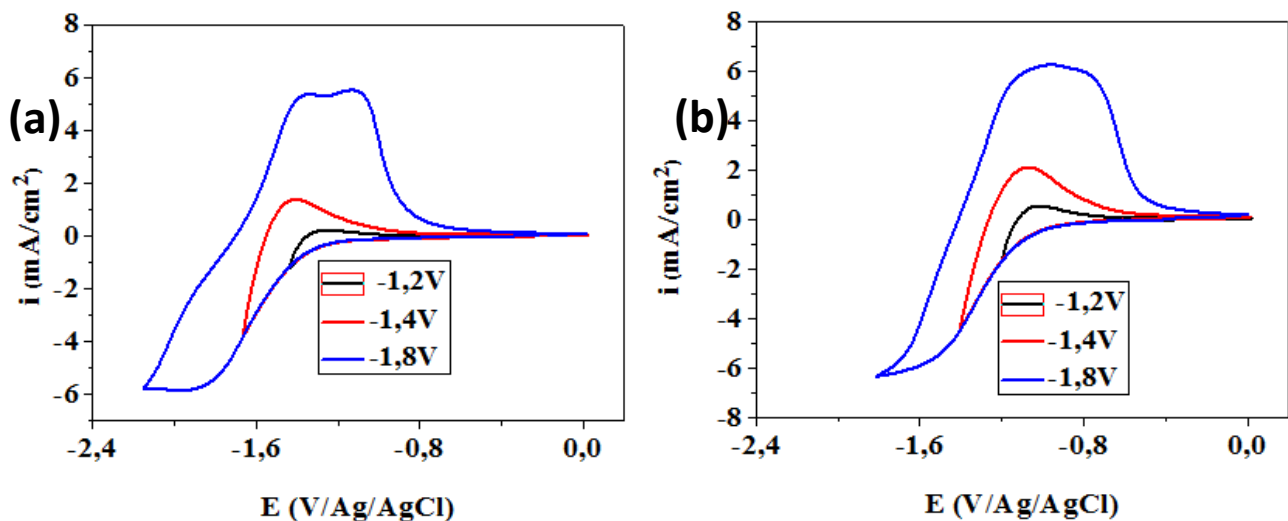


Figure III.2. Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction : (a) de Mg et (b) de Mn sur les TiNT obtenus pour différentes bornes cathodiques

La **Figure III.2** (a) : montre une légère diminution de densité de courant lors de balayage de potentiel (de 0 à -1.2 V/Ag-AgCl) attribuée à la réduction des ions de H^+ en H_2 , à un potentiel de -1.4 V/Ag-AgCl on observe une diminution importante de densité de courant due à la formation des premiers germes de Mg sur les TiNT par la réduction des ions Mg^{2+} en Mg solide.

Au balayage retour un pic de dissolution est observé mettant en évidence le dépôt de magnésium durant le balayage cathodique (pour -1.2 et -1.4V/Ag-AgCl).

Pour un potentiel plus cathodique (-1.8V/Ag-AgCl), nous avons l'apparition de deux pics de dissolution ; le premier à -1.35 mA/cm^2 et le deuxième à -1.12 mA/cm^2 , ce qui signifie le dépôt de deux formes différentes (Mg et/ou son oxyde MgO).

La **Figure III.2** (b) : En partant du potentiel de circuit ouvert ($E_0=0.2V /Ag-AgCl$) une légère diminution du courant est observée à $-0.7V /Ag-AgCl$ attribuée à la réduction des ions H^+ en H_2 . À des potentiels inférieurs à $-1.1V /Ag-AgCl$ le courant diminue rapidement ce qui correspond à la réduction simultanée des ions H^+ et Mn^{2+} .

Dans la partie anodique du voltammogramme un pic de dissolution est observé témoignant le dépôt du manganèse dans le balayage allé.

D'autre part, on peut noter que le pic de dissolution est large et asymétrique, ce qui signifie probablement un dépôt de plusieurs formes (Mn et ses oxydes).

III.2.2. Etude chronoampérométrique

Après avoir mis en évidence les conditions du dépôt de MgO et de MnO₂ à travers l'étude voltampérométrique, nous avons par la suite effectué des dépôts à différents potentiels (-1.4V/Ag-AgCl et -1.8V/Ag-AgCl) pour un temps fixe de 200 secondes et ceci dans le but de former nos hétérostructures (MgO/TiNT et MnO₂/TiNT). Les résultats obtenus sont regroupés sur la **Figure III.3**.

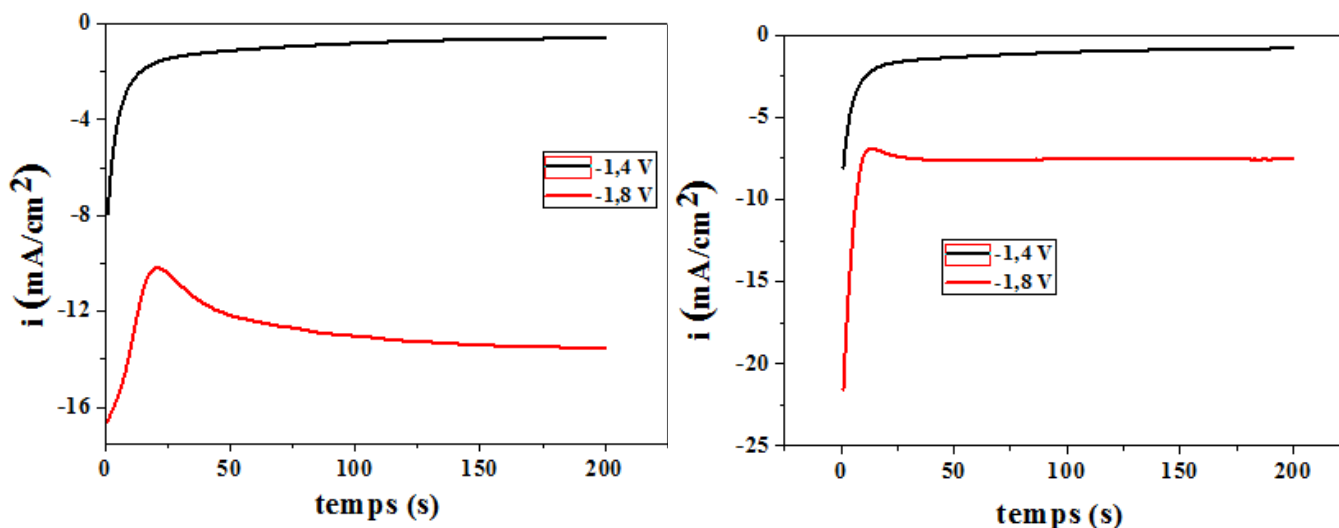


Figure III.3. Courbes chronoampérométriques obtenus lors dépôt de :

(a) MgO et (b) MnO₂ sur les TiNT.

La **Figure III.3** (a): D'une manière générale, on peut noter une augmentation significative de la densité de courant enregistrée lorsque la polarisation de l'électrode passe de -1.4V /Ag-AgCl à -1.8V/Ag-AgCl. Cette évolution de densité de courant est signe d'une augmentation de la quantité du MgO déposé quand le potentiel tend vers des valeurs plus cathodiques. Ce résultat est très similaire à celui obtenu à travers l'analyse voltampérométrique où on avait constaté une augmentation considérable de l'intensité du pic de dissolution du MgO.

Sur la courbe de -1.4V/Ag-AgCl (couleur noire) on observe une diminution de densité de courant de -6 mA/cm² pour se stabiliser à -0.5 mA/cm², cela revient probablement au courant capacitif dû à la réduction des ions de H⁺ en H₂.

Sur courbe enregistrée -1.8V/Ag-AgCl (couleur rouge) on note l'apparition de trois parties. D'abord, le courant diminue pour atteindre une valeur maximale (-9mA/cm²), Ensuite, augmente pour se stabiliser au cours du temps à une valeur de (-13mA/cm²). Ce type de

courbe est caractéristique d'une nucléation et d'une croissance tridimensionnelle (modèle de Volmer-weber).

La **Figure III.3 (b)** : Les mêmes investigations ont été notées sur les courbes chronoampérométrique obtenus dans le bain (2), la seule différence est que les valeurs des densités de courant enregistré pour le dépôt de MnO_2 sont plus faibles par rapport à celle obtenues lors de dépôt de MgO .

III.2.3. Caractérisation morphologique

III.2.3.1. Caractérisation morphologique de dépôt de MgO

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour mettre en évidence l'aspect morphologique et la répartition des différents dépôts. La **figure (III.4)** montre les micrographies MEB (vues de dessus) des hétérostructures MgO/TiNT obtenues pour deux potentiels cathodiques ($-1.4\text{V}/\text{Ag-AgCl}$ et $-1.8\text{V}/\text{Ag-AgCl}$) ; le temps de dépôt est fixés à 600s.

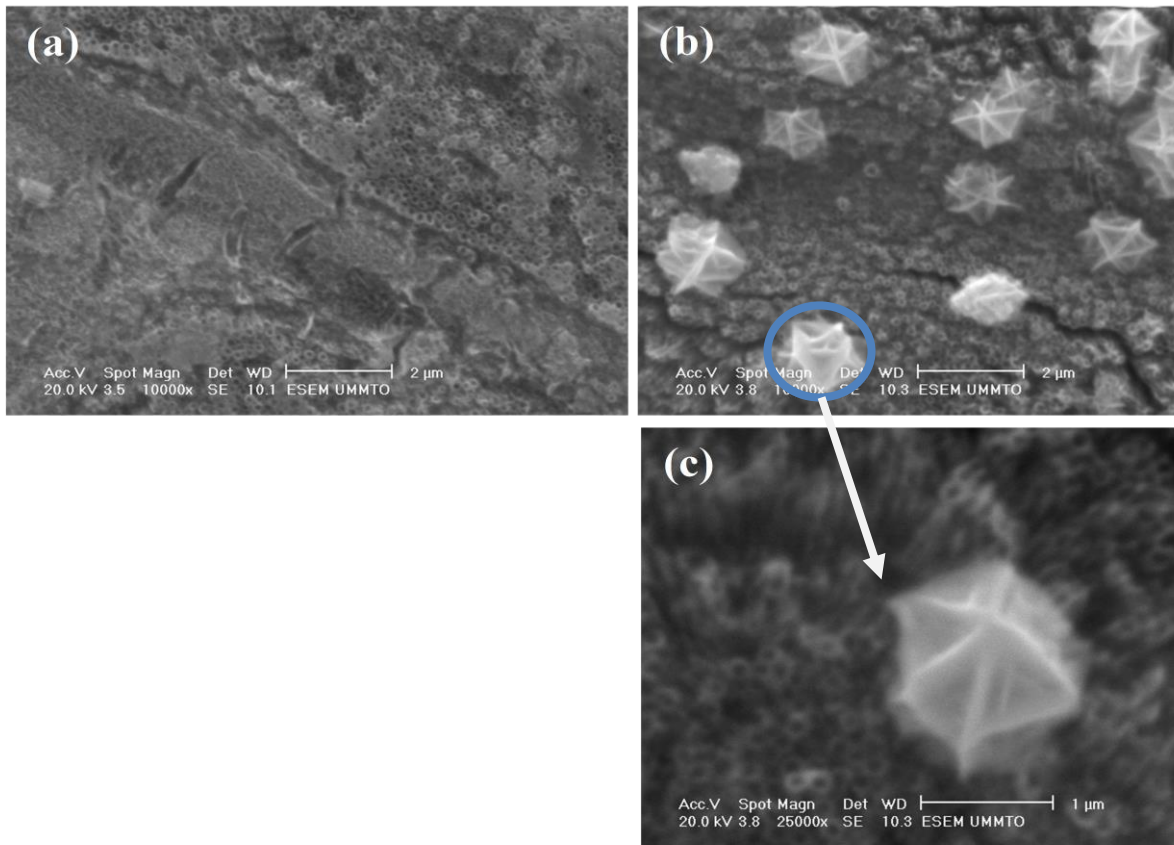


Figure III.4. Images MEB de dépôt MnO₂ sur les TiNT obtenues : (a)- à E=1.4V/Ag/AgCl,(b,c)- à E=- 1.8V/Ag-AgCl, (c)- Fort grossissement de la partie encadré sur l'image (b).

Pour un potentiel de -1.4 V ne comporte probablement aucun dépôt sur la surface des TiNT. A un potentiel plus cathodique (-1.8V) les images MEB montrent un dépôt sous forme de rose de sable qui ne recouvre pas toute la surface des TiNT (Figure III.4 (c)).

III.2.3.2 Caractérisation morphologique de dépôt de MnO_2

Les images MEB de la **Figure (III.5)** montrent les morphologies des hétérostructures MnO_2/TiNT élaborés à différents potentiels cathodiques ($-1.4\text{V}/\text{Ag-AgCl}$ et $1.8\text{V}/\text{Ag-AgCl}$) ; le temps de dépôt est fixé à 600s .

Pour un potentiel de -1.4 V ne comporte probablement aucun dépôt sur la surface des TiNT. A un potentiel plus cathodique (-1.8V) les images MEB montre la présence d'un dépôt qui recouvre pratiquement toute la surface des TNT pour former une couche continue. La Figure III. 5. (c) montre que le dépôt s'agglomère pour former une morphologie de type chou-fleur. Ces observations sont en accord avec les mesures courant-temps de la **Figure III.3**.

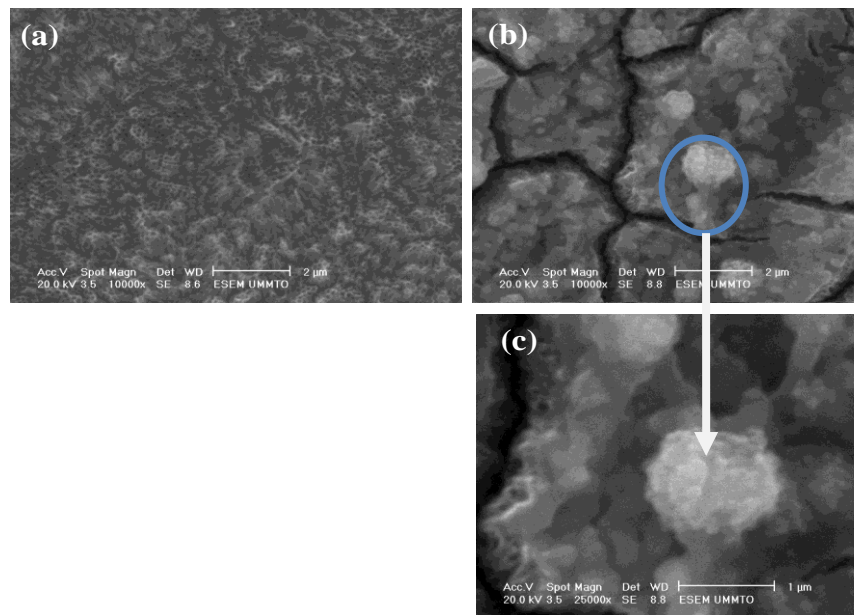


Figure III.5. Images MEB de dépôt MgO sur les TiNT obtenues : (a)- à $E=1.4\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$, (b) à $E= -1.8\text{V}/\text{Ag-AgCl}$, (c) Fort grossissement de la partie encadrée sur l'image (b).

III.2.4. Mesures photoélectrochimiques

Les performances PEC des différentes hétérostructures ont été évaluées par les mesures de volta-ampérométrie linéaire (VL). Les densités de photocourants obtenus sous lumière visible sont illustrées sur la figure ci-dessous.

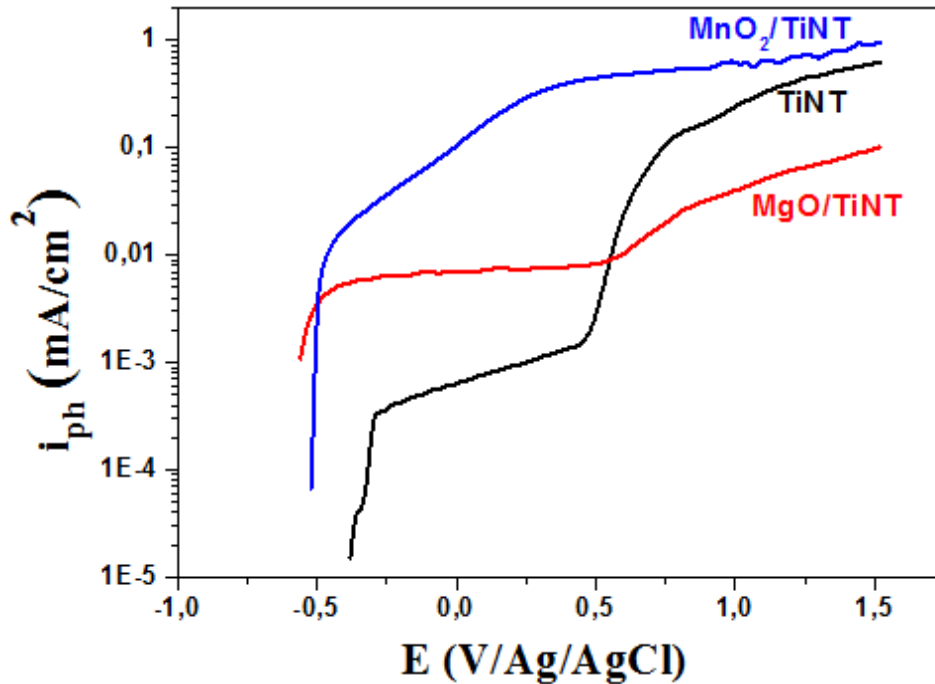


Figure III.6. Courbes photocourant-potentiel obtenus en milieu KOH (1M) pour :
TiNT , MgO/TiNT et MnO₂/TiNT sous irradiation de lumière visible

Dans un premier temps, les mesures ont été effectuées sans lumière, permettant l'obtention de courants à l'obscurité. En absence de lumière, des densités de courant très faibles ont été enregistrées pour les TiNT , pour MgO/TiNT et pour MnO₂/TiNT. Cependant, des densités de courant importantes ont été enregistrées dans le cas des TiNT modifiés par MgO et MnO₂ en présence de la lumière visible. Ceci montre clairement que les électrodes à base présentent une bonne activité catalytique pour la réaction de dégagement de l'oxygène.

La réaction d'évolution de l'oxygène est plus importante sur des TiNT modifiés par MnO₂.

Ce résultat permet alors de démontrer que le MnO₂ entraîne la génération de photocourants élevés sous irradiation visible et peut contribuer de manière très significative à la production de l'hydrogène.

III.2.5. Propriétés optiques des hétérostructures

L'évolution des propriétés optiques des systèmes élaborés (TiNT, MgO/TiNT et MnO₂/TiNT) a été étudiée par spectrophotométrie UV-visible en mode réflexion diffuse. Les spectres d'absorption enregistrés à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800 nm sont présentés sur la **figure (III.7)** ci-dessous.

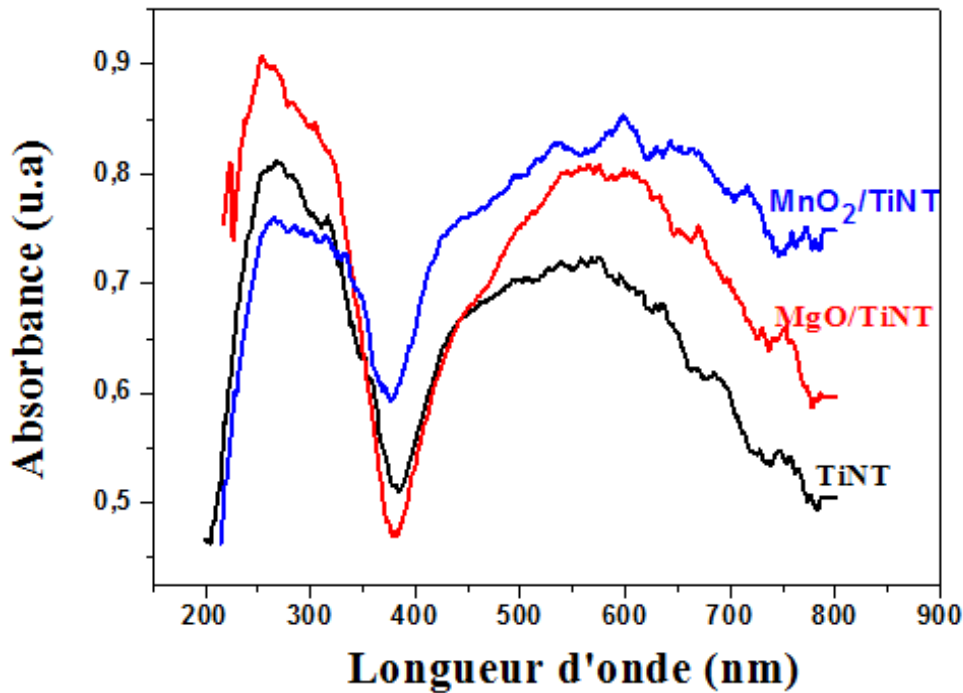


Figure III.7. Courbes d'absorbance obtenus pour les TiNT, MgO/TiNT et MnO₂/TiNT.

III.2.5.1 Estimation des énergies des bandes interdites

L'extrapolation des parties linéaires des diagrammes de Tauc (**Figure III.8**) nous a permis d'estimer les énergies de bandes interdites directes des différentes hétérostructures. Le gap optique des TiNT est aux environs de 2.86 eV. Le couplage de TiNT avec MgO engendre une réduction de la bande interdite du système, elle est estimée à 2.77 eV. Concernant le système MnO₂, la transition optique apparaît vers les plus faibles énergies, elle est de 2.5 eV. Ce résultat montre clairement que le gap de TiNT peut être réduit de 0.36 eV en le modifiant MnO₂.

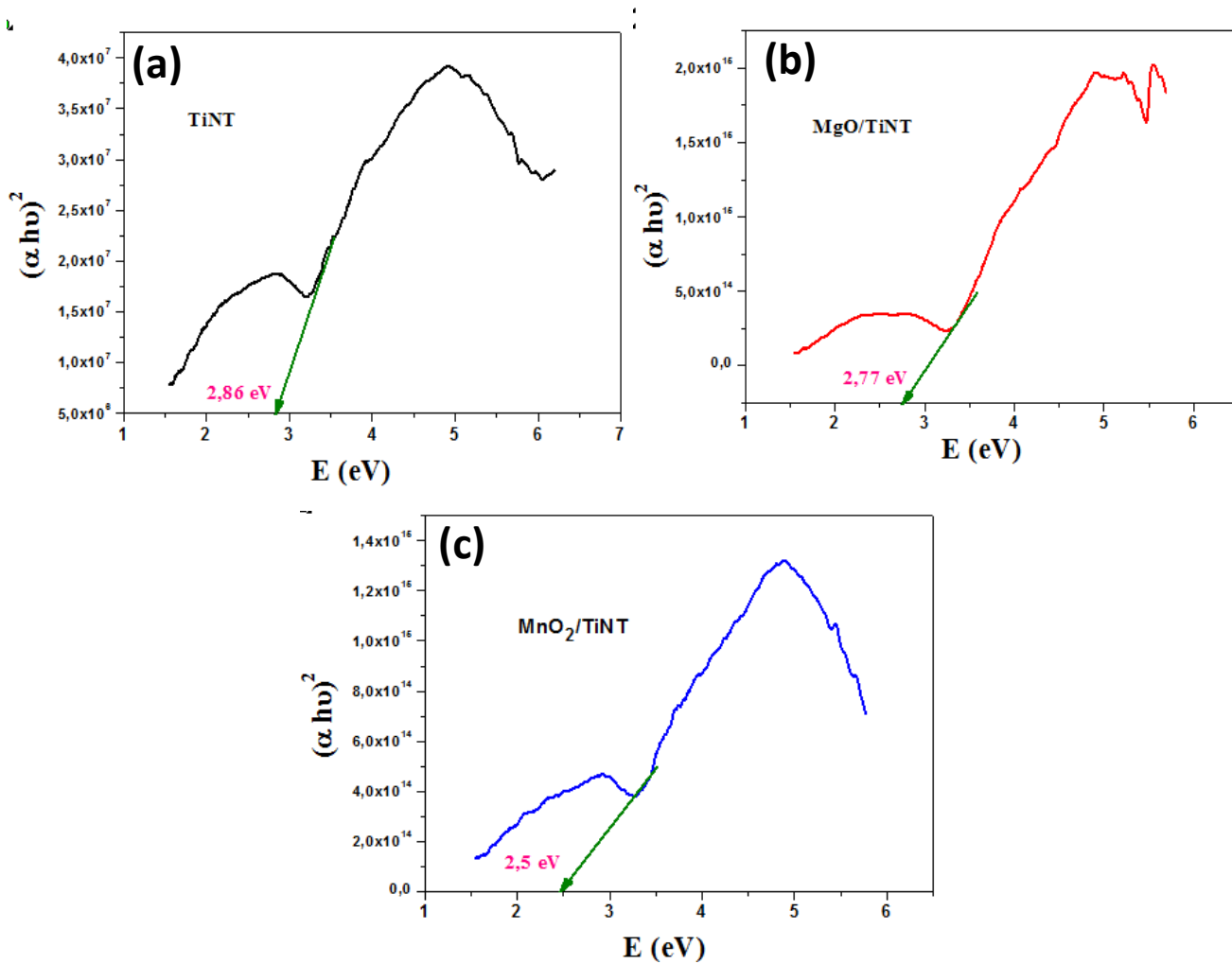


Figure III.8. Détermination des gaps optiques de : (a) TiNT, (b) MgO/TiNT et (c) MnO₂/TiNT.

III.2.5. Étude photocatalytique

L'activité photocatalytique des systèmes MgO/TiNT, MnO₂/TiNT et TiNT vis-à-vis des molécules organiques a été évaluée en utilisant le BM comme modèle polluant sous la lumière visible. Du fait de sa coloration bleu foncé, la cinétique de dégradation du BM peut être suivie par la décoloration de la solution. La **figure III.9 (a-c)** représente les spectres d'absorbance UV-visible de la solution du BM en fonction du temps d'irradiation, en présence des différents catalyseurs.

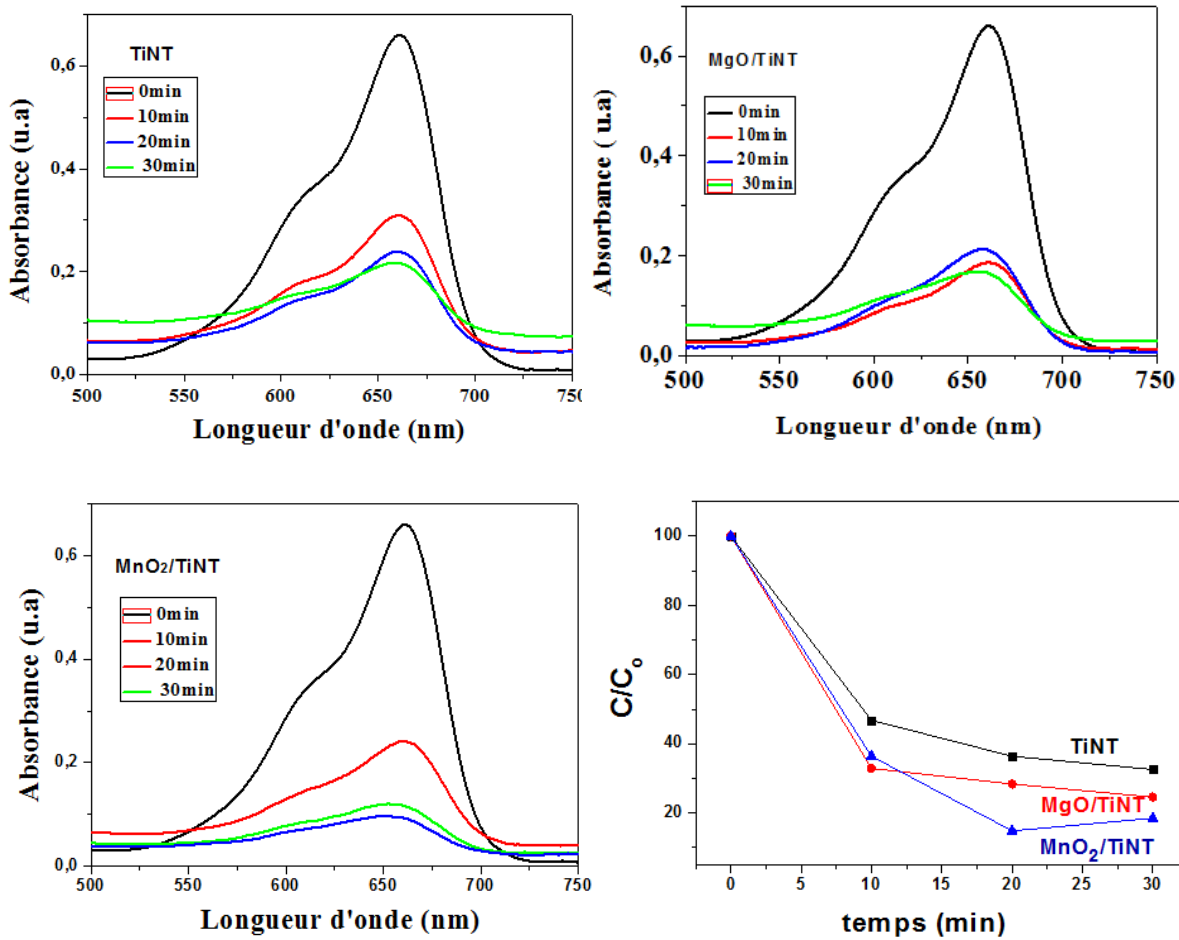


Figure.III.9. Spectres d'absorbance UV-visible en fonction du temps d'irradiation enregistrés pour une solution de BM à 6 mg/l en présence des différents catalyseurs élaborées : (a) TiNT, (b) MgO/TiNT et (c) MnO₂/TiNT, pendant un temps de dégradation de 30 min. (d) Variation du rapport (C/C₀) en fonction du temps d'irradiation.

D'une manière générale on note que l'intensité du pic d'absorption caractéristique de BM (663 nm) diminue graduellement avec l'augmentation du temps d'irradiation et que ce pic d'absorption diminue fortement en présence de MnO₂/TiNT au bout de 30 min d'irradiation.

Sur la **Figure (III.9)** qui montre l'évolution de la concentration du BM en absence et en présence des différents photocatalyseurs. On constate que les TiNT modifiés présentent une forte diminution de la concentration de BM en fonction de la durée d'irradiation. L'hétérostructure MnO₂/TiNT montre la meilleure dégradation, ce qui témoigne et confirme une fois de plus sa grande activité dans le visible

Conclusion

Deux types d'hétérostructures ont été élaborés via l'anodisation et l'électrodéposition : MgO/TiNT et MnO₂/TiNT.

Les mesures par voltamétrie linéaire sous lumière visible ont une fois de plus montré que les TiNT modifiés MnO₂ présentaient les meilleures performances photoélectrochimiques, liées à une séparation plus efficace et plus rapide des paires électron-trou photogénérées.

Le MnO₂/TiNT présente également une plus large et une plus forte absorption dans la région du visible. Le seuil d'absorption se manifeste à une longueur d'onde supérieure à 650 nm

L'évolution temporelle du rendement de dégradation du BM a montré une nette amélioration de la dégradation en présence de MgO/TiNT et MnO₂/TiNT. Le rendement de décoloration du BM est à plus de 60% et à plus de 70% pour les deux hétérostructures respectivement.

Conclusion générale

Les travaux de ce mémoire s'inscrivent dans le cadre général de la protection de l'environnement, de la dégradation des polluants et de la production d'énergie propre (hydrogène) par photo catalyse.

L'objectif principal de ce travail était de sensibiliser les TiNT afin d'améliorer leur activités dans le visible et de limiter le phénomène de recombinaison des charges photo générées. Les applications photo-catalytiques envisagées concernent la dégradation des polluants organiques et la production de l'hydrogène. Pour ce faire, nous avons opté pour le couplage des TiNT avec un oxyde semi-conducteur de type p dont les bandes de conduction et de valence sont bien positionnées pour permettre un transfert interfacial des porteurs de charges photo générés. Deux oxydes ont été choisis à cet effet, le MgO et le MnO₂ pour former MgO/TiNT et MnO₂/TiNT comme hétérojonctions.

Les TiNT élaborés par anodisation sont caractérisés par des propriétés morphologiques qui dépendent fortement de la teneur en eau dans l'électrolyte. En effet, les TiNT synthétisés dans le bain à base d'éthylène glycol qui contient 10%vol d'eau sont plus ordonnés. Les surfaces sont propres et non contaminées, très appropriées pour la réalisation des dépôts et pour l'étude photo-catalytique.

Les mesures photoélectrochimiques ont permis de mettre en évidence de très fortes photo-réponses, les hétéro-structures génèrent des photo-courants très importants, dépassant de plusieurs ordres de grandeur ceux des TiNT.

Les spectres d'absorption ont permis de déceler de larges bandes d'absorption de la lumière visible.

Le couplage intime des TiNT avec un semi-conducteur de type p à plus faible gap : MgO et MnO₂ joue un rôle crucial pour l'efficacité du processus de transfert de charges. En effet, les hétéro-structures MgO/TiNT ou MnO₂/TiNT ont montré une séparation efficace des porteurs de charges, une amélioration de l'absorption de la lumière, une réduction de la largeur de la bande interdite et une augmentation du rendement de photo dégradation du BM sous lumière visible.

Perspectives

A la suite des travaux réalisés il serait intéressant de:

- 1) Compléter ce travail par d'autres types de caractérisations comme la diffraction du rayon X (DRX) et des mesures d'impédance électrochimique.
- 2) Étudier les propriétés photo-catalytiques des matériaux synthétisés dans les conditions réelles d'utilisation, avec des mélanges de polluants organiques (pesticides, colorants, ...etc.) pour avoir une meilleure appréciation sur les potentialités d'applications de ces hétéro-structures.

Références bibliographiques

Références

- [1] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, and M. Batzill. Why is anatase a better photocatalyst than rutile ?- Model studies on epitaxial TiO₂ Films scientific reports, 4 :4043, (2014).
- [2] A. Ghicov, P. Schmuki, Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures. Chemical Communications, 2791-2808, (2009).
- [3] G. K.; Mor, O. K.; Varghese, M. Paulose; K.Shankar; C. A. Grimes, A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. Solar Energy Materials and Solar Cells, 90, 2011-2075 , (2006).
- [4] H. E. Prakasam ; K. Shankar; M. Paulose ; O. K. Varghese; C. A. Grimes, A New Benchmark for TiO₂ Nanotube Array Growth by Anodization. *Journal of Physical Chemistry, C* .111, 7235-7241, (2007).
- [5] H. Imai. Y. Takei. K. Shimizu. M. Matsuda, and H. Hirashima. Direct preparation of anatase TiO₂ nanotubes in porous alumina membranes. *Journal of materials chemistry*. 9(12) : 2971 2972, (1999).
- [6] T. Kubo and . A. Nakahira. Local structure of TiO₂ derived nanotubes prepared by the hydrothermal process. *Journal of physical Chemistry . C*. 112 (12) : 1658 1662, (2008).
- [7] T. Kasuga. M. Hiramatsu. A. Hoson. T. Sekino, and K. Niihara. Formation of Titanium oxide Nanotube. *Langmuir*. 14(12) : 3160 3163, (1998).
- [8] Y. L. Pang, S. Lim, H.C. Ong. And W.T. Chong ; Acritical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotibes photocatalysts. *Applied . Catalysis A : General*, 481(0) : 127 142, (2014).
- [9] J. M. Macak. H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, and P. Schmuki. Mechanistic aspects and growth of large diameter Self- organized TiO₂ nanotubes. *Journal of Electroanalytical chemistry*, 612(2) : 254, (2008).
- [10] J. M. Macàk, “growth of anodic self-organized titanium dioxide nanotube layers” these de doctorat en physique, matériaux ou chimie, (2008).

Références bibliographiques

- [11] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11, 3-18, (2007).
- [12] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes, *Chem. Rev.* 114, 9385–9454, (2014).
- [13] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 50 (2011) 2904–39
- [14] S. Segoto, L. Curkovic, D. Ijubas, V. Svetlicic, I.F. Houara, N. Tomasic, *Ceram. Int.*, 37 (4), 1153, (2011).
- [15] A. Fujishima, K. Honda, *Nat. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor*, 238, 37, (1972).
- [16] C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan, *Spring. Sci. & Busin. Media, oxide semiconductors nano-crystalline tubular and porous systems*. 358 (2007).
- [17] K. Huo, B. Gao, J. Fu, L. Zhao, P.K. Chu, *RSC Adv. Fabrication, modification, and biomedical application of anodized TiO₂ nanotube arrays*, 4, 17300, (2014).
- [18] M.I. Litter, *Handbook of Environ. Chem. introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment*, 2, 325, (2005).
- [19] J.M. Herrmann, *Catal. today. heterogeneous photocatalysis fundamentals and application to the removal for various types of aqueous pollutants*, 53(1), 115, (1999).
- [20] Y. Cui, H. Du, L. Wen, *J. of Mat. Sci. & Tech. Doped-TiO₂ photocatalysts and synthesis methods to prepare TiO₂ films*, 24 (5), 675, (2008).
- [21] W. Ong, L. Tan, Y. Ng, S. Yong and S. Shai, *Chem. Rev. Graphitic carbon Nitride (gC₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation*, 116, 7159, (2016).