

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté de Génie Electrique et d'Informatique

Département d'Electronique

Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE)



Thèse Présentée par

Rezika ZEDEK ép BEN KACI

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat En Electronique

Thème

Elaboration de photo-anodes à base de TiO_2 nanostructurés dopés pour une application en cellules solaires

Thèse soutenue devant le jury composé de :


<i>Mr MOUDOUD Mustapha</i>	<i>Professeur, UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>Mr MEGHERBI Mohammed</i>	<i>Professeur, UMMTO</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme TALA IGHIL Razika</i>	<i>Professeure, UMBB</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mr DJOUADI Djamel</i>	<i>Professeur, UAMB</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr CHELOUCHE Azzedine</i>	<i>Professeur, UAMB</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mlle HOCINE Dalila</i>	<i>MCA, UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mr BELKAID Mohammed Saïd</i>	<i>Professeur, UMMTO</i>	<i>Invité</i>


Année universitaire 2021/2022


Dédicace


Dédicace


Je dédie ce manuscrit

 *à la mémoire de mon père ;*

 *à ma chère mère ;*

 *à mon cher mari ;*

 *à mes très chers enfants ;*

 *et à tous ceux qui me sont chers.*

ZEDEK ep Ben kaci

Remerciements

Remerciements

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de laboratoire de l'institut des sciences chimiques de Rennes1 et l'université d'Orléans en France et du laboratoire des technologies avancées du génie électrique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) Algérie.

*Je remercie en premier lieu le grand puissant **Dieu** qui m'a éclairée ces dernières années le chemin pour finaliser ce modeste travail.*

J'exprime aussi ma plus profonde reconnaissance au Maître de conférence Mme Adèle Renaud de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, je la remercie pour ses précieux conseils, sa disponibilité ainsi que sa confiance qu'elle m'a offert.

Et je remercie également tout le personnel qui m'a aidé de près comme de loin au cours de ces années dans la réalisation de ce projet et dans mon apprentissage de la recherche scientifique.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements à Mme HATEM Djedjiga Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour sa confiance, ses précieux conseils et son aide inestimable. Je la remercie chaleureusement pour sa totale disponibilité, sa pédagogie et ses compétences scientifiques qui m'ont été extrêmement précieuses tout au long de ce travail et ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtés durant toutes ces dernières années.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur MEGHERBI Mohammed Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour sa confiance, ses conseils, sa gentillesse et de m'avoir orienté à Mme HATEM pour la direction de ce travail de thèse ces dernières années.

Je tiens à remercier Monsieur MOUDOUD Mustapha Professeur à l'UMMTO, pour avoir accepté de me faire l'honneur de présider le jury de ma soutenance de doctorat.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Madame Razika TALA-IGHIL Professeure à l'Université M'hamed Bouguerra, Monsieur DJOUADI Djamel Professeur, à UAMB Monsieur CHELOUCHE Azzedine Professeur, à UAMB et M^{lle} HOCINE Dalila Professeure à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

Remerciements

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Mohammed Said BELKAID à l'UMMTO, d'avoir interminablement m'encourager de suivre ma recherche de doctorat, je le remercie infiniment pour lui accepter d'être invité dans ma soutenance de doctorat.

Mes profonds remerciements à Monsieur Esidor-Antsoenzok Professeur à l'Université d'Orléans-France pour ses conseils, son aide appréciable notamment la correction de tous mes projets de recherche.

*Pour conclure, je voudrais exprimer un profond et tendre remerciement à l'ensemble de ma famille « **BEN KACI** », en particulier mon mari pour son soutien inconditionnel, également à mes petits enfants pour leurs patiences pendant toute mon absence.*

Sommaire

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Bibliographie	5
 <u>Chapitre I: Etat de l'Art sur le Dioxyde de Titane(TiO₂)</u>	
<i>I.Introduction</i>	7
<i>II. Présentation du Dioxyde de Titane</i>	7
<i>II.1. le Titane</i>	7
<i>II.2. le Dioxyde de Titane</i>	8
<i>III. Les Propriétés Physiques du Dioxyde de Titane</i>	9
<i>III.1. La Cristallographie (Propriétés Structurales)</i>	9
<i>III.1.1. La Transition de Phase Anatase vers Phase Rutile</i>	10
<i>III.1.2. Effet de la Température de Recuit sur la Structure Cristalline</i>	12
<i>III.1.3. Variation de la Fraction Molaire, la Teneur en Phase en Fonction de la Température de Calcination</i>	14
<i>III.1.4. Effet de PH Sur la Formation de Phase Cristalline et la Taille des Particules</i>	14
<i>III.2. Propriétés Electroniques (Structure Electronique)</i>	15
<i>III.2.1. Structure Electronique du Dioxyde de Titane</i>	15
<i>III.2.2. L'Effet de la Présence de Phase Mixte (Anatase/Rutile) dans le TiO₂ Nanostructuré</i>	17
<i>III.3. Propriétés Optiques</i>	20
<i>III.3.1. La notion de gap direct et indirect</i>	20
<i>IV. Optimisation des Propriétés du Dioxyde de Titane Nanostructuré</i>	22
<i>IV.1. Processus de Dopage</i>	24
<i>IV.1.1. Dopage Anionique</i>	25
<i>IV.1.2. Dopage Cationique</i>	26
<i>IV.1.3. Effet de Dopage au Fer sur le TiO₂ Nanostructuré</i>	27
<i>IV.2. Couplage avec d'Autres Semi-Conducteurs</i>	29
<i>IV.3. Sensibilisation de Surface par un Colorant Organique</i>	30
<i>IV.4. Traitement par un Faisceau d'Electron</i>	31
<i>V. Applications</i>	33
<i>VI. Conclusion</i>	33
Bibliographie	34

Chapitre II: Vers une Amélioration des Cellules Photovoltaïques: Cellules Solaires à Colorant de Type n(DSSCn)

Sommaire

<i>I. Introduction</i>	40
<i>II. Conversion Photovoltaïque</i>	33
<i>II.1. Histoire, Technologies et Développement des Cellules Photovoltaïques</i>	33
<i>II.2. Cellule Solaire Photovoltaïque</i>	35
<i>II.3. Rayonnement Solaire, Domaine Spectrales et Energie Solaire</i>	36
<i>II.4. Caractéristiques et Paramètres de la Cellule Solaire</i>	38
1) <i>La Densité du Courant de Court Circuit J_{cc}</i>	39
2) <i>La Tension du Circuit Ouvert V_{co}</i>	39
3) <i>Le Facteur de Forme FF</i>	39
4) <i>Le Rendement de Conversion η</i>	40
<i>II.5. Problématique du Thèse</i>	40
<i>III. Principe de Fonctionnement de la Cellule DSSCn</i>	42
1) <i>Excitation de la Photo-Anode (Colorant)</i>	43
2) <i>Injection de Charge</i>	44
3) <i>Régénération du Colorant</i>	44
4) <i>Régénération du Médiateur</i>	44
<i>IV. Mécanisme de Séparation des Charges dans les Cellules DSSCsn</i>	45
<i>V. Principaux Matériaux Constituants la Cellule Solaire DSSCn</i>	46
1) <i>Le Médiateur Redox</i>	46
2) <i>Le Colorant</i>	46
3) <i>Le Semi Conducteur</i>	47
<i>VI. Intérêt de TiO_2 Nanostructuré à Phase Mixte dans les Cellules DSSCs</i>	49
<i>VI.1. Principe de Transfert de Charge dans la Photo-Anode</i>	50
<i>VI.2. la Présence d'Effet Synergétique dans les Cellules DSSCn</i>	51
<i>VI.3. Effet de la Teneur en Rutile sur les Performances de DSSCn</i>	51
<i>VII. Conclusion</i>	54
<i>Bibliographie</i>	63

Chapitre III: Méthodes de Synthèses de TiO_2 Nanostructuré et Techniques de Caractérisations

<i>I.Introduction</i>	65
<i>II. Méthodes de Synthèses de TiO_2 Nanostructuré</i>	65
<i>II.1. Technique Sol Gel</i>	67
<i>II.1.1. Principe</i>	67

Sommaire

II.1.1. 1. Procédé à Base Aqueuse	68
II.1.1. 2. Procédé à Base d'Alcool	68
1) Hydrolyse	69
2) Condensation	69
II.1.2. Synthèse des Nanoparticules de TiO ₂ Pures et Dopées au Fer	71
II.1.3. Mécanismes Réactionnels de la Méthode Sol-Gel	71
II.2. Anodisation Electrochimique	73
II.2.1. Principe	73
II.2.2. Synthèse des Nanotubes de TiO ₂ Pures et Dopées au Fer	74
II.2.2.1. Préparation des Echantillons	74
II.2.2.2. Aspects Détaillés de Formation de Nanotubes de TiO ₂ Anodisés et Dopés	74
III. Techniques de Caractérisation de Surface	76
III. 1. Diffraction des Rayons X (DRX)	76
1) Principe	76
2) Appareillage	78
III.1. 1. Détermination des Paramètres de Maille	78
III.1.2. Taille des cristallites et Proportions de Phases Anatase/Rutile	80
III.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	80
1) Principe	80
2) Appareillage	81
III.3. Spectroscopie UV-Visible en Réflexion Diffuse (DRS : Diffuse Reflectance Spectroscopy)	81
1) Principe	81
2) Appareillage	82
III.3.1. Détermination du Coefficient d'Absorption α (F(R))	83
III.3.2. Détermination de la Largeur de la Bande Interdite E_g	85
III.3. 3. Détermination de l'Energie d'Urbach E_u	85
IV. Conclusion	86
Bibliographie	87

Chapitre IV : Résultats Expérimentaux et Discussions

I. Introduction	90
II. Caractérisation du Dioxyde de Titane Nanostructuré	90

Sommaire

<i>II.1. Caractérisation des Nanoparticules du Dioxyde de Titane</i>	90
<i>II.1.1. Nanoparticules de TiO₂ Dopées Fer</i>	90
<i>II.1.1.1. Caractérisation Structurale</i>	93
<i>II.1.1. 1.1. L'Effet du Dopage sur la Structure Cristalline de TiO₂ NPs</i>	94
<i>II.1.1.1.2. L'Effet de la Température sur la Structure Cristalline des NPs TiO₂ Dopées 1%</i>	98
1) <i>Calcul des Fractions Molaires et des Teneurs en Phase Anatase et Rutile</i>	98
2) <i>Calcul de la Taille des Cristallites</i>	101
<i>II.1.1.1.3. L'Effet du Temps de Recuit sur la Formation de Phase Anatase/Rutile</i>	102
<i>II.1.1.1.4. L'Effet de PH sur la Transition de Phase et la Taille Cristallite des NPs de TiO₂</i>	105
<i>II.1.1.1. 5. Détermination des Paramètres de Maille</i>	106
<i>II.1.1.2. Caractérisation Morphologique</i>	107
<i>II.1.1.3. Caractérisation Optique</i>	109
<i>II.1.2.3. Variation de la Bande Interdite et de l'Energie d'Urbach</i>	111
<i>II.2. Caractérisation des Nanotubes du Dioxyde de Titane de TiO₂ Purs et Dopés Fer</i>	116
<i>II.2.1. Analyse par Diffraction des Rayons X</i>	117
<i>II.2.1.1. Effet de Dopage sur la Transformation de Phase Cristalline</i>	119
<i>II.2.2 Caractérisation Morphologique</i>	123
<i>II.2.3. Caractérisation Optique</i>	124
<i>Conclusion</i>	127
<i>Bibliographie</i>	128
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	132

Liste des Figures

Chapitre I

Fig.I.1 : Cristallographie du titane pur en fonction de la température.....	8
Fig. I.2 : Les structures cristallines du TiO ₂ a) anatase, b) rutile et c) brookite [17].....	9
Fig.I.3 : Diagramme pression-température illustrant les conditions de transformations de (a) l'anatase et (b) de la brookite en rutile ou en TiO ₂ de type II (type α -PbO ₂) [20]	11
Fig.I.4 : Représentation schématique de la décomposition du TiOSO ₄ en anatase et de sa transformation en rutile a) TiOSO ₄ , b) TiO ₂ anatase et c) TiO ₂ rutile) [22].	12
Fig.I.5 : a) Mécanisme de transformation de la phase anatase à la phase rutile [25] et b) Diagrammes de diffraction des rayons X de poudre de TiO ₂ dopée 5% Fe: recuit à 400 °C, 600 °C, et 800 °C [30]	13
Fig.I.6 : Fraction molaire/teneur en phase du TiO ₂ . a) phase anatase et b) phase rutile pour différentes températures de calcination [27]	14
Fig. I.7 : XRD patterns of (a) pH0.5-TiO ₂ , (b) pH1.0-TiO ₂ [32]	15
Fig.I.8 : Diagramme d'énergie de liaison d'orbitale moléculaire de TiO ₂ ; a) Anatase pure [36].et b) Rutile pure proposé par Soratin et Schwarz [39]	16
Fig. I.9 : quatre modèles d'alignement de bande de conduction et de valence entre l'interface anatase-rutile de TiO ₂ a) Type I, b) Type II, c) Type III et d) Type IV.....	18
Fig.I.10 : Formation d'une jonction entre Anatase/Rutile.....	19
Fig. I.11 : a) Spectre d'absorption et b) Spectre de réflexion	20
Fig. I.12 . Schéma de principe de la structure de bande électronique : (a) Rutile, (b) Anatase.....	21
Fig. I.13 . Représentation simplifiée de la transition de bande : a) gap direct, b) gap indirect.....	22
Fig.I.14 : Schéma représentatif du spectre d'énergie solaire reçue sur terre.....	23
Fig.I.15 : Schéma illustrant différents processus de modification de TiO ₂ Nanomatériau.....	24
Fig. I.16 Modèle des structures pour un dopage anionique en substitution (a) et en interstitiel (b)	26
Fig.I.17 : Exemples de structures optimisées et distributions de charges de TiO ₂ non dopés et dopés au Fe ³⁺ a) TiO ₂ pur, b) TiO ₂ dopé Fe (atome de Fe remplace celle de Ti) c) TiO ₂ dopé Fe (présence de lacune d'oxygène) et d) TiO ₂ dopé Fe (création d'une liaison OH) [71]	28
Fig.I.18 :La structure de bande d'énergie de TiO ₂ pur et dopé Fer.....	29
Fig. I.19 : Structures de bande et migration des charges dans une hétérojonction (trois types de systèmes de combinaison du TiO ₂ avec d'autres semi conducteur) [98].....	30
Fig.I.20 : Schéma explicitant le transfert d'électron d'un colorant vers un semi-conducteur.....	31
Fig.I. 21 : a) Mécanisme de modification de TiO ₂ NPs par EB, b) les spectres l'absorption et de réflexion du TiO ₂ commerciale et TiO ₂ modifié par EB [98]	32

Chapitre II

Fig.II.1: Diagramme résumant les différentes générations de cellules solaires.....	42
Fig.II.2 : Spectres solaires perçus avant l'entrée dans l'atmosphère(AM_0), à la surface de la Terre sous incidence normal AM_1 (terrestre), puis à la surface de la Terre sous $AM_{1.5}$ (conditions de test standard) après absorption d'une partie du rayonnement à travers l'atmosphère comparés au rayonnement du corps noir à 5900K[1].....	44
Fig.II.3 : a) Circuit équivalent électronique d'une cellule solaire sous éclairement et b) Caractéristique standard courant-tension d'une cellule solaire photovoltaïque sous obscurité et sous éclairement.....	46
Fig.II.4: Augmentation théorique de la V_{OC} par l'utilisation d'un TiO_2 nanostructuré à phase mixte ayant une BC plus élevée que celle de TiO_2 anatase privilégiée.....	48
Fig.II.5: Schéma de principe d'une cellule solaire à colorant de type n.....	49
Fig.II.6 : Diagramme de niveau d'énergie d'une cellule solaire à colorant à l'état liquide de type n.....	50
Fig.II.7 : Différents types de colorants fréquemment employées dans les cellules DSSCs....	54
Fig.II.8 : Chemin de transport de porteurs de charges au sein de la photo-anode avec la présence de l'électrolyte.....	58
Fig.II.9 : Schéma représentatif de DSSCn à phase mixte [20].....	59
Fig.II.10 : a) Caractéristiques courant-tension $J(V)$ et (b) spectres IPCE pour les DSSCs préparés à partir de phase mixte de TiO_2 avec différents teneurs en rutile [26].....	60
Fig.II.11 : Variation de nombres de moles de molécule de colorant N719 adsorbées par cm^{-3} a la surface de la photo-anode de TiO_2 mixte en fonction du % en rutile [28].....	61
Fig.II.12: Courbes illustrant la variation de l'efficacité globale des DSSC (η %) et la densité de courant en court-circuit (J_{sc}) en fonction de la teneur en rutile présente dans TiO_2 nanostructuré sensibilisé avec le colorant au ruthénium N719 [28].....	61

Chapitre III

Fig.III.1 : Différentes formes géométriques du dioxyde de titane nanostructuré. a) nanotubes [1], b) nanosphères[2], c) nanoparticules [3] et d) nanorods [6].....	66
Fig.III.2 : Une vue d'ensemble montrant la synthèse par la méthode sol-gel [19].....	70
Fig.III.3 : Mécanisme de réaction des al-oxydes métalliques.....	72
Fig. III.4 : Diagramme d'élaboration de poudres de TiO_2 dopé et non dopé.....	72
Fig. III.5 : Mécanisme de formation des NTs de dioxyde de titane (TiO_2) [21].....	73
Fig.III.6 : Exemple d'une cellule électrochimique utilisée pour l'anodisation de feuille de titane [22].....	75
Fig.III.7: Processus d'anodisation en utilisant le Power SourceMeter 2450 (KETHLEY).....	76
Fig.III.8 : Schéma représentant le principe de diffraction des rayons X par les plans atomiques (Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance inter-réticulaire d).....	77
Fig.III.9 : Diffractomètre Bruker D8 utilisé au laboratoire.....	77

Fig. III.10 : Exemple d'exploitation de données de DRX pour une poudre TiO ₂	80
Fig.III.11 : Microscope électronique à balayage (MEB) utilisé au laboratoire.....	81
Fig. III.12. Spectroscopie à réflexion diffuse utilisé au laboratoire.....	82
Fig.III.13. Spectre typique de réflexion diffuse (%R) des échantillons de TiO ₂ dopé Fe obtenus par Sol-Gel [30].....	83
Fig. III.14: Spectre typique d'absorption optique des échantillons de TiO ₂ dopé et non dopé synthétisés par Sol-Gel [39].....	84
Fig. III.15. Exemple d'estimation de l'énergie de la bande interdite sur une poudre de TiO ₂ dopé 5%, à partir de la fonction $(F(R)hv)^{1/n}$, le gap se positionne dans ce cas à 2.83 eV[40].....	85

Chapitre IV

Fig.IV.1 Schéma illustre le mécanisme de: a) Recombinaison des porteurs photo-générés, b) Séparation des porteurs de charge photo-générés, c) Chemin de transport des porteurs de charges dans le réseau mixte de TiO ₂ nanostructuré.....	92
Fig. IV.2. Diagrammes DRX de: a) structure amorphe (avant recuit), b) nanoparticules de TiO ₂ pures et c) nanoparticules de TiO ₂ dopées Fe (après recuit).....	94
Fig. IV.3. Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres de dioxyde de titane dopées au Fer pour : a) 3% Fe et b) 6% Fe.....	95
Fig. IV.4. (a) Diagramme de diffraction des rayons X et (b) image MEB de poudre de dioxyde de titane dopée 9% Fe.....	96
Fig.IV. 5. Variation de la fraction de phase anatase et rutile pour différentes concentrations de Fe.....	98
Fig. IV.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X des NPs de TiO ₂ dopées 1% Fe (III) recuit; a) 550°C, b) 600°C et c) 650°C (A : Anatase et R : Rutile).....	99
Fig.IV.7 : Fraction molaire/teneur de phase des NPs de TiO ₂ dopées : a) phase anatase et b) phase rutile à différentes températures de recuit.....	101
Fig. IV.8 : Diagramme de diffraction des rayons X de NPs de TiO ₂ dopées au Fe (III) recuit à 550°C : a) 1h, b) 2h et c) 3h.....	103
Fig.IV. 9. Variation de la fraction de phase anatase et rutile pour différents temps de recuit (1h, 2h et 3h).....	104
Fig. IV.10. Diagramme de diffraction des rayons X des nanoparticules de TiO ₂ pures recuit à 550°C pour a) PH=3, b) PH=1.....	106
Fig. IV.11 Images MEB de NPs de a) TiO ₂ pures et b) TiO ₂ dopées à 1%. c) TiO ₂ dopées à 3% et d) TiO ₂ dopées à 6%.....	108
Fig. IV.12: Spectre EDS des NPs de TiO ₂ pures et dopées 1% de Fe.....	108
Fig. IV. 13. Spectres d'absorption UV- vis spectroscopie en fonction de λ (avec des inserts montrant la réflexion (R%)) des NPs de TiO ₂ pures et dopées Fe a) TiO ₂ pur, b) 1 % Fe, c) 3% d) et 6%Fe et e) 9% Fe.....	111
Fig. IV.14. Représentation graphique de la fonction de Kubelka-Munk $(F(R)hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de photon (hv). a) NPs de TiO ₂ pures et b) 1% Fe, c) 3% Fe (noir), d) 6% Fe (vert) et e) 9% Fe (rouge) (La partie linéaire du tracé est extrapolée sur l'axe des x).....	113
Fig.IV.15 Tracé de l'énergie d'Urbach pour $\ln(F(R))$ en fonction de l'énergie (hv en eV) pour: a) TiO ₂ pur (0%Fe), b) TiO ₂ dopé 1% Fe c) 3% Fe, d) 6% Fe et e) 9% Fe.....	114
Fig. IV.16 Résultat du dopage sur la variation de la bande interdite ; (a) Variation de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach pour différentes concentrations de Fe et (b) décalage	

<i>induit par le dopage des bords des bandes de valence et de conduction et formation d'une queue d'Urbach dans les nanoparticules de TiO₂ dopées au Fe.....</i>	<i>115</i>
Fig.IV.17 <i>Diagrammes DRX des échantillons avant et après l'anodisation : a) plaque de titane pur et, b) titane anodisé non recuit (structure amorphe, Ti : est le substrat de titane).....</i>	<i>118</i>
Fig. IV.18 <i>Diagrammes DRX des échantillons après l'anodisation : a) TiO₂ NTs pur et, b) TiO₂ NTs dopé, c) Image MEB de TiO₂ NTs formés à 60 V et recuit à 450°C.....</i>	<i>119</i>
Fig.IV.19 : <i>Diagrammes DRX des échantillons de TiO₂ NTs pures et dopés Fe a) TiO₂ pur, b) 3% Fe, c) 5% d) et 7%Fe et e) 9% Fe et traités a 450°C pendant 1 h.....</i>	<i>120</i>
Fig.IV.20. <i>Diagramme de variation : a) Rapport en phase anatase et rutile, b) Intensité intégrale des pics intenses présent dans le TiO₂-NTs pour différentes concentrations de Fe à une température de recuit de 450°C.....</i>	<i>122</i>
Fig .IV.21 : <i>Diagramme de diffraction des rayons X de NPs de TiO₂ dopées au Fe (III) recuit à 550°C : a) 1h, b) 2h et c) 3h.....</i>	<i>123</i>
Fig.IV.22 : <i>a) Diagramme de diffraction des rayons X et (b) image MEB de dioxyde de titane nano-tubulaires dopé 12% Fe.....</i>	<i>124</i>
Fig. IV. 23 : <i>Spectres d'absorption UV- vis spectroscopie en fonction de λ (avec des inserts montrant la réflexion (R%)) des NTs de TiO₂ purs et dopés Fe a) TiO₂ pur, b) 1 % Fe, c) 3% et d) 5%Fe.....</i>	<i>125</i>
Fig.IV.24 : <i>Bande interdite en fonction de l'énergie (hv) pour a) TiO₂ pur (0%Fe), b) TiO₂ dopé 1% Fe c) 3% Fe, et d) 5%.....</i>	<i>126</i>

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières années, le développement exponentiel de la recherche en nanosciences et nanotechnologies a eu un impact majeur sur de nombreux aspects dans la science des matériaux. De nouvelles propriétés physiques sont apparues, telles que la taille des matériaux qui diminue de plus en plus jusqu'à l'échelle nanométrique. Les oxydes de métaux de transition nanocristallins ont attiré une attention considérable en raison de leur utilisation dans une gamme d'applications potentielles, ils sont la clé des matériaux pour le développement de la science et la nouvelle technologie. Parmi les oxydes métalliques qui ont suscité un intérêt non négligeable CdS, SnO₂, ZnO, TiO₂...etc. Dans le cas du dioxyde de titane, la surface spécifique et le rapport surface/volume augmentent considérablement lorsque le matériau atteint l'échelle nanométrique. Ce matériau est présent dans la nature sous plusieurs formes allotropiques. Les phases de TiO₂ les plus rencontrées en laboratoire sont: le rutile et l'anatase. Ces phases peuvent être synthétisées sous forme de nanostructures telles que les nanoparticules, les nanotubes, les nano-fils, les nanorods...etc. Le TiO₂ nanostructuré a suscité un intérêt considérable en raison de ses propriétés structurales et optiques. Il est utilisé dans les applications les plus performantes, telles que les cellules solaires [1-5, 8], les capteurs de gaz [6], les micro-batteries [7], la Photo-catalytique [9] et les implants médicaux. Récemment, plusieurs recherches se sont focalisées sur la synthèse de TiO₂ nanostructuré dopé et non dopé grâce à leur surface spécifique élevée sans augmenter leur surface géométrique.

Le dioxyde de titane TiO₂ a été largement utilisé comme un photo-catalyseur [5] efficace pour la purification de l'eau, la dégradation des colorants, la production d'hydrogène et dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique... etc. La plupart des applications du TiO₂ dépendent fortement de sa structure cristalline, sa morphologie, la taille des cristallites et de ses propriétés optiques. Récemment, des efforts considérables ont été déployés pour synthétiser le **TiO₂ nanostructuré** en utilisant des méthodes très efficaces et moins coûteuses pour la fabrication des systèmes de cellules solaires. Cependant, le dioxyde de titane (TiO₂) nanostructuré (nanoparticules, nanotubes...etc) présente certains inconvénients lors de leur utilisation dans diverses applications. De plus, en raison de leur large gap optique, leur application est limitée à la lumière ultraviolette (UV). Afin d'étendre la photo-absorption du TiO₂ de la région UV vers la région du visible, le mécanisme de modification de TiO₂ nanostructuré par dopage aux métaux de transition a été étudié [10-14].

Divers efforts ont été menés par les chercheurs pour incorporer des ions de métaux de transition dans le réseau cristallin de TiO₂ nanostructuré. Ghorbanpour et Feizi [15] ont rapporté que la synthèse de nanoparticules de TiO₂ dopées au Fer par une méthode de sel fondu utilise un mélange solide de poudre de TiO₂ et de FeCl₃ comme précurseur. Les résultats d'analyse ont montré que l'énergie de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la concentration en Fer. Jing et al [16] ont montré que les nanotubes de TiO₂ dopé Fe⁺³ présentent une photo-absorption élevée sous irradiation visible ($\lambda > 400\text{nm}$) et un taux de recombinaison de paire électron-trou plus faible que celui de TiO₂ pur. De plus, Wang et al [17] ont montré que la photo-réactivité la plus élevée sous irradiation de lumière visible avec TiO₂ dopé est due à la réduction de l'énergie de la bande interdite. Cha et al [18] ont rapporté que des niveaux produits dans la bande interdite du TiO₂ rutile améliorent la photo-activité dans le domaine du visible. Chen et al. [19] ont suggéré que la réduction de la bande interdite est causée par l'introduction d'impuretés dans la matrice de TiO₂. De plus, lorsque la concentration de dopage augmente, le nombre de défauts se développe à une densité plus élevée. Su et al. [20] ont rapporté qu'un mélange d'une grande quantité d'anatase et d'une petite quantité du rutile de TiO₂ présente une meilleure photo-activité que l'anatase ou le rutile pure. Naldoni et al. [21] ont synthétisé du TiO₂ nanostructuré ayant une bande interdite de 1,85 eV. Milis et al [22] ont rapporté que le TiO₂ dopé fer présent la plus grande photo-activité. Sood et al [23] ont montré que les nanoparticules de TiO₂ dopées au Fe synthétisées par une méthode hydro-thermique assistée par ultrasons ont une excellente activité photocatalytique pour la dégradation du para-nitrophénol et du colorant bleu de méthylène sous éclairage visible en raison de leur petite taille, de leur réponse élevée à la lumière visible et de leur excellente structure cristalline. Antony et al [11] ont synthétisé des nanotubes de TiO₂ dopés à l'azote par le processus anodisation d'une feuille de titane dans un électrolyte contenant de NH₄F, d'eau et d'éthylène glycol. Ils ont montré que les atomes d'azote sont incorporés dans la matrice de TiO₂ sous deux formes différentes : substitution et interstitielle. Ils ont également montré que la valeur de la bande interdite des nanotubes de TiO₂ dopés à l'azote dépend de la quantité de précurseur de dopant utilisé. Enfin, nous avons signalé que le dopage de TiO₂ nanostructuré a pour rôle de décaler efficacement les bords d'absorption vers la région visible et de réduire l'énergie de la bande interdite du TiO₂ pour but d'améliorer les performances du matériau lors de son utilisation pour des applications plus performantes.

La phase cristalline anatase et rutile du TiO₂ pur ont une bande interdite dans la région UV avec une courte durée de vie des porteurs de charges [10], tandis que le mélange de ces phases

a une bande interdite plus faible et un temps de décroissance plus long. Des études récentes ont été concentrées sur la synthèse de TiO₂ nanostructuré à phase mixte pour leur utilisation dans diverses applications.

Des efforts intensifs ont été effectués dans le but de comprendre l'effet synergétique entre la phase anatase et rutile. Un grand nombre de rapports mettant en évidence l'apparition de cet effet dans les réactions photo-catalytiques et dans les cellules solaires photovoltaïques [8]. Ce phénomène a attiré l'attention de plusieurs chercheurs dans différents domaines d'applications. Pour exemple, les cellules solaires à colorant basant sur le mélange de phase anatase/rutile de TiO₂ sont devenues des alternatives prometteuses aux dispositifs photovoltaïques basés sur la phase purement anatase. Le concept a été étendu par le Pr. M. Grätzel aux cellules photovoltaïques hybrides dites cellules solaires à colorant ou «Dye Sensitized Solar Cells» (DSSC) en anglais, ou encore cellules de Grätzel. Une cellule DSSC de type n est composée particulièrement d'une photo-anode semi-conductrice, qui doit être synthétisée sous forme des nanostructures. Des meilleures performances pour des cellules solaires à colorant (DSSC) avec un rapport molaire anatase/rutile de 90:10 ont été obtenues pour les échantillons sensibilisés avec l'extrait de *Garcinia mangostana* ($\eta = 0,076\%$) et l'extrait de *Rhoeo spathacea* ($\eta = 0.063\%$) respectivement [24]. De même, Gonghu et al [8] ont préparé des DSSCs utilisant des photo-anodes de TiO₂ qui ne diffèrent que par leur composition de phase. L'ajout de rutile a significativement amélioré le photo-courant et l'efficacité de la conversion solaire. Ils ont démontré qu'une faible quantité de rutile est suffisante pour atteindre des meilleures performances photovoltaïques. Ils semblent que l'ajout de rutile est préjudiciable aux DSSCs pour des pourcentages très élevés en rutile [8].

Ce travail de thèse a pour objectif principal d'une part l'élaboration de TiO₂ nanostructuré pur et dopé par deux procédés de synthèse; Sol-Gel (NanoParticules) et oxydation anodique (NanoTubes), et d'autre part, la caractérisation de ces nanostructures pour percevoir leur effet sur les propriétés originales de TiO₂ en particulier sur ses propriétés structurales et optiques. Pour la caractérisation des échantillons de TiO₂ élaborés, nous avons opté pour l'utilisation d'un panel de techniques expérimentales d'investigation: la diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification des phases cristallines, calculs des proportions d'anatase et de rutile, calculs des paramètres de maille ainsi que la mesure des tailles des cristallites des nanostructures obtenues. La microscopie électronique à balayage (MEB) équipée de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été respectivement utilisée pour la caractérisation morphologique et la composition chimique des échantillons de

TiO₂ nanostructurés dopés et non dopés. Les propriétés optiques ont été mesurées par le spectrophotomètre UV-vis (V-770 JASCO) en mode Reflection Diffuse (Diffuse Reflectance Spectroscopy : DRS). La valeur de bande interdite a été estimée à partir des mesures UV-DRS en utilisant la théorie de «Kubelka-Munk function». La réduction de la bande interdite a été confirmée par le calcul des valeurs des énergies d'urbach.

Le premier chapitre est un aperçu sur le dioxyde de titane TiO₂. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la description générale de ses principales propriétés structurales, électroniques et optiques. Par la suite, nous avons présenté l'effet de dopage sur ses différentes propriétés. Dans un second temps nous avons décrit le processus d'optimisation de ces propriétés, et enfin, nous avons terminé ce chapitre par la présentation des différents domaines d'applications de l'oxyde de titane sous forme nanostructurés. Dans le deuxième chapitre, nous avons introduit en premier lieu un état de l'art sur les cellules solaires en incluant quelques éléments de compréhension sur leur structure, leur fonctionnement et leur fabrication, qui sont nécessaires à l'interprétation des résultats obtenus sur le TiO₂ nanostructuré. Le troisième chapitre nous l'avons dédié à la présentation des méthodes de synthèse en accordant l'attention particulière aux procédés Sol-Gel et l'anodisation électrochimique utilisées pour l'élaboration de TiO₂ nanostructuré. Puis nous avons abordé les différentes techniques de caractérisations employées au cours de ce travail. Le quatrième chapitre a réuni les résultats expérimentaux obtenus sur la synthèse de TiO₂ nanostructuré dopé et non dopé avec un métal de transition, l'estimation du gap optique, la mesure de l'énergie d'Urbach, calcul des paramètres de maille, la taille de cristallites ainsi que les proportions de phases anatase et rutile dans les échantillons synthétisés en mettant en évidence la présence d'un intense effet synergétique entre les deux phases.

Les conclusions tirées de ce travail de thèse sont regroupées dans une conclusion générale nous permettant de penser à développer différentes perspectives toujours dans l'objectif d'améliorer les propriétés de dioxyde de titane (TiO₂) nanostructuré afin d'augmenter l'efficacité globale de la photo-anode pour l'utiliser dans les cellules solaires à colorant DSSCs.

Bibliographie

- [1] Andersson M and Lars O (2002) Preparation of Nanosize Anatase and Rutile TiO₂ by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol. *JPhys Chem B* 106: 10674–10679.
- [2] O'Regan B and Gratzel M (1991) A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 353: 737–739.
- [3] Khatun N, Rini EG, Shirage P, Rajput P, Jha SN (2016) Effect of lattice distortion on bandgap decrement due to vanadium substitution in TiO₂ nanoparticles. *Mater Sci Semicond Process* 50: 7–13.
- [4] Kong J, Song C, Zhang W, Xiong Y, Wan M and Wang Y (2017) Enhanced visible-light-active photocatalytic performances on Ag nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays. *Superlattices and Microstructures* 109: 579-587.
- [5] Tran VA, Truong TT, Phan TAP, Nguyen TN, Van Huynh T, Agresti A, Pescetelli S, Le TK., Carlo AD, Lund T and Le SN (2017) Application of nitrogen-doped TiO₂ nano-tubes in dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science*, 399: 515-522.
- [6] Galstyan V, Comini E, Faglia G and Sberveglieri G (2013) TiO₂ nanotubes: recent advances in synthesis and gas sensing properties. *Sensors*, 13: 14813-14838.
- [7] Yuan S, Chen S, Hu Z, Jiang G, Zhang Y, Yang Y, Xion P, Zhu X and Xiong J (2017) Reduced graphene oxide and carbon/elongated TiO₂ nanotubes composites as anodes for Li-ion batteries. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 12: 27-32.
- [8] Gonghu LI, Richter CP, Milot RL, Cai L, Schmuttenmaer CA., Crabtree RH, Brudvig GW and Batista VS (2009) Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans.* 10078-10085
- [9] Wu C, Yinghong Yue Y, Deng X, Hua W and Gao Z (2004) Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. *Catalysis Today* 93–95: 863–869.
- [10] Biswajit C and Amarjyoti C (2013) Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase-rutile mixed phase and of rutile phases of TiO₂ nanoparticles. *Physica E*.
- [11] Antony RP, Mathews T, Ajikumar PK, Krishna DN, Dash S, Tyagi AK (2012) Electrochemically synthesized visible light absorbing vertically aligned N-doped TiO₂ nanotube array films. *Mater Res Bull* 47:4491–4497.
- [12] Choudhury B, Borah B, A Choudhury A (2012) Extending photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles to visible region of illumination by doping of cerium. *Photochem. Photobiol.* 88: 257-264.
- [13] Kusumawardani LJ, Syahputri Y (2019) Study of structural and optical properties of Fe (III)-doped TiO₂ prepared by sol-gel method. *Earth and Environmental Science* 299; 012066.
- [14] Reidy JD, Holmes MA (2006) The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂. *J European Ceramic Society* 26: 1527-1534
- [15] Ghorbanpour M, Feizi A (2019) Iron-doped TiO₂ Catalysts with Photocatalytic Activity. *J Water Environ Nanotechnol* 4: 60-66.
- [16] Jing L, Hong Y and Chang-Jian L (2008) Investigations on the Fe-doped TiO₂ Nanotube Arrays as a Photoanode for Cathodic Protection of Stainless Steel. *ECS Transactions*, 3: 1-9.
- [17] Wang XH, Li JG, Kamiyama H, Moriyoshi Y and Ishigaki T (2006) Wavelength-Sensitive Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous Suspension over Iron (III)-Doped

TiO₂ Nanopowders under UV and Visible Light Irradiation. Journal of Physical Chemistry B, 110: 6804-6809.

[18] Cha SI Hwang K.H, Kim YH, Yun MJ, Seo SH, Shin Y, Moon J H, Lee DY (2013) *Crystal splitting and enhanced photocatalytic behavior of TiO₂ rutile nano-belts induced by dislocations. Nanoscale 5: 753-758.*

[19] Chen H, Nanayakkara CE and Grassian VH (2012) *Titanium Dioxide Photocatalysis in Atmospheric Chemistry. Chem. Rev 112: 5919–5948.*

[20] Su R, Ralf B, Lasse SR, Vang T, Michael S, Bjorn E, Anders P, Flemming B (2011) *How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂. Phys Chem C 115: 24287–24292.*

[21] Naldoni A, Allieta M, Santangelo S, Marelli M, Fabbri F Cappelli S, Bianchi, CL Psaro R, Santo VD (2012) *Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in 16 black TiO₂ nanoparticles. J Am Chem Soc 134: 7600-7603.*

[22] Milis A, Peral J, Domenech X and, J,A, Navio JA (1994) *Kinetics of the Photocatalyticoxidation of Sulphide-Nitrite Mixtures in Aqueous TiO₂ Suspensions J. Mol. Catal 87,67.*

[23] Sood S, Umar A and Mehta Kansal SK (2015) *highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds. J of Colloid and IntSc 450: 213-223.*

[24] Lestari B, Putri IE, Wahyuon RA, Dyah Sawitri D and Risant DD (2017) *The Effective Mixture of Anatase–Rutile Nanoparticles as Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) Using Natural Dye of Garcinia mangostana and Rhoeco spathacea Extract. 435-441.*

Chapitre I

*Etat de l'Art sur le Dioxyde de
Titane(TiO₂)*

I. Introduction

Ce chapitre sera consacré à une description globale de l'oxyde de titane, de l'état de l'art de ses principales propriétés telles que ses propriétés structurales, sa structure de bandes électroniques et ses caractéristiques optiques. Nous terminerons ce chapitre par le processus d'optimisation de ses propriétés, qui sont destinées à l'application photovoltaïque tout en abordant leur domaine d'applications.

II. Présentation du Dioxyde de Titane

II.1. le Titane

Le titane (Ti) est un élément chimique, métallique de numéro atomique 22, il appartient au groupe 4 du tableau périodique, il est le neuvième élément le plus abondant dans l'écorce terrestre.

Le titane est un métal de transition, il se trouve sous deux formes allotropiques, c'est-à-dire qu'il existe sous deux phases cristallines différentes, α et β . La température de transformation allotropique se situe entre 882°C et 890°C en fonction de la méthode de fabrication et de la présence d'éléments d'addition voir **Fig.I.1.**

- Au dessous de 882°C : le titane est de structure hexagonale compacte, de paramètres de maille $a = 2,95 \text{ \AA}$, $c = 4,68 \text{ \AA}$ avec un rapport $c/a = 1,587$
- Au dessus de 882°C : la structure est cubique centrée de paramètre $a = 3,32 \text{ \AA}$

La température de transition de deux phases est appelée transus β ($T \beta$).

De plus, au titane pur on trouve les alliages de titane qui peuvent être classés en trois grandes familles : phase α , phase β et phase $\alpha + \beta$.

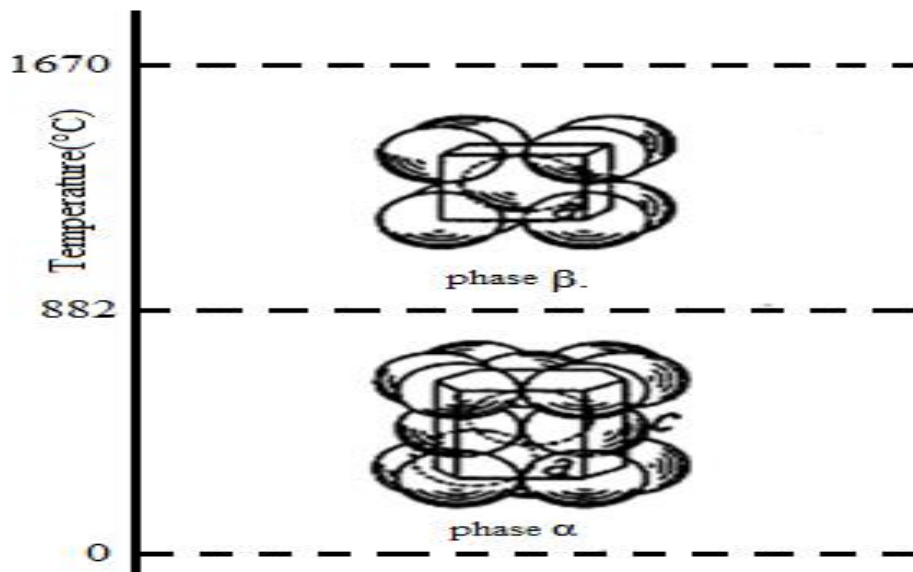


Fig. I.1 : Cristallographie du titane pur en fonction de la température.

II.2. Le Dioxyde de Titane

Le dioxyde de titane est une molécule inorganique composée d'atomes d'oxygène (O) et de titane (Ti) de la formule chimique TiO₂. Il appartient à la famille des oxydes de métaux de transition.

L'oxyde de titane (TiO₂) est un matériau semi-conducteur de type n à bande interdite similaire à celle d'un isolant (>3.00 eV [1]). Il présente une forte absorption dans le domaine des ultraviolets (UV) et une stabilité chimique à long terme.

Du fait de ses propriétés d'absorption, de son faible coût et de sa non toxicité, le dioxyde de titane est employé comme pigment dans les revêtements de surface (peintures, vernis), plastiques, papiers et, de façon moins importante, dans les fibres, caoutchoucs, cuirs, céramiques, encres d'imprimerie, cosmétiques, savons, médicaments et certains produits alimentaires, et aussi il se trouve dans de nombreuses applications telles que : les cellules solaires photovoltaïques [2, 3, 16, 15], la photocatalyse [4, 5, 15], le stockage de l'énergie, les dispositifs électro-chromes et les crèmes solaires...etc. Toutes ses applications dépendent fortement de **la structure cristalline, la taille des cristallites, la morphologie, ainsi que ses propres propriétés optiques [6,7].**

III. Les Propriétés Physiques du Dioxyde de Titane

III.1. La Cristallographie (Propriétés Structurales)

Le dioxyde de titane existe dans la nature sous plusieurs formes cristallographiques. Les formes les plus rencontrées sont : le Rutile (R-TiO₂) [6, 14], l'Anatase (A-TiO₂) [7, 51], la Brookite [8, 14,51] (orthorhombique) et TiO₂ (B) (monoclinique). Les trois premières phases (anatase, rutile et brookite) sont constituées d'une brique octaédrique qui se reproduit pour former la structure cristallographique. Chaque octaèdre est constitué d'un ion Ti⁴⁺ entouré de six ions O²⁻ (Fig. I.2). Selon plusieurs publications, la phase rutile est la phase stable pour la plupart des températures et des pressions, par contre l'anatase et la brookite sont métastables à toutes les températures. De plus de ces différentes phases allotropiques, il existe aussi des phases stables à haute pression et synthétisées à partir de la phase rutile comme par exemple, la phase TiO₂(II) [51] colombite qui possède une structure d'oxyde de plomb α-PbO₂ et la phase TiO₂(H) avec une structure dite « Hollandite » [9]. Le Tableau I.1 résume les données cristallographiques des trois phases cristallines principales du TiO₂.

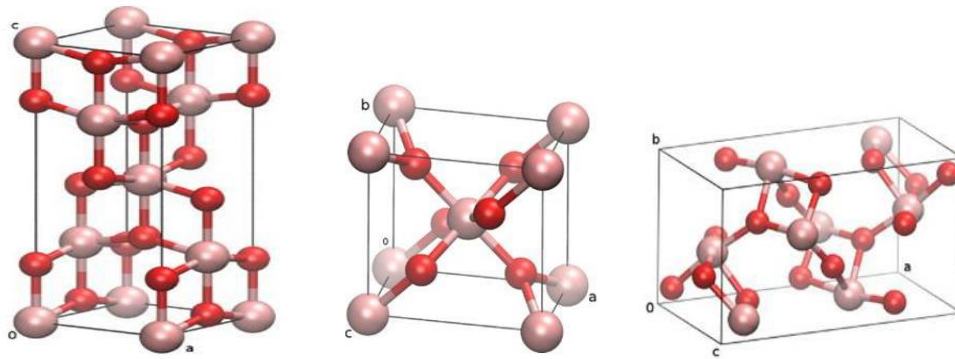


Fig. I.2 : Les structures cristallines du TiO₂ a) Anatase, b) Rutile et c) Brookite [17] (rouge claire atome de Ti⁴⁺, rouge foncé O²⁻).

Tableau I.1 Données cristallographiques des phases principales du TiO₂

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite	Références
Groupe d'espace	I4 ₁ /amd	P4 ₂ /m Nm	Pbca	[9-12]
Paramètres de maille (nm)	a = 0.379 c = 0.951	a = 0.459 c = 0.296	a = 0.545	[9]

		b = 0.918 c = 0.515			
Structure cristal	en	Tétraogonal	Tétraogonal	Orthorhombique	[1,10-14]
Atome par cellule unitaire (Z)		4	2	8	
Longueur liaison Ti-O	de	1,933 1,978	1,945 1,979	1,87-2,04	
Angle de liaison O-Ti-O		77,7° 92,6°	81,2° 90,0°	77,0°-105°	[10]
Densité (g/cm ³)		3,79	4,13	3,99	[10-13]

La brookite est la plus rare phase employée parmi les polymorphes de TiO₂ naturels [18], sa maille élémentaire est composée de huit unités de motifs TiO₂. Comme discuté dans la littérature, la phase brookite est difficile à synthétiser en laboratoire [13], donc moins fonctionnée dans des recherches expérimentales, elle présente des complications, un volume cellulaire plus important et moins dense par comparaison aux phases anatase et rutile. Seules l'**Anatase** et le **Rutile** présentent un intérêt technologique dans diverses applications terrestres.

III.1.1. La Transition de Phase Anatase vers Phase Rutile

Parmi les trois formes principales allotropiques de TiO₂ citées précédemment, l'anatase et la brookite sont métastable alors que le rutile est la phase la plus stable thermodynamiquement [1]. La transformation de la phase anatase vers la phase rutile n'est pas une distorsion ou un déplacement des atomes dans le réseau cristallin, mais est un processus de réintégration dans lequel la rupture et la reforme des sites prend lieu [19]. En effet, sous certaines conditions de synthèse de pression et de température, d'autres formes peuvent être observées comme le montre sur la (Fig. I. 3).

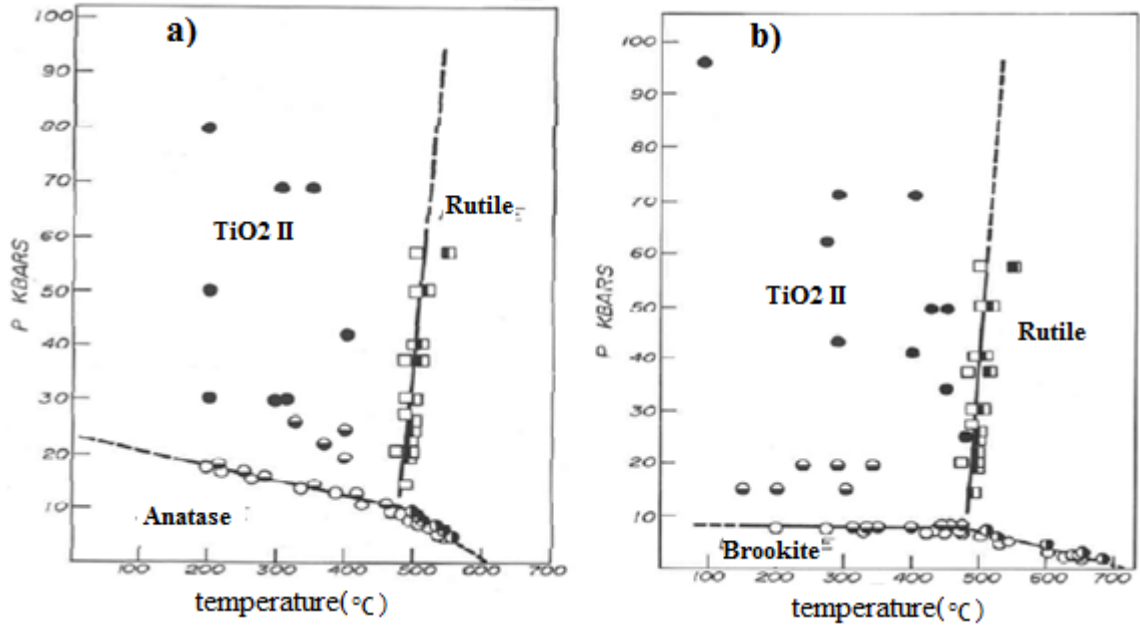


Fig. I.3: Diagramme pression-température illustrant les conditions de transformations de (a) l'anatase et (b) de la brookite en rutile ou en TiO₂ de type II (type α -PbO₂) [20].

La **Fig. I.3a)** et **b)** montrent les transformations de phases de l'anatase et de la brookite vers le rutile passant par colombite (TiO₂-II) en fonction de la pression et de la température. Une transformation de l'anatase vers le rutile d'une manière irréversible se produit généralement à partir de 600°C [99]. De plus, les transformations de l'anatase et de la brookite vers la phase de TiO₂ II ont été observées pour des hautes pressions et aussi d'une manière irréversible. Ces différences dans les structures de réseau entraînent des densités de masse et des structures de bandes électroniques différentes dans les différentes formes de phases de TiO₂. La transition de phase anatase vers la phase rutile dépend de plusieurs facteurs essentiels tels que la méthode de synthèse, les défauts d'oxygène, la pression de dépôt, le type de précurseur, le PH (acide ou basique), le temps de calcination, les éléments de substitution, la température de dépôts et la température de recuit [13].

Par ailleurs, des études ont été réalisées dans le but de comprendre la transformation de phase anatase en phase rutile. La transformation implique la rupture et le réarrangement à nouveau des liaisons Ti-O de la structure anatase pour former une structure rutile. Par exemple l'élimination des ions d'oxygène, qui génère des lacunes dans le réseau cristallin de TiO₂, accélère la transformation de phase et empêche la formation de titane interstitiel [21]. A titre d'exemple représentatif, la décomposition de TiOSO₄ en anatase et sa transformation en rutile est représentée sur la **Fig. I.4**.

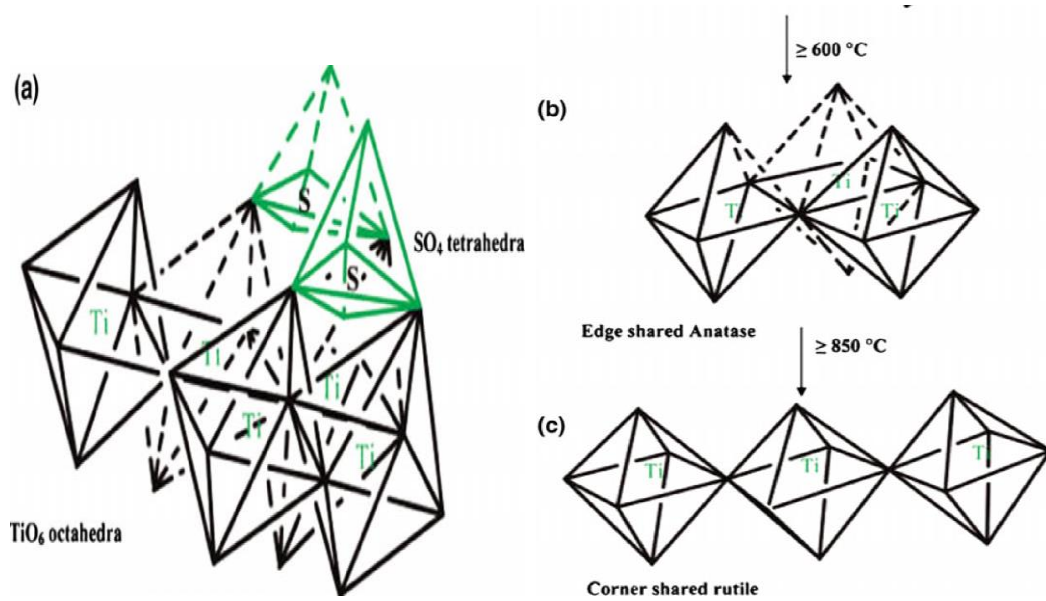


Fig.I.4: Représentation schématique de la décomposition du TiOSO₄ en anatase et de sa transformation en rutile (a) TiOSO₄, b) TiO₂ anatase et c) TiO₂ rutile) [22].

III.1.2. Effet de la Température de Recuit sur la Structure Cristalline

D'après plusieurs recherches approfondies sur la structure cristalline, l'anatase et le rutile sont deux polymorphes importants du TiO₂ [23]. L'anatase se transforme de manière irréversible et exothermique en rutile dans la plage de température allant de 400 à 1200 °C [24] en fonction de plusieurs paramètres tels que la méthode de préparation, la taille des grains, la morphologie, le degré d'agglomération, le degré de PH, la nature des impuretés et l'atmosphère de réaction. La température de transition a un effet majeur sur la transformation de phase de TiO₂ nanostructuré. La Fig.I.5 illustre le mécanisme et le diagramme de transformation de la phase anatase à la phase rutile de TiO₂ sous l'effet des températures de recuit suffisamment élevées [25]. Comme le montre le diagramme de la Fig.I.5a), des températures relativement élevées favorisent l'agglomération des petites particules d'anatase qui s'accumulent en intégrant des grandes particules de rutile sous un processus appelé exothermique [25]. L'agglomération des petites tailles de particules d'anatase augmente considérablement avec l'augmentation de la température de calcination rapportée par Muthee et al [26]. La phase anatase métastable se transforme totalement en rutile à une température d'environ 750°C [27].

Après des études approfondies sur la transition de phase cristalline, Paul et al [13] ont constaté que les échantillons calcinés à une température de 450°C présentent une structure

cristalline d'anatase pure. Ils ont aussi rapporté que la transition de phase commence à partir de 650°C et la transformation complète en phase rutile se produit à 850°C, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Song et al [28] et Li et al [29].

D'après les travaux de Nasralla et al [30], les poudres de TiO₂ NPs dopés 5% Fe et recuits à 400°C sont constitués d'une phase majoritaire anatase avec une quantité minoritaire d'une phase rutile comme illustré sur le diagramme de diffraction des rayons X (Fig.I.5 b) [30]. La proportion de rutile devient importante pour la poudre calcinée à 600°C et moins pour celle de l'anatase. De plus, pour une température de 800°C ils ont signalé une disparition complète de la phase anatase et l'apparition des pics correspond à la phase rutile. De plus, Penn et al [23] ont montré que le rayon ionique des d'impureté (dopants) peut contrôler la température de transition de phase. Les dopants n'ont aucun effet sur la température de transformation de la structure amorphe en structure anatase, mais influence la transformation de phase anatase en phase rutile [1]. Lorsque la taille des ions du dopant est inférieure à celle du titane, la phase anatase sera stabilisée à des températures plus élevées et si la taille de l'ion dopant est plus élevée, la phase anatase devient instable [3]. Selon le rayon ionique du dopant par rapport au rayon ionique du titane, le dopant peut être introduit soit de manière substitutive, soit de manière interstitielle [1].

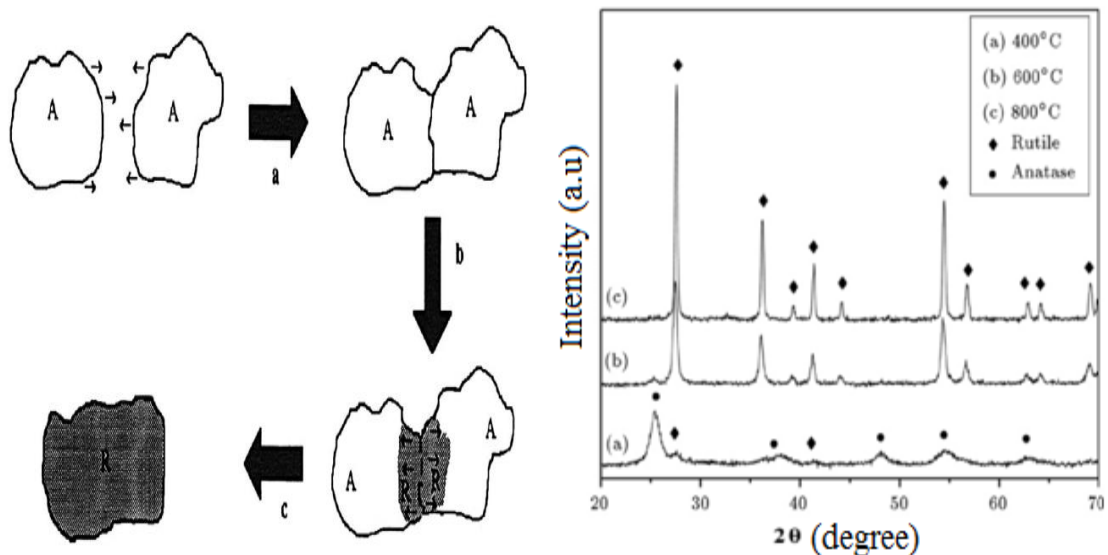


Fig.I.5: a) Mécanisme de transformation de la phase anatase à la phase rutile [25] et b) Diagrammes de diffraction des rayons X de poudre de TiO₂ dopée 5% Fe: recuit à 400 °C, 600 °C, et 800 °C [30].

III.1.3. Variation de la Fraction Molaire, la Teneur en Phase en Fonction de la Température de Calcination

La Fig.I.6 illustre la variation de la fraction molaire et la quantité de phase anatase et rutile en fonction de la température de recuit. Comme le montre sur la Fig.I.6a) et b), les deux phases sont réciproques l'une par rapport à l'autre. Par conséquent, nous pouvons suggérer que le contenu d'anatase diminue avec une augmentation de la température de recuit, tandis que celui du rutile augmente.

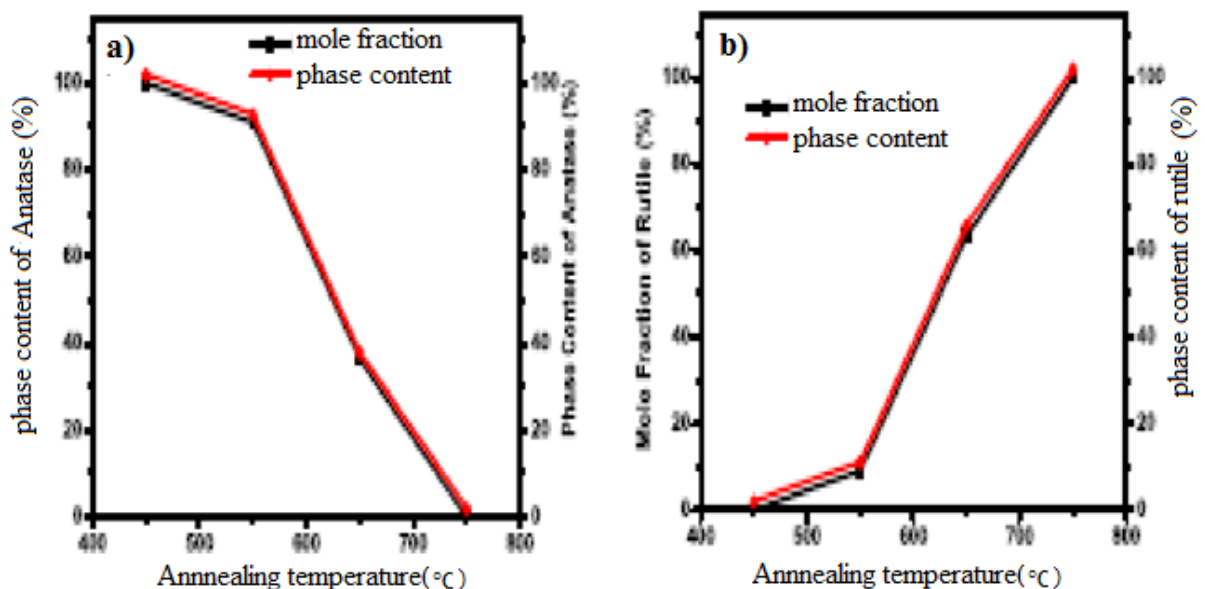


Fig.I.6: Fraction molaire/teneur en phase du TiO₂. a) phase anatase et b) phase rutile pour différentes températures de calcination [27].

III.1.4. Effet de PH Sur la Formation de Phase Cristalline et la Taille des Particules

Le pH joue un rôle important dans la formation de la structure cristalline du dioxyde de titane [31] et, il a une grande influence sur la taille des particules. David et al [32] ont rapporté que l'augmentation de PH (vers le milieu basique) favorise la formation de la phase anatase, suivie de la diminution de la taille de particules, plus la taille des particules est petite plus la surface spécifique est importante. Ahmad et al [33] ont signalé que des petites tailles cristallites et des meilleures absorptions optiques ont été obtenues dans des conditions très acides par rapport aux solutions neutres ou basiques. Selon les résultats d'Ibrahim et

Sreekantan, la phase anatase se forme dans des conditions de faibles acidités, tandis que le rutile se forme dans des conditions d'acidité très élevées [34]. Le rutile est la phase la plus stable sous des conditions fortement acides [35].

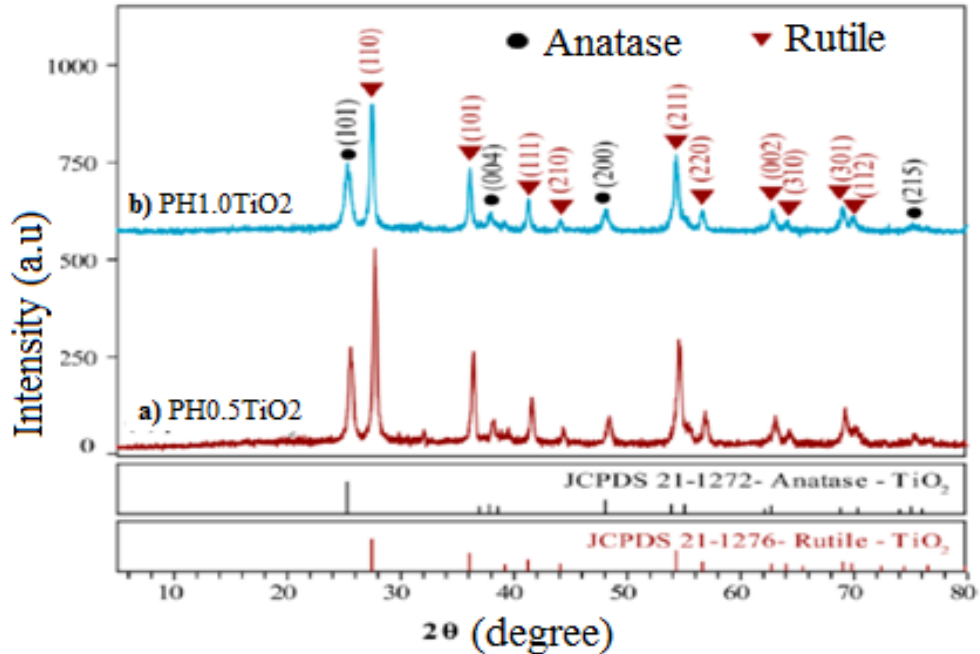


Fig .I.7: XRD patterns of (a) pH0.5-TiO₂, (b) pH1.0-TiO₂ [32].

III.2. Propriétés Electroniques (Structure Electronique)

Les propriétés électroniques d'un semi-conducteur peuvent être déterminées à partir de diagramme de bande d'énergie. Dans la physique du solide, la bande de valence et la bande de conduction sont les bandes les plus proches du niveau de Fermi et déterminent ainsi la conductivité électrique du solide. Dans le cas d'un semi-conducteur, la bande de conduction est la plage la plus basse d'états électroniques vacants. Dans ce type de matériaux (semi-conducteurs), les électrons de la bande de valence peuvent atteindre la bande de conduction, lorsqu'ils sont excités, par des rayonnements solaires.

III.2.1. Structure Electronique du Dioxyde de Titane

Avant d'étudier l'effet de dopage sur la structure électronique de TiO₂, il est nécessaire de comprendre celle de l'anatase et de rutile de TiO₂ pur.

Les diagrammes de liaisons d'orbitales moléculaires de TiO₂ anatase et rutile pur sont schématisés sur la **Fig. I.8**. Haowei et al [36] ont proposé un diagramme d'orbitale moléculaire de la phase anatase pure, où les états $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_z^2$ de titane et ceux p_σ d'oxygène forment des liaisons σ liants et σ^* antiliants respectivement dans le bas de la bande de conduction (BC) et le haut de la bande de valence (BV) comme illustré sur la **Fig.I.8a**). Les intermédiaires de bandes (BC) et (BV) sont formées par les liaisons entre les états p_π (O) et les états de $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ (Ti). Le haut de la bande de valence est constitué d'états p_π (O) non liés, et le bas de la bande de conduction est composé d'états $3d_{xy}$ (Ti) non liés. Dans le cas général, la bande de valence et la bande de conduction du TiO₂ sont principalement composées d'orbitales 2p d'atomes d'oxygène et d'orbitales 3d d'atomes de titane respectivement [37, 38]. Soratin et Schwarz [39] ont proposé un diagramme de liaison d'orbitale moléculaire des états électroniques de TiO₂ rutile pur, comme illustré sur la **Fig. I.8 b**). Selon leur proposition, la bande de valence est décomposée en trois régions différentes :

- ❖ La région de faible énergie correspond à la liaison σ de p_σ d'atome d'oxygène et e_g d'atome de titane.
- ❖ Région de moyenne énergie.
- ❖ Région de forte énergie correspond aux états p_π d'atome d'oxygène et t_{2g} d'atomes de titane.

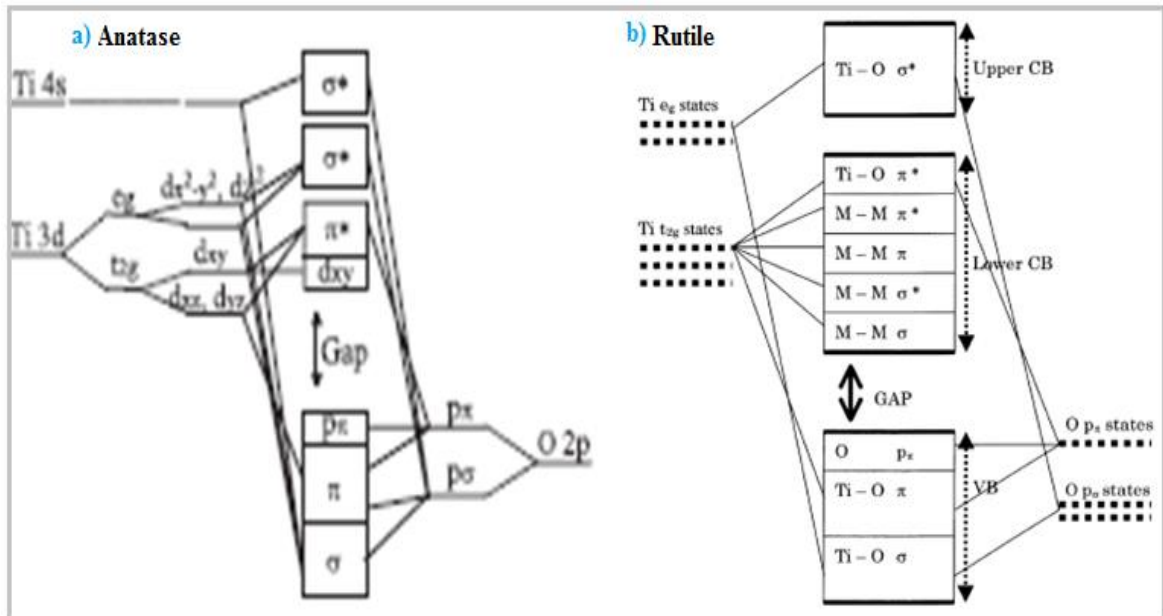


Fig.I.8. Diagramme d'énergie de liaison d'orbitale moléculaire de TiO₂ ; **a)** Anatase pure [36].et **b)** Rutile pure proposé par Soratin et Schwarz [39].

III.2.2. L'Effet de la Présence de Phase Mixte (Anatase/Rutile) dans le TiO₂ Nanostructuré

Le dioxyde de titane TiO₂ nanostructuré est un matériau largement utilisé dans différents domaines d'applications en raison de sa compatibilité [40], de son faible coût, de son non toxicité et de sa forte photo-activité. Depuis la découverte de la photo-catalyse de l'eau à la surface du TiO₂ par Fujishima et Honda en 1972[41]. Des recherches intensives ont été réalisées sur la compréhension du processus chimiques et physiques de ce matériau [42-44]. Malgré de nombreuses preuves qui ont été recueillies sur la structure mixte de TiO₂, mais ils n'ont pas pu à expliquer de manière convaincante pourquoi les échantillons d'anatase-rutile mixte sont plus performants que les polymorphes individuels [45]. Su et al. [46] ont rapporté qu'un mélange de 60 % d'anatase et 40 % de rutile en phase mixte de TiO₂ présente une meilleure photo-activité que les polymorphes anatase ou rutile pur. Baiju et al. [47], à l'aide de la spectroscopie de photoluminescence (PL), ont signalé que la phase mixte anatase-rutile a une intensité PL réduite et une durée de vie des porteurs plus importante, alors des durées de vie courte ont été rapportées lorsque la teneur en rutile augmente. Ohno et al [48] ont montré que l'activité photo-catalytique en phase mixte de TiO₂ NPs est beaucoup plus élevée que celle des nanoparticules de TiO₂ anatase ou rutile pure. D'après plusieurs travaux de recherches [49, 50], lorsque l'anatase et le rutile sont en contact l'un de l'autre, le transfert de charges efficace d'électrons et de trous dépend de la position de BV et BC de l'anatase par rapport à celle de rutile, quatre combinaisons ont été proposées dans le but de comprendre le phénomène de transfert de charges photo-générées dans la matrice mixte de TiO₂ (voir **Fig. I.9**):

La bande interdite du rutile et de l'anatase de TiO₂ est respectivement 3,0 et 3,2 eV [2]. En 1996, une étude électrochimique d'impédance a montré que le potentiel de bande plate de la phase anatase est d'environ 0,2 eV plus négatif que celui du rutile [51], ce qui indique que la bande de conduction de l'anatase est située à 0,2 eV au-dessus de celle du rutile comme le montre sur la (**Fig. I.9a**). Cet emplacement de bandes favorise le transfert des électrons photo-générés de BC de l'anatase vers le rutile, ainsi que le transfert des trous de BV du rutile vers celle de l'anatase, ce phénomène a été soutenu par plusieurs expériences [52-54]. Par ailleurs, des mesures de photoémission ont indiqué que le travail de sortie du rutile est inférieure à 0,2 eV, plaçant la bande de conduction de l'anatase à 0,2 eV au-dessous de celle du rutile [55] (voir **Fig. I.9b**). Les points de transition entre ces deux phases permettent un

transfert rapide des porteurs de charges de l'anatase vers le rutile et inversement. Chunying et al [56] ont observé «**effet Synergétique**» entre le mélange de phases anatase et rutile et, lorsque les particules d'anatase et celles de rutile sont en contact. Cet effet synergétique a été confirmé par plusieurs expériences. En 1991, Bickley et al [57] ont rapporté qu'un effet synergétique entre l'anatase et le rutile peut être responsable de la photo-activité relativement élevée de Degussa P25 (mélange anatase et rutile). De même, Gonghu et al [58], à l'aide de la spectroscopie à résolution temporelle, ont montré que les électrons photo-excités injectés dans les NPs de TiO₂ rutile peuvent être transférés vers la bande de conduction d'anatase. Ils ont rapporté que la phase mixte de TiO₂ nanostructuré est utilisée pour fabriquer des photo-anodes pour la réalisation des DSSCs avec des efficacités améliorées, qui va être détaillé dans le chapitre II. Des études ont été effectuées sur des mesures électrochimiques des potentiels de bande plate pour les monocristaux de rutile et d'anatase en solution séparément. Les résultats d'analyses montrent que la bande plate du BC de l'anatase est de 0,2 eV supérieur à celle du rutile (type III) (Fig. I.9c)[68].

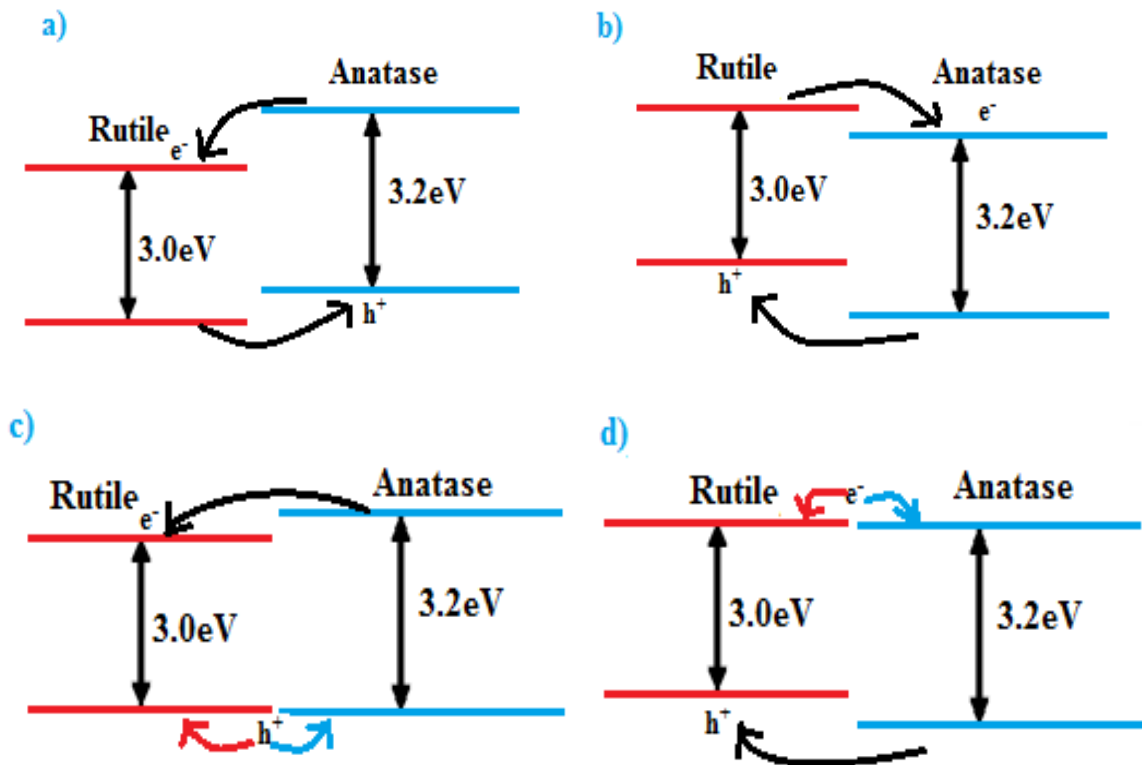


Fig. I.9 : quatre modèles d'alignement de bande de conduction et de valence entre l'interface anatase-rutile de TiO₂ a) Type I, b) Type II, c) Type III et d) Type IV

Par ailleurs, des efforts intenses ont été focalisés sur la synthèse des TiO₂ nanocristallines à phase mixte. Knorr et al [59] ont découvert que le mélange de phase anatase/rutile a un effet majeur sur le processus de transfert de charge. Paul et Choudhury [13] ont rapporté que la présence de contact entre anatase et rutile dans la structure cristalline de TiO₂ présente une meilleure photo-activité par rapport à la phase anatase et rutile pure. L'amélioration de la photo-activité de TiO₂ mixte peut être due à la formation de défauts à l'interface anatase-rutile, qui permet le transfert d'électrons de la BC de l'anatase vers la BC du rutile et vice versa. Wang et al [60] ont signalé que la présence des défauts dans la structure cristalline mixte de TiO₂ réduit la bande interdite et augmente la séparation des porteurs charges. Par conséquent, l'augmentation de la durée de vie et diminution du taux de recombinaison des porteurs photo-excités. Kho et ses collègues [61] ont suggéré que l'effet synergique dans la structure cristalline de TiO₂ mixte est dû à une séparation efficace des charges, la limite de la vitesse de recombinaison et la forte durée de vie de porteurs de charges photo-excités à travers la formation d'une jonction entre anatase/rutile comme le montre la Fig.I.10 . Lorsque l'anatase et le rutile en contact étroit, les électrons et les trous photo-excités étant préférentiellement piégés dans la phase anatase et la phase rutile empêchant la recombinaison de porteurs de charges photo-générés préjudiciable [62].

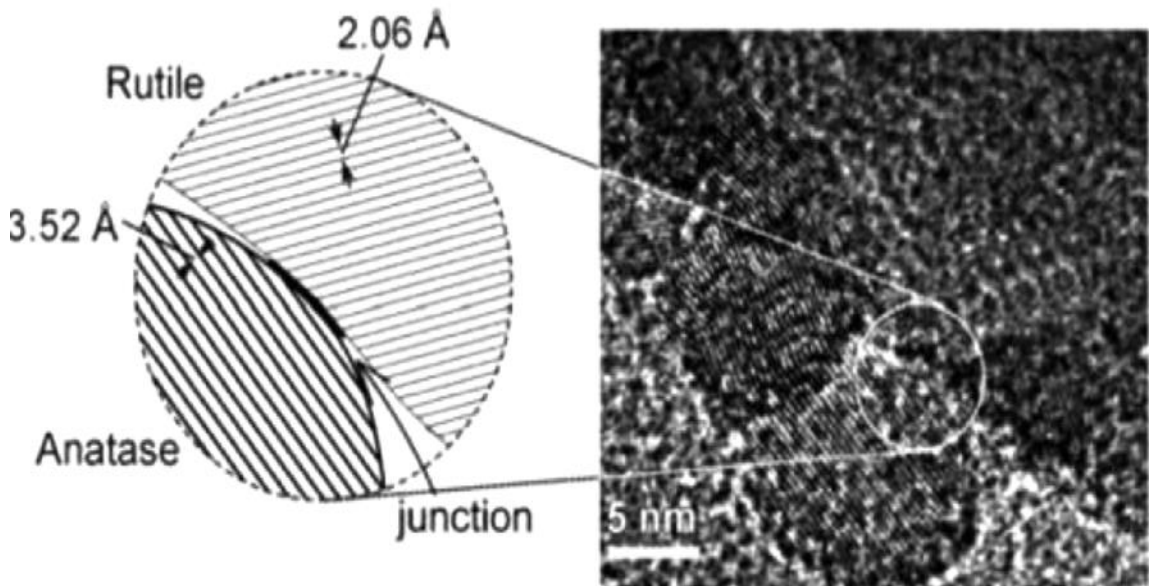


Fig.I.10: Formation d'une jonction entre Anatase/Rutile [61]

III.3. Propriétés Optiques

Le dioxyde de titane est connu pour ses excellentes propriétés optiques, parmi lesquelles une absorption importante pour les longueurs d'onde inférieure à 400 nm. La **Fig I.11a)** et **Fig I.11b)** représentent respectivement le spectre d'absorption et de réflexion de TiO₂ de phases anatase et rutile.

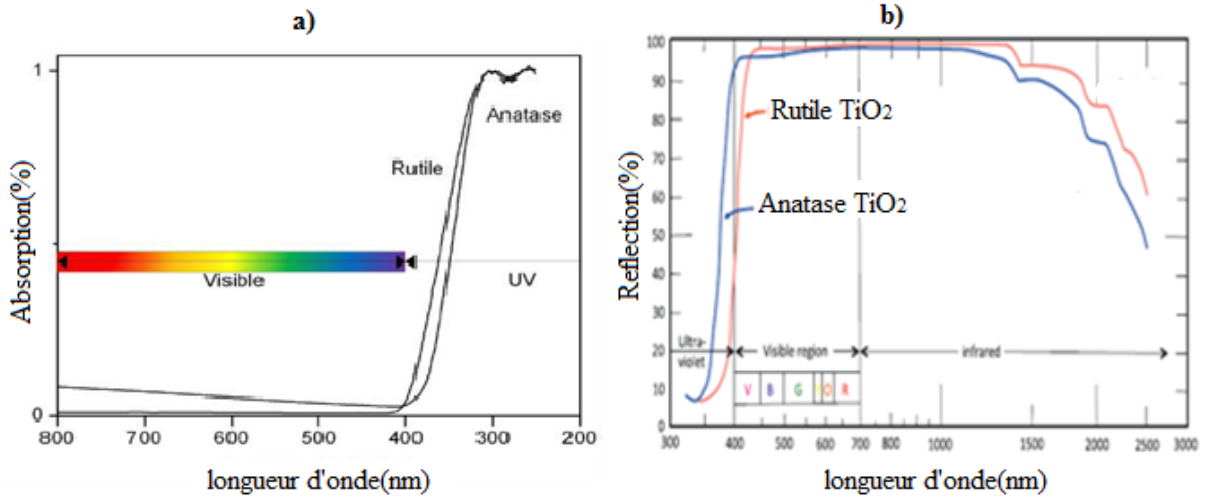


Fig. I.11 : a) Spectre d'absorption et b) Spectre de réflexion

Comme discuté précédemment, la présence de deux phases anatase et rutile étend la réponse d'absorption spectrale vers la région du visible, récoltant plus de lumière. La stabilisation de la séparation des charges par transfert d'électrons du rutile vers les sites de piégeage d'anatase ralentissant la recombinaison des porteurs et améliorant ainsi la photo-activité du matériau. Cette étape sera discutée en détail dans le chapitre IV.

III.3.1. La Notion de Gap Direct et Indirect

L'oxyde de titane (TiO₂) est un matériau à large gap optique au même titre que l'oxyde de zinc (ZnO de 3.3eV) et sélénium de cadmium (CdSe de 2.7eV). A la différence d'un conducteur métallique qui possède un continuum d'états électroniques, le dioxyde de titane se caractérise par une bande de valence *BV* remplie et une bande de conduction *BC* vide séparées par une bande non autorisées. La bande de valence est composée majoritairement des orbitales 2p des atomes d'oxygène et la bande de conduction des orbitales 3d des atomes de titane. La distance entre l'énergie de la bande de conduction et celle de la bande de valence est appelée gap (bande non autorisée), notée (E_g) (voir **Fig.I. 12**). Le gap est l'un des paramètres

le plus important dans la physique des semi-conducteurs. D'après la structure électronique **Fig.I. 12a**), le dioxyde de titane peut présenter une bande interdite directe (rutile) et indirecte (anatase). Par conséquent, il est nécessaire de connaître la structure de bande de TiO₂ nanostructuré avant de déterminer la valeur de la bande interdite.

Selon la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur (diagramme d'énergie E en fonction de vecteur d'onde k). Un semi-conducteur à bande interdite indirecte où le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) se situent dans des positions différentes de vecteurs d'ondes k. A partir de là, nous pouvons trouver l'énergie du gap indirect qui est l'énergie de transition la plus faible (indépendamment de k). Néanmoins, ce semi-conducteur à gap indirect peut présenter aussi un gap direct dans lequel la transition optique se produit aux mêmes positions de vecteurs d'ondes k (dans la même direction de la première zone de Brillouin), mais cette transition nécessite une énergie plus élevée pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

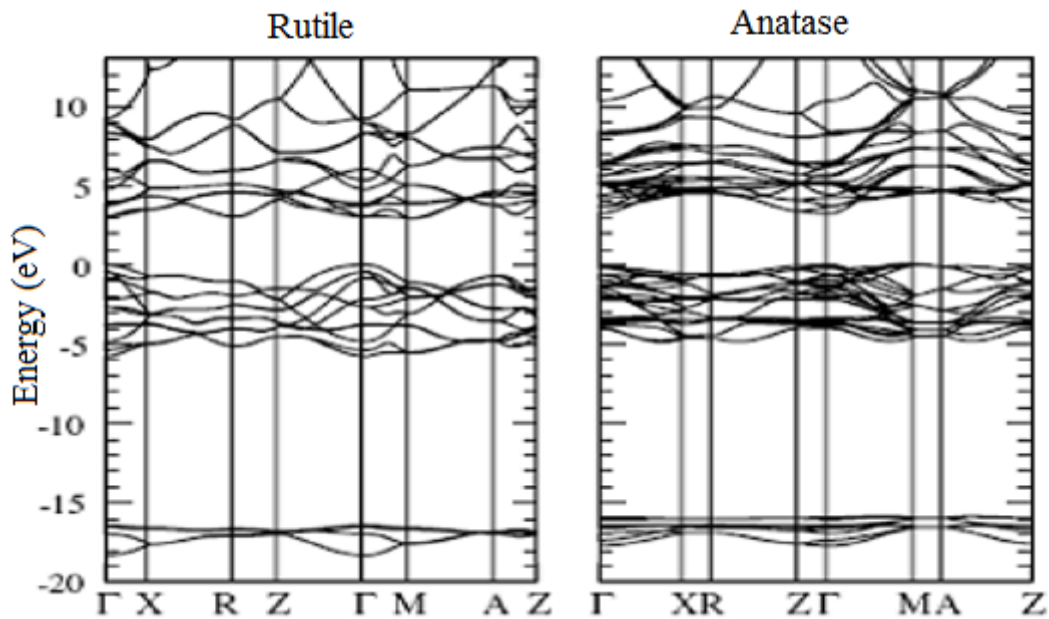


Fig. I.12. Schéma de principe de la structure de bande électronique : (a) Rutile, (b) Anatase

De manière plus simplifiée, le gap est évalué à partir du tracé obtenu entre le bord de bande de valence le plus élevé et le bord de bande de conduction le plus bas. Les électrons dans le cas d'un solide occupent des bandes d'énergie autorisées séparées par des lacunes énergétiques interdites. Deux types de transitions bande à bande sont suggérés :

1. Pour un semi-conducteur à gap direct, la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction est permise (le haut de BV et le bas de BC sont situés à la même valeur d'onde k voir Fig. I.13(a)). La nature du gap joue un rôle important dans l'interaction du semi-conducteur avec la lumière, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique. Selon la littérature, ils ont signalé que dans un semi-conducteur à gap direct un électron du haut de la BV qui acquière une énergie E_G passe dans la BC sans changer de quantité de mouvement. .

2. Pour un semi-conducteur à gap indirecte, la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction n'est pas autorisée. Cette transition est assistée par des phonons, c'est-à-dire que l'énergie et le moment de la paire électron-trou sont modifiés au cours de ce type de transition. Leur absorption et leur émission sont plus faibles que celles des semi-conducteurs à bande interdite directe, puisqu'elles impliquent un changement de quantité de mouvement (le haut de BV et le bas de BC sont situés aux valeurs d'onde k différents voir Fig. I.13(b)).

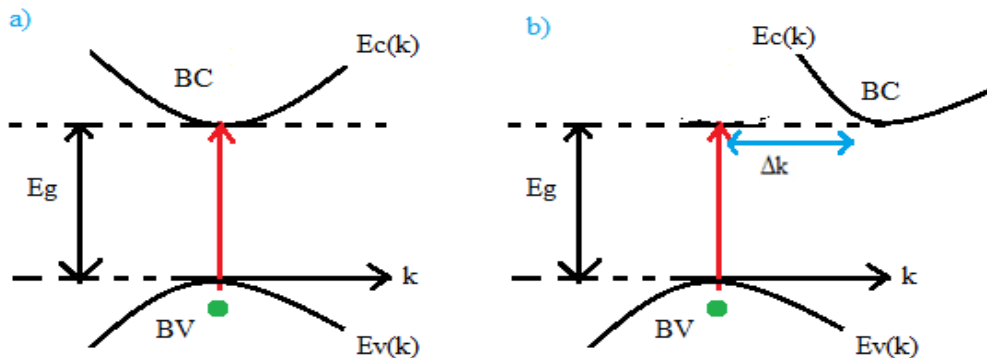


Fig. I.13. Représentation simplifiée de la transition de bande : a) gap direct, b) gap indirect

IV. Optimisation des Propriétés du Dioxyde de Titane Nanostructuré

Le dioxyde de titane (TiO₂) nanostructuré est largement utilisé pour ses excellentes propriétés électroniques et optiques. Il est employé comme catalyseur de réactions [63], photo-catalyseurs [64], photo-anodes dans les cellules solaires photovoltaïques [65], il n'y a pas de limites à toutes ses applications. Cependant, le semi-conducteur TiO₂ a une bande interdite relativement large de 3,25 eV [66], correspondante à des longueurs d'onde inférieures à 388 nm [67]. Le TiO₂ est un semi-conducteur de type n, il est actif dans la

région des UVs. De ce fait, il ne peut utiliser qu'une faible quantité de l'énergie solaire qui atteint la terre. En d'autres termes, l'intensité du spectre solaire dans la zone des UVs ne représente que 5 à 6 % du spectre total de la lumière solaire [69-70] (Fig.I.14.), alors que dans la région du visible, le spectre solaire représente environ 43 % de la totalité de l'énergie lumineuse. De plus, en raison de la courte distance de séparation de porteurs de charges à l'intérieur de la particule de TiO₂, la vitesse de recombinaison de ces porteurs est trop rapide, ce qui entraîne la diminution du rendement quantique du processus [71].

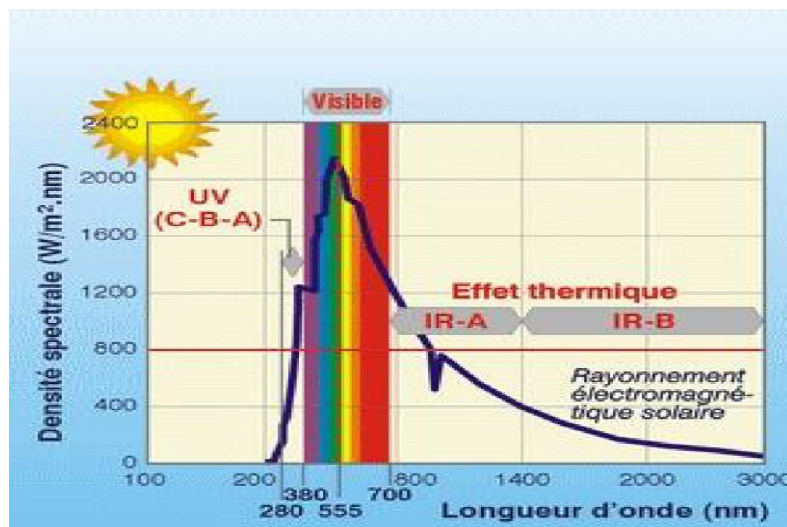


Fig.I.14 : Schéma représentatif du spectre d'énergie solaire reçue sur terre

Pour résoudre ce problème, plusieurs approches ont été menées pour décaler le spectre d'absorption de la lumière de TiO₂ vers la région la plus intense en énergie et de diminuer la vitesse de recombinaison des porteurs de charges photo-générés [63], ainsi que d'augmenter la séparation de porteurs photo-générés. Notamment par : le processus de dopage (avec des cations ou des anions) [64-67], le couplage avec d'autres semi-conducteurs, la sensibilisation par un colorant, la modification de la surface de TiO₂ avec d'autres semi-conducteurs à faible gap comme par exemple CdSe [72] et l'irradiation par un faisceau d'électrons. Toutes ces modifications faisant partie d'études approfondies dans la littérature. En effet, les performances du matériau TiO₂ peuvent être améliorées par la réduction ou l'élimination des effets négatifs en optimisant ces propriétés électroniques et optiques, la Fig.I.15 illustre les différents processus de modification de TiO₂ nanomatériaux.

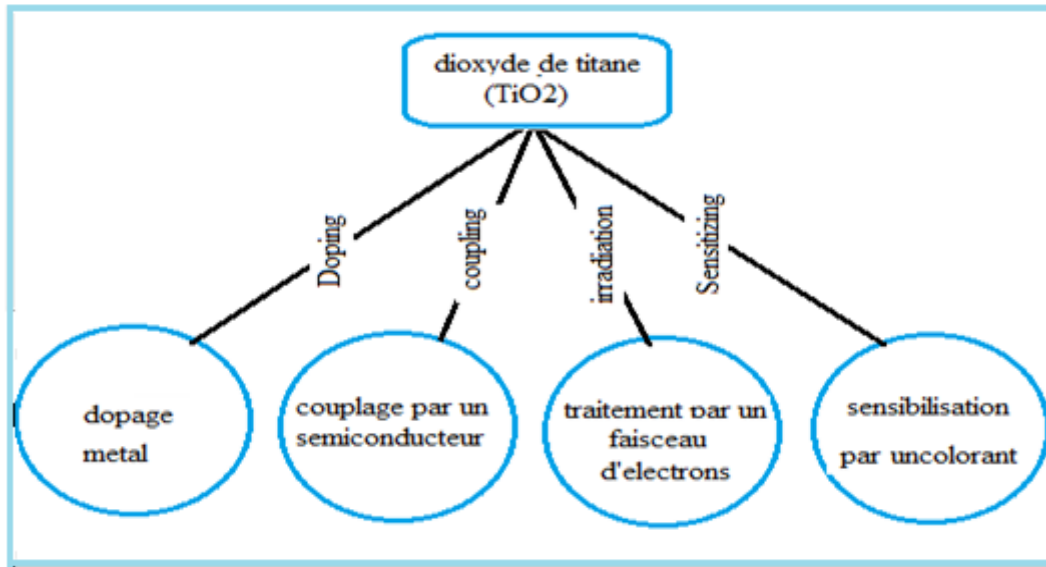


Fig.I.15: Schéma illustrant différents processus de modification de TiO₂ Nanomatériau

IV.1. Processus de Dopage

Le dopage est un procédé très efficace utilisé pour avancer la réponse d'absorption spectrale de TiO₂ dans le domaine de la lumière visible, en appuyant sur les propriétés électroniques et en modifiant la réponse d'absorption spectrale. Le TiO₂ est un matériau très approprié en raison de ses excellentes propriétés optoélectroniques. Néanmoins, en raison de son large gap optique, et la forte recombinaison des porteurs de charges photo-générés dans le volume et à la surface de TiO₂, il limite son utilisation dans diverses applications d'après plusieurs publications.

Le TiO₂ est un semi-conducteur naturellement de type n qui n'absorbe qu'une très faible quantité du spectre solaire, où l'intensité de l'énergie lumineuse est minimale (environ 5 à 6% de la totalité du spectre solaire), donc il est nécessaire d'étaler la photo-activité de ce matériau vers la région la plus intense en énergie solaire (région du visible) afin d'améliorer l'activité des cellules photovoltaïques, par conséquent, d'augmenter les performances du processus photovoltaïques à base de TiO₂ nanostructuré dopé. D'après la littérature, le dopage avec des métaux de transition est l'une des solutions la plus appropriée pour élargir la réponse d'absorption spectrale et d'améliorer la concentration de porteurs de charges à la surface et en volume. De plus, le dopage avec ce type de métaux tend à faciliter la séparation de charges électron-trou, favorise le transfert d'électrons inter-facial, modifié le saut

énergétiques E_g et les propriétés optiques du TiO₂, on distingue deux types de dopage: dopage anionique et dopage cationique.

IV.1.1. Dopage Anionique

Des études ont été menées au développement de TiO₂ nanostructuré, qui est sensible à la lumière visible. En le dopant avec des atomes non métalliques (anions) comme par exemple : S, Cl, B, C, F, Br et N. Ce type de dopage consiste à remplacer les ions d'atomes oxygènes (O²⁻) dans le réseau cristallin du TiO₂, le mélange des états p de l'anion avec les états 2p de O de TiO₂ déplace le bord de la bande de valence vers le haut, ce qui réduit considérablement l'énergie de la bande interdite de TiO₂. L'incorporation de ces atomes dans la matrice de TiO₂ a été largement étudiée dans la littérature [73,74, 89-93]. Différentes méthodes ont été exploitées pour la synthèse de TiO₂ nanostructuré dopé avec ces atomes comme: le sol-gel [75, 76], l'implantation d'ions [77-79], la méthode hydrothermal et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [78]...etc. Umebayashi et al [79] ont synthétisé des nanocristaux de TiO₂ dopé Soufre (S) par implantation ionique, recuit à 600°C sous air. Les ions S ont été insérés dans la matrice de TiO₂ [80]. Ils ont observé que le mélange des états 3p de S avec la bande de valence (BV) de TiO₂ contribue à un rétrécissement de la bande interdite (<2,9 eV pour le TiO₂ dopé S). De plus, un photo-courant a été observé pour des longueurs d'ondes supérieures à 420 nm pour le TiO₂ dopé S par rapport à TiO₂ non dopé [80]. Le mélange de titanate de tétra-isopropyle (TTIP) dans de l'eau/éthanol à 70 °C avec la présence du précurseur NaCl formant la liaison Cl-Ti dans les poudres Cl-TiO₂ [81]. Le dopage au Cl déplace la réponse d'absorption spectrale vers des longueurs d'ondes plus élevées, ceci est attribuée par une excellente activité photo-catalytique dans la zone du visible. Le recuit du TiC à 350°C sous air puis sous O₂ à 600°C ou encore l'hydrolyse du TiCl₄ en présence de Bu₄NOH suivi d'un recuit à 400-550°C pour obtenir une poudre dopée C [82, 83]. Par la méthode sol-gel, à partir du précurseur B(OH)₃ formant la liaison B-Ti dans les poudres B-TiO₂ [84]. L'hydrolyse du TTIP en présence du précurseur fluorure d'ammonium NH₄F-H₂O ou bien en milieu acide CF₃-COOH permet la synthèse de poudres dopées au fluor [85, 86]. Yu et al. [91] ont constaté que le TiO₂ dopé avec F présentait une meilleure activité photocatalytique pour l'oxydation de l'acétone par rapport au TiO₂ pur. Dong et al. [87] ont synthétisé le TiO₂ dopé à l'azote par recuit de nanotubes de TiO₂ anodisés avec l'ammoniac à 500°C. Le réseau présentait une efficacité photo-catalytique accrue pour la dégradation de methyl orange sous irradiation visible par rapport au nanotube non dopés parce

que le dopage à l'azote réduit la bande interdite des nanotubes. Asahi et al [88] ont calculé la structure de bande électronique de TiO₂ contenant différents dopants de substitution, notamment C, N, F, P et S par la méthode de « *Full-potential Linearized Augmented Plane Wave* » (FPLAPW) dans le cadre de DFT. Il apparaît que le dopage à l'azote est le plus efficace dans le rétrécissement du gap tout en conservant les propriétés de TiO₂, ceci grâce au mélange adéquat des états 2p de l'oxygène (O) et de l'azote (N) qui déplacent le bord de la bande de valence vers le haut, entraînant la réduction de l'énergie de la bande interdite du TiO₂.

Un dopant peut se présenter sous deux configurations différentes dans la matrice de TiO₂: substitutionnelle et interstitielle (voir Fig.I.16). En position substitutionnelle, le dopant est lié aux atomes de Ti et remplace l'atome d'oxygène dans la maille du TiO₂, tandis que en position interstitielle le dopant est lié à l'oxygène, l'espèce résultante dopant-oxygène interagit alors avec les atomes Ti de la maille par sa liaison π . Dans les deux cas, l'incorporation d'un dopant conduit à la formation de niveaux localisés occupés dans la bande interdite responsable de l'absorption dans le visible.

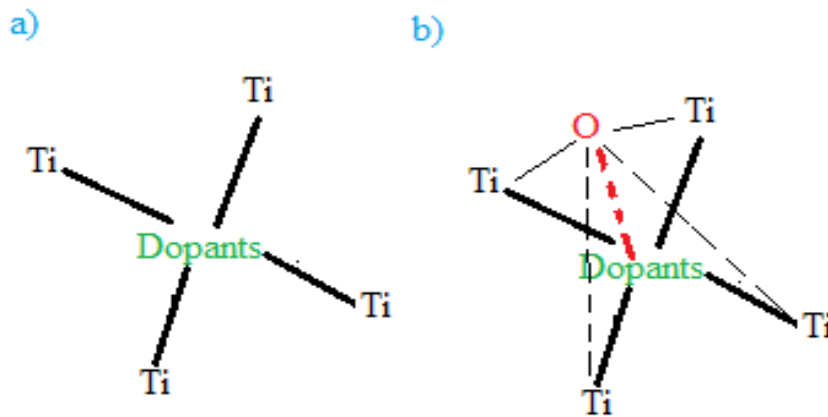


Fig.I.16. Modèle des structures pour un dopage anionique en substitution (a) et en interstitiel (b)

IV.1.2. Dopage Cationique

Le dopage cationique consiste à remplacer un atome d'origine (Ti) par un autre atome (M-T), ces atomes sont utilisés du fait que leurs orbitales incomplète 3d créent un transfert des électrons du niveau 3d du dopant vers la bande de conduction BC du semi-conducteur. Un autre avantage est la création de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite du TiO₂.

L'incorporation de ces atomes dans la matrice du dioxyde de titane induit plusieurs modifications de ses propriétés physiques notamment la largeur de la bande interdite (E_g). Parmi les métaux de transitions les plus employés sont : (Nb, Mn, W, Fe, Cu, Zn, Co, Ag, Ni, V, Cr, Mo, Ru, Zr). Le Fer a été choisi comme étant un candidat approprié, en raison de son rayon ionique (0,64 Å) qui est similaire à celui de titane (0,68 Å). Par conséquent, on peut déduire que les ions de Fe pourraient facilement être introduits dans le réseau cristallin du TiO₂ sans perturber le système tétragonal original de TiO₂.

Anpo et al [94] ont montré que l'implantation d'ions V et Cr déplace le bord d'absorption vers de plus hautes longueurs d'ondes, augmentant ainsi la photo-réactivité du TiO₂ dans la région du visible. En revanche, Herrman et al. [95], et Borgarello et al [96] ont rapporté que le dopage avec les atomes de chromes (Cr³⁺) par une méthode chimique diminue la photo-réactivité sous l'éclairage UV et visible. De plus, ils ont signalé une réaction photocatalytique de H₂O sur des nanoparticules TiO₂ dopé avec Cr³⁺ dans la région de la lumière visible allant de 400 à 550 nm. L'absorption dans la région du visible est attribuée par la photo-excitation des électrons de transition 3d de Cr³⁺ vers la bande de conduction de TiO₂.

IV.1.3. Effet de Dopage au Fer sur le TiO₂ Nanostructuré

Le processus de dopage avec les métaux de transition a un effet majeur sur la structure cristalline de TiO₂ nanostructuré. Le dopage ouvre la possibilité de changer la structure électronique de TiO₂ nanostructuré et de modifier leur composition chimique, toutes ces modifications ont une grande influence sur la transformation de phase anatase vers la phase rutile d'après énormes publications. Le dopage avec les ions de Fer ne réduit pas seulement la bande interdite de TiO₂, mais il provoque aussi un changement dans la distribution locale des charges des atomes à la surface du TiO₂ voir Fig.I.17. En se basant sur des résultats expérimentaux combinés avec des calculs DFT rapporté par Ylcin et al [71], nous pouvons conclure que l'origine de la photo-activité de TiO₂ nanostructuré dopé dans la région du visible est due à l'introduction d'états électroniques supplémentaires dans la bande interdite de TiO₂ pur comme le montre la Fig.I.18.

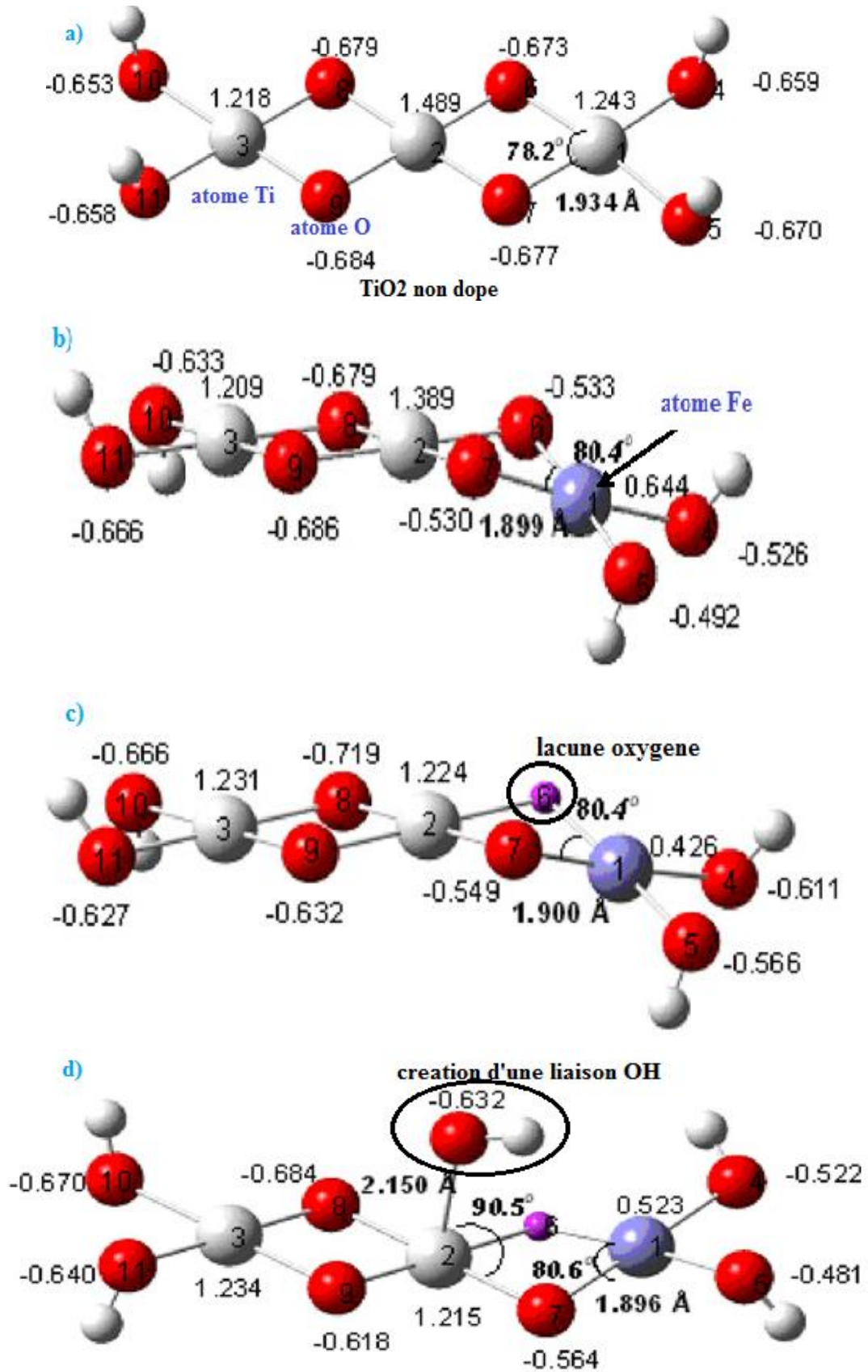


Fig.I.17 : Exemples de structures optimisées et distributions de charges de TiO₂ non dopés et dopés au Fe³⁺ **a)** TiO₂ pur, **b)** TiO₂ dopé Fe (atome de Fe remplace celle de Ti) **c)** TiO₂ dopé Fe (présence de lacune d'oxygène) et **d)** TiO₂ dopé Fe (création d'une liaison OH). [71],

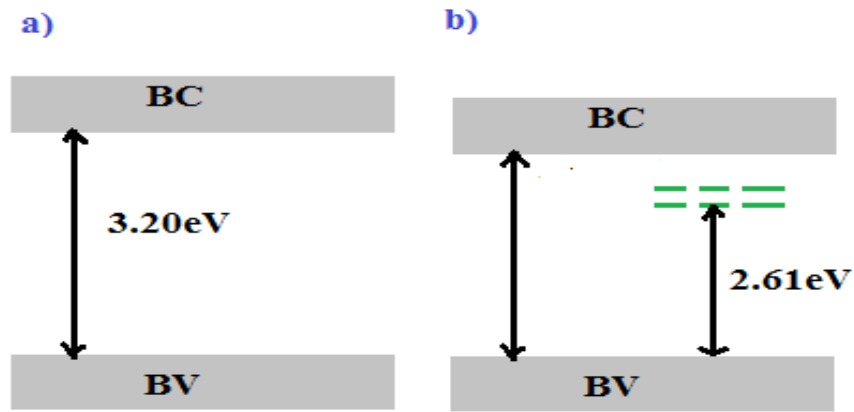


Fig.I.18: La structure de bande d'énergie de TiO₂ pur et dopé Fer

D'autres voies de synthèse ont été mises en œuvre pour but d'élargir la réponse spectrale de TiO₂ nanostructuré par conséquent, de diminuer la vitesse de recombinaison, de faciliter la séparation de charges et d'augmenter la durée de vie de porteurs photo-excités.

IV.2. Couplage avec d'Autres Semi-Conducteurs

Le couplage de deux semi-conducteurs comme son nom l'indique repose sur la formation d'une hétérojonction entre le TiO₂ et un autre semi-conducteur. La possibilité de créer des structures couplées telles que TiO₂-CdSe, TiO₂-InO₂, TiO₂-SnO₂, TiO₂-MoO₃, et TiO₂-Fe₂O₃, et son illumination produit une réponse à l'interface de deux semi-conducteurs, c'est à dire les deux composants génèrent des électrons et des trous (paires électron-trou). La direction du transfert de charge dépend principalement de la position relative de la bande de conduction (BC) et de la bande de valence (BV) des deux semi-conducteurs. Principalement, les hétérojonctions entre le TiO₂ et un autre semi-conducteur sont classées en trois types: type I, type II, et type III, exemple de la formation d'une hétérojonction entre un semi-conducteur noté A, et un autre semi-conducteur noté B, voir **Fig. I.19**.

Type I : La bande de conduction (BC) du semi-conducteur B est située en haut de celle de semi-conducteur A, et sa bande de valence au dessous de BV de semi-conducteur A, dans ce type de hétérojonction le transfert des porteurs photo-générés s'effectue de B vers A

Type II : Les électrons photo-générés vont être transférés de B vers A, tandis que les trous de A vers B comme illustré sur la **Fig. I.19**. Ce type d'hétérojonction est très avantageux, en

raison de la séparation effective et efficace des paires électron-trou, dans ce type (intense effet synergétique).

Type III : L'hétérojonction de type III est similaire à celle de type II, sauf que pour la différence plus importante dans les positions VB et CB, qui nécessite une force électromotrice énorme pour le transfert de charges photo-excités.

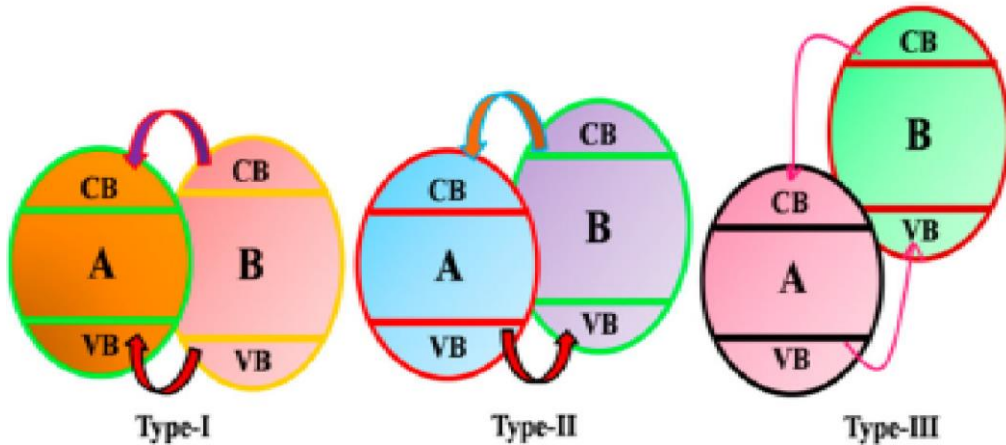


Fig. I.19. Structures de bande et migration des charges dans une hétérojonction (trois types de systèmes de combinaison du TiO₂ avec d'autres semi-conducteurs)

IV.3. Sensibilisation de Surface par un Colorant Organique

D'autres travaux ont été menés dans l'objectif de réduire la largeur de la bande interdite et d'étendre le spectre d'absorption vers la région la plus intense en lumière. La sensibilisation de TiO₂ consiste à utiliser un colorant organique absorbant à la surface du semi-conducteur [97]. La molécule utilisée joue un rôle d'un absorbeur de photons d'énergies émis par le soleil. Il est donc important que ce matériau collecte le plus efficacement possible la lumière tout en recouvrant au maximum la gamme de longueurs d'onde du spectre solaire de telle sorte qu'elle génère un état excité qui fait passer un électron de la bande l'HOMO (l'orbitale la plus haute occupée) vers la LUMO (l'orbitale la plus basse vacante), le mécanisme de sensibilisation de la surface de semi conducteur est illustré à la Fig. I.20. Les électrons excités sont ensuite injectés dans la bande de conduction (BC) du semi conducteur TiO₂.

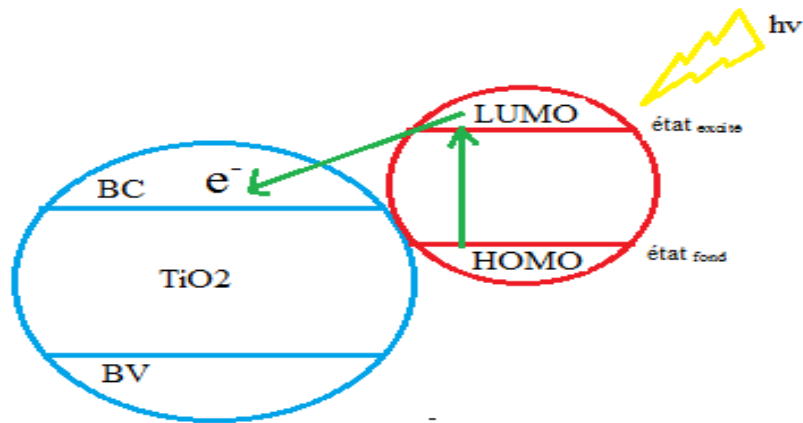


Fig.I. 20 : Schéma explicitant le transfert d'électron d'un colorant vers un semi-conducteur

IV.4. Traitement par un Faisceau d'Electron

Un autre processus proposé par M. K.Mohammad et al [98] pour optimiser le gap optique de TiO₂ nanoparticules est l'irradiation par un faisceau d'électron (Electron Beam : EB). Ce processus entraîne des défauts dans la surface de TiO₂ NPs, Par conséquent, une modification des propriétés de TiO₂ est envisageable. La **Fig. I.21a) et b)** présente le mécanisme de modification, les spectres d'absorption et de réflexion diffuse de TiO₂ commerciale et TiO₂ irradié par EB, respectivement. Les spectres montrent que le maximum d'absorbance est situé à 395 nm et 430 nm pour les nanoparticules de TiO₂ pures et irradiées par EB, respectivement.

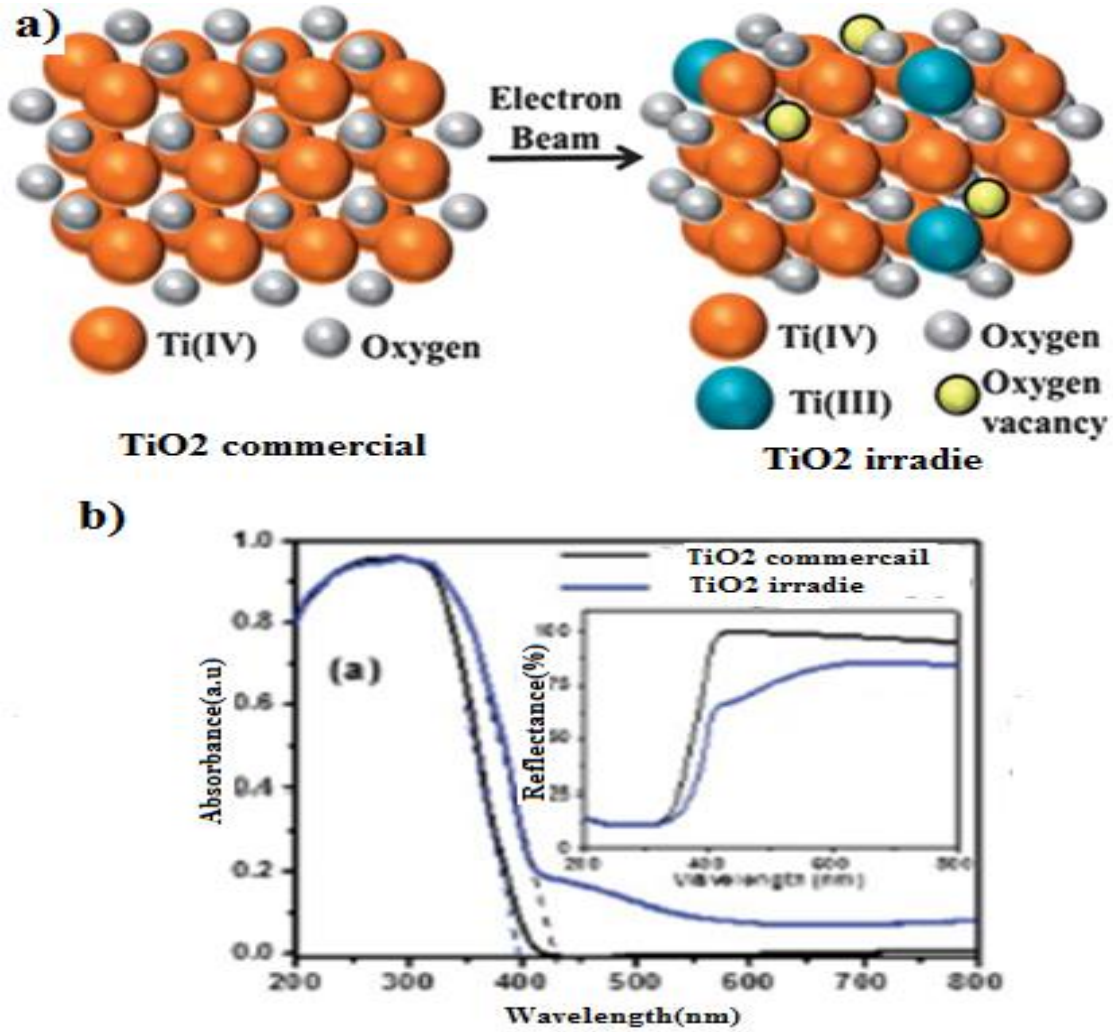


Fig.I. 21: a) Mécanisme de modification de TiO₂ NPs par EB, b) les spectres l'absorption et de réflexion diffuse de TiO₂ commerciale et TiO₂ modifié par EB [98]

A partir des spectres d'absorption ils ont pu déduire les valeurs de la largeur d'énergie du gap des échantillons de TiO₂. Ce dernier est estimé à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe d'absorption sur l'axe des abscisses, l'intersection donne lieu aux valeurs du gap. Les valeurs estimées sont situées entre 3,15 et 2,85 eV pour TiO₂ commerciale et TiO₂ modifié par EB, respectivement. Cela suggère que des paires e⁻/h⁺ (electrons/trous) peuvent être générées, même si les particules sont excitées avec une lumière visible de grande longueur d'onde suivant par la réduction du gap de TiO₂ irradié par rapport à celle du TiO₂ commercial. La réduction du gap peut être due aux états localisés dans la bande interdite induits par les ions Ti(III). La diminution de la bande interdite a également été attribuée à la vacance de l'oxygène, qui est responsable des propriétés uniques des applications photo-catalytiques. Comme le rétrécissement de la bande interdite est directement proportionnel à l'activité photo-catalytique, les nanoparticules de TiO₂ irradié devraient montrer une plus

grande activité dans la région visible du spectre électromagnétique. C'est pourquoi le TiO₂ irradié a été largement utilisé pour la dégradation des colorants et dans des photo-anodes sous irradiation de la lumière visible qui est notre objectif.

V. Applications

Le TiO₂ est le matériau largement étudié, il est utilisé dans de nombreuses applications en raison de sa compatibilité avec la nouvelle technologie [39]. Il peut également améliorer notre vie dans différents domaines tels que la protection de l'environnement, la médecine et la production d'énergie. Le **Tableau I.2** illustre ses différents domaines d'applications

Tableau I.2 : Différents domaines d'applications du dioxyde de titane

Domaine	Applications	Propriétés
Environnement	Papier, peinture, enduits, rideaux, abat-jour de fenêtre, ciment, vitres. Murs de tunnel, lampes de tunnels.	Autonettoyant Antibactérien Purification de l'air Purification de l'eau
Médical	Carrelage, murs des salles d'opérations,	Antibactérien Stérilisation Autonettoyant
Energie	Photovoltaïques Photo-catalyseurs Stockage d'énergie	Conversion de l'énergie solaire en énergie électrique Production d'hydrogène Hydrolyse de l'eau

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les principales propriétés de dioxyde de titane, nous nous sommes intéressés aux transitions de phase anatase vers la phase rutil. Nous avons cité l'effet des proportions de phases anatase et de rutil dans la structure cristalline de TiO₂ et leur utilité dans la fabrication de la photo-anode. Par la suite du chapitre, nous avons mis en évidence des stratégies à mener pour améliorer les performances de ce matériau ainsi que leur utilisation dans l'application photovoltaïque.

Bibliographie

- [1] Lai CW (2017) *WO₃-TiO₂ Nanocomposite and its Applications: A Review* 20: 1-26
- [2] Grätzel M (2001) *Photoelectrochemical Cells*. *Nature* 414: 338-344.
- [3] Bayón R, Musembi R, Belaidi A, Bär M, Guminskaya T, Fischer CH, Lux-Steiner MC and Dittrich T (2006) *Highly structured TiO₂/In (OH)_xS_y/PbS/PEDOT:PSS to be used in photovoltaic applications*. *Comptes Rendus Chimie* 9: 730-734.
- [4] Fujishima A and Zhang X (2006) *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*. *Comptes Rendus Chimie* 9: 750-760.
- [5] Araujo PZ, Morando PJ, Martínez E and Blesa MA (2012) *Time evolution of surface speciation during heterogeneous photocatalysis: Gallic acid on titanium dioxide*. *Applied Catalysis B: Environmental* 125: 215-221.
- [6] Reddy BM, Ganesh I and A. Khan (2004) *Stabilization of nanosized titania-anatase for high temperature catalytic applications*. *J. Mol. Catal. A Chem* 223: 295-304.
- [7] Gang L, Xuwen W, Zhigan C, Hui-Ming C and Qing LG (2009) *The role of crystal phase in determining photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂*. *Colloid Interface Sci* 329: 331-338.
- [8] Simons PY and Dacheville F (1967) *The structure of TiO₂ II, a high-pressure phase of TiO₂*. *Acta Cryst* 23: 334-336.
- [9] Ma Y, Wang X, Jia Y, Chen X, Han H and Li C (2014) *Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations*. *Chem. Rev* 114: 9987-10043.
- [10] Cromer DT and Herrington K (1955) *the structures of anatase and rutile*. *J Am Chem Soc* 77: 4708-4709.
- [11] Mo S and Ching W (1995) *Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite*. *Phys Rev B* 51: 13023-13032
- [12] Diebold U (2003) *the surface science of titanium dioxide*. *Sur Sci Rep* 48: 53-229
- [13] Paul S and Choudhury A (2014) *Investigation of the optical property and photocatalytic activity of mixed phase nanocrystalline titania*, *Appl. Nanosci* 4: 839-847.
- [14] Fujishima A, Zhang XT and Tryk DA (2008) *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*, *Surface Science Reports* 63: 515-582.
- [15] Hisatomi T, Kubota J and Domen K (2014) *Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting*. *Chem. Soc. Rev* 43: 7520-7535.
- [16] Ibadon AO and Fitzpatrick P (2013) *Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications*. *Catalysts* 3: 189-218.
- [17] Oussidhoum S (2020) *Elaboration et caractérisation des structures silicium poreux/silicium en vue d'une application photovoltaïque*. *These de doctorat, université UMMTO*
- [18] Gupta SM, Tripathi M (2011) *A review on TiO₂ nanoparticles*. *Chin Sci Bull* 56:1639-1657.
- [19] Tang H, Pasad K, Sanjines R, Schmid PE and Levy F (1994) *Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films*, *J. Appl. Phys* 75: 2042.
- [20] Meagher EP and Lager GA (1979) *polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature*. *Canadian Mineralogist* 17: 77-85.
- [21] Pillai SC and Hehir S (2017) *Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide*. *Environment and Electronic Applications*, 271-183.

[22] Periyat P, Pillai SC, McCormack DE, Colreavy J and Hinder SJ (2008) Improved high-temperature stability and sun-light-driven photocatalytic activity of sulfur-doped anatase TiO₂. *J. Phys. Chem. C* 112: 7644–7652.

[23] Penn RL and Banfield JF (1998) Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂. *Am. Mineral* 83, 1077–1082

[24] Banfield JF, Bischof BL and Anderson MA (1993) TiO₂ accessory minerals: coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials. *Chem. Geol* 110, 211–231

[25] Amores JMG, Escribano VC and Busca G (1995) Anatase crystal growth and phase transformation to rutile in high-area TiO₂, MoO₃-TiO₂ and other TiO₂-supported oxide catalytic systems. *Journal of Material Chemistry* 5: 1245-1249.

[26] Muthee DK and Dejene BF (2020) The effect of tetra isopropyl orthotitanate (TIP) concentration on structural and luminescence properties of titanium dioxide nanoparticles prepared by sol-gel method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 106:104783–104791.

[27] Mahshid S, Askari M and Ghamsari MS (2007) Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution, *J. Mater. Process Technol.* 189: 296–300.

[28] Song S, Liu Z, He Z, Zhang A (2010) Impacts of morphology and crystallite phases of titanium oxide on the catalytic oxidation of phenol. *Environ Sci Technol* 44:3913–3918

[29] Li GH, Dimitrijevic NM, Chen L, Nichols JM, Rajh T, Gray KA (2008) The important role of tetrahedral Ti⁴⁺ sites in the phase transformation and photocatalytic activity of TiO₂ nanocomposites. *J Am Chem Soc* 130:5402–5403.

[30] Nasralla N, Yeganeh M, Astuti Y, Piticharoenphuna S, Shahtahmasebi N, Kompany A, Karimipour M, Mendis BG, Pooltone NRJ, and Šiller L (2013) Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method. *Sci Iran F* 20: 1018–1022.

[31] Batool IF, Jamil Y, Naz M Y and Anwar H (2020) Investigation of the role of pH on structural and morphological properties of titanium dioxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering* 863: 1-6.

[32] David OS, Charles WD, John B, Stephen AS, Andrew JL, Scott MW, Catlow CRA, Michael JP, Robert GP, Ivan PP, Graeme WW, Thomas WK., Paul S, Aron W, Alexey AS (2013) Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature materials* 12 : 798–801.

[33] Ahmad IA, Ramli A and Babaa MR (2011) Effects of pH on Physicochemical Properties of Nanocrystalline TiO₂ Synthesized Via Sol-Gel Hydrothermal Method. *International Conference on Nanotechnology* 511-519.

[34] Ibrahim SA and Sreekantan S (2010) Effect of pH on TiO₂ nanoparticles via sol-gel method. *Advanced Materials Research* 173: 184-189.

[35] Chen C, Ikeuchi Y, Xu L, Sewvandi G.A, Kusunose T, Tanaka Y, Nakanishi S, Wen P and Feng, Q (2015) Synthesis of [111]- and {010}-faceted anatase TiO₂ nanocrystals from tri-

titanate nanosheets and their photocatalytic and DSSC performances. *Nanoscale* 7: 7980–7991

[36] Haowei P, Jingbo L, Shu-Shen L and Jian-Bai X (2008) First-principles study of the electronic structures and magnetic properties of 3d transition metal-doped anatase TiO₂. *J. Phys: Condens. Matter* 20:1-6.

[37] Villarreal TL, Omez RG, Gonz'alez M and Salvador P (2004) A kinetic model for distinguishing between direct and indirect interfacial hole transfer in the heterogeneous photooxidation of dissolved organics on TiO₂ nanoparticle suspensions. *Journal of Physical Chemistry B* 108: 20278– 20290.

[38] Yang K, Dai Y, and Huang B (2008) First-principles calculations for geometrical structures and electronic properties of Sidoped TiO₂. *Chemical Physics Letters* 456: 71–75.

[39] Soratin PI and Schwarz K (1992) Chemical bonding in rutile-type compounds. *Inorg. Chem* 31: 567-576.

[40] Nakata K and Fujishima A (2012) TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13, 169– 189.

[41] Fujishima A et Honda K. (1972) Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238, 37.

[42] Gratzel M (2001) Photoelectrochemical cells. *Nature* 414:338–344.

[43] Khan SUM, Al-Shahry M and Ingler WB (2002) Efficient photochemical water 19 splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science* 297:2243–2245.

[44] Yang HG and al (2008) Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of 21 reactive facets. *Nature* 453: 638-634

[45] Li GH, and Gray KA (2007) the solid-solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO₂-based nano-composite materials. *Chem. Phys* 339: 173-187.

[46] Su R, Ralf B, S. R. Lasse SR, Vang ST, Michael S, Bjorn E, Anders P and Flemming B (2011) How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂. *J Phys Chem C* 115: 24287–24292

[47] Baiju KV, Zachariah A, Shukla S, Biju S, Reddy MLP and Warriar KKG (2009) Correlating photoluminescence and photocatalytic activity of mixed-phase nanocrystalline titania, *Catal Lett* 130:130–136.

[48] Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K and Matsumura M (2001) Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *J. Catal* 203: 82-86.

[49] Yu J, Yu JC, Ho W and Jiang Z (2002) Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films”, *New J. Chem.*, , 26, 607-613

[50] Hiromitsu N, Toshiyuki M, Qing S and Taro T (2005) Photoluminescence study of mixtures of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles: Influence of charge transfer between the nanoparticles on their photoluminescence excitation bands”, *Chemical Physics Letters* 409: 81–84

[51] Kavan L, Gratzel M, Gilbert SE, Klemenz C and Scheel HJ (1996) Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *J. Am. Chem. Soc.* 118: 6716_6723.

[52] Kawahara, T andt al (2002) A patterned TiO₂ (anatase)/TiO₂(rutile) bilayer-type photocatalyst: Effect of the anatase/rutile junction on the photocatalytic activity. *Angew. Chem. Int. Edit.* 41, 2811.

- [53] Miyagi T, Kamei M, Mitsuhashi T, Ishigaki T and Yamazaki A (2004) Charge separation at the rutile/anatase interface: A dominant factor of photocatalytic activity. *Chem. Phys. Lett* 390: 399-402.
- [54] Nakajima H, Mori T, Shen Q and Toyod T (2005) Photoluminescence study of mixtures of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles: Influence of charge transfer between the nanoparticles on their photo luminescence excitation bands. *Chem. Phys. Lett*, 409: 81–84.
- [55] Xiong G, Shao R, Droubay TC, Joly AG, Beck KM, Chambers SA and Hess WP (2007) Photoemission electron microscopy of TiO₂ anatase films embedded with rutile nanocrystals. *Adv. Funct. Mater* 17:2133-2138.
- [56] Chunying W, Yinghong Y, Xingyi D, Weiming H and G. Zi G (2004) Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. *Catalysis Today*, 93: 863–869
- [57] Bickley RI, Gonzalez-Carreno T, Lees JS, Palmisano L and Tilley RJD A Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 92, 178-190.
- [58] Gonghu LI, Richter CP, Milot RL, Cai L, Schmuttenmaer CA., Crabtree RH, Brudvig GW and Batista VS (2009) Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans.* 10078-10085
- [59] Knorr FJ, Mercado CC and McHale JL (2008) Trap-state distributions and carrier transport in pure and mixed-TiO₂: influence of contacting solvent and interphasial electron transfer. *J Phys Chem C* 112:12786–12794
- [60] Wang D, Zhao J, Chen B and Zhu C (2008) Lattice vibration fundamentals in nanocrystalline Anatase investigated with Raman scattering. *J Phys: Condens Matter* 20:085212.
- [61] Kho, YK. et al. (2010) Photocatalytic H₂ evolution over TiO₂ nanoparticles. The synergistic effect of anatase and rutile. *J. Phys. Chem. C* 114: 2821–2829.
- [62] Hurum DC, Agrios AG, Crist SE, Gray KA, Rajh T and Thurnauer M C (2006) *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 150: 155–163.
- [63] Choudhury B, Borah and B Choudhury A (2012) Extending Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles to Visible Region of Illumination by Doping of Cerium. *Photochemistry and Photobiology* 88: 257–264.
- [64] Choi W, Termin A and Hoffman MR (1994) the role of metal ion dopants in quantum sized TiO₂: Correlation between photo-reactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem* 98:13669–13679.
- [65] Tojo S, Tachikawa T, Fujitsuka M and Majima T (2008) Iodine-doped TiO₂ photocatalysts: Correlation between band structure and mechanism. *J. Phys. Chem. C* 112: 14948–14954.
- [66] Nick S (2006) is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts. *J. Phys. Chem. B* 110: 24287–24293.
- [67] Anpo M and Takeuchi M (2003) The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *J of Catalysis* 216: 505-516.
- [68] Kavan L, Gratzel M, Gilbert SE, Klemenz C and Scheel HJ (1996) Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *J Am. Chem. Soc.* 118: 6716–6723.
- [69] Verma A, Samanta SB, Mehra NC, Bakhshi AK and Agnihotry SA (2005) Sol-gel derived nanocrystalline CeO₂-TiO₂ coatings for electrochromic windows. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 86: 85–103.

- [70] Fang J, Bao H, He B, Wang F, Si D, Jiang Z, Pan Z, Wei S and Huang W (2007) Interfacial and surface structures of CeO₂-TiO₂ mixed oxides. *J. Phys. Chem. C* 111: 19078–19085.
- [71] Yalcin Y, Kilic M and Cinar Z (2010) Fe⁺³-doped TiO₂: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity. *Applied Catalysis B: Env.* 99: 469–477.
- [72] Magesh G, Viswanathan B, Viswanath RP and Varadarajan TK (2009) Photocatalytic behaviour of CeO₂-TiO₂ system for the degradation of methylene blue. *Indian J. Chem.* 48: 480–488.
- [73] Asahi R, Morikawa T, Irie H and Ohwaki T (2014) Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects. *Chem. Rev* 114: 9824–9852.
- [74] Teh CM and Mohamed AR (2011) Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *J. Alloys Compd* 509: 1648–1660.
- [75] Livraghi S, Paganini MC, Giamello E, Selloni A, Di Valentin and G. Pacchioni G (2006) Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light. *J. Am. Chem. Soc* 128: 15666–15671.
- [76] Amadelli R, Samiolo L, Borsa M, Bellardita M and Palmisano L (2013) N-TiO₂ Photocatalysts highly active under visible irradiation for NO_x abatement and 2-propanol oxidation. *Catal. Today* 206: 19–25.
- [77] Ghicov A and Macak JM (2006) on implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes,” *Nano Lett* 6:1080–1082.
- [78] Ku Y, Chen W and Hou W (2013) Photocatalytic decomposition of Methylene Blue with nitrogen-doped TiO₂ under visible light irradiation 23: 15–21.
- [79] Umabayashi T, Yamaki T, Yamamoto S, Miyashita A, Tanaka S, Sumita T and Asaia K. (2003) Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies. *J. Appl. Phys* 93: 156-5160
- [80] Umabayashi T, Yamaki T, Itoh H and Asai K (2002) Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Appl. Phys. Lett* 81:454.
- [81] Kui Wang X (2012) Sonochemical synthesis and characterization of Cl-doped TiO₂ and its application in the photodegradation of phthalate under visible light irradiation. 288-294.
- [82] Sakhivel S and H. Kisch H (2003) Daylight photocatalysis by carbon modified titanium dioxide. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* 42: 4908–4911.
- [83] Irie H and Watanabe Y (2003) Carbon doped anatase TiO₂ powders as a visible light sensitive photocatalyst. *Chem. Lett.* 34: 772–773.
- [84] In S, Orlov A and Berg R (2007) Effective visible light activated B-doped and B,N-codoped TiO₂ photocatalysts. *J. Am. Chem. Soc* 129: 13790–13791.
- [85] Jiang Z et al (2002) Effect of F doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. *Chem. Mater* 3808–3816.
- [86] Padmanabhan SC and Pillai SC (2007) A simple sol-gel processing for the development of high temperature stable photoactive anatase titania,” *Chem. Mater.* 4474–4481.
- [87] Dong L, Cao G X and Ma Y (2009) Enhanced photocatalytic degradation properties of nitrogen-doped titania nanotube arrays. *Trans Nonferrous Met Soc China* 19: 1583–1587
- [88] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki, Aoki K and Taga Y (2001) Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science (New York, N.Y.)* 293: 269-71.
- [89] Diwald O, Thompson T L, Goralski E G, et al. (2004) The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO₂ rutile single crystals. *J Phys Chem B*, 108: 52–57

[90] Ao Y, Xu J, Zhang S, et al (2010) A one-pot method to prepare N-doped titania hollow spheres with high photocatalytic activity under visible light. *Appl Surf Sci* 256: 2754–2758

[91] Yu J C, Yu J G, Ho and W K (2002) Effects of F- doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powder. *Chem Mater* 14: 3808–3816

[92] Sakthivel S and Kisch H (2003) Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 4908–4911

[93] Park J H, Kim S and Bard A J(2006) Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting. *Nano Lett* 6: 24–28

[94] Anpo M (2000) Use of visible light. Second-generation titanium dioxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method. *Pure Appl Chem* 72: 1787-1792.

[95] Herrmann JM, Disdier J and Pichat P (1984) Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination, *Chem. Phys. Lett.* 108: 618-622.

[96] Borgarello E, Kiwi J, Grantzel M, Pelizzetti E and Visca M (1982) Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles, *J. Am. Chem. Soc.* 104:2996-3002.

[97] Ma Y, Wang X, Jia Y, Chen X, Han H and Li C (2014) Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chem. Rev* 114: 9987–10043.

[98] Mohammad MK, Sajid A, Ansari D, Pradhan M, Omaish A, Do HH, Jintae L and Moo HC (2014) Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *J. Mater. Chem. A* 2: 637-644.

637

[99] Khatun N, Rini EG, Shirage P, Rajput P, Jha SN, Sen SM (2016) Effect of lattice distortion on band gap decrement due to vanadium substitution in TiO₂ nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing* 50: 7–13.

[100] Lestari B, Putri IE, Wahyuon RA, Dyah Sawitri D and Risant DD (2017) The Effective Mixture of Anatase–Rutile Nanoparticles as Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) Using Natural Dye of *Garcinia mangostana* and *Rhoeo spathacea* Extract. 435-441.

Chapitre II

Vers une Amélioration des Cellules Photovoltaïques: Cellules Solaires à Colorant de Type n(DSSCn)

I. Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des différentes technologies des cellules solaires photovoltaïques en se basant sur les cellules solaires sensibilisées à colorant de type n (DSSCn). Dans un premier temps, nous allons décrire un état de l'art sur les cellules solaires photovoltaïques, puis nous exposons brièvement le phénomène d'absorption de la lumière dans les cellules à colorant utilisant un semi-conducteur de type n (typiquement TiO_2 nanostructuré). Dans un second temps, nous ferons un focus sur le mécanisme de piégeage de la lumière et le transport de charges dans ces cellules. Par la suite du chapitre, en mettant en évidence l'utilité de la présence d'effet synergétique dans la matrice de TiO_2 utilisé comme photo-anode dans les cellules solaires à colorant de type n (DSSCn).

II. Conversion Photovoltaïque

II.1. Histoire, Technologies et Développement des Cellules Photovoltaïques

Le principe d'effet photovoltaïque est basé sur la transformation directe de l'énergie photonique en énergie électrique [1]. Plus clairement, elle déclare la variation de la conductivité électrique d'un matériau considéré (généralement un semi-conducteur) lors de son exposition aux rayons solaires. Ce résultat a été observé, pour la première fois par Edmond Becquerel en 1839 [1], qui a marqué que plusieurs éléments conducteurs d'électricité ont donné naissance à un courant électrique spontané quand elle a été éclairée. Depuis ce jour, l'exploitation de l'énergie solaire est devenue un objectif promoteur dans le monde scientifique. Chaque heure, l'atmosphère terrestre reçoit une quantité d'énergie solaire (représente environ 10 000 fois la consommation énergétique mondiale) plus que suffisamment pour satisfaire les besoins énergétiques mondiaux pendant une année entière.

Plus tardivement, le photovoltaïque a débuté à s'étendre avec la manifestation d'autres technologies à base de différents semi-conducteurs tels que; le sélénium dès 1883, l'oxyde de cuivre en 1914 et le sulfure de cadmium en 1932 [1]. Concrètement, ce n'est qu'à partir de 1954 avec l'essor de cellules à base de silicium, que le photovoltaïque a débuté à émerger. Ces cellules sont les plus opérants en termes de dispositifs photovoltaïques avec une

bande d'énergie interdite de 1,12 eV pour le silicium. Elles ont abouti pour des rendements de l'ordre de 20% à 25% en laboratoire (16% à 22% en module) suivant que le silicium est poly ou monocristallin [1]. Elles représentent environ plus de 80 % de tous les panneaux solaires vendus dans le monde entier [2]. En raison du coût de fabrication relativement élevé, la toxicité et le non disponibilité des matériaux dans les cellules de la première génération, une autre technologie alternative consiste à fabriquer des cellules photovoltaïques à base des matériaux organiques. Ces cellules ont des rendements plus faibles que celles de la première génération (environ 20% en cellule et 14 % en module pour les cellules utilisent le CIGS [1]). Une nouvelle génération de cellules solaires a été développée par O'Regan et Gratzel pour la première fois en 1991[3]. Ces cellules sont des cellules solaires de troisième génération appelées « **Cellules Gratzel** », ces cellules visent les très hauts rendements et les très bas coûts par exploitation des matériaux et des procédés intrinsèquement bon marché et compatibles avec les applications à grande surface [4]. Ce type de cellule est différent des deux générations précédentes dans leur conception, la 1^{ère} et la 2^{ème} génération repose sur la création de la jonction p-n, par contre la 3^{ème} génération est basée sur le principe de la photosynthèse. Cette dernière génération repose sur l'utilisation des oxydes semi-conducteurs inorganiques à large bande interdite (TiO_2 (3.0eV) rutil et (3.2eV anatase, ZnO (3.2eV), SnO_2 (3.5eV), WO_3 (2.7eV), SrTiO_3 (3.4eV)...etc.) nanostructurés et sensibilisés par des chromophores organiques ou métallo-organiques. La sensibilisation de TiO_2 nanostructuré par un colorant a fait l'objet de recherche approfondie dans la littérature. Le premier rapport sur la sensibilisation du Ru-bipyridyl sur le TiO_2 a été apparu en 1980 [1]. En 1991, Gratzel et O'Regan [3] ont utilisé le même principe pour réaliser une DSSCn complète dans laquelle la couche absorbante des photons est constituée de TiO_2 nanostructuré recouverte de la molécule photosensible. Jusqu'à présent, le photovoltaïque est très diversifié, comprenant diverses technologies utilisant un grand nombre de matériaux. Selon la nature du matériau, l'efficacité de conversion maximale obtenue et le coût associé de l'énergie photovoltaïque, il est possible de signaler trois générations de cellules solaires [5], comme le montre le diagramme ci-dessous (Fig.II.1).

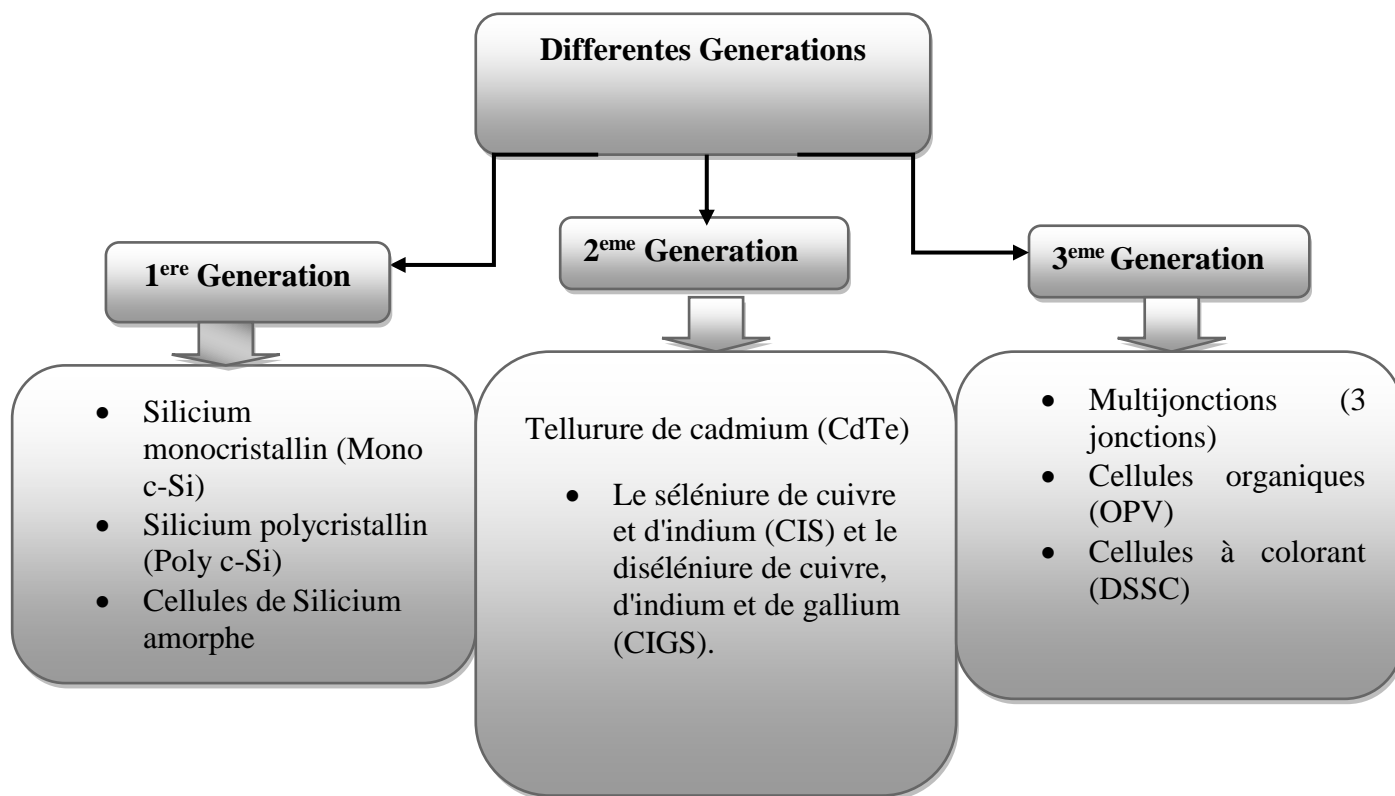


Fig.II.1 Diagramme résumant les différentes générations de cellules solaires

II.2. Cellule Solaire Photovoltaïque

Une cellule solaire photovoltaïque est un composant électronique qui est à la base de la transformation de l'énergie solaire vers l'énergie électrique. Elle fonctionne sur le principe de l'effet photovoltaïque. L'énergie solaire est l'une des principales sources d'énergie renouvelable. Elle a le potentiel de devenir une composante essentielle dans la production d'énergie à l'échelle mondiale. Au cours de la dernière décennie, les cellules solaires sensibilisées à colorant représentent un des concepts les plus prometteurs parmi plusieurs concepts alternatifs et avantageux pour la production d'électricité à partir de l'énergie solaire en énergie électrique, ces cellules ont été proposées pour affronter les cellules solaires conventionnelles à base de silicium. La configuration d'une cellule DSSCn consiste d'une couche **semi-conductrice nanostructuré** sensibilisée par un colorant. Le problème majeur des cellules Gratzel à base de **TiO₂ anatase nanostructuré** est la recombinaison des porteurs de charges et le long chemin de diffusion des porteurs de charges (marche aléatoire) dans la matrice de TiO₂. Aujourd'hui, ces effets peuvent être empêchés en remplaçant dans la photo-

anode de TiO₂ anatase nanostructuré par une couche de **TiO₂ nanostructuré à phase mixte** (anatase/rutile) avec des proportions bien déterminées, ce concept sera expliqué en détail dans la suite du chapitre.

II.3. Rayonnement Solaire, Domaine Spectrales et Energie Solaire

Le soleil est l'une des centaines de billion des étoiles de notre galaxie, représente environ 99.85 % de la masse totale du système solaire. Il émet un rayonnement à large spectre (assez proche de celui d'un corps noir), qui inclut le domaine visible (les rayons dans le visible représentent le maximum de l'énergie reçue sur terre) comme témoigne la **Fig.II.2**. En termes de longueur d'onde, le domaine spectral solaire s'étend du proche d'infrarouges IR au proche d'ultraviolets UV, en englobant le visible comme le montre le **Tableau II.1** (à 5900 K, température à la surface du soleil **[1]**).

Tableau II.1 : Différents longueur d'ondes dans le domaine spectral solaire

Proche IR	>900nm (matériaux noirs)
Rouge	700nm
Orangé	620nm
Vert	530nm
Bleu	470nm
Violet	420nm
Proche UV	<400-200nm (matériaux blanc)

D'une manière plus résumée, la densité de puissance reçue à la surface du terre est d'environ 63 MW/m², mais était réduite à 1,36 KW/m² (par unité de surface perpendiculaire au rayon de la Terre) au niveau de la stratosphère (rayonnement solaire extraterrestre AM₀ pour les applications spatiales). En traversant l'atmosphère avec un angle incident de 48.2°(rayonnement solaire terrestre AM_{1.5}) par rapport à l'incidence normale (rayonnement solaire à la surface de la terre sous incidence normal AM₁), une partie de rayonnement est absorbé par l'oxygène, la vapeur d'eau et le dioxyde carbone dans une gamme allant des UVs jusqu'à l'infrarouge (voir **Fig.II.2**).

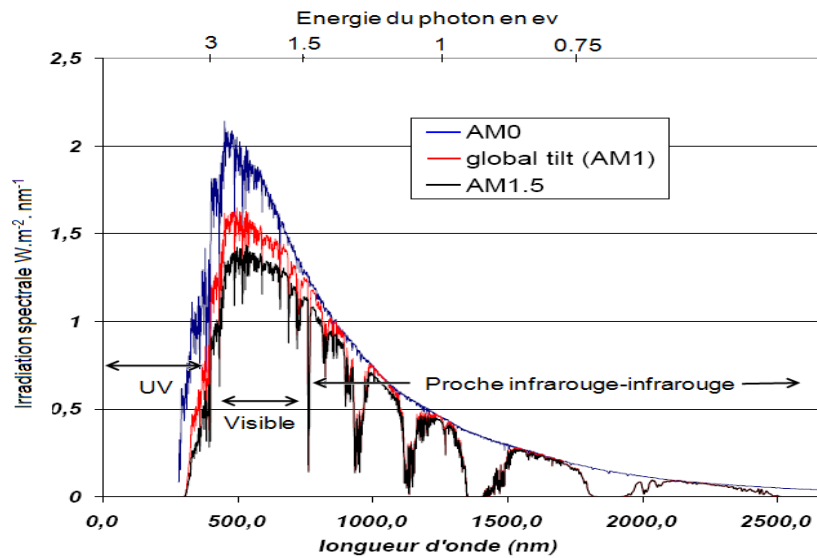


Fig.II.2 : Spectres de rayonnement solaires saisis avant l'entrée dans l'atmosphère (AM0 pour applications spatiales), à la surface de la Terre sous incidence normale AM1 (terrestre), puis à la surface de la Terre sous AM1.5 (conditions de test standard) après absorption d'une partie du rayonnement à travers l'atmosphère comparés au rayonnement du corps noir à 5900K [1].

Au final, le soleil représente une source d'énergie continue, renouvelable, accessible dans toutes les régions du monde, propre et sûre. L'énergie solaire vient de la fusion nucléaire qui se produit au centre du soleil, émise à la Terre sous la forme de lumière et de chaleur. Cette énergie est virtuellement inépuisable à l'échelle des temps humains, ce qui lui vaut d'être classée parmi les énergies renouvelables. L'énergie solaire est essentielle à l'approvisionnement en énergie durable de la planète. Selon l'Agence Internationale d'Énergie, l'énergie solaire va devenir la plus grande source d'électricité d'ici 2050 [6], elle est un investissement plus clair et plus garanti pour notre famille et notre entreprise.

Pour conclure, les cellules solaires photovoltaïques doivent absorber une gamme de cette énergie solaire, qui correspond au spectre solaire sous les conditions de test standard (AM1.5), avec irradiation de $1KW/m^2$, le tout à $25^{\circ}C$. Ce spectre se compose de 45.6% de lumière infrarouge, de 48% de lumière visible et de 6.4% de lumière ultraviolette avec une intensité maximale se situant entre 400 et 700nm [7].

II.4. Caractéristiques et Paramètres de la Cellule Solaire

Avant d'étudier les limitations des DSSCn et les stratégies à mener pour améliorer leurs performances, il est important de connaître les caractéristiques de telles cellules photovoltaïques utilisant un semi conducteur à large bande interdite. Une cellule photovoltaïque permet de convertir une énergie lumineuse en énergie électrique. La **Fig.II.3** illustre le circuit simplifié d'une cellule solaire classique sous éclairement **(a)** et la caractéristique courant-tension ($J=f(V)$) **(b)** dans l'obscurité et sous éclairement. Le générateur de courant spécifie le flux d'électrons photo-générés dans la couche active, plus l'intensité de rayons lumineux est importante, plus le courant produit est très élevé. Dans le noir, le courant généré est nul, la cellule idéale est considérée comme une jonction p-n (une diode idéale). Néanmoins, dans la réalité, un compartiment ne se comporte jamais de façon parfait en raison de la présence de défauts électroniques au sein des matériaux ou aux seins des interfaces existants. Le modèle électrique (**Fig.II.3(a)**) simplifié est donc généralement complété par une résistance série R_s , qui permet de prendre en compte la mobilité de charge limitée des matériaux et des électrodes transparentes, et les phénomènes de transport dispersifs par exemple. De plus, une autre résistance parallèle R_{sh} qui modélise les fuites de courant dans le dispositif, induites par recombinaison de porteurs de charges piégés ou par la présence de court-circuit à l'intérieur du circuit considéré. La caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire dans ce modèle simplifié est donc donnée par l'équation suivante [8]:

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \exp\left(\frac{q(V+IR_s)}{nKT}\right) - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \dots \dots \dots (II. 1)$$

Où I_{ph} est le courant photo-généré dans la cellule, I_0 est le courant de saturation inverse, k la constante de Boltzmann, T est la température, n est le facteur d'idéalité (entre 1 et 2), qui est relié à la recombinaison de porteurs de charges et q est la charge électrique élémentaire.

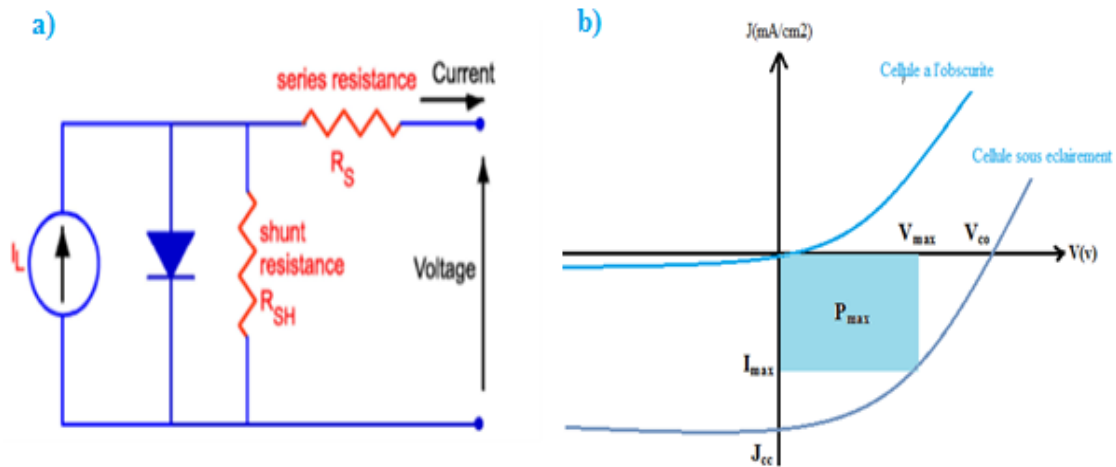


Fig.II.3: a) Circuit équivalent électrique d'une cellule solaire sous éclairage [8] et b) Caractéristique standard courant-tension d'une cellule solaire photovoltaïque sous obscurité et sous éclairage.

Divers paramètres photovoltaïques peuvent être extraits de la caractéristique $J=f(V)$ pour lesquelles les rayons solaires atteignent la surface de la terre avec un angle incident de 48.2° par rapport à l'incidence normale (c.-à-d sous éclairage de $AM_{1.5}$).

1) La Densité du Courant de Court Circuit J_{cc}

Ce paramètre est défini comme l'intensité du courant délivré par la cellule par unité de surface lorsque l'anode (photo-anode) et la cathode sont mises en court circuit, c'est-à-dire lorsque la tension délivrée par la cellule est nulle.

2) La Tension du Circuit Ouvert V_{co}

La tension de circuit ouvert nommée V_{co} est définie comme la différence de potentiel entre l'anode et la cathode lorsque le courant qui circule dans la cellule est nul.

3) Le Facteur de Forme FF

Le facteur de forme (FF) appelé également facteur de remplissage, il est défini comme le ratio de la puissance maximale P_{max} de la cellule solaire par unité d'aire divisée sur la puissance optimale qui est égal à $V_{co} \cdot J_{cc}$, avec $0 \leq FF \leq 1$.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co}J_{cc}} = \frac{V_{max}J_{max}}{V_{co}J_{cc}} \dots \dots \dots (II.2)$$

Avec I_{max} et V_{max} correspond respectivement au photo-courant et photo-tension délivré par la cellule photovoltaïque. Ces différents paramètres permettant de calculer le rendement de photo-conversion de la cellule solaire photovoltaïque:

4) Le Rendement de Conversion η

Ce paramètre est défini comme le rapport entre la puissance maximale produite à la sortie de la cellule (P_{max}) et la puissance incidente (P_{in}) reçue à sa surface lors de son exposition aux rayons solaires. En d'autres termes, le rendement global de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique pour une cellule solaire, est donné en fonction de la densité de courant de court-circuit J_{cc} , la tension de circuit ouvert V_{co} , le facteur de forme de la cellule FF et l'intensité de lumière incidente P_{in} par l'équation (II.3):

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{co}J_{cc}}{P_{in}} FF \dots \dots \dots (II.3)$$

II.5. Problématique du Thèse

La problématique de ce manuscrit est envisagée par la perspective suivante, c'est-à-dire la synthèse de dioxyde de titane nanostructuré avec un mélange de phase anatase/rutile pour l'utiliser comme photo-anode dans les cellules solaires photovoltaïques:

- De dioxyde de titane (TiO_2) nanostructuré à phase mixte afin de faciliter le transfert de charges, de diminuer le taux de recombinaison et d'augmenter la durée de vie de porteurs de charges photo-générées;
- Des nanostructures (nanoparticules et nanotubes) à gap optique approprié pour être utiliser comme photo-anode dans les applications en cellules solaires DSSCns;

- D'avoir un intense effet synergétique entre la phase anatase et rutile pour être utilisé comme photo-anode dans les cellules solaires sensibilisées à colorant de type n.
- Une forte mobilité de porteurs de charges, c'est à dire un bon conducteur des électrons (semi-conducteur de type n).
- TiO_2 nanostructuré à phase mixte ayant une bande de conduction (et plus précisément un niveau de Fermi) plus élevée que le TiO_2 nanostructuré à phase anatase conventionnelle.

Les premières caractéristiques sont nécessaires à l'augmentation du photo-courant alors que la dernière va plutôt permettre d'atteindre des photo-potentiels plus importants. En effet, la **Fig. II.4** représente le gain théorique de V_{OC} engendré par l'utilisation d'un TiO_2 nanostructuré à phase mixte ayant une BC plus élevée que celle de TiO_2 anatase privilégiée.

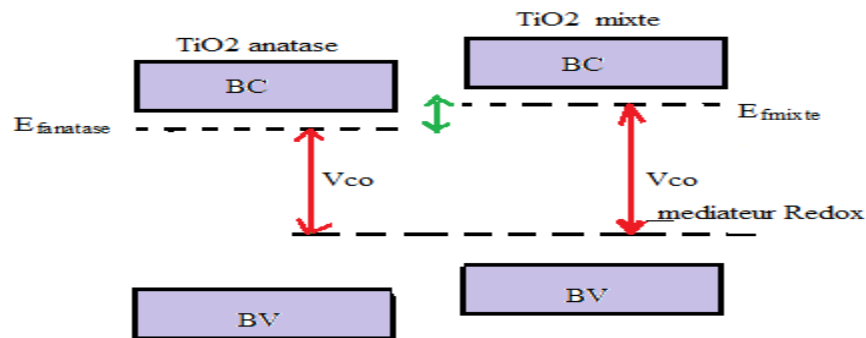


Fig.II.4: Augmentation théorique de la V_{co} par l'utilisation d'un TiO_2 nanostructuré à phase mixte ayant une BC plus élevée que celle de TiO_2 anatase privilégiée.

Comparaison aux cellules conventionnelles classiques, un faible coût de fabrication est à noter dans les cellules solaires à colorant, un rendement moindre est à déplorer, une des stratégies pour augmenter leurs performances est de doper le matériau semi-conducteur par un métal de transition (dans notre cas nous avons utilisé le Fer) pour l'utiliser comme photo-anode dans les cellules DSSCs. Le dopage a pour objectif de décaler la réponse d'absorption spectrale vers la région la plus intense en lumière (avoir un gap approprié) et de contrôler au même temps l'effet synergétique entre la phase anatase et la phase rutile afin de pouvoir faciliter la diffusion des électrons (le long chemin de diffusion de porteurs de charges dans le **TiO₂ nanostructuré anatase**), d'augmenter la durée de vie des porteurs de charges photo-générés, par conséquent, d'augmenter la densité du courant de court circuit et l'efficacité de la

conversion photovoltaïque. Avant de détailler cette stratégie, il faut d'abord connaître le principe de fonctionnement et les matériaux de bases constituants ce type des cellules.

III. Principe de Fonctionnement de la Cellule DSSCn

Les cellules solaires à colorant dites aussi cellules de Grätzel ont fait l'objet d'études approfondies au cours de dernières décennies. Elles sont devenues des alternatives prometteuses aux dispositifs photovoltaïques à l'état solide. En raison de coûts de fabrication relativement bas, de la légèreté, de la stabilité et de haut rendement ce qui a permis aux DSSCn de concurrencer les cellules solaires conventionnelles à base de silicium [1]. En basant sur les travaux des O'Regan et Gratzel en 1991 [3], une cellule Gratzel à l'état liquide (DSSCn) est constituée de deux électrodes, la première électrode est une photo-anode active constituée d'un substrat de verre ou de plastique recouvert par un oxyde conducteur transparent jouant le rôle d'électrode transparente (TCO) (typiquement du FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) ou de l'ITO ($\text{SnO}_2:\text{In}$)) sur lequel est déposé une couche semi-conductrice nanostructurée de type n (SCn) (typiquement TiO_2 nanostructuré à surface spécifique importante) sensibilisé par un colorant (molécules photosensibles ou chromophore) (Fig.II. 5). L'autre électrode est une cathode photo-passive généralement composée de platine. Entre ces deux électrodes un électrolyte liquide contenant un médiateur rédox (historiquement le couple redox I_3^-/I^-), permet le transfert des charges d'une électrode à l'autre dans la cellule.

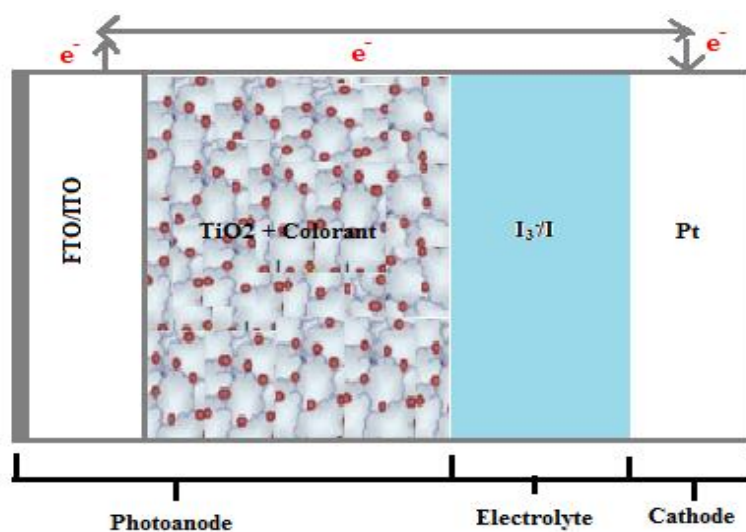


Fig.II. 5. Schéma de principe d'une cellule solaire à colorant de type n

Sous rayonnement solaire et la photo-excitation de la molécule photosensible. Le colorant absorbe les rayons incidents qui l'amènent dans un état électroniquement excité, d'où il est à même d'injecter les électrons dans la bande de conduction du dioxyde de titane (TiO_2 nanostructuré de type n). Les électrons injectés ensuite traversent la couche de TiO_2 nanostructuré, pour qu'ils soient recueillis par un collecteur de courant. Au final, Le processus de transfert de charges dans une cellule DSSCn est décrit par plusieurs étapes comme illustre sur la [Fig.II.6](#).

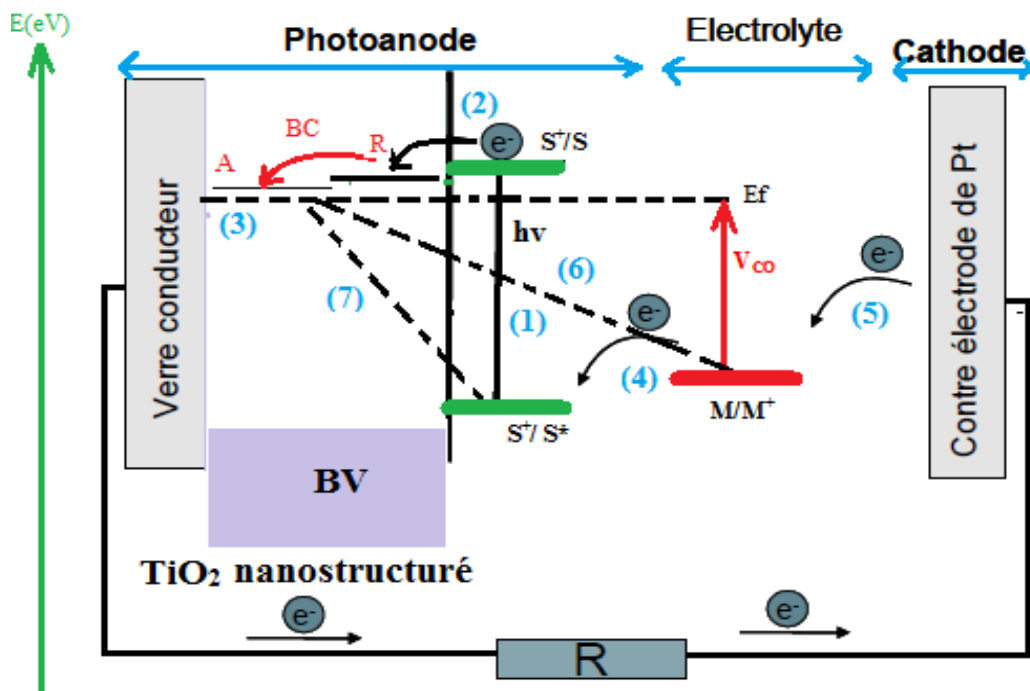


Fig.II.6 : Diagramme de niveau d'énergie d'une cellule solaire à colorant à l'état liquide de type n.

1) Excitation de la Photo-Anode (Colorant)

Sous irradiation solaire de la photo-anode, la molécule photosensible greffé à la surface de TiO_2 passe d'un état fondamental S à un état excité S^* par absorption des photons d'énergies. Cette photo-excitation se fait par le passage des électrons situés dans le niveau d'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du colorant vers le niveau LUMO (Lowest

Unoccupied Molecular Orbital) [2] générant une espèce (S^*) au pouvoir réducteur accru (voir équation (II.4)) (réaction 1).



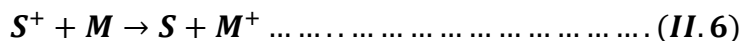
2) Injection de Charge

L'énergie de la bande LUMO de la molécule est supérieure à celle de la bande de conduction (BC) de TiO_2 (dans notre cas nous parlons de BC du rutile), le transfert électronique est thermodynamiquement possible, ce qui va permettre à l'état excité d'injecter rapidement des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2 et diffusent à travers le réseau mixte (anatase/rutile) de TiO_2 nanostructuré vers le TCO (réaction 3). Puis le colorant passe d'un état excité S^* à un état oxydé S^+ comme le montre sur l'équation (II.5) (réaction 2).



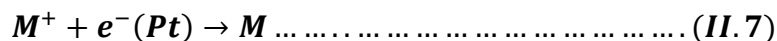
3) Régénération du Colorant

L'électron injecté diffuse alors à travers le réseau mixte de TiO_2 nanostructuré (empilement nano-particulaires et nano-tubulaires) vers le TCO, afin d'atteindre le circuit externe puis la contre-électrode en platine. En parallèle, le colorant oxydé (S^+) est régénéré (lacunes laissées dans le niveau HOMO) par l'électrolyte (réaction 4). C'est-à-dire, retrouve son état S par l'oxydation thermodynamiquement favorable de l'état réduit M du médiateur redox [8].



4) Régénération du Médiateur

L'électron recueilli par la contre-électrode (Pt) va alors servir à la régénération du médiateur redox par l'intermédiaire du platine qui va catalyser la réaction de réduction de M^+ en M (réaction 5) (voir équation (II.7))



Au moment de la diffusion des électrons, la cellule va produire un courant électrique ainsi qu'une tension électrique. La tension de circuit ouvert (V_{OC}) maximale est définie comme étant la différence de potentiel entre le niveau de Fermi du semi-conducteur (pour le semi-conducteur de type n, le niveau de Fermi est situé au dessous de BC) et le potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox (noté en terme d'énergie $E_{F,redox}$).

$$qV_{CO} = E_{Fn} - E_{F,redox} \dots \dots \dots (II.8)$$

Avec : q la charge élémentaire de l'électron ($q = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C) ; E_{Fn} est le niveau de Fermi du semi-conducteur et $E_{F,redox}$ est le potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox

Deux facteurs critiques importants peuvent dégrader l'efficacité de la cellule DSSCn;

- La présence de défauts dans le TiO_2 nanostructuré (impuretés, désordre local, etc.) induit la présence de pièges électroniques principalement localisés à la surface des grains [9, 10]. Ces pièges limitent les phénomènes de transport et de diffusion des charges dans le réseau mixte de TiO_2 , et favorisent les phénomènes de recombinaison, conduisant à une réduction de la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) dans la cellule, mais aussi de la tension de circuit-ouvert (V_{CO}) [8, 11].
- Recombinaison à l'interface TiO_2 /electrolyte « back electron transfers » qui se produisent lorsque des électrons de la bande de conduction du semi-conducteur se recombinent avec le colorant oxydé (réaction 7) ou avec des espèces présentes dans l'électrolyte (réaction 6) [12].

IV. Mécanisme de Séparation des Charges dans les Cellules DSSCsn

Le mécanisme de séparation des charges dans les cellules DSSCsn diffère de celui des cellules conventionnelles [8]. Dans une cellule à base de Si par exemple, la séparation de charges électrons/trous repose sur la création d'un champ électrique dans la zone de charge d'espace, tandis que dans les cellules DSSCsn dépend de la position de niveau d'orbitale LUMO du colorant par rapport à la bande de conduction de semi-conducteur (deux forces

motrices principales permettant la photo-génération de paires électrons/trous non combinés [13]):

- la séparation de charges est énergétiquement favorable puisque l'énergie du niveau LUMO de la molécule photosensible est supérieure à celle de la bande de conduction de TiO₂ nanostructuré.
- la séparation de charges est possible si la densité d'états de la bande de conduction de l'oxyde est plus élevée que celle de l'orbitale moléculaire du colorant donc la vitesse d'injection des électrons du colorant vers le semi-conducteur (**réaction 2**) est très rapide (est d'environ de 10⁻¹²s) [14].

V. Principaux Matériaux Constituants la Cellule Solaire DSSCn

Une cellule solaire de type Gratzel est constituée de trois principaux éléments qui sont les suivants : le médiateur rédox, le colorant et le semi-conducteur:

1) Le Médiateur Redox

La présence de médiateur rédox ou porteur redox dans l'électrolyte est décisive pour le bon fonctionnement de la cellule DSSCn, par conséquent, son rôle est de régénérer le colorant oxydé et de transporter les électrons de la photo-anode vers la contre-électrode via la solution électrolytique en raison de sa force ionique très élevée [9, 12]. Le temps de régénération des colorants oxydés (**réaction 4**) est aussi un paramètre critique. Il est environ 10⁻⁶ s pour le système à base du couple redox I₃/I [8, 9, 12]. Le solvant de l'électrolyte doit être moins visqueux afin que le médiateur rédox (couple redox I₃/I), diffuse rapidement à travers la couche semi-conductrice nanostructurée. Il ne doit pas être non plus trop volatil (temporaire) pour ne pas s'évaporer dès que la cellule soit sous éclairage.

2) Le Colorant

La fonction du colorant est d'absorber la lumière et de transférer des électrons vers la bande de conduction du semi-conducteur (BC du rutile dans notre cas). Il est donc important que ce colorant collecte le plus efficacement possible la lumière tout en recouvrant au

CHAPITRE II : Vers une Amélioration des Cellules Photovoltaïques : Cellules Solaires à Colorant de Type n (DSSCn)

maximum la gamme de longueurs d'onde du spectre solaire. En d'autre terme, tous les photons en dessous de 900 nm doivent être absorbés et convertis en courant électrique [15].

Des rendements très élevés pour des complexes ruthéniums (II)-polypyridyl ont été observé, ceci revient à leur large gamme d'absorption qui allant du visible au infrarouge signalé dans la référence [16]. Ikeda *et al* [17] ont obtenu une absorption du TiO₂ nanostructuré qui varie de 550 à 600 nm avec le bi-naphtalène comme colorant sensibilisateur. La fonction d'ancrage du colorant sur le semi-conducteur est généralement une fonction acide carboxylique Exemple de quelques colorants fréquemment utilisées dans les cellules solaires à colorants.

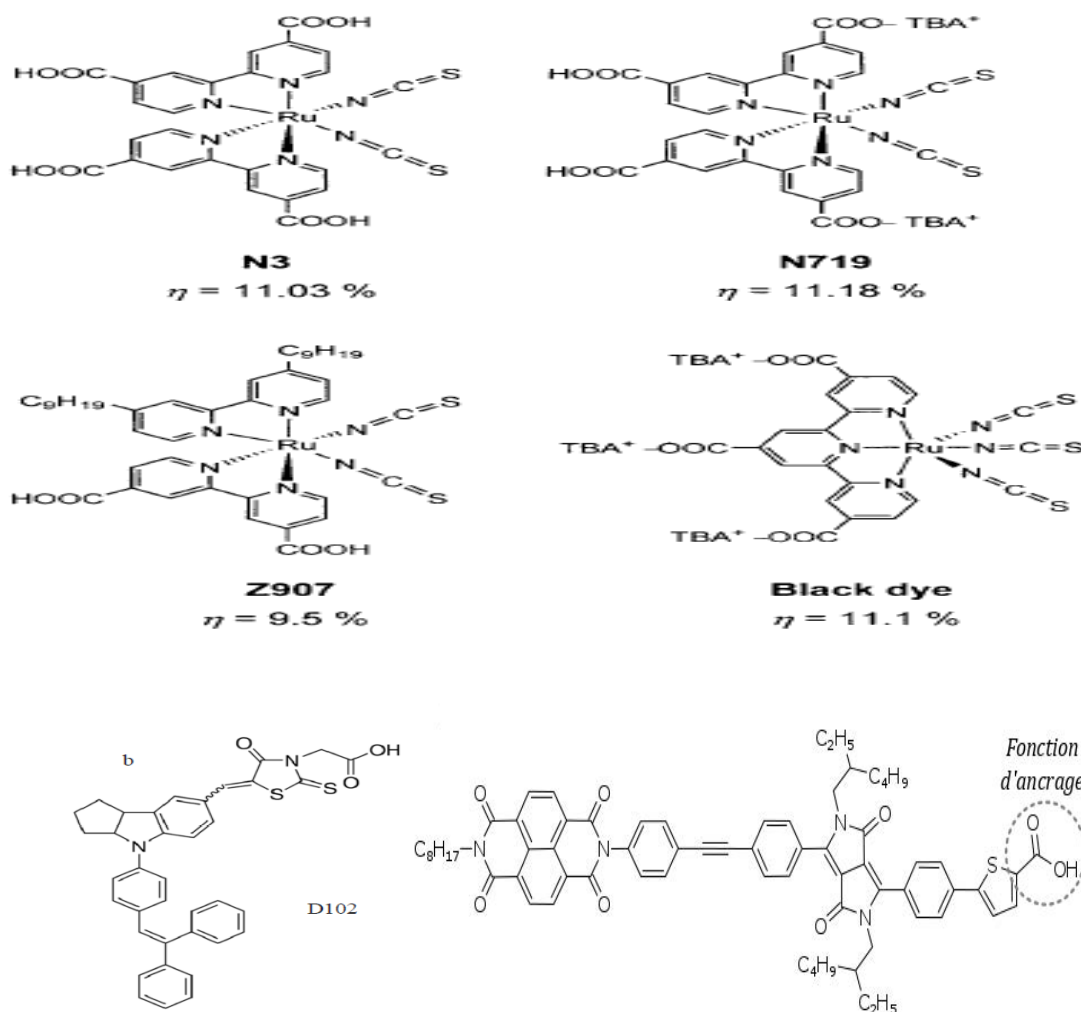


Fig.II.7 : Différents types de colorants fréquemment employées dans les cellules DSSCs

3) Le Semi Conducteur

Comme discuté dans le chapitre I, le dioxyde de titane (TiO_2) nanostructuré est devenu le matériau de choix dans les cellules sensibilisées à colorant grâce à de nombreux avantages : il est peu coûteux, largement disponible, adapte aux différentes méthodes de synthèses et non toxique. Il constitue une photo-électrode de type n sur laquelle est greffé une molécule photosensible qui assure l'absorption de la lumière solaire. Par conséquent, la fonction du TiO_2 nanostructuré est de faciliter la diffusion des électrons injectés depuis le colorant vers l'ITO et de réduire aussi des présentes barrières énergétiques.

Récemment, des efforts intensifs ont été menés vers l'amélioration de l'efficacité de la conversion solaire en optimisant le médiateur redox, le colorant et TiO_2 nanostructuré, par conséquence l'optimisation de la photo-anode. L'optimisation de chacune de ces parties est nécessaire pour atteindre des meilleures performances photovoltaïques.

- Le médiateur redox ne doit pas absorber dans la région du visible pour ne pas filtrer une partie des photons avant qu'ils ne soient collectés par le colorant ;
- le potentiel du médiateur ne doit pas être plus élevé que le niveau de Fermi du SCn pour assurer une tension de circuit ouvert (V_{OC}) intéressante par conséquence un bon fonctionnement de la cellule DSSCn (voir l'eq II.7) ;
- De structures de colorants peuvent être réglées pour améliorer le coefficient d'absorption molaire et l'aptitude de l'arrachage de la lumière solaire à la surface de semi-conducteur conducteur (présence de groupements de COOH , $-\text{H}_2\text{PO}_3$, SO_3H ,...), ce qui permet d'augmenter le photo-courant et l'efficacité de conversion solaire. Son niveau excité doit être supérieur en énergie au seuil de la bande de conduction du semi-conducteur pour permettre un transfert efficace de l'électron [18].
- Pour permettre une régénération efficace du colorant, son niveau oxydé doit être plus positif que le potentiel redox de l'électrolyte [18].
- De nouvelles architectures pour la photo-anode, c-à-d différentes nanostructures de TiO_2 telles que les nanotubes, les nanofils et les nanoparticules, ont été conçues pour améliorer les performances photovoltaïques des cellules DSSCsn [19].

- De TiO_2 nanostructuré à bande interdite adéquate aux DSSCsn (c.-à-d que le TiO_2 doit avoir une faible absorbance dans le domaine des longueurs d'onde du visible pour ne pas capter une partie des photons avant qu'ils ne soient collectés par le colorant).
- Traitement du problème de recombinaison de porteurs de charges photo-générés dans les cellules DSSCs par la présence de mélange de phase anatase et rutile dans le réseau cristallin de TiO_2 nanostructuré (la substitution de la couche conventionnelle de TiO_2 anatase privilégiée par le mélange de phase anatase et rutile).

VI. Intérêt de TiO_2 Nanostructuré à Phase Mixte dans les Cellules DSSCs

Le réseau mixte de TiO_2 nanostructuré est crucial pour le bon fonctionnement d'une cellule DSSCn, puisqu'il contrôle les performances au travers de la collecte des photons (via l'adsorption du colorant sur la surface), la séparation des charges (via sa configuration électronique), ainsi que le transport et la recombinaison des charges (diffusion au sein du réseau nanostructuré). Conventionnellement, la phase anatase est le polymorphe cristallin privilégié pour les cellules DSSCs [20], notamment en raison de la différence de potentiel de bande plate entre l'anatase et le rutile (voir chapitre I). La bande de conduction de l'anatase est de 0,2 eV plus négative que celle du rutile, par conséquent une photo-tension maximale, plus importante peut être obtenue sur l'anatase que sur le rutile si le même médiateur redox est employé (**La plus grande valeur du gap de l'anatase conduisant à un quasi-niveau de Fermi plus élevé et donc à une tension de circuit ouvert plus importante mais à une faible densité du courant**) [21].

Des études ont été indiquées qu'un TiO_2 à phase mixte, contenant une grande quantité d'anatase et une petite quantité de rutile, présente une activité photo-catalytique beaucoup plus élevée que leurs polymorphes individuels [22]. Selon plusieurs publications, les performances de dioxyde de titane nanostructuré (photo-électrode) dans les cellules DSSCn dépendent fortement de sa cristallinité, de sa morphologie et de sa phase cristalline. Par exemple, dans les applications des cellules solaires DSSCn, Park et al [23] ont signalé que le transport des électrons est plus lent dans le rutile que dans l'anatase, ce qui a pour conséquence de réduire la densité de photo-courant de court-circuit (J_{sc}) dans la photo-anode. En outre, ils ont souligné

que la faible densité du courant dans le rutile est en corrélation avec une diminution de la quantité de colorant adsorbée, en raison d'une petite surface spécifique de rutile par rapport à celle de l'anatase ce qui affecte considérablement les performances des DSSC en raison du rapport surface/volume élevé. De même, les travaux de Kambe et al [24] ont montré que le coefficient de diffusion des électrons dans le rutile est nettement plus faible que celui de l'anatase. D'après la littérature la phase anatase est préférée pour la conversion de l'énergie solaire, en raison d'une légère amélioration du transport des charges et d'une augmentation du niveau de Fermi [23]).

VI.1. Principe de Transfert de Charge dans la Photo-Anode

Comme cité précédemment, la structure cristalline du TiO_2 joue un rôle important dans la conception des cellules solaires DSSCns [20]. La coexistence de phase anatase et rutile dans le TiO_2 nanostructuré est nécessaire aux transferts efficace de porteurs de charges dans la **photo-anode**. La **Fig. II.8** représente le diagramme d'énergie théorique, illustrant la voie d'injection des porteurs photo- excités par le colorant (niveau LUMO) vers la bande de conduction du rutile (BC), en passant par le niveau piégé de l'anatase dans la bande interdite de TiO_2 et arrivant à la surface de la photo-anode.

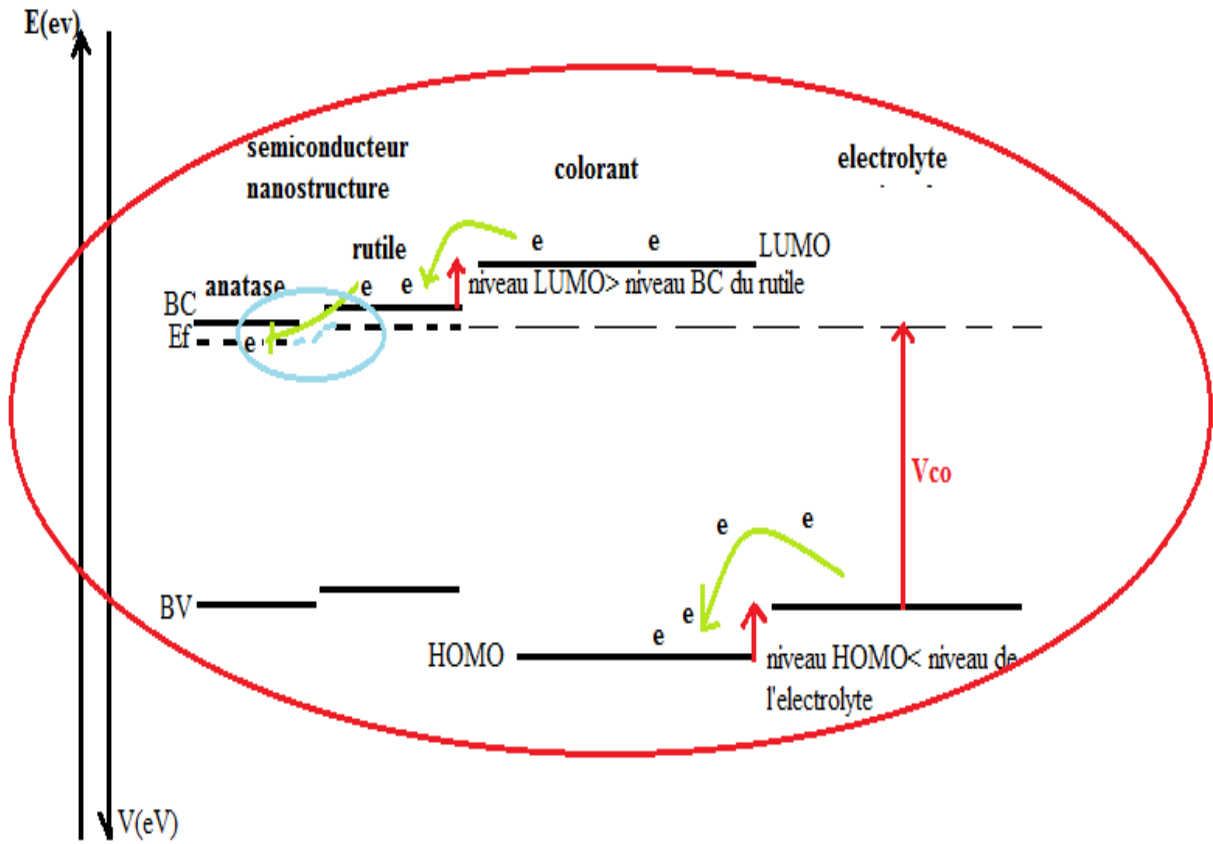


Fig.II.8. Chemin de transport de porteurs de charges au sein de la photo-anode avec la présence de l'électrolyte.

VI.2. la Présence d'Effet Synergétique dans les Cellules DSSCn

La coexistence de phase anatase et rutile dans la structure cristalline de TiO_2 donne naissance à un effet synergétique [20]. Cet effet a été rapporté dans la littérature par plusieurs chercheurs [20, 49, 50]. Il assure la séparation et la diffusion efficace des électrons photo-excités dans la photo-anode. Guimarães et al [25] ont observé un effet synergétique dans les cellules solaires à colorant utilisant un mélange de phase anatase/rutile. De même, similaire effet synergétique a été rapporté par Gonghu et al lors de l'ajout de particules de rutile dans la structure de TiO_2 anatase [20]. La Fig.II.9 représente le schéma de principe de la cellule solaire DSSCn avec la présence de phase mixte de TiO_2 NPs dans la photo-anode.

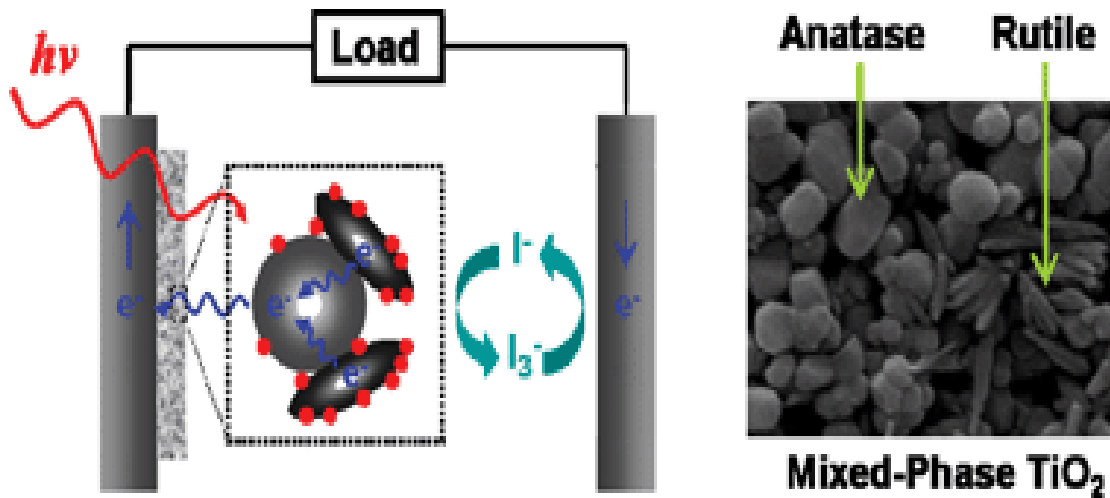


Fig.II.9. Schéma représentatif de DSSCn à phase mixte [20]

VI.3. Effet de la Teneur en Rutile sur les Performances de DSSCn

L'effet de la teneur en rutile sur les performances photovoltaïques (DSSCn) basant sur un TiO_2 à phase mixte a été largement étudié. Yun et al [26] ont préparé des échantillons de TiO_2 à phase mixte avec six différents pourcentages en rutile par hydrolyse in situ du $TiCl_4$. Les mesures photovoltaïques montrent que la densité de courant (J_{cc}) et l'efficacité de photo-conversion (η) diminuent au fur et à mesure en augmentant la quantité du rutile dans la matrice de TiO_2 anatase (voir Fig.II.10). Ceci peut être dû aux grandes particules du rutile qui affecte la surface et la diffusion des électrons dans la photo-anode (La réduction de la surface spécifique de TiO_2 entraîne la diminution de la quantité du colorant absorbée en fonction de pourcentage en rutile voir Fig.II.11). Cependant, il est intéressant de noter que la densité maximale ($14,63 \text{ mA/cm}^2$) et l'efficacité de conversion (8,69%) sont mesurées pour une teneur de 16% en rutile. Un intense effet synergétique s'explique par la diffusion rapide des électrons du rutile vers l'anatase, et la quantité importante du colorant absorbée au sein de la photo-anode. De même, d'autres travaux ont été effectués dans le but de comprendre l'influence de la composition de phase sur les caractéristiques photovoltaïques.

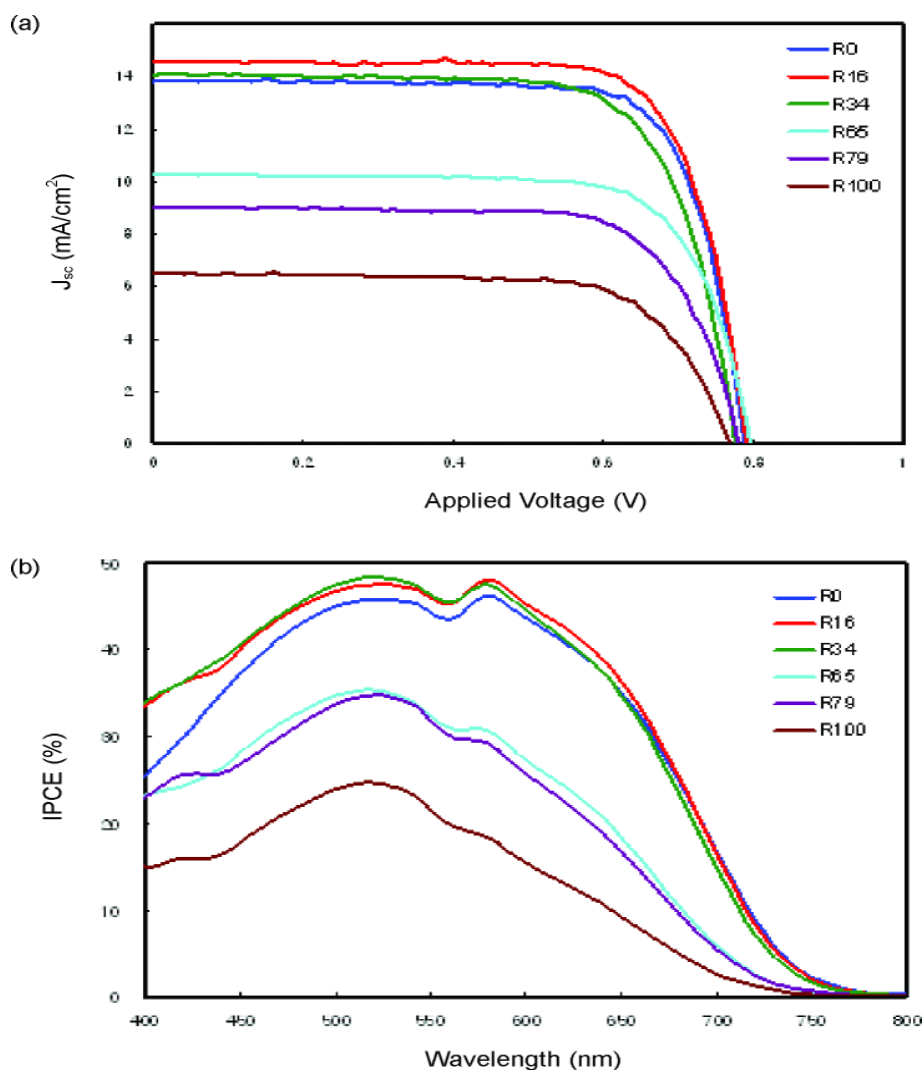


Fig.II.10: a) Caractéristiques courant-tension $J(V)$ et (b) spectres IPCE pour les DSSCn préparés à partir de phase mixte de TiO_2 avec différents teneurs en rutile [26].

De plus, Fun et al [27] ont fabriqué des cellules DSSCs obtenues à partir de P25, les résultats d'analyses montrent un rendement de conversion de 4,59 % avec une densité de courant de court-circuit (J_{sc}) de 13,23 mA/cm^2 . La densité élevée de la cellule DSSC peut être attribué à la grande surface de la poudre p25 et à l'augmentation correspondante de la charge du colorant à la surface de TiO_2 . L'augmentation de la teneur en rutile dans la matrice de TiO_2 anatase affect significativement la morphologie, le chemin de transport des électrons photo-excités et par conséquent, les performances de la cellule photovoltaïques rapporté par Guimaraes et al, Subramanian et al [25, 28].

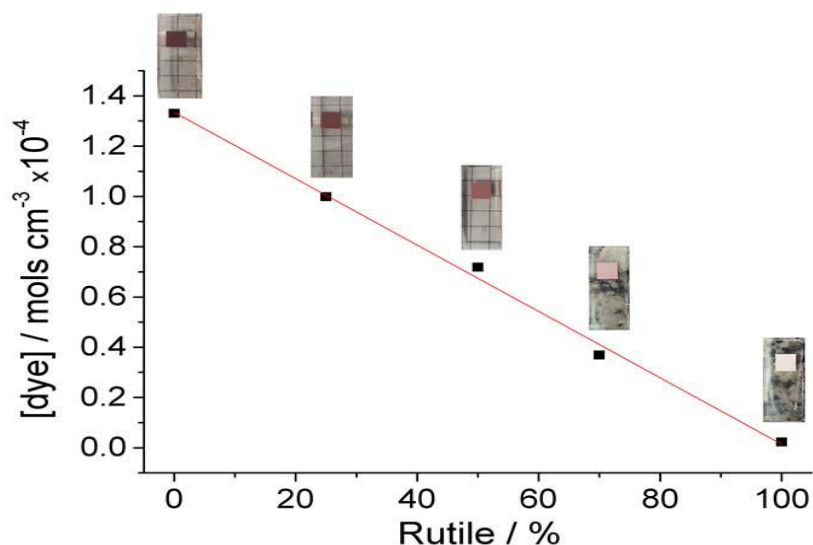


Fig.II.11 : Variation de nombres de moles de molécule de colorant N719 adsorbées par cm^{-2} a la surface de la photo-anode de TiO_2 mixte en fonction du % en rutile [28].

La **Fig.II.12** représente la variation des valeurs des principaux paramètres contribuant à l'efficacité globale des cellules DSSCs : le rendement ($\eta\%$) et la densité de courant au court-circuit (J_{sc}) en fonction de pourcentage du rutile (%) dans des électrodes mixtes de TiO_2 sensibilisées avec le colorant au ruthénium N719.

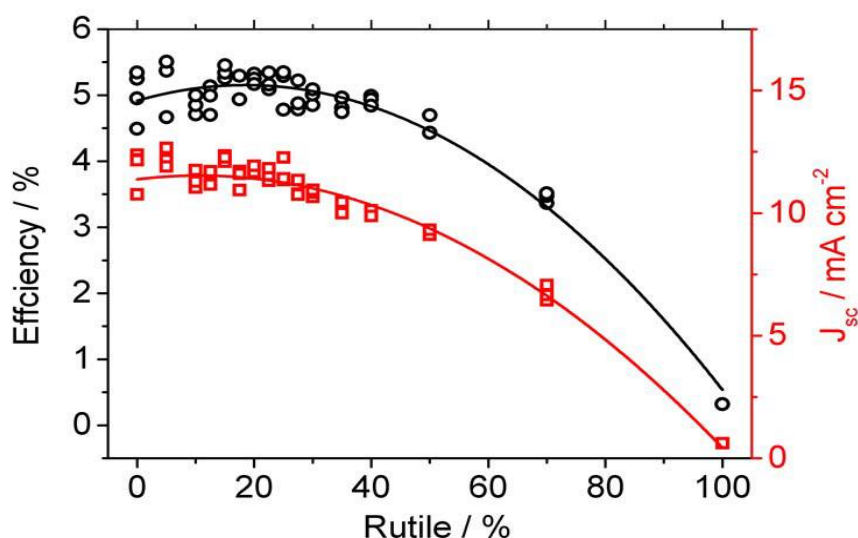


Fig.II.12 : Courbes illustrant la variation de l'efficacité globale des DSSC ($\eta\%$) et la densité de courant en court-circuit (J_{sc}) en fonction de la teneur en rutile présente dans TiO_2 nanostructuré sensibilisé avec le colorant au ruthénium N719 [28].

VII. Conclusion

Après avoir introduit le principe de fonctionnement fondamental d'une cellule photovoltaïque DSSCn, nous avons aperçu que l'optimisation de la photo-anode en particulier **la couche semi-conductrice** est une stratégie nécessaire vers une amélioration des caractéristiques des cellules solaires à colorant puisqu'elle influe directement sur le rendement de la cellule finale. La coexistence de phases anatase et rutilé dans la structure cristalline de TiO_2 avec des proportions bien précise joue un rôle primordial dans le bon fonctionnement de la cellule solaire DSSCn. En fait, la présence d'effet synergétique est la clé de la séparation et de la diffusion efficace de porteurs photo-excités au sein de la photo-anode.

Bibliographie

- [1] Renaud A (2013) *Semi-conducteurs de type p pour une application en cellules solaires à colorant. Thèse de doctorat, université de Rennes I.*
- [2] Grätzel, M (2003). *Review Dye-Sensitized Solar Cells. Photochemistry and Photobiology C*, 4: 145–153.
- [3] O'Regan B and Gratzel M (1991) *A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. Nature* 353: 737-740.
- [4] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L and Pettersson H (2010) *Dye-sensitized solar cells. Chem. Rev* 110: 6595–663.
- [5] Green MA, Emery K, Hishikawa Y, Warta W and Dunlop ED (2011) *Solar cell efficiency tables (Version 38). Prog. Photovoltaics Res. Appl* 19: 565–572.
- [6] Mehmood U, Rahman S, Harrabi K, Hussein IA and Reddy BVS (2014) *Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells. Adv. Mater. Sci. Eng* 20:1–12.
- [7] Melhem H (2011) *nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide. Thèse de doctorat, université de limoges.*
- [8] Wang J (2014) *Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser synthèse, propriétés et application au photovoltaïque. Thèse de doctorat, université Paris-Sud.*
- [9] Frank AJ, et al (2004) *Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. Coord Chem Reviews* 248: 1165-1179.
- [10] Peter L (2009) *Sticky electrons' transport and interfacial transfer of electrons in the dye-sensitized solar cell. Acc. Chem. Res* 42:1839–1847.
- [11] M. Grätzel M (2013) *Dye-sensitized solar cells. J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev* 4: 145–153.
- [12] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L and Pettersson H (2010) *Dye-sensitized solar cells. Chem. Rev* 110: 6595–663.
- [13] Jose R, Thavasi V and Ramakrishna S (2009) *Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells, J. Am. Ceram. Soc* 92: 289–301.
- [14] Ramakrishna G, Jose DA, Kumar DK, Das A, Palit DK and Ghosh HN (2005) *Strongly coupled ruthenium-polypyridyl complexes for efficient electron injection in dye-sensitized semiconductor nanoparticles. J. Phys. Chem. B* 109:15445–15453.
- [15] Ahmad S, Guillén E, Kavan L, Grätzel M and Nazeeruddin MK (2013) *Metal free sensitizer and catalyst for dye sensitized solar cells. Energy Environ. Sci* 6:3439-3445.
- [16] Kalyanasundaram K (2010) *Dye sensitized solar cells. EPFL press.*
- [17] Ikeda S, Abe C and Torimoto T (2003) *Photochemical hydrogen evolution from aqueous triethanolamine solutions sensitized by binaphthol-modified titanium(IV) oxide under visible light irradiation," J. Photochem. Photobiol. A* 160:61–67.
- [18] B. C. O'Regan, K. Walley, M. Juozapavicius, A. Anderson, F. Matar, T. Ghaddar, S. M. Zakeeruddin, C. Klein and J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 3541–3548.
- [19] K. Shankar, J. I. Basham, N. K. Allam, O. Varghese, G. K. Mor, X. Feng, M. Paulose, J. A. Seabold, K.-S. Choi and C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 6327–6359.
- [20] Gonghu LI, Richter CP, Milot RL, Cai L, Schmittenmaer CA., Crabtree RH, Brudvig GW and Batista VS (2009) *Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. Dalton Trans.* 10078-10085.
- [21] Cahen D, Hodes G, Gratzel M, Guillemoles JF and I. Riess I (2009) *J. Phys. Chem B* 104: 2053–2059.
- [22] Li GH, and Gray KA (2007) *the solid-solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO₂-based nano-composite materials. Chem. Phys* 339: 173-187.

CHAPITRE II : Vers une Amélioration des Cellules Photovoltaïques : Cellules Solaires à Colorant de Type n (DSSCn)

- [23] Park N, Van J and Frank AJ (2000) Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO_2 Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry B* 104:8989-8994.
- [24] Kambe S, Nakade S, Wada Y, Kitamura T and Yanagida S (2007) *J.Mater. Chem* 12: 723–728.
- [25] Guimarães RR, Parussulo AL, Toma HE and Araki K. (2016) Enlightening the synergic effect of anatase/rutile mixtures in solar cells. *Electrochim. Acta* 188: 523–528.
- [26] Yun TK, Park SS, Kim D, Shim, JH, Bae JY, Huh S and Won YS (2012) Effect of the rutile content on the photovoltaic performance of the dye-sensitized solar cells composed of mixed-phase TiO_2 photoelectrodes. *Dalton Trans* 41:1284
- [27] Fan YH, Ho CY, Chang YJ (2017) Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells Efficiency Using Mixed-Phase TiO_2 Nanoparticles as Photoanode 1-7.
- [28] Subramanian A, Ho CY and Wang H (2013) Investigation of various photoanode structures on dye-sensitized solar cell performance using mixed-phase TiO_2 . *J. of Alloys and Compounds* 572:11–16

Chapitre III

*Méthodes de Synthèses de TiO₂
Nanostructuré et Techniques de
Caractérisations*

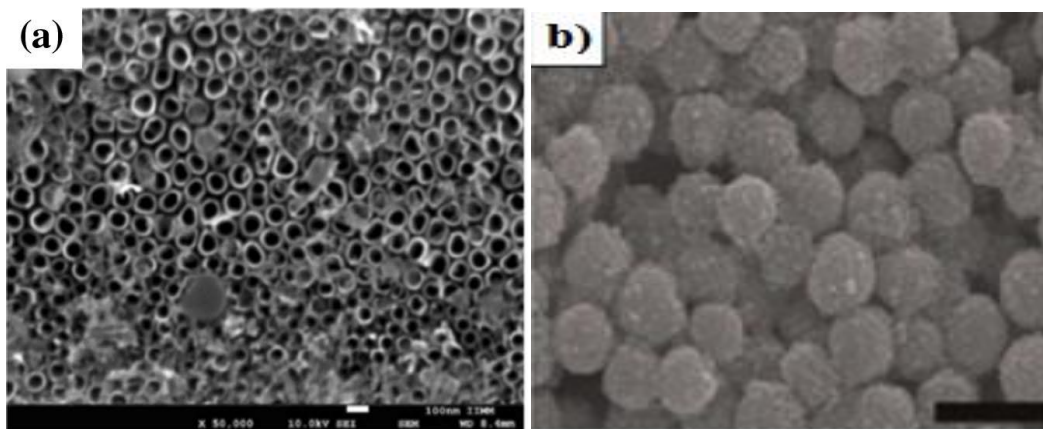
I. Introduction

Dans ce chapitre, la synthèse du dioxyde de titane (TiO₂) nanostructurés dopés et non dopés avec un métal de transition (Fe³⁺) a été étudié. Deux simples procédés d'élaboration et des techniques caractérisations ont été mises en oeuvre.

Dans la première partie du travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse des réseaux du dioxyde de titane TiO₂ nanostructuré ; TiO₂-NPs (Sol Gel) et TiO₂-NTs (Oxydation Anodique). Dans la seconde partie, des techniques de caractérisations associées à ce travail de recherche seront présentées brièvement en mettant en évidence leur principe par rapport à cette étude.

II. Méthodes de Synthèses de TiO₂ Nanostructuré

Comme cité dans le chapitre I, les matériaux semi-conducteurs nanostructuré ont fait l'objet d'une grande attention en raison de leurs caractéristiques particulières. Notamment, de leur surface spécifique et de leur rapport surface/volume augmentant considérablement lorsque le matériau atteint l'échelle nanométrique. Parmi ces matériaux semi-conducteurs; le TiO₂ nanostructuré n'a cessé d'être étudié. Les formes géométriques de TiO₂ nanostructuré les plus connues sont: nanotubes [1], nanosphères [2], nanoparticules [3], nanofibres [4], et nanobillets [5], nanorods [6]etc. La Fig.III.1 montre les différentes structures géométriques du dioxyde de titane nanostructuré obtenues par diverses techniques.



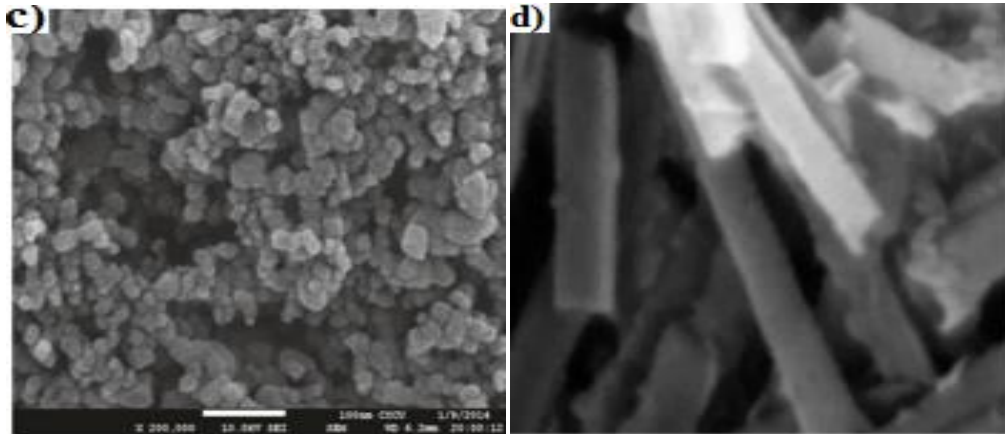


Fig.III.1 ; Différentes formes géométriques du dioxyde de titane nanostructuré. **a)** nanotubes [1], **b)** nanosphères[2], **c)** nanoparticules [3] et **d)** nanorods[6].

De nombreuses méthodes d’élaboration de TiO₂ nanostructuré sont couramment utilisées selon l’application envisagée et les propriétés désirées, le **Tableau III. 1** ci-dessous résume les différentes méthodes de synthèse plus utilisées pour l’élaboration de TiO₂ nanostructuré ainsi les avantages et les inconvénients de chaque méthode de synthèse seront exposés.

Tableau III. 1 : Tableau résumant les différentes méthodes de synthèse de TiO₂ nanostructuré avec avantages et inconvénients.

Méthodes de synthèse et références	Avantages	Inconvénients
pyrolyse Laser [7]	Possibilité de modifier de nombreux paramètres de synthèse comme par exemple la composition chimique -Obtention des nanoparticules de petite taille et cristallinité bien contrôlée,	
Combinaison sol-gel et hydrothermal [8, 9]	Obtention des nanotubes bien ordonnés Nécessite des températures ambiantes	Transformation de phase nécessite une forte concentration de dopants
Hydrothermal[10]	-Voie simple pour obtenir la morphologie des nanotubes en vue d’une production à grande échelle -des températures et des pressions contrôlées. Obtention de petites nanoparticules,	-Nécessite une longue durée de réaction et l’ajout du NaOH fortement concentré. -Difficulté d’avoir une distribution uniforme des NTs

	de faible distribution en taille, cristallinité contrôlée, en ajustant les conditions expérimentales.	
Solvothermal [11]	Obtention des nanoparticules avec une faible distribution de taille, cristallinité contrôlé des températures et des pressions contrôlées.	-Nécessite des matériaux spécifiques conduisant à un coût de production élevé.
Sol gel [12]	<ul style="list-style-type: none"> -Bonne qualité cristalline et facilité à manipuler - Production de matériaux en poudre ayant une surface élevée -Faible investissement, homogénéité, la flexibilité et pureté des oxydes obtenus -contrôlable durant la synthèse. -contrôle de la taille et la forme des particules -Des températures de synthèse plus basses -possibilité d'introduire des dopants en forte concentration 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût relativement élevé des précurseurs -Temps de traitement long et un retrait important pendant le traitement. -Possibilité de former des agglomérats durs.
Oxydation anodique [13, 14]	<ul style="list-style-type: none"> -L'alignement ordonné des NTs avec un rapport d'aspect élevé peut être formé -Les dimensions des NTs peuvent être contrôlées en faisant varier les paramètres d'anodisation 	<ul style="list-style-type: none"> -Séparation difficile entre le film NTs TiO₂ et le substrat Ti -L'utilisation de solvants hautement toxiques tels que le HF

Dans le cadre de ce travail de thèse, les méthodes de synthèse choisies pour l'élaboration du dioxyde de titane (TiO₂) nanostructuré sont le procédé sol-gel et l'anodisation électrochimique, ces techniques seront présentées en détaille dans la suite du chapitre.

II.1. Technique Sol Gel

II.1.1. Principe

La méthode sol-gel est la technique la plus utilisée pour la production de matériaux de haute qualité et on peut trouver plusieurs centaines de publications sur cette méthode. Elle se base sur une réaction de polymérisation inorganique comprenant l'hydrolyse et la

polycondensation. En générale, La solution de départ est constituée par un précurseur, un solvant, parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. Le choix du solvant et du catalyseur est alors imposé par les propriétés chimiques du précurseur utilisé. En fonction du type de précurseur de titane métallique utilisé, deux types de processus sol-gel peuvent être produits: un procédé à base aqueuse où le précurseur de départ est un sel métallique inorganique ou un procédé à base d'alcool où le précurseur de départ est un al-oxyde métallique de formule M-OR.

II.1.1. 1.Procédé à Base Aqueux

Les précurseurs utilisés pour le procédé en milieu aqueux sont le TiOSO₄ [15] et le TiCl₄ [16]. La préparation sol-gel à base aqueuse peut être réalisée en utilisant une méthode d'hydrolyse et de condensation. La nucléation et la croissance lente des cristaux à une température élevée forment des particules qui peuvent être utilisées pour la fabrication de produits chimiques [17]. Étape impliquée dans le processus sol-gel à base aqueuse est la précipitation. La précipitation implique l'hydrolyse du sel métallique inorganique, qui s'hydrolyse rapidement pour obtenir un précipité gélatineux par l'ajout d'une base, suivi d'un lavage pour éliminer l'excès d'électrolyte. Le taux d'hydrolyse et de condensation est si rapide qu'il est difficile de contrôler la précipitation des grosses particules d'hydroxydes métalliques. L'eau absorbée par les particules a également un impact majeur sur leurs propriétés, par conséquent, pour la production de nanostructures de taille bien contrôlée, la réaction est effectuée dans des solvants organiques en utilisant des précurseurs d'al-oxydes métalliques.

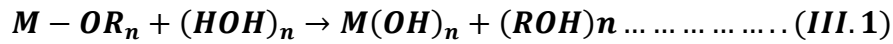
II.1.1. 2.Procédé à Base d'Alcool

Les précurseurs conventionnels les plus employés pour la génération de nanomatériaux par la méthode sol-gel sont des al-oxydes métalliques de formule M-OR où *R* désigne un radical alkyl de type méthyl, éthyl, isopropyl, tetra-butyl et M un métal. Parmi ces al-oxydes métalliques on trouve le Ti(C₂OH₅), le Ti(C₃OH₇)₄ et le Ti(C₄OH₉)₄. Dans ces al-oxydes métalliques, il existe une liaison métal-oxygène et en raison de la grande différence d'électronégativité entre Ti-O, la liaison devient très polaire et très réactive. Les al-oxydes métalliques sont premièrement dilués dans un solvant organique. Leur transformation sol-gel

intervient à travers un mécanisme de polymérisation inorganique basé sur deux réactions chimiques: l'hydrolyse et la condensation:

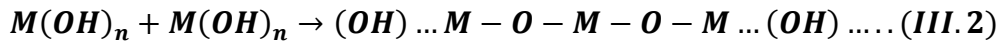
1) Hydrolyse

Pour que les al-oxydes métalliques puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles OH comme illustré dans l'équation:



L'hydrolyse est une substitution d'un ligand-OH par un ligand-OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation.

2) Condensation



Après l'hydrolyse et la polycondensation d'un al-oxyde de titane, un gel est formé [18]. Ce gel devient un xérogel après élimination du solvant et de la polymérisation totale comme le montre sur la [Fig.III.2](#)

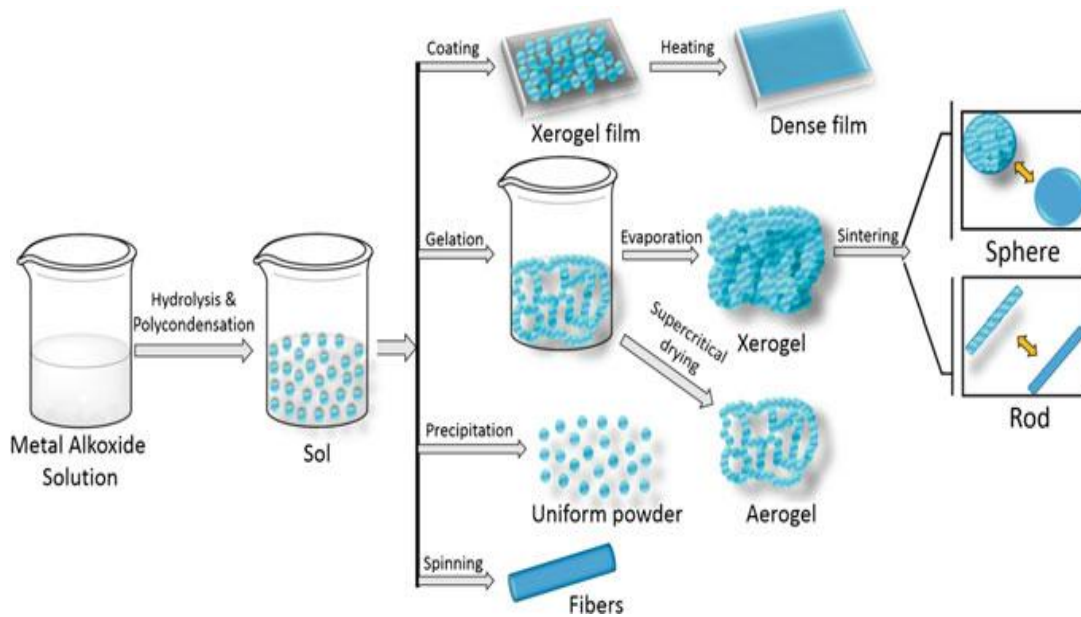


Fig.III.2 Une vue d'ensemble montrant la synthèse par la méthode sol-gel [19].

Les paramètres influençant le produit final obtenu par la méthode sol-gel sont la nature du précurseur, la température de dépôt, le solvant et les concentrations des réactifs employés. Cependant, les plus typiques sont le rapport molaire entre H₂O et le précurseur ainsi que la valeur de pH (acide, neutre ou basique).

La méthode sol-gel est favorablement stable et contrôlable. Elle offre des avantages pour la synthèse de poudre de TiO₂ à l'échelle nanométrique [20], tels que le contrôle de la composition stœchiométrique, faible cout de production, traitement à faible température, facilité de synthèse et la nature homogène du matériau produit [20], L'ensemble des réactifs utilisés en laboratoire lors de la synthèse de TiO₂ NPs sont mentionnés dans le **Tableau III.2** suivant:

Tableau III. 2: Différents réactifs utilisés pour la synthèse des nanoparticules de TiO₂.

Produit	Formule	Marque	Pureté
Isopropoxyde de titane IV, TTIP	(C ₁₂ H ₂₈ O ₄) Ti	Aldrich	97.00%
Ethanol absolu anhydre	CH ₃ CH ₂ OH	Aldrich	98.00%
Sulfate de Fer(III) hyper-hydraté	FeSO ₄ , 7H ₂ O	Aldrich	99.00%

Ethylène Glycol EG	C ₂ H ₆ O ₂	98.00%
Eau Dé ionisée(DI)	H ₂ O	Aldrich

Lors de la préparation de la solution en laboratoire, tous les produits chimiques ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus sans aucune purification supplémentaire.

II.1.2. Synthèse des Nanoparticules de TiO₂ Pures et Dopées au Fer

Dans cette partie d'étude, le processus expérimental de synthèse de TiO₂ NPs pures et dopées avec différents pourcentages en Fer (0 %, 1 %, 3 %, 6% et 9% %) a été préparé en dissolvant 4 ml d'isopropoxyde de titane, TTIP dans 25 ml d'éthanol absolu sous agitation magnétique pendant 1 heure et pour une température de 70°C, suivi par l'ajout de 2 ml d'EG utilisé comme un stabilisateur et aussi dans un milieu de faible acidité (PH=3). Par la suite, quelques gouttelettes d'eau (environ 2ml) ont été ajoutées au mélange réactionnel pour initier l'hydrolyse du précurseur de titane. Le mélange a été à nouveau agité pendant 15 à 20 minutes. Pour un processus de dopage, des quantités appropriées de sulfate de fer hydraté FeSO₄.7H₂O (réactif ACS, >99%), ont été ajoutées et agitées jusqu'à l'obtention d'une solution homogène de précurseur. Le processus de formation de gel a commencé lorsque la solution est bien mélangée sous une agitation vigoureuse. La solution a été séchée à 70 °C pendant 3 heures, puis refroidie à température ambiante. Les poudres obtenues ont été recueillies par filtration d'aspiration et lavées avec de l'eau dé-ionisée (environ 60ml) et séchées pendant quelques minutes. Le gel séché a été broyé à l'aide d'un mortier. Enfin, la poudre de TiO₂ préparée a été calcinée dans un four à moufle à différentes températures et différents temps de recuit.

II.1.3. Mécanismes Réactionnels de la Méthode Sol-Gel

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes: al-oxyde métallique (M-OR) dissous dans un solvant organique (généralement un alcool). La transformation Sol-Gel se produit par un mécanisme de polymérisation inorganique basé sur deux réactions chimiques (voir [Fig.III.3](#)): l'hydrolyse et la condensation.

- **Hydrolyse** qui correspond à la réaction d'activation.
- **Condensation** qui est l'étape de croissance des chaînes.

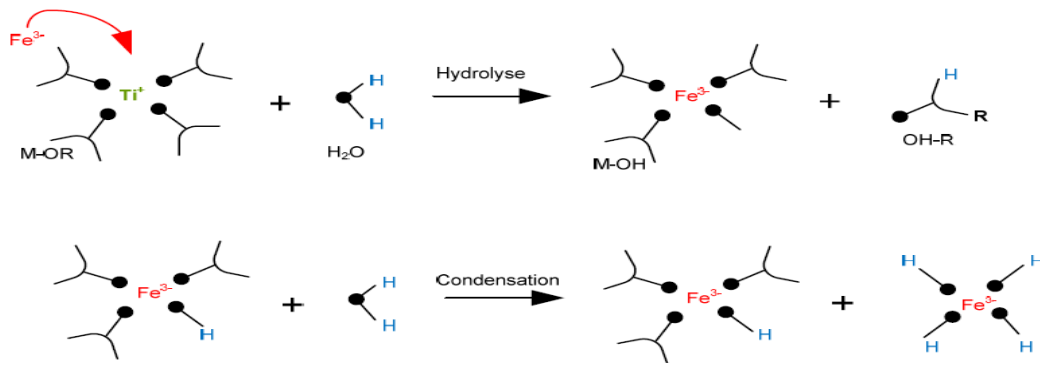


Fig.III.3. Mécanisme de réaction des al-oxydes métalliques

Une procédure typique de préparation par la méthode Sol-Gel de TiO₂ NPs pures et dopées au Fe est présentée dans la **Fig. III. 4**.

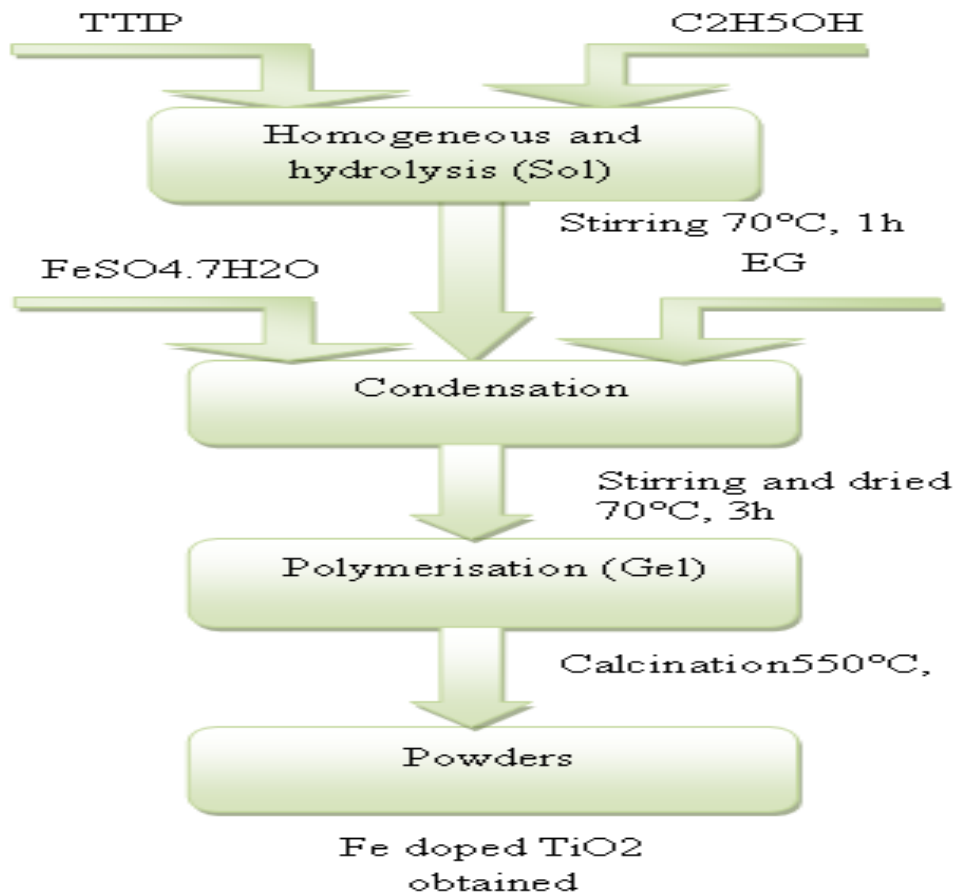


Fig. III. 4. Diagramme d'élaboration de poudres de TiO₂ dopé et non dopé.

II.2. Anodisation Electrochimique

II.2.1. Principe

Le principe d'anodisation électrochimique repose sur les phénomènes d'oxydation et de dissolution à la surface du métal. Ces deux phénomènes sont les processus clés pour la formation des structures nano-tubulaires de titane hautement ordonné. La **Fig. III. 5** représente le mécanisme de formation des NTs de dioxyde de titane (TiO₂). Pendant le processus d'anodisation électrochimique, le développement de la structure nano-tubulaire est la compétition entre le résultat d'oxydation du Ti à la surface et la dissolution chimique de la couche de TiO₂ comme le montre la **Fig. III. 5**. Tout d'abord, une couche compacte de TiO₂ est formée par l'oxydation de la surface du Ti due au contact des cations métalliques Ti⁴⁺ et des ions oxygène O²⁻ ou OH⁻ contenus dans l'électrolyte. Puis, la couche compacte est localement dissoute et attaquée par les ions Fluor F⁻ présents dans l'électrolyte. Ensuite, les NTs sont créés à partir de petites piqûres (cavités) qui se développent en pores plus grands avec la variation des paramètres d'anodisation à travers la couche d'oxyde. La présence des ions de Fluor dans l'électrolyte est cruciale pour la formation de la structure nano-tubulaire bien ordonnée en raison de son aptitude à former un complexe hexa-fluoro de titane soluble de [TiF₆]₂.

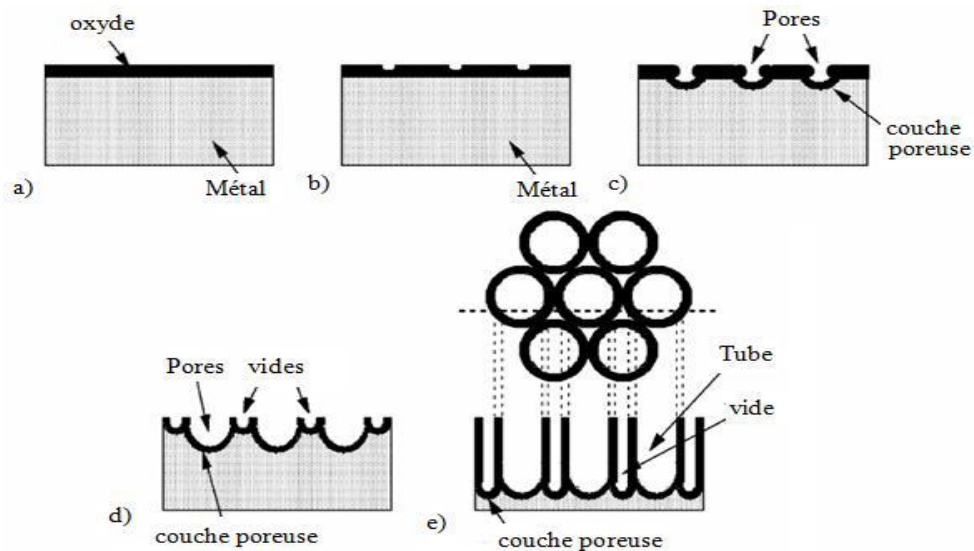


Fig. III. 5 Mécanisme de formation des NTs de dioxyde de titane (TiO₂) [21]

II.2.2. Synthèse des Nanotubes de TiO₂ Pures et Dopées au Fer

II.2.2.1. Préparation des Echantillons

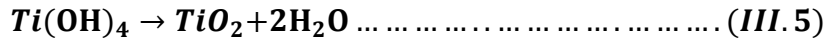
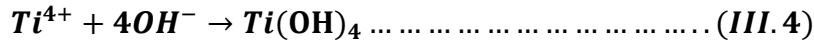
Avant l'expérience, les échantillons de feuilles de titane (Ti) purs (Alfa Aesar, 99,9%) ont été nettoyés par ultrasons avec de l'isopropanol, de l'acétone et de l'éthanol. Puis dans HCl 0.1M sous agitation magnétique pendant 10s, rincées avec de l'eau dés-ionisée (DI) et séchées à l'air. L'anodisation a été réalisée dans une cellule électrochimique à deux électrodes avec deux feuilles de titane, une comme électrode de travail et l'autre comme contre-électrode, la distance entre les électrodes est de 1cm. L'alimentation du système a été assurée par le Power SourceMeter 2450 (KETHLEY) à différentes tensions. Les échantillons ont été anodisés dans de l'éthylène glycol EG (99%, extra pur) utilisé comme électrolyte contenant 0.125 g de fluorures d'ammonium (Alfa Aesar, min. 98 %), et 2.5 ml DI contenant différentes concentrations de Fe(NO₃)₃.9H₂O (réactif ACS. 98 %): 0% Fe, 1% Fe 3% Fe, 5% Fe, 7% Fe, 9% Fe et 12%Fe respectivement à température ambiante avec agitation magnétique. Après l'anodisation, les échantillons ont été soigneusement rincés avec de l'eau dés-ionisée, de l'éthanol et séchés à l'air ambiant. Ensuite, les échantillons préparés ont été traités à une température de 450°C et à une vitesse de refroidissement de 20 °C/min, tous les produits chimiques étaient de qualité analytique et ont été utilisés sans purification supplémentaire.

II.2.2.2. Aspects Détaillés de Formation de Nanotubes de TiO₂ Anodisés et Dopés

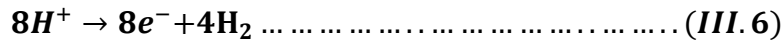
Dans notre cas, un couple de feuilles de titane a été utilisé comme des électrodes de contacts anode et cathode suivant le travail de Salomón Ramiro et al [22] (voir Fig.III.6).

Au niveau de l'anode et sous une tension appliquée, le titane Ti s'oxyde pour donner naissance aux ions de Ti⁴⁺ et aux électrons e⁻ comme témoigne l'équation (III.3) ensuite ces ions Ti⁴⁺ réagissent avec les ions OH⁻ contenant dans l'électrolyte selon l'équation (III.4), et sous une réaction de condensation chimique l'oxyde titane TiO₂ a été formé (voir l'équation (III.5)) :

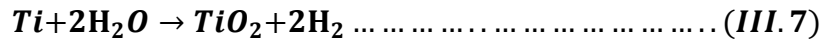




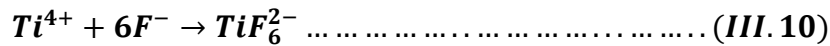
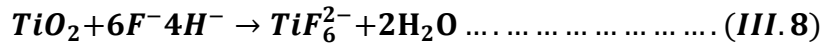
Au niveau de la cathode, les cations H^{+} acceptent les électrons e^{-} pour former la molécule d'hydrogène H_2 (voir l'équation (III.6)):



Le processus global d'oxydation est représenté par l'équation (III.7)



Comme cité précédemment le processus d'oxydation du **Ti** suivie par la dissolution chimique de la couche de TiO_2 par la présence des ions de F^{-} dans la solution pour former le complexe hexa-fluoro de titane comme temoigne les équations (III.8) (III.9) et (III.10):



La présence des ions de Fe^{3+} dans l'électrolyte combine avec les ions F^{-} , pour former une liaison **Fe-F** comme montre l'équation [22] (III.11) :

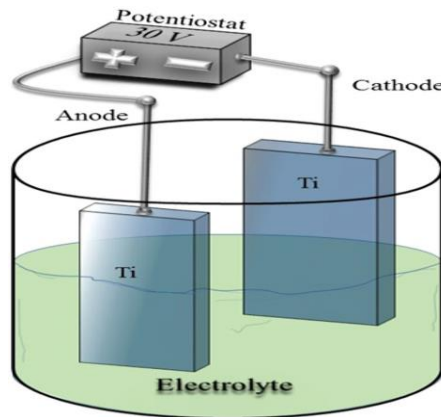
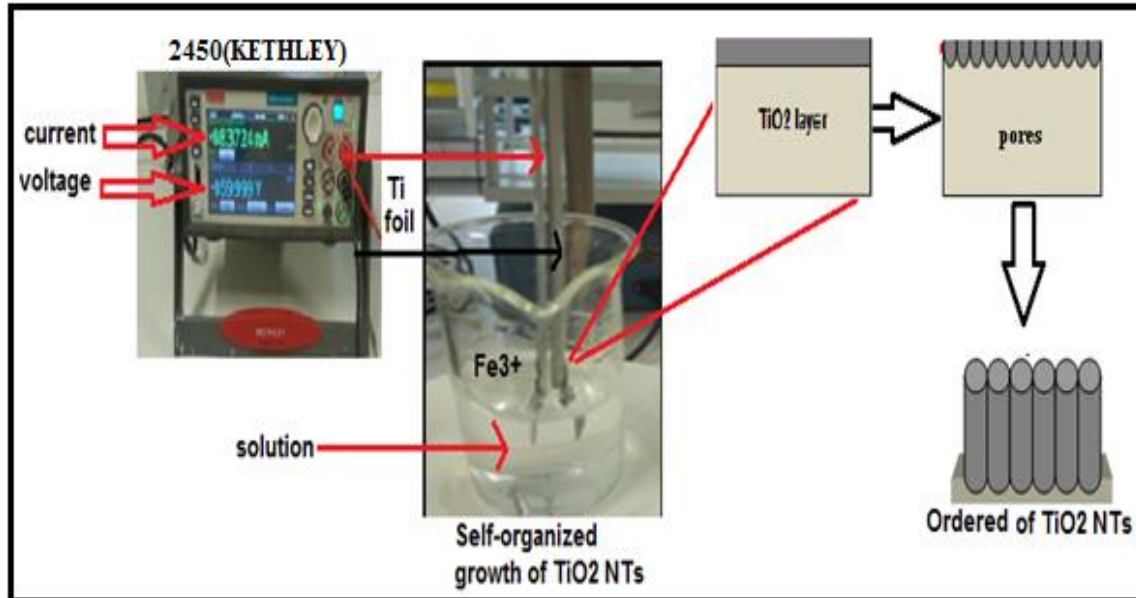


Fig.III.6 Exemple d'une cellule électrochimique utilisée pour l'anodisation de feuille de titane [22]

Durant la synthèse des NTs de TiO₂ le processus d'anodisation électrochimique a été effectué sous la tension appliquée entre l'anode (électrode de travail Ti) et la cathode (contre-électrode Ti) en utilisant le Power SourceMeter 2450 (KETHLEY) comme illustré sur la [Fig.III.7](#).



[Fig.III.7](#) : Processus d'anodisation en utilisant le Power SourceMeter 2450 (KETHLEY).

III. Techniques de Caractérisation de Surface

III. 1. Diffraction des Rayons X (DRX).

1) Principe

L'application principale de la technique de diffraction des rayons X est l'identification de phases cristallines des nanomatériaux. C'est la première caractérisation effectuée après la synthèse des nanostructures pour faire convertir des structures amorphes vers des structures cristallines. Elle peut être mise en activité sur tout type d'échantillon mono et poly-cristallin se présentant sous forme massive ou en film mince. L'indexation des pics obtenus lors de la mesure permet de remonter à la nature du matériau analysé à travers l'examen de sa structure cristallographique. L'étude des diffractogrammes d'échantillons analysés permet de mettre en œuvre d'autres méthodes comme l'estimation des paramètres de maille, la détermination de taille de cristallites, l'analyse quantitative d'un mélange de phases cristallines, la mesure de la contrainte de réseau, ainsi que la mesure de la texture, c-à-d l'orientation globale des

crystallites. Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Fig.III. 8.).

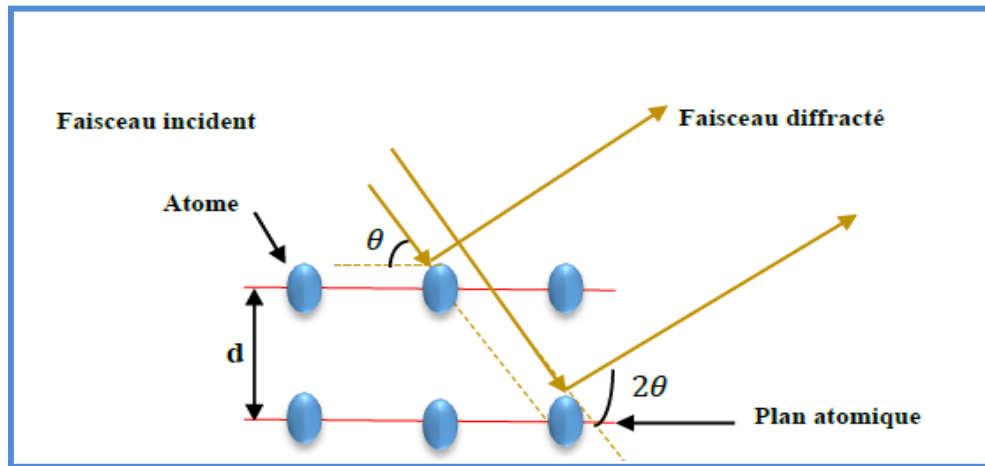


Fig.III.8. Schéma représentant le principe de diffraction des rayons X par les plans atomiques (Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance inter-réticulaire d)

2) Appareillage

Un diffractomètre de Rayons X de type 'Bruker' permet l'analyse détaillée de n'importe quel matériau. Dans notre étude, les analyses DRX ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker D8 Advanced à deux cercles (θ - 2θ mode Bragg-Brentano) comme représenté sur la Fig III.9. Le rayonnement incident est fourni par la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54098 \text{ \AA}$) et fonctionnant à une tension de 40 KV et un courant de 40mA. Les diffractogrammes des échantillons de TiO₂ purs et dopés sont enregistrés à température ambiante pour des angles 2θ allant de 20 à 80° avec une vitesse de balayage de 6° .min⁻¹.

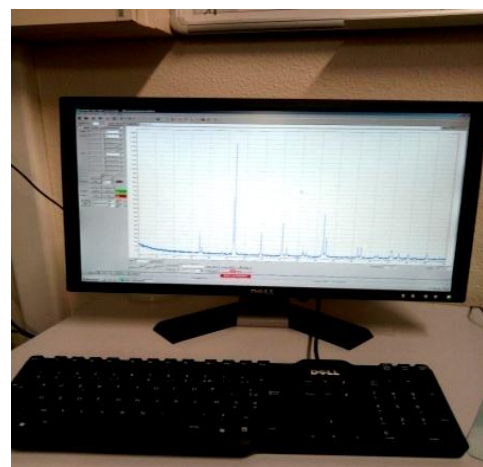


Fig.III.9. Diffractomètre Bruker D8 utilisé au laboratoire.

III.1. 1. Détermination des Paramètres de Maille

La distance inter-réticulaire entre des plans d'atomes ordonnés sur le réseau cristallin (espacement d) est calculée en utilisant l'équation (III.12) de la loi de Bragg [23].

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \dots \dots \dots (III.12)$$

Où, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», λ est la longueur d'onde des rayons X (λ =0,1540 nm), d est la distance entre les plans atomiques (l'espacement d) et θ est la moitié de la déviation.

Pour chaque type de réseau, il existe une équation reliant la distance d aux paramètres a, b et c du réseau cristallin ainsi qu'aux indices de Miller d'une famille de plans.

Dans le cas de dioxyde de titane (l'anatase et le rutile ont une structure tetragonale a = b ≠ c). La relation reliant la distance d des plans (hkl) aux paramètres de mailles est donnée par l'équation (III.13) [24].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots (III.13)$$

Où d_{hkl} est la distance inter-planaire correspondant aux indices de Miller h, k, l, et a, c sont des constantes du réseau.

III.1.2. Taille des cristallites et Proportions de Phases Anatase/Rutile

A partir des données de diffraction DRX ainsi que de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (FWHM), la taille moyenne des cristallites D et la déformation du réseau (ε) peut être estimée en appliquant l'équation (III.14) de Debye-Scherrer (Fig. III.10) et (III.15) respectivement [25]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \dots \dots \dots (III.14)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta\cos\theta}{4} \dots \dots \dots (III.15)$$

Où D la taille cristallite (nm), k est la constante de Sherrer généralement prise égale à 0,94, λ est la longueur d'onde du rayonnement X Cu $K\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$), β est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM: Full Width Half Maximum) du pic de diffraction observé à 2θ (radian), ε est la contrainte de réseau et θ est l'angle de Bragg en degré.

Dans le cas où les diffractogrammes présentent un mélange de phases anatase et rutile, les rapports molaires de deux phases ont été calculés par les équations de Spurr et Myers (III.16) et (III.17) en utilisant les pics les plus intenses pour chaque phase [26].

$$W_r = \frac{1}{1 + 0.8 \frac{I_a}{I_r}} \dots \dots \dots (III. 16)$$

$$W_a = 1 - W_r \dots \dots \dots (III. 17)$$

Où W_a et W_r représentent la fraction molaire d'anatase et du rutile dans l'échantillon. I_a et I_r représentent l'intensité relative des pics de diffraction sur la surface de TiO₂ anatase (101) et du rutile (110), respectivement.

Les teneurs en phase anatase et rutile pour les pics les plus intenses ont été obtenue à l'aide des équations (III.18) et (III.19) [27].

$$A\% = \frac{100 * I_a}{I_a + 1.265 * I_r} \dots \dots \dots (III. 18)$$

$$100 - A\% = R\% \dots \dots \dots (III. 19)$$

Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un diffractomètre de type Bruker D8 Advanced à deux cercles (θ - 2θ mode Bragg-Brentano). L'angle d'incidence 2θ varie de 20 à 80°, avec une vitesse de balayage de 6°.min⁻¹.

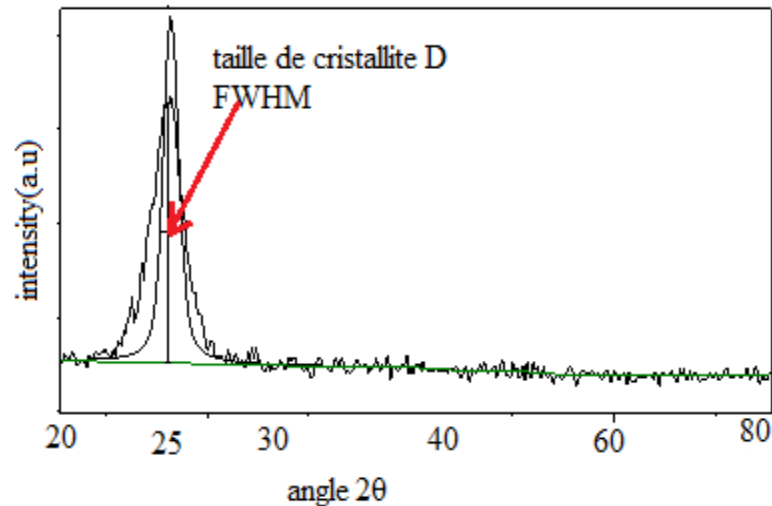


Fig. III.10. : Exemple d'exploitation de données de DRX pour une poudre TiO₂

III.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

1) Principe

La morphologie de surface de TiO₂ nanostructuré a été examinée par microscopie électronique à balayage MEB (ou *Scanning Electron Microscopy* « SEM »). Cette technique permet de percevoir des images de la surface des échantillons synthétisés en haute résolution en utilisant le principe des interactions électrons matière. Dès que le faisceau d'électrons frappe la surface d'un échantillon, deux types d'électrons sont produits : secondaires et rétrodiffusés. Les électrons secondaires proviennent des électrons peu liés de la bande de conduction de l'atome (sensibles à la topographie de la surface de l'échantillon). Comme ces électrons proviennent de la couche superficielle, la quantité collectée dépend fortement de la surface, celle-ci doit être orientée parallèlement au faisceau incident. Ce type d'électrons renseigne donc sur la topologie de l'échantillon analysé. Quant aux électrons rétrodiffusés, ils résultent d'une interaction quasi élastique entre les électrons du faisceau incident et les noyaux d'atomes du matériau ce qui permet une analyse qualitative. Enfin, pour former une image, le faisceau doit balayer une zone de l'échantillon pour que les différents points d'impacts forment un point précis de l'image.

2) Appareillage

La microscopie électronique à balayage MEB (ou *Scanning Electron Microscopy* « SEM ») permet la visualisation de n'importe quelle surface d'un matériau. Dans notre étude, la caractérisation morphologique des surfaces de TiO₂ nanostructurés ont été examinées par un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JSM 7100F fonctionnant à 10 kV comme représenté sur la **Fig. III.11**.



Fig. III.11. Microscope électronique à balayage (MEB) utilisé au laboratoire.

Ce microscope est équipé d'une spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou Energy Dispersive X-ray Spectroscopy « EDS »). En effet, les photons X émis par les atomes sont triés au niveau du détecteur, il est donc possible d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique. De plus, le comptage de photons en fonction de leurs énergies permet une analyse quantitative. Les spectres EDS obtenus permettent une analyse élémentaire qualitative et quantitative du métal présent dans le TiO₂.

III.3. Spectroscopie UV-Visible en Réflexion Diffuse (DRS : Diffuse Reflectance Spectroscopy).

1) Principe

La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes. La réflexion est constituée de deux

composantes : spéculaire et diffuse. La réflectance spéculaire est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflectance diffuse a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions.

2) Appareillage

La spectroscopie à réflexion diffuse (ou *Diffuse Reflectance Spectroscopy* « *DRS* ») permet de déterminer les propriétés optiques d'un matériau étudié. Par conséquent, calculer la valeur de l'énergie du gap et de connaître la zone d'absorption des nanostructures. Dans notre étude, la caractérisation optique de TiO₂ nanostructuré a été examinée par un spectrophotomètre UV-vis (V-770 JASCO) en mode réflexion diffuse enregistrée dans une gamme de longueur d'onde allant de 200 à 800nm avec un temps d'intégration de 0,96s et une fente de 1 nm. Comme référence nous avons utilisé BaSO₄ qui est un matériau hautement diffusant et un peu absorbant, il réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de l'intensité arrivant au détecteur. Les échantillons ont été directement placés dans un porte-échantillon cylindrique. Le mode photométrique, %R, a été sélectionné avant l'analyse comme représenté sur la [Fig. III.12](#).

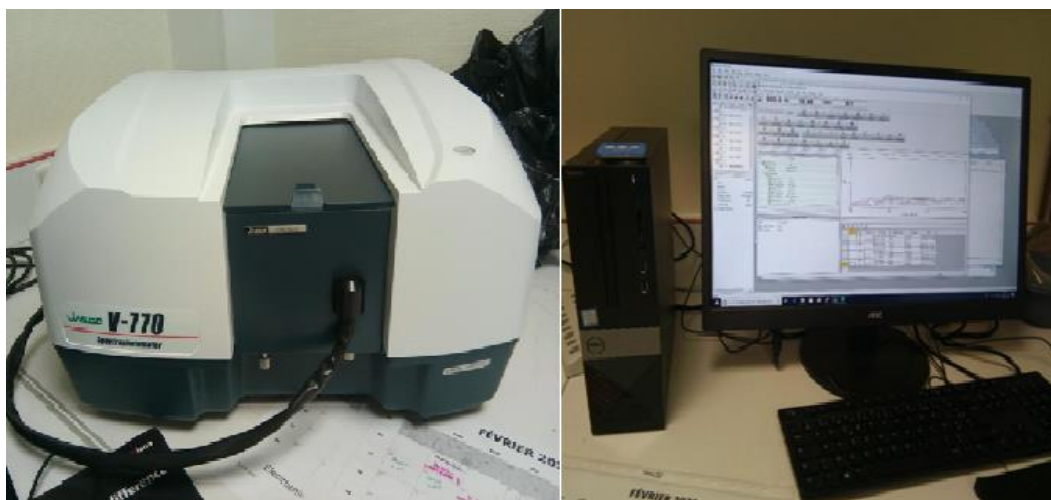


Fig. III.12. Spectroscopie à réflexion diffuse utilisé au laboratoire

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la réflexion (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). Une allure typique d'un spectre obtenu lors de l'analyse des échantillons est rapportée sur la **Fig. III.13**.

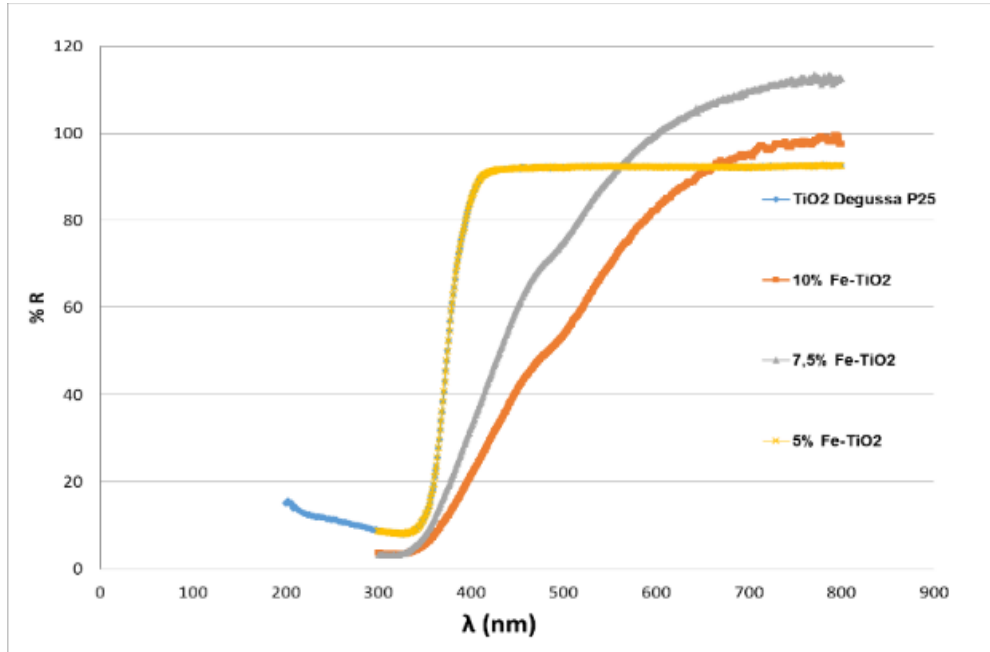


Fig III.13. Spectre typique de réflexion diffuse (%R) des échantillons de TiO₂ dopé Fe obtenus par Sol-Gel [30].

A partir des données de spectres UV-Visible en mode réflexion diffuse, il est possible de remonter au calcul du coefficient d'absorption $F(R)$, la valeur de la largeur de la bande interdite (E_g) ainsi que l'énergie d'Urbach E_u associée.

III.3.1. Détermination du Coefficient d'Absorption α ($F(R)$)

L'énergie de la bande interdite E_g est une caractéristique cruciale de la structure électronique des matériaux. La bande interdite indique la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence (BV) remplie d'électrons et le bas de la bande de conduction (BC) dépourvue d'électrons. Dans cette étude, la détermination de la bande interdite est effectuée grâce au tracé Tauc obtenu à partir de données des spectres de la réflexion diffuse des échantillons de TiO₂ nanostructuré. En 1966, Tauc et plot ont proposé une méthode pour estimer la valeur de l'énergie du gap optique d'un semi-conducteur en utilisant les données de spectres d'absorption [31]. Par la suite, cette méthode a été développée par Davis et Mott [32, 33]. La méthode Tauc est basée sur la relation existe entre le gap E_g et le coefficient d'absorption optique α , selon l'équation (III.20):

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \dots \dots \dots (III.20)$$

Où α est le coefficient d'absorption, E_g : l'écart d'énergie, B est une constante et $h\nu$ est l'énergie du photon [34]. La valeur de l'exposant n indique la nature de la transition électronique est égale à 1/2 ou 2 pour les bandes interdites de transition directe et indirecte respectivement [35, 36]. Selon la théorie de P. Kabelka et F. Munk présentée en 1931 [37], la valeur de l'énergie de la bande interdite des nanomatériaux semi-conducteurs peut être déterminée par la technique de spectroscopie à réflexion diffuse (Diffuse Réflectance Spectroscopy : DRS). Escobedo et al [38] ont démontré que la spectroscopie à réflexion diffuse est une technique appropriée pour déterminer la valeur du gap E_g . Elle donne des résultats plus précis de l'énergie de la bande interdite que la spectroscopie UV-visible. **Les spectres de réflexions mesurés peuvent être convertir en spectres d'absorption** correspondants en adoptant la théorie de Kubelka-Munk (K-M). Cette méthode a été utilisée pour le calcul du gap optique lie la réflectance R à l'absorbance A par l'équation (III.21) :

$$\alpha = F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \dots \dots \dots (III.21)$$

Avec : F(R) est connue sous le nom 'Kabelka-Munk function', α : coefficient d'absorption et R : coefficient de réflexion de l'échantillon. La Fig. III.14 montre l'exemple d'un spectre d'absorption de TiO₂ NPs dopé et non dopé.

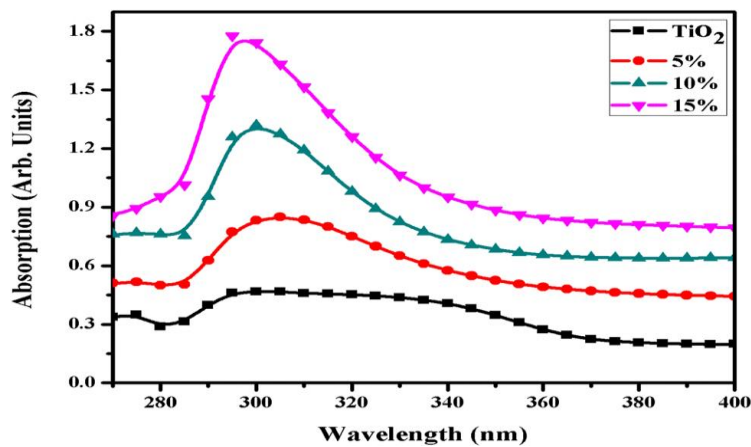


Fig. III.14: Spectre typique d'absorption optique des échantillons de TiO₂ dopé et non dopé synthétisés par Sol-Gel [39].

III.3.2. Détermination de la Largeur de la Bande Interdite E_g

A partir du spectre d'absorption de l'échantillon, on peut estimer la valeur de la bande interdite E_g du matériau qui le caractérise en mettant F(R) à la place de α dans l'équation (III.20), on obtient l'équation (III.122) :

$$(F(R)hv)^{1/n} = B(hv - E_g) \dots \dots \dots (III.22)$$

La Fig. III .15. montre graphiquement, la valeur du gap optique obtenue par le tracé de (F(R) hv)^{1/2} en fonction de hv, Le point d'intersection de tangente de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses (F(R) hv)^{1/2}=0) donne une estimation de la valeur d'énergie de la bande interdite E_g.

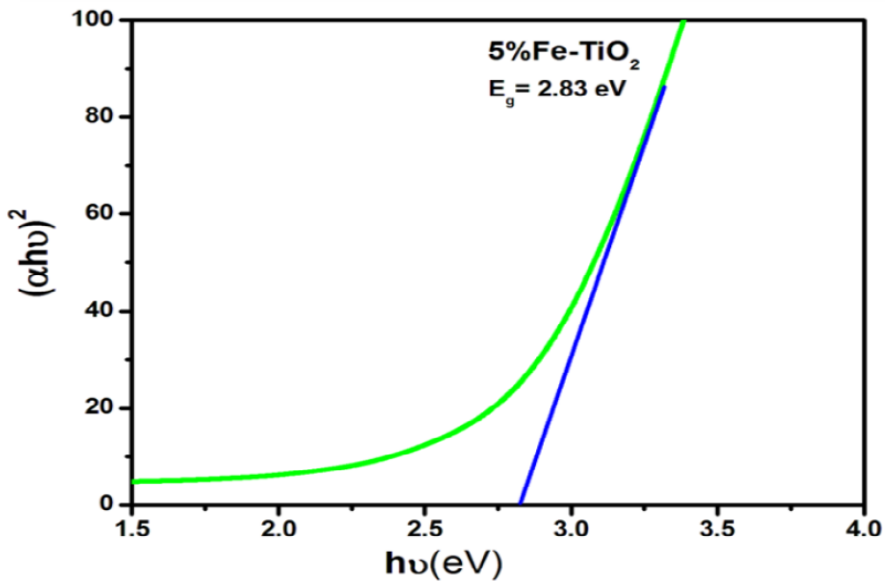


Fig. III.15. Exemple d'estimation de l'énergie de la bande interdite sur une poudre de TiO₂ dopé 5%, à partir de la fonction (F(R)hv)^{1/n}, le gap se positionne dans ce cas à 2.83 eV[40].

III.3. 3. Détermination de l'Energie d'Urbach E_u

Lorsqu'un matériau est dopé produit des états de défaut localisés dans la bande interdite. Ces états de défaut s'étendent profondément dans le gap de l'échantillon produisent des queues d'énergies (bandes). Cette queue est appelée queue d'absorption ou queue d'Urbach (Urbach tail), l'énergie associée a cette queue est appelée énergie d'Urbach (E_U)

[41]. L'équation permettant d'estimer l'énergie d'Urbach est représentée par la formule suivante [41, 42].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_u}\right) \dots \dots \dots (III.23)$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$, nous pouvons accéder à la valeur de l'énergie d'Urbach E_u :

$$n\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{E}{E_u} \dots \dots \dots (III.24)$$

Où α est le coefficient d'absorption, α_0 est une constante, E est l'énergie du photon qui est égale à $h\nu$ et E_u est l'énergie d'Urbach. Pour le calcul de l'énergie d'Urbach E_u , en traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$. L'inverse de la pente de la partie linéaire, donne la valeur de l'énergie d'Urbach E_u avec :

$$E_u = \frac{1}{\text{pente}} \dots \dots \dots (III.25)$$

IV. Conclusion

Les méthodes et les différents équipements utilisés pour l'élaboration du dioxyde de titane nanostructuré, ainsi que les techniques de caractérisation des échantillons synthétisés ont été exposés dans ce chapitre. Les différents résultats d'analyses obtenus vont être présentés en détails dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

Bibliographie

- [1] Deng L, Wang S, Liu D, Zhu B, Huang W, Wu S and Zhang S (2009) Synthesis, characterization of Fe-doped TiO₂ nanotubes with high photocatalytic activity *Catal. Lett* 129:513-518
- [2] Bouhadoun S (2015) Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse. Thèse de doctorat, université de Paris Saclay.
- [3] Bessekhoud Y, Robert D and Weber JV (2003) Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *J. Photochem. Photobiol.*, 157: 47-53.
- [4] Vijayan PP, Thomas M and George K.C (2015) Effect of Fe doping on optical properties of TiO₂ nanotubes. *Advances in Materials and Processing Technologies* 1: 626–632
- [5] Zhang Q and Gao L (2003) Preparation of oxide nanocrystals with tunable morphologies by the moderate hydrothermal method: Insights from rutile TiO₂. *Langmuir* 19: 967–971.
- [6] Yang S and Gao L (2005) Low temperature Synthesis of crystalline TiO₂ nanorods: Mass production assisted by surfactant. *Chem. Lett* 43: 964–964.
- [7] Zahid R, Manzoor M, Rafiq A, Ikram M, Nafees M, Butt RA, Hussain SG and Ali S (2018) Influence of Iron Doping on Structural, Optical and Magnetic Properties of TiO₂ Nanoparticles. *Electronic Materials Letters*.
- [8] Zhang YH and Reller A (2001) Nano-crystalline iron-doped mesoporous titania and its phase transition. *J Mater Chem* 11: 2537.
- [9] Kusumawardani LJ, Syahputri Y (2019) Study of structural and optical properties of Fe (III)-doped TiO₂ prepared by sol-gel method. *Earth and Environmental Science* 299; 012066
- [10] Rosendo L, Ricardo G (2012) Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *J Sol-Gel Sci Technol* 61: 1–7.
- [11] Mokhtarimehr M, Akbar E, Mahmoud P (2013) Self-cleaning properties of Vanadium Doped TiO₂ sol-gel derived thin films. *New J Glass Ceram* 3: 34147-34150.
- [12] Cernea M, Valsangiacom C, Trusca R and Vasiliu F (2007) Synthesis of iron-doped anatase-TiO₂ powders by a particulate sol-gel route. *J. Optoelectron. Adv Mater* 9: 2648
- [13] Zhu K, Neale NR, Miedaner A et al (2007) Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays. *Nano Lett* 7:69–74
- [14] Roy P, Berger S, Schmuki P (2011) TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. *Angew Chem Int Ed* 50:2904–2939.
- [15] Naldoni A, Allieta M, Santangelo S, Marelli M, Fabbri F, Cappelli S, Bianchi, CL, Psaro R, Santo VD (2012) Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in 16 black TiO₂ nanoparticles. *J Am Chem Soc* 134: 7600-7603.
- [16] Valencia S, Vargas X, Rios L, Restrepo G, Marín, JM (2013) Sol-gel and low-temperature solvothermal synthesis of photoactive nano-titanium dioxide. *J Photochem. Photobiol A Chem* 251: 175–181.

[17] Akshay VR, Arun B, Mandal G, Vasundhara M (2019) Visible range optical absorption, Urbach energy estimation and paramagnetic response in Cr-doped TiO₂ nanocrystals derived by a sol–gel method. *Phys Chem Chem Phys* 21: 12991-13004

[18] Amadelli R, Samiolo L, Borsa M, Bellardita M, Palmisano L (2013) N-TiO₂ Photocatalysts highly active under visible irradiation for NOX abatement and 2-propanol oxidation. *Catal. Today* 206: 19–25.

[19] Yu J, X. Zhao X, Zhao Q (2001) Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol–gel method. *Mater. Chem. Phys* 69: 25–29.

[20] Qiu S and Kalita S (2006) Synthesis, Processing and Characterization of Nanocrystalline Titanium Dioxide.” *Materials Science and Engineering: A*, 435-436: 327-332.

[21] Dmitry VB and Frank CW (2010) *Titanate and Titania Nanotubes, Synthesis, Properties and Applications*», School of Engineering Sciences.

[22] Salomón Ramiro VG, Ana Karen GR, Nelly FR, JoséLuis RC, Lada DL and Leandro GG (2018) Synthesis and characterization of TiO₂ nanotubes doped with Fe via in situ Anodization *J Materials Science. Materials in Electronics*.

[23] Batool IF, Jamil Y, Naz MY and Anwar H (2020) Investigation of the role of pH on structural and morphological properties of titanium dioxide nanoparticles *Materials Science and Engineering* 863:012046.

[24] Sharma D and Jha R (2017) Transition metal (Co, Mn) co-doped ZnO nanoparticles: Effect on structural and optical properties. *J Alloys Compd* 698: 532–538.

[25] Neville EM, MacElroy JMD, Thampi KR and Sullivan JA (2013) Visible light active Cdoped titanate nanotubes prepared via alkaline hydrothermal treatment of C-doped nanoparticulate TiO₂: Photo-electrochemical and photocatalytic properties. *J. Photochem. Photobiol. A Chem* 267: 17–24.

[26] Muthee DK and Dejene BF (2020) The effect of tetra isopropyl orthotitanate (TIP) concentration on structural and luminescence properties of titanium dioxide nanoparticles prepared by sol-gel method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 106:104783–104791.

[27] Paul S and Choudhury A (2014) Investigation of the optical property and photocatalytic activity of mixed phase nanocrystalline titania, *Appl. Nanosci.* 4: 839–847.

[29] Li J, Yun H and Lin CJ (2008) Investigations on the Fe-doped TiO₂ Nanotube Arrays as a Photoanode for Cathodic Protection of Stainless Steel *The Electrochemical Society*, 43:1-9.

[30] Kusumawardani LJ, Syahputri Y (2019) Study of structural and optical properties of Fe (III)-doped TiO₂ prepared by sol-gel method. *Earth and Environmental Science* 299; 012066.

[31] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A (1966) Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B* 15: 627– 637.

[32] Wei W, Jianhang H, Jincheng Y, Yi-Jie Hisayoshi K, He T, Tulai S, Qiongyang C, Peng Y, Chao G, Jin-Ming W *Univariate Lattice Parameter Modulation of Single-Crystal-like*

**Chapitre III : Méthodes de Synthèses de TiO₂ Nanostructurés et Techniques de
Caractérisation**

Anatase TiO₂ Hierarchical Nanowire Arrays to Improve Photoactivity. *Chemistry of Materials*, Article ASAP.

[33] Mohammadnezhad F, Kampouri S, Wolff SK, Xu Y, Feyzi M, Lee JH, Ji X, Stylianou KC (2021) Tuning the Optoelectronic Properties of Hybrid Functionalized MIL-125-NH₂ for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces* 13: 5044-5051.

[34] Simmons EL (1975) diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories. *Applied optics* 14: 1380-1386.

[35] Rosendo L, Ricardo G (2012) Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *J Sol-Gel Sci Technol* 61: 1-7.

[36] Jun Y, Linlong T, Wei L, Shuanglong F, Chongqian L, Haofei S, Xingzhan W (2021) Interface Engineering of a Silicon/Graphene Heterojunction Photodetector via a Diamond-Like Carbon Interlayer. *ACS Applied Materials & Interfaces* 13: 4692-4702

[37] Kasidid Y, Marcin K, Wojciech M (2021) TiO₂ with Tunable Anatase-to-Rutile Nanoparticles Ratios: How Does the Photoactivity Depend on the Phase Composition and the Nature of Photocatalytic Reaction”, *ACS Applied Nano Materials*, 4: 633-643.

[38] Escobedo Morales A, Sanchez Mora E, Pal U (2007) Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures 53: 18-22

[39] Zahid R, Manzoor M, Rafiq A, Ikram M, Nafees M, Butt RA, Hussain SG and Ali S (2018) Influence of Iron Doping on Structural, Optical and Magnetic Properties of TiO₂ Nanoparticles. *Electronic Materials Letters*.

[40] Ali T, Tripathi P, Azam A, Raza W, Ahmed AS, Ahmed A and Muneer M (2017) Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation *Mater. Res. Express* 4:015022.

[41] Choudhury B, Borah B, A Choudhury A (2012) Extending photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles to visible region of illumination by doping of cerium. *Photochem. Photobiol.* 88: 257-264.

[42] Fifere N, Airinei A, Timpu D, Rotaru A, Sacarescu L and Ursu L (2018) New insights into structural and magnetic properties of Ce doped ZnO nanoparticles. *J. Alloys Compd* 757: 60-69.

Chapitre IV

Résultats Expérimentaux et Discussions

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous essayons de présenter et d'interpréter les résultats de caractérisations structurales, morphologiques et optiques de TiO₂ nanostructurés dopés et non dopés, obtenus grâce à l'utilisation des trois techniques de caractérisation principale DRX, MEB et DRS.

La première partie de ce chapitre est réservée à l'interprétation des résultats d'analyses des nanoparticules du dioxyde de titane TiO₂ non dopées et dopées Fer élaborées par la méthode sol-gel. La deuxième partie de ce chapitre est essentiellement portée sur les principaux résultats expérimentaux obtenus sur les nanotubes de TiO₂ vierge et dopés préparés par le processus d'anodisation électrochimique

II. Caractérisation du Dioxyde de Titane Nanostructuré

Le dioxyde de titane (TiO₂) existe sous différentes formes allotropiques ; anatase (tétragonal), rutile (tétragonal), brookite (orthotrombique), akaogite(monoclinique), columbite (orthotrombique), fluorine (cubique), pyrite (cubique), baddeleyite-de type baddeleyite (monoclinique) et cotunnite (orthotrombique), il est l'un des matériaux poly-cristallins les plus connus. Cependant, avec le développement des nouvelles technologies, le rutile et l'anatase jouent un rôle majeur dans diverses applications, notamment dans les cellules solaires à colorant. La transformation de phase anatase en phase rutile entraîne des changements dans la structure électronique qui est responsable des propriétés de TiO₂ nanostructuré. En ce qui concerne les applications photovoltaïques, le mélange de phase anatase/rutile de TiO₂ nanostructuré est avéré plus performant que leur polymorphe individuel.

II.1. Caractérisation des Nanoparticules du Dioxyde de Titane

II.1.1. Nanoparticules de TiO₂ Dopées Fer

L'objectif principal de ce manuscrit est d'obtenir un mélange approprié de phase anatase-rutile et de diminuer légèrement la bande interdite de TiO₂ nanostructuré pour

l'utiliser dans les applications en cellules solaires photovoltaïques **comme photo-anode**. Les phases cristallines anatase ou rutile du TiO_2 pur ont une bande interdite dans la gamme des UVs avec une courte durée de vie des porteurs de charges [1]. La présence d'un mélange de phase réduit considérablement le taux de recombinaison et augmente par conséquent la durée de vie des porteurs de charges photo-générés. Cela conduit à l'augmentation des courants photo-générés dans les applications en photo-anode, notamment dans les cellules solaires à colorant. Hurum et al [2] ont démontré que la présence d'un mélange de phase d'anatase/rutile dans la matrice de TiO_2 permet aux électrons et aux trous photo-excités d'être piégés dans la structure cristalline d'anatase ou de rutile, empêchant ainsi la recombinaison des électrons-trous. Fan et al [3] ont rapporté que l'absorption de la lumière dans une cellule solaire sensibilisée par un colorant (DSSC) améliore significativement le photo-courant et l'efficacité globale de la conversion solaire par la présence d'un mélange de phase anatase/rutile dans la structure cristalline des NPs de TiO_2 . De plus, ils ont démontré qu'un pourcentage optimal de rutile inférieure à 25% acquiert les meilleures performances photovoltaïques [3].

La **Fig. IV.1** illustre le mécanisme de recombinaison de porteurs de charges dans le TiO_2 pur (**Fig.IV.1a**), la séparation des porteurs de charge photo-générés dans le réseau cristallin de TiO_2 dopé (**Fig. IV.1b**), et ainsi que le chemin de transport-des porteurs charges injectés du colorant à la bande de conduction du rutile, passant par le niveau piégeant de l'anatase dans la bande interdite et arrivant à la surface de la photo-anode (**Fig.IV. 1c**) (Le transfert ultérieur d'électrons déplace l'électron des sites de piégeage de l'anatase aux sites de piégeage de la surface, séparant encore plus la paire électron/trou). Jennings et al [4] ont rapporté que la diminution de la résistance des chemins de charge et le taux de recombinaison électron-trou des porteurs photo-générés sont nécessaires pour une grande longueur de diffusion des électrons ainsi que l'augmentation de la durée de vie dans les nanoparticules de TiO_2 à phases mixtes utilisées comme photo-anode dans une cellule solaire sensibilisée à colorant.

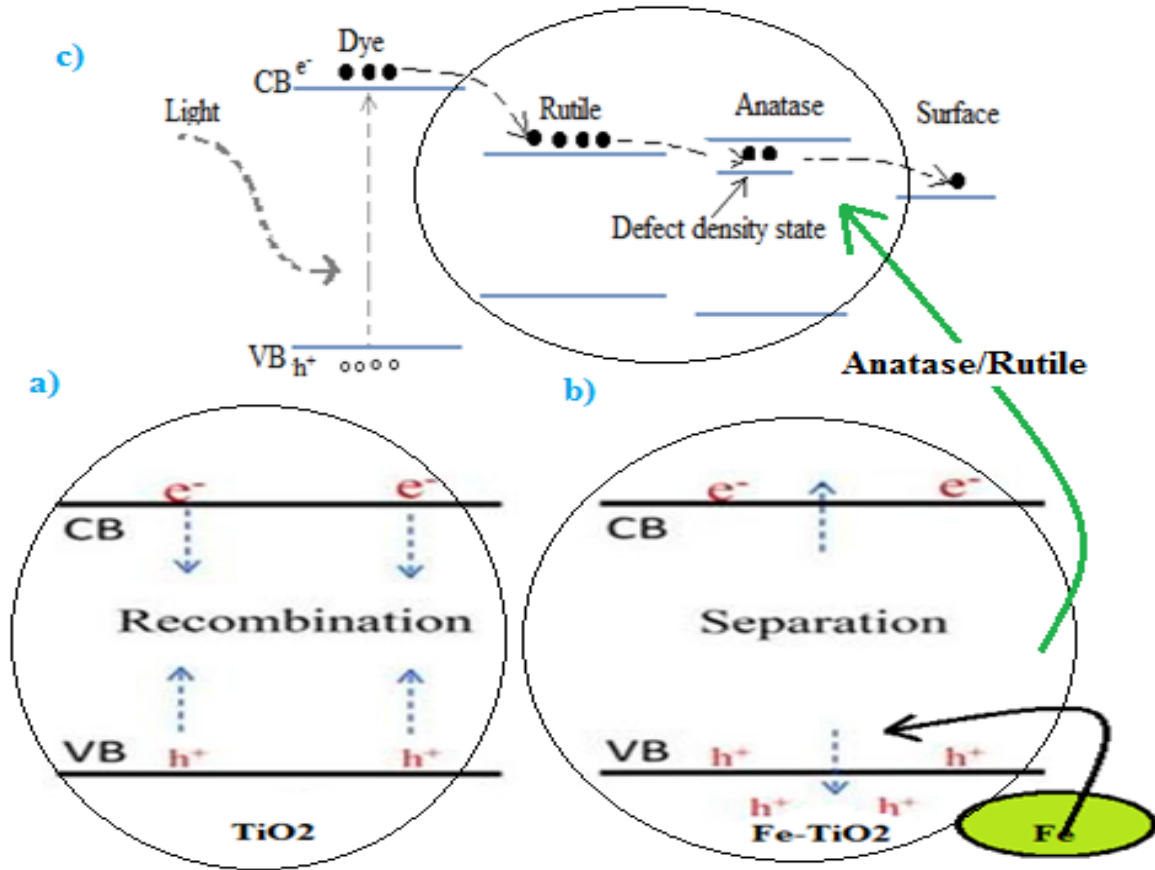


Fig. IV.1 Schéma illustrant le mécanisme de: **a)** Recombinaison des porteurs photo-générés, **b)** Séparation des porteurs de charge photo-générés, **c)** Chemin de transport des porteurs de charges dans le réseau mixte de TiO₂ nanostructuré.

Par ailleurs, des études ont été effectuées pour but de comprendre l'influence du dopage sur la recombinaison de porteurs de charges photo-générées dans le semi conducteur. Yang et al [5] ont dévoilé que le taux de recombinaison dépend fortement de la concentration du dopant en considérant l'équation (IV.1) reliant l'épaisseur (W) de la zone de charge d'espace avec la concentration du dopant.

$$W = \frac{2V_s \epsilon \epsilon_0}{eN_d} \dots \dots \dots (IV.1)$$

Où W est l'épaisseur de la couche de charge d'espace, ϵ est la constante diélectrique du semi-conducteur, ϵ_0 est celle du vide, V_s est le potentiel de surface, N_d est le nombre d'atomes donneurs de dopant et e est la charge électrique. Au fur et à mesure que la concentration du dopant augmente, la région de charge d'espace devient plus réduite et les paires électrons/trous dans cette région sont efficacement séparées par le champ électrique avant de

se recombinaison. Cependant, lorsque la région de charge d'espace devient très étroite et la profondeur de pénétration de la lumière dans la matrice de TiO_2 dépasse largement la largeur de la couche de charge d'espace W , le taux de recombinaison des paires électron-trou photogénérées dans le semi-conducteur augmente en raison de l'absence d'une force électromotrice pour les séparer. Par conséquent, il existe une concentration optimale d'ions dopants où l'épaisseur de la couche de charge d'espace est similaire à la profondeur de pénétration de la lumière.

II.1.1.1. Caractérisation Structurale

La **Fig.IV.2** montre les diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) pour les échantillons préparés par la méthode Sol-Gel avant et après recuit. La structure amorphe (**Fig.IV.2a**) de l'échantillon obtenu avant recuit a été complètement transformée en structure cristalline après recuit (**Fig.IV.2b**) et **Fig.IV.2c**). Ces deux dernières figures illustrent respectivement les spectres de diffractogrammes de rayons X de TiO_2 NPs pures et dopées après recuit à 550°C . Les résultats d'analyses montrent la présence de pics correspondant aux phases anatase et rutile. Les pics de diffraction liés à la phase anatase sont à $2\theta = 25.3, 37.7, 48.2, 62.7, 70.2$ et 75.03 , qui peuvent être indexés selon les plans (101), (004), (200), (204), (220) et (215) respectivement (JCPDS n 00-021-1272), tandis que ceux de la phase rutile sont à $2\theta = 27.4, 36.1, 41.2$ et 56.6 et sont représentés respectivement par les plans réticulaires (110), (101), (111) et (220). Ce résultat est en accord avec l'étude de Kusumawardani et Syahputri [6] où la phase mixte de TiO_2 est obtenue après le dopage avec les ions de Fer.

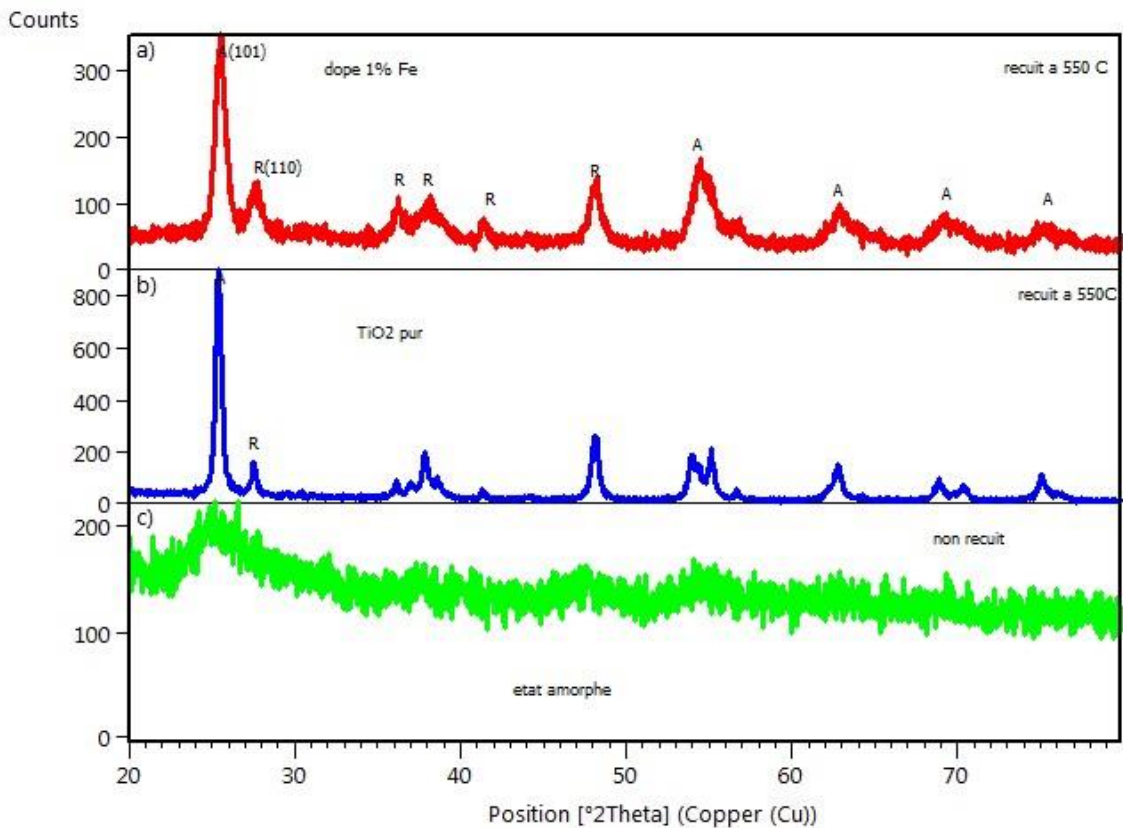


Fig. IV.2. Diagrammes DRX de: **a)** structure amorphe (avant recuit), **b)** nanoparticules de TiO₂ pures et **c)** nanoparticules de TiO₂ dopées 1% Fe (après recuit).

Les résultats d'analyses montrent la coexistence de phase mixte (anatase et rutile) avec les orientations cristallographiques principales (101) et (110) respectivement. On peut également percevoir qu'il n'y a pas de différence entre les diagrammes de diffractions du TiO₂ pur et dopé. De plus, l'analyse DRX montre l'absence de pics correspondant aux ions Fe³⁺ dans le réseau cristallin de TiO₂, cela est dû probablement au fait que certains ions Fe³⁺ ont remplacé les ions Ti⁴⁺ dans la matrice du TiO₂ sans perturber le système tétragonale du dioxyde de titane. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Mohammad Bagher Marami et al [7].

II.1.1. 1.1. L'Effet du Dopage sur la Structure Cristalline de TiO₂ NPs

Le dopage avec les ions de Fer est un processus approprié à l'amélioration des performances du TiO₂ nanoparticules [8-10]. Sood et al ont signalé que l'incorporation des ions de Fer dans le réseau cristallin de TiO₂ favorise la substitution des ions de titane en

raison de leurs tailles ioniques approximativement similaires [11]. De plus, la présence des ions Fe^{3+} dans le cristal de TiO_2 accélère la transformation de phase anatase en rutile et augmente l'intensité d'absorption dans la région UV et visible sans faire perturber le réseau cristallin de TiO_2 [6, 12-14]. Selon nos résultats, la structure cristalline de TiO_2 nanoparticules dopées Fer présente une phase mixte (anatase et rutile) avec des différentes proportions d'anatase et de rutile. La Fig. IV.3 montre les diffractogrammes des rayons X des NPs de TiO_2 dopées 3% et 6% Fe. Pour la concentration de 3% Fe (Fig.IV. 3a)), les pics de diffraction à 2θ sont 25,21, 27,44, 36,11, 37,91, 41,25, 47,89 54,35, 62,67 et 68,98. Ceux de 6% (Fig. IV. 3b)) à 2θ sont 25.37, 27.41, 30.61, 36.14, 37.85, 41.19, 47.84, 54.14, 62.54 et 68.80. Les valeurs (hkl) de ces pics coïncident avec la carte (JCPDS n° 00-021-1272) de l'anatase et (JCPDS n° 00-021-1276) du rutile. Les résultats d'analyses montrent la coexistence de pics liés aux phases anatase et rutile.

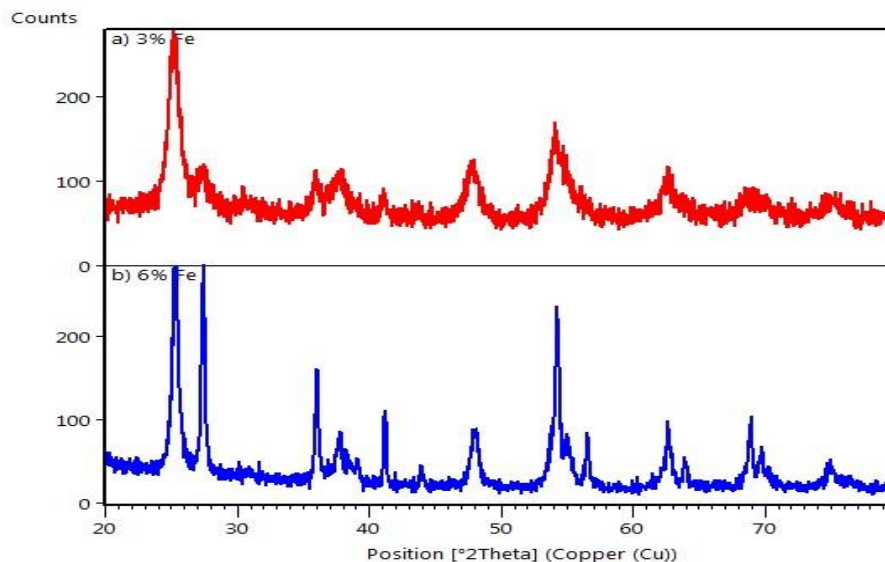


Fig. IV.3. Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres de dioxyde de titane dopées au Fer pour : **a)** 3% Fe et **b)** 6% Fe

La Fig. IV.4 (a et b) montre le diffractogrammes des rayons X et l'image MEB de l'échantillon de TiO_2 obtenu à une concentration de 9% en fer. Le résultat montre l'absence du pic intense correspondant à la phase rutile et l'apparition de pics étranges qui ne correspondent pas à la structure cristalline du TiO_2 , ce qui explique qu'un surplus de dopants influence la structure cristalline (nouvelle phase avec des tailles assez petite que la DRX ne peut l'identifier). Ce résultat est en bon accord avec les résultats de Rathore et al [15].

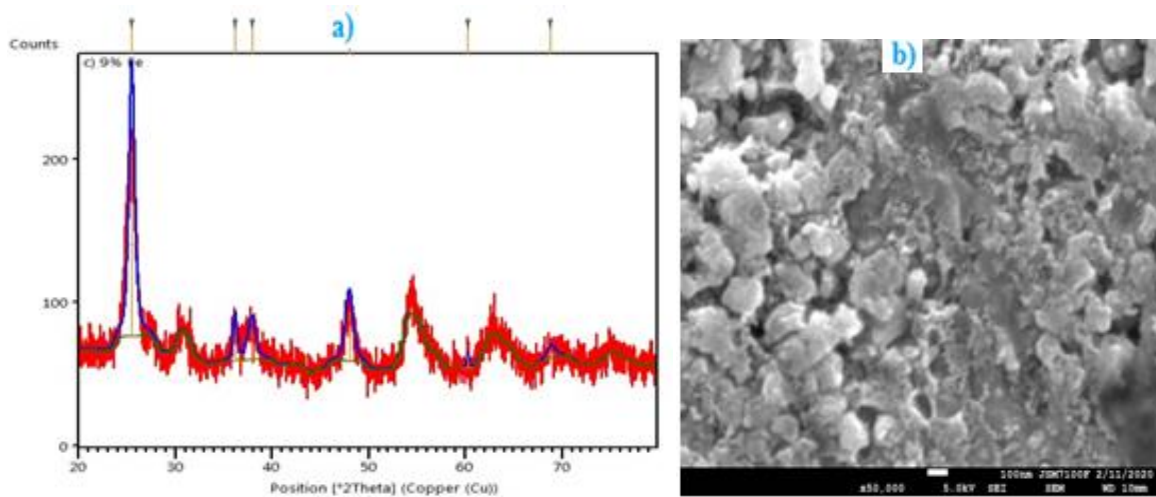


Fig. IV.4. (a) Diagramme de diffraction des rayons X et (b) image MEB de poudre de dioxyde de titane dopée 9% Fe

Afin de comprendre l'effet de dopage sur les propriétés structurales des NPs de TiO₂ (la teneur en phase, la taille des cristallites, la déformation du réseauetc.), nous avons estimé la taille moyenne des cristallites (D) et la déformation du réseau (ε) présentés dans les échantillons de Fe-TiO₂ à partir des résultats de données XRD en utilisant les équations (III.14 et 15) [16] du chapitre III.

De plus, les fractions en phase pour les échantillons préparés par la méthode Sol Gel ont été estimées à partir des intensités intégrales des pics plus intenses d'anatase (101) à 25° et de rutile (110) à 27° [17] suivant l'équation (III.16) et (III.17) du chapitre III. Les valeurs calculées sont représentées dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1. L'angle de diffraction θ, le FWHM, la distance inter-planaire d, la taille des cristallites, la déformation du réseau et la fraction en phases des échantillons de TiO₂

échantillons	2θ	Cos(θ)	d-inter-planaire	Taille de Cristallite D (nm)	Contrainte de réseau ε (rd)	Fractions en Anatase et Rutile(%)
TiO₂ Pur	(101)25.32	0.975	3.50	40.23	9.0*10 ⁻⁴	85.37
	(110)27.45	0.975	3.23	43.88	8.3*10 ⁻⁴	14.62
1%Fe doped TiO₂	(101)25.21	0.975	3.53	18.11	1.2*10 ⁻³	81.88
	(110)27.44	0.971	3.25	31.65	1.1*10 ⁻³	18.42
3%Fe doped TiO₂	(101)25.33	0.974	3.50	17.20	1.5*10 ⁻³	77.25
	(110)27.40	0.970	3.35	21.55	1.9*10 ⁻³	22.75
6%Fe doped TiO₂	(101)25.37	0.975	3.51	13.66	2.6*10 ⁻³	44.78
	(110)27.41	0.971	3.25	18.10	2.0*10 ⁻³	55.21

CHAPITRE IV : Résultats Expérimentaux et Discussions

9%Fe	(101)25.50	0.975	3.49	12.06	$3*10^{-3}$	83.45
doped TiO₂	(101)36.16	0.950	2.48	18.56	$1.9*10^{-4}$	16.54

Par ailleurs, des recherches intensives ont été mises en évidence pour but de comprendre l'effet synergétique entre la phase anatase et rutile. Su et al [18] ont étudié l'effet synergétique sur la teneur des phases mixte dans trois régions différentes. Le résultat a montré que la teneur en anatase est divisée en trois régions différentes [0 % -40 %], [40 % -80%] et [80 % - 100 %]. Ils ont signalé que la région la plus intense pour un effet synergétique est située entre 40 % et 80% d'anatase. De même, Bickey et al [19] ont démontré que la présence de phases mixtes de TiO₂ dans les NPs améliore significativement la séparation effective des paires électron-trou à l'interface du TiO₂ présentant ce rapport de phase, ce qui augmente la photo-activité du TiO₂ mixte dans la gamme du visible.

A partir des valeurs de proportions en phase, nous avons signalé que le rapport anatase/rutile change en fonction de la variation de la concentration molaire de dopant Fe, ce résultat est en bon accord avec ceux de Mohammad et al [20]. De même, Yamashita et al [21] ont rapporté que le dopage avec Fe convertit le comportement semi-conducteur de type n du TiO₂ en type p, ce qui poussera le piégeage des électrons et évite la recombinaison rapide des paires électron/trou photo-générées.

La Fig.IV. 5 montre les variations des proportions de phases anatase et rutile en fonction des concentrations de Fe dans la matrice de TiO₂. Dans la région active, la quantité de rutile est suffisante pour aider à la séparation de la paire électron-trou, ce qui réduit la recombinaison des porteurs de charge. Cette région a prouvé l'effet synergétique entre la phase anatase et la phase rutile [18]. Les valeurs calculées sont en accordance avec les spectres de diffractions analysés par les données de DRX cités précédemment.

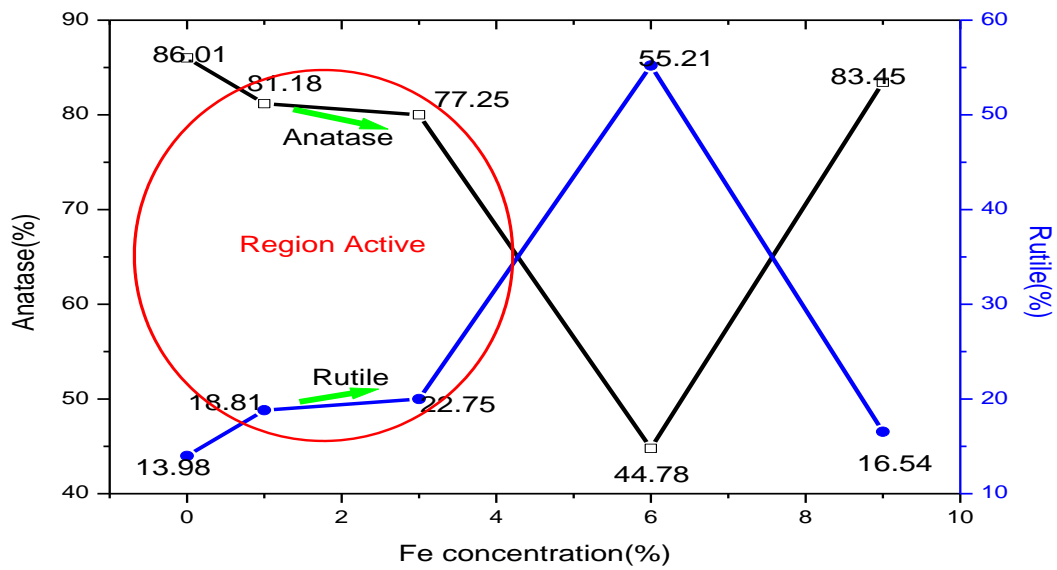


Fig.IV. 5. Variation de la fraction de phase anatase et rutile pour différentes concentrations de Fe

Avoir un intense effet synergétique entre la phase anatase et rutile est nécessaire à la réduction efficace de la recombinaison et l'augmentation de la durée de vie des porteurs de charge photo-générés, ainsi qu'une réponse d'absorption spectrale prolongée vers des grandes longueurs d'ondes.

II.1.1.1.2. L'Effet de la Température sur la Structure Cristalline des NPs TiO₂ Dopées 1%.

1) Calcul des Fractions Molaires et des Teneurs en Phase Anatase et Rutile

Le traitement thermique effectué sur les échantillons de dioxyde de titane, est nécessaire à l'amélioration de la cristallinité des structures amorphes obtenues juste après la synthèse, et aussi à la transition des phases cristallines. Les transitions amorphe-anatase, anatase-anatase/rutile puis rutile dépendent fortement de la méthode de synthèse [22], de la nature du précurseur et de conditions de calcination. La **Fig. IV.6** montre l'effet de la température sur la formation de la structure cristalline des échantillons de TiO₂ dopés 1% Fe préparés par la méthode Sol Gel. La **Fig. IV. 6a)**, **Fig. IV. 6b)** et **Fig. IV. 6c)** illustrent les diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons dopés 1% et recuit 550°C 600°C et 650°C respectivement. Selon les spectres de DRX, les nanoparticules de TiO₂ obtenues par Sol Gel puis traités thermiquement mettent bien en évidence la présence de deux polymorphes (Anatase/Rutile) avec des différentes proportions. L'échantillon recuit 550°C présente une

phase mixte avec une faible quantité de rutile. A partir de la température de 600°C, la phase rutile commence à apparaître convenablement suivant le plan (110) ($2\theta=27,45^\circ$). Lorsque la température de recuit augmente, la proportion d'anatase diminue, tandis que celle du rutile augmente brusquement. En augmentant la température de calcination jusqu'à 600 °C, une certaine quantité de la phase anatase se transforme en phase rutile (voir [Fig. IV.6b](#)). Après une calcination de 650 °C, la totalité de la poudre (93% anatase) a été transformée en phase rutile (voir [Fig. IV.6c](#)). Ce résultat est en bon accord avec l'étude de Paul et al [\[23\]](#) où le TiO_2 à phase mixte (anatase/rutile) présente une meilleure photo-activité par rapport aux phases anatase ou rutile individuelles.

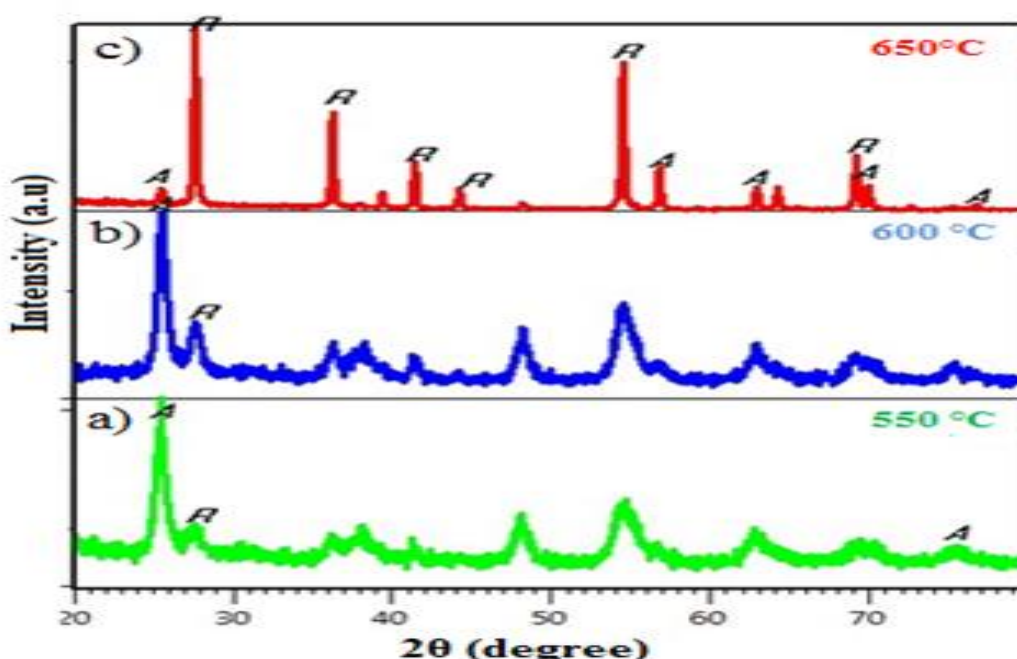


Fig. IV.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X des NPs de TiO_2 dopées 1% Fe (III) recuit; **a)** 550°C, **b)** 600°C et **c)** 650°C.
(A : Anatase et R : Rutile)

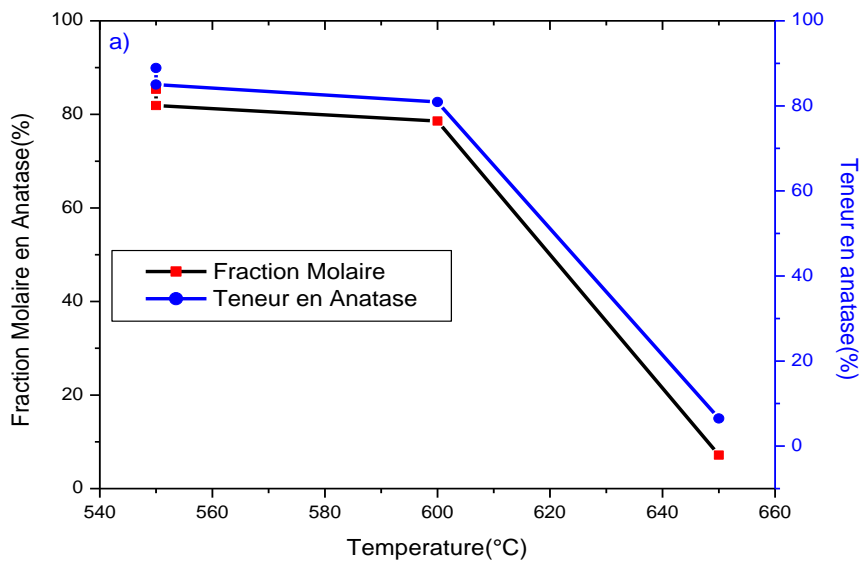
Hossain et al [\[24\]](#) ont montré que la variation de la température de recuit permet d'obtenir différentes propriétés structurales, morphologiques et optiques de la photo-anode, ce qui peut influencer l'efficacité de la cellule solaire DSSC, de plus, la température de recuit fournit un mécanisme efficace pour contrôler la fraction molaire et la teneur en phase d'anatase (101) et du rutile (110) [\[25\]](#) comme illustre le [Tableau IV.2](#).

Les fractions molaires et les teneurs en phase des échantillons dopés 1% Fe pour différentes températures de recuit sont calculées en utilisant les équations [\(III.16\)](#), [\(III.17\)](#), [\(III.18\)](#) et [\(III.19\)](#) du chapitre III, les valeurs obtenues sont représentées dans le [Tableau IV.2](#).

Tableau IV.2: Fractions molaires et teneurs en phase des échantillons dopés 1% Fe et non dopés pour différentes températures de recuit.

	Fraction molaire Anatase(101)/Rutile(110) (%)	Teneur en phase Anatase(101)/Rutile(110) (%)
TiO ₂ pur (550°C)	85.37/14.62	88.91/11.09
1% Fe-TiO ₂ (550°C)	81.88/18.42	83,02/16.98
1% Fe-TiO ₂ (600°C)	78.57/21.42	80.91/19.10
1% Fe-TiO ₂ (650°C)	7.15/92.84	6.50/93.50

La **Fig. IV.7** décrit l'effet du traitement thermique sur les fractions molaires et les teneurs en phases. Nous avons observé que les deux phases sont réciproques l'une par rapport à l'autre. Par conséquent, nous pouvons suggérer que la teneur en phase anatase diminue avec l'augmentation de la température, tandis que celle en phase rutile considérablement augmente. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par Muthe et autres [26].



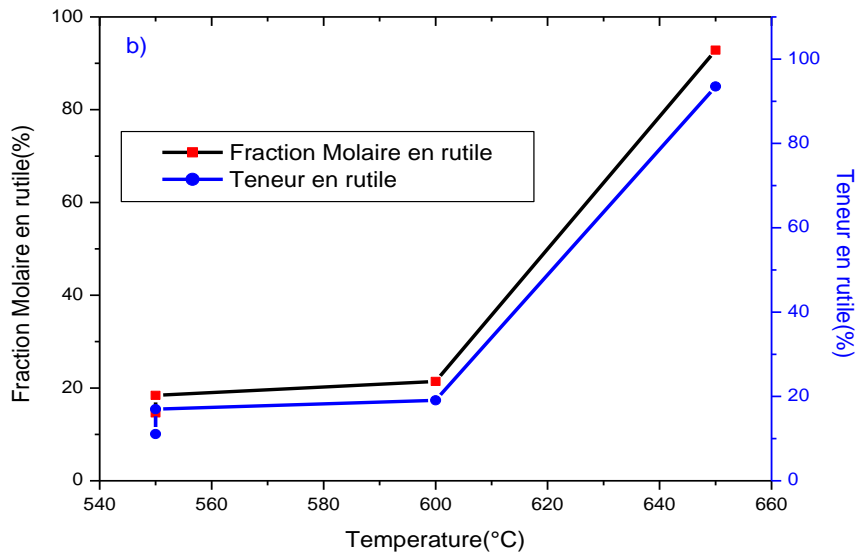


Fig.IV.7 : Fraction molaire/teneur de phase des NPs de TiO₂ dopées : a) phase anatase et b) phase rutile à différentes températures de recuit.

Des travaux ont été réalisés pour but de comprendre le **point de transition** de phase anatase/rutile. La transformation d'une structure amorphe en structure cristalline (anatase-anatase/rutile-rutile) en présence de la température a lieu. Selon Bakri et al [27], la transformation de phase anatase vers rutile se produite à des températures supérieures à 900°C. Singh et al. [28] ont signalé que la transition totale de phase anatase en phase rutile se repérée à 800°C. Il est clair que l'influence de la température de calcination sur les propriétés de TiO₂ n'a pas encore été étudiée de manière approfondie. Notre intention est d'examiner l'effet de la température sur les proportions de phases pour but de fixer l'effet synergétique entre la phase anatase et la phase rutile. Cet effet synergétique est nécessaire à la cristallisation du TiO₂, l'augmentation de la durée de vie des électrons photo-excités et de minimiser la résistance de chemin des électrons/trous photo-générés, tous ces paramètres contribuent à la haute efficacité de la conversion solaire [3]. Muthe et al [26] ont dévoilé l'effet de la température sur les propriétés structurales et optiques de TiO₂ NPs, différentes dépendances ont été obtenues [26-28]. De même, Fan et al [3] ont décrit une amélioration de la récolte de la lumière à la surface de la photo-anode par l'ajout d'une quantité bien déterminée du rutile dans la matrice de NPs de TiO₂-anatase.

2) Calcul de la Taille des Cristallites

La taille des cristallites est un paramètre décisif dans les cellules solaires photovoltaïques DSSCs. Lestari et al [29] ont montré que des cellules DSSCs contenant un rapport molaire de phase anatase/rutile de 90:10 ont une plus grande surface spécifique ($155,65 \text{ m}^2/\text{g}$) et une taille de particule plus petite (9,11nm). Ils ont démontré que des meilleures performances ont été obtenues par ce rapport de phase. L'élévation de la température de recuit conduit à l'augmentation la taille cristallite [11, 26, 27]. Pour exemple, des variations ont été observées dans la taille des cristallites de 11,9 nm à 24,9 nm pour une augmentation de la température de recuit de 350°C jusqu'à 600°C [24].

En 2009, Gonghu et al [30] ont rapporté que les DSSCs utilisent 100 % d'anatase ou de rutile pure présentent une efficacité de conversion inférieure à celles composées de mélange de phase anatase et rutile. Nous avons résumé dans le **Tableau IV. 3** les valeurs de tailles cristallites déterminées par les données de diffraction des rayons X. En appliquant l'équation de Scherer, la taille des cristallites (D) a été calculée en utilisant l'équation (III.14) du chapitre III.

Tableau IV.3 : Valeurs de taille des cristallites des NPs de TiO_2 dopées 1% Fe et calcinées à 550°C , 600°C et 650°C .

Echantillons	2θ	Crystallite Size (nm)	d-spacing
1% Fe- TiO_2 (550°C)	(101) 25.31	18.11	3.51
	(110) 27.44	31.65	3.24
1% Fe- TiO_2 (600°C)	(101) 25.50	19.25	3.49
	(110) 27.52	33.90	3.24
1% Fe- TiO_2 (650°C)	(101) 25.41	20.55	3.35
	(110) 27.32	42.33	3.22

II.1.1.1.3. L'Effet du Temps de Recuit sur la Formation de Phase Anatase/Rutile

La phase mixte anatase/rutile des nanoparticules de TiO_2 dopées 1% Fe sont obtenues à 550°C pour différents temps de recuit 1h, 2h et 3h comme le montre la **Fig. IV.8**. Le temps de recuit est un paramètre clé sur le mécanisme de transformation de phase anatase vers la phase rutile. Il est nécessaire à la meilleure cristallisation des NPs (passage de l'état amorphe vers l'état cristallin). Avec l'augmentation du temps de calcination, de **légères variations** des quantités de fractions de masse d'anatase et de rutile ont été observées dans la composition

des NPs de TiO_2 (voir [Tableau IV.4](#)). Ces légères variations sont aussi le but d'avoir un effet synergétique entre la phase anatase et rutile. Cet effet synergétique entre les deux phases facilite la migration des électrons de la bande de conduction du rutile (BCR) vers celle de l'anatase (BCA) et d'avoir une plus grande surface permettant l'absorption la plus grande quantité d'irradiation solaire. Ce résultat est en bon accord avec les travaux précédents [1]. La présence d'un important effet synergétique entre l'anatase et rutile de NPs de TiO_2 améliore l'efficacité globale de conversion solaire et l'absorption de la lumière solaire [8, 1]. Yun et al [31] ont démontré que la présence d'une petite quantité de cristallites de rutile crée une jonction dans laquelle le transfert rapide d'électrons est conduit entre les bandes de conduction d'anatase et du rutile sous illumination visible.

Yong-Kyung et al [32] ont préparé quatre échantillons des NPs de TiO_2 avec différents pourcentages en rutile (3%, 15%, 20% et 23%), ces échantillons ont été utilisés comme photo-électrodes dans les cellules DSSCs de type Grätzel. Ils ont trouvé qu'un échantillon de 20% de rutile présente la plus grande efficacité de photo-conversion (5,07 %). Les meilleures performances photovoltaïques ont été obtenues pour un effet synergique entre les phases mixtes anatase/rutile contient des faibles proportions en rutile. La valeur optimale de la teneur en rutile a été trouvée légèrement inférieure à celle de produit commercial P25 qui contient environ 25% de rutile (< 25%).

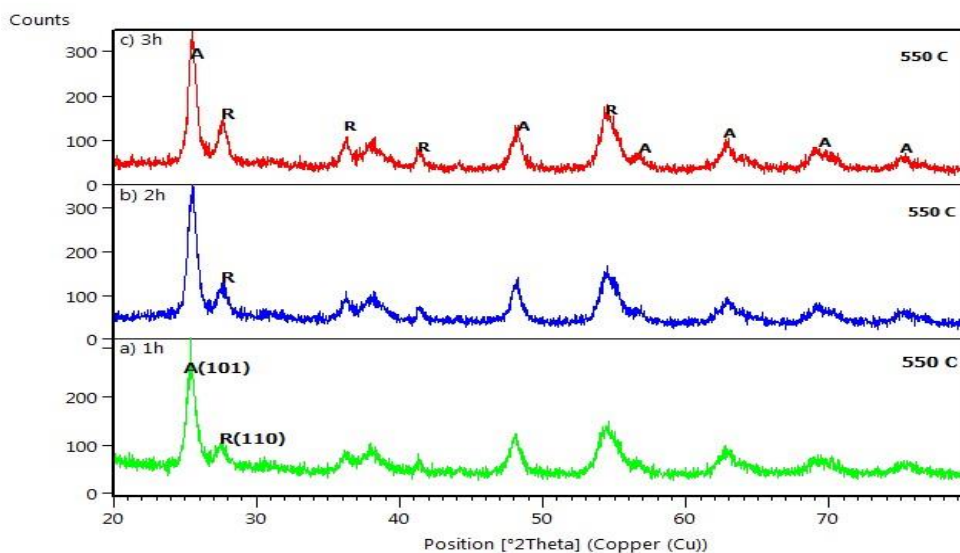


Fig .IV.8 : Diagramme de diffraction des rayons X de NPs de TiO_2 dopées 1% Fe^{+3} recuit à 550°C : **a)** 1h, **b)** 2h et **c)** 3h (**A** : anatase et **R** : rutile)

CHAPITRE IV : Résultats Expérimentaux et Discussions

Les fractions de masse des échantillons dopés et non dopés pour différents temps de recuit sont représentées dans le **Tableau IV.4**.

Tableau IV.4 : Fractions de masse d'anatase et de rutile des échantillons dopés et non dopés à 550°C.

	Anatase phase (%)	Rutile phase (%)
TiO ₂ pur (1h)	85.37	14.62
1% Fe-TiO ₂ (1h)	81.88	18.42
1% Fe-TiO ₂ (2h)	77.45	22.55
1% Fe-TiO ₂ (3h)	75.56	24.44

La **Fig.IV. 9** montre les variations appropriée des proportions de phases anatase et rutile de TiO₂ dopé 1% Fe en fonction de différents temps de recuit 1h, 2h et 3h. Les valeurs estimées sont en bon accord avec nos spectres de diffractions analysés par les données de DRX (voir **Fig.IV.8**).

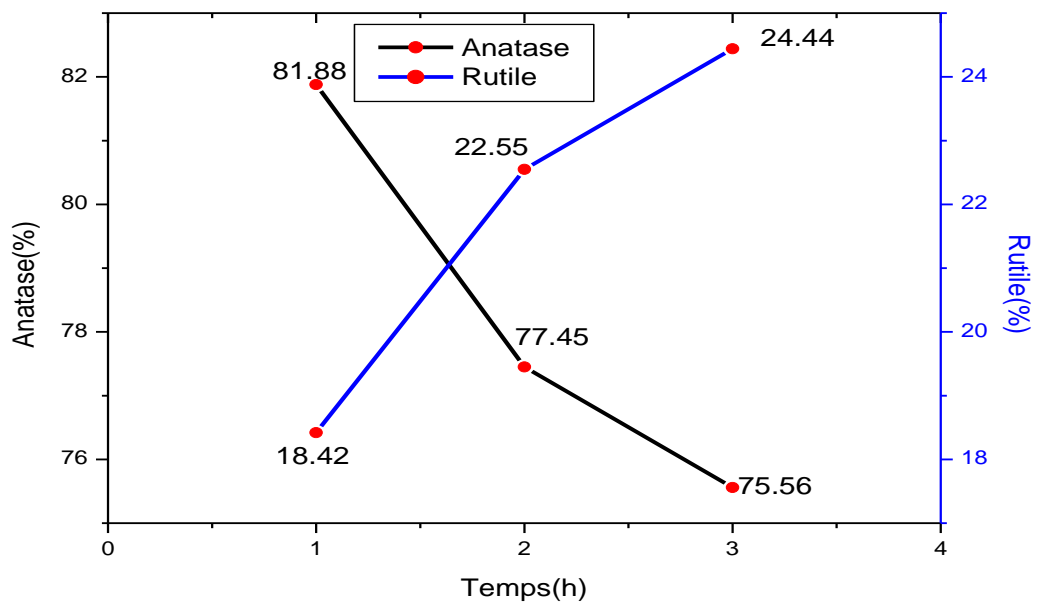


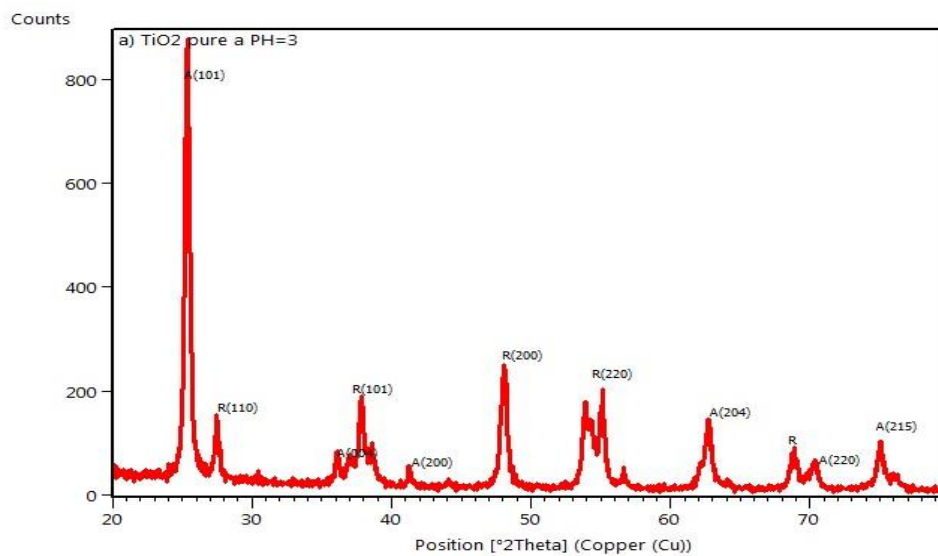
Fig.IV. 9. Variation de la fraction de phase anatase et rutile pour l'échantillon dope 1% Fe à différentes temps de recuit (1h, 2h et 3h).

Une grande quantité d'anatase et une faible quantité de rutile dans le TiO₂ NPs sont nécessaires à la meilleure photo-conversion solaire. La présence de petite quantité de rutile crée une jonction (voir chapitre I, paragraphe III.2.2) où le transfert rapide d'électrons du

rutile vers des sites de piégeage d'anatase conduit à une séparation des charges plus stable et plus efficace.

II.1.1.1.4. L'Effet de PH sur la Transition de Phase et la Taille Cristallite des NPs de TiO₂

Durant la préparation de la solution colloïdale via la méthode sol gel le pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Le PH est un facteur qui affecte le produit final obtenu par la méthode sol-gel [32]. La valeur de pH a une grande influence sur la taille des nanoparticules de dioxyde de titane [8, 9]. D'après les résultats d'Ibrahim et Sreekantan, la structure cristalline de phase anatase a été formée dans des conditions de faible acidité, tandis que le rutile a été formé dans des conditions de forte acidité [33]. Ce qui est en accord avec nos propres résultats, la Fig. IV.10 montre la transition de phase cristalline en fonction de la variation de l'acidité de PH. Pour PH=3, la phase anatase est dominante, et presque 95% d'anatase est transformée en phase rutile pour le PH=1(forte acidité).



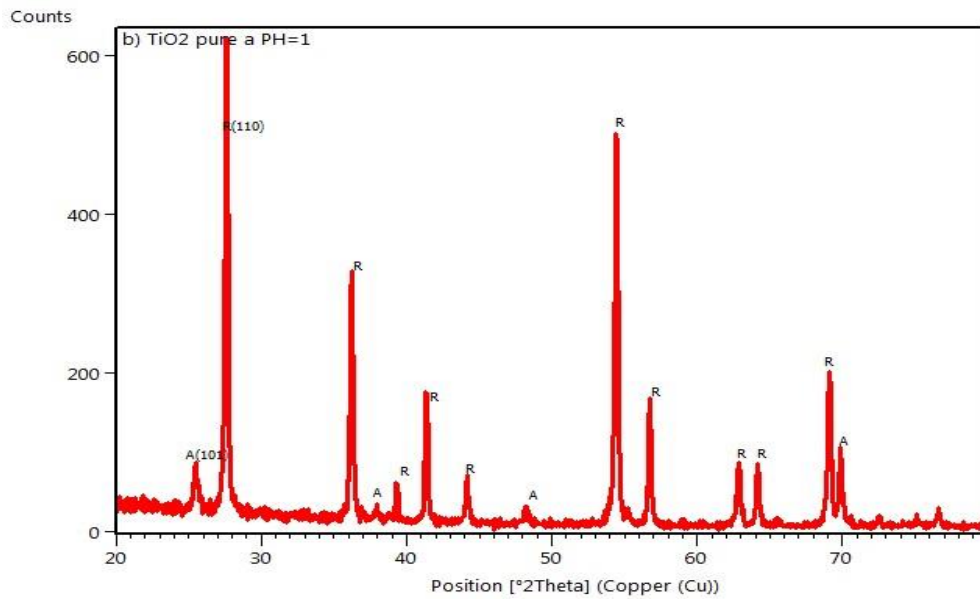


Fig. IV.10. Diagramme de diffraction des rayons X des nanoparticules de TiO₂ pures recuit à 550°C pour **a)** PH=3, **b)** PH=1.

II.1.1.1. 5. Détermination des Paramètres de Maille

Les constantes de réseau a, b et c correspondant au pic d'intensité maximale pour le TiO₂ préparé (dopé et non dopé) ont été déterminées par l'équation (III.13) du chapitre III et présentées dans le **Tableau IV.5**. Ces paramètres n'ont pas montré de modifications significatives avec le dopage au Fer, indiquant que l'introduction du Fer dans le réseau cristallin n'influe pas les paramètres de maille.

Tableau IV.5: Paramètres de maille de nanoparticules TiO₂ pures et dopées 1% Fe

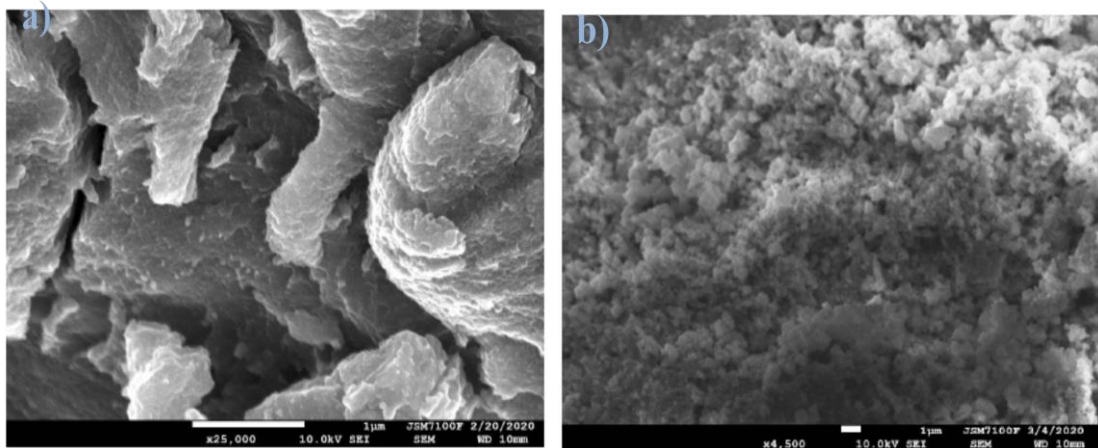
Echantillons	TiO ₂ pur (1h)	TiO ₂ dopé 1% Fe(1h)	TiO ₂ dopé 1% Fe(2h)	TiO ₂ dopé 1% Fe(3h)
Anatase (2θ)	25.3(101)	25.0(101)	25.1(101)	25.3(101)
	48.2(200)	48.1 (200)	48.3 (200)	48.1 (200)
Rutile (2θ)	27.4(110)	27.3(110)	27.4(110)	27.4(110)
	36.1(101)	36.1(101)	36.2(101)	36.2(101)
Paramètres de maille a=b ≠c(A°)(Bragg's law)	Anatase; a=b=3.55, c=9.00	Anatase; a=b=3.56, c=8.96	Anatase; a=b=3.53, c=8.92	Anatase; a=b=3.55, c=8.86
	Rutile; a=b=4.31, c=2.78	Rutile; a=b=4.29, c=2.78	Rutile; a=b=4.31 c=2.79	Rutile; a=b=4.30 c= 2.81

Dans notre cas, la structure cristalline est tétragonale alors les constantes $a = b \neq c$.

II.1.1.2. Caractérisation Morphologique

La **Fig. IV.11** et la **Fig. IV.12** présentent respectivement les micrographies MEB surfaciques et EDS des NPs de TiO₂ non dopées et dopées Fe. Les images MEB et les données EDS ont été utilisées pour caractériser la morphologie et la composition chimique des échantillons considérés.

Les micrographies MEB du TiO₂ pur et dopé au Fe montrées dans les **Fig. IV. 11a), 11b), 11c) et 11d)** indiquent que les NPs de TiO₂ ont été formées avec une taille généralement uniforme. La taille des particules de TiO₂ pur formées dans la matrice de l'oxyde avec un grand nombre et dispersée de manière homogène sur toute la surface du réseau est grande. Le dopage du TiO₂ avec les ions de Fer conduit a une grande diminution de la taille des nanoparticules par rapport au TiO₂ pur, ce qui est en accord avec le résultat de la DRX obtenus. Le TiO₂ NPs avec un faible dopage montre une formation de particules de petite taille. La croissance des nanoparticules de TiO₂ est contrôlée par la concentration du dopant, ce qui a une grande importance dans la conception des propriétés de surface du matériau.



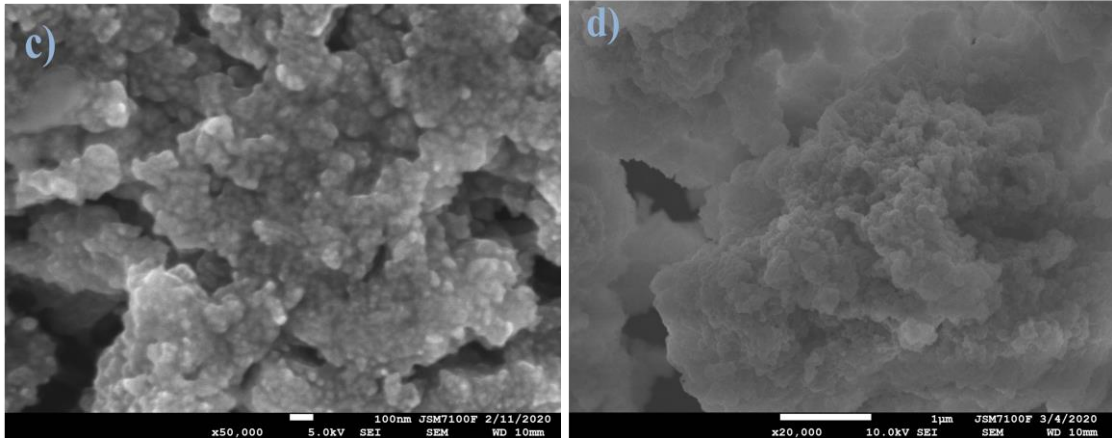


Fig. IV.11 Images MEB de NPs de **a)** TiO₂ pures et **b)** TiO₂ dopées à 1%.
c) TiO₂ dopées à 3% et **d)** TiO₂ dopées à 6%.

La mesure par l'EDS a été effectuée pour confirmer la présence du Fer dans la matrice de TiO₂ NPs. La **Fig. IV.12a) et 12b)** montrent les spectres EDS des NPs de TiO₂ pures et dopées 1%, les résultats de EDX confirment la présence des ions de Fer dans le réseau cristallin de TiO₂. Il peut être vérifié que les ions Fe³⁺ sont incorporés avec succès dans la matrice de TiO₂ dopé sans perturber le système tétragonal [34]

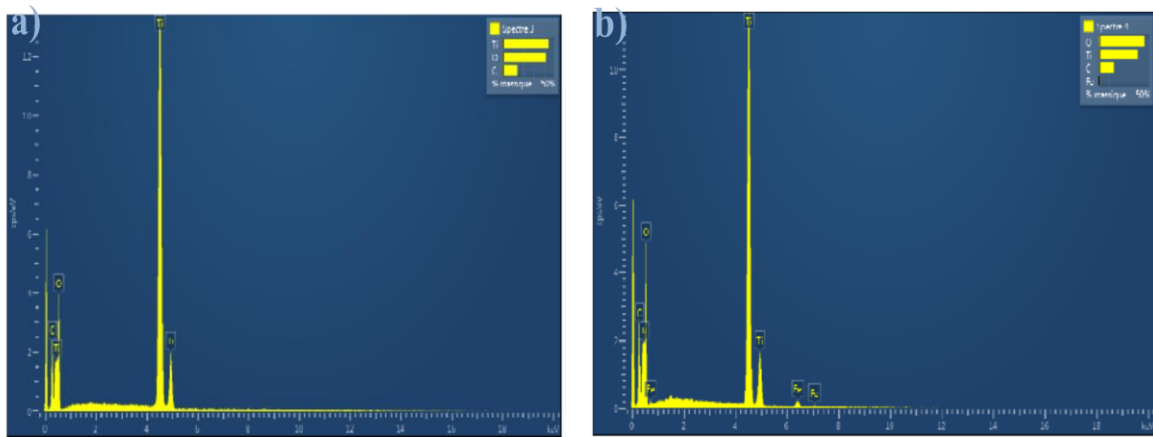


Fig. IV.12: Spectre EDS des NPs de **a)** TiO₂ pures et **b)** dopées 1% de Fe

Dans la **Fig. IV. 12** toutes les impuretés présentes dans les échantillons de TiO₂ non dopés et dopés ont été évaluées et estimées par la technique EDS. Les données d'analyses EDS (**Tableau IV.6**) montrent une teneur majeure en atomes de Ti dans le TiO₂ non dopé par rapport à l'échantillon dopé Fe.

Tableau IV.6: Teneur en atomes de Ti dans le TiO₂ non dopé par rapport à l'échantillon dopé Fe.

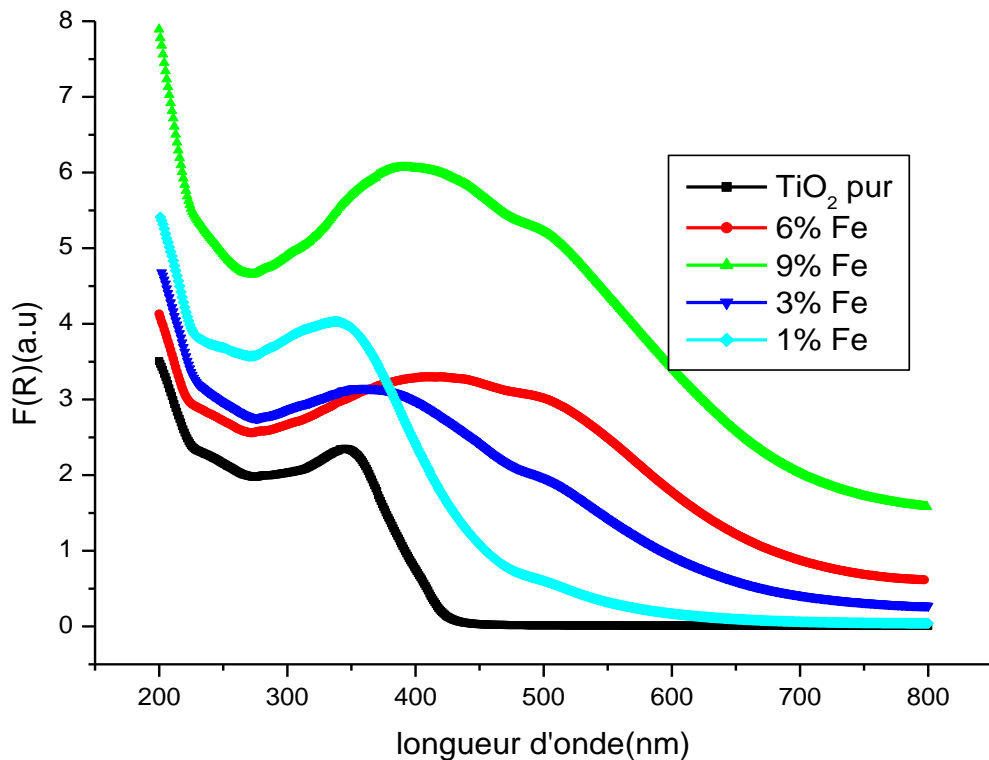
	TiO ₂ pure (Wt%)	TiO ₂ dope Fe (Wt%)
Cabone (C)	14.16	36.43
Oxygen (O)	41.53	33.40
Titanium (Ti)	44.32	28.70
Iron (Fe)	0.0	1.46

II.1.1.3. Caractérisation Optique

La **Fig. IV.13(A)** et **Fig. IV.13(B)** représente les spectres d'absorption et de réflexion diffuse des échantillons dopés Fer et non dopés recuits à 550° C pendant 1h. Les poudres ont été préparées par la simple méthode sol gel en utilisant le tétra-isopropoxyde de titane (TTIP) comme précurseur et FeSO₄ comme source de dopage. Les spectres d'absorption et de réflexion en fonction de la longueur d'onde (λ) pour les nanoparticules de TiO₂ pures et dopées Fer ont été enregistrés dans une gamme allant de 200-800 nm. Les spectres d'absorption ont été obtenus par conversion des données d'analyses de la réflexion diffuse UV-vis (DRS) en adoptant l'équation de la théorie de Kubelka-Munk Function proposé en 1931 [35]. Les résultats d'analyses d'absorption et de réflexion des échantillons sont respectivement représentés sur les **Fig.IV.13A)** et **Fig. IV.13B).** Comme le montre sur la **Fig. IV.13b), Fig. IV.13c), Fig. IV.13d)** et **Fig. IV.13e)** un épaulement est observé pour les échantillons dopés en Fer (x%), ceci est attribué par la réduction de la bande interdite induite par l'introduction des ions de Fer (Fe⁺³) dans la matrice du TiO₂ NPs et relatif à une absorption spectrale dans le visible comme nous l'avons souligné dans le chapitre I. L'augmentation de l'absorption de la lumière dans la région visible est due à la présence des ions de Fe⁺³ dans la matrice de TiO₂; ceci est suivi par un changement de couleur du blanc (TiO₂ pur) au jaune pour la poudre de TiO₂ dopée au Fer.

L'introduction des ions du Fe³⁺ dans le réseau cristallin du TiO₂ peut être traduite par la création des nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite du TiO₂. Ceci est attribué à la transition de l'électron de l'état de défaut à la bande de conduction (BC) du TiO₂ (voir chapitre I). Les résultats d'analyses des spectres de réflexion diffuse de poudre de TiO₂ dopée Fe montrent une importante activité photo-absorption dans la région du visible. Kusumawardani et Syahputri [6] ont montré une augmentation de l'absorption de la lumière dans la région visible avec un dopage de 10% de Fe dans la matrice de TiO₂, et une diminution de l'énergie de la bande interdite de 3,2 à 2,3 eV. Nasralla et al [36] ont démontré

qu'un rapport molaire Ti/Fe (5%) était suffisant pour avoir des propriétés optiques de bonnes qualités par rapport à Kusumawardani et Syahputri [6]. Nos résultats confirment qu'avec un dopage de 1% Fe dans le dioxyde de titane, le spectre d'absorption se décale vers les plus grandes longueurs d'onde où se trouve le maximum de la lumière de l'énergie solaire. Par conséquent, les propriétés optiques dépendent fortement de la méthode de traitement et du précurseur utilisé pour la synthèse du TiO_2 dopé ainsi que de la valeur de PH.



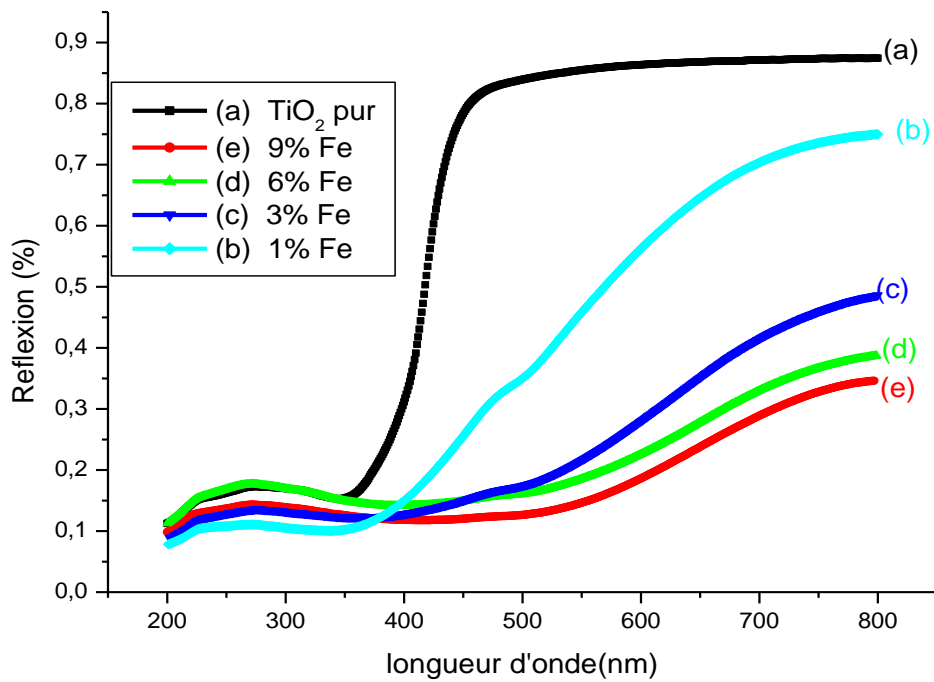


Fig. IV. 13. A) Spectres d'absorption et B) Spectre de Réflexion UV- vis spectroscopie en fonction de λ des NPs de TiO₂ pures et dopées Fe

II.1.2.3. Variation de la Bande Interdite et de l'Energie d'Urbach

Afin de comprendre l'influence du dopage au Fe sur les propriétés optiques de dioxyde de titane, nous avons étudié la variation de la bande interdite et celle de l'énergie d'Urbach pour les NPs de TiO₂ pures et dopées Fer. Par définition l'énergie d'Urbach (notée E_u) est un paramètre crucial pour caractériser le désordre électronique dans un matériau donné. Elle correspond à la transition électronique entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction. La méthode de Kubelka-Munk function est utilisée pour estimer la bande interdite du nanomatériau TiO₂ en multipliant $F(R)$ par l'énergie photonique $h\nu$, en utilisant le coefficient correspondant (n) associé à une transition électronique selon l'équation (III.22) du chapitre III.

La Fig. IV.14 montre la représentation graphique de la fonction Kubelka-Munk function $(F(R) h\nu)^{1/2}$ des NPs de TiO₂ dopées et non dopées. Le tracé de la partie linéaire de la courbe de Kubelka-Munk function sur l'axe des x donne lieu à une valeur estimée de l'énergie de la bande interdite.

La bande interdite des NPs de TiO₂ pur (**Fig. IV.14 (a)**) calculée est inférieure à celle du TiO₂ anatase (3.2 eV) ou rutile (3.1 eV) individuel [6]. Biswajit et al ont démontré que la faible bande interdite dans l'échantillon de TiO₂ pur est due à la présence des deux phases (anatase et rutile), de plus, ils ont rapporté que dans la phase mixte du TiO₂, l'anatase et le rutile sont en contact l'un avec l'autre et les défauts sont principalement situés à l'interface des deux phases [1].

Les valeurs calculées de l'énergie de la bande interdite (E_g) des nanoparticules de TiO₂ non dopées et dopées Fe 1%, 3%, 6% et 9% sont respectivement 3.02 eV, 2,60 eV, 2.00eV, 1.81 eV et 1.64eV. La présence de dopant Fe³⁺ dans le réseau de TiO₂ décale le front d'absorption vers des longueurs d'onde supérieure en raison de la création de nouveaux niveaux d'énergies entre la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) de TiO₂. Nous constatons que la bande interdite diminue avec la présence du Fer dans le réseau cristallin du TiO₂, ce qui explique que le Fe³⁺ remplace le Ti⁴⁺ dans la structure cristalline des NPs de TiO₂ (en configuration substitutionnelle). Par conséquent, l'introduction des ions Fe³⁺ dans le réseau du TiO₂ élargit la gamme d'absorption de la lumière des NPs de TiO₂ de la bande ultraviolette à la région du visible. Tsutomu et al [37] ont signalé que l'état **t_{2g}** du dopant Fe³⁺ est responsable de l'amélioration de l'absorption du TiO₂ vierge de l'UV vers la lumière visible (voir chapitre I, paragraphe III.2.1.). Le changement des propriétés optiques peut être dû à la formation des états d'impuretés localisés dans la bande interdite des NPs de TiO₂ [38]. Ces états de défauts localisés produisent une queue d'absorption s'étendant profondément dans la bande interdite [39]. Cette queue d'absorption (queue de défaut) est connue sous le nom de queue d'Urbach, et l'énergie associée à cette queue de défaut est appelée énergie d'Urbach [1]. Cette énergie d'urbach est expliquée en détaille dans la suite du chapitre.

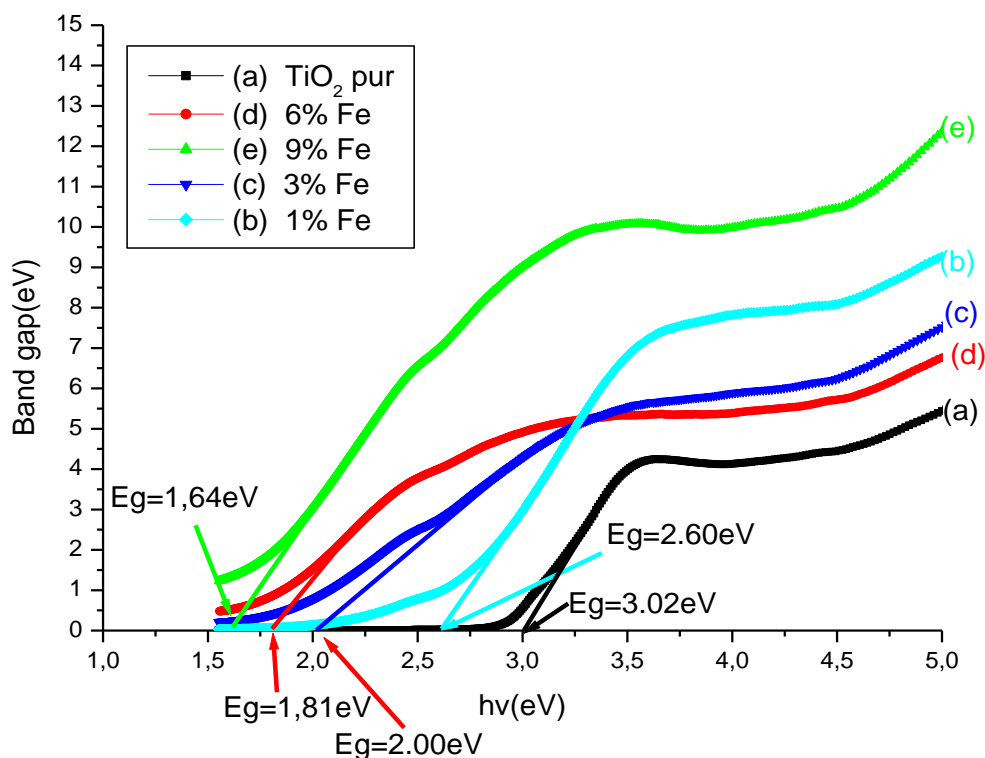


Fig. IV.14. Représentation graphique de la fonction de Kubelka-Munk $(F(R)hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$) (La partie linéaire du tracé est extrapolée sur l'axe des x).

La DRS a montré un décalage vers le visible et une réduction efficace du gap (**2,6 eV**) pour le TiO₂ dopé 1 %. La concentration optimal d'impureté en Fer (**1% Fe**) améliore les propriétés structurales et optiques du TiO₂ ce qui permet son utilisation dans les cellules solaires photovoltaïques [20].

Pour le calcul de l'énergie d'Urbach, en traçant $\ln(F(R))$ en fonction de $h\nu$ (eV). La réciproque de la pente de la portion linéaire, en dessous de la bande interdite donne la valeur d' E_U . Comme le coefficient d'absorption α est proportionnel à l'absorbance (ou $F(R)$ en mode DRS), nous pouvons tracer $\ln[F(R)]$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$.

Les courbes d'énergie d'Urbach associée aux échantillons purs et dopés sont représentées dans la Fig.IV.15. Les Fig.IV.15(a), Fig.IV.15(b), Fig.IV.15(c) Fig.IV.15(d) et Fig. IV. 15(e) montrent le tracé de $\ln(F(R))$ en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$) des échantillons de TiO₂ vierge et dopés respectivement. L'équation pour calculer l'énergie d'Urbach est donnée par [37-39].

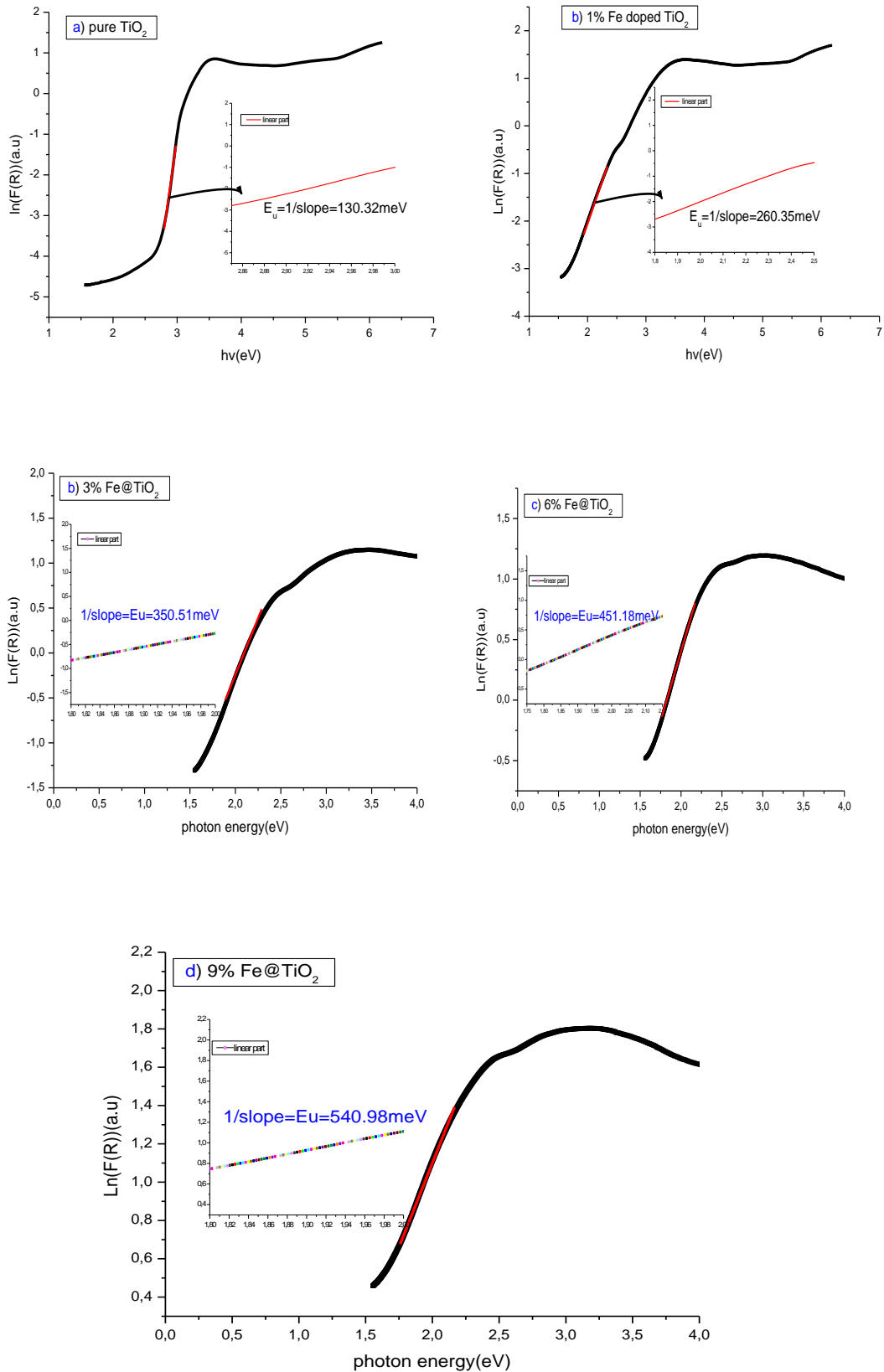


Fig.IV.15 Tracé de l'énergie d'Urbach pour $\ln(F(R))$ en fonction de l'énergie ($h\nu$ en eV) pour: **a)** TiO_2 pur (0%Fe), **b)** TiO_2 dopé 1% Fe **c)** 3% Fe, **d)** 6% Fe et **e)** 9% Fe.

D'après la **Fig.IV. 16a**), il est clair qu'avec l'augmentation de la concentration en Fer, la bande interdite diminue, tandis que l'énergie d'Urbach augmente. La diminution de l'énergie de la bande interdite est due à la transition électronique d-d du Fe^{3+} dans la structure du TiO_2 . Un transfert de charge a lieu entre les électrons 3d de Fe^{3+} et la bande de conduction de l'oxyde de titane (voir chapitre I), ce qui entraîne la photo-activation du TiO_2 dans la région visible.

Pour bien comprendre l'influence du désordre sur le gap optique, nous avons schématisé une structure de bande sur la **Fig. IV.16 b**), Le désordre est caractérisé par la largeur de la queue d'absorption (valence et conduction). Cette queue d'absorption est connue sous le nom de queue d'Urbach et l'énergie associée à cette queue est appelée énergie d'Urbach. Cette dernière est associée au désordre dans la structure électronique du matériau qui génère un défaut de réseau. Nous concluons que la diminution de la bande interdite effective peut être due à la création de niveaux d'énergie d'impuretés ou de queues d'énergie d'Urbach juste au-dessus de la bande de valence et au-dessous de la bande de conduction [40]. Les valeurs calculées de l'énergie de la bande interdite des nanoparticules de TiO_2 pur, 1% $Fe-TiO_2$, 3% $Fe-TiO_2$, 6% $Fe-TiO_2$ et 9% $Fe-TiO_2$ sont respectivement 3.02eV, 2.60eV, 2.00 eV, 1.81 eV et 1.64 eV avec les valeurs correspondantes de l'énergie d'Urbach (voir **Tableau IV.7**).

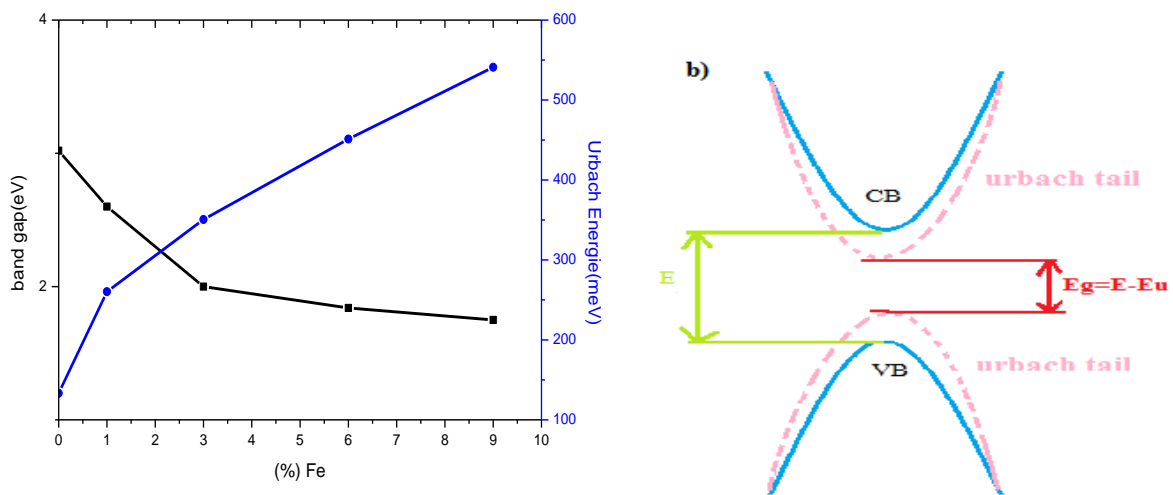


Fig .IV.16 Résultat du dopage sur la variation de la bande interdite ; **(a)** Variation de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach pour différentes concentrations de Fe et **(b)** décalage induit par le dopage des bords des bandes de valence et de conduction et formation d'une queue d'Urbach dans les nanoparticules de TiO_2 dopées au Fe.

Tableau IV 7: les valeurs du gap et d'énergie d'Urbach calculées pour les échantillons de TiO₂ purs et dopés à différentes concentration en Fer.

Echantillons	TiO ₂ Pure	1%Fe- TiO ₂	3%Fe- TiO ₂	6%Fe- TiO ₂	9%Fe- TiO ₂
L'energie du gap Eg (eV)	3.02	2.60	2.00	1.81	1.64
Urbach Energy Eu (meV)	133.33	260.35	350.51	451.16	540.98

La **Fig.IV.15** montre les courbes d'énergie d'Urbach des NPs de TiO₂ pures et dopées Fe. Les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_u) sont calculées selon l'équation **(III.25)** du chapitre III et présentées dans le **Tableau IV.7**.

II.2. Caractérisation des Nanotubes du Dioxyde de Titane Purs et Dopés Fer

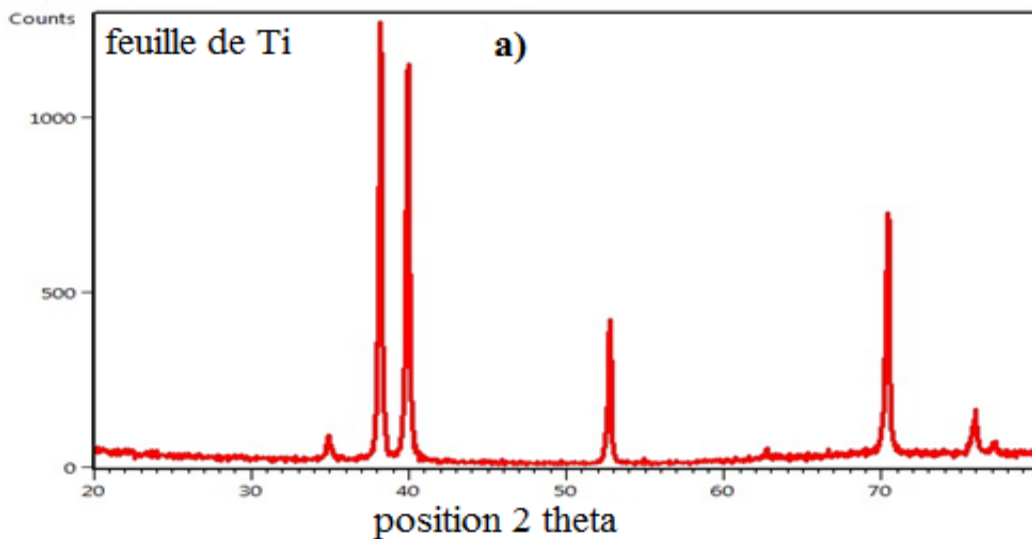
Au cours de dernière décennie, les nanotubes de dioxyde de titane (TiO₂-NTs) auto-ordonné par une simple réaction d'oxydation anodique sur la feuille de titane ont suscité un grand intérêt, en raison de leurs uniques propriétés structurales, optiques et également leur important rapport surface/volume. Macak et al ont signalé que les nanotubes seront utiles à l'adsorption du colorant dans les cellules solaires par rapport aux nanorods ou aux nanofils, en raison de la disponibilité des parois interne et externe [41]. Des recherches intensives ont été menées sur le TiO₂-NTs à phase mixte pour les utiliser comme photo-anode dans les cellules solaires photovoltaïques en particulier les cellules à colorant de type gratzel. Des rendements de cellules atteints approximativement 4 %, pour les systèmes de nanotubes purs, et 7 % dans le cas des systèmes mixtes, ce résultat a été rapporté par Poulomi et al [42].

La géométrie des nanotubes dépend fortement des conditions de synthèse et peut être modifiée par le processus de dopage. Dans cette partie du travail, nous exposons les résultats d'analyses obtenues sur le teste de dopage de TiO₂-NTs avec les ions de Fer. Notamment, la transformation structurale de la phase anatase vers la phase rutile et le rétrécissement de la bande interdite des nanotubes de TiO₂ dopés Fer. Les échantillons de titane (Ti) ont été synthétisé dans une solution d'anodisation à base de l'éthylène glycol EG (99%, extra pur) contenant 0.125 g de fluorures d'ammonium (Alfa Aesar, min. 98 %), et

différentes concentrations de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (réactif ACS. 98 %) : 0% Fe, 1%, 3% Fe, 5% Fe, 7% Fe, 9% et 12% respectivement à température ambiante. Les propriétés structurales et optiques des nanotubes de TiO_2 ont été examinées au moyen de la diffraction des rayons X (DRX), La microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-Vis en mode Reflection Diffuse (diffuse reflectance spectroscopy : DRS).

II.2.1. Analyse par Diffraction des Rayons X

La Fig. IV.17 présente les diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) pour les échantillons de Ti pur et anodisés à 60V pendant 3h avant recuit. Le diagramme de diffraction de rayons X de la Fig. IV.17a) correspond aux pics de titane pur (avant l'anodisation). La Fig. IV.17b) illustre le diagramme DRX des NTs non recuit (juste après l'anodisation), les diagrammes ne montrent que la présence de pics correspondant à la phase hexagonale de titane, ce qui signifie que les nanotubes de TiO_2 obtenus juste après l'anodisation sont amorphes comme le confirme l'analyse DRX d'où, le traitement thermique est nécessaire à la cristallisation de NTs synthétisés.



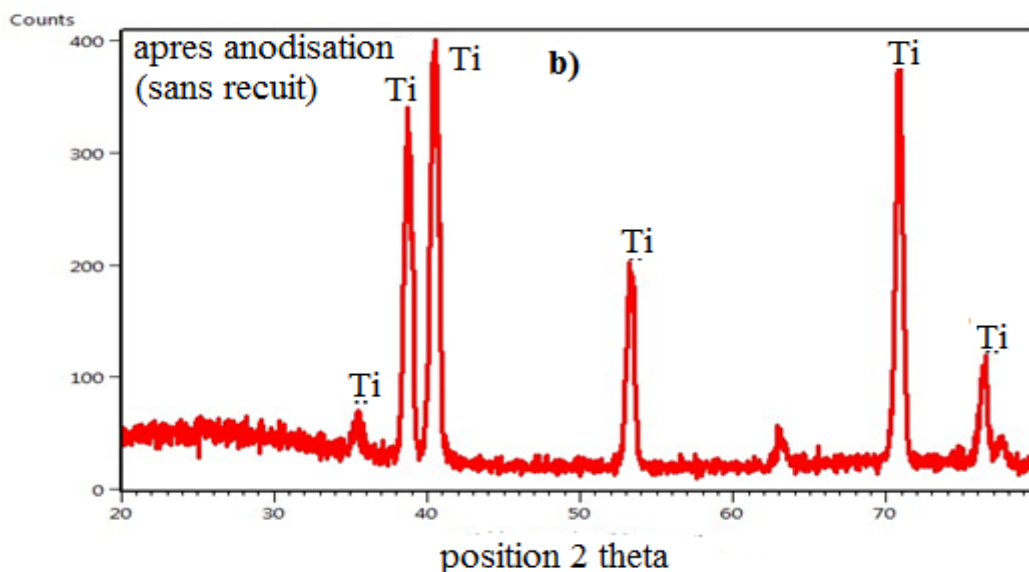


Fig. IV.17 Diagrammes DRX des échantillons avant et après l’anodisation : **a)** plaque de titane pur et, **b)** titane anodisé non recuit (structure amorphe, Ti : est le substrat de titane).

Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour des échantillons de TiO₂ NTs dopés Fe et non dopés sont regroupés dans la **Fig. IV.18**. Les résultats d’analyses par DRX montrent la cristallisation des échantillons après traitement thermique comparé à la structure amorphe obtenue juste après anodisation (**Fig. IV.17b**). Nous notons la présence des raies de diffraction localisées à $2\theta = 25,62^\circ$, $38,16^\circ$, $48,32^\circ$ et $55,34^\circ$, qui peuvent être indexés selon les plans cristalline d’anatase (101), (112), (200) et (211), respectivement (JCPDS n° 00-021-1272) et à $2\theta = 27,81^\circ$ relative au plan cristalline rutile (110) (JCPDS n° 00-021-1276). De plus, aucun pic relatif à Fe n’apparaît sur les spectres DRX. Cela veut dire que échantillons de TiO₂ dopé Fer sont formés uniquement de la phase cristalline de TiO₂ anatase et rutile. Ce qui indique que le processus de dopage n’influe pas le réseau cristallin des NTs de TiO₂ pour des pourcentages adéquats. Ce résultat est en accord avec l’étude de Zhang et al **[43]**.

Étant donné que le rayon ionique de Fe³⁺ (0.64Å) est proche de celui du titane (0.68Å), le dopant Fe peut occuper la position régulière des cations de titane, formant ainsi une solution cohérente de substitution (comme expliqué dans le chapitre I, paragraphe IV.1.). Zhang et al ont prouvé que le dopage avec les métaux de transitions 3d n’influent pas la phase cristalline des NTs de TiO₂ **[43]**.

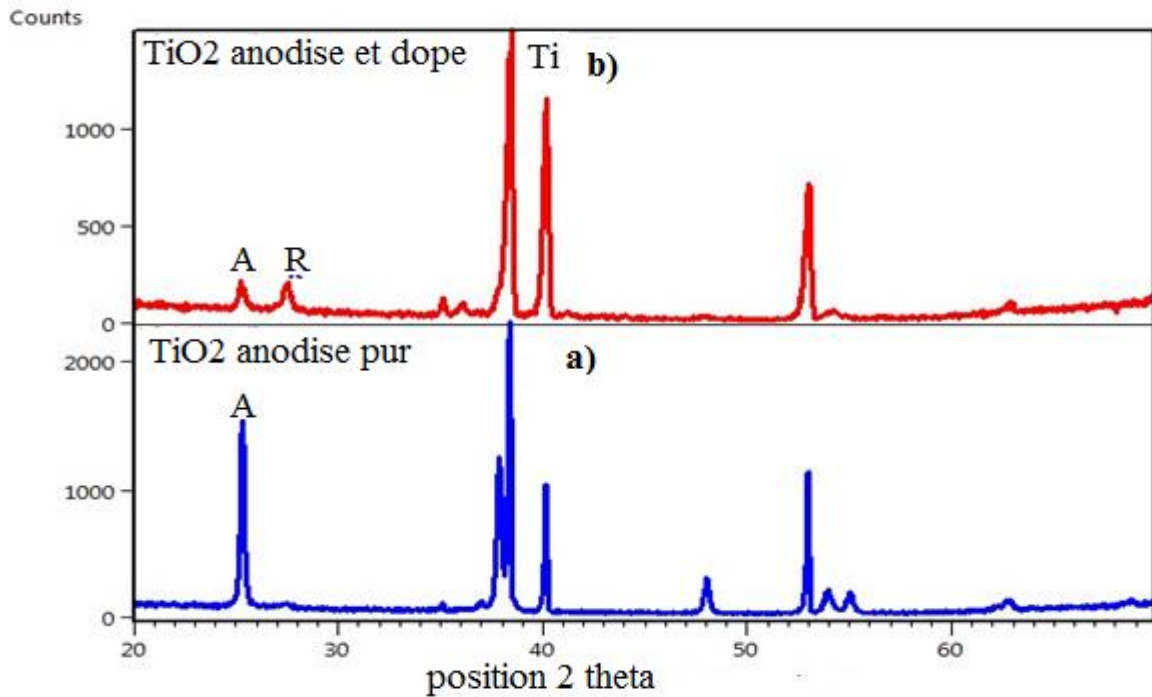


Fig. IV.18 Diagrammes DRX des échantillons après l’anodisation : **a)** TiO₂ NTs pur et **b)** TiO₂ NTs dopé formés à 60 V et recuit à 450°C.

II.2.1.1. Effet de Dopage sur la Transformation de Phase Cristalline

Au cours d’anodisation, les couches de titane ont été dopées à différentes concentrations pour modifier significativement la proportion des phases anatase et rutile du TiO₂ dans la structure cristalline nano-tubulaire. Tous les échantillons ont été anodisés dans les mêmes conditions de synthèse, et par la suite, toutes les couches ont été traitées à une température de 450°C pendant 3h. La transition de phase anatase vers la phase rutile avec le dopage au Fe a été observée dans les nanotubes de TiO₂ [42]. Le processus de dopage avec Fe induit la formation et la cristallisation de rutile dans les nanotubes de TiO₂, ceci est nécessaire à la séparation efficace de porteurs photo-excités et la diminution de taux de recombinaison dans le réseau cristallin de TiO₂. Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des nanotubes de TiO₂ pur et dopé Fe ont été exposés sur la Fig.IV.19. La Fig.IV.19 présente les pics de réflexions correspondent aux atomes de Ti, d’anatase et de rutile. Selon la base de données de PDF (04-001-8963), les pics de titane sont à $2\theta=35.09^\circ$, 40.18° , 70.68° et 76.23° , et celles d’anatase sont à $2\theta=25.41^\circ$, 38.14° , 48.22° , 54.34° et 55.29° peuvent être indexés par PDF (01-070-6826), alors que les pics correspondent au rutile sont à $2\theta=27.45^\circ$ et 36.1° selon la base PDF (01-089-0554). A partir des résultats obtenus sur les spectres de diffractions, nous déduisons que le pourcentage en rutile augmente avec l’augmentation de la concentration

en Fer, tandis que ce de l'anatase diminue progressivement dans les nanotubes de TiO₂. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Salomón Ramiro [45]. Comme nous pouvons signaler sur la Fig.IV. 19a), un pic de diffraction intense de l'anatase a été détecté à $2\theta = 25.40^\circ$ pour l'échantillon de TNTs non dopé, et un autre pic de faible intensité correspond à la phase rutile a apparu pour l'angle $2\theta = 27.45^\circ$. La présence de Fer dans la matrice de TiO₂-NTs a un effet majeur sur l'intensité des pics de diffraction comme rapporté dans la référence [45]. Selon la proposition d'Hurum and al [46], la présence du rutile est crucial dans les réseaux nano-tubulaires de TiO₂, elle joue le rôle d'un récepteur d'électron, modifie la photo-réponse de TiO₂-anatase pour des grandes longueurs d'onde et améliore également l'efficacité photo-courant par la diminution effective de taux de recombinaison des charges photo-générées. De même, ils ont rapporté que les nanotubes de TiO₂ à phase mixte présente une photo-activité très élevée en comparaison avec des nanoparticules à phase mixte, ceci peut-être attribué à la présence des parois ultra-minces interne et externe de TiO₂-NTs[47].

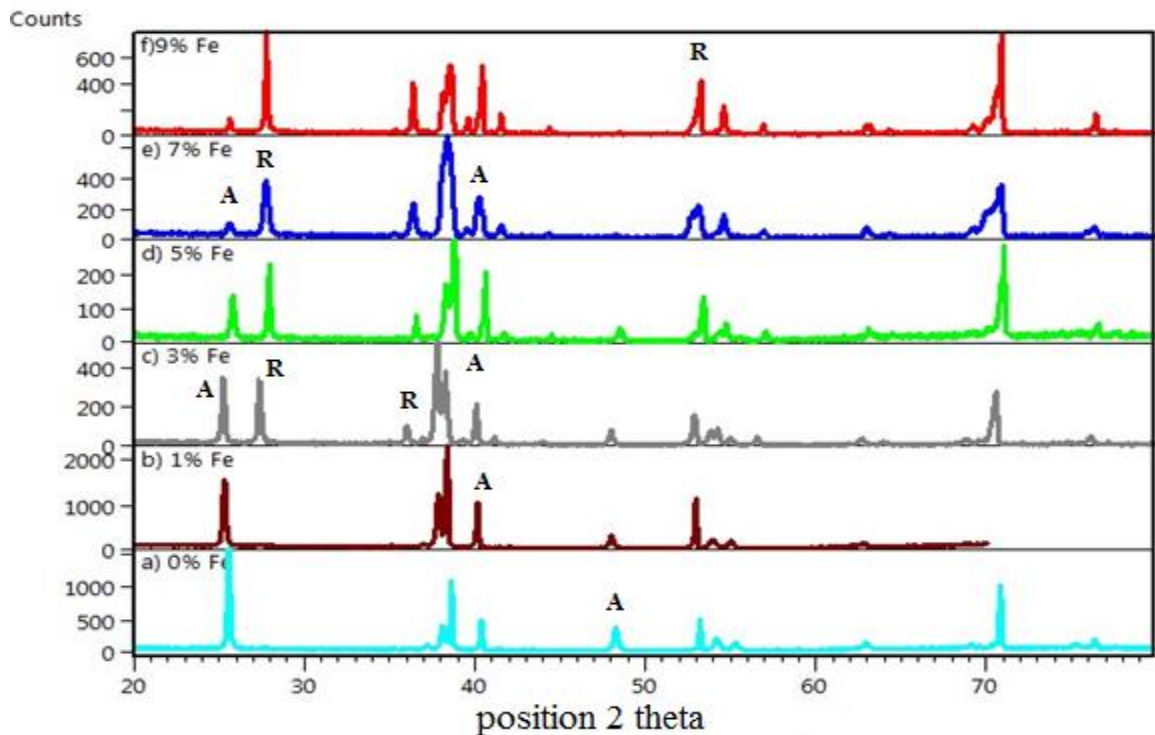


Fig.IV.19 : Diagrammes DRX des échantillons de TiO₂ NTs

Pures et dopés Fe a) TiO₂ pur, b) 1% Fe, c) 3% Fe, d) 5% e) et 7%Fe et f) 9% Fe et traités a 450°C pendant 3h.

CHAPITRE IV : Résultats Expérimentaux et Discussions

Les rapports en phase pour les échantillons préparés par oxydation anodique ont été estimés à partir des intensités intégrales des pics plus intenses d'anatase (101) et de rutile (110) [16]. Les valeurs calculées sont représentées dans le **Tableau IV. 8**.

Tableau IV.8: les intensités intégrales et les rapports de phase anatase et rutile des échantillons de TiO₂ NTs dopés Fer.

Echantillons	0%Fe_TiO ₂	1%Fe_TiO ₂	3%Fe_TiO ₂	5%Fe_TiO ₂	7%Fe_TiO ₂	9%Fe_TiO ₂
I _A (%)	100	67.01	65.20	47.01	13.51	13.03
I _R (%)	1.15	1.53	64.69	80.54	81.06	100
F _A (%)	98.58	97.22	44.44	31.68	11.82	9.94
F _R (%)	1.41	2.77	55.55	68.31	88.17	90.57

Où F_A et F_R représentent les proportions d'anatase et du rutile dans le TiO₂-NTs dopé et non dopé. I_A et I_R représentent l'intensité relative des pics principale de TiO₂ anatase (101) et du rutile (110), respectivement.

A partir des résultats obtenus sur les rapports de phase, nous notons que le rapport anatase/rutile change en fonction de la variation de la concentration de dopant Fe, ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature.

Récemment, des études ont été focalisées sur la synthèse de TiO₂- NTs à phase mixte pour réduire le taux de recombinaison et d'augmenter la durée de vie des porteurs photo-générés. Boehme et al [47] ont synthétisés des nanotubes à phase mixte dans but de comprendre l'effet synergétique entre la phase anatase et rutile. Ils ont démontré que les échantillons contiennent un mélange de phase présente des meilleures performances photo-catalytiques. La structure cristalline à phase mixte a été considérée comme étant la phase la plus efficace par rapport au TiO₂ anatase ou rutile individuelle. Ceci est principalement due à la faible recombinaison de porteurs de charges, la séparation efficace des paires électrons /trous et la faible bande interdite, qui rend le TiO₂ optiquement actif à différentes énergies de rayonnement et aussi permet une amélioration de la mobilité des charges créées dans le semi-conducteur sous l'impact des photons absorbés. De telles propriétés rendent le TiO₂-NTs à réseau mixte utile pour diverses applications, telles que les photo-catalyseurs [45] et les cellules solaires [42], qui font l'objet de notre étude.

CHAPITRE IV : Résultats Expérimentaux et Discussions

Dans la région active (voir Fig.IV.20a) la quantité de rutile (55.55%) et d'anatase (44.44%) sont suffisantes pour avoir un effet synergétique [17], c'est-à-dire une meilleure cristallisation, une séparation efficace de charges induite à l'interface anatase/rutile et une faible recombinaison des porteurs de charge auront lieu. La valeur optimal obtenue pour un effet synergétique correspond au spectre de diffraction dopé 3% Fe dans notre cas. De même, le travail de George et al [47] est en bon accord avec nos résultats. D'après énormes publications, nous avons signalé que la présence d'un surplus en phase rutile dans les échantillons de TiO₂-NTs a un effet néfaste sur les performances de la cellule solaire, ceci peut être attribué à la faible mobilité de rutile, qui est 10fois inférieure à celle de l'anatase [17].

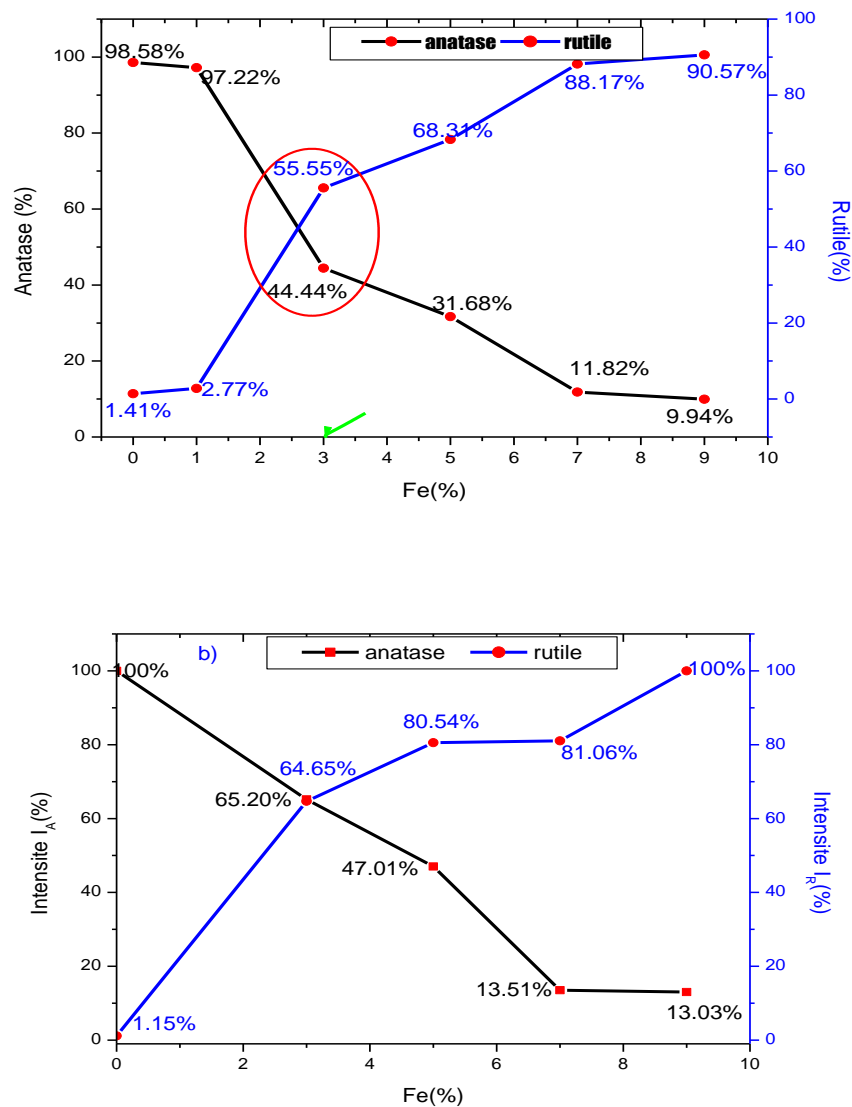


Fig.IV.20. Diagramme de variation : a) Rapport en phase anatase et rutile, b) Intensité intégrale des pics intenses présent dans le TiO₂-NTs pour différentes concentrations de Fe à une température de recuit de 450°C.

II.2.2 Caractérisation Morphologique

Dans le but de comprendre l'effet du dopage en Fer sur la morphologie des nanotubes de TiO_2 , des images MEB des échantillons de TiO_2 -NT dopés et non dopés à différentes concentrations ont été représentés sur la Fig.IV.21. La Fig.IV.21 (b) et (c) montrent les images des échantillons dopés 3% et 5%. La présence des faibles quantités de dopant dans la solution n'a aucun effet sur la morphologie des TNTs. D'après la Fig. IV.21a), nous déduisons qu'il n'y a pas de différence significative avec le TiO_2 -NTs dopés.

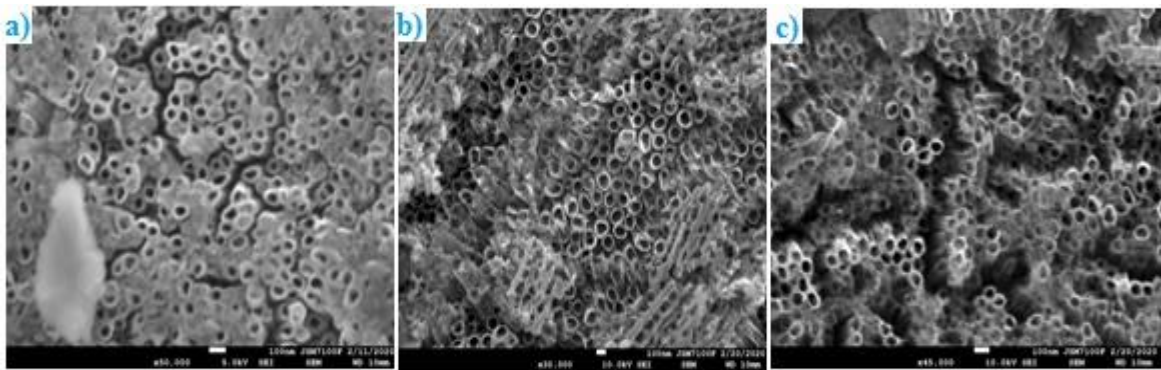
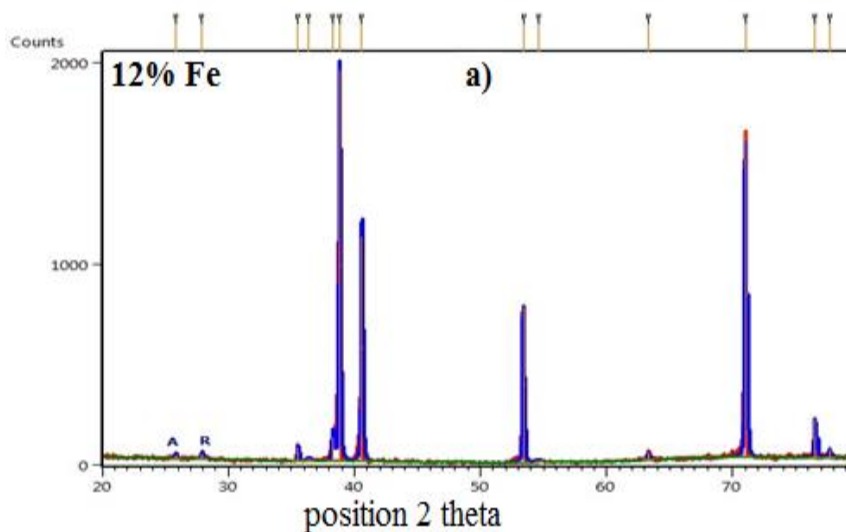


Fig.IV.21. Images MEB des échantillons de TiO_2 -NTs pur (a), dopés 3% (b) et 5% Fe(c).

La Fig.IV.22 (a,b) montre le diagramme de diffraction des rayons X (a) et l'image MEB (b) de l'échantillon de TiO_2 -NTs obtenu à une concentration de 12% en Fer. Le résultat DRX montre l'affaiblissement des intensités des pics correspondant aux phases anatase et rutile (disparition), ce qui indique qu'un fort dopage a une grande influence sur l'intensité des pics. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de Sun et al, Salomon et al [48, 45].



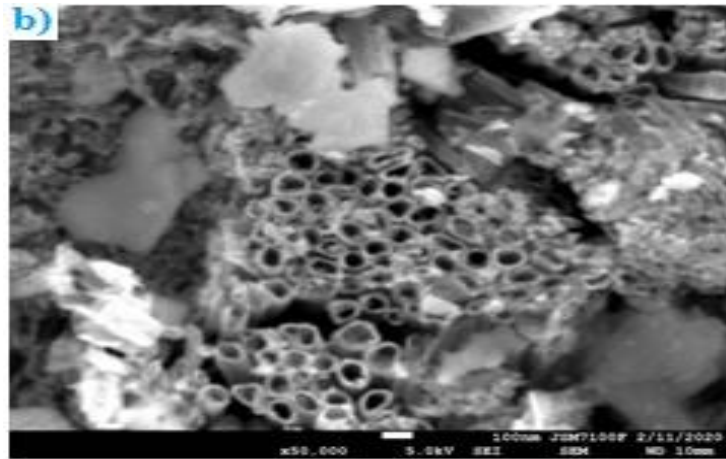
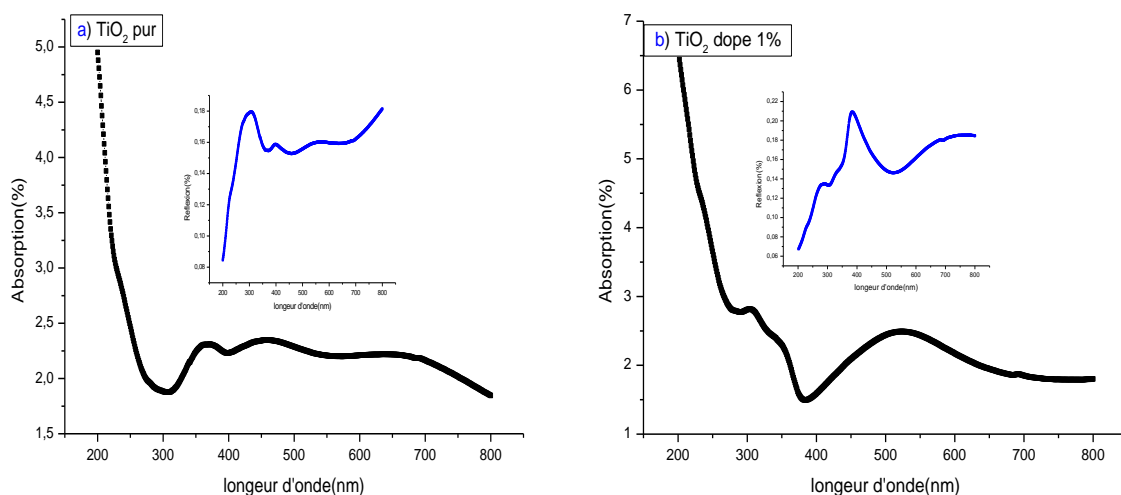


Fig.IV.22 : a) Diagramme de diffraction des rayons X et **(b)** image MEB de dioxyde de titane nano-tubulaires dopé 12% Fe.

II.2.3. Caractérisation Optique

Les spectres d'absorption UV-vis de TiO₂ NTs dopés et non dopés sont effectués en mode réflexion diffuse (DRS). La réflectance des échantillons est liée à l'absorbance par la fonction de Kubelka-Munk $F(R)$ donnée par [28]. La Fig.IV.23 montre les spectres d'absorption (avec des inserts montrant la réflexion diffuse (R%)) de TiO₂ NTs anodisés, dopés à différents pourcentages en Fer et recuits à 450°C pendant 3h. les échantillons dopés présentent une absorption qui se rapproche vers la région du visible en comparaison avec le TiO₂ NTs non dopés.



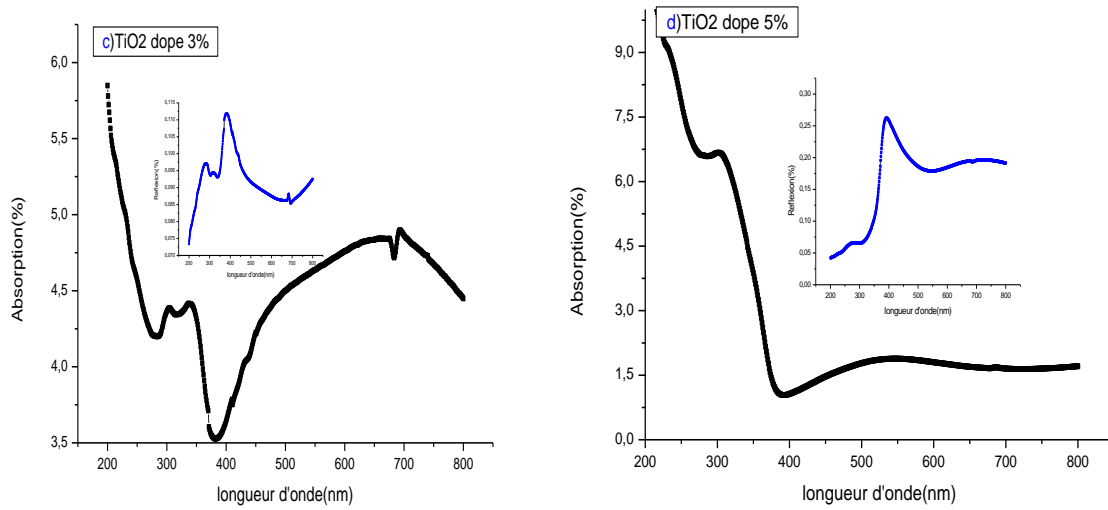


Fig. IV. 23. Spectres d'absorption UV- vis spectroscopie en fonction de λ (avec des inserts montrant la réflexion (R%)) des NTs de TiO_2 purs et dopés Fe **a)** TiO_2 pur, **b)** 1 % Fe, **c)** 3% et **d)** 5%Fe.

La bande interdite optique des nanotubes de TiO_2 dopés et non dopés sont calculées à partir des données de spectre de réflexion en utilisant la méthode de Kabelka Munk fonction. Le tracé de la partie linéaire de la courbe $(F(R)hv)^{1/2}$ sur l'axe des x donne lieu à une valeur estimée de l'énergie de la bande interdite, comme le montre la **Fig.IV.24**. L'énergie de la bande interdite obtenue par la méthode de transition indirecte dans les nanotubes de TiO_2 non dopés et dopés 1% sont respectivement 3, 20 eV et 3.00 eV. En outre la diminution de la bande interdite a été observée dans les nanotubes de TiO_2 dopés à 3% Fe. Le rétrécissement du gap est dû au chevauchement de la bande de conduction des atomes de Ti (3d) du TiO_2 et l'orbitale (3d) métallique des ions Fe comme repéré dans plusieurs publications. Des résultats similaires ont été examinés dans le cas des nanotubes de TiO_2 dopé Chrome (Cr^{3+}) [8]. Le rétrécissement de la bande interdite avec le dopage au Fer a également été rapporté dans d'autres matériaux comme par exemple ZnO et SnO_2 [9,10]. Comme discuté dans la littérature, le dopage avec les ions de Fer accélère la transition de phase anatase vers la phase rutile. La transformation de l'anatase en rutile se produit avec l'augmentation de nombre d'atomes de dopant présent dans la matrice de TiO_2 . Dans notre cas, l'échantillon nanotubulaire de TiO_2 dopés 3 % a un mélange de phase de 44.44% anatase et 55.55 rutile, ce qui correspond à un gap de 2.96eV.

Le dopage génère des états défauts de réseau, qui pourraient être responsables de désordre électroniques internes dans la bande interdite. La variation des états de la bande de défauts

développe une énergie de type queue qui a été estimée entre les bords de la bande de valence et ceux de la bande de conduction, cette queue est nommée par l'énergie d'Urbach.

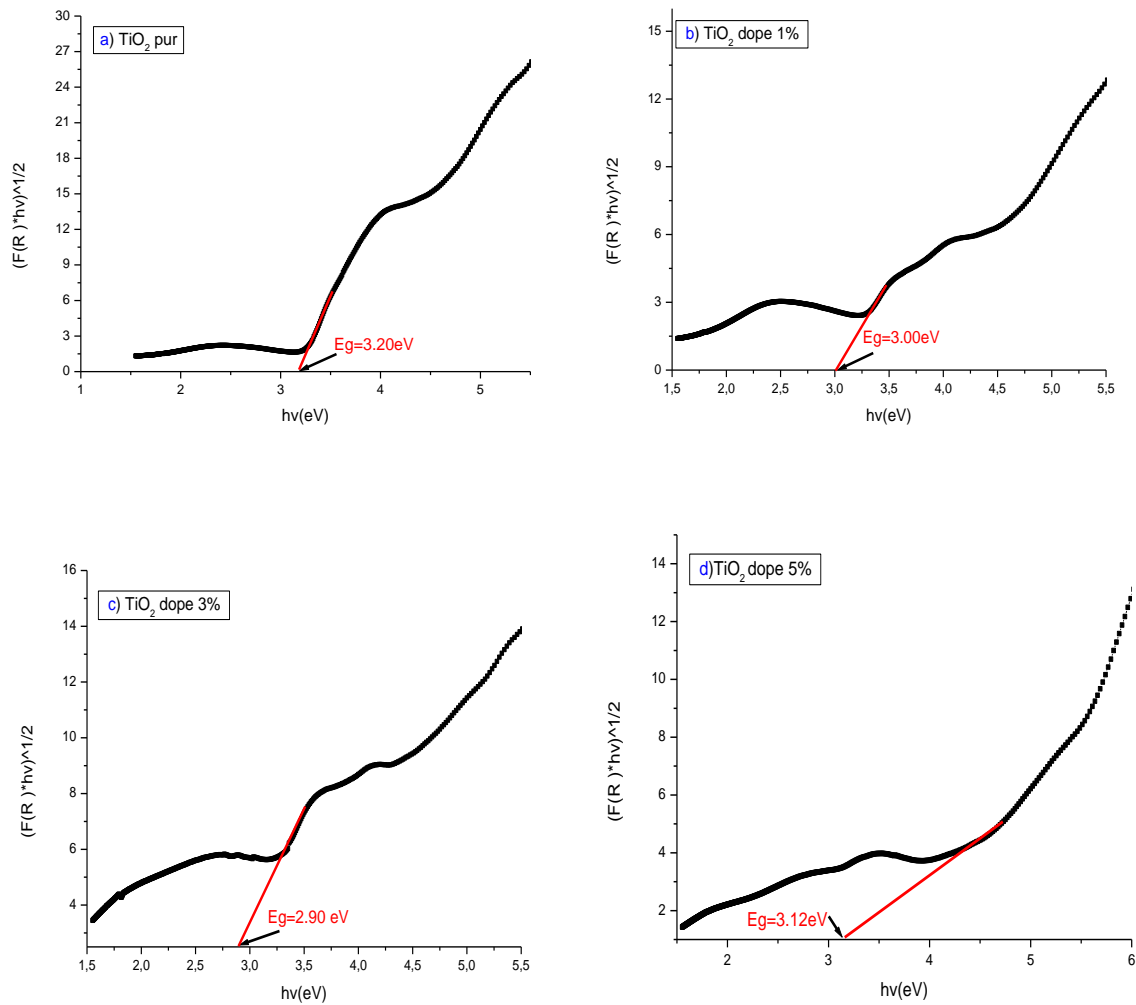


Fig.IV.24 Bande interdite en fonction de l'énergie (hv) pour **a)** TiO₂ pur (0%Fe), **b)** TiO₂ dopé 1% Fe **c)** 3% Fe, et **d)** 5%.

Les valeurs calculées de l'énergie de la bande interdite de TiO₂-NTs pur, 1%Fe-TiO₂, 3%Fe-TiO₂, 5%Fe-TiO₂ sont respectivement 3.20eV, 3.00eV, 2.90 eV et 3.12 eV, avec les valeurs correspondantes de l'énergie d'Urbach (voir **Tableau IV.9**).

Tableau IV. 9 : les valeurs du gap et l'énergie d'Urbach calculées pour les échantillons de TiO₂ purs et dopés à différentes concentration.

CHAPITRE IV : Résultats Expérimentaux et Discussions

	TiO ₂ Pur	1%Fe-TiO ₂	3%Fe-TiO ₂	5%Fe-TiO ₂
L'energie du gap Eg (eV)	3.20	3.00	2.90	3.12
Urbach Energy Eu (meV)	96.44	100.17	220.98	201.16

III. Conclusion

Les résultats expérimentaux montrent l'impact de la présence de deux phases dans les échantillons de TiO₂ nanostructuré notamment en termes de transfert de charges et la réduction significative de la bande interdite qui feront efficaces pour les cellules solaires. Ces résultats de caractérisation montrent également l'intérêt d'avoir un haut rapport surface/volume dans le TiO₂ nanostructuré notamment en termes d'augmentation de la réponse spectrale d'absorption optique; ce qui est très important pour leur application en tant que photo-anode dans les cellules solaires Gratzel.

Bibliographie

- [1] Biswajit C, Amarjyoti C (2013) Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase-rutile mixed phase and of rutile phases of TiO₂ nanoparticles. *Physica E* 13: 00342-1
- [2] Hurum DC, Agrios AG, Crist SE, Gray KA, Rajh T, Thurnauer MC (2006) Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR. *J Electron Spectrosc Relat. Phenom.*150: 155–163.
- [3] Fan YH, Ho CY, Chang YJ (2017) Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells Efficiency Using Mixed-Phase TiO₂ Nanoparticles as Photoanode 1-7.
- [4] Jennings JR Ghicov A, Peter P, Schmuki LM, Walker AB (2008) Dye-sensitized solar cells based on oriented TiO₂ nanotube arrays: transport, trapping, and transfer of electrons. *Journal of the American Chemical Society* 130: 13364–13372.
- [5] Yang M (2012) band gap engineering and carrier transport in tio₂ for solar energy harvesting. PhD, University of Pittsburgh.
- [6] Kusumawardani LJ, Syahputri Y (2019) Study of structural and optical properties of Fe (III)-doped TiO₂ prepared by sol-gel method. *Earth and Environmental Science*299; 012066.
- [7] Marami MB, Farahmandjou M and Khoshnevisan B (2018) Sol–Gel Synthesis of Fe-Doped TiO₂ Nanocrystal. *Metals et Materials Society*.
- [8] Akshay VR Arun B Mandal G Chanda A and Vasundhara M (2019) Significant reduction in the optical band-gap and defect assisted magnetic response in Fe-doped anatase TiO₂ nanocrystals as dilute magnetic semiconductors”, *New J Chem* 43: 6048–6062.
- [9] Parveen B, ul-Hassan M, Khalid Z, Riaz S and Naseem S (2017) Room-temperature ferromagnetism in Ni-doped TiO₂ diluted magnetic semiconductor thin films. *J Appl Res Technol* 15: 132–139.
- [10] Mugundan S Rajamannan B, Viruthagiri G, Shanmugam N, Gobi R, Praveen P (2015) Synthesis and characterization of undoped and cobalt-doped TiO₂ nanoparticles via sol–gel technique. *Appl Nanosci* 5: 449–456.
- [11] Sood S, Umar A, Mehta S. K. Kansal S.K. (2015) highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds. *J of Colloid and IntSc* 450: 213-223.
- [12] Thu DX Trung VUQ and Nghia NM (2016) Effects of Fe Doping on the Structural, Optical, and Magnetic Properties of TiO₂ Nanoparticles. *J Electron Mater* 45: 6033–6037.
- [13] Masih D Yoshitake H and Izumi Y (2007) Photo-Oxidation of Ethanol on Mesoporous Vanadium-Titanium Oxide Catalysts and the Relation to Vanadium (IV) and (V) Sites. *Appl. Catal. A: Gen* 325: 276–82.
- [14] Chen J and Yang M (2011) Structural and Optical Characterization of Rutile TiO₂@SiO₂ Nanopowders Doped with Iron Ions. *J Am Ceram Soc* 94: 3547–3551.

- [15] Rathore N, Kulshreshtha A, Shukla RK., Sharma D (2020) Optical, Structural and Morphological Properties of Fe substituted Rutile Phase TiO₂ Nanoparticles. *J. Physica B*.
- [16] Gordillo G, Florez JM and Hernandez LC (1995) Preparation and characterization of CdTe thin films deposited by CSS”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 37: 273.
- [17] Jing H, Yi-en D, Yang B, Jing A, Xuemei C, Yongqiang C, Pengfei W, Xiaojing Yang Y, Qi F (2019) Facile Formation of Anatase/Rutile TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Molecules* 24: 2996.
- [18] Su R, Ralf B, Lasse SR, Vang T, Michael S, Bjorn E, Anders P and Flemming B (2011) How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂. *J. Phys. Chem. C* 115: 24287–24292
- [19] Bickley RI, Gonzalez-Carreno T, Lees JS, Palmisano L and Tilley RJD A Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts”, *Journal of Solid State Chemistry*, 92, 178-190.
- [20] Mohammad Bagher Marami, Majid Farahmandjou and Bahram Khoshnevisan (2018) Sol–Gel Synthesis of Fe-Doped TiO₂ Nanocrystals. *Metals et Materials Society*.
- [21] Yamashita H, Harada M, Misaka J, Takeuchi M, Neppolian B and Anpo M (2003) Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO₂ catalysts: Fe ion-implanted TiO₂ Catal. Today, 84:191-196.
- [22] Bessekhoud Y, Robert D and Weber JV (2003) Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *J. Photochem. Photobiol.*, 157: 47-53.
- [23] Paul S and Choudhury A (2014) Investigation of the optical property and photocatalytic activity of mixed phase nanocrystalline titania, *Appl. Nanosci.* 4: 839–847.
- [24] Hossain MK, Pervez MF, Mia MNH, Tayyaba S, Jalal Uddin M, Ahamed R, Khan RA, Hoq M, Khan MA and Ahmed F (2017) Annealing temperature effect on structural, morphological and optical parameters of mesoporous TiO₂ film photoanode for dye-sensitized solar cell application. *Materials Science-Poland*, 35:868-877.
- [25] Muthee DK and Dejene BF (2020) The effect of tetra isopropyl orthotitanate (TIP) concentration on structural and luminescence properties of titanium dioxide nanoparticles prepared by sol-gel method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 106:104783–104791.
- [26] Muthe DK and Dejene BF (2021) Effect of annealing temperature on structural, optical, and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles. *Heliyon* 7: e0726953.
- [27] Bakri AS, Sahdan MZ, Adriyanto F, Raship NA, Said NDM, Abdullah SA and Rahim MS (2017) Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties, *Am. Inst. Phys.* 30030: 1788–1798.
- [28] Singh MK and Mehata MS (2019) Phase-dependent optical and photocatalytic performance of synthesized titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles, *Optik - Int. J. Light Electr. Opt.* 163011 193–204.

- [29] Lestari B, Putri IE, Wahyuon RA, Dyah Sawitri D and Risant DD (2017) *The Effective Mixture of Anatase–Rutile Nanoparticles as Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) Using Natural Dye of Garcinia mangostana and Rhoeo spathacea Extract*. 435-441.
- [30] Gonghu LI, Richter CP, Milot RL, Cai L, Schmuttenmaer CA., Crabtree RH, Brudvig GW and Batista VS (2009) *Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells*. *Dalton Trans*. 10078-10085
- [31] Yun TK, Park SS, Kim D, Shim, JH, Bae JY, Huh S and Won YS (2012) *Effect of the rutile content on the photovoltaic performance of the dye-sensitized solar cells composed of mixed-phase TiO₂ photoelectrodes*. *Dalton Trans* 41:1284
- [32] Yang K, Dai Y, and Huang B (2008) *First-principles calculations for geometrical structures and electronic properties of Sidoped TiO₂*. *Chemical Physics Letters* 456: 71–75.
- [33] Ibrahim SA and Sreekantan S (2010) *Effect of pH on TiO₂ nanoparticles via sol-gel method*. *Advanced Materials Research* 173: 184-189.
- [34] Rezika Z, Djedjiga H, Mohamed M, Mohammed SB and ntsoenzok E (2021) *Effects of slight Fe (III)-doping on structural and optical properties of TiO₂ Nanoparticles*. *J Sol Gel science and Technology* 100:45-54.
- [35] Kasidid Y, Marcin K and Wojciech M *TiO₂ with Tunable Anatase-to-Rutile Nanoparticles Ratios: How Does the Photoactivity Depend on the Phase Composition and the Nature of Photocatalytic Reaction”, ACS Applied Nano Materials*, 4: 633-643.
- [36] Nasralla N, Yeganeh M, Astuti Y, Piticharoenphuna S, Shahtahmasebi N, Kompany A, Karimipour M, Mendis BG, Pooltone NRJ, and Šiller L (2013) *Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method*. *Sci Iran F* 20: 1018–1022.
- [37] Tsutomu U, Tetsuya Y, Hisayoshi I, Keisuke (2002) *Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations*. *J of Physics and Chemistry of Solids* 63: 1909-1920.
- [46] Choudhury B, Borah B, A Choudhury A (2012) *Extending photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles to visible region of illumination by doping of cerium*. *Photochem. Photobiol.* 88 : 257-264.
- [41] Macak JM, Tsuchiya H, Ghicov A, Yasuda K, Hahn R, Bauer S and Schmuki P (2007) *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci* 11: 3.
- [42] Poulomi R, Doohun K, Kiyoun L Erdmann S and Patrik S (2010) *TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells*. *Nanoscale* 2: 45–59.
- [43] Zhang Y, Shen Y, Gu, F, Wu M, Xie Y, Zhang J (2009) *Influence of Fe ions in characteristics and optical properties of mesoporous titanium oxide thin films*. *Appl Surf. Sci* 256: 85-89.
- [44] Su R, Ralf B, Lasse SR, Vang T, Michael S, Bjorn E, Anders P, Flemming B (2011) *How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂*. *Phys Chem C* 115: 24287–24292.

[45] Salomón Ramiro VG, Ana Karen GR, Nelly FR, JoséLuis RC, Lada DL and Leandro GG (2018) Synthesis and characterization of TiO₂ nanotubes doped with Fe via in situ Anodization *J Materials Science. Materials in Electronics*.

[46] Hurum DC, Agrios AG, Gray KA, Rajh T and Thurnauer M.C (2003) Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *J. Phys. Chem. B* 107: 4545-4549.

[47] Boehme et al (2003) Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *J. Photochem. Photobiol.*, 157: 47-53.

[48] Sun Z, Kim JH, Liao T, Zhao Y, Bijarbooneh F, Malgras V and Dou SX (2012) continually adjustable oriented 1D TiO₂ nanostructure arrays with controlled growth of morphology and their application in dye-sensitized solar cells. *CrystEngComm* 17: 5472-5478.

[49] Wang D, Zhao J, Chen B and Zhu C (2008) Lattice vibration fundamentals in nanocrystalline Anatase investigated with Raman scattering. *J Phys: Condens Matter* 20:085212.

[50] Chunying W, Yinghong Y, Xingyi D, Weiming H and G. Zi G (2004) Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. *Catalysis Today*, 93: 863–8695212.

Conclusion Générale et perspectives

Conclusion Générale

Notre propos tout au long de ce manuscrit, a pour objectif principal l'élaboration d'une part le TiO₂ nanostructuré dopé et non dopé Fer par deux procédés de synthèse; *Sol-Gel* (NanoParticules) et Oxydation Anodique (NanoTubes), d'autre part, d'étudier l'effet de dopage sur les propriétés originales de TiO₂ en particulier sur ses propriétés structurales et optiques. Pour la caractérisation des échantillons de TiO₂ élaborés, nous avons opté à l'utilisation d'un panel de techniques expérimentales d'investigation : la diffraction des rayons X (*DRX*), la microscopie électronique à balayage (MEB) équipée de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et la spectroscopie UV-Vis en mode Reflection Diffuse (diffuse reflectance spectroscopy (DRS)).

Dans la première approche, des nanoparticules de TiO₂ à phase mixte anatase/rutile dopées 1% Fe ont été obtenues à 550°C pour différents temps de recuit 1h, 2h et 3h. Nous avons observé de légères variations dans les quantités de fractions de masse d'anatase et de rutile contenant dans la composition de TiO₂ NPs. Ces légères variations sont nécessaires pour fixer un effet synergétique entre la phase anatase et rutile. Cet effet synergétique entre les deux phases facilite la migration des électrons de la bande de conduction du rutile vers celle de l'anatase et d'avoir une plus grande surface permettant l'absorption la plus grande quantité d'irradiation solaire. De plus, la nouveauté observée durant cette approche est la réduction significative de la bande interdite qui est estimée en utilisant la théorie de Kabelka Munk function du spectre d'absorption (DRS), le rétrécissement de la bande interdite confirmé en calculant les valeurs d'énergies d'Urbach. En plus de cela, il a été observé à travers l'analyse SEM et DRX des échantillons élaborés, la formation des nanoparticules ainsi une modification de la structure tétragonale de TiO₂ causée par le surplus de dopant. Les valeurs calculées de l'énergie de la bande interdite des nanoparticules de TiO₂ pur, 1% Fe-TiO₂, 3%Fe-TiO₂, 6%Fe-TiO₂ et 9% Fe-TiO₂ sont respectivement 3.02 eV, 2.60 eV, 2.00 eV 1.81 eV et 1.64 eV. En plus, la DRS a montré un décalage vers le visible et une réduction efficace du gap de **2,6 eV** pour le TiO₂ dopé 1 % (1h, 2h et 3h). La concentration optimal d'impureté en Fer (**1% Fe**) améliore les propriétés structurales et optiques du TiO₂ ce qui permet son utilisation dans les cellules solaires photovoltaïques.

Dans la deuxième approche, des réseaux de TiO₂ nano-tubulaires ont été synthétisés dans une solution d'anodisation à base de l'éthylène glycol EG (99%, extra pur) contenant 0.125 g de fluorures d'ammonium (Alfa Aesar, min. 98 %), et différentes concentrations de Fe(NO₃)₃.9H₂O (réactif ACS. 98 %) : 0% Fe, 1% Fe 3% Fe, 5% Fe, 7% Fe, 9% et Fe 12% Fe respectivement à température ambiante. Les propriétés structurales et optiques des nanotubes de TiO₂ ont été examinées au moyen de la diffraction des rayons X (DRX), La microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-Vis en mode Reflection Diffuse (Diffuse Reflectance Spectroscopy DRS). Les images MEB ont montré la réalisation expérimentale des Nanotubes en utilisant le procédé d'anodisation.

A partir des résultats obtenus sur les spectres de diffractions, nous avons déduit que le pourcentage en rutile augmente avec l'augmentation de la concentration en Fer, tandis que ce de l'anatase diminue progressivement dans les nanotubes de TiO₂ ce qui est en bon accord avec ceux rapportées dans la littérature. Une teneur en rutile de 55.55% a été estimée dans les nanotubes de TiO₂ dopés à 3 % Fe. La quantité de rutile (55.55%) et d'anatase (44.44%) sont nécessaires pour avoir un intense effet synergétique.

Les valeurs calculées de l'énergie de la bande interdite des nanotubes de TiO₂ pur et dopé en utilisant la méthode de Kabelka Munk fonction du spectre d'absorption sont respectivement 3.20 eV, 3.00 eV, 2.90 eV et 3.12 eV pour des concentrations de dopages de 0% ,1%, 3% et 5%. Ces valeurs ont été confirmées par le calcul de l'énergie d'Urbach. Le changement des propriétés optiques est dû à l'incorporation du dopant dans la matrice de TiO₂ qui produit une queue d'absorption s'étendant profondément dans la région interdite de TiO₂.

En somme et au terme de notre travail, nous pouvons conclure que les échantillons TiO₂ nanostructurés élaborés par les deux voies de synthèses (*Sol-Gel* et Oxydation Anodique) sont de bonne qualité cristalline et possédant des caractéristiques physiques conformes et adéquates pour l'application photo-anode. Notre étude nous a permis de mettre en évidence la possibilité de modifier les propriétés de dioxyde de titane en incorporant un dopant dans la matrice de TiO₂ sans perturber sa structure tétragonale. L'ensemble des résultats acquis sont très encourageants et ont montré le potentiel de la coexistence de phase mixte anatase/rutile dans le TiO₂ nanostructuré notamment en termes d'amélioration des performances de la photo-anode.

En termes de **perspectives**, des prolongements sont envisageables afin de compléter utilement notre travail de recherche:

Conclusion Générale et Perspectives

- L'amélioration des performances de TiO₂ nanostructuré à phase mixte utilisé dans la fabrication des photo-anodes ;
- la synthèse d'autres nanostructures de TiO₂ présentant un mélange de phase anatase et rutile comme par exemple les nanorods, nanofils, nanosphères.....etc ;
- l'élaboration de TiO₂ nanostructuré à phase mixte par l'incorporation d'autres dopants dans le réseau cristallin de TiO₂ ;
- D'autres voies de synthèse pour l'élaboration des TiO₂ NPs et de TiO₂ NTs à phase mixte avec des pourcentages bien précis (effet synergétique) pour les utiliser comme photo-anode dans les cellules solaires DSSCs.

Résumé

Dans l'intérêt de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, le dioxyde de titane est s'avère nécessaire comme un matériau prometteur, en raison de leur synthèse sous forme des nanostructures. Ces nanostructures offrent une surface de contact plus importante pour leur utilisation comme photo-anode dans les cellules solaires photovoltaïques.

*Ce travail de thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation des nanostructures de TiO₂ pur et dopé Fe(III) pour objectif d'élargir la réponse spectrale vers la région la plus intense en lumière. De plus, Ces nanostructures doivent avoir un important effet synergétique entre la phase anatase et la phase rutile pour but de réduire le taux de recombinaison de porteurs de charges photo-générés, de faciliter la séparation des électrons/trous et d'avoir une longue durée de vie de porteurs photo-excités, par conséquence d'améliorer les caractéristiques de la **photo-anode** pour les utiliser dans l'application photovoltaïque. Expérimentalement, nous avons synthétisé de TiO₂ nanostructuré pur et dopé Fer (Fe³⁺) par deux procédés différents. La présence de phase mixte dans les nanostructurés TiO₂ confirme une augmentation de l'absorption optique dans une gamme spectrale utile à la photo-conversion. Cette étude est avantageuse dans la perspective d'améliorer significativement le photo-courant et le photo-potentiel de la photo-anode par la présence d'un mélange de phase anatase/rutile dans la structure cristalline de TiO₂ nanostructuré, ce qui conduit à l'augmentation du rendement de la cellule solaire.*

Mots clés : *TiO₂ nanostructuré, mélange de phase anatase/rutile, dopage au Fer, bande interdite, photo-anode.*

Abstract

In the attention of the conversion of the light energy into electrical energy, titanium dioxide is necessary as a promising material, due to their synthesis in the form of nanostructures. These nanostructures offer a larger contact area for their use as photo-anode in photovoltaic solar cells.

This thesis work deals with the elaboration and characterization of undoped and Fe-doped TiO₂ nanostructures for objective to extending the spectral response towards the most intense region in light. Moreover, these TiO₂ nanostructures should have an important synergistic effect between the anatase phase and the rutile phase in order to reduce the recombination rate of photo-generated charge carriers, to facilitate the separation of electrons/holes and to have a long lifetime of photo-excited carriers, consequently to improve the characteristics of the photo-anode to use them in photovoltaic application. Experimentally, we have synthesized pure and iron (Fe³⁺) doped nanostructured TiO₂ by two different processes. The presence of mixed phase in the TiO₂ nanostructures confirms an increase of the optical absorption in a spectral range useful for photo-conversion. This study is advantageous in the perspective of significantly improving the photo-current and photo-potential of the photoanode by the presence of an anatase/rutile phase mixture in the crystal structure of nanostructured TiO₂, which leads to the increase of the solar cell efficiency.

Keywords: *TiO₂ nanostructured, Mixture of phase anatase/rutile, doping of Fe, band gap, photo-anode.*