

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT L.M.D

SPECIALITE : Physico-chimie des Matériaux

OPTION : Chimie Physique

Présentée par :

Mme. HAMROUN née REKEB Leyla

Hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanotubulaires : synthèse et applications en photocatalyse

Devant le jury d'examen composé de :

| | | | |
|--------------------------|---------------------------|--------------------|---------------|
| Mr. BELKHIR Abderrahmane | Professeur | UMMTO | Président |
| Mme. HAMADOU Lamia | Professeur | UMMTO | Rapporteur |
| Mr. CHAINET Eric | Directeur de recherche | CNRS, UJF Grenoble | Co-rapporteur |
| Mr. NESSARK Belkacem | Professeur | UFA, Sétif | Examineur |
| Mme. BOUGHRARA Dalila | Maître de Conférences (A) | UMMTO | Examinatrice |

Soutenue le : 07 / 07 / 2019

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi Ouzou en collaboration avec le Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de l'Université Josef Fourier de Grenoble (France).

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance et mes profonds remerciements à Mme **HAMADOU Epse MEZEGHRANE Lamia**, professeur à l'UMMTO pour le choix du sujet de cette thèse, pour sa disponibilité tout au long de la période de la réalisation de mes travaux de thèse, ses idées pertinentes et sa profonde sympathie.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M^r **KADRI Abdelaziz** et Mme **BENBRAHIM Nassima**, directeurs successifs du LPCM de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour mener à bien ce travail.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'examiner ce travail :

M^r **BELKHIR Abderrahmane**, Professeur à l'UMMTO, d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

M^r **NESSARK Belkacem**, Professeur à l'Université UFA de Sétif, et Mme **BOUGHRARA Epse MOUHALEBI Dalila**, Maître de Conférences (A) à l'UMMTO, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir acceptés d'examiner ce travail.

Je remercie le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique en Algérie d'avoir financé mon stage de longue durée en France dans le cadre de la bourse de collaboration (Profas B+).

Je remercie M^r **CHAINET Eric**, directeur de recherche au CNRS de Grenoble pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire LEPMI pendant mon séjour.

J'adresse également mes sincères remerciements à M^r **CHARLOT Frédéric**, Ingénieur de recherche au CMTIC de Grenoble-INP pour les analyses MEB-FEG, Je lui suis très reconnaissante pour sa gentillesse. Je remercie **CALABRO Joëlle** pour la formation et les analyses MEB. Je remercie également **ENCINAS Thierry** et **COINDEAU Stéphane** pour les mesures DRX.

Je n'oublie évidemment pas de remercier M^r **MERZOUK Tahar** ingénieur de laboratoire LPCM pour ses grandes qualités humaines, sa constante disponibilité et à M^r **AMIROUCHE Saïfi** ex-ingénieur du MEB au LPCM pour les analyses MEB.

Je voudrais ici exprimer ma gratitude à M^r **BOUDINAR Salem**. Je lui suis reconnaissante de l'aide précieuse qu'il m'a apportée, ses qualités humaines et scientifiques. « Merci d'avoir toujours trouver le temps pour faire passer mes échantillons aux MEB ! »

J'adresse mes remerciements les sincères à Mme **BENFEDDA Epse MELIL Baya**, pour m'avoir dirigée durant mon stage de Master II, sa gentillesse et son sourire permanent.

Je remercie Mme **DJOUDER Lynda**, pour son aide, ses discussions et ses encouragements.

J'aimerais également remercier : **Zobir Belgroun, Zahia Tigrine, Lilia Lamrani et Naima Mansouri**, pour leur aide, soutien et pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble durant notre séjour à Grenoble. Je remercie particulièrement **Cilya Oulmas** pour son amitié et ses encouragements.

J'exprime ma très profonde reconnaissance, à mes **beaux parents**, ma belle sœur **Yasmina**, pour leur aide et surtout d'avoir pris soin de ma fille Céline.

Un grand merci à **mes parents** qui m'ont toujours encouragée, soutenue et aidée, à mes deux frères, **Nordine** notre futur docteur à l'INRS (France), et à notre adorable **Aghiles**, qui ne cesse de nous honorer et dont nous sommes très fiers.

Mes plus grands remerciements vont à mon mari **Amar** qui m'a soutenue et encouragée tout au long de mon cursus universitaire. Sa grande patience, son écoute, ses conseils pertinents et son amour.

Et enfin je dédie ce travail à ma petite fille **Céline** « Que dieu la protège ».

À mon père et ma mère

à mon époux Amar

à ma fille Céline

à mes deux frères Nordine et Aghiles

A tous ceux qui m'ont aidée, ils se reconnaîtront

Notations et Abréviations

Notations

| | |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ag/AgCl | Electrode au chlorure d'argent ($E^0 = 0.223 \text{ V/ENH}$ à 25 C°) |
| α, Q | Paramètres de CPE α (sans unité) et Q (en $\text{F s}^{\alpha-1} \text{ cm}^{-2}$) |
| η | Viscosité (cP) avec ($1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa s}$) |
| ε | Permittivité de l'oxyde |
| ε_0 | Permittivité du vide : 8.85×10^{-12} (en F m^{-1}) |
| φ | Fraction du solide couvrant la surface (%) |
| D | Diamètre des nanotubes (nm) |
| C_{dc} | Capacité de la double couche (F ou F cm^{-2}) |
| E_g | Energie du gap (eV) |
| E_F | Energie du niveau de Fermi (eV) |
| E_c | Energie du bas de la bande de conduction (eV) |
| E_v | Energie du haut de la bande de valence (eV) |
| E^0 | Potentiel standard (V) |
| i | Densité de courant (A cm^{-2}) |
| i_{ph} | Densité de Photocourant (A cm^{-2}) |
| I_{ph} | Photocourant (A) |
| L | Longueur des nanotubes (nm ou μm) |
| $q\Phi_s$ | Travail de sortie de semiconducteur (work function of semiconducteur) (eV) |
| $q\Phi_M$ | Travail de sortie du métal (eV) |
| R_e | Resistance de l'électrolyte ($\Omega \text{ cm}^2$) |
| R_{tc} | Resistance de transfert de charge ($\Omega \text{ cm}^2$) |
| R_{fc} | Resistance du film composite ($\Omega \text{ cm}^2$) |
| U_{ph} | Photopotential (V) |
| U_{FB} | Flat Band potential (Potentiel de bande plate (V)) |
| U | Potentiel (V) |
| $U_{imposé}$ | Potentiel imposé (V) |
| Z_r | Partie réelle de l'impédance complexe ($\Omega \text{ cm}^2$) |
| Z_i | Partie imaginaire de l'impédance complexe ($\Omega \text{ cm}^2$) |

Abréviations

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| %vol. | Pourcentage volumique |
| BC | Bande de conduction |
| BV | Bande de valence |
| BF | Basses Fréquences |
| BM | Bleu de Méthylène |
| CPE | Constant-Phase-Elément « pseudocapacité » |
| CPE_{fc} | Pseudocapacité du film composite |
| CPE_{dc} | Pseudocapacité de la double couche |
| DRX | Diffraction des Rayon X |
| DRS ou DRS | Spectroscopie de Réflectance Diffuse « Diffuse Reflectance Spectroscopy » |
| eq. | équilibre |
| ECS ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}/\text{KCl}$) | Electrode au Calomel Saturé ($E^0 = 0.2415\text{V/ENH}$ à 25C°) |
| EG | Ethylène Glycol |

| | |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EDX ou EDS ou WES | Energie Dispersive de rayons X « Energy Dispersive X-ray Spectrometry » ou « Energy Dispersive Spectroscopy » ou « Wavelength Dispersive Spectroscopy » |
| ENH (H⁺/H₂) ou ESH | Electrode Normale à Hydrogène ou Electrode Standard à Hydrogène (E ⁰ = 0V à 25C°) |
| e- | Electron |
| h⁺ | Trou |
| G | Glycérol |
| HF | Hautes Fréquences |
| i-SC | Semiconducteur intrinsèque |
| IR | Infrarouge |
| JCPDS | Joint Committee on Powder Diffraction Standards |
| LSPR | Localized Surface Plasmons Resonance |
| M | Métal |
| MEB | Microscope Electronique à Balayage |
| MEB-FEG | Microscope Electronique à Balayage- Field Emission Gun |
| M-S | Mott-Shottky |
| NPs | Nanoparticules |
| n-SC | Semiconducteur de type n |
| OCP | Open Circuit Potential |
| P-SC | Semiconducteur de type p |
| PC | Photocatalytique |
| PEC | Photoélectrochimique |
| SPR ou RPS | Surface Plasmons Résonance « Résonance des Plasmons Surface » |
| SC | Semiconducteur |
| SIE | Spectroscopie d'Impédance Electrochimique |
| TiNT | Nanotubes de dioxyde de titane |
| UV | Ultra -Violet |
| Vis. | Visible |
| VC | Voltampérométrie Cyclique |
| VL | Voltampérométrie Linéaire |
| ZCE | Zone de Charge d'Espace |

Table des matières

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| Liste des notations et d'abréviations | i |
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I. Revue bibliographique | 6 |
| Introduction | 7 |
| I.1 Photocatalyse hétérogène..... | 7 |
| I.1.1 Historique..... | 7 |
| I.1.2 Définition..... | 8 |
| I.1.2.1 Matériaux semiconducteurs..... | 8 |
| I.1.3 Principe et mécanisme de la photocatalyse..... | 9 |
| I.1.4 Cinétique de la réaction photocatalytique..... | 10 |
| I.1.4.1 Généralité sur le phénomène d'adsorption..... | 10 |
| I.1.4.2 Isotherme d'adsorption (Langmuir-Hinshelwood)..... | 11 |
| I.1.5 Principales applications de la photocatalyse..... | 13 |
| I.1.5.1 Production de dihydrogène par photocatalyse..... | 13 |
| I.1.5.2 Dépollution de l'eau (dégradation de substances organiques)..... | 15 |
| I.2 Principaux semiconducteurs utilisés en photocatalyse..... | 17 |
| I.2.1 Photocatalyseur à base de TiO ₂ | 19 |
| I.2.1.1 Propriétés structurales..... | 19 |
| I.2.1.2 Propriétés électroniques et optiques..... | 21 |
| I.2.1.3 Propriétés semiconductrices..... | 22 |
| I.2.1.4 Nanostructures de TiO ₂ | 27 |
| I.2.2 Limites de l'activité photocatalytique de TiO ₂ | 28 |
| I.2.3 Amélioration des performances photocatalytiques de TiO ₂ | 29 |
| I.2.3.1 Modification morphologique..... | 29 |
| I.2.3.2 Sensibilisation avec des colorants (dye sensitization)..... | 29 |
| I.2.3.3 Dopage chimique..... | 30 |
| I.2.3.4 Formation d'hétérostructures..... | 30 |
| I.3 Choix des matériaux..... | 36 |
| I.3.1 Bismuth..... | 36 |
| I.3.2 Trioxyde de bismuth..... | 37 |
| I.3.3 Cuivre..... | 38 |
| I.3.4 Oxyde cuivreux..... | 39 |
| Conclusion | 39 |
| Références | 40 |
| Chapitre II. Techniques Expérimentales | 43 |
| Introduction | 44 |
| II.1 Techniques d'élaboration..... | 44 |
| II.1.1 Anodisation électrochimique (Synthèse des TiNT)..... | 44 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1.1.1 Préparation de la surface des électrodes de travail..... | 44 |
| II.1.1.2 Dispositif expérimental utilisé..... | 45 |
| II.1.1.3 Mécanisme de formation des nanotubes..... | 46 |
| II.1.1.4 Traitement thermique..... | 47 |
| II.1.2 Électrodéposition (Élaboration des hétérostructures)..... | 48 |
| II.1.2.1 Principe de l'électrodéposition..... | 48 |
| II.1.2.2 Dispositif expérimental utilisé..... | 48 |
| II.2 Techniques de caractérisation..... | 49 |
| II.2.1 Méthodes de caractérisation électrochimique..... | 49 |
| II.2.1.1 Voltampérométrie cyclique..... | 49 |
| II.2.1.2 Voltamétrie linéaire..... | 50 |
| II.2.1.3 Chronoampérométrie (Transitoire courant/temps)..... | 50 |
| II.2.1.4 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique..... | 50 |
| II.2.2 Méthodes de caractérisations physicochimiques..... | 52 |
| II.2.2.1 Microscopie électronique à balayage..... | 53 |
| II.2.2.2 Diffraction des rayons X..... | 53 |
| II.3 Spectroscopie Ultraviolet-Visible..... | 54 |
| II.3.1 Spectroscopie de réflectance diffuse..... | 55 |
| II.4 Mesures photoélectrochimiques..... | 58 |
| II.5 Mesures photocatalytiques..... | 59 |
| Références | 61 |
| Chapitre III. Nanotubes de TiO₂ : Synthèse, caractérisation et photoactivité | 62 |
| Introduction | 63 |
| III.1 Anodisation dans un bain à base d'éthylène glycol..... | 63 |
| III.1.1 Influence du temps et de la tension d'anodisation..... | 63 |
| III.1.2 Influence de la teneur en eau..... | 66 |
| III.1.3 Influence de la nature de l'électrolyte..... | 68 |
| III.2 Anodisation dans un bain à base de glycérol..... | 69 |
| III.2.1 Influence de la tension d'anodisation..... | 69 |
| III.2.2 Estimation des paramètres morphologiques des TiNT..... | 70 |
| III.3 Caractérisation structurale des TiNT..... | 71 |
| III.4 Caractérisation électrochimique des TiNT..... | 72 |
| III.5 Caractérisation électronique des TiNT : analyse des courbes de Mott-Schottky..... | 73 |
| III.6 Mesures photoélectrochimiques..... | 76 |
| III.7 Etude photocatalytique | 77 |
| III.7.1 Dégradation photocatalytique du BM..... | 77 |
| III.7.2 Taux de dégradation..... | 79 |
| III.7.3 Mécanisme de dégradation du BM..... | 80 |
| Conclusion | 81 |
| Références | 82 |
| Chapitre IV. Modification des TiNT par α-Bi₂O₃ et Bi/α-Bi₂O₃ | 84 |
| Introduction | 85 |

| | | |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV.1 | Élaboration par électrochimie des systèmes : α -Bi ₂ O ₃ /TiNT et Bi/ α -Bi ₂ O ₃ /TiNT..... | 87 |
| IV.1.1 | Etude voltampérométrique..... | 87 |
| IV.1.2 | Etude chronoampérométrique..... | 88 |
| IV.2 | Caractérisation structurale et morphologique des hétérostructures élaborées..... | 90 |
| IV.2.1 | Caractérisation structurale..... | 90 |
| IV.2.2 | Caractérisation morphologique..... | 91 |
| IV.3 | Analyse des hétérostructures par SIE..... | 92 |
| IV.3.1 | Détermination des propriétés semiconductrices par des analyses de M-S..... | 95 |
| IV.3.2 | Mesure par SIE sous lumière visible | 97 |
| IV.4 | Mesures photoélectrochimiques..... | 98 |
| IV.5 | Propriétés optiques des hétérostructures..... | 100 |
| IV.5.1 | Estimation des énergies des bandes interdites..... | 101 |
| IV.6 | Etude photocatalytique..... | 102 |
| IV.6.1 | Dégradation du BM..... | 102 |
| IV.6.2 | Taux de dégradation..... | 104 |
| IV.6.3 | Cinétique de dégradation..... | 105 |
| IV.6.4 | Mécanisme proposé pour le transfert de charge dans Bi/ α -Bi ₂ O ₃ /TiNT..... | 106 |
| | Conclusion | 107 |
| | Références | 109 |
| | Chapitre V. Modification des TiNT par Cu₂O, Cu et Cu film/Cu₂O/TiNT | 110 |
| | Introduction | 111 |
| V.1 | Élaboration des différentes hétérostructures : Cu ₂ O/TiNT, Cu/TiNT et Cu film /Cu ₂ O/TiNT... | 113 |
| V.1.1 | Procédé et paramètres expérimentaux..... | 113 |
| V.1.2 | Étude voltampérométrique..... | 113 |
| V.1.3 | Étude chronoampérométrique..... | 114 |
| V.2 | Caractérisation morphologique et structurale des hétérostructures élaborées..... | 116 |
| V.2.1 | Caractérisation structurale..... | 116 |
| V.2.2 | Caractérisation morphologique..... | 117 |
| V.3 | Propriétés optiques des hétérostructures | 121 |
| V.3.1 | Estimation des énergies des bandes interdites | 122 |
| V.4 | Mesures photoélectrochimiques | 123 |
| V.5 | Mesure par SEI sous lumière visible..... | 126 |
| V.6 | Etude photocatalytique..... | 127 |
| V.6.1 | Dégradation photocatalytique du BM..... | 127 |
| V.6.2 | Taux de dégradation..... | 129 |
| V.6.3 | Cinétique de dégradation..... | 130 |
| V.6.4 | Mécanisme proposé pour le transfert de charge dans Cu film/Cu ₂ O/TiNT..... | 131 |
| | Conclusion | 133 |
| | Références | 134 |
| | Conclusion générale | 136 |

Introduction générale

Depuis l'avènement de l'ère industriel, la pollution de l'environnement et la consommation excessive des énergies essentiellement fossiles, sont devenues des problèmes de la société par excellence.

Pour faire face à ces deux problèmes énergétiques et environnementaux, la photocatalyse utilisant l'énergie solaire a fait l'objet d'une attention particulière auprès de la communauté scientifique de fait qu'elle constitue une alternative efficace, peu coûteuse et surtout respectueuse de l'environnement pour différents types d'applications, telles que la production « verte » de dihydrogène ainsi que la purification de l'eau et de l'air.

Différents oxydes semiconducteurs, tels que TiO_2 [1], Fe_2O_3 [2], Cu_2O [3] et ZnO [4] interviennent dans de nombreuses applications, particulièrement la dépollution de l'environnement et la production de dihydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau. Parmi cette grande variété d'oxydes semiconducteurs, le TiO_2 a été l'un des plus étudié et utilisés dans ces domaines en raison de sa puissance d'oxydation pour la décomposition des polluants organiques, la position adéquate de ses bandes d'énergie par rapport aux niveaux d'énergie des couples rédox de la dissociation de l'eau, sa photostabilité, son faible coût, mais aussi sa photoactivité dans le domaine des radiations UV, qui constitue par ailleurs sa propriété la plus attractive.

Le dioxyde de titane nanostructuré, en particulier les films nanotubulaires de dioxyde de titane (TiNT) hautement ordonnés, élaborés par anodisation électrochimique, offrent des avantages supplémentaires notamment une très grande surface spécifique et un rapport surface/volume relativement élevé. Cependant, leurs efficacités est limitée par deux inconvénients majeurs : la recombinaison de charges et l'activation par irradiation UV qui ne constitue que 4% du spectre solaire. Afin de surmonter ces difficultés et sensibiliser le TiO_2 à la lumière visible, différentes approches ont été explorées. Citons à titre d'exemple : le dopage métallique ou non métallique, le couplage avec un semiconducteur à bande interdite réduite (formation d'hétérojonctions) et l'introduction de nanoparticules de métaux nobles.

Le couplage des TiNT avec un semiconducteur à bande interdite réduite est une approche prometteuse pour améliorer l'absorption de la lumière visible. Dans cette perspective, de nombreuses hétérojonctions à base de TiO_2 ont été développées, telles que $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ [5], WO_3/TiO_2 [6], $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ [7], $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ [8] et $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [9]. D'autre part, les nanoparticules de métaux nobles telles que Au, Ag, Pt, Pd et leurs alliages présentent des propriétés optiques remarquables dues à l'apparition de résonances plasmoniques de surface. Le coût et la rareté des métaux nobles limitent leurs applications, et la conception de catalyseurs à base de métaux non nobles ayant des propriétés similaires à celles des métaux nobles devient alors de plus en plus importante.

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet de recherche intitulé « Matériaux nanostructurés pour des fins photocatalytiques et photovoltaïques ». L'objectif ultime de notre travail est de mettre en œuvre des photocatalyseurs à base de nanotubes de TiO₂ modifiés pour permettre une meilleure activité photocatalytique dans le domaine du visible et une réduction du phénomène de recombinaison.

Dans ce contexte, nous avons procédé à l'élaboration de photocatalyseurs efficaces dans le visible pour la dégradation de polluants organiques par sensibilisation des TiNT. Cette sensibilisation repose principalement sur le couplage de TiO₂ avec un autre semiconducteur de type p à faible gap ainsi que son dopage avec des nanoparticules supportant des résonances de type plasmons de surface (PS). Notre choix s'est porté sur deux types d'oxydes métalliques semiconducteurs de type p, ayant suscité un intérêt particulier dans le domaine de la photocatalyse, en l'occurrence Cu₂O et Bi₂O₃ et sur des nanoparticules de même nature métallique présentant des effets plasmoniques : Bismuth (Bi) sous forme de nanodendrites et un film composé de nanoparticules de Cu. Les nanoparticules en interaction avec la lumière sont le siège d'oscillations collectives des électrons libres de la bande de conduction appelées résonances plasmons de surface (SPR). Ces effets sont d'autant plus marqués lorsque les particules sont proches. En effet, lorsque des nanoparticules plasmoniques sont très rapprochées, on observe un élargissement de la bande de PS et un décalage vers le rouge de la longueur d'onde de résonance, ce qui induit une exaltation des propriétés optiques de l'hétérostructure dans son ensemble et qui se traduit par une forte absorption optique.

En plus de ce phénomène, la jonction Schottky résultant du contact de ces particules avec les TiNT produit un champ électrique interne qui contribue à la réduction de la recombinaison des porteurs de charge photogénérés.

Dans le présent travail, l'activité de photocatalyseurs à base de nanotubes de TiO₂ modifiés par α -Bi₂O₃, Bi/ α -Bi₂O₃, Cu, Cu₂O et Cu/Cu₂O notés α -Bi₂O₃/TiNT, Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT, Cu/TiNT, Cu₂O/TiNT et Cu film/Cu₂O/TiNT respectivement a été étudiée et exploitée.

L'ensemble des travaux présentés dans cette thèse s'articule autour de cinq chapitres.

Le **premier chapitre** présente une synthèse bibliographique. D'abord, nous introduisons le principe de la photocatalyse et les principaux matériaux utilisés afin de mieux situer le TiO₂ par rapport aux autres semiconducteurs. Nous présentons ensuite le dioxyde de titane et les solutions envisagées afin d'augmenter son efficacité dans le domaine du visible. Enfin, nous décrivons quelques propriétés physico-chimiques des principaux sensibilisateurs que nous avons choisis.

Le **deuxième chapitre** est consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées dans le présent travail pour la synthèse et la caractérisation des différentes hétérostructures, en évoquant pour chacune d'elles son principe et l'intérêt qu'elle présente. Nous décrivons également les appareillages et les conditions expérimentales adoptées.

Le **troisième chapitre** traite de la préparation des TiNT par anodisation électrochimique, de leur caractérisation et de la mesure de leur activité photoélectrochimique et photocatalytique. L'objectif ultime de ce chapitre est de déterminer les conditions de synthèse optimales qui permettront l'élaboration des hétérostructures.

Le **quatrième chapitre** présente la synthèse des hétérostructures α -Bi₂O₃/TiNT et Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT et leurs caractérisations. Les propriétés photoélectrochimiques et photocatalytiques sont évaluées pour la production de l'hydrogène et pour la dégradation du bleu de méthylène.

Le **cinquième chapitre** porte sur l'élaboration et les résultats des caractérisations physico-chimiques, photoélectrochimiques et photocatalytiques des différents photocatalyseurs à base de TiNT modifiés par Cu₂O, Cu et Cu film/Cu₂O.

En conclusion nous présentons une synthèse des principaux résultats obtenus et nous proposons quelques perspectives pour la continuité de ce travail.

Références

- [1] R.Velmurugan, B. Krishnakumar, R. Kumar , M. Swaminathan, Arab. J. Chem., 5 (2012) 447.
- [2] L.P. Zhu, N.C. Bing, L. L.Wang, H.Y. Jin, G.H. Liao, and L.J. Wang, Dalton. Trans., 41 (2012) 2959.
- [7] B. Ma, J. Kim, T. Wang, J. Li, K. Lin, W. Liu, S. Woo, RSC Adv., 5 (2015) 79815.
- [4] N.H. H. Hairom, A.W.Mohammad, , L.Y. Ng, , A.A. H. Kadhum, Desalin.Water Treat., 54 (2015) 944.
- [5] L. Rekeb, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, Electrochim. Acta, 256 (2017) 162.
- [6] B. Ma, J. Kim, T. Wang, J. Li, K. Lin, W. Liu, S. Woo, RSC Adv., 5 (2015) 79815.
- [7] Z. Guanghonga, D. Hongyan, Z. Yufu L. Yuebin, L. Peng, Rare Metal Mater. Eng., 45 (2016) 1117.
- [8] M. Momeni, Y. Ghayeb, Z. Ghonchehi, Ceram. Int., 41 (2015) 8735.
- [9] S.Y. Moon, B.N. Jeong, Y. Park, Korean J. Chem. Eng., 33 (2016) 2325.

Chapitre I

Revue bibliographique

Introduction

Le présent chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative à notre thème de recherche. Dans un premier temps, nous décrivons quelques généralités sur la photocatalyse hétérogène, nous nous intéressons à la compréhension de son principe en utilisant un semiconducteur, en l'occurrence le dioxyde de titane (TiO_2). Nous décrivons, dans un second temps, quelques applications environnementales du TiO_2 (la dépollution de l'eau et la production d'hydrogène). Nous abordons par la suite les possibilités d'extension de son domaine d'activité dans le visible, nous discutons de la formation d'hétérostructures de type nanoparticules plasmoniques/semiconducteur et semiconducteur/semiconducteur en évoquant particulièrement les mécanismes de transfert de charges possibles.

I.1 Photocatalyse hétérogène

I.1.1 Historique

La photocatalyse a été découverte pour la première fois par Eibner au début du 20^{ème} siècle. L'action de l'oxyde de zinc (ZnO) sous irradiation sur les peintures et le bleu de prusse a été mise en évidence en 1911 [1,2]. En 1921, Renz et al. [3] ont par la suite découvert la photoactivité du TiO_2 ; ils ont constaté un bleuissement du ce dernier irradié par la lumière naturelle en présence de glycérol. Quelques années plus tard, en 1929, Keidel et al. [4] ont observé la décomposition de certains additifs dans les peintures en présence de TiO_2 illuminé. L'oxydation de CO sur ZnO irradié a été étudiée pour la première fois par Doerffler et Hauffe en 1964 [5].

A partir de 1970, Formenti et Teichner ont développé le processus de la photocatalyse hétérogène et leurs premières publications ont porté sur l'oxydation des paraffines et des oléfines sous irradiation UV [6]. En 1972, Fujishima et Honda ont démontré que l'eau pouvait être décomposée en dioxygène (O_2) et en dihydrogène (H_2) sur des électrodes de TiO_2 en subissant simultanément une oxydation et une réduction [7].

Depuis, la photocatalyse a connu un essor considérable d'abord pour la production de H_2 pendant la crise pétrolière de 1973 puis pour la dégradation de polluants aqueux comme les pesticides, les insecticides, les composés azotés et les colorants qui sont susceptibles d'être complètement oxydés en CO_2 et H_2O .

I.1.2 Définition

La photocatalyse est une combinaison de photochimie et de catalyse. La réaction est photochimique du fait qu'elle implique la présence de lumière et catalytique parce qu'elle se fait à la surface d'un catalyseur appelé dans ce cas photocatalyseur.

La photocatalyse peut être définie alors comme étant un processus catalytique qui permet d'accélérer la vitesse des réactions chimiques grâce à des espèces électroniquement excitées (agents oxydants), produites à la surface d'un photocatalyseur par l'absorption d'un photon (rayonnement lumineux). Elle est dite hétérogène quand la substance catalytique (photocatalyseur) est dans un état physique différent de celui des réactifs. Dans notre cas, nous nous focaliserons uniquement sur les processus photocatalytiques où le catalyseur est un semiconducteur.

I.1.2.1 Matériaux semiconducteurs

Dans les matériaux, les niveaux d'énergie ne sont plus discrets comme dans le cas des atomes et des molécules, mais forment des bandes qui peuvent être considérées comme un continuum d'états. Certaines de ces bandes d'énergie sont remplies et d'autres vides.

Dans le cas d'un semiconducteur (SC), on appelle bande de valence (BV), la bande peuplée de plus haute énergie et bande de conduction (BC), la bande vide la plus basse en énergie. Ces deux bandes sont séparées par une autre bande appelée bande interdite (ou selon le terme anglais gap). Ce gap correspond à l'énergie qu'il est nécessaire de fournir au semiconducteur pour promouvoir un électron de la BV vers la BC, et dans le gap se situe également le niveau de fermi du SC, $E_{F,SC}$.

La grande particularité des semiconducteurs est la possibilité d'introduire certaines impuretés qui peuvent augmenter le nombre de porteurs de charge de plusieurs ordres de grandeurs. Il existe de ce fait trois types de semiconducteurs; à savoir :

- Un semiconducteur intrinsèque (i-SC)
- Un semiconducteur de type n (n-SC)
- Un semiconducteur de type p (p-SC)

Les semiconducteurs dopés de type n et p sont appelés semiconducteurs extrinsèques. Le TiO_2 est un semiconducteur naturellement de type n car les porteurs négatifs sont plus nombreux que les porteurs positifs.

I.1.3 Principe et mécanisme de la photocatalyse

Quand un catalyseur semiconducteur de type chalcogénure (oxydes (TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂...etc), ou sulfure (Cds, ZnS...)) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), il se produit une adsorption de ces photons et création des paires électron-trou (e^-h^+), qui se dissocient en photoélectrons dans la BC et phototrous dans la BV selon l'équation suivante [8] :

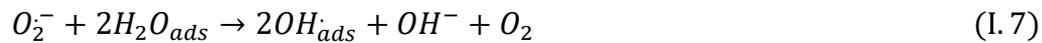


Les électrons et les trous vont migrer vers la surface du catalyseur permettant ainsi l'activation de réactions d'oxydation et de réduction avec les espèces adsorbées.

Le trou photogénéré peut réagir directement avec le polluant adsorbé (eq. I.2), comme il peut oxyder une molécule d'eau ou un anion hydroxyle adsorbé à la surface du photocatalyseur pour former un radical hydroxyle très réactif (eqs. I.3 et I.4), participant à la dégradation des polluants (eq. I.5) [9].



L'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbée et former un radical superoxyde (eq. I.6). Ces radicaux superoxydes peuvent agir comme des pièges et ainsi augmenter la durée de vie des charges photogénérées. Ils peuvent également réagir avec des molécules d'eau adsorbées (eq. I.7), pour former des radicaux hydroxyles capables d'oxyder les polluants organiques [10].



La Figure (I.1) ci-dessous montre la génération d'espèces oxydantes par un semiconducteur et leurs modes d'action sur les polluants.

Le processus photocatalytique peut être décomposé en six étapes indépendantes [11] :

1. Transfert des réactifs du milieu vers la surface du catalyseur
2. Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur
3. Activation du catalyseur par adsorption de la lumière et création des paires électron-trou qui vont migrer à la surface du catalyseur
4. Réaction dans la phase adsorbée (réaction redox à la surface)

5. Désorption des produits
6. Évacuation des produits de la région de l'interface catalyseur/milieu

La réaction photocatalytique se produit en phase adsorbée sur le catalyseur activé par la lumière. La seule différence avec la catalyse classique est le mode d'activation du catalyseur (étape 3) dans lequel l'activation thermique est remplacée par une activation photonique.

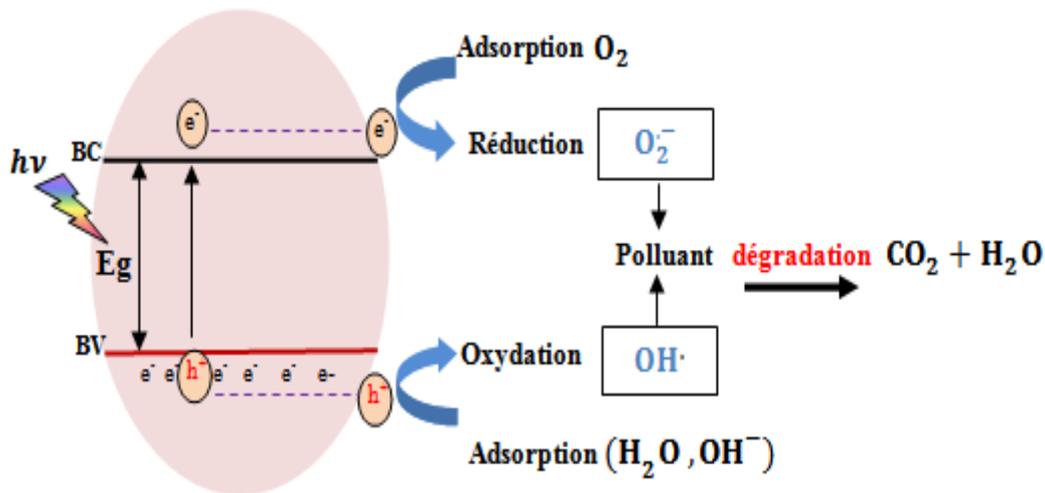


Figure (I. 1). Schéma illustrant le principe de la photocatalyse.

I.1.4 Cinétique de la réaction photocatalytique

I.1.4.1 Généralités sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption est la première étape nécessaire dans le processus photocatalytique, c'est un phénomène physico-chimique, qui se traduit par une interaction entre une molécule adsorbable (polluant) et la surface d'un solide (catalyseur). Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface du catalyseur et les molécules de l'adsorbat. Elle est donc favorisée sur des matériaux ayant d'importantes surfaces spécifiques. Les forces responsables de ce phénomène, agissant entre le catalyseur et l'adsorbat peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption :

a) La physisorption : C'est une interaction entre le réactif et la surface du catalyseur conduisant à la formation de liaisons de faibles énergies de type Van Der Waals. La couche d'adsorption peut être multimoléculaire sans spécification de site d'absorption.

b) La chimisorption : C'est, quant à elle, une interaction chimique avec une énergie de liaison supérieure à 40 kJ/mole sur un site d'absorption spécifique. Ce mode induit une réaction chimique entre l'espèce en solution et la phase solide et ainsi formation de liaisons de type covalent.

I.1.4.2 Isotherme d'adsorption (Langmuir-Hinshelwood)

L'isotherme d'adsorption, qui exprime la variation de la quantité Q adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C du composé adsorbable à une température donnée ($Q = f(C)$), est déterminée de manière expérimentale. Plusieurs types ont été proposés pour l'étude de l'adsorption, le plus utilisé pour modéliser le phénomène photocatalytique est l'isotherme de type I ou isotherme de « Langmuir » [12] (Figure I.2).

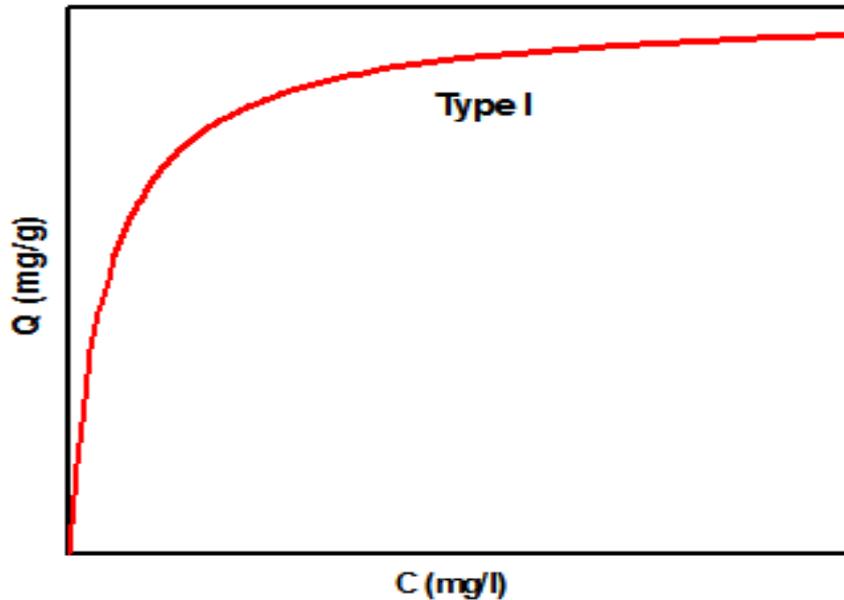


Figure (I. 2). *Isotherme d'adsorption* de premier type.

Le modèle de Langmuir décrit la plupart des réactions d'adsorption. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption. De plus, la facilité d'application de ce modèle a contribué à faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption [13, 14]. Le modèle a été développé initialement pour caractériser des réactions hétérogènes en phase gazeuse [15], il a été ensuite utilisé par Ollis [16] pour décrire des réactions liquide-solide.

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule (adsorption monocouche). On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante.

A partir de ces hypothèses, la vitesse de dégradation photocatalytique (V) est proportionnelle au taux de recouvrement (θ) de la surface du catalyseur par le polluant, c'est-à-dire à la quantité de polluant adsorbé à la surface de catalyseur [17] (figure I.3). L'expression de la vitesse dans un réacteur fermé (batch) est donnée par l'équation suivante :

$$V = -\frac{dC}{dt} = k'\theta \quad (\text{I. 8})$$

Le taux de recouvrement θ s'écrit :

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (\text{I. 9})$$

L'expression de la vitesse de Langmuir-Hinshelwood s'écrit donc :

$$V = \frac{k' KC}{1 + KC} \quad (\text{I. 10})$$

Où k' constante cinétique de dégradation, K constante d'adsorption du substrat.

Pour de grandes concentrations en polluants, $KC \gg 1$, la vitesse de réaction tend vers la constante K , elle est maximale et d'ordre zéro [18].

Pour de faibles concentrations en polluants, le produit (KC) devient négligeable devant 1 ($KC \ll 1$), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration du polluant. La cinétique de réaction peut alors être considérée du premier ordre par rapport à la concentration du polluant et l'équation devient :

$$V = k' KC = k C \quad (\text{I. 11})$$

Cette équation peut être simplifiée et transformée pour avoir une équation d'ordre apparent 1 :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k \cdot t \quad (\text{I. 12})$$

La variation $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse de premier ordre (k).

Généralement, une cinétique du premier ordre est appropriée pour une gamme de concentrations qui peut aller jusqu'à quelques ppm et plusieurs études ont confirmé qu'on pouvait utiliser ce modèle cinétique [19].

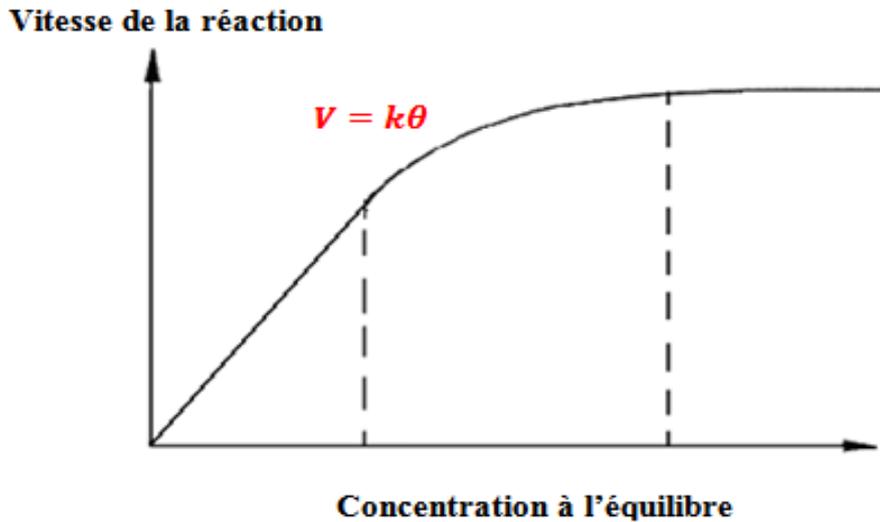


Figure (I. 3). Variation de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre [16].

I.1.5 Principales applications de la photocatalyse

Les principales applications de la photocatalyse concernent la production de l'hydrogène, la dépollution de l'eau [20, 21] et le traitement de l'air [22, 23]. En effet, le processus photocatalytique permet la décomposition de nombreux polluants inorganiques (nitrite, sulfite...) et organiques (tels que les colorants et d'autres composés : C_2H_2 , toluène...).

I.1.5.1 Production de dihydrogène par photocatalyse

La production d'hydrogène par photocatalyse se base sur la décomposition de nombreuses espèces organiques (alcools, acides, ...). L'objectif principal de la photocatalyse reste toutefois d'utiliser directement l'eau ou des effluents pollués comme source d'hydrogène. Il existe deux procédés pour la production de l'hydrogène par photocatalyse à partir de l'eau :

a) Photocatalytique (PC) : appelé photodissociation de l'eau (Water splitting) (Figure I.4). Cette technique repose sur l'utilisation d'un matériau semiconducteur capable d'absorber et de convertir la lumière pour produire de manière propre de l'hydrogène et de l'oxygène tout en préservant l'environnement.

Le mécanisme de dissociation de l'eau en utilisant les charges photogénérées suite à l'excitation d'un semiconducteur, suit deux demi réactions électrochimiques (eq. I.13) et (eq. I.14), où la molécule d'eau est oxydée en dioxygène (O_2) par les trous (h_{BV}^+). Les protons issus de l'oxydation de l'eau sont ensuite réduits par les électrons (e_{BC}^-) en dihydrogène (H_2).



Pour que ces deux demi réactions se produisent, le photocatalyseur doit être judicieusement choisi, ce dernier doit avoir une bande de conduction ayant une énergie supérieure (en valeur absolue) au potentiel redox standard de la réduction des protons en dihydrogène, et une bande de valence inférieure en énergie au potentiel de l'oxydation de l'eau en dioxygène, mais également avoir une largeur de bande interdite permettant l'absorption de longueurs d'onde correspondants au spectre solaire.

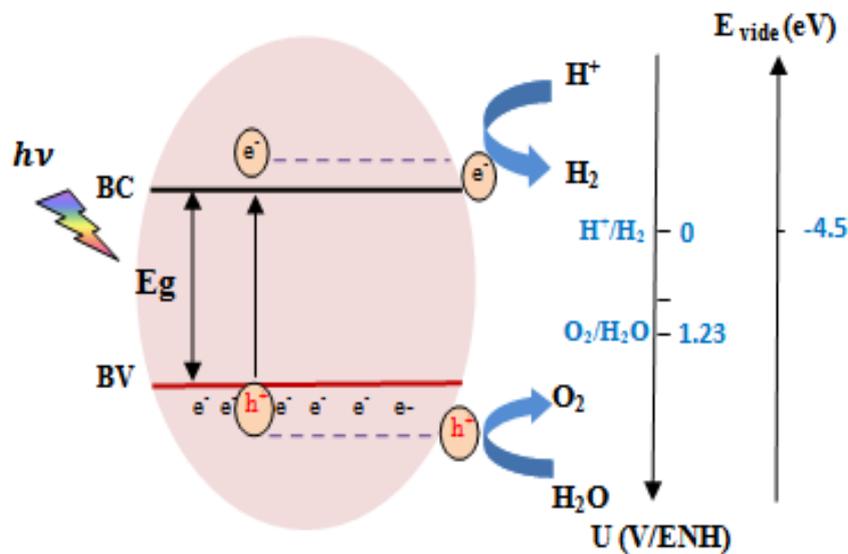


Figure (I. 4). Schéma de principe de la photodissociation de l'eau.

b) Photoélectrocatalyse (PEC) : est un procédé qui couple la photocatalyse et l'électrolyse. Le principe de la photoélectrocatalyse de l'eau pour la production d'hydrogène a été découvert en 1972 par Fujishima et Honda [7]. Le procédé de production d'hydrogène par dissociation photoélectrocatalytique ressemble à l'électrolyse, la différence étant qu'une partie importante de l'énergie apportée au système provient d'une source lumineuse, ce qui limite largement le potentiel à appliquer et par conséquent la consommation d'énergie électrique. La cellule PEC est composée de deux compartiments séparés, l'un avec la photoanode et l'électrode de référence, et l'autre avec la contre électrode, une cathode (Pt) ou bien une photocathode (semiconducteur de type p). Ces deux compartiments sont séparés par une membrane à protons, ce qui permet de séparer spatialement la production d'hydrogène et la production d'oxygène.

En photoélectrocatalyse, les phénomènes qui ont lieu sont les mêmes qu'en photocatalyse. Le semiconducteur absorbe la radiation lumineuse, ce qui entraîne la formation de paires électron-trou. Les trous photogénérés vont oxyder la molécule d'eau en dioxygène et en protons. Le fait d'appliquer un potentiel positif au système entraîne une augmentation de la courbure des bandes et donc une meilleure séparation des porteurs de charge photogénérés (Figure I.5). Les électrons sont attirés vers le circuit extérieur et les trous traversent l'interface SC/électrolyte. Les électrons migrent à la contre électrode où ils vont réduire les protons qui ont traversé la membrane pour produire de l'hydrogène.

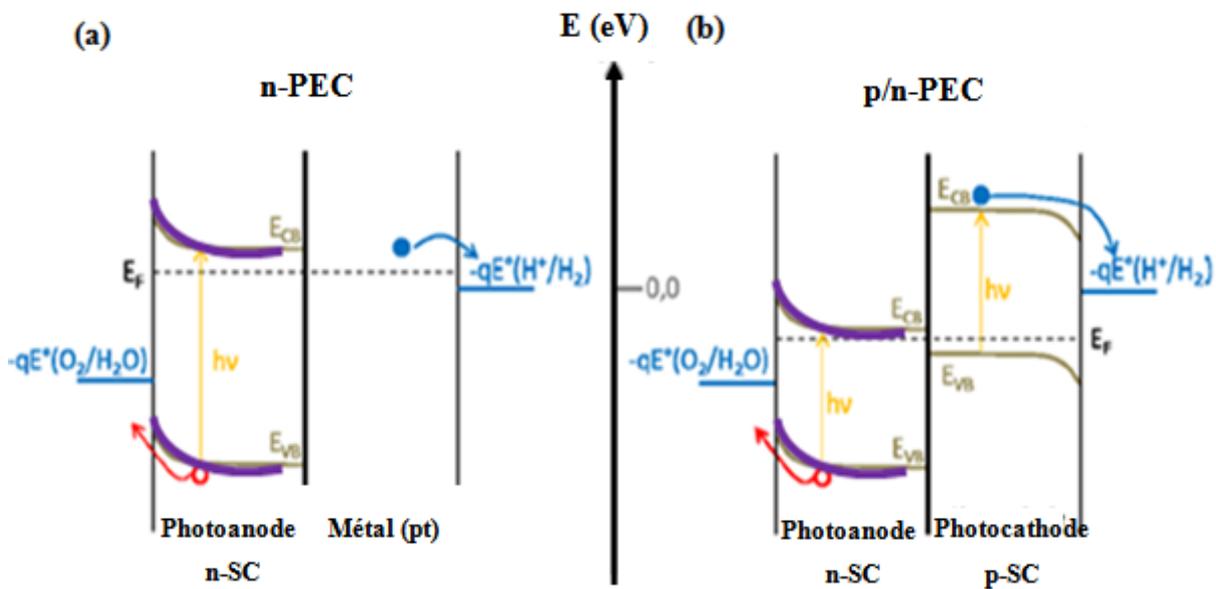


Figure (I. 5). Schéma de principe de la cellule de photoélectrocatalyse (a) n-PEC (cathode pt) et (b) p/n-PEC (photocathode SC type p) [24].

I.1.5.2 Dépollution de l'eau (dégradation de substances organiques)

La photooxydation est un procédé qui permet la destruction de certains composés toxiques et/ou polluants présents dans les effluents industriels. Elle consiste à la minéralisation, c'est-à-dire à la conversion totale en CO_2 des polluants organiques. La minéralisation d'une molécule organique par dégradation photocatalytique n'est pas instantanée, mais passe par différentes étapes de dégradation intermédiaires. Nous pouvons citer à titre d'exemple la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM), étant donné qu'il a été pris comme colorant modèle pour nos tests de dégradation photocatalytique.

Le BM (3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium) est un composé aromatique hétérocyclique ayant la formule moléculaire $C_{16}H_{18}ClN_3S$. La formule développée du BM est donnée par la figure (I.6) ci-dessous.

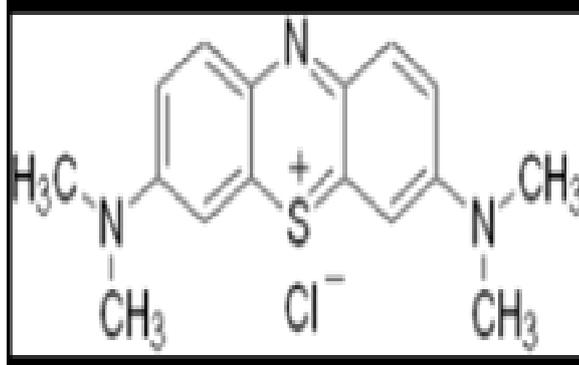
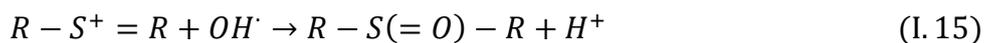


Figure (I. 6). Structure semi développée du BM.

Cette molécule est très utilisée pour caractériser les systèmes photocatalytiques en solution aqueuse. La cinétique de dégradation peut facilement être suivie en mesurant l'évolution de l'absorption de la molécule vers 663 nm. En revanche, afin de caractériser les sous produits de la réaction, des analyses de masse et/ou par chromatographie sont indispensables.

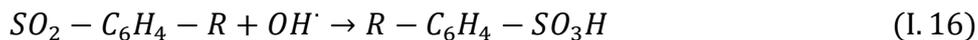
- **Mécanisme de photodégradation du BM**

La première étape de dégradation du BM est la rupture de la liaison $C - S^+ = C$, induisant une ouverture du cycle aromatique central.

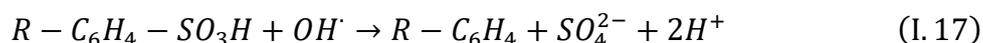


Une seconde attaque des radicaux $OH \cdot$ sur le groupement sulfoxyde mène à la dissociation des deux cycles benzéniques. Le soufre se trouve dans un état d'oxydation +V.

Une troisième attaque par les radicaux permet l'oxydation du soufre +V dans son état d'oxydation le plus stable et maximal +VI, par formation d'acide sulfonique.



Le relargage d'ions sulfate SO_4^{2-} résulte d'une quatrième attaque des radicaux $OH \cdot$.



Les radicaux $R - C_6H_4$ créés sont alors continuellement dégradés jusqu'à obtention d'une molécule de type phénolique. Ces différentes étapes de dégradation sont représentées sur la figure (I.7).

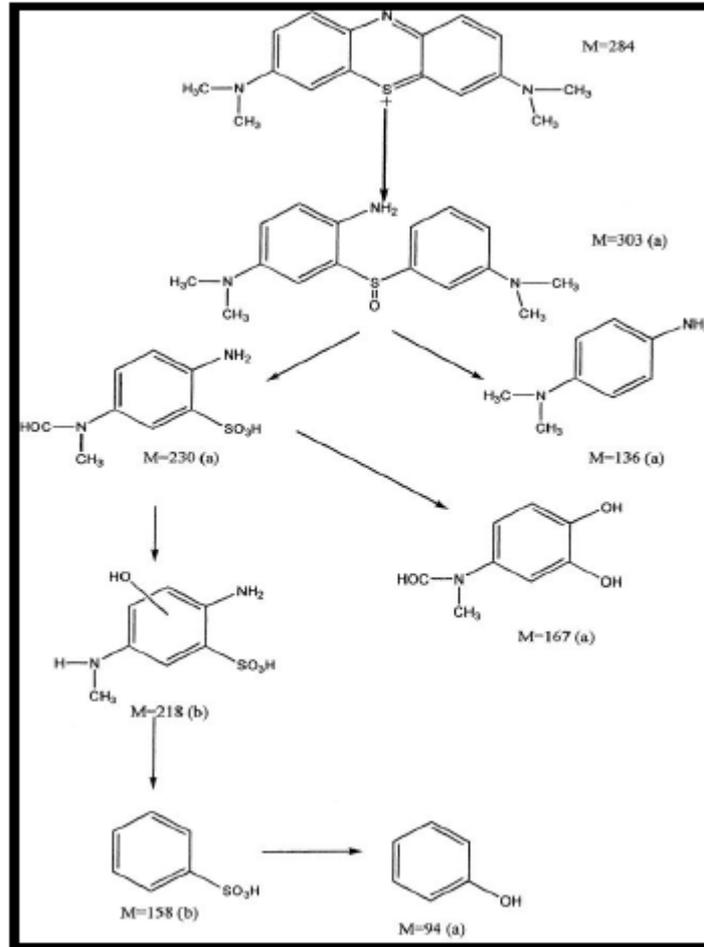


Figure (I. 7). Mécanisme de photodégradation du BM. Les différentes étapes correspondant aux sous produits stables détectés [25].

I.2 Principaux semiconducteurs utilisés en photocatalyse

En photocatalyse, les matériaux employés sont le plus souvent des oxydes ou des sulfures semiconducteurs tels que : TiO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , CdS , ZnS , SrTiO_3 ..etc. Ces matériaux présentent des bandes interdites de largeurs suffisantes pour permettre le processus photocatalytique [26, 27]. La plupart de ces semiconducteurs ont l'avantage d'absorber une fraction plus importante du spectre solaire par rapport au TiO_2 , mais présentent tout de même le problème d'instabilité durant l'oxydation photocatalytique. Le TiO_2 , au contraire apparaît comme le plus intéressant vis-à-vis de la stabilité. C'est le semiconducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et de sa grande efficacité à minéraliser les polluants organiques [28]. Les positions de ses bandes de valence et de conduction sont idéales pour l'accomplissement non seulement des réactions (I.3 et I.6) mais également des réactions de formation de dihydrogène à partir de l'eau (I.13 et I.14).

Bien que d'autres oxydes métalliques possèdent le même effet (le WO_3 par exemple), le TiO_2 est de loin le plus utilisé et le plus étudié.

La figure (I.8) suivante montre les bandes interdites de plusieurs semiconducteurs et quelques potentiels standards de couples d'oxydoréduction. Afin d'oxyder une espèce adsorbée, le potentiel de la BV du semiconducteur doit être plus positif que le potentiel redox de l'adsorbat, alors que pour réduire une espèce chimique, la BC du semiconducteur doit être plus négative que le potentiel redox de l'espèce chimique.

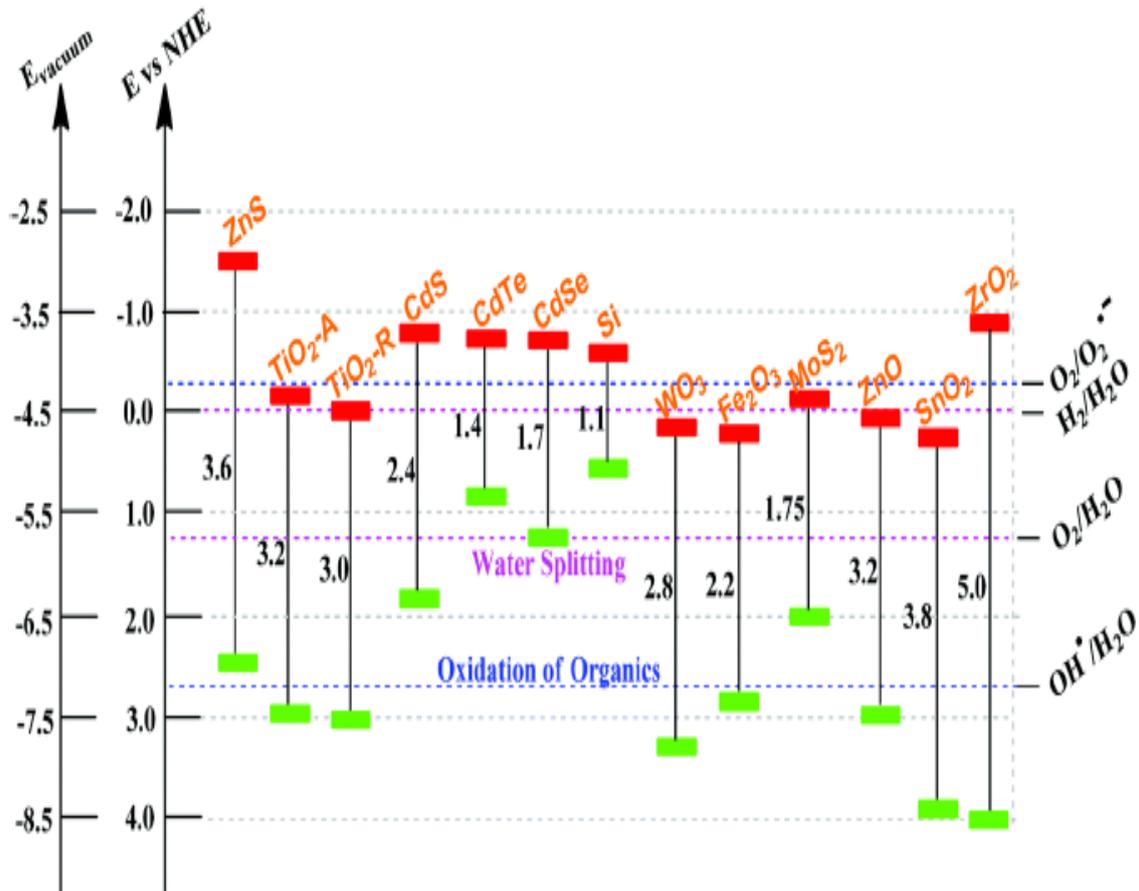


Figure (I. 8). Energies de bandes interdites de quelques semiconducteurs et leurs positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes [29].

La figure (I.9) suivante représente un graphique montrant l'évolution du nombre de publications scientifiques liées à la photocatalyse hétérogène avec comme photocatalyseur le TiO_2 .

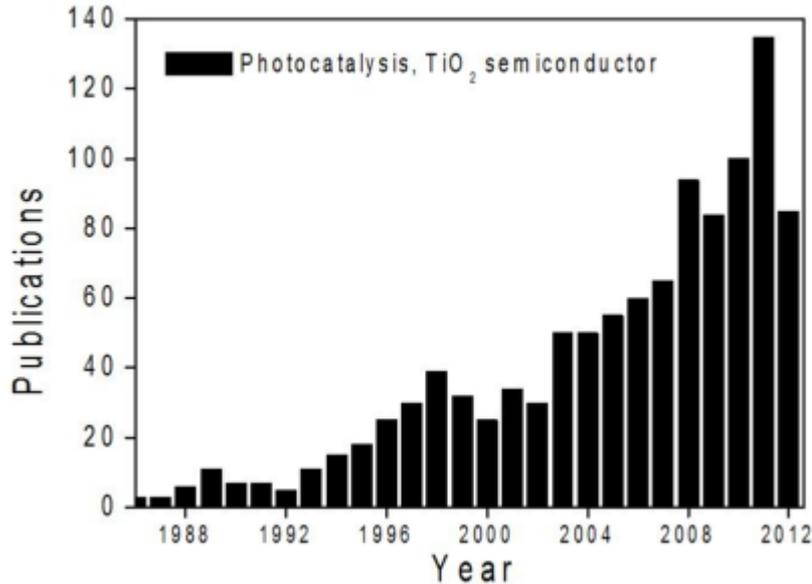


Figure (I. 9). Evolution du nombre de publications par an (avec TiO_2 comme photocatalyseur) [30].

L'activité photocatalytique du TiO_2 dépend fortement de ses caractéristiques structurales et de ses propriétés de surface. La forme sous laquelle il est utilisé va également avoir un impact important sur l'efficacité photocatalytique de TiO_2 . On trouve principalement des utilisations en suspension et sous forme immobilisée (particules, films et nanotubes).

I.2.1 Photocatalyseur à base de TiO_2

I.2.1.1 Propriétés structurales

Le TiO_2 est un matériau solide cristallin qui existe dans la nature sous plusieurs formes cristallines (Figure I.10), les plus connues sont : le rutile, la brookite et l'anatase. Ces deux dernières sont des phases métastables conduisant lors d'un traitement thermique à des températures supérieures à 500°C (valeur seuil variable selon la taille des particules) au rutile, phase thermodynamiquement stable [31, 32]. Cependant, la stabilité peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique, l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille est inférieure à 14 nm [33]. Des études de conductivité sur les deux phases ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, électrons et trous, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile [34, 35]. La vitesse de recombinaison des porteurs de charge est plus grande pour le rutile. Pour cela, le TiO_2 en phase anatase présente un grand potentiel d'application dans les domaines du photovoltaïque et de la photocatalyse, notamment dans la dépollution de l'air et de l'eau [36]. Par conséquent, dans cette thèse, nous nous sommes focalisés sur le cas de l'anatase, où tous les échantillons synthétisés ont été obtenus sous cette variété cristalline.

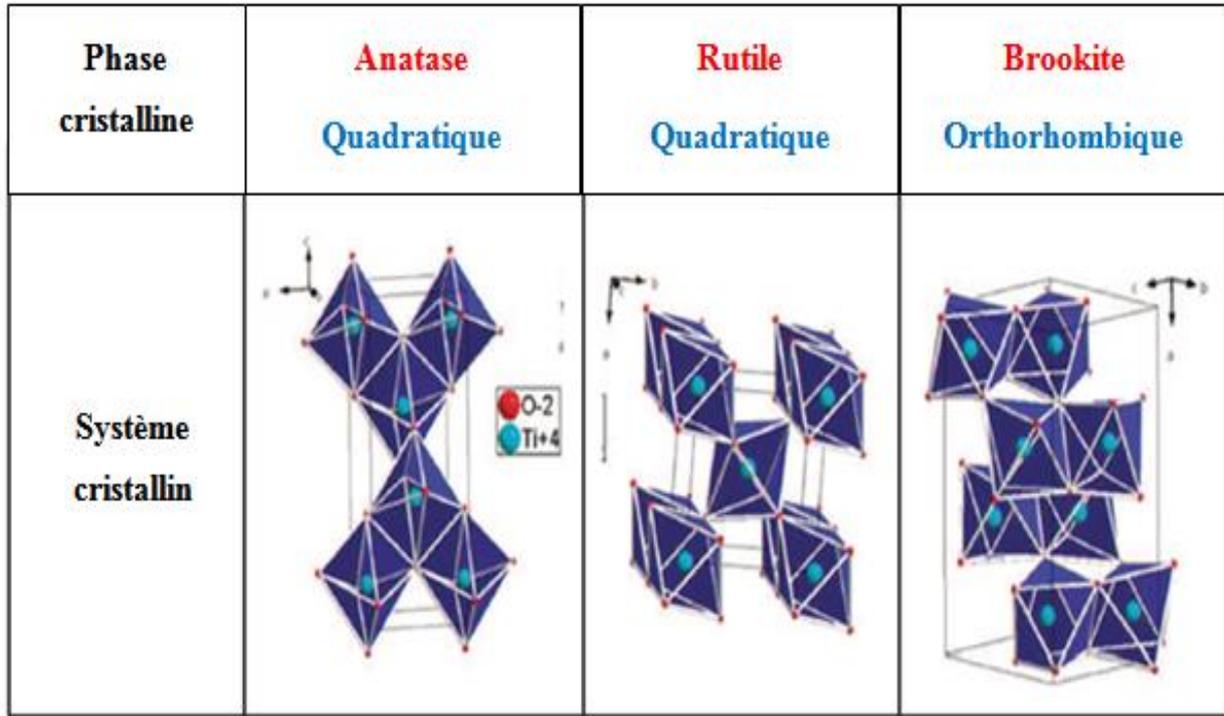


Figure (I. 10). Représentation schématique de la maille cristalline de TiO_2 sous ses trois formes [37].

- **Cristallographie de la phase anatase**

Les propriétés photocatalytiques et photovoltaïques de TiO_2 dépendent de la nature de la phase, mais aussi de la structure cristalline. Ainsi, pour décrire la photoactivité de la phase anatase, il est important d'identifier sa structure cristallographique et la face cristalline active. L'anatase cristallise dans un système quadratique, groupe d'espace ($I4_1amd$) dont les paramètres de maille sont $a = 3.78 \text{ \AA}$ et $c = 9.52 \text{ \AA}$ [38]. La structure cristalline est formée par un enchainement d'octaèdres où chaque Ti^{4+} est entouré de six ions O^{2-} . Ces octaèdres reliés entre eux par des arêtes, sont allongés suivant l'axe c (Figure I.11). A la surface d'un monocristal d'anatase, le plan (101) (Figure I.11 (b)) [39] est le plan le plus répandu à cause de sa plus grande stabilité par rapport au plan (001). Le plan (001) est plus ondulé et est constitué d'atomes de titane de coordination 5 notés (5c-Ti) [40] et d'atomes d'oxygène pontant (2c-O) comme atomes terminaux au sommet de l'ondulation (Figure I.11 (a)). Ces atomes de titane sont caractérisés par une faible densité électronique et constituent de ce fait des sites acides de Lewis donc des sites actifs. A la surface des plans (101), on retrouve de la même manière des (5c-Ti) et (2c-O) mais dans ce cas, la structure est moins ondulée ce qui entraîne une activité moindre pour ces sites.

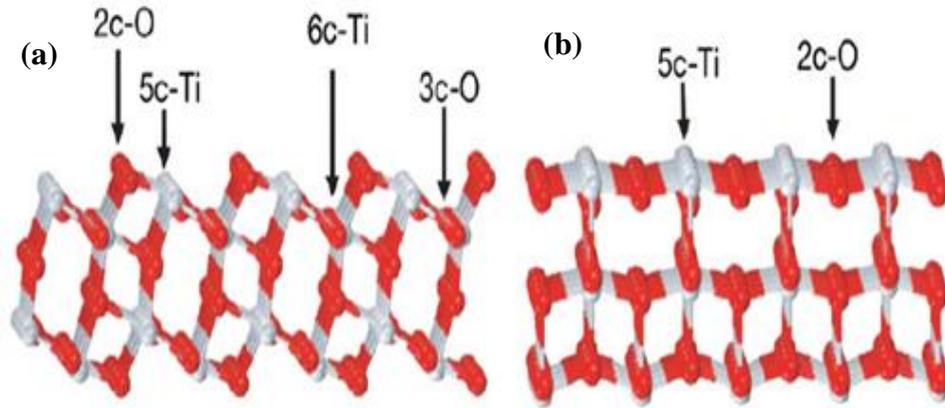


Figure (I. 11). (a) le plan (001), (b) le plan (101) de la phase anatase [39].

I.2.1.2 Propriétés électroniques et optiques

La structure électronique de bandes diffère d'une phase à une autre pour le TiO_2 . Selon le polymorphe étudié, on peut voir les états électroniques des motifs TiO_6 comme des états atomiques du titane modifiés par un champ cristallin d'oxygène spécifique selon la différence de distorsion de l'octaèdre de base TiO_6 . Ainsi, les structures de bandes s'en trouvent modifiées à leur tour. La figure (I.12 (a)) présente les structures de bandes des trois polymorphes stables à basse pression du TiO_2 [41].

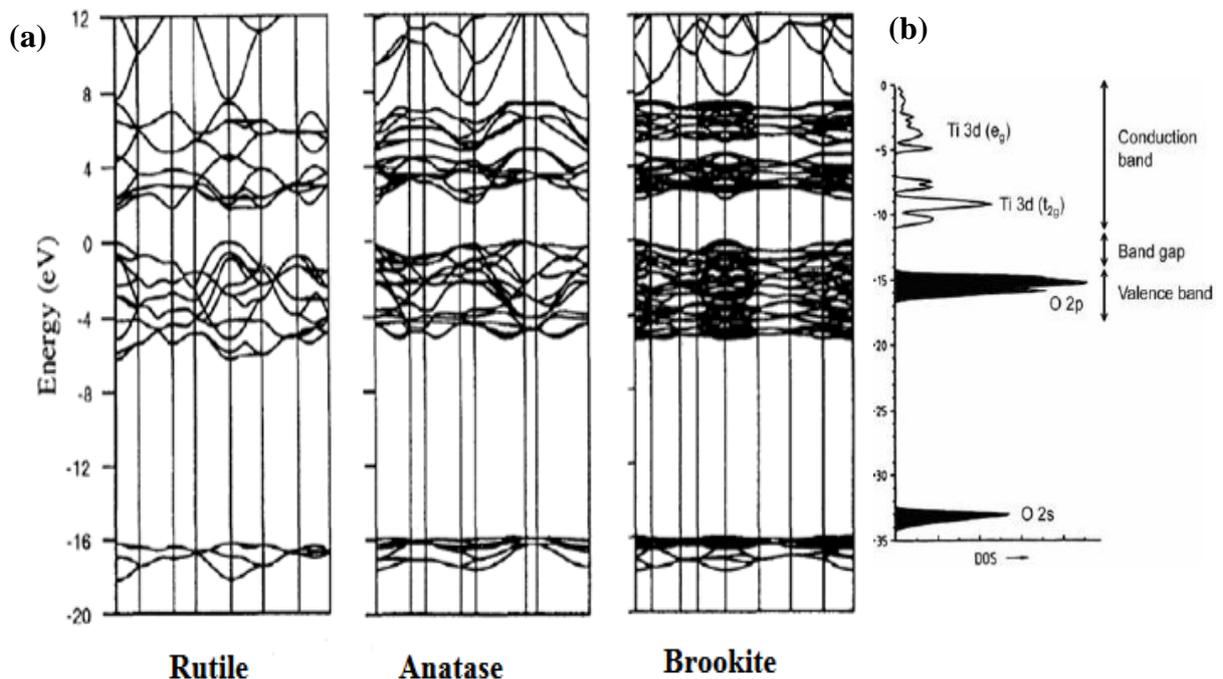


Figure (I. 12). (a) Structure de bandes calculées du rutile, l'anatase, et la brookite [41].
(b) Densité d'états (DOS) de TiO_2 rutile [42].

Au niveau électronique, TiO_2 est un semiconducteur dont le haut de sa BV est principalement composé des orbitales 2p de l'oxygène tandis que le bas de sa BC est principalement composé des orbitales 3d du titane. Le TiO_2 est ainsi un matériau semiconducteur avec un large gap (Figure I.12 (b)). Le gap peut être indirect ou direct (Figure I.13). La bande interdite de l'anatase selon Chiarello et al. [43] est de type indirect, c'est-à-dire que l'énergie maximum de sa BV n'est pas dans la même position cristallographique que le minimum de sa BC. Ceci induit une absorption plus difficile des photons mais moins de recombinaisons des porteurs de charges. Par contre, le rutile possède une bande interdite directe, c'est-à-dire que l'énergie maximale de sa BV est à la même position cristallographique que le minimum de sa BC. Ceci facilite l'absorption des photons mais aussi la recombinaison des porteurs de charges. La mobilité des porteurs de charges est meilleure pour l'anatase que pour le rutile, ce qui assure un meilleur transfert de charges vers la surface du catalyseur.

Dans l'oxyde massif, les valeurs des gaps varient selon le polymorphe étudié; le gap est de 3.2 eV pour l'anatase (soit 384 nm), cette énergie ne permet qu'une activation dans le domaine des UV-A ($\lambda < 384$ nm) et de 3.0 eV (soit 411 nm) pour le rutile et 3,10 eV (soit 400 nm) pour la brookite, ce qui permet une activation dans le début du spectre visible ($\lambda < 411$ nm) [44]. Il a été démontré que la taille des particules de TiO_2 pouvait influencer la valeur du gap ; Sakai et al. [45] ont montré qu'à l'échelle nanométrique, le bas de la BC est décalé de 0.1 V, alors que le haut de la BV est décalé de 0.5 V.

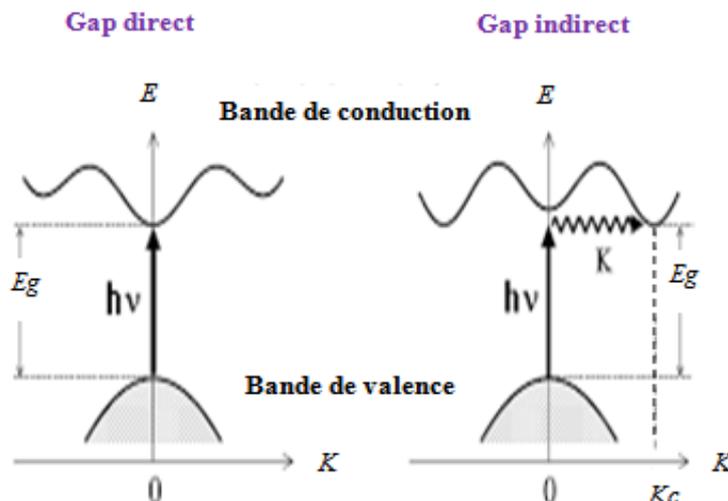


Figure (I. 13). Illustration des différents types de bandes interdites [41].

I.2.1.3 Propriétés semiconductrices

Du point de vue de la conduction électronique, TiO_2 se comporte comme un semiconducteur de type n, c'est-à-dire que les porteurs de charge majoritaires sont les

électrons. Ceci s'explique par la présence de lacunes d'oxygène dans la structure. Ces dernières sont compensées en charge par la présence d'ions Ti^{3+} parmi les cations Ti^{4+} du réseau de TiO_2 .

a) Comportement de l'interface n-SC/Electrolyte à l'obscurité

La mise en contact d'un SC avec une solution contenant un couple redox, fait développer un état d'équilibre par le transfert de charges entre le SC et l'électrolyte. Cela se traduit par un appauvrissement ou un enrichissement de la concentration en porteurs majoritaires dans le SC au voisinage de sa surface. Cette mise en équilibre correspondra donc à une égalisation entre le niveau de Fermi du SC ($E_{F,SC}$) et celui caractéristique du couple redox au sein de l'électrolyte ($E_{F,redox}$). L'égalisation des niveaux de Fermi au sein de TiO_2 et de l'électrolyte se traduit par l'établissement d'une différence de potentiel électrique qui s'établit dans une zone ou couche d'épaisseur variable appelée « Zone de Charge d'Espace » (ZCE). Le champ électrique étant responsable de l'accumulation de charges opposées de part et d'autre de l'interface (de la même manière que se charge un condensateur).

Le sens du transfert de charges entre le SC et l'électrolyte dépend de la position relative des niveaux de Fermi des deux phases ($E_{F,SC}$ et $E_{F,redox}$) avant leur mise en contact. Les niveaux d'énergie de la BC et de la BV subissent une courbure, qui suit le déplacement du niveau de Fermi, tout en maintenant constante la hauteur du gap d'énergie. Cette courbure entraîne une redistribution des charges dans la ZCE du SC. La figure (I.14) représente les exemples de l'interface n-SC/électrolyte pour un semiconducteur de type n avec : (a) $E_{F,SC} = E_{F,redox}$ (b) $E_{F,SC} > E_{F,redox}$ et (c) $E_{F,SC} < E_{F,redox}$.

i. Dans le cas où $E_{F,SC} = E_{F,redox}$, nous avons une situation d'équilibre, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de transfert de charges entre les deux phases. Le SC est dit en situation de bandes plates (Figure I.14 (a)). Cette appellation vient du fait que dans ces conditions, il y a absence de charges d'espace et donc de champ électrique, les bandes ne sont pas courbées. Le potentiel de l'électrode par rapport à une référence de potentiel dans l'électrolyte est appelé potentiel de bandes plates (U_{FB}).

ii. Dans le cas où $E_{F,SC} > E_{F,redox}$, les électrons vont se mouvoir du SC (qui prend une charge positive) vers la surface (qui se charge négativement), d'où création d'une zone appauvrie en porteurs majoritaires du côté du SC (ZCE). Le champ électrique résultant de l'excès de charges ralentit le transfert électronique jusqu'à son arrêt. Une barrière énergétique (barrière Schottky) se forme à l'interface avec une forte courbure de bandes vers le haut (Figure I.14 (b)). Pour quitter le SC et passer en solution, l'électron doit donc surmonter la barrière Schottky (Φ_{sc}) qui traduit également la chute de potentiel dans la ZCE.

iii. Dans le cas où $E_{F, SC} < E_{F, redox}$, les électrons vont se mouvoir de la surface (qui prend une charge positive) vers le SC (qui se charge négativement) d'où création d'une zone accumulée en porteurs majoritaires du côté du SC (ZCE). Une barrière énergétique (barrière Schottky) se forme à l'interface avec une forte courbure de bandes vers le bas (Figure I.14 (c)).

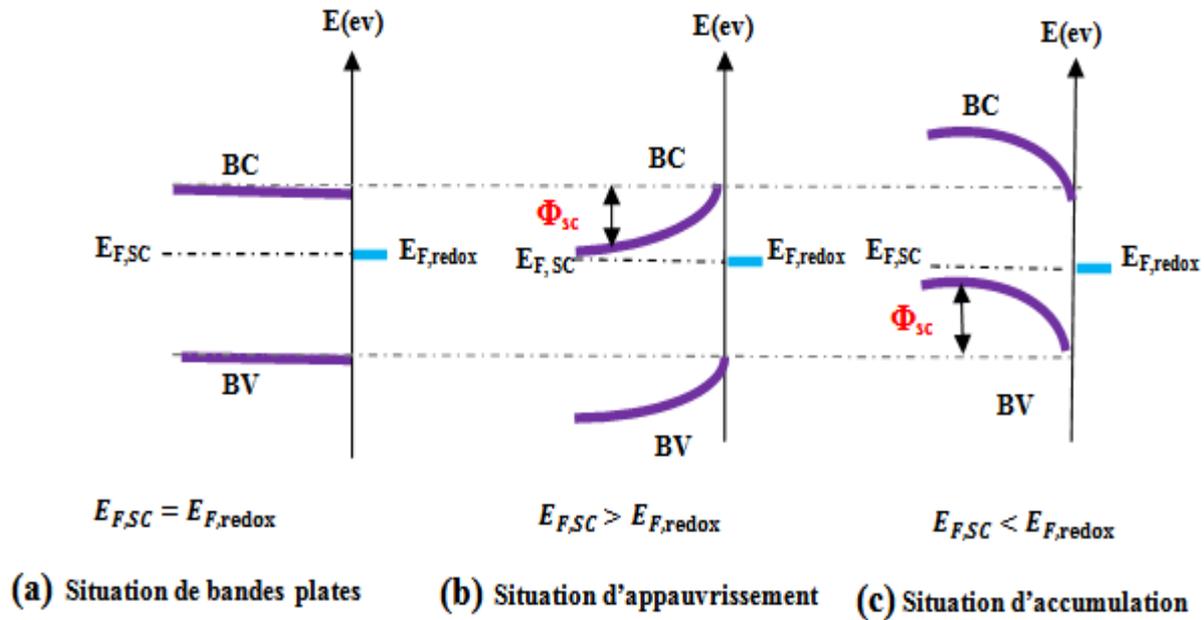


Figure (I. 14). Différentes situations d'équilibre n-SC/Electrolyte.

Il est possible de s'écarter de l'équilibre en polarisant le SC par rapport à la solution. L'effet de la polarisation est de modifier la courbure des bandes dans le TiO_2 . Le potentiel de bandes plates, qui est atteint lorsque cette courbure s'annule, marque la frontière entre les situations d'appauvrissement et d'accumulation des électrons.

La figure (I.15) montre les deux situations d'application de potentiel dans le cas d'un semiconducteur de type n (cas du TiO_2). La modification de la courbure des bandes du SC lors de l'application d'un potentiel est appelée « band bending ». Dans cette situation, l'énergie des bandes est fixe et la position du niveau de Fermi est ajustée selon la courbure des bandes (l'écart entre la BC et le niveau de Fermi reste constant). La courbure des bandes issue de l'application d'un potentiel est un phénomène important à considérer, car le sens de la courbure détermine le sens de migration des porteurs de charge. Ainsi :

i. Lorsque la polarisation est positive le potentiel $U_{imposé} > U_{FB}$, la courbure des bandes se fait vers le haut, les porteurs majoritaires (électrons) migrent vers le volume (bulk) et les trous diffusent à travers l'interface avec l'électrolyte, cette situation correspond au régime d'appauvrissement.

ii. A l'inverse, pour une polarisation négative $U_{\text{imposé}} < U_{\text{FB}}$, la courbure de bande se fait vers le bas, ce qui va entraîner la migration des électrons à travers l'interface vers l'électrolyte (les électrons peuvent être utilisés dans le cas d'une réduction) tandis que les porteurs minoritaires (trous) vont migrer vers le bulk du matériau pour s'accumuler à la surface de l'électrode dans la ZCE; cette situation correspond au régime d'accumulation.

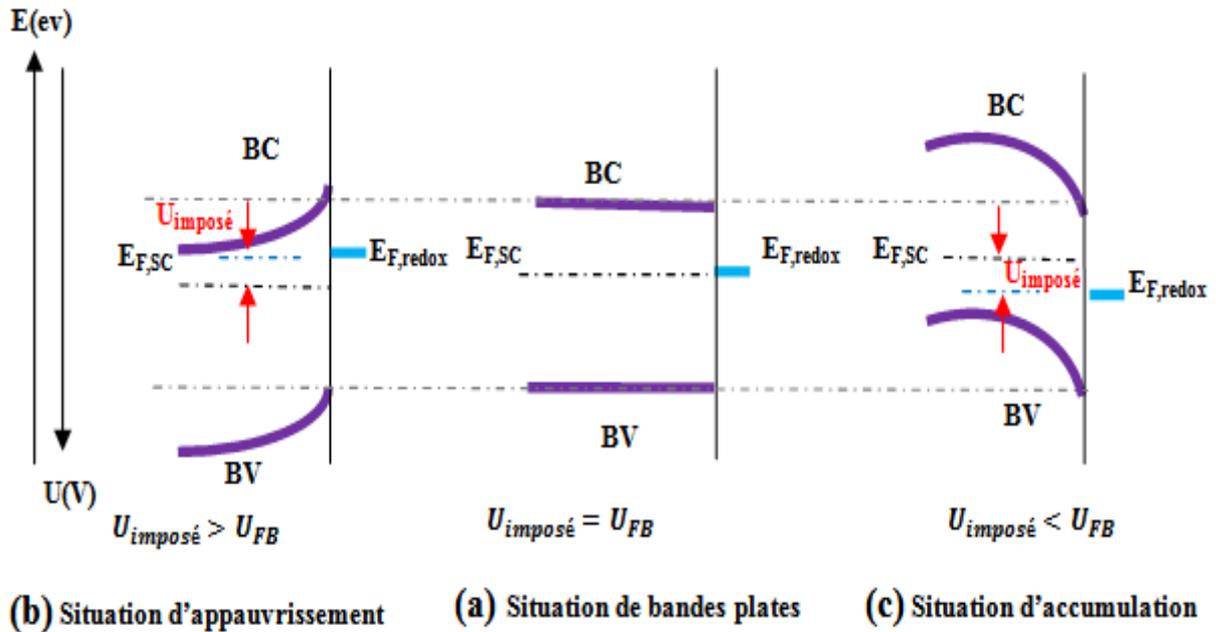


Figure (I. 15). Comportement de l'interface n-SC/EL lors de l'application d'un potentiel $U_{\text{imposé}}$.

b) Comportement de l'interface n-SC/Electrolyte sous éclaircissement

Lorsqu'un semiconducteur se trouve éclairé au moyen de photons d'énergie supérieure au gap, les photons sont absorbés, créant alors une paire électron-trou. Cette paire est séparée sous l'effet du champ électrique existant dans la ZCE. Les porteurs minoritaires sont alors entraînés vers la surface du semiconducteur tandis que les porteurs majoritaires sont entraînés vers le circuit externe, générant ainsi un courant sous illumination, appelé photocourant. Un photopotential ΔU_{ph} apparaît, qui diminue la courbure des bandes du semiconducteur comme on peut le voir sur la figure (I.16) dans le cas d'un semiconducteur de type n.

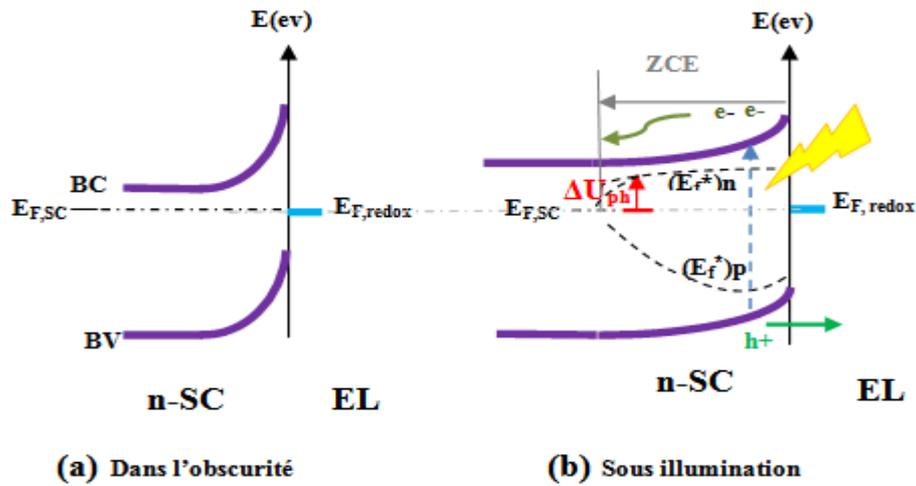


Figure (I. 16). Représentation schématique des bandes d'un semiconducteur de type n en contact avec un électrolyte : (a) dans l'obscurité et (b) sous illumination.

Ainsi, le photocourant apparaît dans le régime de déplétion, dans lequel le champ électrique au sein de la ZCE du semiconducteur est important. Au potentiel de bande plate, la ZCE disparaît, il n'y a donc plus de séparation des charges photogénérées, qui par conséquent se recombinent et annulent le photocourant. Sur la figure (I.17), les courbes $I = f(U)$ obtenues à l'obscurité et sous éclairissement présentent une allure de vague qui débute au voisinage du potentiel de bande plate. Le photocourant est proportionnel au flux lumineux incident. Le courant total observé prend également en compte le courant dans l'obscurité, ainsi :

$$I_{total} = I_{ph} + I_{obscurité} \quad (I.19)$$

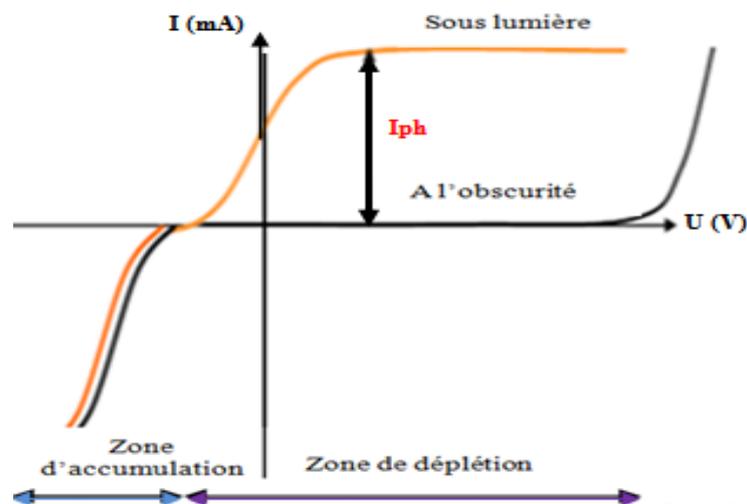


Figure (I. 17). Courbe $I = f(U)$ à l'obscurité et sous éclairissement pour un semiconducteur de type n.

I.2.1.4 Nanostructures de TiO_2

Le développement exponentiel de la recherche en nanosciences et nanotechnologies a donné naissance à différentes morphologies de nanostructure de TiO_2 (nanoparticules, nanocolonnes, nanofils, nanotubes etc.). Dans l'ordre chronologique d'utilisation de TiO_2 nanostructuré, les nanoparticules ont donné lieu aux premières applications. La grande surface spécifique disponible dans un film de nanoparticules compactées a été particulièrement exploitée dans le domaine de la photocatalyse. Néanmoins, pour des applications en photovoltaïque (cellules à colorants) et en photoélectrocatalyse, les nanoparticules de TiO_2 se sont révélées moins intéressantes. En effet, le cheminement des électrons à travers la couche se fait de manière aléatoire, l'électron doit passer de particule en particule pour arriver au titane métallique. Ce parcours est très peu favorable car l'électron passe par de nombreux joints de grains qui sont des centres de recombinaison pour les électrons et les trous photogénérés (Figure 1.18 (a)). En revanche, dans le cas des nanotubes verticalement orientés, les électrons et les trous photogénérés ont un parcours perpendiculaire rectiligne, ce qui permet de réduire de manière importante le taux de recombinaison (Figure 1.18 (b)). De plus, le parcours rectiligne des électrons vers le titane métallique est optimum le long des nanotubes et la dimension des parois est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyens des trous photogénérés, ce qui permet de les évacuer plus facilement vers le milieu pour donner des réactions avant leur recombinaison [46].

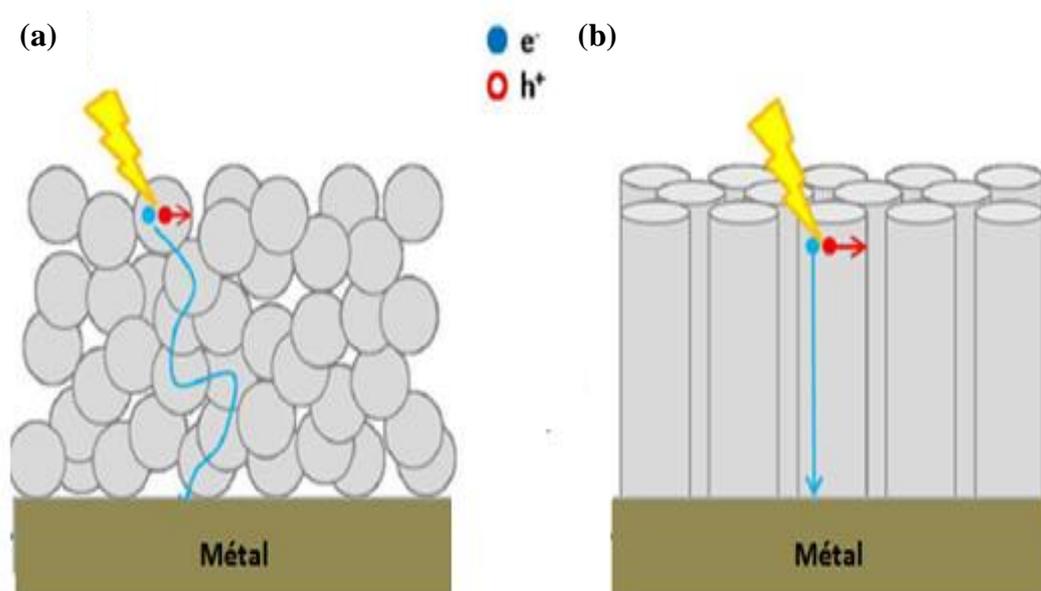


Figure (I. 18). *Parcours des porteurs de charges à l'intérieur du TiO_2 : (a) dans les nanoparticules et (b) le long d'une structure unidimensionnelle de type nanotubes.*

I.2.2 Limites de l'activité photocatalytique de TiO_2

Comme évoqué plus haut, TiO_2 est actuellement le photocatalyseur le plus fréquemment utilisé. Cependant ce matériau présente deux insuffisances :

i. Une large bande interdite (3.2 eV pour l'anatase) ne permettant d'absorber que dans le domaine des UV (gamme de longueurs d'onde ne présentant qu'une faible partie du spectre solaire (4%) comme le montre la figure I.19 suivante).

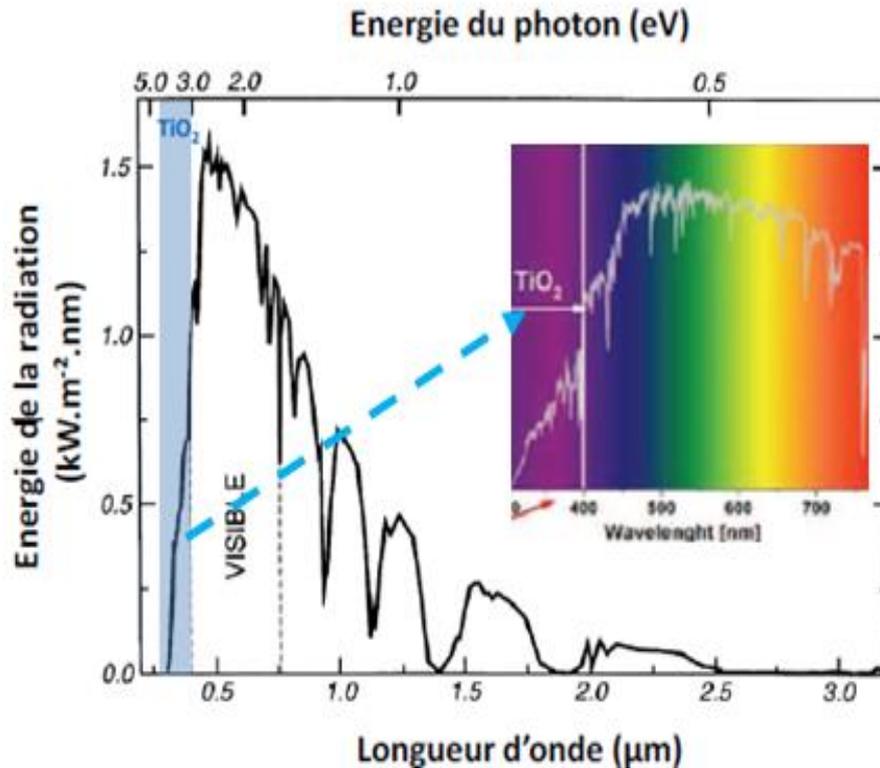


Figure (I. 19). *Spectre solaire et énergie absorbée par TiO_2 d'après [47].*

ii. Une grande vitesse de recombinaison des paires électron-trou photogénérées, entraînant une forte réduction du rendement de photoconversion. La durée de vie d'un électron photogénéré étant autour de 10 ns [48]. Différents phénomènes de recombinaison peuvent avoir lieu après photogénération de la paire électron-trou par le TiO_2 . Ces phénomènes sont de différentes natures et peuvent varier selon les conditions opératoires, notamment la température et la présence d'interface avec le semiconducteur. La figure (I.20) montre qu'après absorption de la radiation, les électrons et les trous peuvent se recombiner immédiatement (recombinaison bulk) s'ils ne migrent pas à la surface du TiO_2 . Une fois à l'interface avec le milieu, les électrons et les trous peuvent aussi se recombiner (recombinaison en surface).

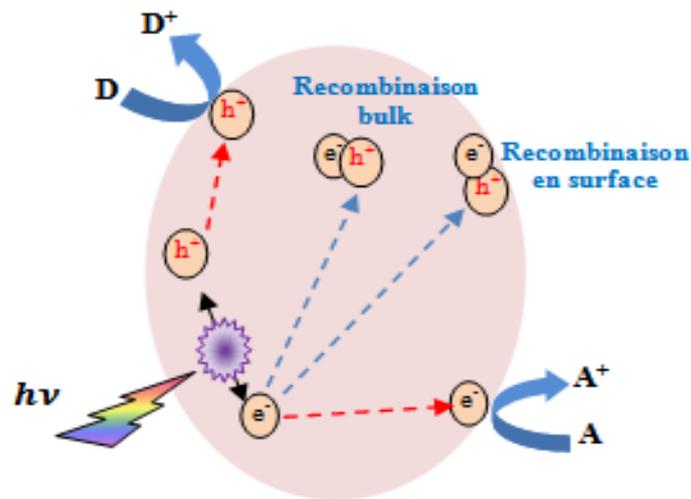


Figure (I. 20). *Processus de recombinaison des porteurs de charge après absorption d'énergie lumineuse par TiO₂.*

I.2.3 Amélioration des performances photocatalytiques de TiO₂

Afin de contourner ces deux limitations particulières, un certain nombre de stratégies a été proposé pour améliorer les caractéristiques d'absorption de la lumière et pour augmenter les durées de vie caractéristiques des porteurs de charge. Parmi les stratégies adoptées, nous citerons :

I.2.3.1 Modification morphologique

Quelques améliorations des performances photocatalytiques du TiO₂ ont été obtenues dans l'UV en préparant TiO₂ sous forme nanostructuré : nanotubes, nanocolonnes, nanofibres, nanobâtonnets ...etc. Cependant, leurs efficacités demeurent toujours faibles dans le domaine du visible. C'est pourquoi les chercheurs se sont orientés vers d'autres stratégies qui permettent une modification des propriétés physico-chimiques. Dans les paragraphes qui vont suivre seront détaillées les techniques susceptibles d'induire une meilleure efficacité photocatalytique sous irradiation visible.

I.2.3.2 Sensibilisation avec des colorants (dye sensitization)

Cette méthode consiste à utiliser un colorant organique ou un complexe métallique absorbé à la surface du semiconducteur. Après absorption de la lumière visible, le colorant organique va passer dans un état électronique excité et il en résulte un transfert de charges vers TiO₂. Ces charges agissent ensuite comme des charges propres à TiO₂ et participent aux réactions de surface. Cette méthode est généralement utilisée pour la production de

dihydrogène. Ikeda et al. [49] ont obtenu une absorption du TiO_2 dans le domaine allant de 550 à 600 nm avec le bi-naphtalène comme colorant sensibilisateur.

I.2.3.3 Dopage chimique

Le dopage cationique ou anionique consiste à substituer des atomes de titane par des cations métalliques de transition (V^{4+} , Mo^{5+} , Rh^{3+} , Fe^{3+} , W^{5+}) [50, 51] ou bien à substituer des atomes d'oxygène par des anions tels que l'azote (N) [52] et le soufre (S) [53]. Dans ce cas, il est souhaitable de conserver la structure cristallographique initiale pour préserver les propriétés photocatalytiques du TiO_2 . Ce dopage permet d'étendre l'absorption de TiO_2 au visible en créant des niveaux énergétiques dans le gap ou en décalant de façon adéquate la bande de valence ou la bande de conduction de TiO_2 [54].

I.2.3.4 Formation d'hétérostructures

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

a) Hétérostructure de type métal/semiconducteur (M/SC) : appelé aussi jonction (ou contact) Schottky, son principe consiste à greffer ou à déposer des nanoparticules métalliques sur le TiO_2 et ainsi créer une interface nanoparticules métalliques/ TiO_2 .

A titre d'exemple, on s'intéresse à une interface entre un SC de type-n (TiO_2) et un métal (Au) dont le travail de sortie ($q\Phi_M$) est plus grand que le travail de sortie du SC ($q\Phi_S$) (Figure I.21).

Lors de la formation de l'interface entre le métal et le semiconducteur, il y a équilibrage entre le niveau de Fermi du semiconducteur et celui du métal, ce qui entraîne selon le niveau de Fermi du métal, soit la formation d'un contact ohmique, soit la formation d'une barrière Schottky.

Dans le cas d'un contact ohmique ($q\Phi_M < q\Phi_S$), le transfert de charge entre le SC et le métal peut se faire.

Par contre, dans le cas d'une barrière Schottky, il n'y a pas de transfert de charges possible, cette situation devient différente dès lors que le système est sous illumination. La formation de la paire électron-trou dans les bandes d'énergie du semiconducteur entraîne un changement des populations et donc un éclatement du niveau de Fermi. Ceci résulte en un déséquilibre entre le niveau de Fermi du semiconducteur et le travail de sortie du métal. En effet, l'élévation du niveau de Fermi entraîne une différence entre le travail de sortie du métal

et celui du SC sous illumination ($q\Phi'_s$). Ce qui permet aux électrons photogénérés de traverser la barrière Schottky par effet tunnel pour atteindre le métal, où leur état d'énergie sera inférieur. Le retour de l'électron du métal vers le SC étant impossible, cet effet permet de diminuer de façon considérable le phénomène de recombinaison des porteurs de charges photogénérés [55, 56]. Ces différents phénomènes sont montrés dans la figure (I.21 (b)).

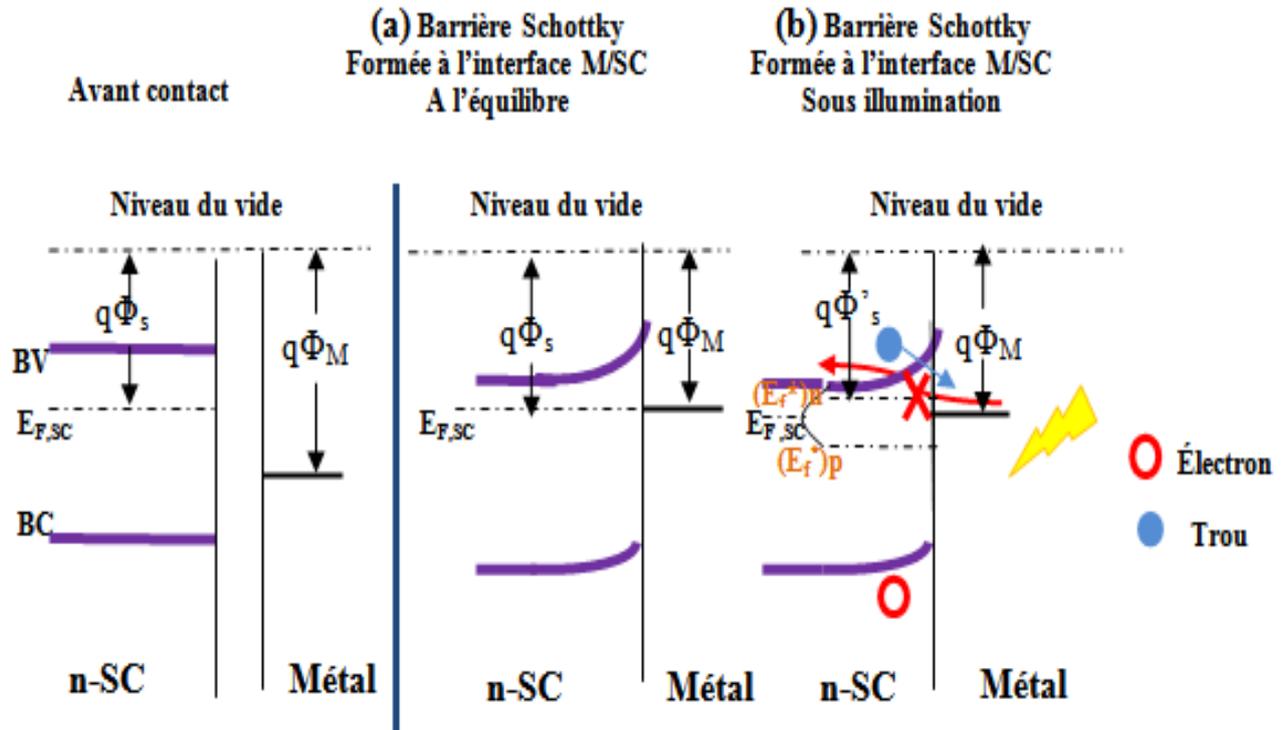


Figure (I. 21). Barrière Schottky à l'interface Métal/SC de type n
(a) à l'équilibre, (b) sous illumination.

Un autre effet intéressant de l'ajout de nanoparticules métalliques est la génération de plasmons de surface. Les plasmons de surface sont des ondes électromagnétiques associées à une oscillation collective des électrons libres à la surface du métal.

Le couplage entre un semiconducteur et un système plasmonique, comme par exemple le couplage entre le TiO_2 et les nanoparticules métalliques telles que Ag, Au ou Cu, entraîne différents mécanismes d'absorption de la lumière ainsi qu'un transfert d'énergie. Il faut distinguer le mécanisme d'injection d'électrons chauds depuis la nanoparticule métallique vers la bande de conduction du semiconducteur et l'exaltation de l'absorption de la lumière par le semiconducteur due à l'intensification du champ lors de la résonance plasmonique de la nanoparticule métallique. Les deux mécanismes sont présentés sur la figure (I.22).

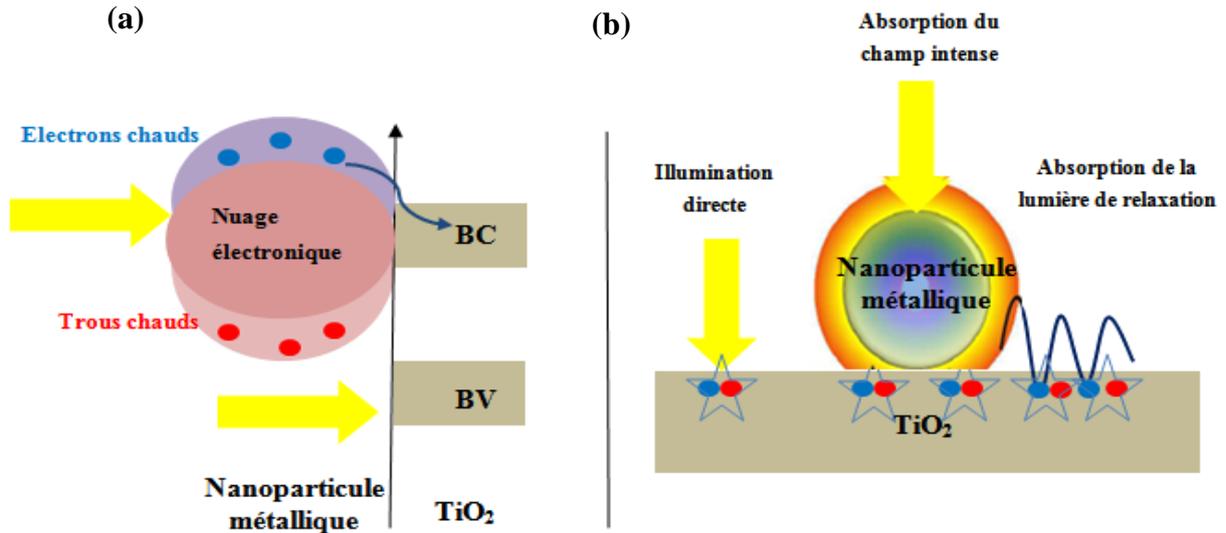


Figure (I. 22). (a) Mécanisme d'injection d'électrons chauds depuis la nanoparticule métallique vers la bande de conduction du SC et (b) Exaltation de l'absorption du SC due à l'intensification du champ par la résonance plasmoniques de la nanoparticule métallique.

Afin de bien comprendre comment la lumière interagit avec ce système complexe, il est important de bien connaître les positions des niveaux d'énergie des systèmes individuels. Les positions des bandes d'énergie de TiO_2 sont bien connues, mais il est important de prendre en compte le phénomène de courbure de bande à l'interface avec un métal. Les bandes d'énergie des nanoparticules métalliques sont quant à elles, moins connues et dépendent fortement de leurs interactions avec la lumière.

En fonction de la nature des particules métalliques et de la position de leur bande plasmonique, l'un ou l'autre mécanisme sera prédominant voire exclusif dans certain cas.

Linic et al. [57] donnent une explication à ces différents mécanismes. Sous l'influence d'un champ électromagnétique incident, l'oscillation du nuage électronique crée des zones plus ou moins riches en électrons et en trous autour de la particule formant ainsi des électrons et des trous chauds [58]. Comme tout électron excité, les électrons chauds sont susceptibles de se relaxer vers un état d'énergie inférieur au niveau d'énergie correspondant à l'énergie d'oscillation du nuage électronique. Si le niveau énergétique de la bande de conduction du SC est inférieur à ce niveau, les électrons chauds se relaxent et migrent vers la bande de conduction du SC.

Le second mécanisme de transfert d'énergie entre le semiconducteur et les nanoparticules métalliques consiste en l'intensification du champ électromagnétique autour

des nanoparticules et la diffusion photonique sur la surface du semiconducteur provenant de la relaxation des plasmons de surface de la nanoparticule métallique.

Quand le champ électromagnétique incident entre en résonance avec le nuage électronique de la nanoparticule métallique, le champ proche de la nanoparticule devient plus intense sur une distance atteignant plusieurs nanomètres autour de la nanoparticule. Ce champ intense à sa surface entraîne une augmentation du nombre de paires électrons-trous. Les porteurs de charges minoritaires (les trous) ayant un libre parcours moyen assez faible, ce sont ceux photogénérés près de la surface qui seront le plus à même de réagir avec les espèces en solution avant de se recombiner.

Le champ intense résultant de la résonance plasmonique se dissipe par émission photonique diffuse. Ces ondes électromagnétiques se propagent le long de la surface du semiconducteur, et peuvent aussi être absorbées et entraîner la formation de paires électron-trou, contribuant au gain de l'activité globale.

Comme évoqué précédemment, ces deux mécanismes sont la plupart du temps simultanés, mais l'un ou l'autre peut être prépondérant. Il faut distinguer le cas où il y a un recouvrement, en terme de longueur d'onde, entre le gap du semiconducteur et la résonance plasmonique des nanoparticules et le cas où il y a absence de recouvrement. A titre illustratif, dans le cas du couple Ag/TiO₂, il y a recouvrement entre la résonance plasmonique de nanoparticules d'Ag et le gap de TiO₂. En effet, la résonance plasmonique des nanosphères d'Ag de diamètre compris entre 15 et 25 nm se situe à une longueur d'onde de 400 nm, cette dernière coïncide avec le début de l'absorption de TiO₂ [59]. Dans ce cas, la nanoparticule d'Ag va intensifier la lumière autour de 400 nm et la formation de paires électrons-trous dans TiO₂ va augmenter puisqu'il absorbe ces longueurs d'onde. Alors que pour des nanosphères d'Ag de même diamètre, la résonance plasmonique se situe à 520 nm, et le TiO₂ n'a pas d'activité à cette longueur d'onde quelque soit l'intensité de la lumière. Cependant, une bonne activité a été signalée pour Au/TiO₂ grâce au mécanisme de transfert d'électrons chauds depuis le niveau d'énergie de la bande plasmonique de l'Ag vers la BC de TiO₂ [60].

b) Hétérostructures de type semiconducteur/semiconducteur (SC/SC) : dans ce cas, en fonction de la valeur des gaps et des potentiels des bandes de valence et de conduction, la structure électronique de l'hétérostructure peut être cataloguée en trois classes distinctes, l'hétérojonction de type I, de type II et celle de type III [61].

i. Pour le **Type I** (Figure I.23 (a)), les positions de la BV et de la BC du semiconducteur possédant le plus petit gap se retrouvent confinées entre celles du semiconducteur à plus grand gap; ainsi les charges photogénérées vont migrer vers la BC et la BV les plus favorables

énergétiquement et vont s'accumuler dans un seul semiconducteur, ce qui ne conduit pas à une meilleure séparation de charges et réduit même l'efficacité des réactions redox.

ii. Pour le **type III** (Figure I.23 (c)), le transfert de charges ne peut pas avoir lieu sous illumination, ceci est dû à l'absence de recouvrement entre les potentiels des bandes des deux semiconducteurs.

iii. En ce qui concerne, l'hétérostructure **de type II** (Figure I.23 (b)), les niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction des deux semiconducteurs sont idéalement disposées en quinconce.

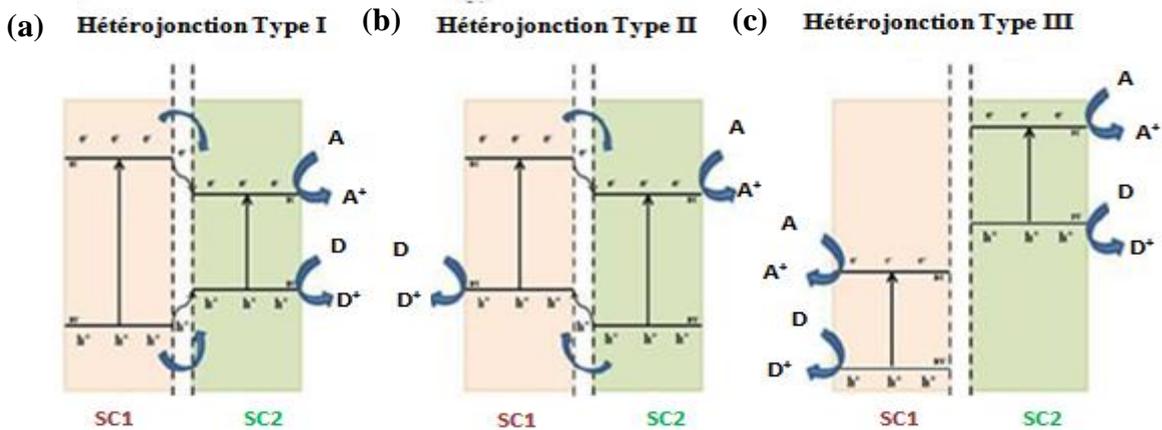


Figure (I. 23). Représentation schématique des diagrammes de bande des trois différents types d'hétérojonctions sous illumination. (a) type I, (b) type II, (c) type III [61].

• **Transfert de charges entre deux semiconducteurs dans le cas d'une hétérojonction de type II**

Selon le type de transfert de charges et suivant les positions relatives des BC et des BV des deux semiconducteurs et leurs énergies de bande interdite, différentes configurations des systèmes d'hétérojonction entre deux semiconducteurs (Figure I.24) peuvent se présenter [62]:

i. Dans le cas où l'énergie de la BC du SC₂ est plus positive que celle du SC₁ et l'énergie de la BV du SC₂ est plus positive que celle du SC₁ et dans le cas où les deux semiconducteurs sont activés par la même excitation lumineuse, il y aura un **transfert de charges vectoriel** des trous vers le semiconducteur possédant la BV la plus positive et les électrons vers le semiconducteur possédant la BC la plus négative. Cette situation se présente par exemple dans le cas des hétérostructures suivantes : anatase/rutile, Cds/TiO₂, PbS/TiO₂ et Co₃O₄/BiVO₄.

ii. Quand le SC₂ possède une largeur de bande interdite plus petite que celle du SC₁, alors le SC₂ peut être activé par des photons de longueur d'onde du visible. Les électrons photogénérés sur le SC₂ peuvent ainsi être transférés vers la BC de SC₁, si cette dernière est idéalement

placée d'un point de vue énergétique. Ce phénomène est appelé **sensibilisation**. Il n'y a pas de transfert de trous. On peut citer le cas des hétérostructures suivantes : H_2PtCl_6/TiO_2 , Cu_2O/TiO_2 et $CdSe/TiO_2$.

iii. Un **schéma en Z direct** correspond au cas où les électrons de la BC de SC_1 migrent vers la BV du SC_2 , induisant la promotion d'autres électrons vers la BC de ce SC. Exemple : WO_3/TiO_2 et ZnO/CdS .

iv. Un **schéma en Z indirect** correspond au cas où les électrons d'un SC_1 ne passent pas directement dans la BV de l'autre SC_2 mais par l'intermédiaire d'une espèce qui se réduit au passage des électrons puis s'oxyde par les trous venant de la BV de l'autre SC_2 . On peut citer l'exemple des hétérostructures suivantes: RuO_2/WO_3 , $Pt-WO_3/Pt-SrTiO_3$, avec comme médiateurs redox : Fe^{2+}/Fe^{3+} , I^-/IO_3^- et Br^-/BrO_3^- .

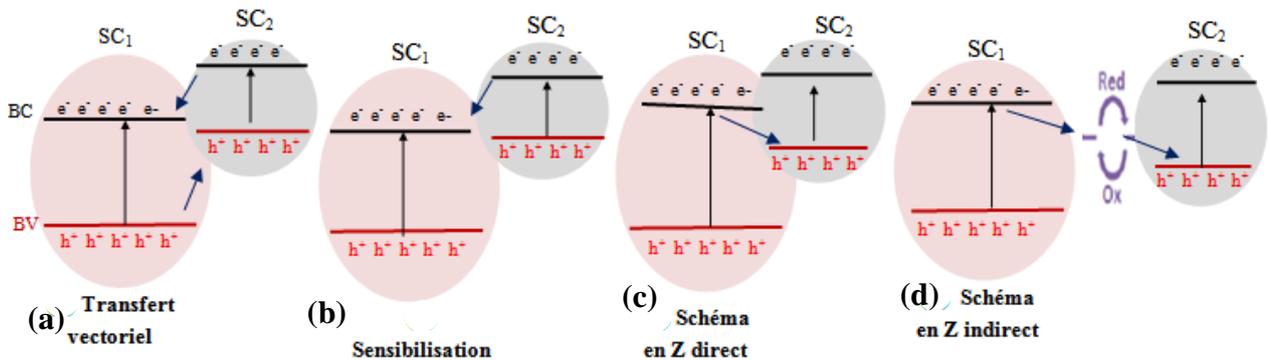


Figure (I. 24).Schéma illustrant les différents transferts de charges possibles entre deux semiconducteurs.

En résumé, dans le cas d'hétérostructures SC/TiO_2 , une meilleure séparation de charges et une bonne absorption dans le visible sont conditionnées par :

- Une disposition adéquate des bandes de valence et de conduction des deux semiconducteurs (hétérojonction de type II).
- Un Couplage intime entre les deux semiconducteurs (le contact le plus intime possible entre les deux semiconducteurs est essentiel pour permettre le transfert des charge sans trop de résistance).
- Une irradiation et une excitation simultanée des deux semiconducteurs pour favoriser un transfert vectoriel de charges et/ou un couplage de TiO_2 avec un autre semiconducteur à faible gap absorbant dans le visible.

I.3 Choix des matériaux

Le but de ce travail est d'étendre le spectre d'absorbance de la lumière de TiO_2 dans le domaine du visible afin d'obtenir une meilleur exploitation du spectre solaire. Une approche alternative est d'associer TiO_2 à un composé absorbant aux longueurs d'onde du visible et capable de transférer son excitation à TiO_2 . Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'hétérojonctions de différents types : SC/TiO_2 , M/TiO_2 et M/SC/TiO_2 . Notre choix s'est porté sur deux types d'oxydes métalliques semiconducteurs de type p pour former des jonctions avec TiO_2 : Cu_2O et Bi_2O_3 et sur des nanoparticules de même nature métallique présentant des effets plasmoniques : Bi et Cu.

I.3.1 Bismuth

Le bismuth est un élément chimique appartenant au groupe V de la classification périodique. Il fait partie des éléments semi métalliques et est caractérisé par un très petit nombre de charges libres. Cet élément présente des propriétés physiques particulières qui le distinguent des métaux et des semiconducteurs. Ceci provient du fait que la BC et la BV de ces solides se recouvrent peu [63]. Comparativement aux métaux nobles et au Cu qui présentent de fortes résonances de plasmons de surface dans le visible, le Bi comme Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb présentent des résonances plasmons dans la région UV [64]. Les LSPR ont été rapportés récemment dans le cas des nanoparticules de bismuth [65]; les auteurs ont montré par modélisation qu'en fonction de leur taille et de leur milieu, les nanoparticules de Bi présentaient des LSPR dans une large gamme de radiations allant de la région UV jusqu'à la région IR, ce qui les rend très intéressants.

Les différentes propriétés physico-chimiques du bismuth sont résumées dans le Tableau ci-dessous.

Tableau (I.1). *Propriétés physico-chimiques du bismuth.*

| | |
|----------------------------|----------------------------------------|
| Symbole | Bi |
| Numéro atomique | 83 |
| Configuration électronique | $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^2 6sp^3$ |
| Système cristallin | rhomboédrique |
| Masse atomique | 208.96 g/mole |
| Conductivité électrique | $0.867 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ |
| Conductivité thermique | $7.87 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |

Le Bismuth présente quatre degrés d'oxydation différents : les degrés 0, +II, +III, +IV, et +V avec respectivement Bi, Bi²⁺, Bi³⁺, Bi⁴⁺ et Bi⁵⁺, dont le degré le plus stable est +III. Il existe par conséquent un grand nombre de structures d'oxydes avec des compositions mixtes de degrés d'oxydation [66] comme: BiO, Bi₂O₃, Bi₄O₇...etc. De plus, les oxydes de bismuth ont une forte tendance à la non stoechiométrie ce qui conduit à la présence d'un grand nombre de structures déficitaires en oxygène.

I.3.2 Trioxyde de bismuth

Le trioxyde de bismuth (Bi₂O₃) est l'oxyde de bismuth le plus stable en raison de son degrés d'oxydation (+III). Ce matériau se présente comme un bon candidat pour diverses applications, telles que les cellules photovoltaïques, les revêtements optiques et les systèmes optoélectroniques [67] ...etc. Il présente les avantages d'être non toxique et stable chimiquement.

Le Bi₂O₃ présente six phases cristallographiques différentes à l'état massif, deux phases stables : α (monoclinique) à partir de la température ambiante jusqu'à 730°C, et δ (cubique à faces centrées) au-dessus de 730°C jusqu'à la température de fusion, deux phases métastables apparaissent lors de refroidissement de la phase δ : β (tétragonale) et γ (cubique centrée). La transformation de ces phases se produit autour de 650°C et 640°C respectivement, les deux autres phases métastables ont été obtenues dans des conditions particulières : ω (triclinique) et (orthorhombique) [68].

Les différentes phases de ce matériau possèdent des propriétés structurales, électriques et optiques distinctes telles que la largeur de la bande interdite optique qui varie entre 2 et 3.96 eV. Parmi ses différentes structures, le α -Bi₂O₃ est un candidat potentiel en raison de ses caractéristiques uniques comme sa stabilité à température ambiante et son gap de 2.8 eV absorbant une large gamme du spectre visible. Dans cette structure, les couches d'ions bismuth parallèles au plan (100) de la maille monoclinique, sont séparées par des couches d'ions oxygène. La structure est une structure fluorite lacunaire ordonnée avec un quart des sites oxygène libres comme le montre la figure (I.25) suivante :

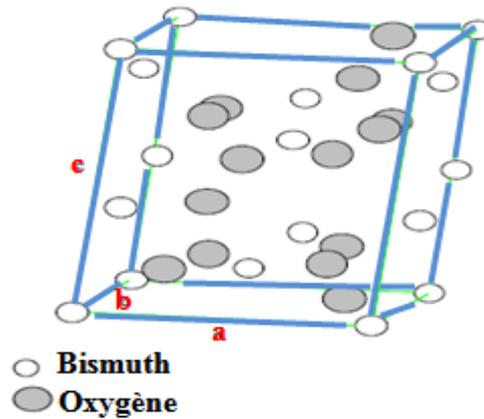


Figure (I. 25). Structure cristallographique de α - Bi_2O_3 .

I.3.3 Cuivre

Le cuivre est un élément chimique du groupe des métaux de transition, le cuivre est un métal rougeâtre, malléable et ductile. La caractéristique essentielle du cuivre est sa qualité de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité (le second après l'argent).

Tableau (I.2). Propriété physicochimiques du cuivre.

| | |
|----------------------------|--------------------------------------|
| Symbole | Cu |
| Numéro atomique | 29 |
| Configuration électronique | [Ar] $3d^{10}4s^1$ |
| Système cristallin | Cubique à faces centrées |
| Masse atomique | 63.546 g/mole |
| Conductivité électrique | $59.6 \times 10^6 \text{ S. m}^{-1}$ |
| Conductivité thermique | $401 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |

Le cuivre existe aux degrés d'oxydation 0, +I et +II avec respectivement Cu, Cu^+ et Cu^{2+} . On le trouve de manière très rare aux degrés d'oxydation -I, +III et +IV. Le degré d'oxydation (+I) et (+II) donnent, deux oxydes, oxyde cuivreux (cuprite Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (ténorite CuO). Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite : il correspond à une valence mixte entre Cu(I) et Cu(II). Cet oxyde est métastable et donc très peu observé [69].

I.3.4 Oxyde cuivreux

L'oxyde de cuivre (I), Cu_2O , est appelé également oxyde cuivreux ou cuprite (état naturel) est un semiconducteur de type p. Ce mode de conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre. En raison de leurs effets quantiques, les nanoparticules de Cu_2O présentent de nombreuses propriétés optiques, électriques et photoélectrochimiques particulières. Il s'agit d'un photocatalyseur prometteur pour la séparation directe de l'eau et la dégradation de la contamination organique sous irradiation à la lumière visible.

L'oxyde de cuivre (I) cristallise dans une structure cubique simple, qu'on peut décomposer en deux sous réseaux : un réseau cubique à faces centrées formé par les cations Cu^+ et un réseau cubique centré formé par les anions O^{2-} . Les atomes de cuivre sont ainsi coordonnés à deux atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes de cuivre comme le montre la figure (I.26) ci dessous.

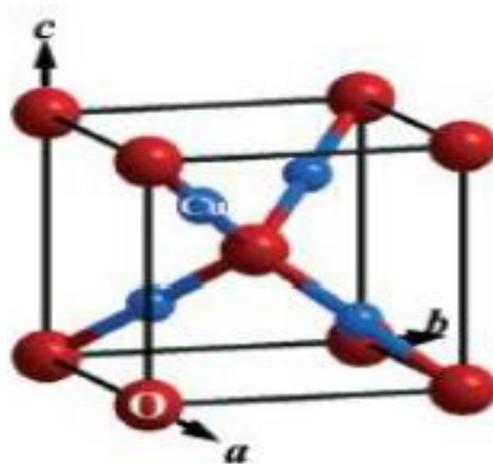


Figure (I. 26). Structure cristallographique de Cu_2O .

Conclusion

L'étude bibliographique nous montre qu'il existe plusieurs stratégies pour décaler l'absorption de TiO_2 dans le visible, réduire le taux de recombinaison et ainsi améliorer son activité photocatalytique. Parmi ces stratégies, la formation d'hétérostructures, i.e. couplage de TiO_2 avec un autre semiconducteur à faible gap absorbant aux longueurs d'onde du visible a été largement abordé. Une meilleure séparation de charges et une bonne absorption dans le visible sont conditionnées par une disposition adéquate des bandes de valence et de conduction des deux semiconducteurs (hétérojonction de type II) et un contact le plus intime possible entre les deux semiconducteurs.

Références

- [1] A. Eibner, Chem. Zeitung., 35 (1911) 774.
- [2] A. Eibner, Chem. Zeitung., 35 (1911) 753.
- [3] C. Renz, C. Helv. Chim. Acta. 4 (1921) 961.
- [4] E. Keidel, Farben- Zeitung. 34 (1929) 1242.
- [5] W. Doerffler, K. Hauffe, J. of Catal., 3 (1964) 156.
- [6] M. Formenti, F Juillet, P Meriaudeau and S.J. Teichner, in Catal. Proc. Int. Congress, 5th ed J.W. Hightower, North Holland, Amsterdam, 2 (1973) 1011.
- [7] A. Fujishima, K. Honda, Nat., 238 (1972) 37.
- [8] S. Segoto, L. Curkovic , D. Ijubas , V. Svetlicic , I.F. Houara , N. Tomasic , Ceram. Int., 37 (4) (2011) 1153.
- [9] G.E. Imoberdorf, H.A. Irazoqui, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Ind. & Engin. Chem. Res., 44 (16) (2005) 6075.
- [10] M.I. Litter, Handbook of Environ. Chem., 2 (2005) 325.
- [11] J.M. Herrmann, Catal. today., 53(1) (1999) 115.
- [12] S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M. J. Dianez, M. J. Sayagues, Appl. Catal. B: Environ., 58 (2005) 193.
- [13] H.M.F. Freundlich, J. Phy. and Chem., 57 (1906) 385.
- [14] K. László, Colloids and Surf., A Physicochem. Eng. Asp., 265 (2005) 32.
- [15] C.N Satterfield, MIT Press, Cambridge, MA (1970) 177.
- [16] D.F. Ollis, Environ. Sci. Tech., 19 (1985) 480.
- [17] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipse, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Appl. Catal. B: Environ., 7 (1995) 49.
- [18] I. Arslan, I. A. Balcioglu, D.W. Bahnemann. Appl. Catal. B: Environ., 26 (2000) 193.
- [19] I.k konstantinou, T.A.Albanis, Appl. Catal. B Environ. 49 (2004) 1.
- [20] D. Gazoir, L. fine, C. ferronato and J. M chovelon, J. Hazard. Mat., 235 (2012) 159.
- [21] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard and J.M. Herrmann, Appl. Catal. B Environ., 51 (2004) 183.
- [22] P.A. Bourgeois. Appl. Catal. B Environ., 128 (2012) 171.
- [23] A.H. Aissa, E. Puzenat, A. Plassais, J.M. Hermann, C. Haehel and C. Guillard, Appl. Catal. B : Environ., 107 (2011) 1.
- [24]. M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. Mckone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, and N. S. Lewis, Chem. Rev., 110 (2010) 6446.

- [25] A. Houas, H. Lachheb, K. Ksibi, E. Elaloui, C. Giuaed and Herrmann, *Appl. Catal. B Environ.*, 31 (2001) 145.
- [26] N. Serpone, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 104 (1997) 1.
- [27] A. Mills, S. Le Hunte. *J. of Photochem. and Photobil. A: Chem.*, 108 (1997) 1.
- [28] D.M. Blake. Springfield, USA. Update number 3 to January 1999 (2000).
- [29] M. Kitano and M. Hara, *J. of Mater. Chim.*, 20 (4) (2010) 627.
- [30] S. Ikeda, C. Abe, T. Torimoto, *J. Photochem. Photobiol. A*, 16 (2003) 61.
- [31] K.R. Zhu, M.S. Zhang, J.M. Hong, Z. Yin, *Mater. Sci. Enginee.*, 403 (2005) 87.
- [32] C.S. Kim, I.M. Kwon, B.K. Moon, J.H. Jeong, B.C. Choi, J.H. Kim, H. Choi, S.S. Yi, D.H. Yoo, K.S. Hong, J.H. Park, H.S. Lee, *Mater. Sci. Enginee.*, 27 (2007) 1343.
- [33] H. Zhang and J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 2073.
- [34] K.M. Schindler and M. Kunst, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 8222.
- [35] A. Sclafani and J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13655.
- [36] B.X. Lei, Q.P. Luo, Z.F. Sun, D.B. Kuang and C.Y. Su, *Adv. Powd. Technol.*, 24 (2013) 175.
- [37] D. Dambournet , I. Belharouak, K. Amine, *Chem. of Mater.*, 22 (2010) 1173.
- [38] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.*, 25 (7) (1969) 82.
- [39] Y. Hua, S. Gui, C. Hua, Q. Shi, Z. Jin-Zou, L. Gang, S.C. Smith, C. Hui-Ming, L. Gao-Qing, *Nat.*, 453 (2008) 638.
- [40] V. Shklover, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, C. Barbe, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H.U. Nissen, M. Grätzel, *Chem. of Mater.*, 9 (1997) 430.
- [41] S. Di. Mo, W.Y. Ching, *Phy. Review B*, 51(1995) 13023.
- [42] R. Van de Krol, *Principles of Photoelectrochemical Cells*, 102 (2012).
- [43] G. L. Chiarello, D. Paola, L. Palmisano and E. Selli, *J. Photochem. Photobiol. Sci.*, 10 (2011) 355.
- [44] J.I. Pankove, *Optical processes in Semiconductors*, Dover, (1971).
- [45] N.Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 5851.
- [46] A. Ghicov and P. Schmuki, *Chem. Commun.*, 20 (2009) 2791.
- [47] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrel, *Int. J. Hydrog. Energ.*, 27 (2002) 991.
- [48] Y. Cui, H. Du, L. Wen, *J. of Mat. Sci. & Tech.*, 24 (5) (2008) 675.
- [49] S. Ikeda, C. Abe, T. Torimoto, *J. Photochem. Photobiol. A*, 160 (2003) 61.
- [50] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 13669.

- [51] A. Fuerte, M.D. Hernández-Alonso, A.J. Maira, A. Martín ez-Arias, M. Fernández-García, J.C. Conesa, et al., *J. Catal.*, 212 (2002) 1.
- [52] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Sci.*, 80 (2001) 293.
- [53] T. Ohno, ã.T. Mitsui, M. Matsumura, *Chem. Lett.*, 32 (2003) 364.
- [54] C.Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 114.
- [55] J.M. Herrmann and P. Pichat, *J. Catal.*, 78 (1982) 425.
- [56] V. Subramanian, E.E. Wolf and P.V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 4943.
- [57] S. Linic, P. Christopher and D. B. Ingram, *Nat. Mater.*, 10 (2011) 921.
- [58] A.O. Govorov, H. Zhang, and Y. K. Gun'ko, *J. Phys. Chem.*, 117 (2013) 16616.
- [59] P. Christopher, D.B. Ingram, and S. Linic, *J. phys. Chem.*, 114 (2010) 9173.
- [60] Z. Liu, W. Hou, P. Pavaskar, M. Aykol, and S. B. Cronin, *Nano. Lett.*, 11 (2011) 1111.
- [61] W. Ong, L.Tan, Y. Ng, S. Yong and S. Shai, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 7159.
- [62] G. Liu, L. Wang, H. G. Yang, H.M. Cheng and G.Q.M. Lu, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 831.
- [63] F. Xiao, C. Hangarter, B. Yoo, Y.Rheem, K. H. Lee, N. V. Myung, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 8103.
- [64] J.M. McMahon, G. Schatza, S.K. Gray, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 5415.
- [65] J. Toudert, R. Serna, M.J. de Castro. *J. Phys. Chem.*, 11(2012) 20530.
- [66] M. Pourbaix, J. Van Muydler, Rapport technique R.T. 48 du CEBELCOR (1957).
- [67] J. George, B. Pradeep, K. S. Joseph, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 100 (1987) 513.
- [68] L. Leontie, M. Caraman, A.Visinoiu, G. I. Rusu, *Thin Solid Film*, 473 (2005) 230.
- [69] A. Thobor, J.F. Pierson, *Mater. Lett.*, 57 (2003) 3676.

Chapitre II

Techniques Expérimentales

Introduction

Ce chapitre expose les méthodes expérimentales et les techniques de caractérisation utilisées tout au long de ce travail, à savoir, les techniques d'élaboration et les techniques de caractérisation. Nous présentons en premier lieu les techniques d'élaboration : (a) méthode d'anodisation utilisée pour la préparation des TiNT et (b) technique de dépôt électrochimique permettant d'élaborer les différentes hétérojonctions. Nous présentons en second lieu les techniques de caractérisation permettant la détermination des propriétés morphologiques, structurales et optiques des différents matériaux élaborés. Nous terminons enfin par la présentation des conditions et des dispositifs expérimentaux utilisés pour les mesures photoélectrochimiques et photocatalytiques.

II.1 Techniques d'élaboration

II.1.1 Anodisation électrochimique (Synthèse des TiNT)

Il existe plusieurs méthodes de synthèse menant à la formation des nanotubes de TiO_2 . Nous citons entre autres la voie hydrothermale, l'approche par template, l'anodisation et l'électrospinning. Parmi toutes ces méthodes de fabrication, l'anodisation est la technique la plus largement explorée dans la littérature (plus de 3000 publications pour la dernière décennie [1]). Elle présente de nombreux avantages comme un faible coût ainsi qu'une rapidité et une facilité de mise en œuvre. De plus, la couche anodisée présente une forte adhésion au substrat et la morphologie des nanotubes est aisément contrôlable (par la variation des paramètres d'anodisation).

Dans le temps, cette technique a été utilisée dans le cas de l'anodisation de l'aluminium et a ensuite été étendue au cas du titane et de ses alliages, mais aussi à d'autres métaux de transition comme Zr, Nb, Hf, W ou Ta. Les travaux considérés comme pionniers en matière de couches de TiO_2 poreuses/nanotubulaires anodisées sont ceux de Assefpour-Dezfuly et al. [2] en 1984, puis Zwilling et al. [3] en 1999 et enfin Gong et al. [4] en 2001.

Dans notre travail, les films nanotubulaires de TiO_2 ont été synthétisés par anodisation.

II.1.1.1 Préparation de la surface des électrodes de travail

L'état de surface de l'électrode de travail joue un rôle primordial durant le processus d'anodisation car la distribution du champ électrique dans l'oxyde dépend fortement de la morphologie de surface [5, 6]. En effet, un état de surface trop rugueux entraîne une distribution élevée du champ électrique au moment de l'anodisation ce qui peut conduire à une croissance non homogène de l'oxyde. Ainsi, avant chaque anodisation, un prétraitement est réalisée sur l'électrode de travail pour enlever la couche d'oxyde native et éliminer au

maximum l'hétérogénéité en surface afin d'améliorer la conductivité de l'électrode et d'obtenir la surface la plus homogène et la plus plane possible.

Dans notre travail, les plaques de titane sont polies mécaniquement en utilisant des papiers abrasifs à différentes granulométries (800, 1000, 2000) puis sur un feutre imprégné de pâte diamantée de 0.05 μm afin d'aboutir à une surface miroir. Les échantillons sont ensuite dégraissés à l'acétone sous ultrasons et enfin rincés soigneusement à l'eau distillée et séchés.

II.1.1.2 Dispositif expérimental utilisé

Le processus d'anodisation électrochimique de titane a été effectué dans une cellule électrochimique selon un montage classique à deux électrodes (Figure II.1). Une grille en platine est utilisée comme contre électrode et l'électrode de travail est constituée d'une plaque de titane (Goodfellow, 2 mm d'épaisseur, pureté: 99.99%). L'électrolyte dans lequel les deux électrodes sont plongées est constitué d'un mélange de solvant organique (du glycérol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) ou bien d'éthylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)), d'eau distillée (H_2O) et de fluorure d'ammonium (NH_4F). Le pH du milieu est quasiment neutre ($\text{pH}=6,5$). L'anodisation a été effectuée en mode potentiostatique et cela en faisant varier la tension de 20 à 60V (20, 30, 40, 50 et 60V) à l'aide d'un générateur de tension.

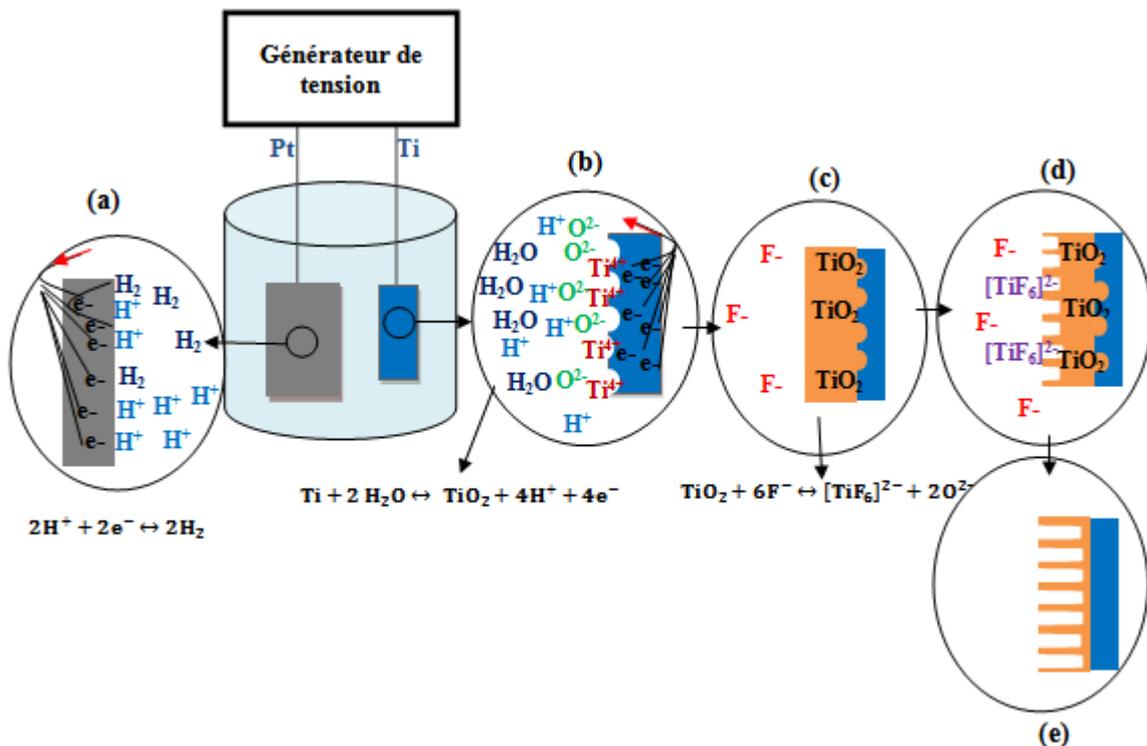


Figure (II.1). Cellule d'anodisation utilisée pour la synthèse des TiNT. Schéma explicatif du mécanisme de formation des TiNT adapté de la référence [7].

II.1.1.3 Mécanisme de formation des nanotubes

Lorsqu'une assez haute tension est appliquée (quelques dizaines de volts), la contre électrode (cathode) est le lieu de la réaction de réduction des protons en dihydrogène (Figure II.1 (a)) alors qu'au niveau de l'électrode de travail (anode), le métal est oxydé, selon l'équation (II.1) :



Le métal oxydé peut alors être solvaté et dissous dans l'électrolyte ou bien former une couche d'oxyde (couche barrière), selon l'équation (II.2):



Dans le cas de l'anodisation du titane, le phénomène prépondérant est la formation d'un oxyde en surface (Figure II.1 (b)).

La croissance de ce film est régie par la loi suivante :

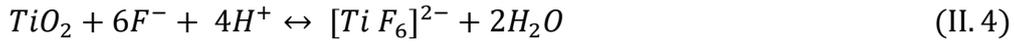
$$I = A \exp \left(B \cdot \frac{\Delta U}{d} \right) \quad (II.3)$$

Où I est le courant, ΔU est la différence de potentiel à travers l'oxyde, d est l'épaisseur de la couche et A et B sont des constantes expérimentales [8].

Lorsqu'une tension constante est appliquée, le courant décroît exponentiellement à mesure que le film s'épaissit. La croissance de ce film repose sur la migration, sous l'action du champ électrique, des espèces Ti^{4+} et O^{2-} (issu de la déprotonation de H_2O). Ainsi, après la formation d'une couche d'oxyde initiale sur le substrat Ti , les ions O^{2-} migrent à travers l'oxyde jusqu'à l'interface métal/oxyde pour réagir avec Ti et Ti^{4+} et former une couche dense et stable de TiO_2 . L'ion Ti^{4+} quant à lui migre vers l'interface oxyde/électrolyte, soit pour être solvaté, soit pour former un oxyde de titane hydraté et poreux à la surface [9].

Le processus décrit ci-dessus est autolimité. En effet, comme l'oxyde de titane n'est pas très conducteur, lorsque le film atteint une certaine épaisseur, le champ électrique devient trop faible pour assurer la migration des espèces. La couche d'oxyde atteint alors son épaisseur maximale. L'épaisseur finale dépend de la tension appliquée. Pour de nombreux métaux de transition, elle peut être estimée par la relation $d = f \cdot U$ où f est appelé facteur de croissance (typiquement de 2-4 nm V^{-1}) [10].

Cependant, si l'oxyde formé est soluble dans l'électrolyte, ce qui est le cas du TiO_2 en présence d'ions fluorures (Figure II.1 (c)), il s'établit un équilibre entre la réaction de formation du film (eq. II.2) et sa dissolution (Figure II.1 (d)), selon l'équation suivante [11] :



Les ions F^- de l'électrolyte diffusent à travers l'oxyde en formation. Cette diffusion se fait préférentiellement au bas des tubes, ce qui entraîne une accumulation du fluor dans cette région. A cause des contraintes mécaniques présentes à l'interface (entre le titane métallique et la couche barrière), TiO_2 croît de manière tubulaire comme montré sur la figure (II.2). Ce mécanisme de croissance entraîne un enrichissement en fluor de la partie extérieure des parois des nanotubes, et présente de nombreuses liaisons Ti-F et Ti-O-F. C'est l'hydrolyse de ces liaisons qui conduit à la formation des structures tubulaires finales.

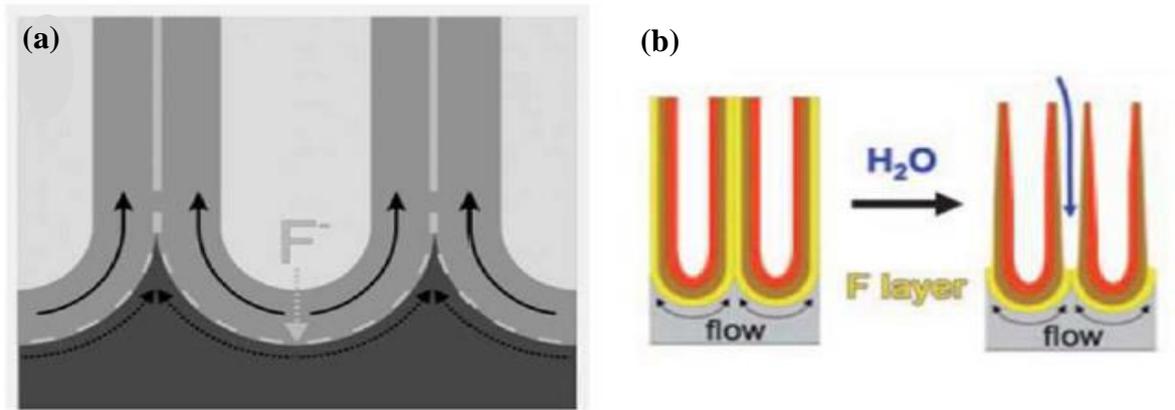


Figure (II.2). (a) Diffusion plastique lors de la formation des nanotubes et migration des ions F^- . (b) Dissolution des composés Ti-F et Ti-O-F par l'eau pour former des nanotubes [10].

II.1.1.4 Traitement thermique

Le film nanotubulaire de TiO_2 obtenu à la fin de l'anodisation est de nature amorphe. Il se comporte comme un SC de type n avec une forte concentration de défauts et un grand nombre de sites de recombinaisons. Les TiNT cristallisés en outre se comportent comme un SC de type n moyennement dopé (10^{18} - 10^{19} cm^{-3}) et permet de générer, sous certaines conditions, un photocourant [10]. Pour des applications en électrocatalyse ou en photocatalyse, l'objectif est généralement de maximiser la conductivité et/ou le photocourant généré par les TiNT. Dans notre étude, on s'intéresse à la structure anatase qui est la structure la plus stable thermodynamiquement et possède plusieurs applications notamment dans le domaine de la photoactivité. Pour cette raison nous avons effectué un recuit thermique à 450°C durant 3 heures sous air. Le four utilisé est de marque NEYTECH QEX et est piloté par un ordinateur muni d'un logiciel NEYTECH Programming qui permet de fixer la température, le temps de maintien ainsi que la vitesse de chauffage.

II.1.2 Électrodéposition (Élaboration des hétérostructures)

Dans le présent travail, les différentes hétérostructures ont été synthétisées en déposant des films nanostructurés par la méthode de dépôt électrochimique sur la surface des TiNT.

II.1.2.1 Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser le dépôt sur un substrat (Figure II.3). Son principe exige un substrat conducteur ou semiconducteur sur lequel croît le dépôt. La polarisation des électrodes provoque une migration des ions métalliques vers le substrat. Par la suite, l'ion métallique (M^{n+}) est neutralisé par les électrons fournis par la cathode qui se dépose sur celle-ci sous forme de métal (M) ou d'oxyde (M_xO_y).

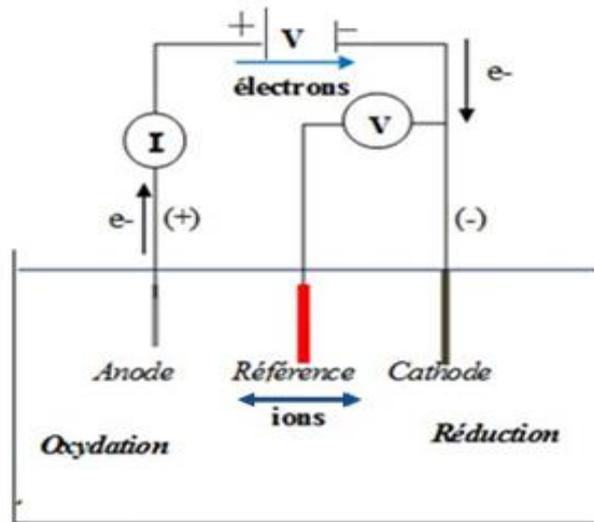


Figure (II.3). Schéma de principe du dépôt électrochimique.

II.1.2.2 Dispositif expérimental utilisé

Le dispositif de mesures électrochimiques utilisé dans le cadre de cette thèse pour l'élaboration de nos hétérojonctions se compose d'un potentiostat/galvanostat de type PGSTAT30 de marque AUTOLAB et d'une cellule contenant la solution électrolytique et trois électrodes : l'électrode de travail (TiNT) sur laquelle s'effectue un processus électrochimique, l'électrode de référence (Ag/AgCl ou bien ECS) et la contre électrode (un fil de platine). Pour la réalisation de nos dépôts par voie électrochimique, nous avons adopté le mode potentiostatique qui consiste en une électrolyse à potentiel constant. La composition des bains que nous avons utilisé est donnée dans le tableau suivant :

Tableau (II.1). Composition des bains électrolytiques utilisés.

| N° du bain | Composition | PH |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Bain (1) | 10^{-3} M Bi ₂ O ₃ et 1 M HClO ₄ | 0.2 |
| Bain (2) | 0.2 M CuSO ₄ et 1.5 M C ₃ H ₆ O ₃ | 9 |

II.2 Techniques de caractérisation

II.2.1 Méthodes de caractérisation électrochimique

II.2.1.1 Voltampérométrie cyclique

Au fil des années, la voltampérométrie cyclique a pris de plus en plus d'importance dans l'étude de nouveaux systèmes électrochimiques et dans la compréhension des réactions complexes à l'électrode. Kissinger et Heineman [12] définissent cette technique comme étant la mesure du courant (I) traversant une électrode de travail soumise à un balayage de potentiel (E). La courbe de polarisation ainsi obtenue présente la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel. Cette courbe est appelée le plus souvent un voltamogramme. Elle est caractéristique de la cinétique de la réaction [13]. Le principe de cette méthode consiste à imposer un balayage linéaire en potentiel avec une vitesse constante à partir du potentiel en circuit ouvert (potentiel à l'abandon), et de mesurer l'intensité du courant faradique résultant de la réaction électrochimique. Les mesures voltampérométriques se sont basées sur deux balayages principaux en potentiel : aller et retour.

Lors d'un balayage aller, le processus démarre d'un potentiel initial E_i jusqu'à une borne cathodique de potentiel E_1 avec $E_i > E_1$. Dans ce cas, un courant négatif est enregistré par convention, on parle alors d'un processus cathodique.

Au balayage retour, le potentiel repart vers une borne anodique E_2 avant de revenir à E_i avec $E_i \leq E_2$, un courant positif apparaît, on parle alors d'un processus anodique.

L'intérêt de la voltampérométrie réside dans le fait que le contrôle du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire à l'interface (oxydation, réduction...) dans la zone de potentiel choisie. De plus, cette technique apporte des informations quantitatives sur la réversibilité des réactions et la rapidité des systèmes. Elle permet également d'identifier les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires.

II.2.1.2 Voltamétrie linéaire

Cette technique consiste à imposer, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, une variation de potentiel $E(t)$ linéaire et à enregistrer la réponse en courant $i(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Dans notre travail, cette technique est utilisée pour évaluer le comportement photoélectrochimique des matériaux préparés.

II.2.1.3 Chronoampérométrie (Transitoire courant/temps)

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui fait partie des techniques transitoires. Dans son principe, cette méthode consiste à imposer un potentiel à l'électrode de travail et à enregistrer la réponse en courant correspondant qui évolue en fonction du temps. La courbe ainsi obtenue est appelée transitoire courant/temps ou tout simplement un chronoampérogramme. Dans notre étude, la chronoampérométrie est la méthode d'électrodépôt que nous avons utilisée. Les valeurs du potentiel permettant d'élaborer les dépôts sont déduits à partir des relevés voltampérométriques correspondants aux systèmes étudiés.

II.2.1.4 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SEI) est une technique électrochimique dite non stationnaire; elle consiste à analyser l'interface électrode/électrolyte et à en déduire les paramètres cinétiques du système électrochimique.

Cette technique repose sur l'analyse de la réponse en courant suite à une perturbation de faible amplitude, souvent sinusoïdale, du potentiel (Figure II.4).

Le signal exciteur est exprimé en fonction du temps et a la forme suivante :

$$E(t) = |E_0| \exp(j\omega t) \quad (\text{II. 5})$$

Avec ω la pulsation ($\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence en Hz).

Pour une faible amplitude du potentiel, la réponse en courant est de même fréquence mais présente un déphasage Φ entre $I(t)$ et $E(t)$ tel que :

$$I(t) = |I_0| \exp(j(\omega t + \Phi)) \quad (\text{II. 6})$$

L'impédance est alors définie comme étant le rapport entre le signal exciteur (potentiel) et le signal engendré (courant) :

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = |Z_0| \exp(-j\Phi) \quad (\text{II. 7})$$

Le module et le déphasage sont donnés par les équations (II.8) et (II.9) respectivement :

$$|Z|^2 = \text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2 \quad (\text{II. 8})$$

$$\Phi = \text{Arctg} \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \quad (\text{II. 9})$$

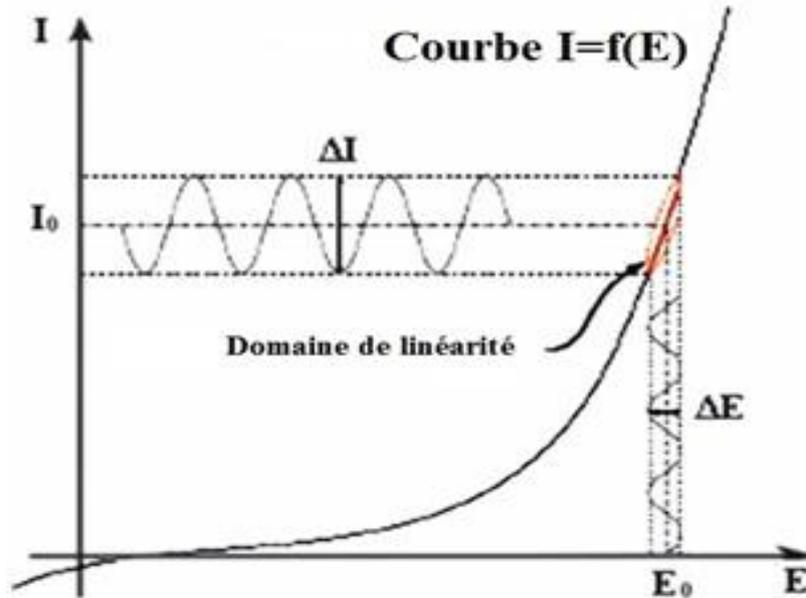


Figure (II.4). Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Il existe plusieurs types de représentations de l'impédance complexe en fonction de la fréquence, nous citons par exemple :

- La représentation de Nyquist (Figure II.5 (a)) : elle consiste à représenter l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance $-Z_i = f(Z_r)$. Ce type de représentation permet de visualiser les différentes boucles et droites du diagramme de l'impédance.

- La représentation de Bode (Figure II.5 (b)) : elle consiste à représenter le module de l'impédance et le déphasage θ en fonction du logarithme de la fréquence $\log(|Z|) = f(\log f)$ et $\theta = f(\log f)$, ce qui permet de visualiser la dépendance en fréquence.

Ainsi, on peut dire que ces deux représentations d'un même résultat sont complémentaires, chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance.

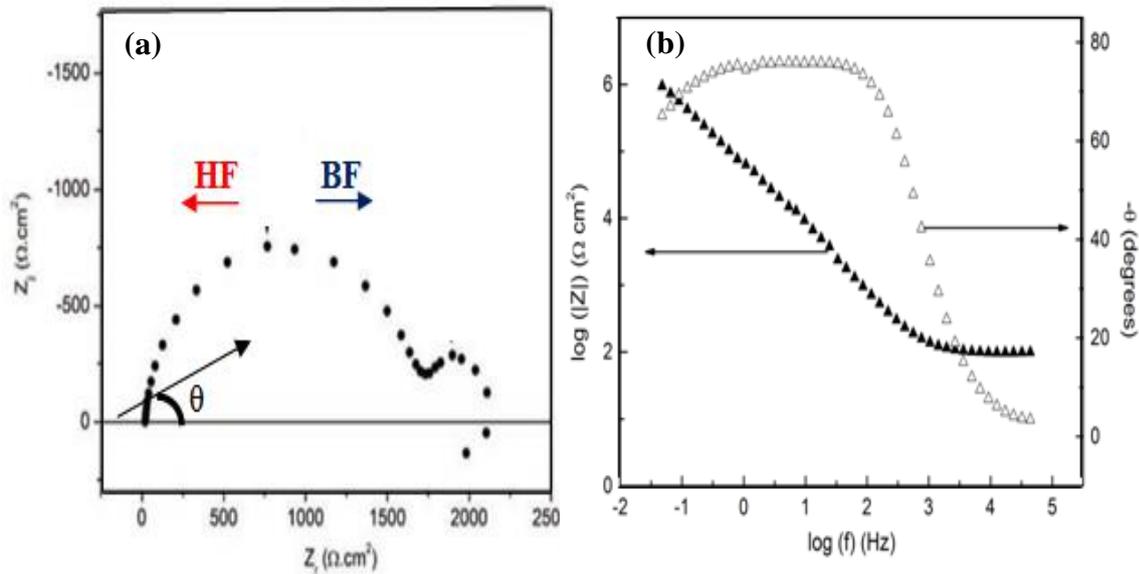


Figure (II.5). Représentation graphique de l'impédance dans : (a) le plan de Nyquist et (b) le plan de Bode.

Dans notre travail, le dispositif expérimental mis en œuvre pour le tracé des spectres d'impédance électrochimique est un potentiostat/galvanostat ECOCHEMIE de type Autolab PGSTAT 30. Il est équipé d'un analyseur de fréquence intégré, capable de fonctionner dans la gamme des fréquences 10 μ Hz - 1 MHz et de délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 300 mV. Le contrôle des paramètres de mesure ainsi que leur acquisition sont gérés par une carte d'acquisition installée sur un ordinateur et pilotée par le logiciel (FRA ECOCHEMIE LTD).

Toutes nos expériences ont été effectuées dans la gamme fréquentielle allant de 100 kHz à 50 mHz avec une tension alternative d'amplitude 10 mV et une tension appliquée allant de -1V à 1V/Ag/AgCl avec un pas de 0.05V. Par ailleurs, les diagrammes de Nyquist expérimentaux obtenus ont été modélisés à l'aide du logiciel Equivalent Circuit Software (Equivert).

II.2.2 Méthodes de caractérisations physico-chimiques

Les matériaux synthétisés sont par la suite analysés par la microscopie électronique à balayage (MEB) et par la diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer leurs propriétés physicochimiques. Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter un aperçu sur le principe de fonctionnement de ces deux techniques.

II.2.2.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une méthode d'observation de la topographie des surfaces de plusieurs types de matériaux avec une grande résolution. Elle permet également d'effectuer une analyse chimique qualitative et quantitative par la technique de microanalyse X (EDS ou WDS)

Le principe d'une microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface d'un échantillon point par point et ligne par ligne avec un faisceau d'électrons très fin. L'interaction du faisceau d'électrons incident avec la matière provoque diverses émissions : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photon X. Selon le type de détecteur sélectionné, on peut avoir des informations sur la morphologie de la surface analysée (électrons secondaires), sur le contraste chimique (électrons rétrodiffusés) et sur la composition chimique élémentaire du matériau (Rayons X).

- *Microanalyse X*

L'analyse élémentaire de l'échantillon à partir de ses émissions de rayon X caractéristiques constitue une des méthodes d'analyse quantitative associable au MEB. En effet, elle nous permet d'identifier les éléments présents sur un volume de quelques μm^3 et de déterminer la distribution des éléments analysés sur la surface de l'échantillon.

Nous avons utilisé dans notre étude, deux types de microscopes électronique à balayage :

Le microscope électronique à balayage conventionnel (MEB, ESEM XL 30 Philips) a un filament de tungstène pour examiner la topographie de la surface et le microscope électronique à balayage et le MEB-FEG (MEB-Field Emission Gun, Zeiss Ultra 55) avec un canon à émission de champ, MEB haute résolution (~1 nm) couplé à un système complet de microanalyse (EDS) pour déterminer la composition chimique élémentaire des différentes hétérostructures élaborées.

II.2.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des Rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive, utilisée pour la caractérisation cristalline des matériaux [14]. La DRX présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, la longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å). Elle permet l'identification des phases cristallines et la détermination de leurs paramètres cristallographiques (paramètres de maille, taille moyenne des cristallites,etc.).

Son principe de base repose sur la diffusion élastique du rayonnement X par un matériau cristallin. Dans la technique, un faisceau de rayons X monochromatique de longueur

d'onde λ arrive sur l'échantillon en faisant un angle θ avec une famille de plans réticulaires d'indices hkl . La diffraction est possible si la relation de Bragg ci-dessous est vérifiée.

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II. 10})$$

Où d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires

θ : angle d'incidence des rayons X

n : ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde de diffraction

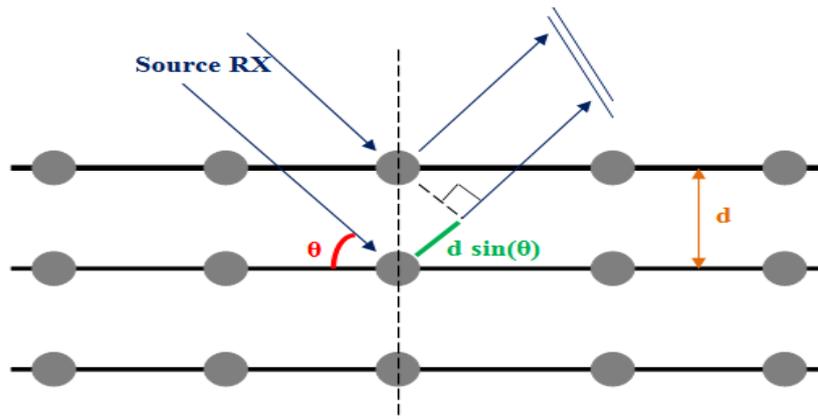


Figure (II.6). Principe de la diffraction des Rayons X.

Dans le cadre de notre travail, les spectres de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de marque PANalytical X'Pert Pro, équipé d'un monochromateur à faisceau diffracté utilisant le rayonnement d'une anti-cathode en cuivre dont la longueur d'onde est de $1,5405 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés pour des angles 2θ compris entre 20 et 100° avec un pas de 0.02° . Les spectres de DRX obtenus ont été identifiés au moyen du logiciel HighScore Plus.

II.3 Spectroscopie Ultraviolet-Visible

La spectrophotométrie Ultraviolet-visible (UV-Vis) est une technique d'analyse basée sur la mesure de la densité optique (absorbance) d'un milieu solide ou liquide à différentes longueurs d'ondes. En effet, lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un milieu homogène, une partie de la lumière est absorbée par le soluté et une partie de la lumière d'intensité I est transmise. Plus le milieu est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncé par la loi de Beer-Lambert :

$$A = a l \quad (\text{II. 11})$$

Avec a est une constante appelée coefficient d'absorption, caractéristique du milieu et de la longueur d'onde considérés, l épaisseur de la cuve.

En analyse quantitative, on étudie principalement des solutions. Dans ce cas, la loi de Beer Lambert fait intervenir des concentrations. Elle s'exprime sous une forme tout à fait semblable à la précédente :

$$A = \varepsilon l c \quad (\text{II. 12})$$

Où ε est un coefficient d'absorption caractéristique de la substance appelé coefficient d'extinction et c la concentration de la solution.

L'absorbance (A) de l'échantillon se définit en fonction de la transmittance (T) de l'échantillon comme suit :

$$A = -\log (T) = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (\text{II. 13})$$

Où $\frac{I}{I_0}$ est la transmittance de l'échantillon (sans unité).

II.3.1 Spectroscopie de réflectance diffuse

La spectroscopie de réflectance (SRD ou selon le terme anglais DRS) est étroitement liée à la spectroscopie UV-Vis. La différence entre ces techniques, réside dans le fait qu'en spectroscopie UV-Vis on mesure la variation relative de l'absorption de la lumière monochromatique qui passe à travers une solution, tandis qu'en réflectance diffuse, on mesure la variation relative de la quantité de lumière réfléchiée par une surface.

La spectroscopie de réflexion diffuse est une technique standard permettant la détermination de certaines propriétés optiques des échantillons à analyser (comme le gap énergétique dans le cas d'un semiconducteur), la coordination de la surface et les différents états d'oxydation des ions métalliques par les mesures des transitions électroniques $d \rightarrow d$ et $f \rightarrow d$, les bandes de transfert de charge des ions oxygène-métal, tailles des cristallites et dans certains cas l'épaisseur de l'échantillon.

Cette technique se base sur le pourcentage de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide par rapport au nombre de photons incidents à cette surface. A partir de la formule de Kubelka-Munk [15], ce pourcentage R_∞ peut être converti en pseudo-coefficient d'absorption α , comme illustré graphiquement sur la figure (II.7).

$$\alpha(h\nu) \sim \frac{(1 - R_\infty(h\nu))^2}{2R_\infty h\nu} \quad (\text{II. 14})$$

Cette équation est établie si on considère que l'épaisseur de l'échantillon est infinie, c'est-à-dire que toute la lumière est absorbée ou diffusée avant d'avoir traversé tout l'échantillon. Généralement l'épaisseur de l'échantillon doit être de 1 à 3 mm pour la mesure.

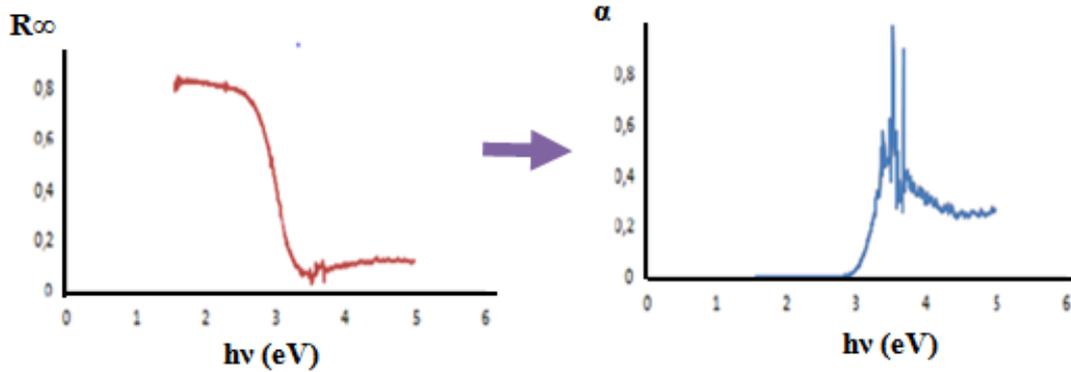


Figure (II.7). Courbes illustrant la conversion $R_{\infty} = f(h\nu)$ à $\alpha = f(h\nu)$.

Le gap (E_g) peut ensuite être déterminé par la relation de Tauc [16]. En effectuant une régression linéaire au niveau du point d'inflexion des courbes de Tauc, on peut déterminer le gap du semiconducteur à l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses comme illustré graphiquement sur la figure (II.8).

$$\alpha(h\nu)h\nu = B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.15})$$

Avec : h la constante de Planck $\approx 6.63 \times 10^{-34} \text{m}^2 \text{Kg/s}$, ν la fréquence de l'onde lumineuse émise en Hz, B une constante, n un paramètre tel que : ($n = 1/2$ pour une transition directe permise, $n = 3/2$ pour une transition directe interdite, $n = 2$ pour une transition indirecte permise et $n = 3$ pour une transition indirecte interdite).

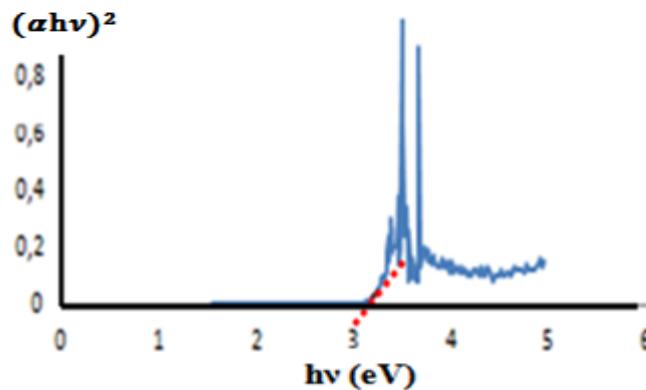


Figure (II.8). Exemple de détermination du gap par la loi de Tauc.

Dans notre étude, la spectrophotométrie a été utilisée dans le but de mesurer :

- L'absorbance du colorant (BM)
- L'absorbance des photocatalyseurs (électrodes)

Les mesures de spectrophotométrie UV-Vis ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type (ISA-220) (Figure II.9 (a)). La variation de la concentration du colorant à photodégrader est suivie par le spectrophotomètre équipé d'un porte-échantillon adapté à la mesure de l'absorbance des solutions aqueuses (Figure II.9 (b)).

Pour nos échantillons solides, les spectres d'absorption ont été enregistrés grâce à un porte-échantillon plus approprié aux solides. Il est équipé d'une sphère d'intégration (Figure II.9 (c)). Pour pouvoir travailler en mode réflexion diffuse, nos échantillons ont été placés sur le porte-échantillon de telle sorte qu'ils soient inclinés d'un angle de 8° par rapport à la position normale au faisceau incident. Ceci étant nécessaire afin d'éviter que la composante spéculaire de la réflexion ne ressorte par l'ouverture d'où provient le faisceau incident, mais dirigée vers la sphère d'intégration (Figure II.9 (d)). Les spectres d'absorbance ont été enregistrés en balayant le domaine spectral des longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm.

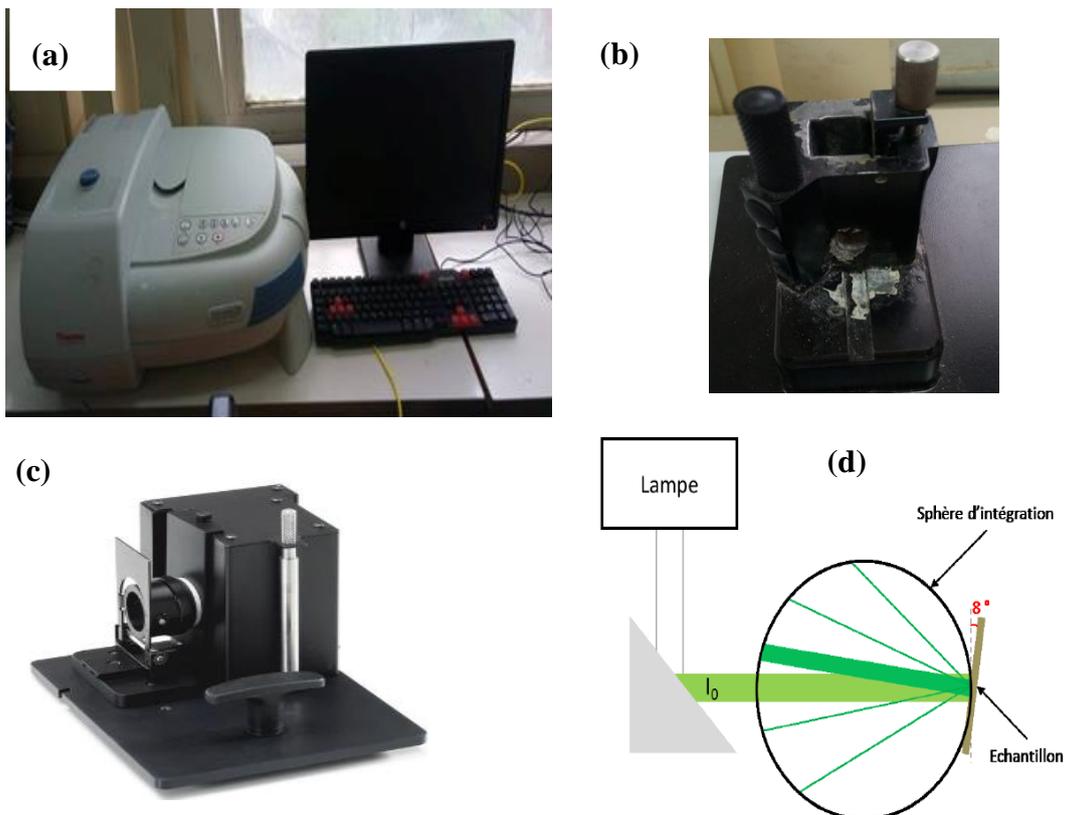


Figure (II.9). (a) Photographie de spectrophotomètre UV-Visible (ISA-220), (b) Porte-échantillon approprié aux solutions aqueuses, (c) Porte-échantillon approprié aux solides et (d) Principe de fonctionnement (■ représentent la réflexion diffuse, — représente la réflexion spéculaire).

II.4 Mesures photoélectrochimiques

Pour étudier la photoactivité des TiNT et des hétérojonctions élaborées, des mesures photoélectrochimiques (PEC) ont été effectuées dans une cellule de photoélectrocatalyse composée de trois électrodes. Une photoanode, une contre électrode (typiquement Pt) et une électrode de référence. Ces électrodes ont été immergées dans une solution de KOH 1M. Une source de lumière visible provenant d'une lampe à arc en Xénon de 250W a été utilisée pour l'excitation de la surface de l'électrode de travail (photoélectrode). La figure (II.10) ci-dessous présente un schéma du montage de mesure photoélectrochimique et le principe de photodissociation de l'eau dans une cellule photoélectrochimique. Les réactions chimiques ayant lieu au niveau de chaque électrode ainsi que le sens de migration des différentes espèces chimiques y sont représentées.

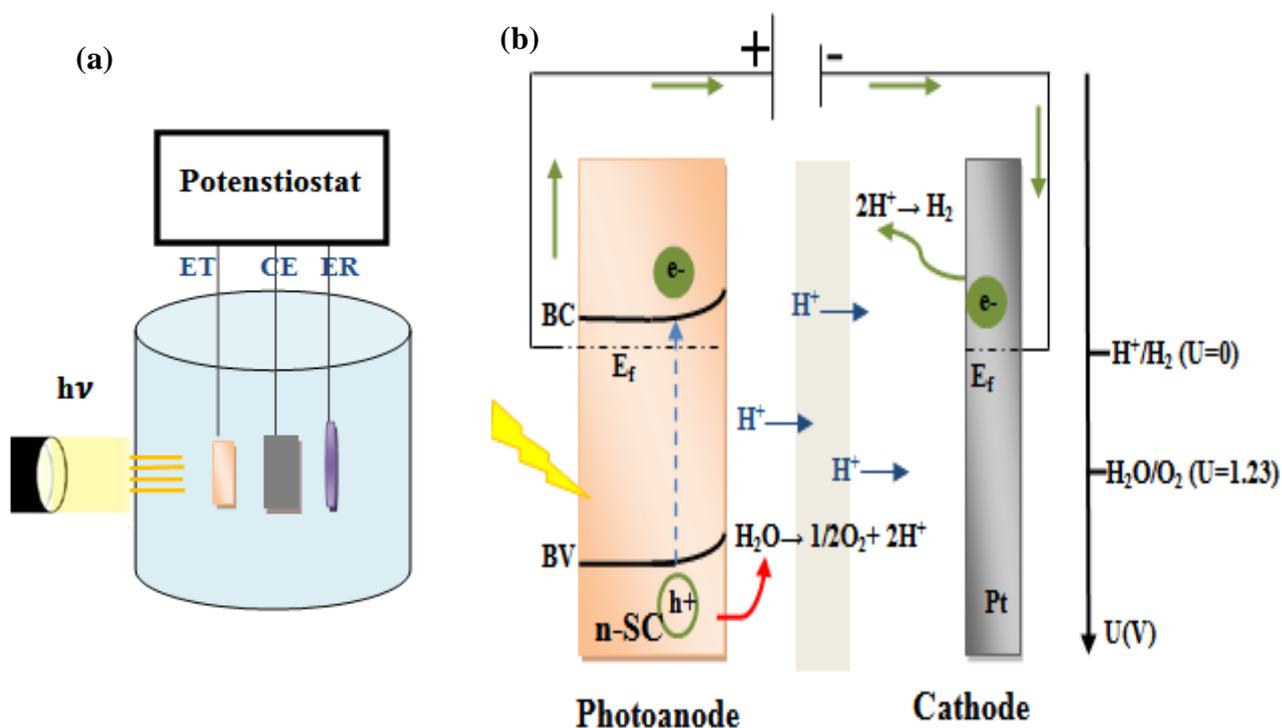


Figure (II.10). (a) Montage photoélectrochimique, (b) Principe de photodissociation de l'eau dans une cellule photoélectrochimique [17].

Les mesures de photocourants (différence entre le courant sous illumination et à l'obscurité) ont été effectuées en utilisant la méthode de voltamétrie linéaire dans un domaine de potentiel allant du potentiel en circuit ouvert jusqu'à 1.5 V/Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

II.5 Mesures photocatalytiques

L'activité photocatalytique des TiNT et des hétérojonctions élaborées a été évaluée en utilisant le BM comme modèle polluant sous la lumière UV et visible pour les TiNT et sous la lumière visible pour les hétérojonctions.

Le protocole expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques est représenté sur la figure (II.11). L'échantillon de dimension (1cm x 1cm) a été placé dans une cuvette en quartz remplie d'un volume de 3 ml de la solution de BM dont la concentration initiale est de 10 mg/L. La solution a été par la suite irradiée par une lampe en Xénon de 450 W, utilisée comme source de lumière visible ou bien par une lampe à vapeur de mercure de 125 W (Philips HPR125W) comme source de lumière UV (365nm).

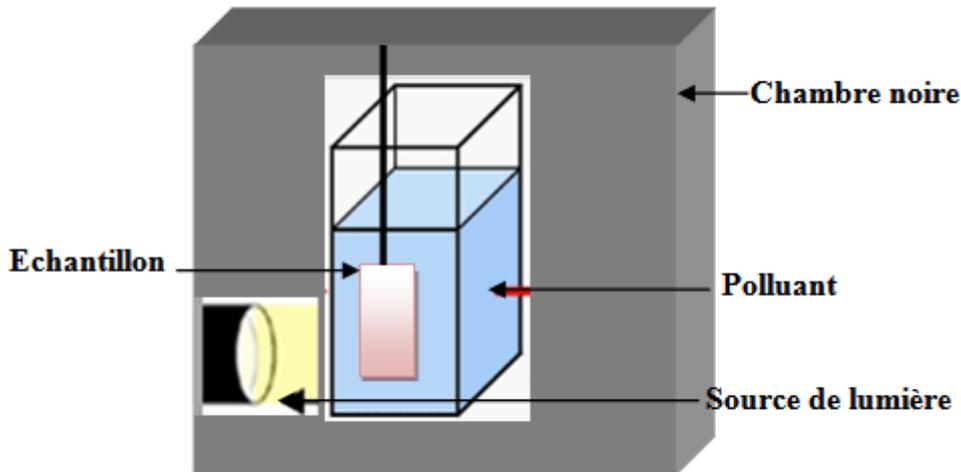


Figure (II.11). Schéma du montage expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques.

L'absorbance à 663 nm a été mesurée par un spectrophotomètre UV-Vis toutes les cinq minutes. Le spectre d'absorption du BM a montré 3 pics d'absorption centrés sur 250 nm, 330 nm et 663 nm. Pour tous les tests photocatalytiques, la longueur d'onde utilisée pour le suivi d'absorption de la solution BM est fixée à 663 nm (pic d'absorption attribué aux chromophores). La courbe d'étalonnage de ce colorant dans un domaine de concentration compris entre 0.1 et 10 mg/L a été alors établie à cette longueur d'onde. La droite d'étalonnage donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du BM est donnée par l'équation: $A = 0.018 C$, elle suit la loi de Beer-Lambert (eq. II.12). Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du BM. Les courbes d'absorbance et la courbe d'étalonnage ainsi obtenues sont représentées sur la figure (II. 12) ci-dessous.

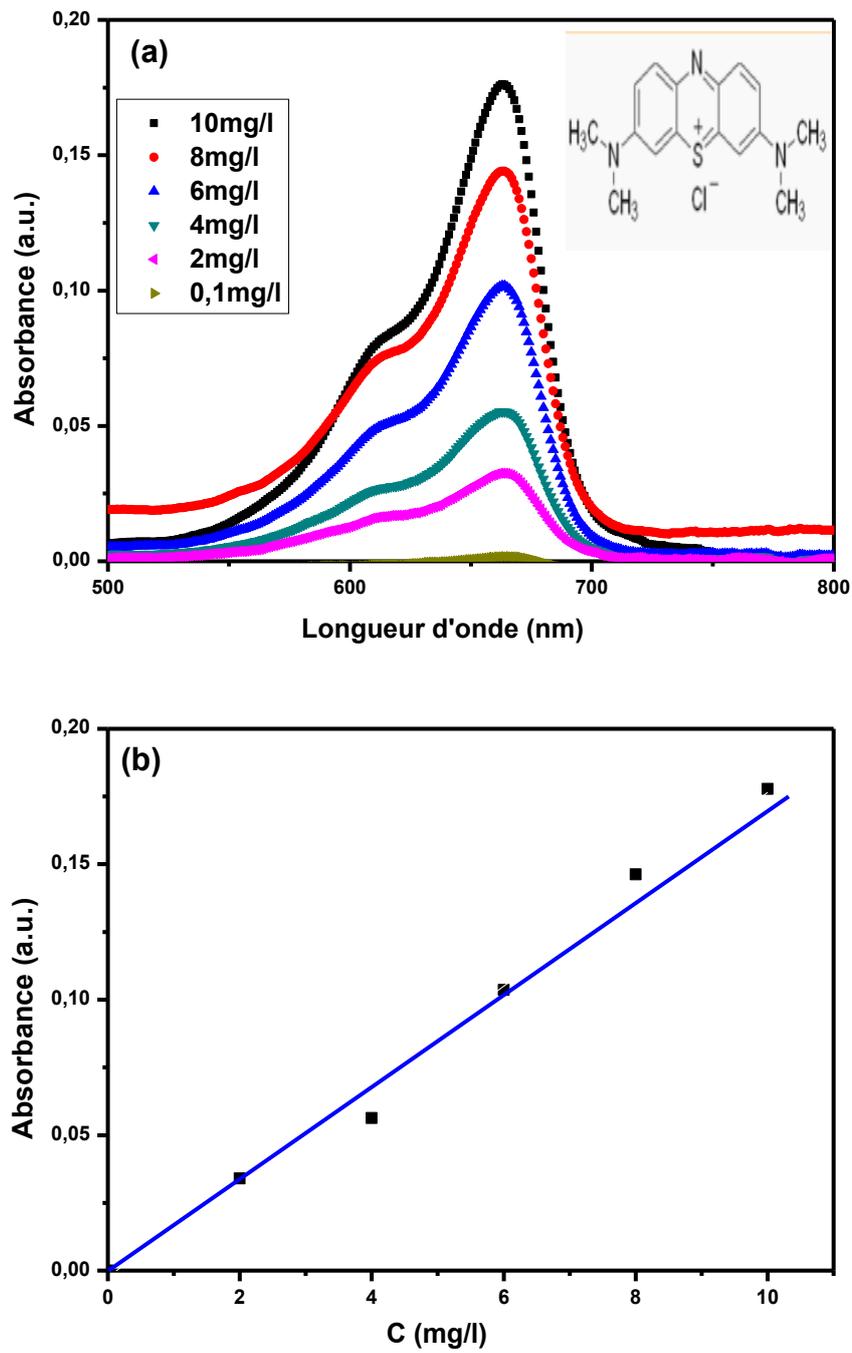


Figure (II.12). (a) Courbes d'absorbances des solutions de BM à plusieurs concentrations, (b) Courbe d'étalonnage.

Références

- [1] X. Zhou, N.T. Nguyen, S. Özkan, P. Schmuki, mini review, *Electrochem. Commun.*, 46 (2014) 157.
- [2] M. Assefpour-Dezfuly, C. Vlachos, E.H. Andrews, *J. Mater. Sci.*, 19 (1984) 3626.
- [3] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, *Surf. Interf. Anal.*, 27 (1999) 629.
- [4] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.*, 16 (2001) 3331.
- [5] V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, *J. of Phys. D : Appl. Phys.*, 25 (1992) 1258.
- [6] Y. Shin, S. Lee, *Nano. Lett.*, 8 (2008) 3171.
- [7] S. Minagar, C.C. Berndt, J. Wang, E. Ivanova, C. Wen, review., *Acta Biomater.*, 8 (2012) 2875.
- [8] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 9385.
- [9] K. Huo, B. Gao, J. Fu, L. Zhao, P.K. Chu, *RSC Adv.*, 4 (2014) 17300.
- [10] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 50 (2011) 2904.
- [11] K. Huo, B. Gao, J. Fu, L. Zhao, P.K. Chu, *RSC Adv.*, 4 (2014) 17300.
- [12] P. T Kissinger, W.R Heineman, *J. Chem. Ed.*, 60 (9) (1983) 702.
- [13] H. H. Girault, *Electrochimie physique analytique*, P.P.U.R, (2001).
- [14] C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr. Sbaun Wihon, *Encyclopædia Of Mater. Characterization*, Butterworth-Heinmann, (1992).
- [15] D. Reyes-Coronado, G. Rodriguez-Gattorno, M. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, *Nanotechnol.*, 19 (2008)145605.
- [16] S. Ebraheem, A. El-Saied. *Mater. Sci. and Applicat.*, 4 (2013) 324.
- [17] C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan, *Spring. Sci. & Busin. Media*, (2007).

Chapitre III

Nanotubes de TiO₂ : Synthèse, caractérisation et photoactivité

Introduction

Dans le présent chapitre, nous nous intéressons à l'étude de l'effet de plusieurs paramètres électrochimiques, liés aux conditions de synthèse (tension et temps d'anodisation, nature du solvant organique et teneur en eau) sur la morphologie et la croissance des couches nanotubulaires de TiO₂. Cette étude permet de repérer les conditions expérimentales optimales permettant l'obtention de TiNT relativement propres, sans contaminations et dégagées.

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons l'influence des paramètres morphologiques des TiNT obtenus à différents potentiels d'anodisation sur leurs propriétés électriques, optiques et photocatalytiques.

III.1 Anodisation dans un bain à base d'éthylène glycol

III.1.1 Influence du temps et de la tension d'anodisation

La tension et le temps d'anodisation sont considérés comme les plus importants facteurs permettant le contrôle de la longueur et du diamètre des tubes.

Les micrographies MEB de la figure (III.1) montrent les morphologies surfaciques et transversales des TiNT élaborés à différents potentiels (20, 30, 40, 50 et 60 V) dans une solution à base d'éthylène glycol contenant 0.25 M NH₄F et 9.5 vol% H₂O durant 1 heure.

L'examen morphologique des structures nanotubulaires obtenues montre clairement que le diamètre et la longueur des TiNT évoluent sensiblement avec la tension d'anodisation. La longueur des TiNT augmente linéairement avec le potentiel d'anodisation (Figure III.2 (a)), en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature [1-3]. La longueur des nanotubes évolue avec une croissance de 76 nm/V entre 20 et 60 V (Figure III.2 (a)). La valeur maximale obtenue dans cette série est de 4.61 μm, indiquant une plus forte dissolution électrochimique et une plus grande oxydation du Ti à 60 V. Regonini et al. [4] ont associé l'augmentation de la longueur des nanotubes avec le potentiel d'anodisation à la forte dissolution chimique de l'oxyde. En effet, plus le potentiel d'anodisation est élevé, plus le champ électrique est important, ce dernier conduit à la rupture des liaisons Ti-O et favorise l'attaque chimique de l'oxyde par les ions fluor. Le diamètre des nanotubes augmente quasi-linéairement avec le potentiel d'anodisation avec une croissance de 3 nm/V. Le diamètre maximal étant obtenu sur les nanotubes formés à 60 V, il est de 177 nm.

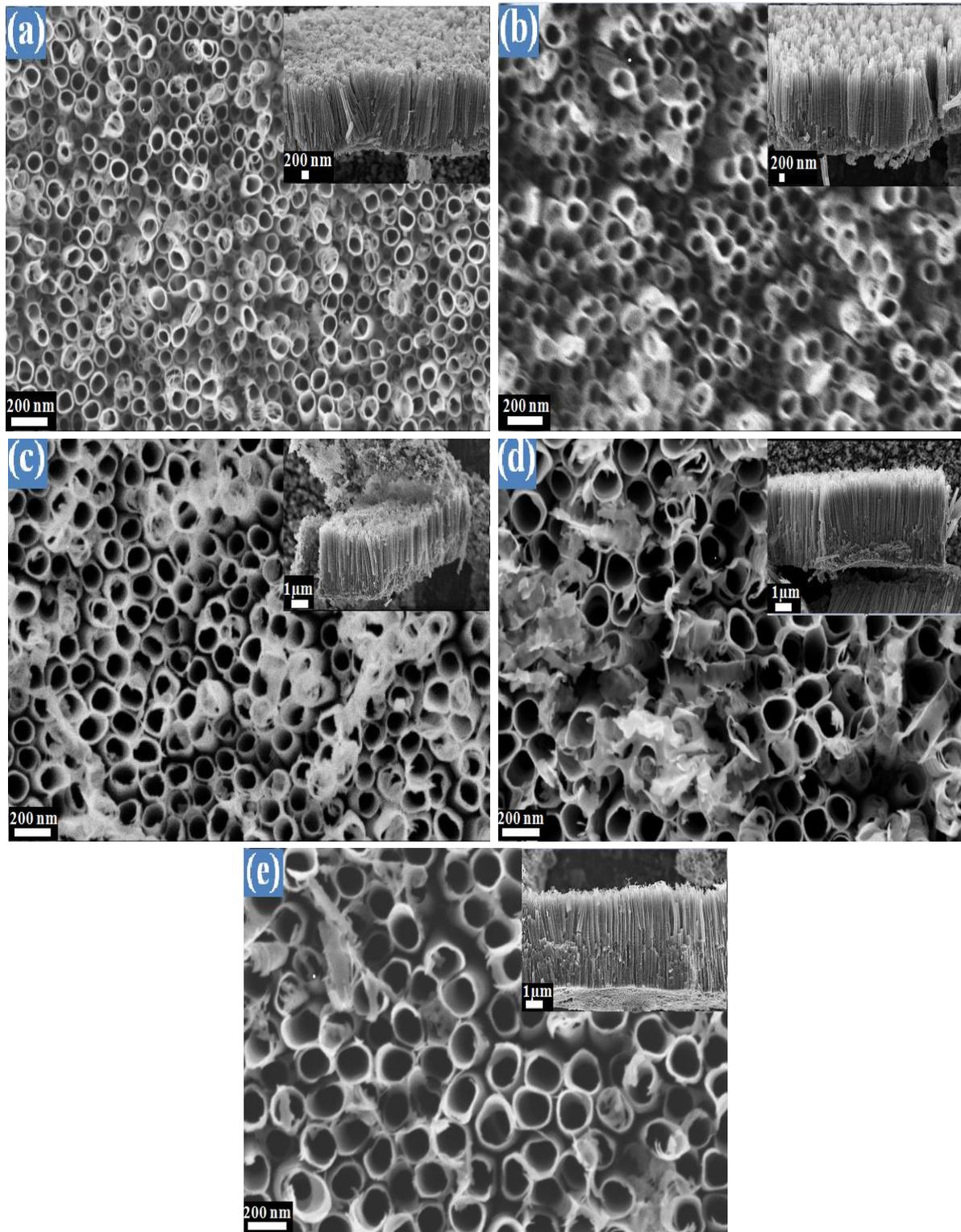


Figure (III. 1). Influence de la tension d'anodisation sur la morphologie des TiNT élaborés dans un électrolyte contenant de l'éthylène glycol, 0.25M NH_4F et 9.5 %vol d'eau, (a) 20 V, (b) 30 V, (c) 40 V, (d) 50 V et (e) 60 V.

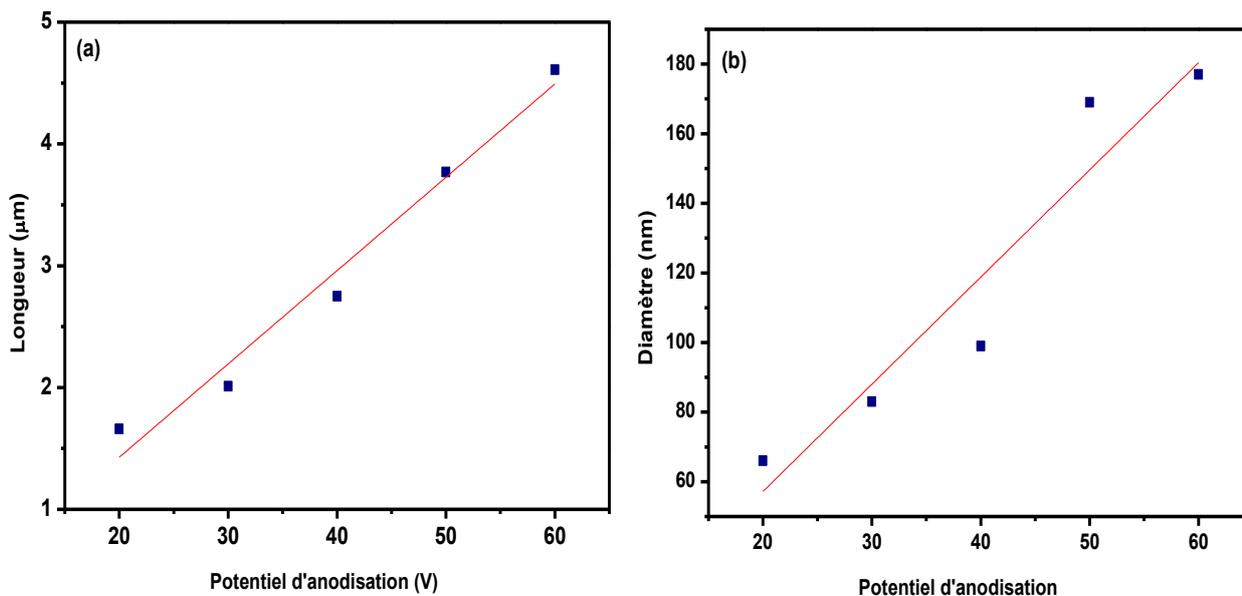


Figure (III. 2). Influence de la tension d'anodisation sur la morphologie des TiNT élaborés dans un électrolyte contenant de l'éthylène glycol, 0.25 M NH_4F et 9.5 % vol d'eau, (a) évolution du diamètre et (b) évolution de la longueur.

Les micrographies MEB de la figure (III.3) ci-dessous montrent les morphologies surfaciques et transversales des TiNT élaborés à 20 et à 60 V durant 60 et 120 min. Il est clairement visible que la durée d'anodisation n'affecte pas vraiment le diamètre des tubes en accord avec ce qui a été rapporté par Macak and Schmuki [5] et Kim et al. [6] mais affecte particulièrement leur longueur. En effet, pour un potentiel d'anodisation de 20 V, les images MEB montrent qu'en doublant le temps d'anodisation, la longueur des tubes double quasiment aussi. Elle passe de 1.66 µm pour un temps de maintien de 60 min à 3.48 µm pour un maintien de 120 min.

En augmentant le potentiel d'anodisation à 60 V, la longueur des tubes passe de 4.61 µm pour un temps de maintien de 60 min à 5.91 µm pour un maintien de 120 min. Il est à noter aussi qu'avec l'augmentation du temps d'anodisation, les nanotubes s'accumulent et s'entremêlent pour former une structure de type « cône ».

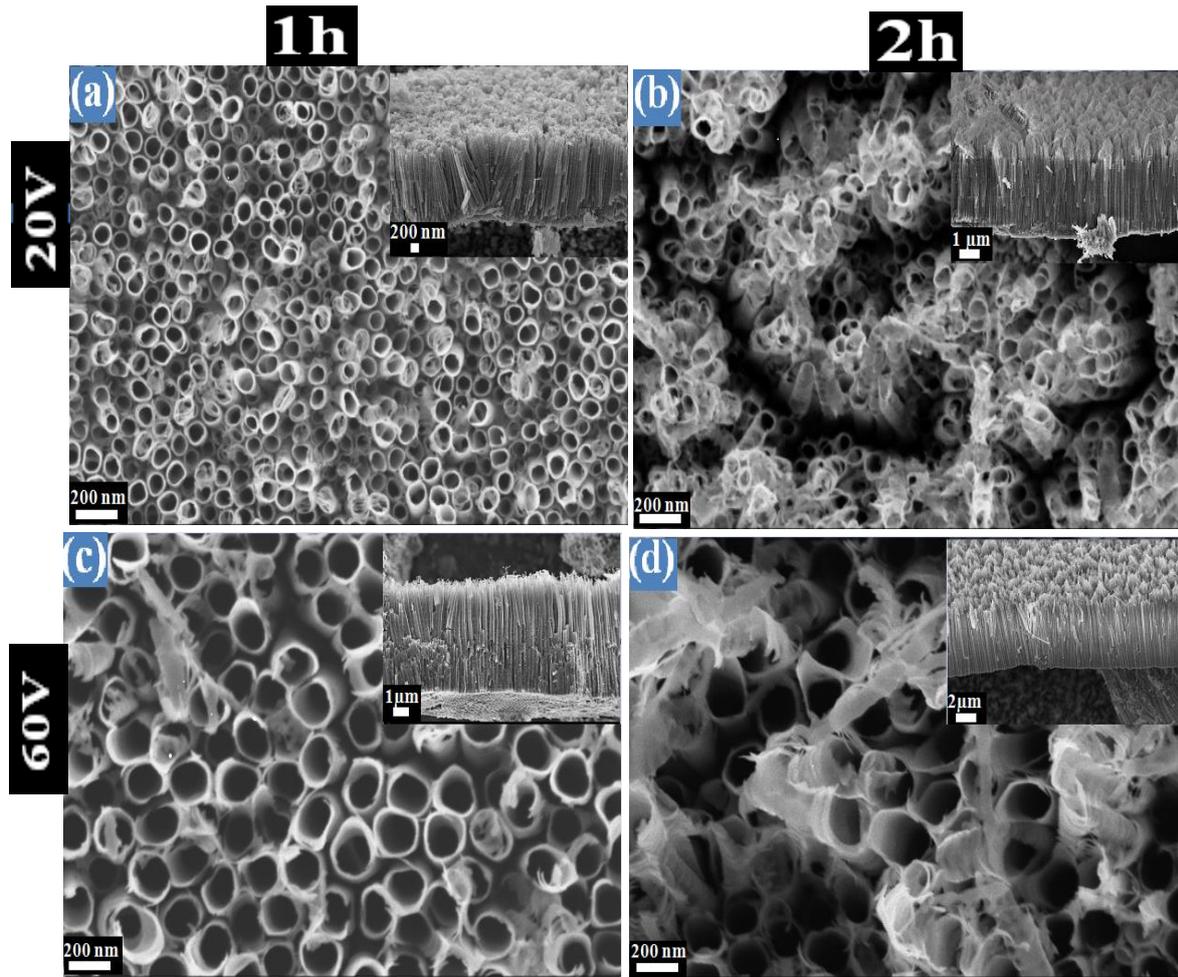


Figure (III. 3). *Influence du temps d'anodisation sur la morphologie des TiNT élaborés dans un électrolyte contenant de l'éthylène glycol, 0.25 M NH_4F et 9.5 %vol d'eau.*

III.1.2 Influence de la teneur en eau

La figure (III. 4) représente les images MEB-FEG obtenues dans le cas des TiNT synthétisés en milieu organique constitué d'éthylène glycol et 0.25 NH_4F à 20 et à 60 V pendant 120 minutes pour des concentrations de 1.5 et 9.5 vol% en eau.

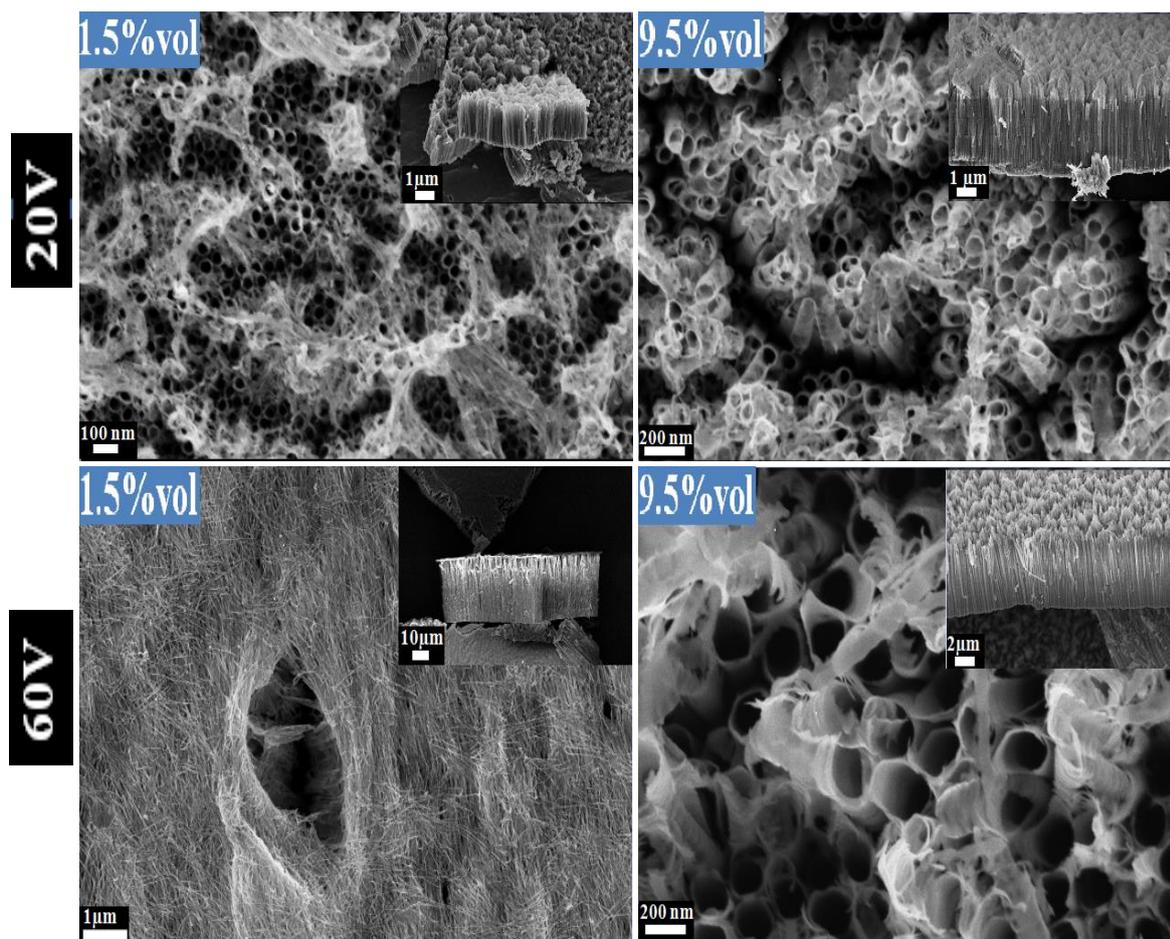


Figure (III. 4). Images MEB-FEG montrant l'influence de la teneur en eau dans l'électrolyte contenant de l'éthylène glycol, $0.25M NH_4F$.

Pour un potentiel d'anodisation de 20 V, l'analyse morphologique montre clairement que l'augmentation de la quantité d'eau dans l'électrolyte (de 1.5 vol% à 9.5 vol%) entraîne à la fois une augmentation des diamètres des nanotubes (de 58.59 nm à 66 nm) et de leurs longueurs (de 1.66 μm à 3.48 μm). Pour un potentiel d'anodisation de 60 V par contre, l'augmentation de la teneur en eau entraîne à la fois une diminution des diamètres (de 175.8 nm à 145.2 nm) et des longueurs (de 25 μm à 5.91 μm) des nanotubes. Ceci suggère que dans un tel milieu, à des potentiels élevés, l'eau accélère la dissolution de la couche nanotubulaire.

De plus, on note qu'une augmentation de la teneur en eau conduit à la formation de TiNT plus espacés. Ce type de morphologie a été amplement rapporté dans la littérature [7-9]. La formation de nanotubes espacés d'après Lee et al. [10] est le résultat de la dissolution préférentielle, par l'eau, de la région intertubulaire riche en fluorures (comme illustré précédemment sur la figure II.2).

Pour de très faibles teneurs en eau (1.5 % vol.), une structure de type « nanoherbe » ou « nanograss » en anglais se développe en dessus des tubes. Cet effet est plus accentué dans le cas des nanotubes développés à 60 V. Ce type de structure a été largement discuté dans la littérature et a été le plus souvent lié à un phénomène de désintégration provoquée par la dissolution chimique de la partie supérieure des nanotubes [11-13].

III.1.3 Influence de la nature de l'électrolyte

La figure (III.5) révèle les images MEB-FEG obtenues dans le cas de TiNT synthétisés dans deux différents milieux organiques à savoir l'éthylène glycol et le glycérol.

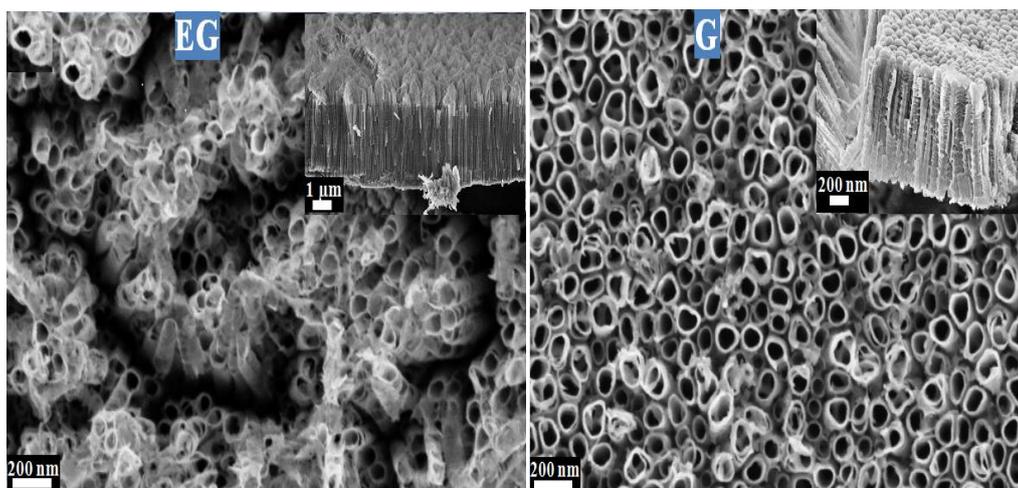


Figure (III. 5). Images MEB-FEG montrant l'influence de la nature du solvant organique sur la morphologie des TiNT obtenus à un potentiel d'anodisation de 20V pendant 2h dans une solution à base d'éthylène glycol (à gauche vues de surface et transversale) et à base du glycérol (à droite vues de surface et transversale).

L'analyse des images MEB montre bien que la morphologie des TiNT est différente selon le type de l'électrolyte. En effet, les nanotubes synthétisés dans l'éthylène glycol possèdent de plus faibles diamètres, de plus lisses parois et de plus importantes longueurs. La vitesse de croissance des nanotubes dans un tel milieu est plus élevée en raison de sa plus faible viscosité ($\eta = 16$ cP à 25 °C) comparée au glycérol ($\eta = 945$ cP à 25 °C) [14]. D'autre part, du fait de leur grande taille, les tubes ont tendance à se courber par contrainte mécanique et finissent par s'entremêler. On note par ailleurs que dans le milieu à base de glycérol, les parois des nanotubes sont plus rugueuses et ondulées (morphologie de type « bambou »). Les ondulations observées généralement sur les parois ont été attribuées par Berger et al. [15] à la plus grande vitesse de dissolution de la région intertubulaire par rapport à la vitesse de croissance des tubes.

III.2 Anodisation dans un bain à base de glycérol

III.2.1 Influence de la tension d'anodisation

Les micrographies MEB de la figure (III.6) ci-dessous montrent les morphologies surfaciques (vues de dessus) des TiNT synthétisés à différents potentiels (20, 30, 40, 50 et 60V) dans une solution contenant le glycérol, 0.14 M NH_4F et 8 % vol H_2O durant 2 heures.

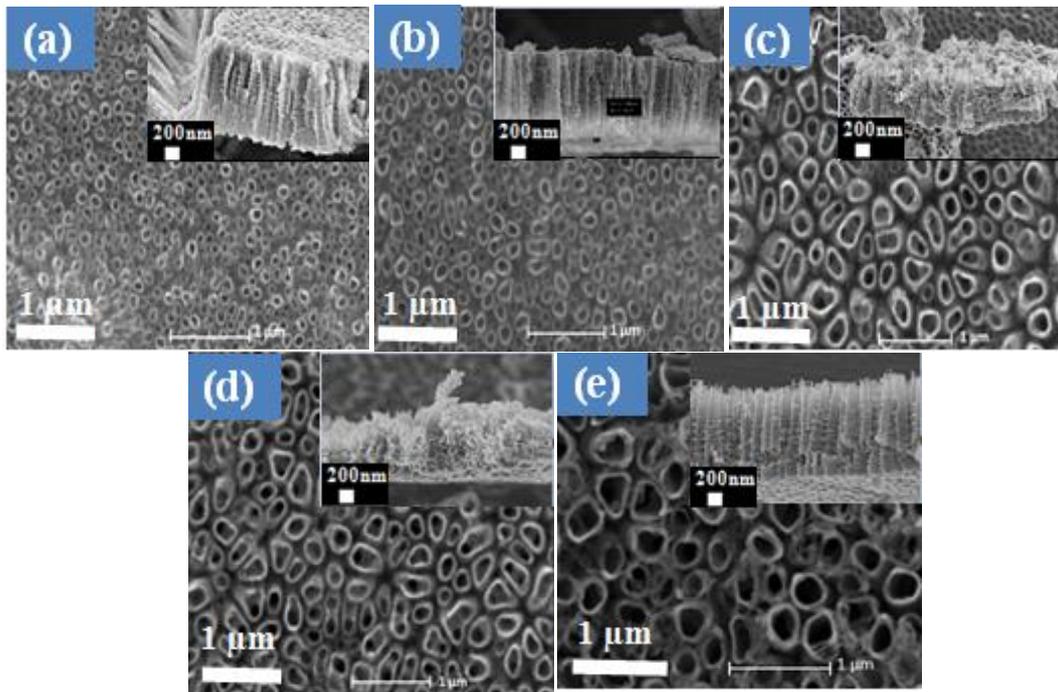


Figure (III. 6). Images MEB des TiNT synthétisés à différents potentiels d'anodisation dans le glycérol, 0.14 M NH_4F et 8 vol% eau pendant 2 heures.

La structure nanotubulaire est bien mise en évidence et une variété de nanotubes avec différents diamètres est formée. Exceptés les TiNT formés à 40 et 50 V, les TiNT présentent des pores uniformes avec des diamètres plus ou moins réguliers et des espaces intertubes relativement plus faibles. Il est visiblement clair que le diamètre des pores augmente sensiblement avec le potentiel d'anodisation. Plus le potentiel est élevé, plus le diamètre des pores est large. Le plus faible diamètre a été obtenu sur les TiNT formés à 20 V, alors que le plus important a été atteint à 60 V.

Il est important de noter l'absence de la structure de type « nanoherbe » même à des potentiels élevés. Les surfaces sont bien plus propres et non contaminées, très adéquates non seulement pour la réalisation de nos dépôts mais aussi pour l'étude photocatalytique. Selon Mazzarolo et al. [16], la structure de type « nanoherbe » est défavorable non seulement pour la pénétration de la lumière mais aussi pour l'accès des réactants aux sites réactifs.

III.2.2 Estimation des paramètres morphologiques des TiNT

L'analyse de la surface des couches nanotubulaires nécessite une quantification de leurs caractéristiques morphologiques. Les paramètres morphologiques caractéristiques des TiNT comme le diamètre interne (D_i), l'épaisseur des parois (W) et la distance intertubulaire (X) ont été estimés à partir des images MEB en utilisant le modèle géométrique développé par Kontos et al [17]. Ce modèle géométrique suppose un réseau régulier idéal de nanotubes identiques et équidistants (Figure III.7).

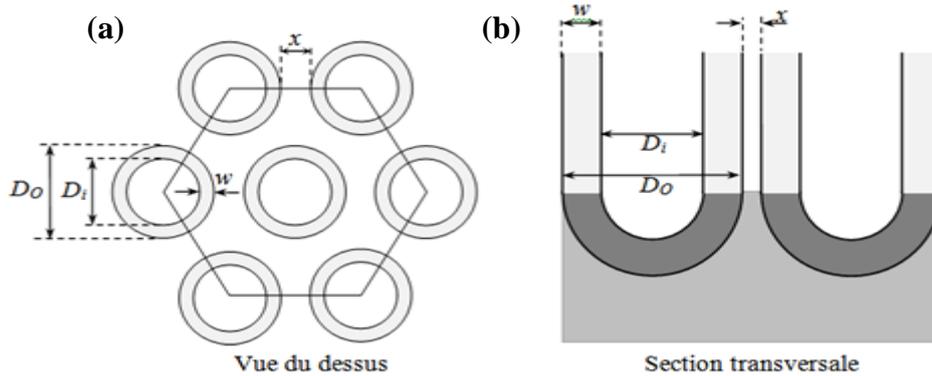


Figure (III. 7). *Modèle géométrique mis au point par Kontos et al. [17] : (a) vue du dessus et (b) section transversale.*

La fraction du solide couvrant la surface de TiO₂ (φ), selon Kontos et ses collaborateurs représente la quantité semiconductrice couvrant la surface des TiNT et correspond au rapport entre la surface solide des tubes et la surface plane totale (incluant les ouvertures et les vides). Il est considéré comme l'un des principaux facteurs contrôlant la dynamique des porteurs de charge, en particulier dans les systèmes photocatalytiques [18]. Ce facteur est donné par la relation suivante :

$$\varphi = \frac{2\pi w(w + D_i)}{\sqrt{3}(D_i + 2w + x)^2} \quad (\text{III. 1})$$

Le tableau (III.1) est une représentation globale des dimensions des TiNT préparés. Il résume l'effet de la tension d'anodisation sur les caractéristiques morphologiques des couches nanotubulaires formées à différents potentiels d'anodisation. On note que le diamètre interne des tubes augmente avec la tension d'anodisation. Il passe de 86 à 175 nm pour des tensions allant de 20 V à 60 V. Hormis, les TiNT formés à une tension de 50 V, l'épaisseur des parois des TiNT augmente avec la tension d'anodisation. La fraction du solide couvrant la surface des TiNT la plus élevée (41 %) est obtenue dans le cas des TiNT formés à 60 V. La tendance de variation de la valeur de φ est : $\varphi_{60V} > \varphi_{20V} > \varphi_{30V} > \varphi_{40V} > \varphi_{50V}$.

Tableau (III.1). Paramètres morphologiques des TiNT élaborés à différents potentiels d'anodisation.

| Potentiel d'anodisation (V) | Di (nm) | W (nm) | L (µm) | X (nm) | φ (%) |
|-----------------------------|---------|--------|--------|--------|-------|
| 20 | 86 | 14.30 | 0.899 | 21.50 | 28.03 |
| 30 | 118 | 21.36 | 1.496 | 40.58 | 26.55 |
| 40 | ~ 150 | 28.00 | 1.260 | 62.00 | 25.11 |
| 50 | ~153 | 26.32 | 1.284 | 61.39 | 22.94 |
| 60 | 175 | 40.50 | 1.583 | 28.14 | 41.42 |

III.3 Caractérisation structurale des TiNT

La caractérisation structurale des TiNT a été effectuée par la technique de diffraction des rayons X. L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence nous a permis l'identification des phases présentes dans les couches nanotubulaires élaborées. La figure (III.8) regroupe les diffractogrammes du titane nu et des TiNT élaborés à différents potentiels (20 V, 30 V, 40 V, 50 V et 60 V) dans une solution de glycérol contenant NH₄F puis traités thermiquement à 450°C pendant 3 heures.

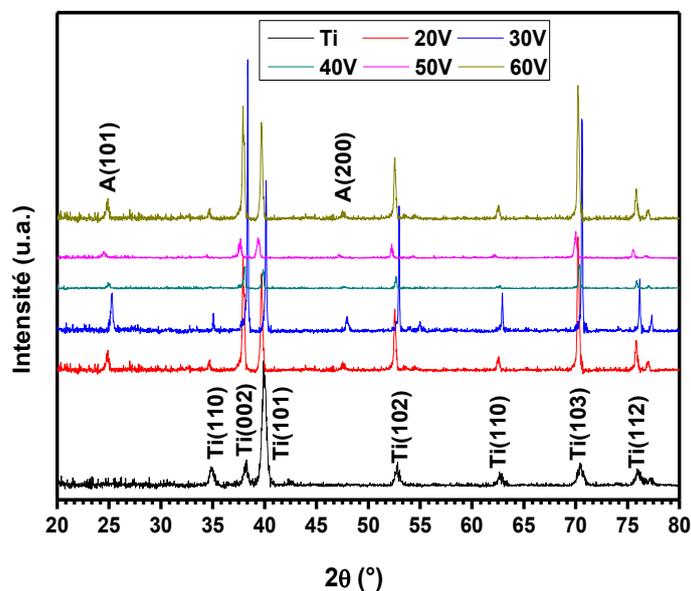


Figure (III. 8). Diffractogrammes du titane nu et des nanotubes élaborés à différents potentiels (20 V, 30 V, 40 V, 50 V et 60 V) dans le glycérol contenant 8 %vol. d'eau et 0.14 M NH₄F.

Le spectre enregistré sur le titane nu (en noir) met en évidence la présence de plusieurs pics coïncidant avec ceux du titane (fichier JSPD : 01-089-2762), dont le plus intense est le Ti (101). L'absence des pics relatifs à d'autres éléments justifie le degré de pureté du titane utilisé. Les spectres de diffraction enregistrés sur les TiNT élaborés à différents potentiels montrent la présence de plusieurs pics relatifs à l'oxyde de titane. Ces pics correspondent bien à l'anatase (fichier JSPDS: 00-21-1272), dont les plans sont (101), (200) situés respectivement à $2\theta \approx 25.31^\circ$ et à $2\theta \approx 48.05^\circ$. Le premier pic qui apparaît à $2\theta \approx 25.31^\circ$, correspondant au plan (101), est plus intense dans le cas des TiNT synthétisés à 20, 30 et 60 V. Ceci suggère un degré plus élevé de cristallinité de ces échantillons comparativement aux autres TiNT.

III.4 Caractérisation électrochimique des TiNT

Les courbes des densités de courant-temps ont été enregistrées durant l'anodisation afin de comprendre le mécanisme de croissance des couches nanotubulaires de TiO_2 et de déterminer les réactions mises en jeu lors de l'anodisation électrochimique. La figure (III.9) ci-dessous présente les transitoires courant/temps obtenus à différentes tensions d'anodisation dans une solution de glycérol contenant 0.14 NH_4F et 8 vol% eau.

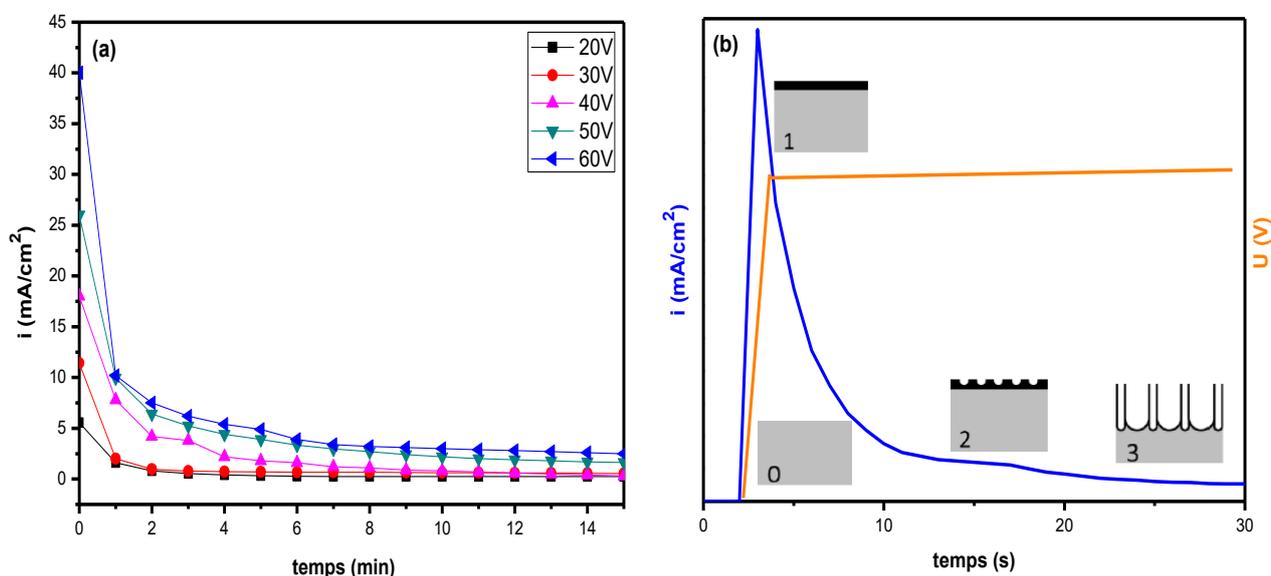


Figure (III. 9). (a) Chronoampérogrammes enregistrés pour les couches nanotubulaires à différents potentiels d'anodisation, (b) Courbe ($i-t$) obtenue à un potentiel de 60V et illustration des différentes étapes de croissance des nanotubes de TiO_2 selon la référence

[19].

Comme illustré sur la figure (III.9 (a)), tous les chronoampérogrammes présentent le même comportement et selon la figure (II.9 (b)) les courbes (i-t) peuvent être divisés en trois régions distinctes:

Une diminution exponentielle initiale très rapide du courant durant les premières secondes due à la formation d'une couche d'oxyde (couche barrière) sur la surface du titane selon l'équation (II.2), la cinétique de ce processus est largement majoritaire jusqu'à ce que cette couche atteigne une épaisseur maximale (étape 1 de la Figure III.9 (b)).

Ensuite, la surface commence à être localement dissoute par les ions F⁻ et les pores croissent aléatoirement. L'initiation de ces pores entraîne une augmentation de l'aire active et donc une élévation du courant (étape 2 de la Figure III.9 (b)). A noter que le temps nécessaire pour atteindre l'étape 2 est d'autant plus court que la concentration en ions F⁻ augmente [20]. Des lors, les pores se partagent équitablement le courant disponible, ce qui conduit à la formation d'un réseau de nanotubes verticalement ordonnés [21].

Enfin, le courant devient constant (étape 3 de la Figure III.9 (b)). A noter que dans la zone stationnaire, le courant mesuré est d'autant plus grand que la concentration en ions F⁻ est grande [20]. Cette dernière étape d'anodisation est contrôlée par un phénomène de diffusion, l'espèce limitante étant probablement [TiF]₆²⁻ [22]. Plus précisément, le régime stationnaire est établi quand la vitesse de croissance de l'oxyde (à l'interface métal/oxyde) est égale à la vitesse de sa dissolution (à l'interface oxyde/électrolyte).

III.5 Caractérisation électronique des TiNT : analyse des courbes de Mott-Schottky (M-S)

Dans la littérature, les mesures de capacités interfaciales ont été généralement employées pour la caractérisation d'oxydes semiconducteurs. Les concepts développés en électrochimie des semiconducteurs ont été largement appliqués à ces systèmes. En effet, la variation de l'inverse du carré de la capacité interfaciale peut être étudiée en fonction du potentiel d'électrode (courbes de M-S). L'exploitation de ces courbes est d'une importance cruciale pour la détermination des propriétés électroniques des TiNT (concentrations des porteurs de charges, potentiel de bandes plates,...). Ainsi pour un semiconducteur de type n, la variation de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel appliqué est donné par la relation, dite de Mott-Schottky, suivante :

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0qN_D} \left(U - U_{FB} - \frac{kT}{q} \right) \quad (III. 2)$$

Où C_{sc}^{-2} représente la capacité de la zone de charge d'espace du semiconducteur, q la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide ($8,85.10^{-14}$ F/cm), ϵ la constante diélectrique et N_D la densité des donneurs. La courbe de M-S est une droite dont la pente renseigne sur le type de semiconductivité et la concentration des porteurs de charges. L'intersection de cette courbe avec l'axe des potentiels conduit à la valeur du potentiel des bandes plates (U_{FB}). (Le terme $\frac{kT}{q}$ est égal à 25 mV et est en général négligé).

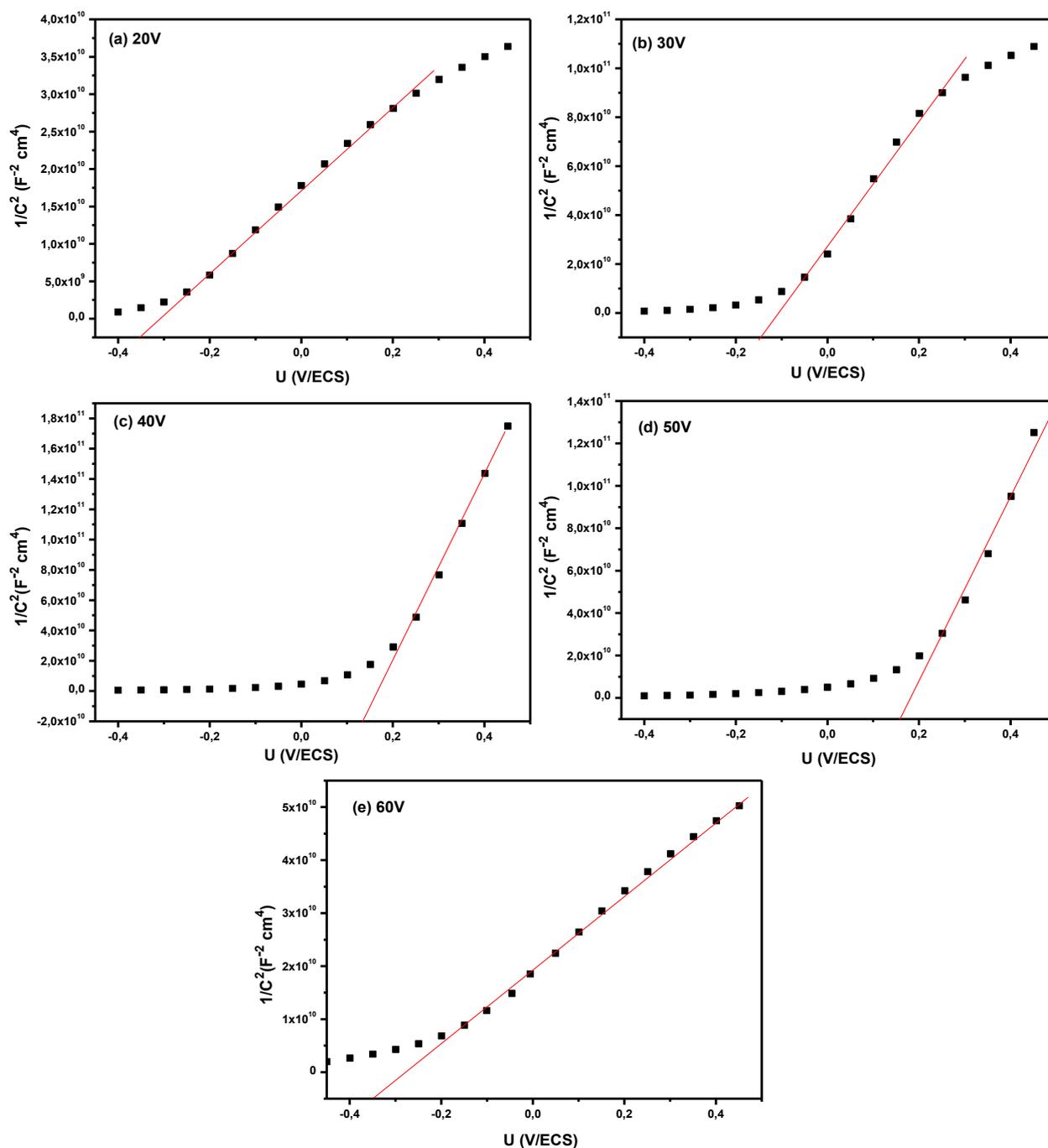


Figure (III. 10). Courbes de M-S des TiNT formés dans le glycerol pendant 2h à : (a) 20 V, (b) 30 V, c) 40 V, (d) 50 V et (e) 60 V.

Les figures (III.10 (a-c)) illustrent les courbes de M-S ($C^{-2} = f(E)$) obtenues à une fréquence de 1KHz des TiNT élaborés à différentes tensions d'anodisation soient : 20, 30, 40, 50 et 60 V pendant 2 heures. Il est intéressant de noter que quelque soit le potentiel d'anodisation, toutes les courbes montrent la présence d'une partie linéaire (comportement M-S), s'étalant sur un large domaine de potentiel, conforme au modèle correspondant à la situation d'appauvrissement. Les pentes de ces courbes sont positives, ce qui met bien en évidence un comportement semiconducteur de type n. La plus faible pente étant obtenue dans le cas des TiNT formés à un potentiel d'anodisation de 20 V, alors que la plus élevée est obtenue dans le cas des TiNT formés à 40V.

D'après Nowotny et al. [23], les défauts ponctuels assurant la conduction électronique à l'intérieur du TiO_2 se trouvent soit sous forme d'ions de titane interstitiels (Ti^{4+}) ou de lacunes d'oxygène. Ces défauts sont considérés comme des impuretés de type donneur et contribuent à un excès d'électrons dans le TiO_2 , ce qui entraîne une augmentation de la conductivité électronique et une semiconductivité de type n.

Les pentes des droites ont permis de déterminer les densités de donneurs (N_D). Le tableau (III.2) présente les valeurs des N_D et des U_{FB} estimées. On note que la densité des donneurs (N_D) évolue en fonction de la tension d'anodisation. En effet, pour les TiNT formés à 20 V et à 60 V, les densités des porteurs de charge sont les plus élevées et sont de $2.91 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ et $2.40 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ respectivement. La plus faible densité est obtenue sur les TiNT formés à 40V, elle est de $2.36 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ seulement. Globalement, les valeurs de N_D évoluent avec le potentiel d'anodisation de la manière suivante : $20 \text{ V} > 60 \text{ V} > 30 \text{ V} > 50 \text{ V} > 40 \text{ V}$. La plus forte valeur de N_D peut être corrélée à une forte présence de lacunes d'oxygène due à la plus forte fraction du solide couvrant la surface des TiNT.

L'équation (III. 2) permet également d'accéder à une grandeur importante qu'est le potentiel des bandes plates (U_{FB}). L'extrapolation de la partie linéaire des différentes courbes sur l'axe des potentiels conduit à différentes valeurs de U_{FB} . Ces dernières dépendent fortement du potentiel d'anodisation. On note une parfaite corrélation entre le potentiel des bandes plates et la densité des donneurs. U_{FB} diminue au fur et à mesure que la concentration en atomes donneurs d'électrons augmente. De faibles potentiels ont été obtenus dans le cas des TiNT formés à 20 et à 60 V, ils sont estimés à -0.25 et à -0.20 V, respectivement.

Tableau (III.2). *Caractéristiques semiconductrices des TiNT élaborés à différents potentiels d'anodisation évaluées à partir des courbes de M-S.*

| Tension d'anodisation(V) | Pente de la courbe | N _D (cm ⁻³) | U _{FB} (V/ECS) |
|--------------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| 20 | 3.86 x 10 ¹⁰ | 3.65 x 10 ¹⁹ | -0.25 |
| 30 | 1.47 x 10 ¹¹ | 9.60 x 10 ¹⁸ | -0.05 |
| 40 | 4.78 x 10 ¹¹ | 2.95 x 10 ¹⁸ | 0.2 |
| 50 | 2.63 x 10 ¹¹ | 5.37 x 10 ¹⁸ | 0.24 |
| 60 | 5.80 x 10 ¹⁰ | 2.43 x 10 ¹⁹ | -0.2 |

III.6 Mesures photoélectrochimiques

Des mesures photoélectrochimiques ont été réalisées sur les TiNT afin de déterminer l'influence de la tension d'anodisation sur la densité de photocourant. La densité de photocourant est le photocourant enregistré ramené à l'unité d'aire géométrique. La figure (III.11) suivante présente une série de photovoltammogrammes obtenue sur les TiNT formés à différents potentiels d'anodisation durant 2 heures. Toutes les mesures ont été effectuées dans une solution de KOH 1M à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

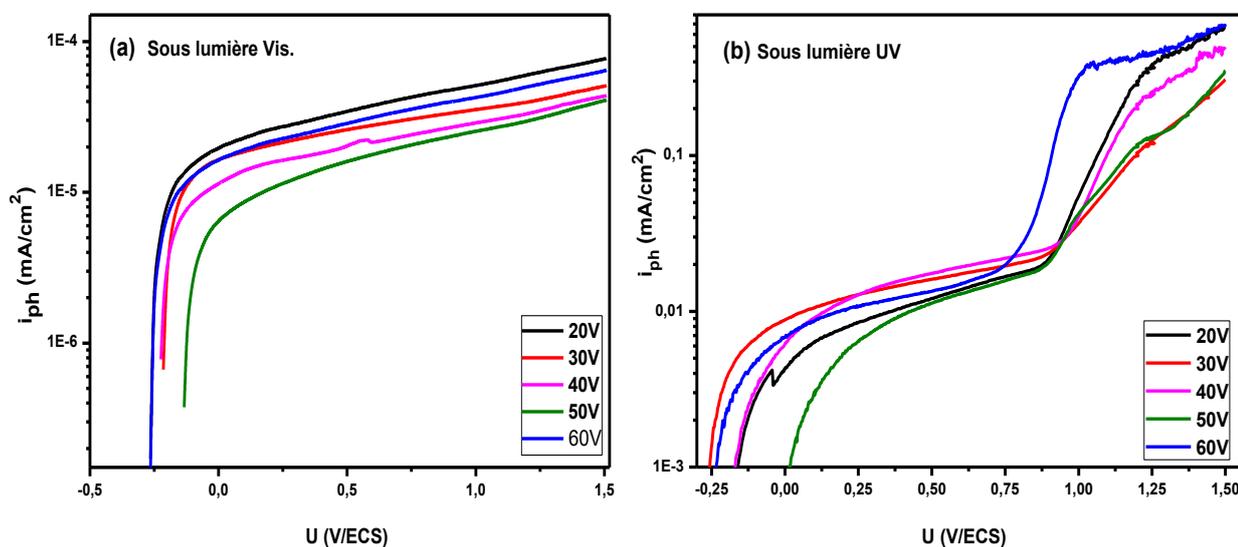


Figure (III. 11). *Densité de photocourant en fonction du potentiel appliqué pour les TiNT synthétisés à différents potentiels d'anodisation : (a) Sous lumière Visible et (b) Sous lumière UV.*

Sous lumière visible (Figure III.11 (a)), il est clair que les TiNT n'ont aucune photoactivité. Les densités de photocourant sont très faibles et coïncident pratiquement aux densités de courant sous obscurité. La densité de photocourant la plus importante est obtenue dans le cas de couches nanotubulaires formées à 20V, elle est aux environs de $52 \mu A/cm^2$ à un potentiel appliqué de 1V/ECS. Tandis que la plus faible valeur est enregistrée dans le cas de couches formées à 50V, elle est seulement de $6 \mu A/cm^2$. Sous lumière UV (Figure III.11 (b)), les densités de photocourant sont nettement plus élevées, témoignant de la grande photoactivité des TiNT dans la région UV. Les densités de photocourant les plus importantes sont enregistrées dans le cas des TiNT formés à 60 et à 20V et qui peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité de matière (TiO_2) disponible pour absorber le rayonnement UV fourni par la source lumineuse. Les densités de photocourant peuvent alors être directement corrélées aux surfaces actives. Plus la surface active (fraction du solide couvrant la surface des TiNT) est grande, plus le transfert de charges à l'interface est élevé et plus importante est la densité du photocourant calculé par rapport à l'aire géométrique de l'électrode.

III.7 Etude photocatalytique

III.7.1 Dégradation photocatalytique du BM

L'activité photocatalytique des TiNT vis-à-vis des molécules organiques a été évaluée en utilisant le BM comme modèle polluant et la lampe à vapeur de mercure de 125 W (Philips HPR 125W) comme source de lumière UV (365 nm). La figure (III.12 (a-e)) illustre les spectres d'absorbance UV-visible en fonction de la longueur d'onde obtenus sur les TiNT élaborés à différents potentiels en présence du BM.

Avant l'irradiation UV, le BM présente une bande d'absorption caractéristique centrée à 663 nm. Après irradiation, on note une diminution progressive de l'intensité de la bande d'absorption du BM avec l'augmentation du temps d'irradiation pour les différents photocatalyseurs. Cette diminution traduit donc la dégradation de BM en présence des TiNT. À partir de la figure, on peut remarquer aussi que les TiNT formés à 20 et à 60 V présentent une forte vitesse d'oxydation du BM durant les 20 premières minutes, contrairement aux TiNT formés à 40 V par lesquels la vitesse d'oxydation est beaucoup moins importante. Au-delà, un changement des vitesses des réactions est observé, indiquant un changement des cinétiques des réactions. Selon Araque et al. [24], la première phase de dégradation est associée au processus d'adsorption qui prend place indépendamment de l'éclairement. Par la suite, une décroissance rapide de la concentration est généralement observée associée à un processus photocatalytique hétérogène.

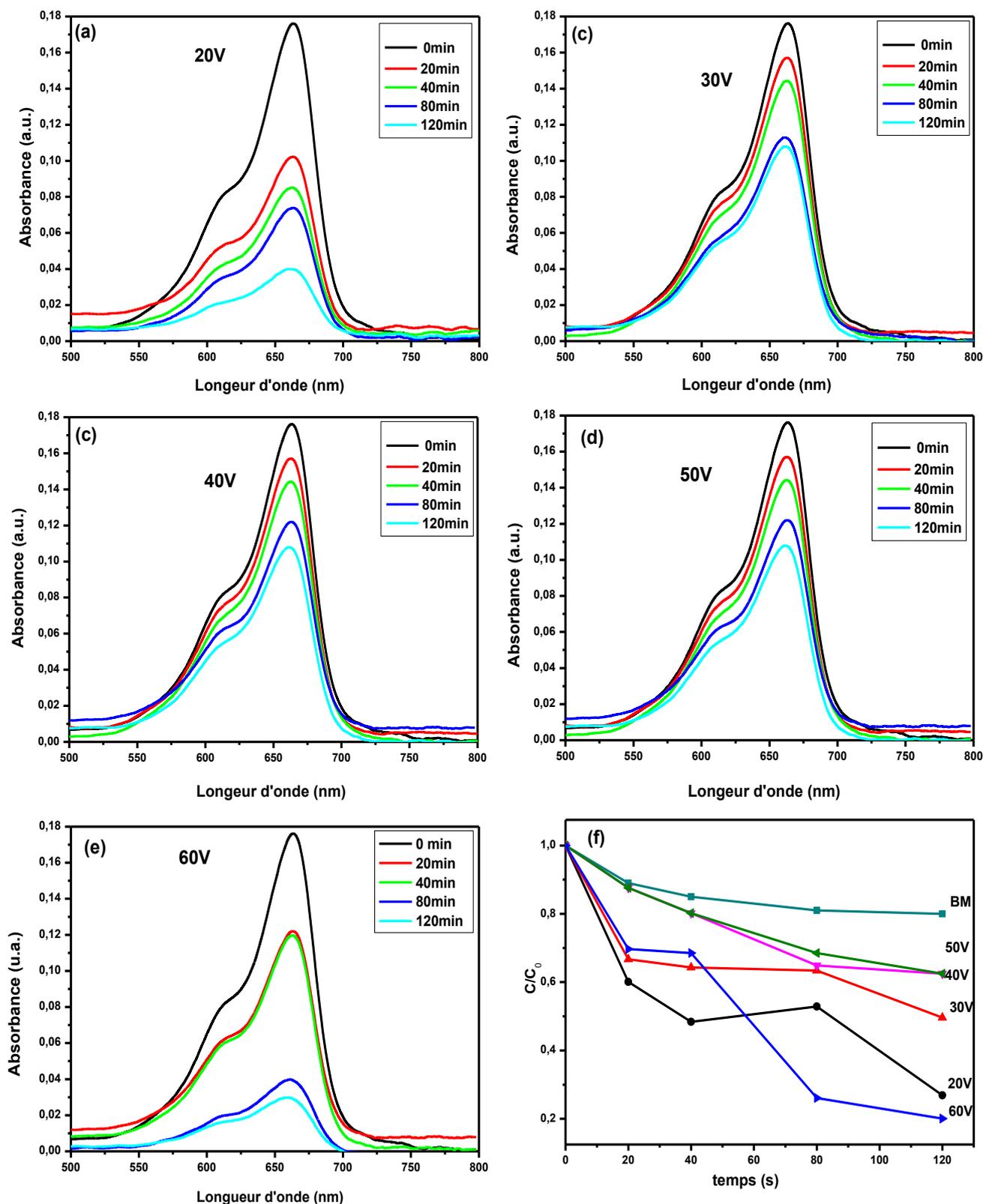


Figure (III. 12). Spectres d'absorbance UV-visible en fonction du temps d'irradiation enregistrés pour une solution de BM à 10 mg/l en présence des différents catalyseurs (TiNT élaborés à (a) 20 V, (b) 30 V, (c) 40 V, (d) 50 V et (e) 60 V) pendant un temps de dégradation de 120 min. (f) Variation du rapport (C/C_0) en fonction du temps d'irradiation.

Sur la figure (III. 12 (f)) qui représente la variation du rapport des concentrations (C/C_0) du BM en fonction du temps (avec C_0 et C sont, respectivement, les concentrations du BM à l'instant initial (avant irradiation) et à un instant t quelconque (sous irradiation)). On note que les TiNT formés à 30 V, à 40 V et à 50 V présentent les plus faibles dégradations comparativement aux TiNT formés à 20 et à 60 V. Ce qui suggère que l'oxydation du BM ne dépend pas de la longueur des nanotubes mais de sa surface spécifique exposée. Cette dernière joue un rôle prépondérant pour l'absorption du BM. D'après Díaz-Real et al. [25] l'oxydation du BM dépend fortement du nombre des groupes hydroxyles en surface, autrement dit de la surface totale exposée capable d'absorber la lumière incidente.

À partir des données ci-dessus, on peut conclure qu'une grande surface spécifique a le double avantage d'offrir un grand nombre de sites actifs pour les molécules adsorbées et d'absorber un plus grand flux de photons capables de générer des paires électron/trou.

III.7.2 Taux de dégradation

La figure (III.13) ci-dessous illustre le rendement de dégradation (taux de décoloration) du BM en fonction du temps d'irradiation en présence des différents photocatalyseurs.

Le rendement de dégradation est défini par :

$$R\% = 100 \times \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \quad (III. 3)$$

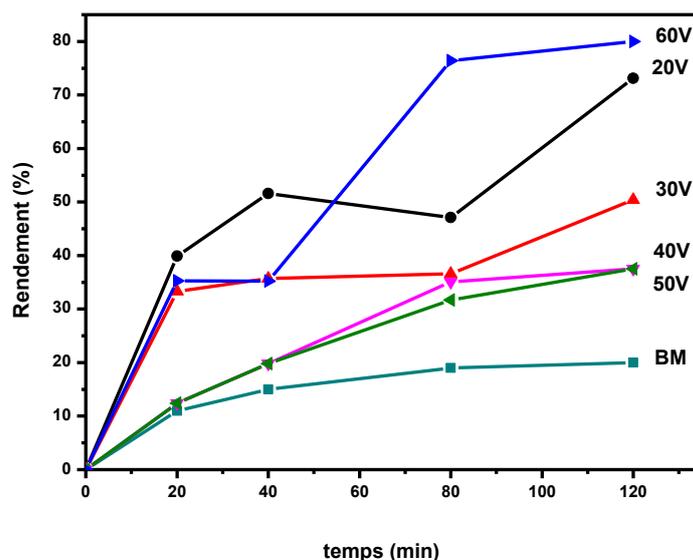


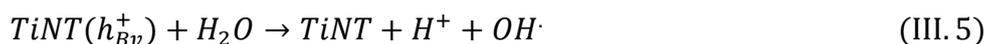
Figure (III. 13). Pourcentage de dégradation du BM.

On peut noter que le BM est photodégradé à 80% par les TiNT formés à 60 V après 120 min d'irradiation, à 73% par les TiNT formés à 20 V, à 50% par les TiNT formés à 30 V et uniquement 37% est dégradé par les TiNT formés à 40 V et 50 V. Ce qui fait des TiNT formées à 60 V le meilleur photocatalyseur de la série. Il est intéressant de mentionner que les rendements de dégradation sont étroitement corrélés aux valeurs des photocourants et donc directement liées aux paramètres géométriques. La corrélation entre la morphologie et les propriétés photocatalytiques des TiNT a été établie par Zlamal et al. [26]. Selon ces auteurs, les parois du tube ont une part de contribution sur les performances photocatalytiques des TiNT. En effet, pour une bonne performance catalytique, les parois des tubes doivent être épaisses pour permettre une meilleure séparation des paires électron-trou.

III.7.3 Mécanisme de dégradation du BM

Le mécanisme proposé pour la dégradation du BM en présence des TiNT sous irradiation UV peut être résumé comme suit :

Lorsque les TiNT sont irradiés par la lumière UV, des paires électron-trou sont générées. Ces paires migrent à la surface de l'oxyde pour réagir avec les espèces actives. Les électrons photogénérés peuvent réagir avec l'oxygène dissous pour donner les radicaux superoxydes O_2^- et les trous réagissent avec l'eau adsorbé H_2O pour former des espèces de forte réactivité ($OH\cdot$), selon les réactions suivantes :



Les radicaux formés attaquent essentiellement la molécule de BM en provoquant quatre déméthylations successives des groupes méthyles.

Les espèces actives générées, particulièrement les trous photoinduits et les radicaux $OH\cdot$, sont les principaux agents oxydants impliqués dans le processus de dégradation. Les trous photogénérés interviennent principalement dans les étapes avancées de la dégradation et sont responsables de la décarboxylation des petites molécules intermédiaires formées lors des dernières étapes de dégradation (réaction photo-Kolbe). Les radicaux $OH\cdot$ sont connus comme étant des espèces très oxydantes et à forte réactivité lors de la dégradation du BM, mais ils sont des agents oxydants non sélectifs [27].

Sous l'action des radicaux OH[·] et/ou des trous photoinduits, la structure du BM, ou de l'un des dérivés déméthylés, se dégrade en formant des produits intermédiaires. L'attaque des OH[·] provoque la dissociation définitive des deux noyaux benzéniques et conduit à la production de groupes sulfoniques et de groupes diamines. Les intermédiaires formés sont attaqués successivement de nouveau par les radicaux pour former des molécules plus petites. En continuant le processus de dégradation photocatalytique, les intermédiaires finaux sont décarboxylés par l'attaque des trous photogénérés et se minéralisent en CO₂ et H₂O [27, 28].

Conclusion

Dans le présent chapitre, différentes conditions d'anodisation ont été réalisées pour préparer des couches nanotubulaires de TiO₂.

Les paramètres morphologiques des TiNT tels que la longueur et le diamètre évoluent sensiblement avec la tension d'anodisation.

En augmentant le temps d'anodisation, les nanotubes s'accumulent et s'entremêlent dans un milieu à base d'éthylène glycol. De plus, pour de très faibles teneurs en eau (1.5 % vol.), une structure de type « nanoherbe » se développe en dessus des tubes. Cet effet est plus accentué pour les TiNT développés à 60 V.

Dans un milieu à base de glycérol, les surfaces sont bien plus propres et non contaminées, les parois des nanotubes sont caractérisées par une morphologie de type « bambou ». Dans un tel milieu, les photocourants sont plus importants dans le cas des TiNT élaborés à 20 et à 60 V. Ces derniers présentent les plus grandes fractions du solide couvrant les surfaces capables d'absorber la lumière UV.

La corrélation entre les paramètres géométriques et les propriétés photocatalytiques des TiNT a été établie. La décoloration photocatalytique du BM augmente avec l'augmentation de la fraction solide et donc du nombre des groupes hydroxyles en surface. Le BM est photodégradé à 80% par les TiNT formés à 60 V après 120 min d'irradiation.

Références

- [1] H.E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *J. Phys. Chem.*, 111 (2007) 7235.
- [2] C. Adán, J. Marugán, E. Sánchez, C. Pablos, R. van Grieken, *Electrochim. Acta*, 191 (2016) 521.
- [3] S.A.A. Yahia, L. Hamadou, A. kadri, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) K83.
- [4] D. Regonini, A. Satka, A. Jaroenworarluck, D.W.E. Allsopp, C.R. Bowen, R. Stevens, *Electrochim. Acta*, 74 (2012) 244.
- [5] J. M. Macak, P. Schmuki, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 1258.
- [6] E. Y. Kim, J. H. Park, G. Y. Han, *J. Pow. Sourc.*, 184 (2008) 284.
- [7] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, *Angew. Chem.*, 117 (2005) 7629.
- [8] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, *J. Electroanal. Chem.*, 621 (2008) 254.
- [9] Y. Y. Song, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 579.
- [10] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 9385.
- [11] Y. Song, R. Lynch, D. Kim, P. Roy, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12 (2009) 17.
- [12] M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, G.K. Mor, T.A. Latempa, A. Fitzgerald, C.A. Grimes, *J. Phys. Chem.*, 110 (2006) 16179.
- [13] Q. Gui, D. Yu, D. Li, Y. Song, *Appl. Surf. Sci.*, 314 (2014) 505.
- [14] H. Yin, H. Liu, W. Shen, *J. Nanotechnol.*, 21 (2010) 035601.
- [15] S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, A. T. Valota, D. J. Leclere, P. don, G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) C18.
- [16] A. Mazzarolo, K. Lee, A. Vicenzo, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 22 (2012) 162.
- [17] A.G. Kontos, A.I. Kontos, D.S. Tsoukleris, V. Likodimos, J. Kunze, P. Schmuki, P. Falaras, *J. Nanotechnol.*, 20 (2009) 045603.
- [18] L. Ainouche, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, D. Bradai, *Solar Energ. Mat. and Solar Cells*, 151 (2016) 179.
- [19] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 50 (2011) 2904.
- [20] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 11 (2007) 3.
- [21] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 9385.
- [22] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, *J. Electroanal. Chem.*, 621 (2008) 254.

- [23] M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, T. Bak, J. Nowotny, *J. Phys. Chem.*, 112 (2008) 5275
- [24] D. Guerrero-Araque, D. Ramírez-Ortega, F. Acevedo, H. Calderón, R. Gómez, *J. Photochem. Photobiol.*, 335 (2017) 276.
- [25] J.A. Díaz-Real, G.C. Dubed-Bandomo, Beilstein, *J. Nanotechnol.*, 9 (2018) 2628.
- [26] M. Zlamal, J. M. Macak, P. Schmuki, J. Krysa, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 2822.
- [27] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, *App. Cataly. B: Environm.*, 31 (2001) 145.
- [28] H. Hassena, *Mod. Chem. Appl.*, 4 (2016) 176.

Chapitre IV

Modification des TiNT par Bi/ α -Bi₂O₃ et α -Bi₂O₃

Introduction

Comme signalé précédemment, TiO₂ est un bon absorbant dans le domaine du rayonnement ultra-violet uniquement. Afin d'élargir son absorption dans le visible, plusieurs méthodes et stratégies ont été mises au point. Parmi celles-ci, le couplage de TiO₂ avec un semiconducteur à faible gap est considéré comme un moyen très efficace pour améliorer la séparation des porteurs photogénérés et inhiber leur recombinaison. Les métaux nobles plasmoniques tels que Au [1], Ag [2] Pt [3] et Pd [4] sont également les plus largement utilisés pour améliorer les performances du TiO₂ en raison de l'effet de résonance des plasmons de surface (SPR). Outre ces métaux nobles, les nanoparticules (NPs) de bismuth (semi-métalliques) ont également montré des propriétés plasmoniques intéressantes [5, 6]. Les NPs de Bi en interaction avec la lumière sont le siège d'oscillations collectives des électrons libres de la bande de conduction pour induire le phénomène SPR. Ce phénomène se traduit par une forte absorption optique résonante [7]. En plus du phénomène SPR, la jonction Schottky résultant du contact métal/semiconducteur produit un champ électrique interne qui contribue à la réduction de la recombinaison des porteurs de charge photogénérés.

Les NPs de Bi ont déjà été synthétisées avec diverses morphologies : sous forme de bâtonnets et de rubans [8], de sphères et de tubes [9] et de dendrites [10].

Comparées aux nanosphères et aux nanotiges, les nanodendrites présentent une structure plus complexe. En effet, les nanodendrites sont des nanostructures composées de branches et de ramifications à plusieurs niveaux. Elles peuvent par conséquent fournir une plus grande aire spécifique et donc une meilleure activité en surface.

Compte tenu de ce qui précède et en vue d'accroître la photoactivité des TiNT, nous avons tenté d'étudier deux types d'hétérostructures :

(i) α -Bi₂O₃/TiNT (hétérojonction p-n)

Une hétérojonction (p-n) est la structure idéale qui favorise la réduction de la recombinaison des porteurs de charge photogénérés en raison de la présence d'un champ électrique interne. L'oxyde de bismuth (α -Bi₂O₃) présente des propriétés électriques, optiques et mécaniques très intéressantes. De plus, selon l'application envisagée, le Bi₂O₃ peut être synthétisé sous différentes morphologies [11]. Comme évoqué plus haut, la phase α -Bi₂O₃ a une structure cristalline monoclinique et représente la forme la plus stable de Bi₂O₃. Cet oxyde présente des caractéristiques semiconductrices de type p, un gap de 2.8 eV et des positions des bords des bandes appropriées permettant son exploitation comme photocatalyseur.

(ii) Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT (avec une morphologie dendritique pour les NPs de Bi)

Le Bi est un matériau semi-métallique, non onéreux et présente un comportement hybride entre celui d'un métal et d'un semiconducteur. Il a suscité énormément d'intérêt en raison de ses propriétés exceptionnelles, telles qu'une grande mobilité des porteurs de charges et un faible gap. De plus, les électrons générés à partir de Bi via l'effet SPR peuvent surpasser la barrière Schottky et accéder à la BC du TiO₂, entraînant sous irradiation visible, la production d'un photocourant.

Dans la littérature, les travaux se rapportant aux TiNT modifiés par Bi₂O₃ pour des fins photocatalytiques sont récents et peu abondants. Ces travaux ont montré qu'il était possible d'étendre le domaine d'activité de Bi₂O₃/TiNT dans le domaine visible.

En 2011 Zhao et al. [12] ont réalisé des hétérostructures Bi₂O₃/TiO₂ par la méthode de revêtement par immersion (dip-coating). Il a été constaté que le composé synthétisé présentait une bonne activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation des contaminants organiques (i.e. 2,4-Dichlorophenol) sous irradiation de la lumière UV et de la lumière visible.

Dans le but d'améliorer les performances des TiNT, Dai et al. [13] ont préparé des hétérostructures de Bi₂O₃/TiNT par un double procédé : déposition-imprégnation. Les propriétés photocatalytiques ont été évaluées à partir de la dégradation du méthyle orange (MO) sous irradiation par la lumière visible. Les résultats obtenus ont montré que le composé élaboré présentait une bonne activité photocatalytique avec une constante de vitesse de (0.012 min⁻¹) nettement plus élevée que celle des TiNT (0.0055 min⁻¹) et celle de Bi₂O₃ (0.0069 min⁻¹). Ce résultat a été interprété par la présence des effets synergiques entre une forte absorption de la lumière par Bi₂O₃ et l'hétérojonction formée entre Bi₂O₃ et TiNT.

Ge et al. [14] ont déposé uniformément des quantum dot de Bi₂O₃ à l'intérieur et à l'extérieur d'un réseau de TiNT par la technique SILAR (ultrasonication-assisted successive ionic layer adsorption and reaction). Les tests photoélectrochimiques et de photodégradation du méthyle orange ont montré que l'hétérojonction Bi₂O₃/TiNT présentait une absorption remarquablement améliorée dans le domaine du visible. En effet, la densité de photocourant enregistrée est de 0.51 mA/cm², elle est quasiment 6 fois plus élevée que celle obtenue sur les TiNT. De plus le taux de dégradation du MO en présence de l'hétérojonction atteint 51% après 2h d'exposition (alors qu'il n'est que de 31% en présence des TiNT), Ces remarquables performances ont été attribuées à l'effet synergique entre les TiNT et les quantum dot de Bi₂O₃.

Liu et al. [15] ont préparé avec succès l'hétérojonction α -Bi₂O₃/TiNT par un procédé d'immersion sous vide suivi d'une calcination. Ces auteurs ont enregistré une très bonne stabilité de l'électrode, une densité de photocourant 4.2 fois plus élevée que celle des TiNT et

une meilleure activité photocatalytique pour la dégradation du 2-chlorophénol (2-CP) sous la lumière du soleil.

Cui et al. [16] ont synthétisé des photoélectrodes de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ par dépôt de nanoparticules de Bi_2O_3 sur les TiNT via le procédé d'électrodéposition galvanostatique. Ce système a présenté en plus d'une forte densité de photocourant, une meilleure activité photocatalytique pour la dégradation de 4-chlorophénol sous lumière visible. Ceci a été principalement attribué à une amélioration de l'absorption de la lumière visible et à une séparation efficace des paires photogénérées.

La littérature se rapportant aux TiNT modifiés simultanément par Bi et Bi_2O_3 pour des fins photocatalytiques est, à notre connaissance, inexistante ou rare. L'étude qui va suivre constitue donc une première.

IV.1 Élaboration par électrochimie des systèmes : α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ et Bi/ α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$

IV.1.1 Etude voltampérométrique

La voltampérométrie cyclique (VC) à balayage linéaire est l'une des techniques d'analyse les plus utilisées et des plus puissantes permettant l'acquisition des informations qualitatives sur un système électrochimique. Dans la première étape de cette étude, la VC a été effectuée sur deux différents substrats (un substrat de titane et un substrat de TiNT) dans un électrolyte contenant 10^{-3} M Bi_2O_3 et 1 M HClO_4 afin de repérer les potentiels cathodiques appropriés pour le dépôt de Bi et de Bi_2O_3 .

La figure (IV.1) présente les voltammogrammes obtenus en utilisant les deux substrats.

Dans le cas du substrat de Ti, les voltammogrammes obtenus révèlent clairement la présence de pics cathodique et anodique aux environs de -0.32 V et +0.33 V respectivement, qui correspondent à la réduction des ions Bi^{3+} ($\text{Bi}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Bi}$) et à l'oxydation de Bi (dissolution du dépôt de Bi). Dans le cas du substrat de TiNT, en partant du potentiel d'abandon ($U_{\text{eq}} = -0.2$ V/ECS) et en balayant vers des potentiels cathodiques, deux pics cathodiques apparaissent à -0,14 et à -0,45 V. En outre, on note la persistance d'un dépôt noir sur l'électrode, dû vraisemblablement à du bismuth métallique. Ainsi, le pic de courant cathodique à -0,45 V peut être attribué à la réaction de réduction de Bi^{3+} en bismuth métallique.

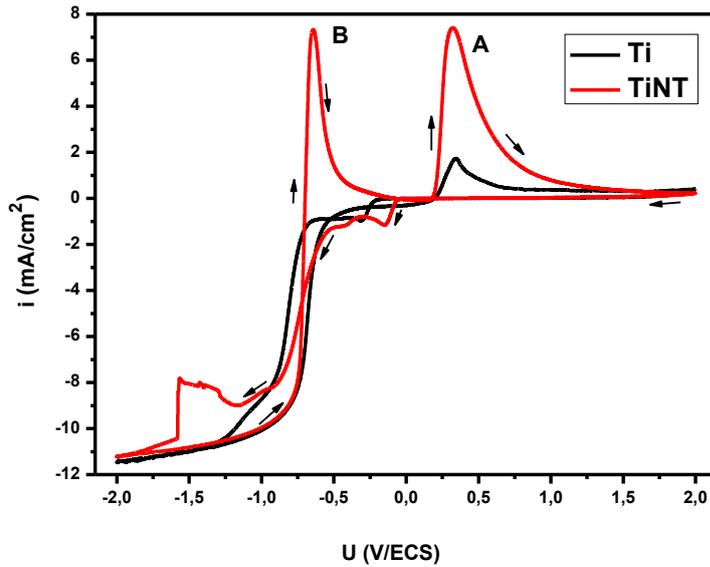


Figure (IV. 1). Voltammogrammes cycliques obtenus sur deux substrats différents (Ti et TiNT) dans un bain contenant 10^{-3} M Bi_2O_3 et 1 M HClO_4 (Ti et TiNT), $\text{pH}=0.2$ et $V_b=20$ mV/s.

Au cours du balayage inverse, dans la direction anodique, on peut enregistrer deux pics de dissolution A et B, signifiant la présence de deux différents dépôts. Le pic A, apparaît à partir de $E = 0,33$ V, coïncide parfaitement avec celui observé dans le cas du substrat de Ti. Ce pic est attribué à la dissolution de Bi. Le pic B apparaît à des potentiels plus électro-négatifs par rapport à A ($U = -0.64\text{V}$), ceci suggère que ce pic correspond fort probablement à la dissolution de Bi_2O_3 . Ce résultat est en très bon accord avec celui de ValsiŪnas et al. [17], la même forme de la courbe de VC a été obtenue dans le même bain. Les pics d'oxydation observés par ces auteurs ont été également attribués à la dissolution de Bi et de Bi_2O_3 .

A partir de cette étude, on peut prétendre que la codéposition de Bi et de Bi_2O_3 sur les TiNT est possible à des potentiels inférieurs à -0.65 V.

IV.1.2 Etude chronoampérométrique

Compte tenu de l'étude précédente, plusieurs dépôts ont été réalisés à des potentiels inférieurs à -0.65 V. Il nous a été donné de constater que le dépôt de Bi avec la structure dendritique désirée ne peut être obtenu qu'en appliquant un potentiel très cathodique de -0.9V/ECS . En effet, pour des potentiels plus négatifs, la force motrice de la cristallisation devient suffisante pour permettre la diffusion de plus d'ions et conduire à une agrégation et donc à la formation de dendrites [18]. La figure (IV.2) ci-dessous présente la courbe densité de courant-temps obtenue à -0.9 V durant 600 s.

La courbe chronoampérométrique enregistrée montre d'abord une augmentation rapide de la densité de courant, qui peut être attribuée à la croissance des nucléi, atteint un maximum de -0.85 mA/cm² à 90 s puis décroît au cours du temps. Cette décroissance de l'intensité de courant peut être associée à une réduction de la surface effective de l'électrode de travail mais aussi à une réduction de la concentration des espèces électroactives à la surface de l'électrode.

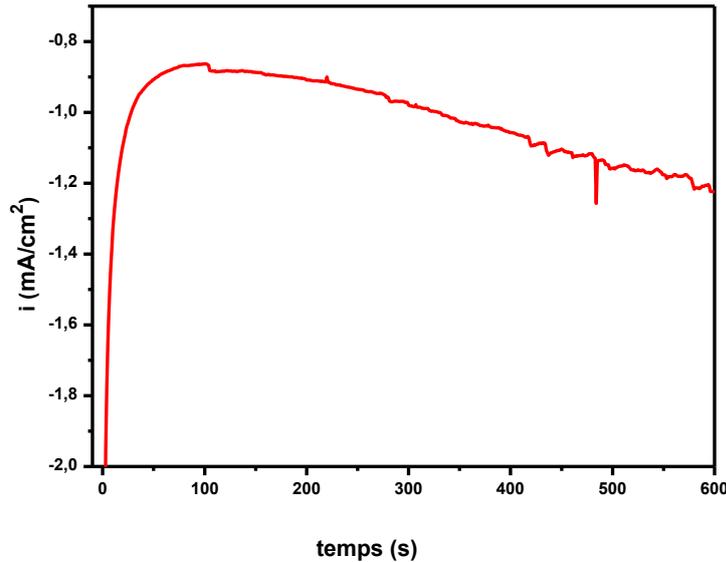


Figure (IV. 2). Courbe chronoampérométrique enregistrée sur les TiNT à -0.9V. La solution est composée de 10^{-3} M Bi₂O₃ et 1 M HClO₄.

Dans ce qui va suivre nous allons résumer le procédé et les paramètres de l'électrodéposition utilisés pour l'élaboration de Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT et de α -Bi₂O₃/TiNT.

- **Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT** : Bi/ α -Bi₂O₃ a été déposé sur les TiNT (ayant subi un recuit thermique à 450°C durant 3 h) à partir d'un électrolyte contenant 10^{-3} M Bi₂O₃ et 1 M HClO₄ en utilisant le dispositif expérimental décrit dans le chapitre II. Pour permettre la formation d'une structure dendritique, le potentiel et le temps d'électrodéposition ont été fixés à -0.9 V/ECS et 900 s respectivement.
- **α -Bi₂O₃/TiNT** : La préparation de ce système a été accomplie en deux étapes. La première étape consiste à déposer Bi/ α -Bi₂O₃ sur les TiNT n'ayant pas subis de recuit. La seconde étape a pour but de réunir à la fois la phase anatase et la phase α -Bi₂O₃. Pour ce faire, le système Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT a subi un recuit thermique dans les mêmes conditions citées dessus.

IV.2 Caractérisation structurale et morphologique des hétérostructures élaborées

IV.2.1 Caractérisation structurale

L'analyse par DRX a été exploitée pour identifier les phases présentes dans les dépôts élaborés et pour déterminer leurs natures (cristalline ou amorphe). Les spectres DRX des deux hétérostructures élaborées ($\text{Bi}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ et $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$) sont représentés sur la figure (IV.3) ci-dessous.

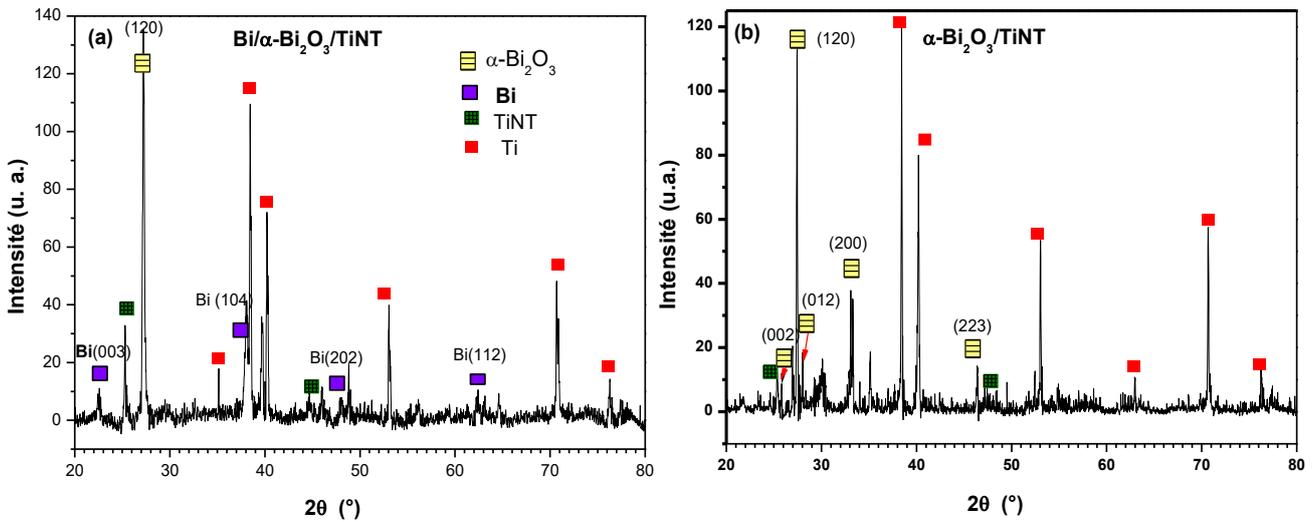


Figure (IV. 3). Spectres DRX des deux hétérostructures élaborées : (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ et (b) $\text{Bi}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$.

En plus des pics de Ti et de TiNT, le spectre de diffraction des rayons X de $\text{Bi}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ (Figure IV.3 (a)) montre la présence de plusieurs pics relatifs au Bi (003) à 22.59° , (104) à 38.13° et (110) à 39.73° . Ces pics de diffraction ont été indexés en utilisant le fichier JCPDS: n°01-085-1331. Ce spectre révèle également la présence d'un pic intense à $2\theta = 27.47^\circ$, correspondant à la phase monoclinique (α) de l'oxyde de bismuth. La présence de plusieurs pics cristallins relatifs au Bi indique que le Bi couvre une grande partie de la surface des TiNT. Le spectre de diffraction des rayons X obtenu sur l'hétérostructure $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ (Figure IV.3 (b)) révèle des pics caractéristiques de Bi_2O_3 dans sa structure monoclinique avec une orientation préférentielle le long de la direction (120) (selon le fichier JCPDS N° 01-076-1730). L'absence de pics relatifs au Bi confirme que le Bi cristallin déposé est totalement converti en $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ après le traitement thermique adéquat.

IV.2.2 Caractérisation morphologique

La figure (IV.4) montre les micrographies MEB (vues de dessus) des hétérostructures Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT et α -Bi₂O₃/TiNT.

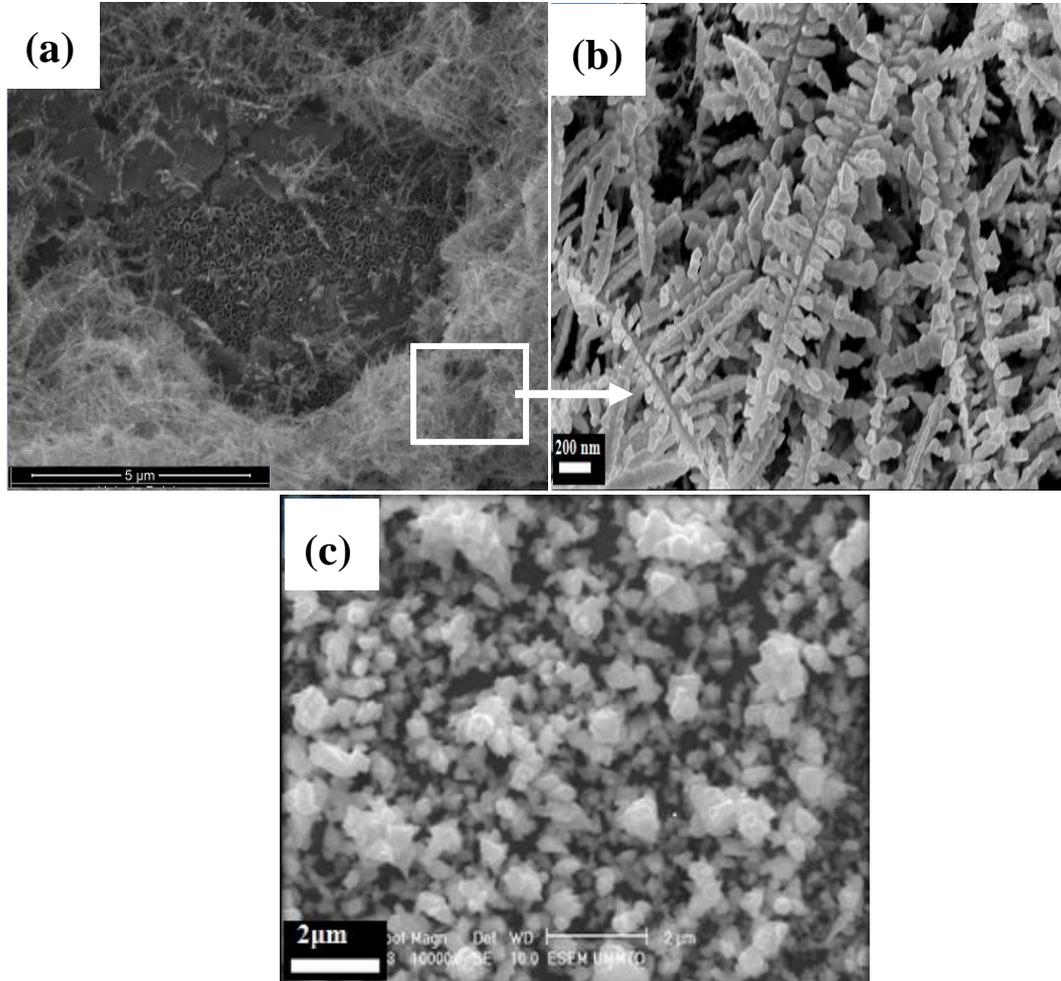


Figure (IV. 4). Images MEB obtenus pour : (a) Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT, (b) Fort grossissement de la partie encadré sur l'image (a), (c) α -Bi₂O₃/TiNT.

Les images MEB obtenues sur les deux hétérostructures révèlent des aspects morphologiques complètement différents. Dans le cas de l'hétérojonction Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT, le dépôt (Bi/ α -Bi₂O₃) est sous forme de dendrites. Ces dernières se développent de manière aléatoire à la surface (Figure IV.4 (b)), leurs branches sont principalement planaires et hyperbranchées. A travers l'image MEB à plus fort grossissement, on peut noter que la dendrite consiste en un tronc central d'environ 3 à 4 μ m de longueur, composé de sous-branches ordonnées avec des tailles suffisamment réduites (~ centaine de nanomètres). La coloration noire du dépôt obtenu indique que ce dernier est composé principalement de

Bismuth. La figure (IV.4 (c)) montre la morphologie de la surface de α -Bi₂O₃/TiNT. TiNT est recouvert d'un dépôt compact constitué de particules dispersées et agglomérées d'une taille de l'ordre de 200 à 300 nm. En outre, le dépôt est de couleur jaune pâle, ce qui indique que α -Bi₂O₃ est prédominant.

IV.3 Analyse des hétérostructures par SIE

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour étudier les propriétés électriques des différentes hétérostructures et pour élucider l'effet de Bi/ α -Bi₂O₃ et α -Bi₂O₃ sur le transfert de charges dans les TiNT. La Figure (IV.5 (a-c)) illustre les diagrammes d'impédance tracés dans le plan de Nyquist sur les TiNT (formé à 60 V pendant 2 heures), Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT et α -Bi₂O₃/TiNT à différents potentiels appliqués, allant de -1 à 1V avec un pas de 0.05V. Étant donné le nombre important de spectres obtenus, nous nous sommes limités à en présenter que certains potentiels afin de mieux discerner les courbes. Dans la gamme des fréquences balayées, les diagrammes de Nyquist sont composés de demi-boucles plus ou moins aplaties. Nous pouvons par ailleurs distinguer la présence de deux constantes de temps pour les hétérostructures α -Bi₂O₃/TiNT et Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT. Une constante de temps dans la région des hautes fréquences qui peut être attribuée aux propriétés électroniques du film composite et une constante de temps aux plus basses fréquences, décrivant fort probablement le processus qui se produit à l'interface film nanocomposite/électrolyte.

En se basant principalement sur l'analyse graphique des courbes obtenues et tenant compte des connaissances générales des différents phénomènes physiques pouvant se produire à l'interface, les spectres d'impédance ont été ajustés par un circuit électrique équivalent, représenté comme R_e (CPE_{fc} [R_{fc} (R_{tc}CPE_{dc})] (encart de la figure IV. 5 (a)). Dans le circuit équivalent que nous proposons, R_e représente la résistance de l'électrolyte, R_{fc} et CPE_{fc} sont la résistance et la pseudocapacité caractérisant les propriétés du film composite. La deuxième branche parallèle du circuit est formée d'une résistance et d'une pseudocapacité R_{tc} et CPE_{dc} qui décrivent les effets pouvant résulter de l'interface film composite/électrolyte. R_{tc} étant la résistance de transfert de charges à l'interface film composite/électrolyte et CPE_{dc} la capacité de la double couche accompagnant le processus du transfert de charge à l'interface.

L'impédance de l'élément à phase constant CPE peut s'écrire comme suit:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^\alpha]^{-1} \quad (V.1)$$

Où Q et α représente les paramètres de CPE.

Les valeurs estimées des différents éléments du circuit électrique équivalent modélisant les différentes interfaces sont résumées dans le tableau (V.1).

Afin de comparer la capacité interfaciale et la résistance de transfert de charge des systèmes considérés, nous avons porté sur la figure (IV. 6 (a et b)) les variations de R_{tc} et Q_{dc} .

A travers ces variations (Figure IV. 6 (a)), nous pouvons remarquer que l'électrode ternaire Bi/ α - Bi_2O_3 /TiNT présente la plus faible R_{tc} . Ceci indique que Bi et α - Bi_2O_3 jouent un rôle important dans l'amélioration du processus de transfert de charge à l'interface.

On note par ailleurs que les valeurs de Q_{dc} enregistrées sur l'électrode Bi/ α - Bi_2O_3 /TiNT sont nettement les plus élevées (Figure IV. 6 (b)). Ces fortes valeurs de Q_{dc} obtenues sur l'électrode ternaire peuvent être attribuées à la plus grande aire spécifique de cette électrode, l'augmentation du nombre de sites en surface améliore considérablement la cinétique de transfert de charges globale à l'interface.

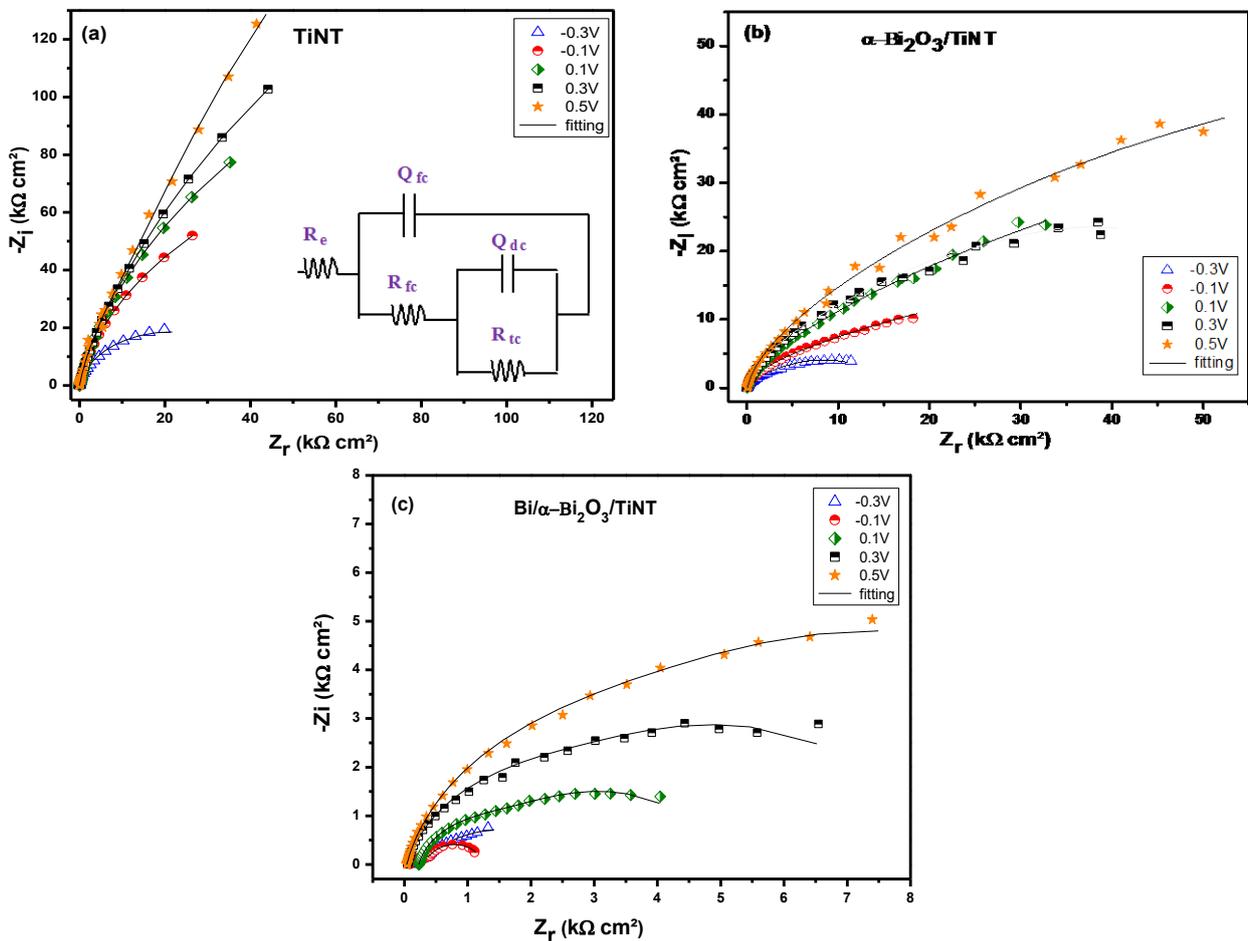


Figure (IV. 5). Spectres d'impédances pour : (a) TiNT, (b) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$, (c) Bi/ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$.

Tableau (IV.1). Valeurs calculées des composants électriques obtenus à partir des ajustements des données de la SEI obtenus aux différents potentiels appliqués pour les TiNT, α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$, Bi/α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$.

| | U (V) | R_e ($\Omega \text{ cm}^2$) | $Q_{tc} \times 10^{-5}$ ($\text{S}^\alpha \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) | α_{tc} | R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$) | $Q_{dc} \times 10^{-4}$ ($\text{S}^\alpha \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) | α_{fc} | R_{fc} ($\Omega \text{ cm}^2$) |
|------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------|
| TiNT | -0.3 | 21.23 | 3.37 | 0.9 | 37.3 | 48.4 | 0.9 | 13.53 |
| | -0.1 | 21.08 | 2.32 | 0.9 | 135.6 | 26.5 | 0.9 | 86.9 |
| | 0.1 | 21.46 | 1.61 | 0.89 | 282 | 20.5 | 0.9 | 56.5 |
| | 0.3 | 20.83 | 1.19 | 0.9 | 273.5 | 5.9 | 0.9 | 291.5 |
| | 0.5 | 21.02 | 0.90 | 0.9 | 234.5 | 3.83 | 0.9 | 442 |
| Bi/α-$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ | -0.3 | 197.2 | 5.12 | 0.9 | 0.154 | 6.25 | 0.64 | 2.47 |
| | -0.1 | 88.9 | 9.75 | 0.82 | 0.363 | 7.19 | 0.73 | 1.9 |
| | 0.1 | 230.9 | 5.34 | 0.84 | 2.34 | 2.40 | 0.9 | 1.60 |
| | 0.3 | 49.2 | 5.03 | 0.88 | 5.03 | 2.24 | 0.9 | 2.22 |
| | 0.5 | 38.5 | 4.40 | 0.89 | 8.28 | 1.82 | 0.9 | 9.48 |
| α-$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ | -0.3 | 63.3 | 1.12 | 0.85 | 3.24 | 5.91 | 0.68 | 12.96 |
| | -0.1 | 63.6 | 0.81 | 0.87 | 3.46 | 3.46 | 0.78 | 93 |
| | 0.1 | 74.8 | 0.67 | 0.88 | 7.11 | 7.11 | 0.79 | 181.8 |
| | 0.3 | 75.6 | 0.57 | 0.9 | 11.07 | 11.07 | 0.8 | 89.7 |
| | 0.5 | 75.6 | 0.51 | 0.9 | 13.18 | 13.18 | 0.8 | 256 |

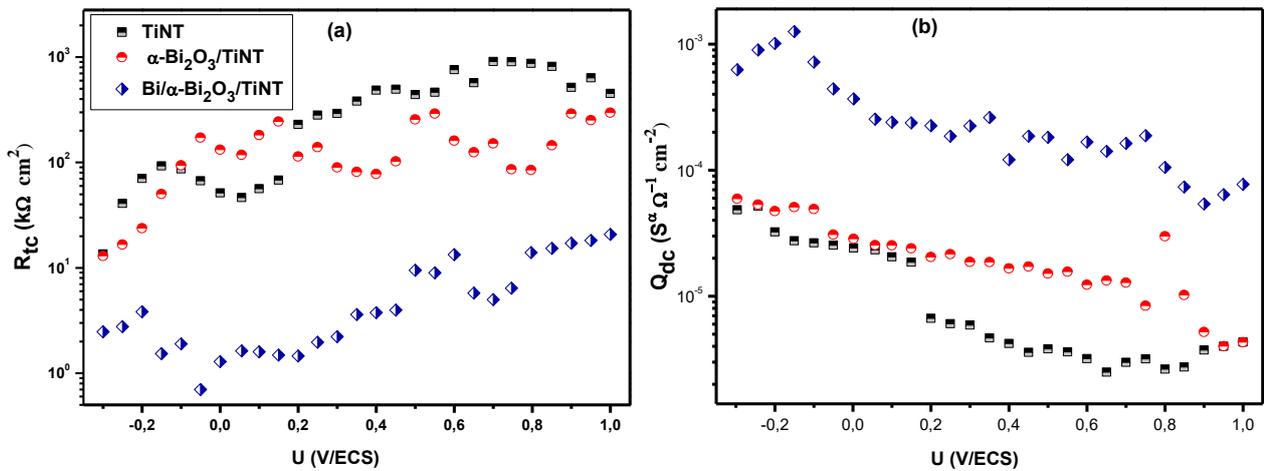


Figure (IV. 6). Valeurs de R_{tc} (à gauche (a)) et Q_{dc} (à droite (b)), des TiNT, α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ et Bi/α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$.

IV.3.1 Détermination des propriétés semiconductrices par des analyses de M-S

Les figures (IV. 7 (a-c)) montrent les variations de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel appliqué $C^{-2} = f(U)$ (représentation de type M-S) obtenues à une fréquence de 1 KHz pour les TiNT, α -Bi₂O₃/TiNT et Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT respectivement.

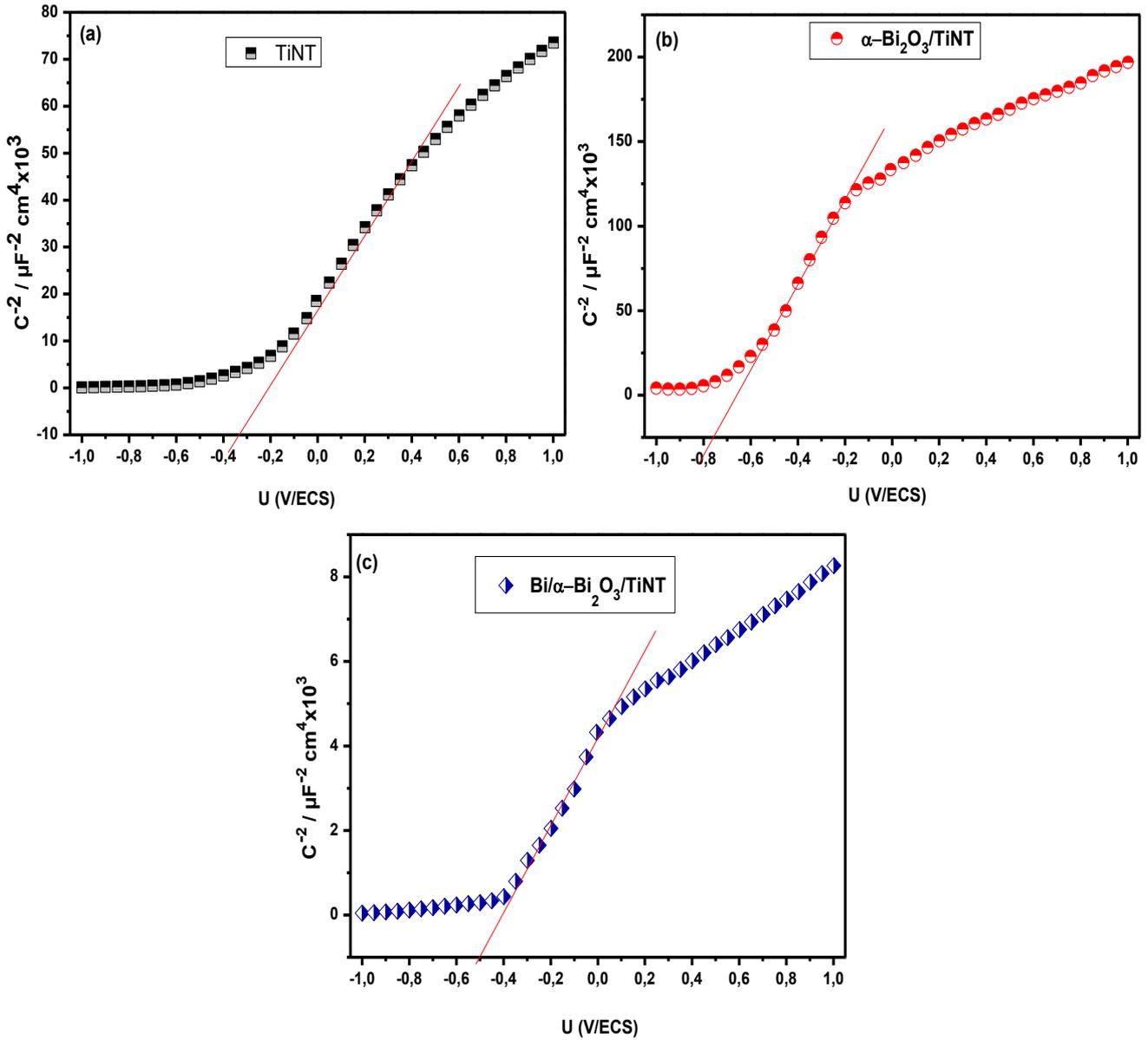


Figure (IV. 7). Courbes de M-S obtenus pour : (a) TiNT, (b) α -Bi₂O₃/TiNT et (c) Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT.

Il est intéressant de noter que toutes les courbes présentent un comportement M-S avec des pentes distinctes. Nous pouvons clairement constater sur la figure (IV.7 (a)) que les TiNT commencent à être complètement appauvris en électrons pour des potentiels supérieurs à -0.37 V, ce qui correspond à U_{FB}. La valeur de la densité des donneurs pour les TiNT est de $2.43 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ce qui est en accord avec les données rapportées dans les études précédentes de notre équipe [19, 20].

Dans le cas de l'électrode α -Bi₂O₃/TiNT, le graphe M-S (Figure IV.7 (b)) montre la présence de deux pentes ayant des amplitudes beaucoup plus importantes. Une inflexion autour de -0.2 V est observée. Au-delà de ce potentiel, la pente est réduite. La présence de deux pentes sur les courbes M-S a été généralement interprétée par la présence de niveaux peu profonds et profonds. Les réductions du potentiel des bandes plates (-0.7 V) et de la concentration des porteurs de charge peuvent être liées à la contribution d'un semiconducteur de type p (α -Bi₂O₃) et confirme la formation de la jonction (p-n).

En ce qui concerne l'électrode Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT, la figure (IV.7 (c)) montre une plus faible pente comparativement à celles des TiNT et α -Bi₂O₃/TiNT. La présence de Bi induit une augmentation importante de la densité des porteurs de charge. L'augmentation de la densité électronique de Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT est fort probablement liée à l'aspect semi-métallique de Bi avec sa très grande densité électronique. L'augmentation de la densité électronique entraîne également l'augmentation de la conductivité électrique des TiNT. La valeur de la densité de donneurs de Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT est de $1.46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, elle dépasse d'un ordre de grandeur celle des TiNT.

Le tableau IV.2 regroupe les valeurs des densités de donneurs (N_D) et des potentiels des bandes plates U_{FB} estimées à partir des courbes M-S.

Tableau (IV.2). *Caractéristiques semiconductrices des TiNT, α -Bi₂O₃/TiNT et Bi// α -Bi₂O₃/TiNT évaluées à partir des courbes de M-S.*

| | Pente de la courbe | N _D (cm ⁻³) | U _{FB} (V/ECS) |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|-------------------------|
| TiNT | 5.80×10^{10} | 2.43×10^{19} | -0.37 |
| Bi/α Bi₂O₃/TiNT | 9.65×10^9 | 1.46×10^{20} | -0.5 |
| α-Bi₂O₃/TiNT | 2.51×10^{11} | 5.61×10^{18} | -0.77 |

IV.3.2 Mesure par SEI sous lumière visible

Pour évaluer la cinétique de transfert de charges et comprendre les comportements photoinduits dans les systèmes élaborés, exposés à la lumière visible, des mesures par la SIE ont été effectuées à un potentiel de 0.5 V. Les diagrammes d'impédance sont présentés dans le plan de Nyquist (Figure IV. 8).

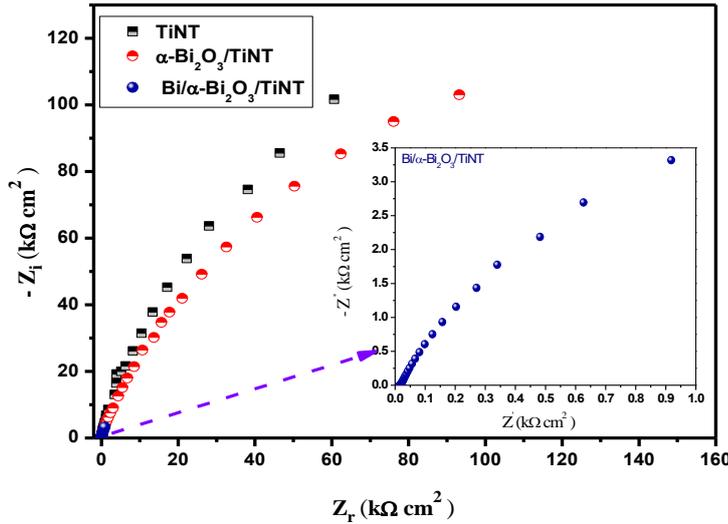


Figure (IV. 8). Représentation de Nyquist des spectres d'impédances pour les TiNT, α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ et Bi/α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ sous illumination visible à 0.5 V/ECS.

Les spectres d'impédance obtenus montrent un comportement pseudo-capacitif. La forme des tracés SIE se caractérise, à hautes fréquences, par des demi-cercles de faibles rayons, ces derniers sont distincts pour les trois électrodes. Il est par ailleurs intéressant de noter que le composite Bi/α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ présente un demi-cercle de plus faible rayon (encart de la figure) ce qui montre que la séparation des paires électron-trou photogénérées est plus efficace et/ou que le transfert de charges interfaciale est plus rapide pour cette hétérostructure. Autrement dit, en termes de performances PEC, le Bi/α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ est classé en première position, suivi de α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ et puis de TiNT. Ainsi, la faible activité des TiNT sous lumière visible est principalement due à sa faible vitesse de transfert de charges. Après s'être couplé avec α - Bi_2O_3 , le taux de transfert de charge est amélioré. La présence de Bi a de plus contribué d'une manière considérable à la mobilité des électrons.

Ces résultats montrent clairement que la présence de Bi/α - Bi_2O_3 entraîne une réduction significative de la résistance de transfert de charge et par conséquent une plus grande vitesse de transfert des électrons.

IV.4 Mesures photoélectrochimiques

Afin d'étudier l'influence de α - Bi_2O_3 et de Bi sur les performances photoélectrochimiques des TiNT, les densités de photocourant en fonction des potentiels appliqués ont été mesurées sous lumière UV et sous lumière visible. Toutes ces mesures sont illustrées sur la figure (IV.9) ci-dessous.

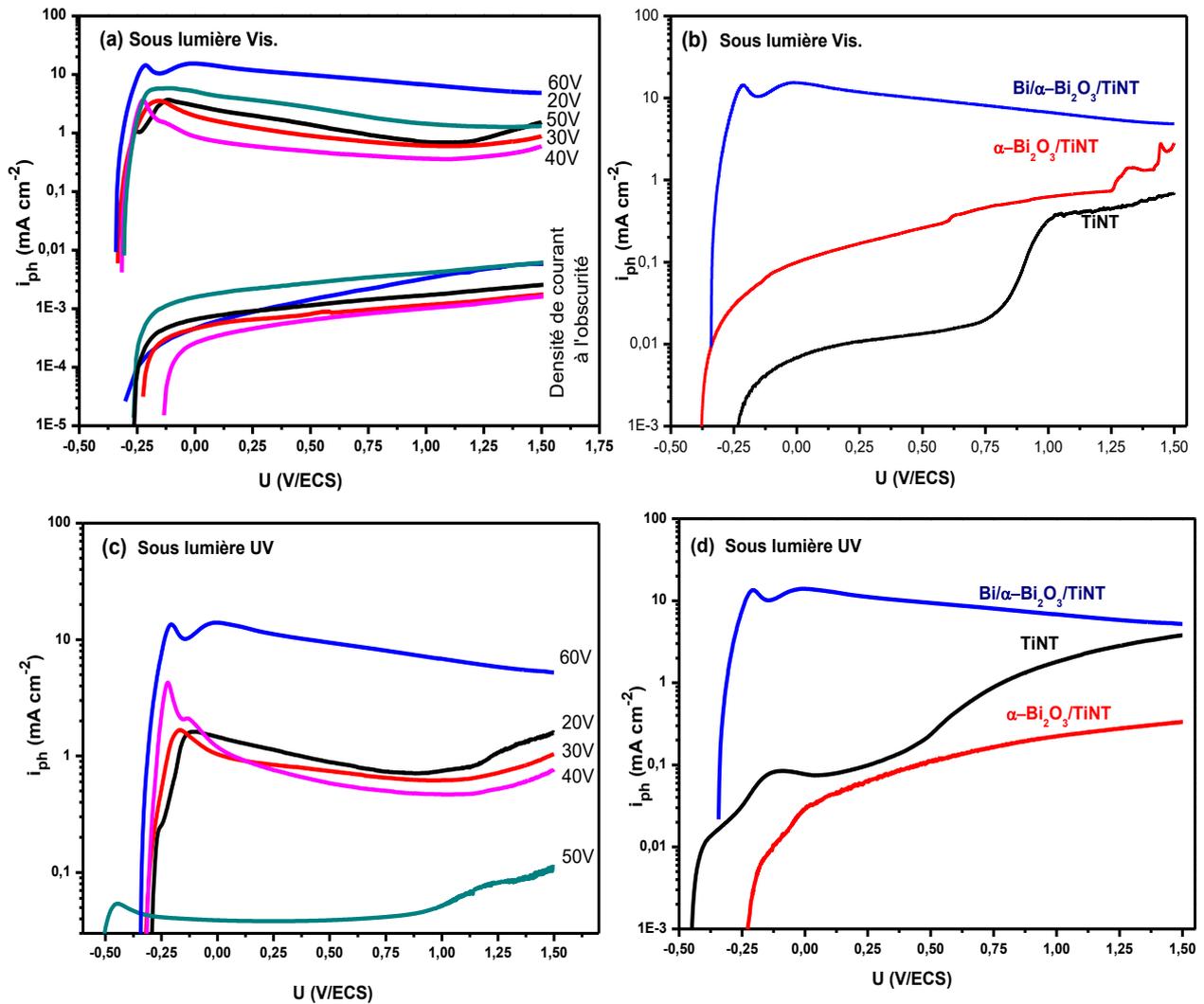


Figure (IV. 9). Courbes courant-potential obtenus en milieu KOH (1 M) pour : (a) Bi/ α - Bi_2O_3 /TiNT sous lumière visible, (b) TiNT, α - Bi_2O_3 /TiNT et Bi/ α - Bi_2O_3 /TiNT sous lumière visible, (c) Bi/ α - Bi_2O_3 /TiNT sous lumière UV, (d) TiNT, α - Bi_2O_3 /TiNT et Bi/ α - Bi_2O_3 /TiNT sous lumière UV.

La figure (IV. 9 (a)) montre les courbes ‘densité de photocourant-tension’ des électrodes Bi/ α - Bi_2O_3 /TiNT (les TiNT sont élaborées à différents potentiels d’anodisation). Sous lumière visible, le photocourant augmente considérablement avec l’augmentation du

potentiel appliqué due principalement à la génération d'électrons photoinduits, attestant la photoactivité de cette électrode. D'importants photocourants ont été enregistrés sur les TiNT formés à 60 V, ce qui implique que ces derniers offrent une meilleure performance de séparation de l'eau par photoélectrolyse. La densité de photocourant augmente de manière significative et atteint une valeur avoisinant 5 mA/cm² à un potentiel appliqué de 1.5 V.

Le potentiel seuil d'apparition du photocourant est généralement considéré comme le potentiel des bandes plates, il coïncide avec la position du niveau de Fermi du semiconducteur par rapport au potentiel de l'électrode de référence. Ce potentiel représente la capacité de séparation des charges dans le matériau semiconducteur sous illumination. Plus négatif est le potentiel de bande plate plus élevé est le champ électrique dans la couche de charge d'espace, favorisant ainsi une séparation plus efficace et plus rapide des paires électron-trou photogénérées. La tendance de variation du potentiel des bandes plates en relation avec le potentiel d'anodisation est la suivante : 60 V > 30 V > 20 V > 40 V > 50 V. Cette tendance indique clairement que la séparation de charges est plus efficace dans le système Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT pour des TiNT formés à 60 V. Autrement dit, le phénomène de recombinaison de charges est plus faible pour ce système.

Les forts photocourants enregistrés peuvent être liés à la présence de Bi. Le champ intense résultant de la résonance plasmonique des nanoparticules de Bi entraîne une augmentation du nombre de paires électron-trou contribuant au gain de l'activité globale. D'autre part, la structure nanodendritique présente une aire spécifique très élevée permettant l'absorption et la collecte de plus de lumière et donc de meilleures propriétés de transport de charge dans la structure elle-même.

Afin d'élucider le rôle de Bi sur les performances PEC de l'hétérojonction α -Bi₂O₃/TiNT, la figure (IV. 9 (b)) compare les courbes voltampérométriques des électrodes TiNT, α -Bi₂O₃/TiNT et Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT sous rayonnement visible (les TiNT ont été tous formés à 60V). Les courbes obtenues montrent que l'électrode Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT présente un photocourant nettement supérieur à ceux de α -Bi₂O₃/TiNT et des TiNT. Il est environ 4 fois plus élevé que celui de α -Bi₂O₃/TiNT et 10 fois plus élevé que celui des TiNT à un potentiel appliqué de 1 V. Ce résultat permet alors de démontrer que c'est effectivement le Bi semi-métallique qui entraîne la génération de photocourants élevés sous irradiation visible et peut contribuer de manière très significative à la production de l'hydrogène.

Afin d'évaluer la photoactivité de Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT sous lumière UV, nous avons jugé utile de présenter également les courbes voltampérométriques de ce système sous rayonnement UV. La figure (Figure IV. 9 (c)) montre que le composite est très sensible aux

UV. À l'exception des TiNT formés à 50 V, des photocourants élevés et comparables à ceux obtenus sous lumière visible ont été enregistrés. Ce résultat préliminaire nous permet de prédire que l'augmentation de l'intensité du photocourant sous lumière visible est fort probablement due à l'effet LSPR. Cependant afin de confirmer que les NPs de Bi produisent des résonances optiques autour de 365 nm, les courbes voltampérométriques de TiNT, α -Bi₂O₃/TiNT et Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT ont été réalisées sous lumière UV (Figure IV. 9 (d)). Comme prévu, Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT présente la densité de photocourant la plus élevée, ce qui démontre que la photoréponse à 365 nm est vraisemblablement liée à l'effet LSPR de Bi et que α -Bi₂O₃/TiNT n'entrave pas l'effet LSPR de Bi à cette longueur d'onde.

IV.5 Propriétés optiques des hétérostructures

L'évolution des propriétés optiques des systèmes élaborés (TiNT, α -Bi₂O₃/TiNT et Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT) a été étudiée par spectrophotométrie UV-visible en mode réflexion diffuse. Les spectres d'absorption enregistrés à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800 nm sont présentés sur la figure (IV.10) ci-dessous.

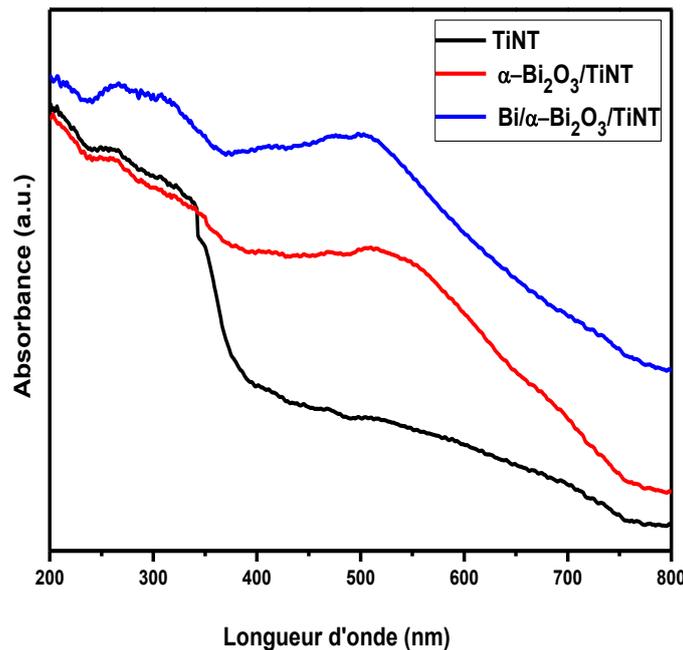


Figure (IV. 10). Courbes d'absorbance obtenus pour des TiNT, α -Bi₂O/TiNT et Bi/ α Bi₂O₃/TiNT.

Dans le cas des TiNT, l'absorbance la plus élevée est enregistrée dans la gamme des UV, le seuil d'absorption apparaît à la longueur d'onde 390 nm, lié à la transition interbande du TiO₂ (3.2 eV). Une nette amélioration de l'absorption de la lumière dans le domaine du visible par les TiNT modifiés (α -Bi₂O₃/TiNT et Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT) est notée. De plus, Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT présente une plus large et une plus forte absorption dans les deux régions UV et visible. Le seuil d'absorption se manifeste à une longueur d'onde supérieure à 650 nm et qui peut être également attribué à l'effet LSPR de Bi. Ceci confirme une fois de plus la formation de Bi semi-métallique. Dans la littérature, des efforts considérables ont été consacrés à l'exploitation de l'effet LSPR des NPs de Bi. McMahon et al. [21] ont montré théoriquement que cet effet peut couvrir la gamme complète de l'ultraviolet au proche infrarouge en modifiant la taille et la forme des nanoparticules de Bi. Wang et al. [22], dans leur investigation, ont montré que le Bi présente trois bandes d'absorption. La première bande d'absorption apparaît aux alentours de 265 nm dans l'ultraviolet, la deuxième à 425 nm et la troisième autour de 575 nm. Ces auteurs suggèrent que toutes ces bandes d'absorption sont issues de la résonance des plasmons de surface.

IV.5.1 Estimation des énergies des bandes interdites

L'extrapolation des parties linéaires des diagrammes de Tauc (Figure IV.11) nous a permis d'estimer les énergies de bandes interdites directes des différentes hétérostructures. Le gap optique des TiNT est aux environs de 3.2 eV, en adéquation avec la littérature, qui fixe la valeur de la bande interdite de TiO₂ dans sa forme anatase à cette valeur. Le couplage de TiNT avec α -Bi₂O₃ engendre une réduction de la bande interdite du système, elle est estimée à 2.8 eV. Cette valeur est en accord avec l'énergie de bande interdite rapportée du film mince de α -Bi₂O₃ (2.8-2.9 eV) [23, 24]. Concernant le système Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT, la transition optique apparaît vers les plus faibles énergies, elle est de 1.54 eV. Ce résultat montre clairement que le gap de TiNT peut être réduit de 1.6 eV en le modifiant avec Bi et α -Bi₂O₃.

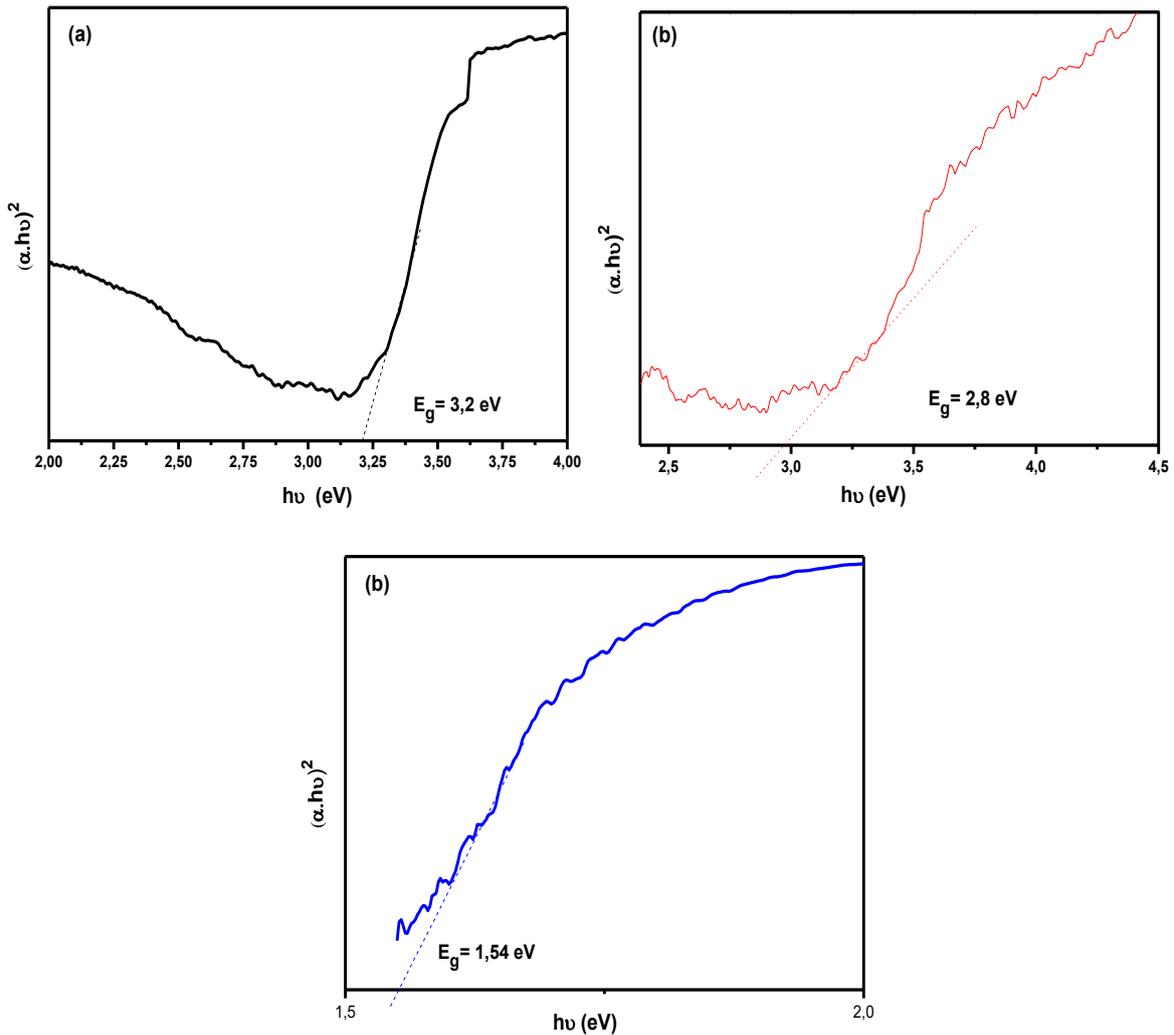


Figure (IV. 11). Détermination des gaps optiques de : (a) TiNT, (b) α -Bi₂O₃/TiNT et (c) Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT.

IV.6 Étude photocatalytique

IV.6.1 Dégradation du BM

L'activité photocatalytique des systèmes α -Bi₂O₃/TiNT, Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT et TiNT vis-à-vis des molécules organiques a été évaluée en utilisant toujours le BM comme modèle polluant sous la lumière visible. Du fait de sa coloration bleu foncé, la cinétique de dégradation du BM peut être suivie par la décoloration de la solution. La figure (IV.12 (a-c)) représente les spectres d'absorbance UV-visible de la solution du MB en fonction du temps d'irradiation, en présence des différents catalyseurs.

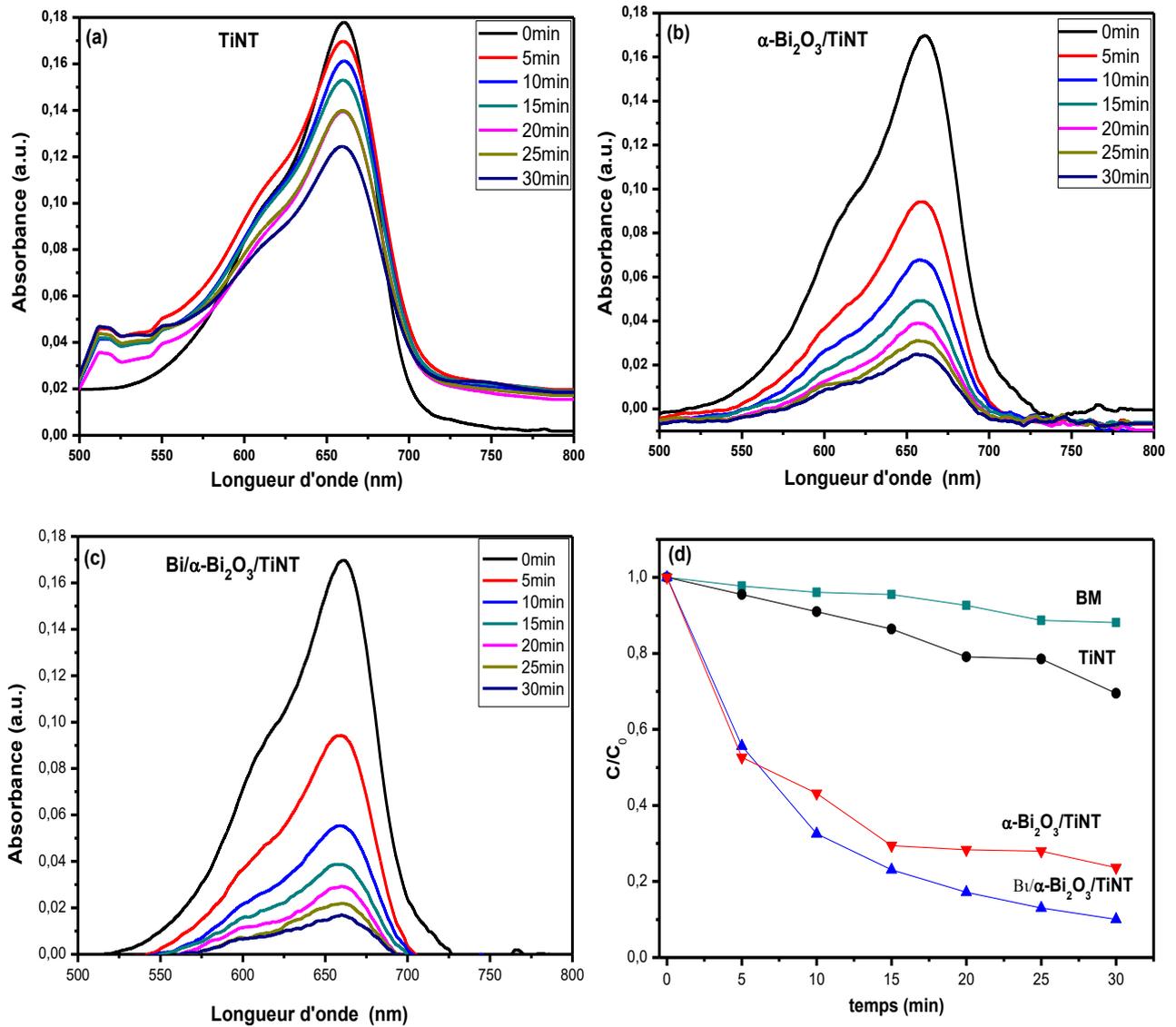


Figure (IV. 12). Spectres d'absorbance UV-visible en fonction du temps d'irradiation enregistrés pour une solution de BM à 10 mg/l en présence des différents catalyseurs élaborées : (a) TiNT, (b) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ et (c) $\text{Bi}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$, pendant un temps de dégradation de 30 min. (d) Variation du rapport (C/C_0) en fonction du temps d'irradiation.

On note que l'intensité du pic d'absorption caractéristique de BM (663 nm) diminue graduellement avec l'augmentation du temps d'irradiation et que ce pic d'absorption diminue fortement en présence de $\text{Bi}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ au bout de 30 min d'irradiation.

Sur la figure (IV.12 (d)) qui montre l'évolution de la concentration du BM en absence et en présence des différents photocatalyseurs. On constate que les TiNT modifiés présentent une

forte diminution de la concentration de BM en fonction de la durée d'irradiation. L'hétérostructure Bi/ α - Bi_2O_3 /TiNT montre la meilleure dégradation, ce qui témoigne et confirme une fois de plus sa grande activité dans le visible.

IV.6.2 Taux de dégradation

La figure (IV. 13) représente l'évolution temporelle du rendement de dégradation du BM. Les résultats montrent qu'en présence des TiNT, le taux de dégradation est faible, il est seulement de 30% au bout de 30 min d'irradiation. En revanche, une nette amélioration de la dégradation est observée en présence de α - Bi_2O_3 /TiNT, le BM est dégradé à plus de 75% après 30 mn d'exposition. En présence de Bi/ α - Bi_2O_3 /TiNT, le rendement de décoloration est nettement supérieur à 85%. Ce résultat est en parfaite concordance avec les résultats obtenus antérieurement.

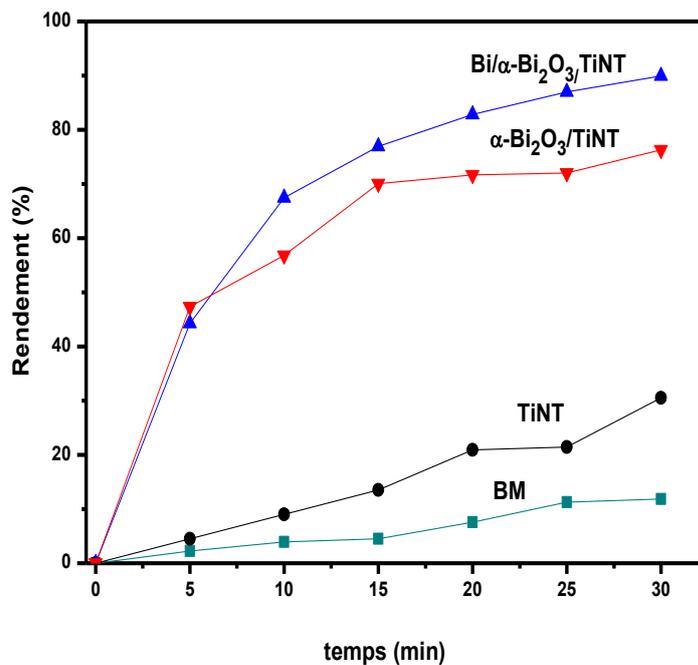


Figure (IV. 13). Rendement de dégradation de BM sous irradiation de la lumière visible en fonction du temps.

IV.6.3 Cinétique de dégradation

La cinétique de dégradation photocatalytique du BM en présence des TiNT, α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$, Bi/α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ a été étudiée en suivant le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

La dégradation photocatalytique du BM à la surface des différents photocatalyseurs suit une cinétique d'ordre 1. Les transformées $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps sont linéaires (figure IV.14) et vérifient l'expression du pseudo-premier ordre. :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k t \quad (\text{IV. 2})$$

Avec $\frac{C_0}{C}$: concentration normalisée de BM, k : constante cinétique apparente d'ordre et t : temps d'irradiation.

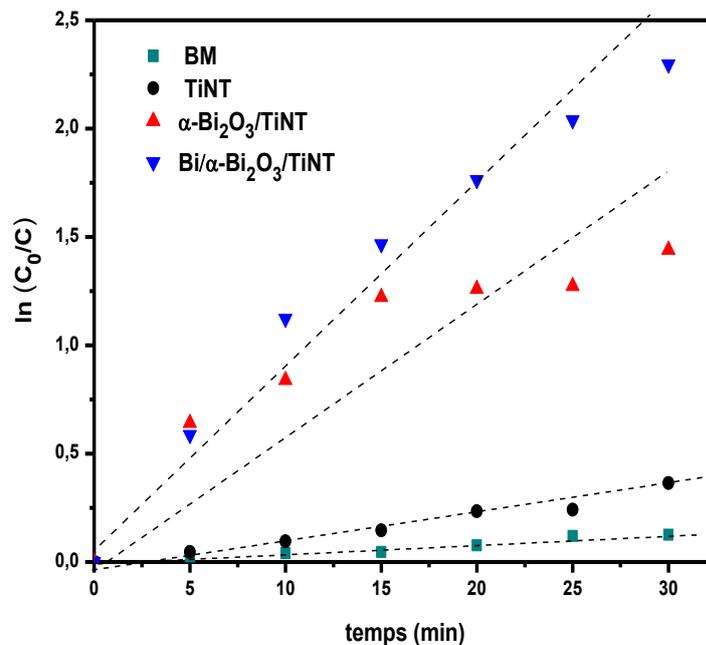


Figure (IV. 14). Variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour TiNT, α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$, Bi/α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$.

Les constantes de vitesse (k) de la dégradation photocatalytique des différents échantillons sont déduites à partir de la pente des droites $\ln(C/C_0)$ vs temps d'irradiation. Les constantes de vitesse de la réaction de photodégradation estimées sont de 0.011 min^{-1} pour les TiNT, 0.042 min^{-1} pour α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ et 0.074 min^{-1} pour Bi/α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$. Ce résultat montre bien que la dégradation photocatalytique du BM est plus rapide dans le cas de

l'hétérostructure Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT. En d'autres termes, la présence de Bi dans le composite a permis à la fois d'augmenter le rendement mais aussi d'accélérer le processus de photodégradation.

Ce comportement est le résultat de l'activation SPR de Bi sous l'action d'un rayonnement visible et de la forte capacité d'adsorption du colorant organique grâce à la morphologie unique de la surface de ce photocatalyseur. En effet, comme évoqué précédemment, la structure dendritique offre une plus grande aire spécifique et de ce fait présente un nombre élevé de sites catalytiques pouvant accueillir les molécules de BM.

IV.6.4 Mécanisme proposé pour le transfert de charge dans Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT

Le mécanisme de transfert de charge dans le système Bi₂O₃/TiNT est bien connu dans la littérature [14, 25].

En ce qui concerne le composite Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT, le transfert électronique se fait selon le cheminement suivant : Bi → α -Bi₂O₃ → TiNT.

Après excitation des NPs de Bi par la lumière visible, les électrons chauds du plasmons peuvent surmonter la barrière schottky formée à l'interface Bi/ α -Bi₂O₃ en raison de la différence de travail d'extraction entre Bi et α -Bi₂O₃ et migrent vers la bande de conduction de α -Bi₂O₃, laissant des trous dans le Bi. Les électrons générés dans α -Bi₂O₃ se déplacent vers la bande de conduction des TiNT. Le mécanisme de transfert de charge dans Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT est illustré sur le schéma de la figure (IV. 15) ci-

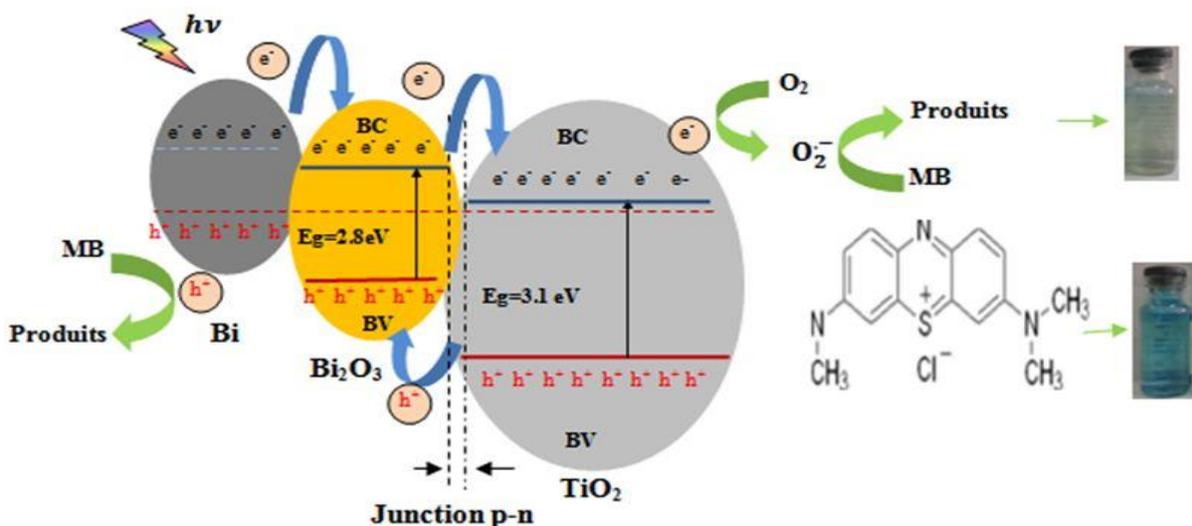
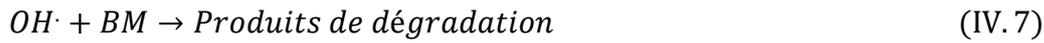
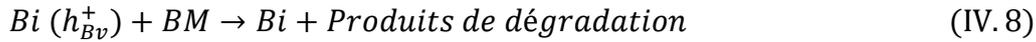


Figure (IV. 15). Schéma du processus de dégradation de bleu de méthylène par l'hétérojonction Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT.

Après l'adsorption des molécules du BM sur la surface de Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT et la génération des paires électron-trou par excitation visible de Bi et des deux oxydes, les e⁻ réagissent avec les molécules O₂ adsorbées pour former les radicaux O₂⁻. Ces radicaux sont neutralisés avec les protons pour former l'agent oxydant HO₂[·], puis ils peuvent réagir entre eux et former des molécules de H₂O₂ et O₂. L'eau oxygénée (H₂O₂) résultant peut se décomposer pour former des radicaux OH[·] qui réagissent avec le BM et le décomposent en espèces inorganiques simples. Les différentes étapes de photodégradation peuvent se produire selon les réactions suivantes :



Le BM peut aussi se dégrader directement par l'attaque des trous photogénérés.



Conclusion

Deux types d'hétérostructures ont été élaborés via l'anodisation et l'électrodéposition : α -Bi₂O₃/TiNT et Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT. La codéposition de α -Bi₂O₃ et de Bi de structure dendritique a été réalisée sur les TiNT à un potentiel très cathodique de -0.9 V durant 600 s.

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour élucider l'effet de Bi/ α -Bi₂O₃ et α -Bi₂O₃ sur le transfert de charge dans les TiNT. L'électrode ternaire Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT a présenté la plus faible valeur de la R_{tc} et la plus importante valeur de Q_{dc}, indiquant une plus grande aire spécifique de cette électrode et donc un plus grand nombre de sites actifs en surface améliorant considérablement la cinétique de transfert de charges à l'interface.

A travers les courbes de M-S, la valeur de la densité de donneurs de Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT a été estimée à $1.46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur dépasse d'un ordre de grandeur celle des TiNT, confirmant l'aspect semi-métallique de Bi avec sa très grande densité électronique.

Les mesures par voltamétrie linéaire sous lumière visible ont une fois de plus montré que les TiNT modifiés par Bi et α -Bi₂O₃ présentaient les meilleures performances photoélectrochimiques, liées à une séparation plus efficace et plus rapide des paires électron-trou photogénérées.

Le Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT présente également une plus large et une plus forte absorption dans les deux régions UV et visible. Le seuil d'absorption se manifeste à une longueur d'onde supérieure à 650 nm et qui peut être attribué à l'effet SPR de Bi.

L'évolution temporelle du rendement de dégradation du BM a montré une nette amélioration de la dégradation en présence de α -Bi₂O₃/TiNT et Bi/ α -Bi₂O₃/TiNT. Le rendement de décoloration du BM est à plus de 75% et à plus de 85% pour les deux hétérostructures respectivement.

Références

- [1] D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 6309.
- [2] Y.A. Attia, D. Buceta, C. Blanco-Varela, M.B. Mohamed, G. Barone, M.A. López-Quintela, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 1182.
- [3] J.G. Yu, L.F. Qi, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem.*, 114 (2010) 13118.
- [4] S.K. Mohapatra, N. Kondamudi, S. Banerjee, M. Misra, *Langmuir*, 24 (2008) 11276.
- [5] F. Dong, Z. Zhao, Y. Sun, Y. Zhang, S. Yan, Z. Wu, *Environ. Sci. Technol.*, 49 (2015) 12432.
- [6] F. Dong, Q. Li, Y. Sun, W-K. Ho, *ACS Catal.*, 4 (2014) 4341.
- [7] F. Dong, T. Xiong, Y. Sun, Z. Zhao, Y. Zhou, X. Fenga, Z. Wu, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 10386.
- [8] F. Wang, R. Tang, H. Yu, P. C. Gibbons, W.E. Buhro, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 3656.
- [9] D. Ma, J. Zhao, Y. Li, X. Su, S. Hou, Y. Zhao, X. Hao, L. Li, *Colloids Surf. A Physicochem. Engin. Asp.*, 36 (2010) 105.
- [10] M. Yan, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 3119.
- [11] S. M. F. Shaikh, G. Rahman, R. S. Mane, O. S. Joo, *Electrochim. Acta*, 111 (2013) 593.
- [12] X. Zhao, H. Liu, J. Qu, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 4621.
- [13] G.P. Dai, S.Q. Liu, R. Peng, T.X. Luo, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 28 (9) (2012) 2169.
- [14] M.Z. Ge, C.Y. Cao, S.H. Li, S.N. Zhang, S. Deng, J.Y. Huang, Q.S. Li, K.Q. Zhang, S.S. Al-Deyabc, Y.K. Lai, *Nanoscale*, 00 (2013) 1.
- [15] Y. Liu, Q. Zhao, X. Li, Y. Shi, T. Li, *Mat. Lett.*, 158 (2015) 104.
- [16] Y. Cui, H. Zhang, Q. Maa, X. Deng, X. Cheng, X. Lia, M. Xiea, Q. Cheng, C. Zou, *Electrochim. Acta*, 246 (2017) 1075.
- [17] I. Valsiūnas, L. Gudaviėiūtė, A. Steponaviėius, *J. Chemija*, 16 (2005) 21.
- [18] R. Sivasubramanian, M.V. Sangaranarayanan, *Sensors and Actuators B*, 213 (2015) 92.
- [19] S. Ait Ali Yahia, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, E.E.M. Sutter, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) 1.
- [20] L. Ainouche, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, D. Bradai, *Electrochim. Acta*, 133 (2014) 597.
- [21] J.M. McMahon, G.C. Schatz, S. K. Gray, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 5415.
- [22] Z. Wang, C. Jiang, R. Huang, H. Peng, X. Tang, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 1155.
- [23] L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe, C. Harnagea, *Surf. Sci.*, 507 (2002) 480.
- [24] C.H. Ho, C.H. Chan, Y.S. Huang, L.C. Tien, L.C. Chao, *OPTICS EXPRESS*, 21 (2013) 11966.
- [25] D. Li, Y.O. Zhang, Y. Zhang, X. Zahou, S. Guo, *J. of Hazard. Mater.*, 259 (2013) 42.

Chapitre V

Modification des TiNT par Cu₂O, Cu et Cu film/Cu₂O

Introduction

Dans les systèmes photocatalytiques, le couplage de TiO_2 avec un autre semiconducteur à faible bande interdite a été largement exploité dans le but d'étendre la zone du spectre d'absorption vers le visible et de ralentir la recombinaison des porteurs de charges photogénérées. Les hétérojonctions formées entre TiO_2 et Cu_xO ($x = 1$ ou 2) ont été largement utilisées comme photocatalyseurs pour la production de l'hydrogène et la dégradation de polluants. Bien que le CuO ait une bande interdite beaucoup plus réduite que le Cu_2O et puisse ainsi absorber plus de photons, les positions de ses BC et BV sont insuffisantes pour catalyser la production des radicaux hydroxyles et superoxydes [5]. L'oxyde de cuivre (I), ou l'oxyde cuivreux (Cu_2O) a particulièrement montré une activité photocatalytique supérieure à celle de CuO et des propriétés plus prometteuses pour la production d'hydrogène par photocatalyse et pour la dégradation des composés organiques [1-5]. Le Cu_2O est un semiconducteur de type p, il possède une bande interdite appropriée (~ 2 eV) pour l'absorption de la lumière visible. Dans la littérature, plusieurs recherches ont montré qu'une photoélectrode à base de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (p-n) constitue un moyen très efficace pour améliorer l'activité photocatalytique de TiO_2 sous irradiation visible. En effet, en plus de sa bande interdite très attractive, les structures de bandes de Cu_2O et de TiO_2 sont favorablement positionnées pour faciliter la séparation des charges photogénérées [6]. D'autre part, l'introduction de métaux nobles plasmoniques peut modifier de manière significative la photoactivité de TiO_2 . En raison de l'effet de résonance plasmonique de surface, le TiO_2 modifié par les nanoparticules (NPs) de Cu peut constituer un système photocatalytique très prometteur que ce soit pour les réactions induites par les UV ou par la lumière visible [7-11]. Toutefois, il faut signaler que dans la plupart des études réalisées sur les NPs de Cu ayant une forme et une taille uniformes, une faible plage spectrale d'absorption a été le plus souvent signalée. Ainsi, les nanostructures résonnantes à large bande sont très recherchées. Dans cette perspective, un film de Cu pourrait être un candidat prometteur en tant qu'absorbeur à large bande. La synthèse d'hétérostructures à base de film de Cu combinant leurs propriétés plasmoniques et catalytiques vers des applications de conversion d'énergie à faible coût reste un défi.

La plupart des travaux présentés dans la littérature ont été consacrés au développement de photocatalyseurs $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Très peu ont été dédiés à la réalisation de $\text{Cu}(\text{NPs})/\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ afin d'améliorer la séparation des charges et les performances photocatalytiques dans le domaine de la lumière visible.

Helaili et al. [12] ont élaboré, par des méthodes chimiques, un ensemble d'hétérojonctions basées sur Cu_2O : $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ et $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{TiO}_2$. Ces

auteurs ont examiné leurs applications potentielles en tant que photocatalyseurs pour les réactions d'oxydation, la meilleure photoactivité dans le visible a été observée sur la jonction en cascade « Cu/ Cu_2O / CuO/TiO_2 ». L'efficacité photocatalytique a été attribuée au système « $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ » (les bandes d'énergie de CuO sont favorables pour assurer la médiation du transfert d'électrons de Cu_2O vers TiO_2).

Li et al. [13] ont fabriqué des structures de type cœur-coquille Cu@ Cu_2O sur des TiNT, par une approche de réduction par imprégnation. Ces auteurs ont mis un accent sur l'important rôle joué par le Cu dans l'extension de l'activité photocatalytique du photocatalyseur dans le domaine du visible.

Dongliang et al. [14] ont réussi à préparer des films de Cu- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ par simple pulvérisation par magnétron. La spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse a montré un décalage du seuil d'absorption du système vers le rouge. Des tests photocatalytiques ont montré que le film ainsi préparé présentait une plus grande efficacité de séparation des charges photogénérées et des performances photocatalytiques nettement améliorées comparées à celles de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ pur. De plus, ils ont confirmé que la présence de Cu avait un effet positif sur l'activité photocatalytique des films.

Zhen et al. [15] ont fabriqué un catalyseur Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ par photoréduction, ce catalyseur a montré une excellente activité de dégagement d'hydrogène sous irradiation par la lumière visible. Le Cu métallique intercalaire situé entre Cu_2O et TiO_2 fourni un pont pour le transfert rapide de photoélectrons de la BC de TiO_2 vers celle de Cu_2O , ce qui a permis de prolonger considérablement la durée de vie des électrons photogénérés.

Attirés par les multiples effets qui peuvent résulter de la combinaison d'un film de Cu et de Cu_2O sur le TiO_2 , nous avons tenté dans le présent travail d'élaborer trois types d'hétérojonctions pour des applications photocatalytiques et pour la production d'hydrogène par dissociation photoélectrocatalytique de l'eau : (i) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ (p-n), (ii) Cu film/ TiNT et (iii) Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$.

L'électrodéposition a été particulièrement adaptée à la fabrication de ces hétérojonctions étant donné qu'elle fournit essentiellement des caractéristiques alternatives attractives, telles que la simplicité, le faible coût et la possibilité d'offrir différentes morphologies et structures par simple contrôle du potentiel d'électrodéposition.

A notre connaissance, aucune recherche n'a été consacrée à la combinaison d'un film de Cu et d'une hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. L'étude qui va suivre constitue donc une première.

V.1 Élaboration des différentes hétérostructures : $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, Cu/TiNT et $\text{Cu film}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$

V.1.1 Procédé et paramètres expérimentaux

Les différentes hétérostructures ont été préparées par électrodéposition de Cu_2O , Cu et Cu film/ Cu_2O sur les TiNT dans une cellule à trois électrodes, en utilisant l'électrode Ag/AgCl comme électrode de référence et un fil de platine comme contre-électrode. Les TiNT ont été préparés sous une tension appliquée de 20 V pendant 2h dans un bain contenant du glycérol, 0.25 M de NH_4F et 15 % vol H_2O . L'électrodéposition a été réalisée dans une solution aqueuse contenant 0.2 M CuSO_4 comme précurseur et 1.5 M d'acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). L'ajout de l'acide lactique, agissant comme agent complexant de Cu^{2+} est nécessaire pour empêcher la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans la solution. Le pH de la solution a été ajusté à 9 avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH). La température et l'agitation sont maintenues respectivement à 25° C et à 100 tr/min. Les films de Cu_2O , $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ et Cu ont été synthétisés en appliquant différents potentiels d'électrodéposition, à savoir : -0.62 V, -0.8 V et -1 V respectivement pendant 900 s.

V.1.2 Étude voltampérométrique

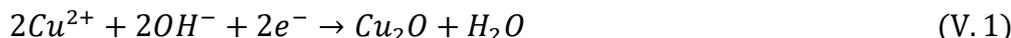
L'étude par voltampérométrie cyclique (VC) a été initialement réalisée afin d'identifier les processus d'oxydation et de réduction qui sont susceptibles d'avoir lieu dans le bain d'électrodéposition et de définir les potentiels appropriés pour les dépôts de Cu et Cu_2O .

La figure (V.1) présente les voltammogrammes obtenus sur les substrats de Ti et de TiNT dans la solution d'électrodéposition contenant 0.2 M de CuSO_4 et 1.5 M d'acide lactique. La température du bain et la vitesse de balayage sont maintenues à 25° C et à 20 mV/s respectivement.

Dans le cas du substrat de Ti, le voltammogramme obtenu révèle la présence de pics cathodique et anodique bien définis aux environs de -0,45 V et de 0,88 V. Ces pics correspondent à la réduction des ions Cu^{2+} et à l'oxydation de Cu (dissolution du Cu déposé).

Dans le cas du substrat de TiNT, en partant du potentiel d'équilibre ($U_{\text{eq}} = -0.2$ V) et en allant vers des potentiels cathodiques, deux pics se distinguent clairement. Un faible courant cathodique est d'abord observé dans la plage de potentiel (-0.4 V à -0.65 V), indiquant que le dépôt de Cu_2O est initié à partir d'un potentiel de -0.4 V. En effet, comme le TiO_2 est de type n, dès lors en appliquant un potentiel cathodique, l'interface électrode/électrolyte contient une majorité d'électrons et la réduction des ions Cu^{2+} contenus dans l'électrolyte en ions Cu^+ est alors possible. L'acide lactique présent dans l'électrolyte permet de complexer les ions cuivriques (Cu^{2+}) afin de favoriser leur réduction en ions cuivreux (Cu^+) [16]. Les

ions cuivreux Cu^+ réagissent ensuite avec les ions OH^- présents dans la solution pour former Cu_2O sur le substrat selon la réaction suivante :



Au-delà de -0,65 V, il se produit une nette augmentation du courant, indiquant la formation de Cu sur le substrat selon la réaction suivante :

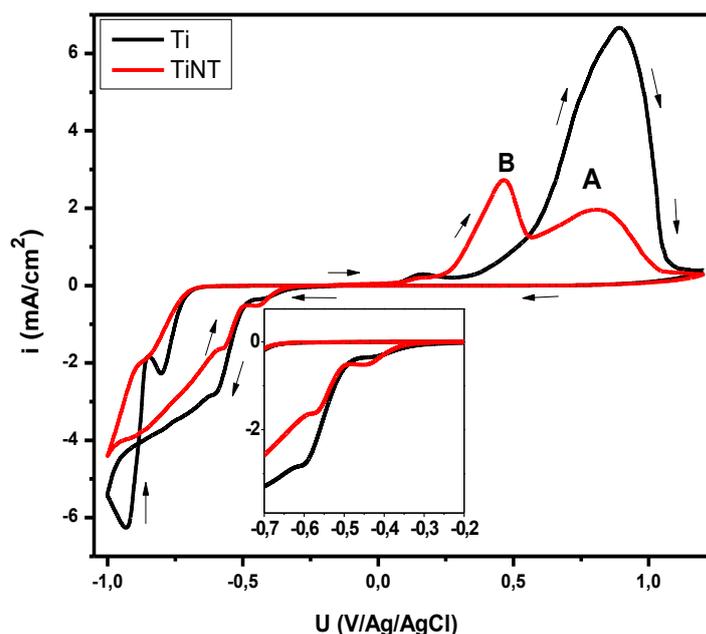


Figure (V. 1). Voltammogrammes cycliques obtenus sur deux substrats différents (Ti et TiNT) dans un bain contenant 0.2 M CuSO_4 et 1.5 M d'acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$).

Au cours du balayage inverse dans la direction positive, deux pics anodiques (A et B) sont observés. Le premier pic (A) de courant apparaît aux alentours de 0.8 V et coïncide avec celui observé dans le cas du substrat de Ti. Ce pic peut être associé à la dissolution du Cu. Le second pic anodique (B) apparaît aux alentours de 0.46 V et peut être lié à l'oxydation de Cu_2O en Cu^{2+} .

V.1.3 Étude chronoampérométrique

L'étude voltampérométrique précédente a permis de repérer la zone des potentiels permettant la réalisation de nos dépôts sur les TiNT. Afin de fixer définitivement les potentiels appropriés aux dépôts de Cu_2O , de Cu et de Cu film/ Cu_2O , plusieurs chronoampérogrammes ont été réalisés en faisant varier le potentiel et le temps de maintien.

Il nous a été donné de constater que lorsque le potentiel appliqué au système est compris entre -0.4 et -0.6V, aucun dépôt n'est observé et l'intensité parcourant le système reste très faible. Les potentiels ayant permis la réalisation de nos différentes hétérostructures : $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ (p-n), Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ et Cu/ TiNT ont été fixés à -0.62 V, -0.8 V et -1 V respectivement.

La figure (V.2) ci-dessous regroupe les courbes chronoampérométriques réalisées pour les trois valeurs de potentiel.

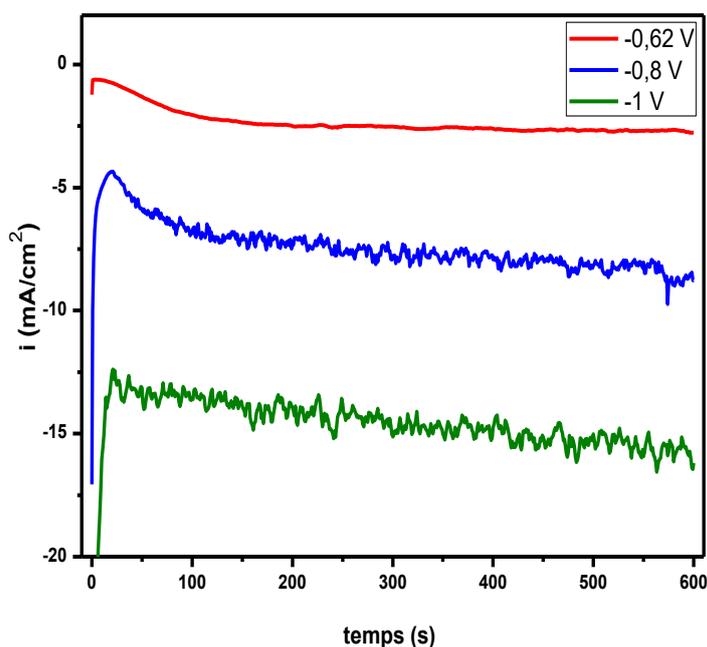


Figure (V. 2). *Courbes chronoampérométriques obtenus à différents potentiels.*

Quelque soit le potentiel appliqué, les chronoampérogrammes obtenus présentent pratiquement la même allure. Initialement, la densité de courant augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale puis se stabilise au cours du temps. Ce type de transitoire courant-temps est assez courant pour les phénomènes de nucléation et de croissance en deux dimensions. On peut également noter que la densité de courant dépend du potentiel appliqué, elle augmente à mesure que le potentiel de dépôt devient plus cathodique. La plus faible densité de courant a été enregistrée à -0.62 V, elle est de 2.6 mA/cm^2 , alors que la plus élevée atteint 15 mA/cm^2 à -1 V.

V.2 Caractérisation morphologique et structurale des hétérostructures élaborées

V.2.1 Caractérisation structurale

Afin d'identifier les phases présentes dans les dépôts et de déterminer leur structures cristallines ainsi que leurs natures, les échantillons ont été analysés par DRX. La figure (V.3) montre les diffractogrammes obtenus pour les dépôts effectués respectivement à -0.62 , -0.8 et -1V .

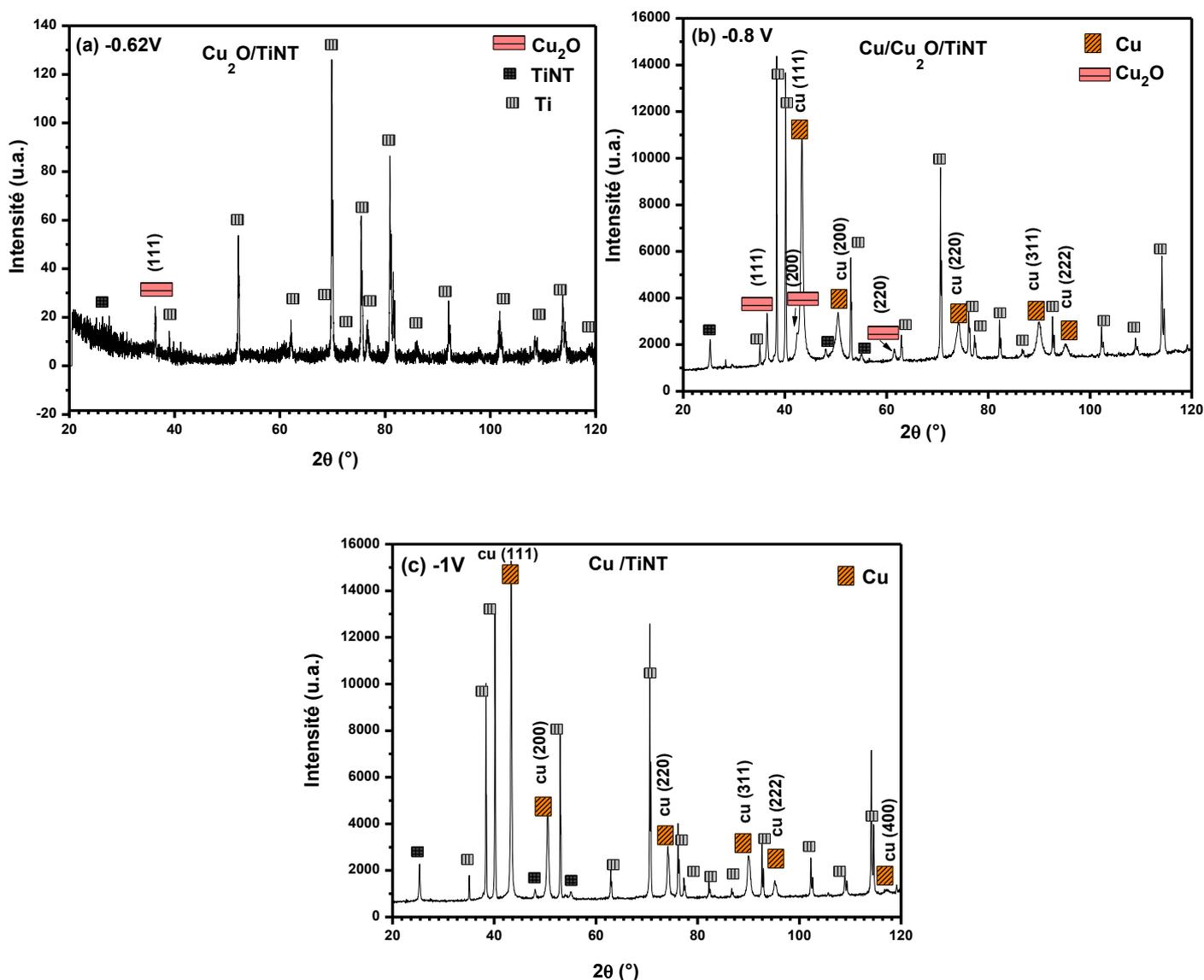


Figure (V. 3). Spectres DRX des trois hétérostructures élaborées : (a) -0.62V , (b) -0.8V et (c) -1V .

Il y a lieu de mentionner d'abord que tous les diffractogrammes montrent à la fois des pics provenant du substrat de Ti et de TiO₂ anatase (JCPDS n° 01-089-2762 et JCPDS n° 00-21-1272). Le diffractogramme de Rayons X obtenu sur le dépôt élaboré à -0.62V (Figure V.3 (a)) révèle qu'en plus des pics associés au Ti et à l'anatase, la présence d'un seul pic situé à $2\theta \approx 36.48$. Ce pic est attribué au plan cristallographique (111) de Cu₂O (JCPDS n° 00-005-0667). Le plan cristallographique (111) est considéré par Ho et al. [17] comme étant le plus actif vis à vis de l'activité photocatalytique de l'hétérojonction.

Pour un potentiel appliqué de -0.8 V (Figure V.3 (b)), le spectre de diffraction des rayons X montre l'apparition de différents pics supplémentaires caractéristiques du Cu à 43.29°, 50.43° et 74.13° attribués respectivement aux plans (111), (200) et (220) (JCPDS n° 00-004-0836). L'intensité du plan (111) est la plus importante, indiquant que la teneur en Cu est la plus élevée dans ce nanocomposite. La fraction massique de Cu dans le composite Cu/Cu₂O peut être calculée en utilisant le rapport suivant [18]:

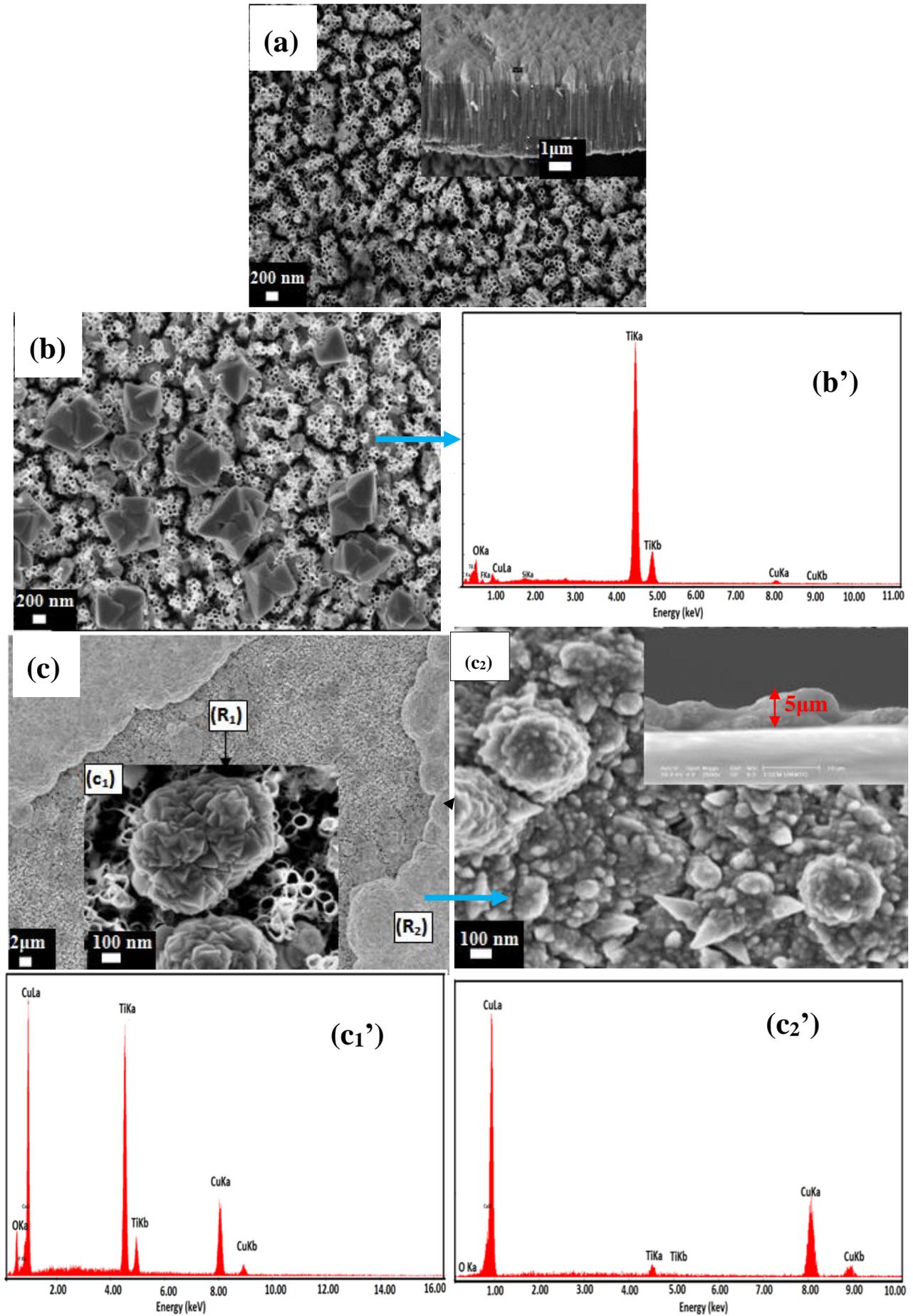
$$\frac{I_{Cu(111)}}{I_{Cu_2O(111)} + I_{Cu(111)}} \quad (V.3)$$

Où $I_{Cu_2O(111)}$ et $I_{Cu(111)}$ sont les hauteurs des pics de diffraction caractéristiques des plans Cu₂O (111) et Cu (111) respectivement. D'après le spectre DRX de Cu-Cu₂O/TiNT, le rapport massique entre Cu et Cu₂O est d'environ 3:1.

Pour un potentiel de dépôt plus cathodique (-1V), l'analyse DRX indique que le dépôt est exclusivement constitué de cuivre métallique. La réflexion de Cu₂O disparaît et seule celle de Cu subsiste, comme le montre la figure (V.3 (c)). En outre, les intensités des pics de Cu sont plus importantes, indiquant une augmentation de la quantité de Cu à la surface de cette électrode. On note l'absence d'autres pics liés à d'autres éléments, justifiant le degré de pureté du Cu/TiNT obtenu par le procédé d'électrodéposition. Il est également intéressant de noter que le pic situé à 43.29° est le plus intense montrant que le Cu s'oriente préférentiellement selon le plan (111) [19].

V.2.2 Caractérisation morphologique

Le MEB a été utilisé en vue de mettre en évidence l'aspect morphologique des différentes hétérostructures. Les micrographies MEB la figure (V.4) montrent les morphologies de surface des TiNT synthétisés à 20V dans une solution contenant du glycérol, 0,25 M de NH₄F et 15 % vol H₂O pendant 2 heures et des films électrodéposés sur les TiNT à différents potentiel de dépôt : -0.62 V, -0.8 V et -1V.



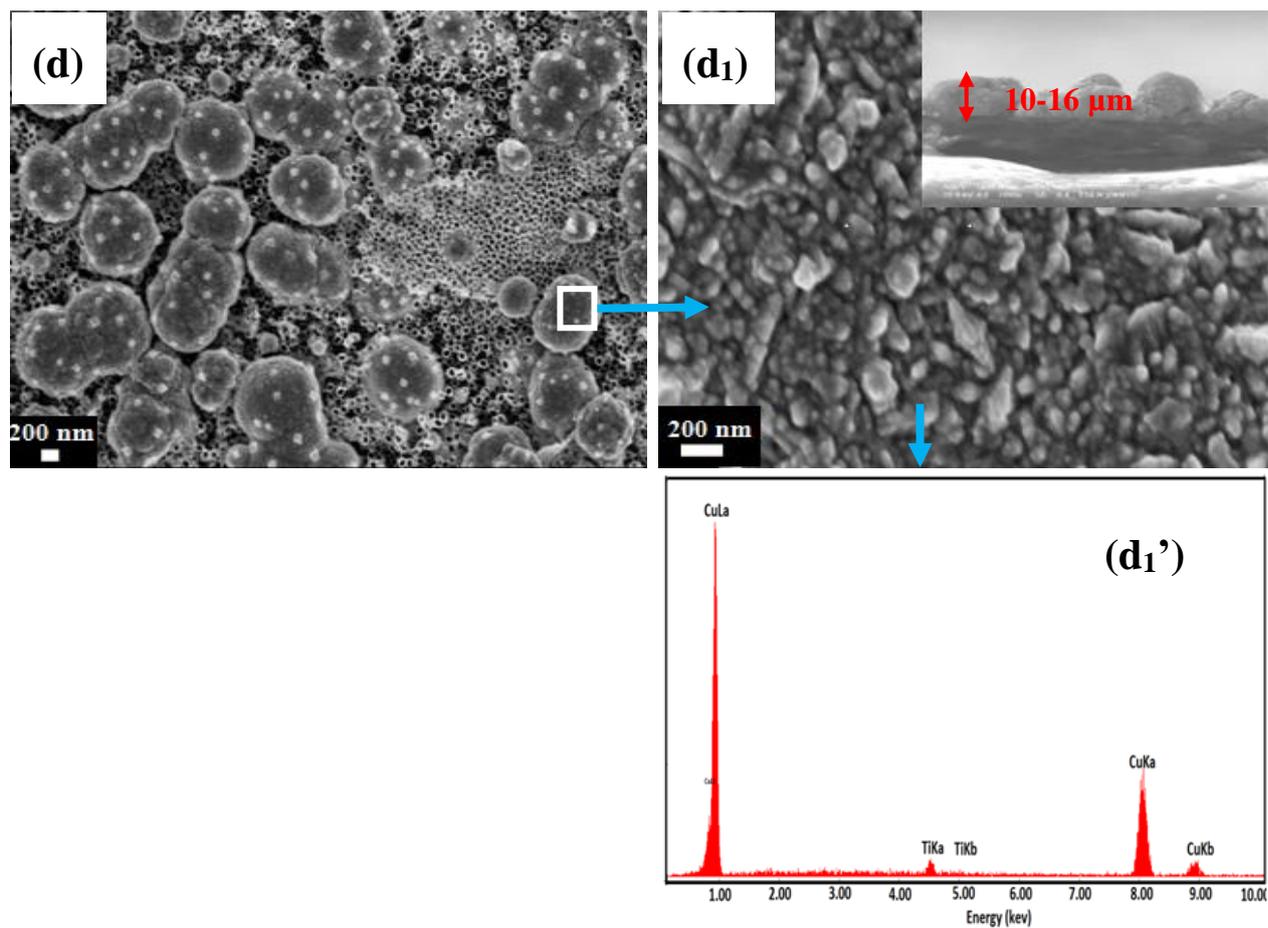


Figure (V. 4). Images MEB obtenus pour (a) TiNT et images MEB et spectres EDX des films électrodéposés à différents potentiels : (b) $E = -0.62 \text{ V}$, (c) $E = -0.8 \text{ V}$ et (d) $E = -1 \text{ V}$.

La figure (V.4 (a)) révèle la morphologie d'un réseau de TiNT hautement ordonné avec un diamètre de pore interne moyen de 70 nm et une épaisseur de paroi de 20 nm. La coupe transversale représentée en insert montre que la longueur maximale du tube atteint 3.5 μm .

L'image MEB du dépôt réalisé à $-0,62\text{V}$ (Figure V.4 (b)) montre la présence de quelques agglomérations de particules de Cu_2O sous forme d'octaèdres. La longueur latérale de la particule est de $\sim 250 \text{ nm}$. L'analyse élémentaire par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) (Figure V.4 (b')) révèle la présence de pics caractéristiques des principaux éléments constituant l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ que sont Ti, Cu et O. Le pic associé au Ti se distingue par une forte amplitude, indiquant que le composite est constitué majoritairement des TiNT. L'analyse de la composition chimique de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ révèle les pourcentages en poids suivants : 68.88 wt% de Ti, 3.47 wt% de Cu et

24.09 wt% d'O. En plus de ces éléments, une faible quantité de contaminants (F et Si) est également présente.

À un potentiel d'électrodéposition de -0,8 V (Figure V.4 (c)), la surface de l'échantillon montre clairement la présence de deux régions distinctes, de différentes structures, notées R_1 et R_2 . Dans R_1 , le dépôt exhibe une structure de type « micro-chou-fleur » ; ces micro-choux-fleurs consistent en des agglomérats de petits cristallites (l'insert Figure V.4 (c_1)). Ce type de morphologie est couramment observé dans les films de Cu_2O électrodéposés dans des conditions similaires [20, 21]. Dans R_2 , le dépôt est rugueux, il consiste en un ensemble de particules de différentes tailles et géométries, connectées entre elles pour former un film compact (Figure V.4 (c_2)). La taille des particules est comprise entre 50 et 100 nm. En outre, cette région présente également un certain assemblage de nanoparticules de cuivre condensées dont la morphologie ressemble à celle d'une fleur. Chaque fleur est composée de nanopétales issus d'une zone centrale commune. L'analyse en coupe transversale du film de Cu (l'insert Figure V.4 (c_2)) montre que ce film est assez dense, d'une épaisseur moyenne d'environ 5 μm . L'analyse EDX dans la région R_1 (Figure V.4 (c'_1)) confirme également la présence de Ti, Cu et O avec des pourcentages en poids de 37.91 wt%, 42.53 wt% et 17.48 wt% respectivement. Ces compositions mettent bien en évidence la stoechiométrie des oxydes de Cu et de Ti du composite. L'analyse EDX dans la région R_2 (Figure V.4 (c'_2)) révèle d'importants pics relatifs au Cu, confirmant clairement que le film présent dans cette région est composé quasiment de Cu.

À un potentiel d'électrodéposition plus cathodique de -1 V (Figure V.4 (d)), le dépôt de Cu se présente sous la forme de particules sphériques d'un diamètre allant de 400 à 600 nm. Chaque particule est composée de nombreux grains de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre comme le montre la figure V.4 (d_1). De plus, des nanoparticules de Cu de forme cubique de taille moyenne s'étalant entre 50 et 60 nm ont été observées à la surface des particules sphériques. La nucléation instantanée se produit généralement lorsque l'énergie de surface du substrat est significativement différente de celle du matériau déposé. Lorsque le potentiel de dépôt est très cathodique et à un stade très avancé de l'électrodéposition, de nouveaux atomes de cuivre se déposent principalement sur les particules déjà générées plutôt que de former de nouvelles particules. Des résultats comparables ont déjà été rapportés, illustrant l'effet de la surtension sur le mécanisme de nucléation [22, 23]. En raison de la faible énergie d'interaction entre les atomes de métal adsorbés et la surface du semiconducteur, le mode de croissance du Cu suit le mécanisme de nucléation de Volmer-Weber (appelé aussi mode tridimensionnel ou 3-D). L'image MEB en coupe transversale du film de Cu montre une épaisseur moyenne d'environ 10-16 μm (l'insert Figure V.4 (d_1)).

L'analyse EDX (Figure V.4 (d'₁)) montre que le Cu est l'espèce qui prédomine, ce qui est parfaitement cohérent avec les résultats de la DRX.

V.3 Propriétés optiques des hétérostructures

L'analyse spectrophotométrique UV-Vis en mode de réflexion diffuse a été utilisée pour déterminer les propriétés optiques des différents composés préparés (TiNT, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, Cu/TiNT et Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$). Les spectres d'absorption enregistrés sont présentés sur la figure (V.5) ci-dessous.

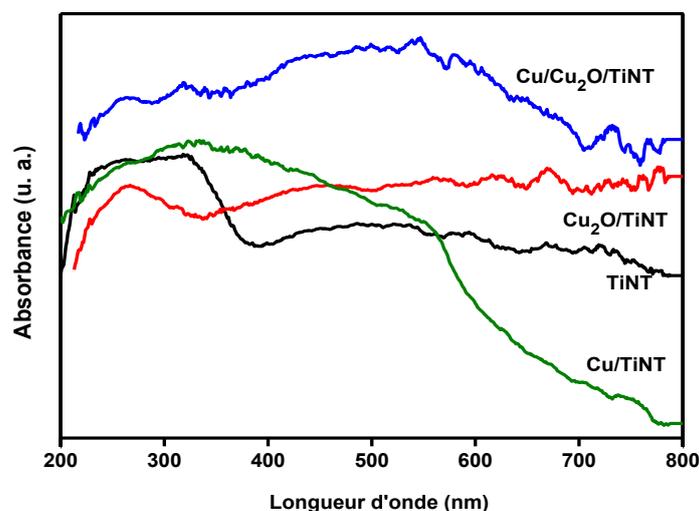


Figure (V. 5). *Courbes d'absorbance des TiNT, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, Cu/TiNT et Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$.*

Pour les TiNT, on observe une augmentation significative de l'absorbance dans la région des UV à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 370 nm correspondant à l'absorption intrinsèque de dioxyde de titane. Le spectre des TiNT montre un seuil d'absorption situé à ~ 380 nm, correspondant une énergie de la bande interdite de 3.2 eV attribuée à la transition électronique interbande de TiO_2 [24]. Il est intéressant de noter qu'aucune absorption n'est enregistrée dans la région de la lumière visible.

Après le dépôt de Cu_2O , l'absorption de la lumière est nettement améliorée dans le domaine visible, ce qui est probablement dû à la formation d'un plus grand nombre de paires électron-trou.

Pour le photocatalyseur modifié par Cu (Cu/TiNT), le spectre d'absorption est nettement différent de celui de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$. On observe une augmentation de l'absorption à une longueur d'onde supérieure à 400 nm. L'élargissement du pic d'absorption est

principalement dû à la non uniformité de la taille des particules de Cu et au fait que les nanoparticules ne sont pas isolées mais liées à d'autres particules de Cu.

Dans le cas de l'hétérostructure Cu film/ Cu_2O /TiNT, on note la présence d'un large spectre d'absorption sur toute la gamme des longueurs d'onde balayées. Comparée aux autres hétérostructures, l'absorption dans le domaine de la lumière visible est nettement améliorée. En outre, il existe une large bande d'absorption de la lumière visible entre 400 et 700 nm, dominant celles de Cu_2O /TiNT et de Cu/TiNT. D'après les spectres d'absorption de Cu_2O /TiNT et de Cu/TiNT, la largeur de la bande d'absorption peut s'expliquer par la contribution de deux effets : (i) la formation de l'hétérojonction Cu_2O /TiNT et (ii) l'excitation des plasmons de surface dans le film de Cu.

Comme mentionné précédemment, le film de Cu consiste en une collection de nanoparticules de différentes formes et tailles connectées entre elles. Ainsi, l'effet de la résonance de plasmons de surface localisée siégeant dans chaque nanoparticule conduit à une forte absorption sur toute la gamme des longueurs d'onde. De plus, les nanoparticules sont suffisamment proches pour permettre et provoquer un couplage plasmonique significatif entre les nanoparticules de Cu voisines. L'interaction dipolaire augmente ce qui élargit la bande de plasmon de surface et la déplace vers le rouge. Le pic d'absorption de la lumière visible autour de 550 nm associé à la LSPR de nanoparticules de Cu est cohérent avec d'autres rapports [25]. La bande LSPR obtenue dans ce travail corrobore celle obtenue par Pestryakov et al. [26] et He et al. [27] pour lesquels des nanoparticules de Cu produisent une bande de résonance plasmonique prononcée dans le visible entre 550 à 600 nm.

V.3.1 Estimation des énergies des bandes interdites

Les énergies de gap optique des différentes hétérostructures sont déterminées à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents (figure V.6). La valeur des largeurs de bande interdite est obtenue en extrapolant la partie linéaire à $(\alpha h\nu)^2 = 0$. La présence de larges portions linéaires renseigne sur le caractère direct des transitions électroniques dans nos films. Le gap optique des TiNT est estimée à 3.1 eV. Le couplage de Cu_2O avec les TiNT génère une influence très importante sur l'énergie de la bande interdite des TiNT. La bande interdite estimée du système Cu_2O /TiNT est d'environ 2.7 eV. Ce résultat est cohérent avec l'énergie de bande interdite rapportée du film mince de Cu_2O (2.1-2.75 eV) [28-35]. Dans le cas du système Cu/TiNT, l'extrapolation de $(\alpha h\nu)^2$ à $h\nu = 0$ conduit à une bande interdite optique d'environ 2.04 eV. La variation significative de la valeur du seuil d'absorption est une preuve de réarrangement dans la structure du système. En ce qui concerne le système Cu film/ Cu_2O /TiNT, la région linéaire correspond à une transition optique de 1.7 eV. La valeur du gap passe de 3.1 eV pour les TiNT à 2.7 eV pour Cu_2O /TiNT,

à 2.04 eV pour Cu/TiNT et à 1.7 eV pour Cu film/ Cu_2O /TiNT. Ceci démontre que la bande interdite des TiNT peut être réduite de 1.4 eV en présence du film de Cu et de Cu_2O .

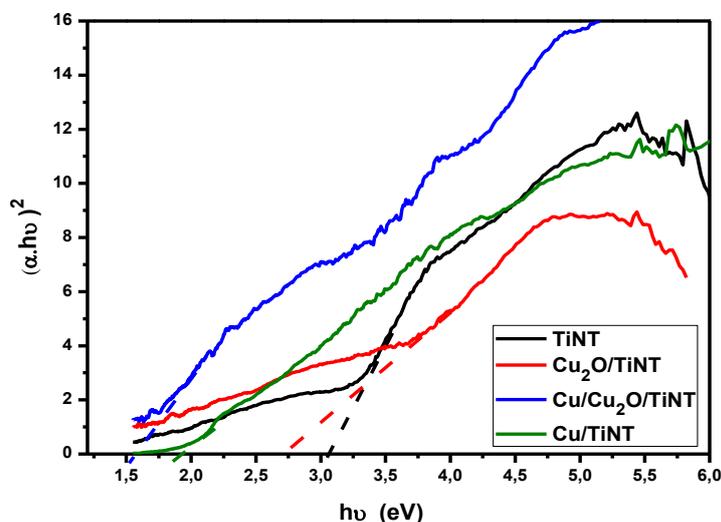


Figure (V. 6). Détermination de l'énergie de bande interdite des TiNT, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, Cu/TiNT et $\text{Cu film}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$.

V.4 Mesures photoélectrochimiques

Les performances PEC des différentes hétérostructures ont été évaluées dans un premier temps par les mesures de voltampérométrie linéaire (VL). Les densités de courant sous obscurité et les densités de photocourants obtenus sous lumière visible sont illustrées sur la figure ci-dessous. Dans un premier temps, les mesures ont été effectuées sans lumière, permettant l'obtention de courants à l'obscurité (Figure V.7 (a)). En absence de lumière, des densités de courant très faibles ont été enregistrées pour les TiNT et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$. Cependant, des densités de courant importantes ont été enregistrées dans le cas des TiNT modifiés par Cu (Cu/TiNT et $\text{Cu film}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$). Une forte augmentation du courant d'oxydation a été observée aux alentours de 0.6 V, ceci montre clairement que les électrodes à base de Cu présentent une bonne activité catalytique pour la réaction de dégagement de l'oxygène. Ces courbes montrent également la présence de pics à -0.13 V, qui peuvent être attribués à l'oxydation de Cu en Cu^{2+} .

La réaction d'évolution de l'oxygène est plus importante sur $\text{Cu film}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$. Généralement, la densité de courant varie en fonction de la surface, de la morphologie, de l'épaisseur du film, de la conductivité et de la nature de l'électrocatalyseur. Ainsi, l'excellente performance catalytique du composite $\text{Cu film}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ peut être attribuée à la grande surface électroactive, à la forte conductivité du film, à la morphologie typique de la structure

obtenue et à l'effet synergique des deux espèces chimiques Cu et Cu_2O . De plus, la présence de Cu_2O dans le composite freine l'oxydation de Cu, entraînant une amélioration du processus de transfert de charge.

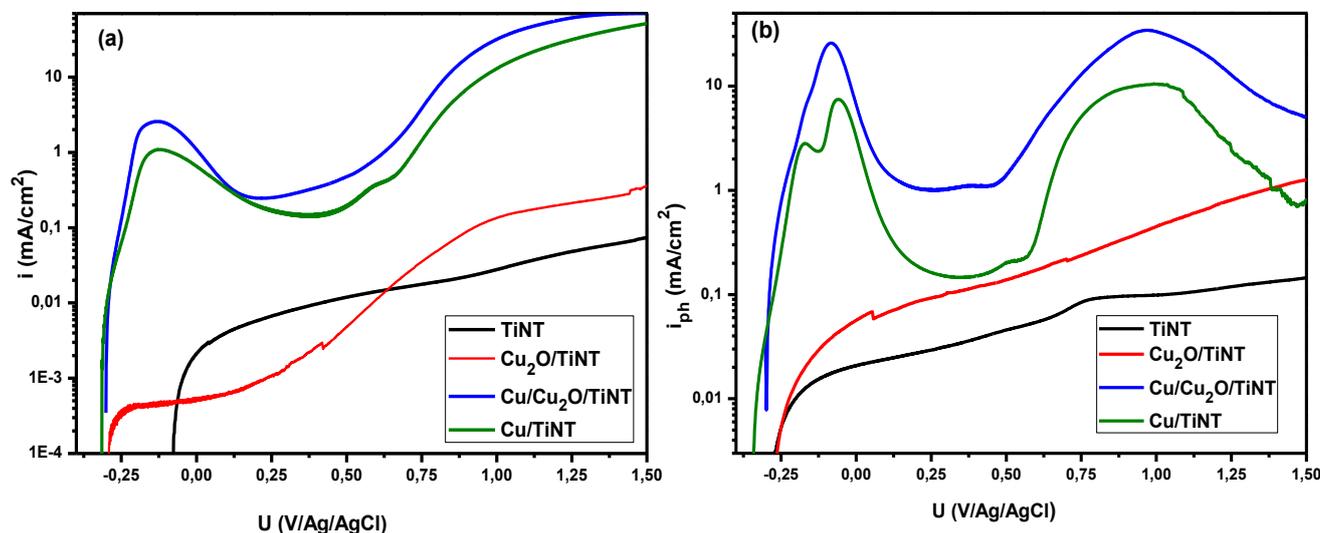


Figure (V. 7). (a) Courbes densité de courant-potentiel obtenues en milieu KOH (1 M) pour TiNT, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, Cu/TiNT et $\text{Cu film}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ sous obscurité et (b) Photocourants correspondants.

Dans un second temps, les électrodes sont illuminées par la lumière visible durant le balayage de potentiel, ce qui permet la mesure de photocourants. Le photocourant représente la différence entre les densités de courant obtenues dans le noir et sous illumination. Les performances PEC des différentes électrodes sont illustrées sur la figure (V.7 (b)). Les TiNT non modifiés affichent une faible réponse. La densité de photocourant est à peine aux alentours de 0.09 mA/cm² à un potentiel de 1V. La combinaison de TiNT avec Cu_2O entraîne une augmentation de la densité de photocourant à mesure que le potentiel appliqué augmente jusqu'à atteindre une densité de 0.45 mA/cm² à 1V. L'augmentation de la densité de photocourant montre bien que l'hétérojonction a été formée entre les TiNT et les particules de Cu_2O et que la jonction p-n favorise une séparation efficace des paires électron-trou photogénérées. En effet, les bandes d'énergies des deux semiconducteurs sont idéalement positionnées les unes par rapport aux autres [36]. La bande de conduction de TiO_2 est inférieure à celle du sensibilisateur entraînant, sous une irradiation de lumière visible, le transfert d'électrons de la BC du Cu_2O vers la BC du TiO_2 . Les trous générés dans la BV de TiO_2 sont transférés vers la BV de Cu_2O , réduisant ainsi les processus de recombinaison des paires photogénérées.

Le comportement photoélectrochimique de l'électrode Cu/TiNT a été étudié afin d'essayer d'élucider le rôle du Cu. Comme on peut le constater, cette électrode présente une photoactivité nettement supérieure à celles des TiNT et de Cu₂O/TiNT. La densité de photocourant atteint 10 mA/cm² à 1V, ce qui confirme une fois de plus la présence de particules de Cu métalliques formant la jonction Schottky avec les TiNT. Ceci améliore considérablement la séparation des électrons et des trous photoexcités et supprime leur recombinaison, comme le confirment les résultats de la littérature [37, 38] : Cu métallique est plus efficace que le Cu₂O car la barrière Schottky entre le métal et le semiconducteur est plus performante pour favoriser la séparation des charges photogénérés.

Le comportement photoélectrochimique de l'électrode Cu film/Cu₂O/TiNT a été examiné afin de comprendre et d'éclaircir les rôles du film de Cu et de Cu₂O simultanément. L'évolution de la densité de photocourant avec le potentiel appliqué met en évidence une très forte photoréponse, l'électrode génère un photocourant très important (30 mA/cm² à 1V), supérieur à celui des photoanodes Cu₂O/TiNT et Cu/TiNT. En plus de la formation de l'hétérojonction Cu₂O/TiNT, le film de Cu dense et compact offre de bonnes connexions électriques entre les particules de Cu pour un meilleur transport et distribution des charges photogénérées.

Les courbes de voltampérométrie linéaire ont permis de mettre en lumière l'activité photoélectrochimique de chacune des électrodes. A partir de ces courbes, il est également possible de calculer l'efficacité de photoconversion (η) de l'énergie lumineuse en énergie chimique, en d'autres termes calculer le rendement de la réaction de photodissociation de l'eau en appliquant l'équation [39]:

$$\eta(\%) = i_p [1.23 - |U_{app}| \times 100] / I_0 \quad (V.4)$$

Où I_0 est la densité de puissance de la lumière incidente (mW cm⁻²), i_p densité de photocourant au potentiel mesuré, U_{app} potentiel appliqué, $U_{app} = U_{meas} - U_{ocp}$, où U_{meas} potentiel de l'électrode pour lequel le photocourant est mesuré sous illumination (V/Ag/AgCl), et U_{ocp} potentiel en circuit ouvert sous irradiation (V/Ag/AgCl).

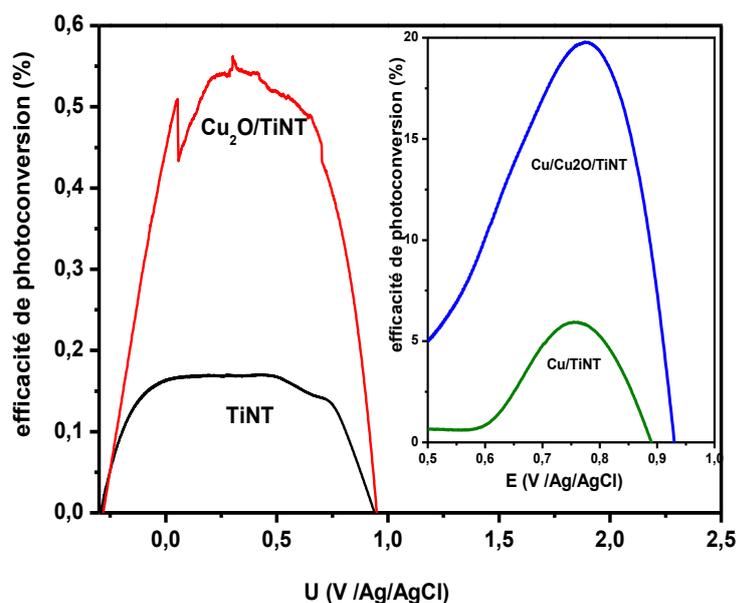


Figure (V. 8). Courbes de l'efficacité de photoconversion en fonction du potentiel appliqué obtenus pour TiNT, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, Cu/TiNT et Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ sous éclairage.

Sur la figure (V.8), nous avons présenté l'efficacité de photoconversion des différentes électrodes en fonction du potentiel appliqué. Le plus faible rendement de photoconversion est obtenu sur les TiNT, il est seulement de 0.16%, reflétant le taux élevé de recombinaison des paires électrons-trous photogénérées. Une efficacité de photoconversion maximale de 19.7% a été obtenue sur les TiNT sensibilisés par Cu film/ Cu_2O .

Il est intéressant de noter que les évolutions des densités de photocourant et des rendements de photoconversion sont en bon accord avec les mesures d'absorption.

V.5 Mesure par SI E sous lumière visible

En complément à l'étude précédente, l'impédance électrochimique a été utilisée pour essayer d'explorer l'origine des performances PEC et pour déterminer les propriétés de transfert de charge interfaciales. Les mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées à 0.5 V sous la lumière visible pour les TiNT, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, Cu/TiNT et Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$. Les spectres d'impédance sont illustrés dans la représentation de Nyquist (Figure V.9).

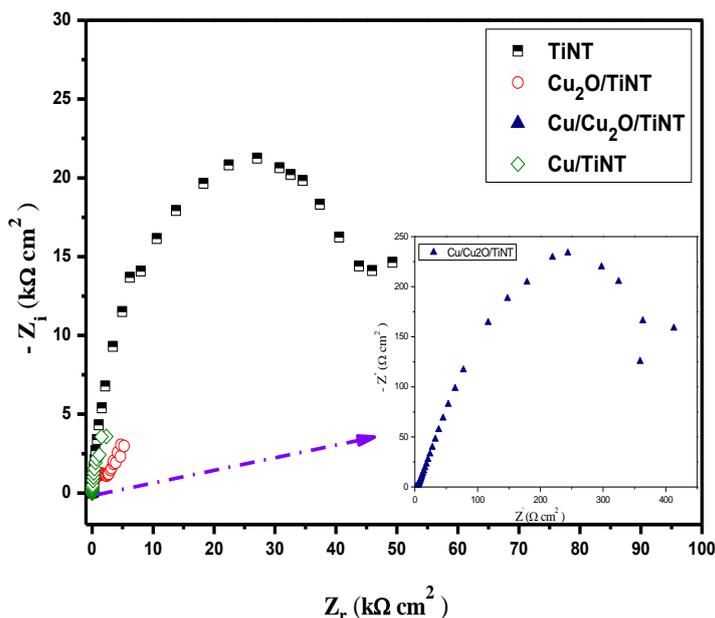


Figure (V. 9). Représentation de Nyquist des spectres d'impédance pour les TiNT, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, Cu/TiNT et $\text{Cu film}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ sous illumination visible à 0.5 V/ECS.

Les spectres de Nyquist obtenus sous illumination montrent un comportement quasiment capacitif. Les demi-cercles enregistrés sont caractéristiques de processus de transfert de charge. L'électrode TiNT présente le demi-cercle le plus important, associé à la résistance de transfert de charge la plus élevée et possède donc la plus faible conductivité sous la lumière visible. En formant l'hétérojonction avec Cu_2O , le diamètre du demi-cercle du composite est inférieur à celui de TiNT pur, ce qui démontre une fois de plus que la charge photogénérée peut être efficacement séparée en raison du couplage entre TiNT et Cu_2O . Le demi-cercle de plus faible diamètre est observé dans le cas de l'hétérostructure Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (Figure (V.9), encadré à droite), montrant que le transfert de charges est beaucoup plus rapide dans ce cas.

V.6 Etude photocatalytique

V.6.1 Dégradation photocatalytique du BM

La réaction de dégradation photocatalytique du BM a été réalisée dans les mêmes conditions que les expériences précédentes. La figure (V.10 (a-d)) illustre les spectres d'absorption du BM photodégradé sous lumière visible en présence des TiNT, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, Cu/TiNT et Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$.

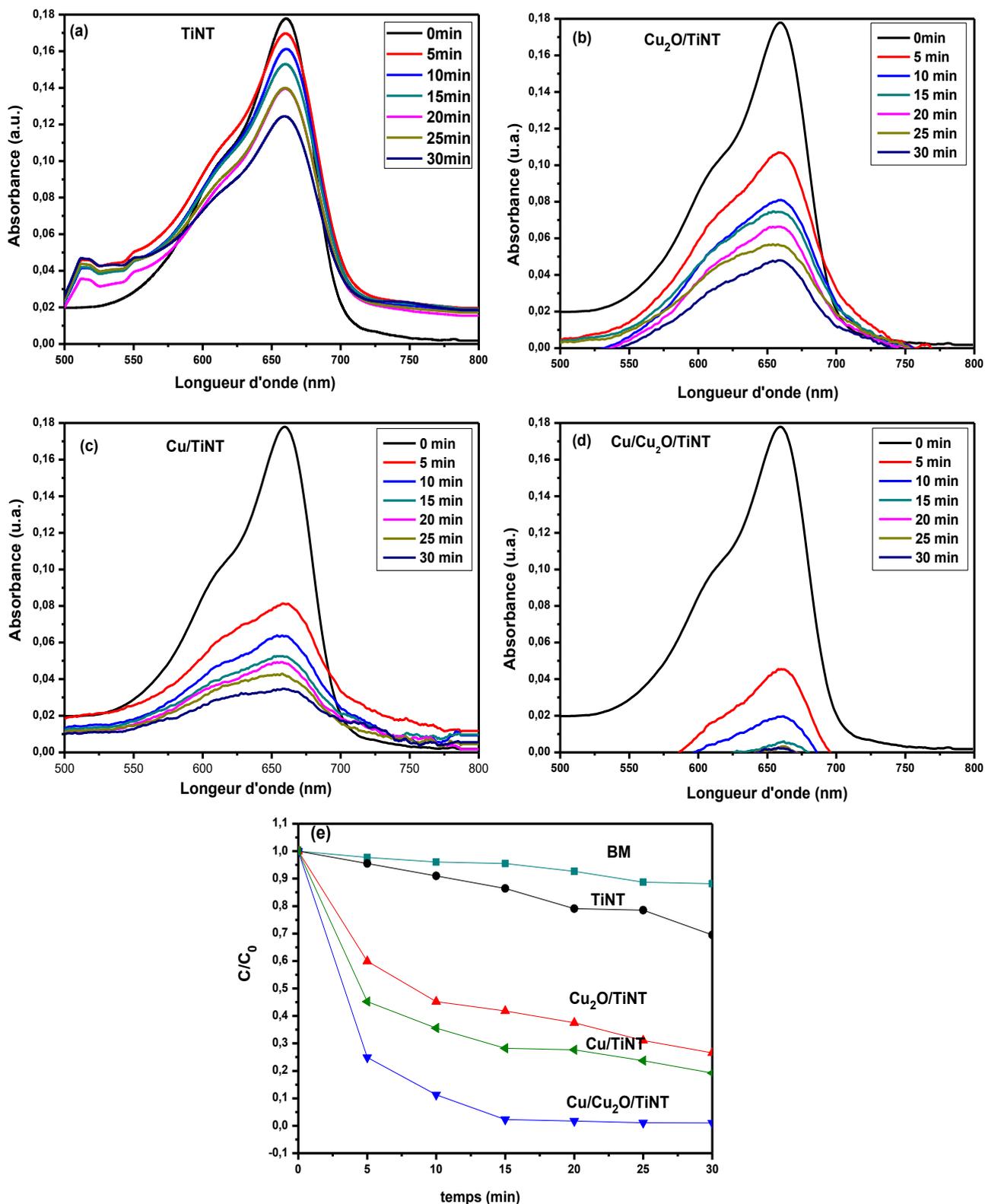


Figure (V. 10). Spectres d'absorbance UV-visible en fonction du temps d'irradiation enregistrés pour une solution de BM à 10 mg/l en présence des différents catalyseurs élaborées : (a) TiNT, (b) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, (c) Cu/TiNT et (d) Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, pendant un temps de dégradation de 30min. (e) Variation du rapport (C/C_0) en fonction du temps d'irradiation.

Les spectres UV-Vis de décomposition du BM obtenus à différents intervalles de temps présentent une longueur d'onde d'absorption maximale à 663 nm. Les intensités d'absorption diminuent progressivement avec le temps en présence des différents catalyseurs. Une forte diminution de l'intensité d'absorption est observée dans le cas de l'hétérostructure Cu film/ Cu_2O /TiNT après seulement 30 min d'irradiation. Cette diminution montre que le BM est fortement adsorbé sur la surface de Cu film/ Cu_2O /TiNT. On note par ailleurs que la couleur de la solution passe d'un bleu foncé vers un bleu très clair indiquant que les chromophores responsables de la couleur caractéristique du BM ont été décomposés et que celui-ci a été complètement dégradé. La réactivité photocatalytique des systèmes est quantifiée par le rapport entre la concentration résiduelle et la concentration initiale du BM, notée (C/C_0). Sur la figure (V.10 (e)) qui rassemble les résultats de la dégradation du BM pour les différents photocatalyseurs, on constate que le composé Cu film/ Cu_2O /TiNT présente une activité photocatalytique supérieure à celle des autres composés, ce qui confirme une fois de plus que la combinaison d'un film de Cu et de Cu_2O constitue une voie efficace pour renforcer la photoactivité des TiNT.

V.6.2 Taux de dégradation

La figure (V.11) ci-dessous illustre les évolutions temporelles des rendements de dégradation des différentes électrodes.

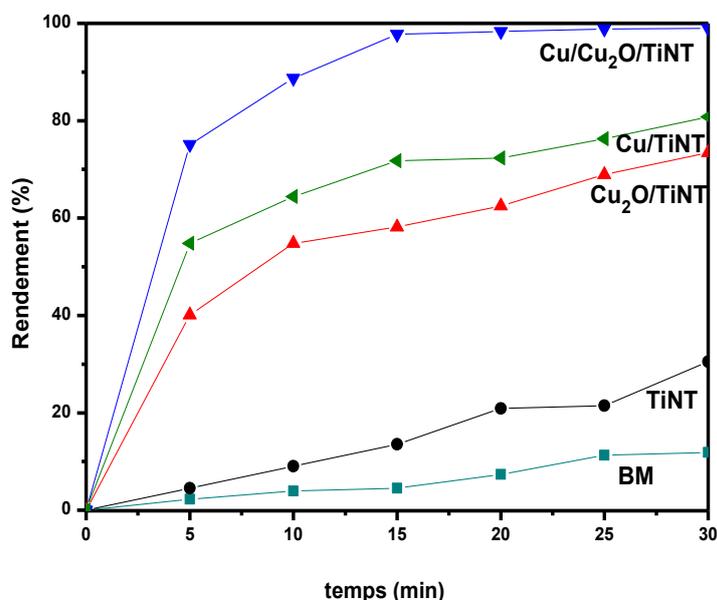


Figure (V. 11). Rendement de dégradation du BM sous irradiation de la lumière visible en fonction du temps pour TiNT, Cu_2O /TiNT, Cu/TiNT et Cu film/ Cu_2O /TiNT.

Les TiNT présentent une très faible activité photocatalytique, une dégradation de 26% du BM est obtenue. Le phénomène de recombinaison dans les TiNT limite l'activité photocatalytique de ces derniers. Les charges créées se recombinent et par conséquent ne peuvent pas réagir pour produire des radicaux et dégrader le BM. Une nette amélioration des performances photocatalytiques des TiNT sensibilisés par Cu et Cu_2O est observée. Des rendements de 60 et de 70% ont été respectivement obtenues pour les hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ et Cu/TiNT . Le rendement de photodégradation du BM en présence de l'hétérojonction Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ atteint quasiment 98% après seulement 30 min d'irradiation, ce qui est nettement supérieur à ceux obtenus sur les autres systèmes.

V.6.3 Cinétique de dégradation

La cinétique de dégradation photocatalytique du BM sous lumière visible en présence des TiNT, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, Cu/TiNT et Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ est étudiée à partir des transformées $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps.

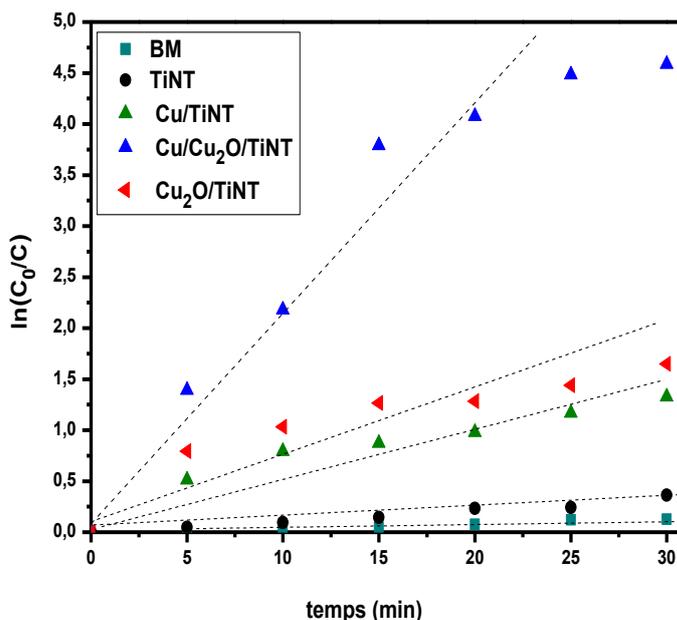


Figure (V. 12). Variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour TiNT, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, Cu/TiNT et Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$.

Comme le montre la figure (V.12), les courbes sont linéaires, ce qui indique que la dégradation de ce colorant suit une cinétique de pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesse sont déterminées pour tous les photocatalyseurs à partir des pentes des droites d'ajustement. La constante de vitesse de dégradation du MB en présence de Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ est estimée à environ 0.17 min^{-1} , plus importante que celle en présence des TiNT ($0,011 \text{ min}^{-1}$), de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$ (0.039 min^{-1}) et de Cu/TiNT (0.046 min^{-1}).

En examinant les résultats ci-dessus, on peut confirmer que les réactions photocatalytiques sont favorisées par la présence d'un film de Cu avec l'effet LSPR et de Cu_2O en jonction (p-n) avec TiO_2 . Le film de Cu crée un champ électrique intense qui favorise d'avantage l'excitation d'électrons et de trous. De plus, le plasmon de surface polarise les molécules réactives dans la solution et améliore leur adsorption sur la surface du métal.

Selon Christopher et al. [40], le plasmon de surface génère de la chaleur dans le milieu environnant, entraînant à la fois une augmentation de la vitesse de la réaction d'oxydoréduction, un transfert de masse et une polarisation des molécules pour une meilleure adsorption.

V.6.4 Mécanisme proposé pour le transfert de charge dans Cu film/ Cu_2O /TiNT

Le mécanisme de transfert de charge dans le système Cu_2O /TiNT est bien connu dans la littérature [41-44]. La mise en contact des deux semiconducteurs Cu_2O /TiNT (p-n) crée un champ électrique et donc une zone de charge d'espace à l'interface des deux matériaux. Ainsi les charges photogénérées sont séparées, supprimant la recombinaison des paires électron-trou. En effet, les bandes d'énergie de Cu_2O (-1.4 V et 0.8 V vs ENH, pH = 7) et des TiNT (-0.6 V et 2.6 V vs ENH, pH = 7) sont bien appropriées, la position de la BC de Cu_2O étant beaucoup plus négative que la BC de TiNT et la position de BV TiNT étant beaucoup plus positive que celle de Cu_2O (hétérojonction de type II). Par conséquent, sous la lumière visible, les électrons photogénérés passent de Cu_2O à la BC de TiO_2 , tandis que les trous photogénérés passent plus facilement à la BV de Cu_2O . Ainsi, l'accumulation des électrons dans les TiNT et des trous dans Cu_2O entraîne la séparation effective des charges. La séparation de charge génère suffisamment d'électrons et de trous pour la réaction d'oxydoréduction, ce qui fournit suffisamment de radicaux actifs (O_2^-) et ($\text{OH}\cdot$) pour l'activité photocatalytique.

En ce qui concerne le composite Cu film/ Cu_2O /TiNT, l'amélioration de l'activité photocatalytique est probablement due à l'efficacité du transfert électronique selon le cheminement suivant : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{TiNT}$.

Après excitation du film de Cu par la lumière visible, les électrons chauds du plasmon peuvent surmonter la barrière schottky formée à l'interface Cu film/ Cu_2O et migrent vers la BC de Cu_2O . Les électrons générés dans la BC de Cu_2O migrent vers la BC des TiNT. Les trous générés dans la BV des TiNT, sous l'effet de l'irradiation UV-Vis, sont transférés vers la BV de Cu_2O . Cette voie de transfert de charge efficace conduit à une grande séparation des paires électron-trou photogénérées aux interfaces des hétérojonctions et limite leur recombinaison, ce qui permet à des espèces plus réactives (O_2^- et $\text{OH}\cdot$) de contribuer au processus de photodégradation du BM.

Le schéma du processus de dégradation du BM par le composite Cu film/ Cu_2O /TiNT est représenté sur la figure (V.12) ci-dessous.

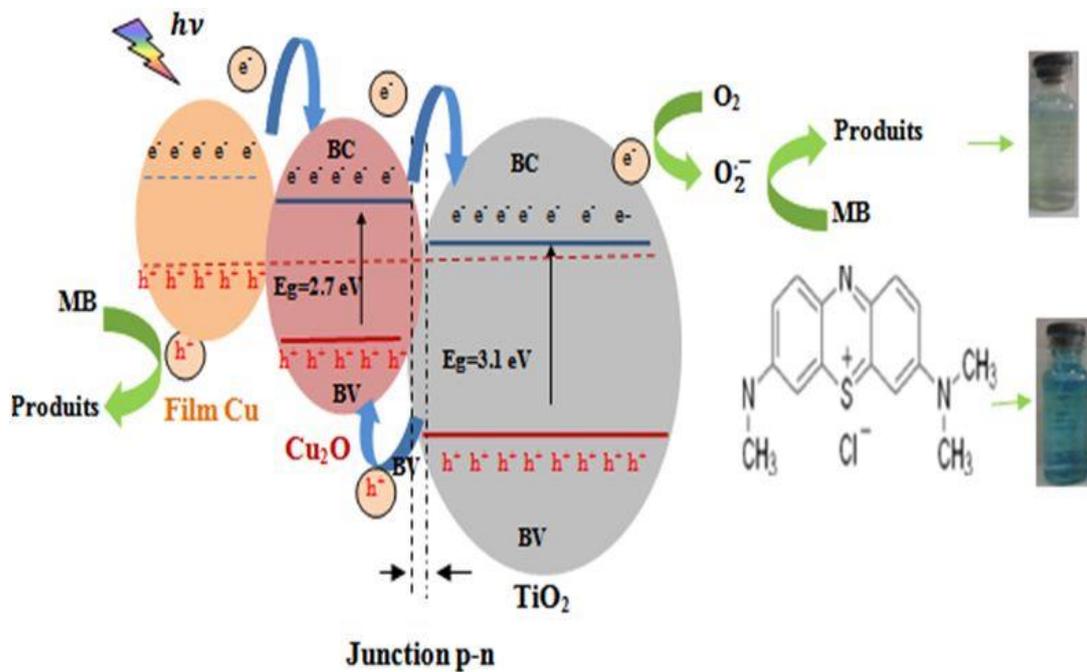


Figure (V. 13). Schéma du processus de dégradation de MB par l'hétérojonction Cu film/ Cu_2O /TiNT.

Conclusion

L'hétérostructure Cu film/ Cu_2O /TiNT a été synthétisée avec succès en utilisant un double processus : anodisation et électrodéposition. Deux autres hétérostructures Cu_2O /TiNT et Cu/TiNT ont été préparées par une simple variation du potentiel d'électrodéposition et utilisées comme standard pour comparer leurs propriétés structurales, optiques et catalytiques à celles du composé Cu film/ Cu_2O /TiNT.

Le film de cuivre présente une pureté élevée, avec une orientation préférentielle du plan cristallin (111). Le rapport massique entre Cu et Cu_2O est de 3:1.

Le film de cuivre agit comme un absorbeur de lumière visible à large bande. La présence du film de Cu dans l'hétérostructure conduit à l'absorption sur toute la gamme des longueurs d'onde et au déplacement du seuil d'absorption vers les faibles énergies. L'effet LSPR siégeant dans chaque nanoparticule conduit à une forte absorption sur toute la gamme des longueurs d'onde. Les nanoparticules sont suffisamment proches pour permettre de provoquer un couplage plasmonique significatif entre les nanoparticules de cuivre voisines, ce qui élargit la bande de plasmon de surface et la déplace vers le rouge. La bande interdite de TiNT peut être réduite de 1.4 eV en présence du film de Cu et de Cu_2O .

La réaction d'évolution de l'oxygène est plus importante sur Cu film/ Cu_2O /TiNT, en raison de sa grande surface électroactive et à l'effet synergique des deux espèces chimiques Cu et Cu_2O .

L'hétérostructure Cu film/ Cu_2O /TiNT présente le photocourant et le taux de dégradation photocatalytique du BM les plus élevés dans la série réalisée. La photodégradation du BM atteint près de 98% et la constante de vitesse est estimée à environ 0.17 min^{-1} après seulement 30 min d'irradiation sous la lumière visible.

Références

- [1] D. Barreca, P. Fornasiero, A. Gasparotto, V. Gombac, C. Maccato, T. Montini, E. Tondello, *ChemSusChem*, 2 (2009) 230.
- [2] M.Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J.N. Kondo, K. Domen, *Chem. Commun.*, (1998) 357.
- [3] K.A. Khan, *Appl. Energy*, 65 (2000) 59.
- [4] M.A. Nguyen, N.M. Bedford, Y. Ren, E.M. Zahran, R.C. Goodin, F.F. Chagani, L.G. Bachas, M.R. Knecht, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 7 (2015) 13238.
- [5] X.L. Deng, C.G.Wang, M.H. Shao, X.J. Xu, J.Z. Huang. *RSC Adv.*, 7 (2017) 4329.
- [6] K. Lalitha, G. Sadanandam, V. D. Kumari, M. Subrahmanyam, B. Sreedhar, N. Y. Hebalkar, *J. Phys. Chem.*, 114 (2010) 22181.
- [7] K. Ueno, H. Misawa, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 15 (2013) 31.
- [8] P.A. DeSario, J.J. Pietron, T.H. Brintlinger, M. McEntee, J.F. Parker, O. Baturina, R.M. Stroud, D.R. Rolison, *Nanoscale*, 9 (2017) 11720.
- [9] P. Nyamukambaa, L. Tichagwaa, J. C. Ngilab, L. Petrikc, *J. of Photoch. and Photobiol. A: Chem.*, 343 (2017) 85.
- [10] T. Yamaguchi, E. Kazuma, N. Sakai, T. Tatsuma, *Chem. Lett.*, 41 (2012) 41.
- [11] H. Dongliang, H. Jiahai, Q. Long, P. Jiangrui, S. Zhenji, *Rare Metal Mat. and Enginee.*, 44 (2015) 1888.
- [12] N. Helaili, Y. Bessekhoad, A. Buouguelia, M.J. Trari, *Hazard. Mater.*, 168 (2009) 484.
- [13] Z. Li, J. Liu, D. Wang, Y. Gao, J. Shen, *Int. J. of Hydrog. Ener.*, 37 (2012) 6431.
- [14] H. Dongliang, H. Jiahai1, Q. Long, P. Jiangrui, S.Zhenji. *Rare Metal Mater. and Engin.*, 44 (8) (2015) 1888.
- [15] W. Zhen, W. Jiao, Y. Wu, H. Jing and G. Lu, *Catal. Sci. Technol.*, 7 (2018) 4193.
- [16] T.D. Golden, M.G. Shumsky, Y. Zhou, R.A. VanderWerf, R.A. Van Leeuwen, J.A. Switzer, *Chem. Mater.*, 8(10) (1996) 2499.
- [17] J. Y. Ho, M. H. Huang, *J. Phys. Chem.*, 113 (2009) 14159.
- [18] B. Zhou, Z. Liu, H. Zhang, Y. Wu, *J. of Nanomater.* 2014(2014)1.
- [19] X. Luo, Y. Liu, H. Zhang, B.Yang, *Cryst. Engin. Comm.*, 14 (2012) 3359.
- [20] Y. Yang, Y. Li, M. Pritzker, *Electrochim. Acta*, 213 (2016) 225.
- [21] J. Yuan, X. Wang, C. Gu, J. Sun, W. Ding, J. Wei, X. Zuo, C. Hao, *RSC Adv.*, 7 (2017) 24933.
- [22] C. Wei, Q. Liu, *Cryst. Engi. Comm.*, 19 (2017) 3254.
- [23] D.K. Sarkar, X.J. Zhou, A. Tannous, K.T. Leung, *J. Phys. Chem.*, 107 (2003) 2879.

- [24] X. Liu, L. Cao, W. Sun, Z. Zhou, J. Yang, Res. Chem. Intermed., 42 (2016) 6289.
- [25] L. Yang, M. Zhang, K. Zhu, J. Lv, G. He, Z. Sun, J. Appl. Surf. Sci., 391 (2017) 353.
- [26] A.N. Pestryakov, V.P. Petranovskii, A. Kryazhov, O. Ozhereliev, N. Pfander, Chem. Phy. Lett., 385 (2004) 173.
- [27] J. He, H. Feng, T. Wang, T. Wang, H. Zeng, Chin. J. Chem., 36 (2018) 31.
- [28] Y. Nakano, S. Saeki, T. Morikawa, Appl. Phys. Lett., 101(2012) 241907.
- [29] Q. Huang, F. Kang, H. Liu, Q. Li, X. Xiao, J. Mater. Chem., 1 (2013) 2418.
- [30] B. Luo, X. Li, X. Li, L. Xue, S. Li, X. Li, Cryst. Engin. Commun., 15 (2013) 5654.
- [31] X. Mathew, N.R. Mathews, P.J. Sebastian, Solar Ener. Mat. & Solar Cells 70 (2001) 277.
- [32] C.V. Niveditha, M.J. JabeenFatima, S. Sindhu, NANOSYSTEMS: PHYS., CHEM., MATHEMAT., 7 (2016) 747.
- [33] A. Paoletta, R. Brescia, M. Prato, M. Povia, S. Marras, L. De Trizio, A. Falqui, L. Manna and C. George, ACS Appl. Mater. Interf., 5 (2013) 2745.
- [34] Y.Wang, J.Tao, X. Wang, Z. Wang, M. Zhang, G. He, Z. Sun, Ceram. Int., 43 (2017) 4866.
- [35] J. Zhang, W. Liu, X. Wang, X. Wang, B. Hu, H. Liu, Appl. Surf. Sci., 282 (2013) 84.
- [36] H. Chenghui, L. Zhiyu, S. Jianyi. J. of Hazard. Mater., 168 (2009) 215.
- [37] Q.Q. Hu, J.Q. Huang, G.J. Li, Y.B. Jiang, H. Lan, W. Guo, Y.G. Cao, Appl. Surf. Sci., 382 (2016) 170.
- [38] L. Clarizia, G. Vitiello, D.K. Pallotti, B. Silvestri, R. Marotta, Int. J. Hyd. Energ., 42 (2017) 28349.
- [39] C.J. Lin, Y.T. Lu, C.H. Hsieh, S.H. Chien, Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 113102.
- [40] P. Christopher, H. Xin, S. Linic, Nat. Chem., 3 (2011) 467.
- [41] Q. Ding, S. Chen, D. Chen, J. Liang, C. Liu, Sur. and Interf., 4 (2016) 35.
- [42] Y. Hou, X.Y. Li, Q.D. Zhao, X. Quan, G.H. Chen, Appl. Phys. Lett., 95 (2009) 093108.
- [43] X. Yu, L. Huang, Y. Wei, Q. Yang, H. Liu, B. Yao, Mat. Res. Innovat., 19 (2015) 441.
- [44] I. Tamiolakis, I.T. Papadas, K.C. Spyridopoulos, G.S. Armatas, RSC Adv., 6 (2016) 54848.

Conclusion générale

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

L'objectif principal de ce travail était de sensibiliser les TiNT afin d'améliorer leur activités dans le visible et de limiter le phénomène de recombinaison des charges photogénérées. Les applications photocatalytiques envisagées concernent la dégradation des polluants organiques et la production de l'hydrogène. Pour ce faire, deux stratégies ont été mises en œuvre :

(i) couplage des TiNT avec un oxyde semiconducteur de type p dont les bandes de conduction et de valence sont bien positionnées pour permettre un transfert interfacial des porteurs de charges photogénérés. Deux oxydes ont été choisis à cet effet, le α -Bi₂O₃ et le Cu₂O pour former α -Bi₂O₃/TiNT et Cu₂O/TiNT comme hétérojonctions.

(ii) dépôt de nanoparticules métalliques présentant des effets plasmoniques, le Bi sous forme de nanodendrites et un film composé de nanoparticules de Cu sur les hétérostructures ainsi formées.

Les résultats obtenus de l'étude des ont permis de tirer un bon nombre de conclusions :

Les TiNT élaborés par anodisation sont caractérisés par des propriétés morphologiques qui dépendent fortement des conditions de synthèse (nature du bain, teneur en eau et potentiel et temps d'anodisation). En effet, les TiNT synthétisés à des potentiels de 60 V et de 20 V dans le bain à base de glycérol sont plus ordonnés et possèdent plus de matière semiconductrice. Les surfaces sont propres et non contaminées, très appropriées pour la réalisation des dépôts et pour l'étude photocatalytique.

Les courbes de Mott-Schottky ont permis de révéler le caractère semiconducteur de type n des TiNT. Les densités des donneurs évoluent en fonction de la tension d'anodisation de la manière suivante : 20 V > 60 V > 30 V > 50 V > 40 V. La plus forte densité obtenue dans le cas des TiNT formés à 20V est corrélée à une forte présence de lacunes d'oxygène due à la plus forte fraction du solide couvrant la surface des TiNT. Les mesures photoélectrochimiques et photocatalytiques sous lumière UV ont permis de corréler les densités de photocourant et les rendements photocatalytiques du BM des TiNT à leurs surfaces actives.

Le couplage intime des TiNT avec un semiconducteur de type p à plus faible gap : α -Bi₂O₃ ou Cu₂O joue un rôle crucial pour l'efficacité du processus de transfert de charges. En effet, les hétérostructures α -Bi₂O₃/TiNT ou Cu₂O/TiNT ont montré une séparation efficace

des porteurs de charges, une amélioration de l'absorption de la lumière, une réduction de la largeur de la bande interdite et une augmentation du rendement de photodégradation du BM sous lumière visible.

Le dépôt de nanoparticules de Bi et de Cu sur la surface de α -Bi₂O₃/TiNT et de Cu₂O/TiNT pour former respectivement α -Bi/Bi₂O₃/TiNT et Cu film/Cu₂O/TiNT a engendré une meilleure conductivité et de meilleurs rendements photocatalytiques et photoélectrochimiques. En effet, nous avons montré à travers les courbes de Mott-Schottky que l'introduction du Bi fournit des électrons supplémentaires dans la bande de conduction des TiNT, entraînant une augmentation de sa conductivité. De plus, à travers les diagrammes de Nyquist obtenus sous illumination, nous avons montré que le transfert de charges à l'interface est plus rapide pour ces hétérostructures.

Les mesures photoélectrochimiques ont permis de mettre en évidence de très fortes photoréponses, les hétérostructures génèrent des photocourants très importants, dépassant de plusieurs ordres de grandeur ceux des TiNT. Les films de Bi et de Cu présentent de plus grandes aires spécifiques et offrent de bonnes connexions électriques entre les nanoparticules pour un meilleur transport et distribution des charges photogénérées.

Les spectres d'absorption ont permis de déceler de larges bandes d'absorption de la lumière visible dues aux effets LSPR et un déplacement du seuil d'absorption vers les faibles énergies. Le rapprochement entre les nanoparticules métalliques provoque un couplage plasmonique significatif et entraîne l'élargissement de la bande de plasmon de surface et son déplacement vers le rouge induisant une exaltation des propriétés optiques de l'hétérostructure dans son ensemble.

Les évolutions temporelles du rendement de décoloration du BM en présence de Bi / α -Bi₂O₃/TiNT ou de Cu film/Cu₂O/TiNT montrent des rendements de photodégradation élevés après seulement 30 min d'irradiation. La dégradation de ce colorant suit une cinétique de pseudo-premier ordre, les constantes de vitesse sont de loin plus importantes que celles des TiNT. L'amélioration de l'activité photocatalytique est liée à l'efficacité du transfert électronique selon le cheminement suivant : $M \rightarrow SC$ (type p) \rightarrow TiNT, qui constitue une voie de transfert de charge efficace, conduisant à une grande séparation des paires électron-trous photogénérées aux interfaces des hétérojonctions et à une limitation de leur recombinaison.

En conclusion, les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse sont encourageants et prouvent l'efficacité des stratégies adoptées pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques des TiNT dans le domaine du visible.

A la suite des travaux réalisés et en guise de perspectives nous pensons qu'il serait intéressant de:

1) Compléter ce travail par d'autres types de caractérisations comme la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), la microscopie électronique à transmission (TEM) et de la microscopie électrochimique à balayage (SECM). Cette dernière représente une méthode de choix pour consolider cette étude et mérite d'être explorée.

2) Étudier les propriétés photocatalytiques des matériaux synthétisés dans les conditions réelles d'utilisation, avec des mélanges de polluants organiques (pesticides, colorants, ...etc.) pour avoir une meilleure appréciation sur les potentialités d'applications de ces hétérostructures.

3) Effectuer des mesures de la RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) afin de quantifier la production des radicaux HO· sous irradiation et également des mesures de DCO (Demande Chimique en Oxygène) et de COT (Carbone Organique Total) afin d'évaluer le taux de minéralisation du polluant organique.

4) Développer de nouvelles stratégies de synthèse de nanostructures plasmoniques.

5) Développer de nouveaux photocatalyseurs plasmoniques qui combinent la résonance plasmon de surface de nanoparticules métalliques à des transferts électroniques dans une jonction (p-n).

Résumé

Ce travail porte sur la préparation et la caractérisation d'électrodes à base de nanotubes de TiO_2 (TiNT) pour la collecte d'énergie solaire et les applications photocatalytiques. Des hétérojonctions telles que Cu film/ Cu_2O /TiNT et Bi/ α - Bi_2O_3 /TiNT ont été fabriqués avec succès par anodisation et électrodéposition. La voltampérométrie à balayage linéaire, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis ont révélé que la combinaison des nanoparticules métalliques et de l'hétérojonction p-n dans les composites ainsi synthétisés améliore considérablement l'absorption de la lumière dans le spectre visible. D'importants photocourants ainsi que des taux élevés de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ont été enregistrés. Cette forte activité est attribuée à une séparation et un transport plus efficaces des porteurs de charges, à une surface spécifique élevée et à la présence de nanoparticules supportant des résonances de type plasmons de surface.

Mots clés : Anodisation, Nanotubes de TiO_2 , Cu film/ Cu_2O /TiNT, Bi/ α - Bi_2O_3 /TiNT, Activité photocatalytique.

Abstract

This work reports on the preparation and characterization of TiO_2 nanotubes (TiNT) based electrodes for solar energy harvesting and photocatalysis applications. Broadband plasmonic Cu film combined with $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nanotube arrays (Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$) and Bi/ α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$ heterojunctions have been successfully fabricated using anodization combined with electrodeposition process. Interestingly, linear sweep voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy revealed that the combined consequence of both metallic nanoparticles and p-n heterojunction in the as-synthesized composites considerably enhance light absorption in the visible spectral. Large photocurrents as well as high photocatalytic degradation rates of methylene blue under visible light irradiation were noticed. This activity is attributed to the more efficient charge separation/transportation, high specific surface area and the presence of metal with plasmon resonance effect.

Key words: Anodization, TiO_2 Nanotubes, Cu film/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiNT}$, Bi/ α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiNT}$, Photocatalytic activity.