



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université d'EL Oued



Faculté des sciences et de la Technologie
Département des sciences et de la technologie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Maste Academique

Filière : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Présenté par : BENMEBROUK SAMIA & MOKADDAM RABAB

THEME

*Electrodéposition et caractérisation
d'oxyde de titane sur verre
conducteur*

Soutenu le 07/09/2014

Devant le jury composé de:

Président	Dehamchia Mohammed	MCB	Université d'El Oued
Examineur	BenMya Omar	AMM	Université d'El Oued
Directeur de mémoire	Chaabiah Nacer	M.A.A	Université d'El Oued

Année universitaire : 2013/2014

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail aux êtres les plus chers :

Ma chère maman

Ma cher père

Mes frères

Mes sœurs

Toute ma famille

tous mes amis

Et à Tous mes enseignants

RABAB

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail aux êtres les plus chers :

Ma chère maman

Ma cher père

Mes frères

Mes sœurs

Toute ma famille

tous mes amis

Et à Tous mes enseignants

SAMIA

REMERCIEMENTS

Nous remercions du fond du cœur Allah, le tout puissant, qui nous a accordé la force, la volonté et le courage a fin de mener à bout ce travail.

*Nous remercions vivement **Mr. N.CHAAABIA** pour nous avoir confié ce travail et pour son aide, sa patience, ses encouragements et ses conseils précieux.*

*Nos vifs remerciement monsieur le président et les **membres du jury** qui ont accepté de juger ce travail et les membres du **Laboratoire VTRS** et de mentionner ici **Ali TLIBA**, les membres du **Laboratoire physique** et tous ceux qui nous ont aidé de loin ou de prés.*

sommaire

Introduction générale	01
<i>Chapitre I : Les semi-conducteurs ; l'oxyde de titan et le verre conducteur</i>	
I.1. Les semi-conducteurs	02
I.1.1.généralité	02
I.1.2.définition	02
I.1.3.Structure des semi-conducteurs	03
I.1.4.Propriétés des semi-conducteurs	04
I.1.4.1 Semi-conducteurs purs	04
I.1.4.1.1.Nature de la conduction dans un semi-conducteur pur	04
I.1.4.2. Semi-conducteurs dopés	04
I.2. Le dioxyde de titane	05
I.2.1.Généralités	05
I.2.2.Définition	05
I.2.3.Quelques propriétés de TiO ₂	05
I.2.3.1. Propriétés structurale	05
I.2.3.2.Propriétés pigmentaires	07
I.2.3.3.Propriétés optiques et électroniques	08
I.2.4.Les applications du dioxyde de titane	08
I.2.4.1. Photocatalyse hétérogène	09
I.2.4.2.La photochimie	11
I.2.4.3.L'optique	12
I.2.4.4.Autres applications	12
I.3.Verre conducteur	12
I.3.1.Définition générales de l'FTO et ITO	12
I.3.2.Propriétés d'FTO et ITO	13
I.3.2.1.Propriétés électrique	13
I.3.2.2. Propriétés optiques	13
I.3.3.1.Caractéristiques en fonction de l'épaisseur	13
<i>Chapitre II : Produit chimiques, matériaux et procédures expérimentales</i>	
II.1.Appareillage et matériaux expérimentaux	14

II.2.Produits chimiques	14
II.2.1. Le bain d'électrolyse dioxyde de titane	16
II.3. Matériaux	16
II.3.1.La cellule électrochimique	16
II.3.2.Les électrodes	17
II.3.2.1. Electrode de référence	17
II. 3.2.2. Electrode auxiliaire	17
II.3.2.3.Electrode de travail	18
II.4.Appareillage et montage électrochimique	19
II.5.Technique électrochimique	19
II.5.1.La voltamétrie	19
II.5.2. Voltampérométrie cyclique (VC)	20
II.5.3.La chronoampérométrie	21
II.5.4.Spectroscopie d'impédance	22
II.6.Diffraction des rayons X	23
II.7.Microscopie électronique à balayage (MEB)	24
II.8.Spectroscopie UV/visible	25
II.9.chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	26
<i>Chapitre III : Résultats et interprétations</i>	
III.1.Résultats et interprétations	27
III.1.1. bain d'électrodéposition d'oxyde de titane	28
III.1.2.Chronoampérométrie d'une électrode FTO	29
III.2.Analyse électrochimiques	31
III.2.1.Test sur une électrode d'FTO	31
III.2.1.a.Voltamétrie cyclique dans une solution de chlorure de sodium	31
III.2.1.b.Voltamétrie cyclique dans une solution de nitrate de potassium	32
III.2.2.Test sur électrode modifiée (FTO/TiO ₂)	33
III.2.2.a.Voltamétrie d'électrode modifiée(FTO/TiO ₂) dans une solution NaCl	33
III.2.2.b.Voltamétrie d'électrode FTO/TiO ₂ dans une solution KNO ₃	34
III.3.caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique	35
III.4.caractérisation des couche minces de TiO ₂	36
III.4.1.Analyse structurale des TiO ₂ par la technique de diffraction à rayons X	36
III.4.2.Analyse des spectres UV- visible	37
III.4.3.résultats d'analyse par MEB	38
III.4.4.Tests d'applications	40
III.4.4.1.Analyse avec chromatographie phase liquide à haute performance (HPLC) : solution	40

d'ériochrome	
III.4.4.2. Analyse avec chromatographie phase liquide à haute performance (HPLC) : solution de métribuzine	41
Conclusion général	42
Bibliographie	43

Sommaire

Listes des figures

<i>figure</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Figure I.1	vue schématique de l'arrangement atomique dans une structure (a) cristalline, (b) amorphe.	03
Figure I.2	Mailles cristallographiques des phases anatase (a), rutile (b), et brookite (c) du TiO ₂ .	06
Figure I.3	Réflectance du dioxyde de titane.	07
Figure I.4	Représentation schématique de la structure électronique de TiO ₂ .	08
Figure I.5	Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO ₂ .	10
Figure II.1	Produits chimiques.	15
Figure II.2	cellule électrochimique à trois électrodes.	16
Figure II.3	Electrode de référence(ER).	17
Figure II.4	Electrode auxiliaire.	17
Figure II.5	Electrode de travail.	18
Figure II.6	Dispositif expérimental utilisées.	19
Figure II.7	L'allure générale de la courbe voltampérométrique.	20
Figure II.8	représentation schématique d'une courbe chronoampérométrique.	21
Figure II.9	Circuit équivalent d'un système électrochimique. (schéma de RANDLES).	22
Figure II.10	Représentation photographique du RX utilisé pour l'étude morphologique de nos échantillons.	23
Figure II.11	Représentation photographique du MEB utilisé pour l'étude morphologique de nos échantillons.	24
Figure II.12	Spectrophotomètre UV-visible.	25
Figure II.13	Chromatographie en phase liquide à haute performance.	26

Figure III.1	Voltampérogramme cycliques de verre (FTO), plongé dans une Solution TiOSO_4 0.02 M, H_2O_2 0.03 M et KNO_3 0.1M, $V_b = 100$.	28
Figure III.2	la courbe courant-temps électrode (FTO) dans 0.02 M TiOSO_4 ; H_2O_2 0.03 M; KNO_3 0.1 M, à pH = 1.6; potentiel imposé : $E_{\text{imp}} = -1000$ mV/ECS.	29
Figure III.3	image d'un verre conducteur a : FTO/ TiO_2 avant recuit ; b : FTO/ TiO_2 après le recuit.	30
Figure III.4	Voltampérogramme cycliques de verre (FTO) dans une Solution aqueuse 0.5 M NaCl, $V_b = 100$ mV.s ⁻¹ . entre : -300, 1200 mV/ECS.	31
Figure III.5	Voltampérogramme cycliques de verre (FTO) dans la Solution KNO_3 0.5 M, $V_b = 100$ mV.s ⁻¹ . entre : -1000, 400 mV.	32
Figure III.6	Voltampérogramme cycliques d'un verre dopé FTO/ TiO_2 dans une Solution NaCl 0.5M, $V_b = 100$ mV.s ⁻¹ . entre : -100, 1200 mV.	33
Figure III.7	Voltampérogramme cycliques de verre dopé FTO/ TiO_2 dans la Solution KNO_3 , $V_b = 100$ mV.s ⁻¹ . entre : -300, 1200 mV .	34
Figure III.8	diagramme de nyquist d'électrodes: FTO, FTO/ TiO_2 , dans une solution NaCl 0,5 M 1000 Hz - 100 mHz.	35
Figure III.9.a	spectre de DRX de sel couche de TiO_2 déposé sur FTO.	36
Figure III.9.b	spectre de DRX de deux couches de TiO_2 déposé sur FTO.	37
Figure III.10	Spectres transmittance a) FTO b) FTO/ TiO_2 une couche c) FTO/ TiO_2 deux couche.	37
Figure III.11.a, b	Image MEB des films de a) FTO b) FTO/ TiO_2 une seule couche.	38
Figure III.11.c	Image MEB des films FTO/ TiO_2 c) deux couche de TiO_2 déposé sur FTO après le recuit.	39

Figure III.12	spectre d'AHPLC sous influence lampe UV a) solution ériochrome b) solution en présence électrode modifiée FTO/TiO ₂ .	40
Figure III.13	Spéctres d'AHPLC a) solution MTZ; b) solution MTZ sous influence lampe UV; c) solution MTZ en présence électrode modifiée FTO/TiO ₂ .	41

Listes des tableaux

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	Récapitulatif des applications du TiO ₂ en photocatalyse.	09

Liste des symboles

Symbole	Désignation
I_{Pa}	courants des pics anodique .
I_{Pc}	courants des pics cathodique.
E_{Pa}	potentiels des pics anodique.
E_{Pc}	potentiels des pics cathodique.
$E_{Pa}/2$	potentiels à mi-hauteur des pics anodiques.
$E_{Pc}/2$	potentiels à mi-hauteur des pics cathodique.
ΔE_p	différence de potentiel entre E_{Pa} et E_{Pc} .
$Z(\omega)$	Impédance.
$Z(Re)$	Partie réelle de l'impédance.
$Z(Im)$	Partie imaginaire de l'impédance.
I_C	Courant cathodique.
I_F	Courant anodique .
$d_{(dkl)}$	la distance inter réticulaire.
n	l'ordre de la diffraction.
λ	La longueur d'onde du faisceau de rayons X.
θ	L'angle d'incidence des rayons X.
A	l'absorbance de la solution traverse.
C	la concentration molaire exprimée en mol.L ⁻¹ .
D	l'épaisseur d'un milieu, exprimée en cm.

Introduction générale

Introduction générale:

La science des matériaux est la discipline qui explore les relations entre structure, composition, synthèse, traitement, propriétés et performances de matériaux dans des systèmes. Les Huit majeures industries en US (États-Unis) dépendant de sciences des matériaux: l'aérospatiale, l'industrie automobile, biomatériaux, produits chimiques, l'électronique, l'énergie, les métaux et les télécommunications ensemble, ces industries emploient sept millions de personnes et compte, pour les ventes de 1,4 trillions de dollar [1].

L'électrodéposition une filière des sciences des matériaux établit, une relation entre une solution électrolytique contenant des ions du métal à déposer, et une électrode métallique ou non métallique se et le substrat. Et du à l'importance de cette science et de cette filière on s'intéresse dans cette étude à l'élaboration d'un nouveau matériau à base d'un verre conducteur et d'un semi-conducteur par cette méthode électrochimique.

L'oxyde de titane TiO_2 est un semi-conducteur ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes notamment dues à sa grande stabilité chimique en milieu basique et à son activité photo-catalytique. L'électrode modifiée obtenue ont été ensuite caractérisé par spectroscopie d'impédance électrochimique, UV-visible et rayon X, microscopie électronique à balayage. On utilise notre électrode dans des tests d'applications qui sera détaillé par suite.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique relative au, semi-conducteur, le TiO_2 Quelques propriétés et applications et le verre conducteur FTO.
- Le second chapitre, est consacré aux conditions expérimentales et à la présentation des méthodes mises en œuvre dans le cadre de ce travail pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces de TiO_2 .
- Le troisième chapitre groupe les résultats expérimentaux

Et enfin on terminera par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

Chapitre -I-
Les semi-conducteurs ;
l'oxyde de titane et le verre
conducteur

I.1. Les semi-conducteurs :

I.1.1.généralité

Les semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 ont prouvé leur activité sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde appropriée et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs. Toutefois, les recherches menées jusque-là ont toutes montré que le dioxyde de titane est le matériau le plus intéressant du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation, de la non toxicité et son prix de revient relativement bas. Dans un premier temps, il nous apparaît utile de présenter les propriétés des semi- conducteurs [2].

I.1.2.définition :

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants.

Les semi-conducteurs appartiennent à la colonne IV de la classification périodique (silicium et germanium principalement) ou sont des composés de deux éléments des colonnes III et V (arséniure et de gallium par exemple) [3].

I.1.3. Structure des semi-conducteurs :

Le désordre de la structure atomique est la caractéristique principale qui fait distinguer un matériau amorphe d'un matériau cristallin il est d'une signification particulière dans les semi-conducteurs.

Dans un cristal parfait. Les atomes sont ordonnés, le réseau est périodique et l'existence de bandes est prédictible grâce au théorème de Bloch les différent type de défaut que l'on peut rencontrer dans cette structure peuvent créer des états discrets dans la bande interdite.

Dans un solide amorphe, l'ordre atomique à grande distance a disparu mais l'existence d'un ordre local préserve l'existence d'une bande de valence et d'une bande de conduction.

Comme le schématise la figure (I.1), la structure peut-être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angle variables. Ce désordre et ces distorsions d'angles entre les liaisons sont l'origine de l'apparition d'une queue de bande de conduction et d'une queue de bande de valence dans la bande interdite du matériau [3].

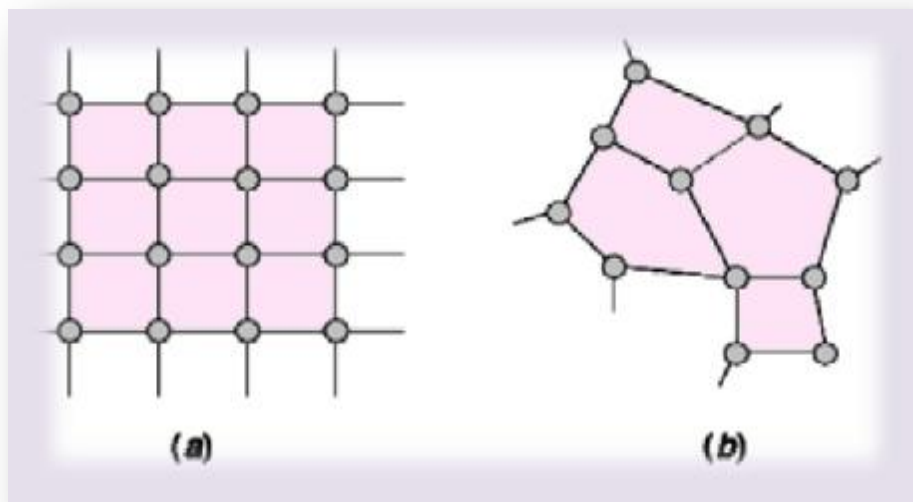


Figure I.1: vue schématique de l'arrangement atomique dans une structure (a) cristalline, (b) amorphe.

I.1.4. Propriétés des semi-conducteurs :

I.1.4.1 Semi-conducteurs purs :

Les semi-conducteurs purs sont des solides cristallisés : les atomes sont régulièrement disposés dans l'espace, ils forment un cristal. Dans le cas du silicium par exemple, chaque atome possède quatre électrons périphériques qu'il met en commun avec les quatre atomes voisins → liaisons entre atomes assurant la rigidité du cristal. Sous l'effet de la température ambiante, certains électrons peuvent acquérir une énergie suffisante pour quitter une liaison entre deux atomes → il y a alors création d'une paire électron/trou. L'atome de silicium correspondant devient alors un ion positif.

I.1.4.1.1. Nature de la conduction dans un semi-conducteur pur :

Un semi-conducteur pur ou intrinsèque est un semi-conducteur dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs. Le courant électrique dans un semi-conducteur pur est constitué :

- ❖ d'électrons libres qui se déplacent entre les atomes de silicium ;
- ❖ d'électrons liés qui peuvent se déplacer de trou en trou : équivalent au déplacement d'un trou. Un trou est donc équivalent à une charge $+e$ sautant d'atome en atome.

Dans un semi-conducteur pur, chaque électron libéré crée un trou → concentration de trous = concentration d'électrons libres ($\approx 10^9 \text{ e}^-/\text{cm}^3$ pour le silicium à 25°C). Plus la température augmente, plus il y a création de paires électron/trou → augmentation de la conductivité d'un semi-conducteur avec la température.

I.1.4.2. Semi-conducteurs dopés :

Dans un cristal de semi-conducteur pur, on ajoute des impuretés (atomes étrangers) possédant 5 électrons périphériques pour un type N, ex : arsenic, phosphore, antimoine. C'est le dopage. Parmi ces 5 électrons périphériques, 4 forment des liaisons avec des atomes de silicium, le cinquième devient un électron libre. Les atomes d'impuretés sont appelés donneurs (d'électrons). Ils deviennent des ions positifs fixes par rapport au cristal.

De même, si on ajoute à un cristal de semi-conducteur pur des atomes d'impuretés possédant 3 électrons périphériques, il manque un électron pour assurer une liaison → Création d'un trou qui peut accepter un électron : les impuretés sont des accepteurs (d'électrons), ex: bore, gallium, aluminium, indium. Ils deviennent des ions négatifs fixes par rapport au cristal. Le nombre de trous augmente : concentration de trous > concentration d'électrons libres. Les trous sont majoritaires et les électrons minoritaires. Le semi-conducteur est de type P [2].

I.2. Le dioxyde de titane :

I.2.1.Généralités :

Le TiO_2 est un oxyde métallique, et le 9^{ème} composant le plus abondant dans la croûte Terrestre. Il est présent sous forme amorphe (les différents atomes le composant ne forment Pas de figure particulière) ainsi que sous 3 principales formes tétraogonales de paramètres de Maille différents : le rutile, l'anatase et le brookite.

On trouve le TiO_2 dans la nature sous forme de rutile pur (95%), ou bien d'illénite, un mélange de $FeTiO_3$ et de TiO_2 . On peut également récupérer du TiO_2 presque pur dans les scories d'illénite (illénite dont on a extrait le fer) [4].

I.2.2.Définition :

Le dioxyde de titane est une substance composée d'oxygène (O) et de titane (Ti). Son nom (lorsque que l'on le trouve à l'état naturel) est titanium dioxyde (nom anglais).Il est présent dans la nature sous forme de sel minéral naturel. Il faut ensuite le purifier avec un procédé chimique [5].

I.2.3.Quelques propriétés de TiO_2 :

I.2.3.1. Propriétés structurales :

Le TiO_2 existe sous trois formes de structure cristalline principales: anatase (tétraogonale), rutile (tétraogonale) et brookite (orthorhombique). Ces structures peuvent être décrites en termes d'unité octaédrique (TiO_6). Les trois structures cristallines varient par la distorsion de ces unités et leur modèle d'assemblage, comme le montre la (figure I.2) Le dioxyde de titane est commercialement disponible selon deux structures cristallines : l'anatase et le rutile. Dans le cas de l'anatase, les mailles cristallographiques sontconnectées par les sommets des unités octaédriques, alors qu'elles sont reliées par les

arêtes dans le cas de la structure rutile. Il en résulte que la phase rutile est plus compacte que l'anatase. Les densités de ces deux composés sont de 3.9 g/cc pour l'anatase et 4.2 g/cc pour le rutile. Ces différentes structures cristallographiques induisent également des différences de structure électronique, avec en particulier des valeurs de bandes interdites (ou gaps) de 3.20 eV pour l'anatase et 3.02 eV pour le rutile. Par conséquent, les seuils d'absorption correspondent respectivement à des longueurs d'onde de 380 et 410 nm pour ces deux formes d'oxyde de titane. En général, l'anatase est la phase la plus photo-active grâce à une plus grande mobilité des électrons, à une plus petite constante diélectrique et une plus faible densité. L'anatase est cinétiquement stable, c'est-à-dire que sa transformation en rutile à basse température est tellement lente qu'elle peut être négligée [6].

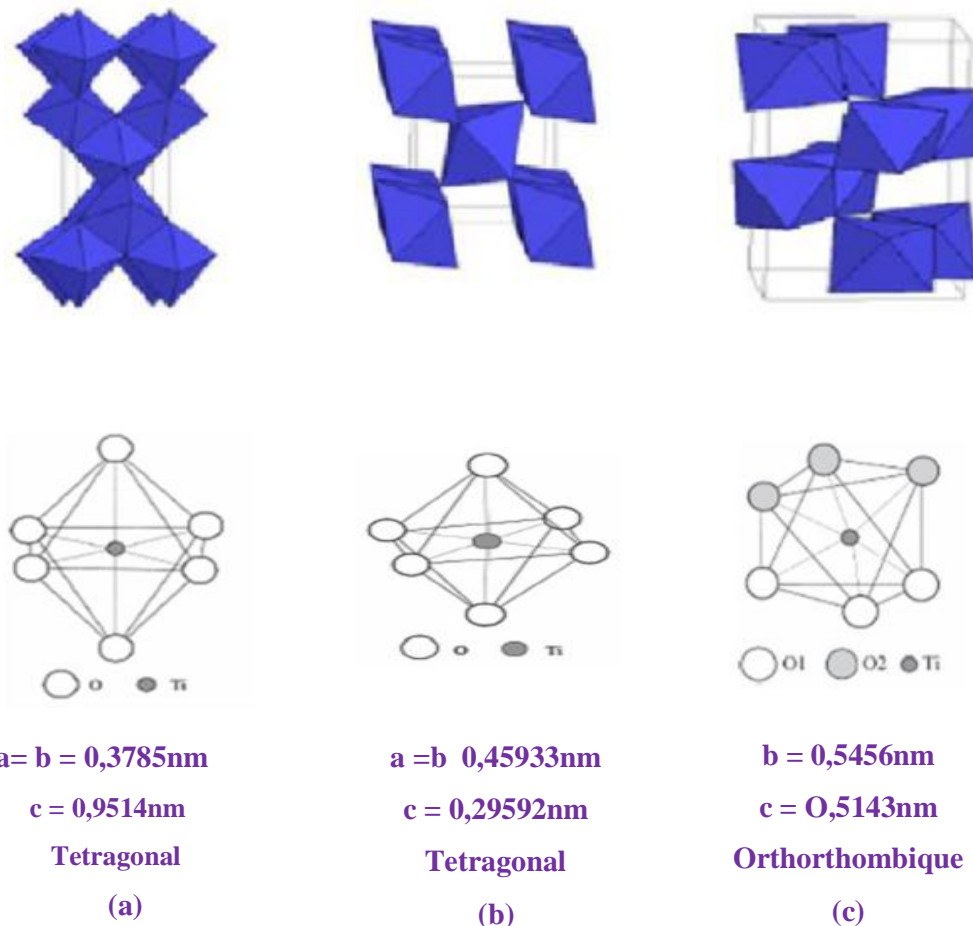


Figure 1.2: Mailles cristallographiques des phases anatase (a), rutile (b), et brookite (c) du TiO_2 [6].

I.2.3.2. Propriétés pigmentaires :

Le TiO_2 en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi (figure I.3) ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche.

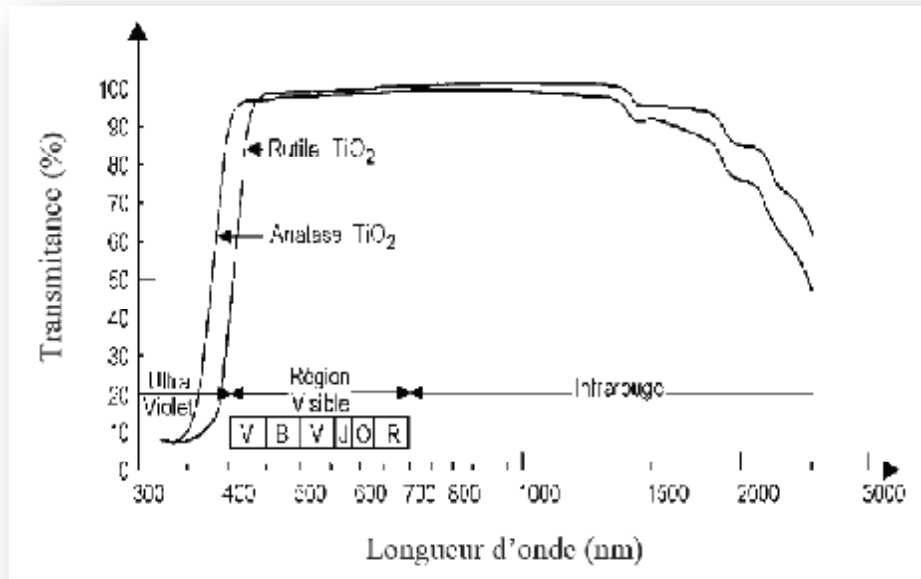


Figure I.3: Réflectance du dioxyde de titane [7].

I.2.3.3. Propriétés optiques et électroniques :

Pour les trois formes cristallines de TiO_2 précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales e_g du titane et $2p$ de l'oxygène (Figure I.4). La bande de conduction est quant à elle formée par les orbitales e_g et t_{2g} du titane. La largeur de la bande interdite, à l'origine de l'absorption, varie selon la phase considérée.

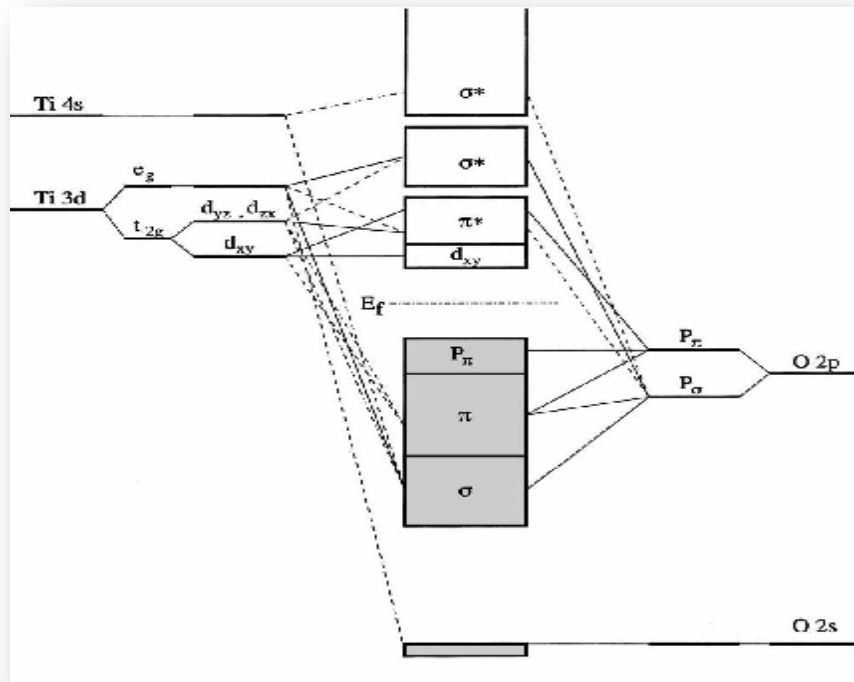


Figure I.4: Représentation schématique de la structure électronique de TiO_2 [6].

La construction des orbitales moléculaires se fait à partir des orbitales atomiques de Ti et de O. Les lignes Pointillées et continues représentent respectivement les contributions faibles et fortes des Orbitales atomiques aux orbitales moléculaires.

I.2.4. Les applications du dioxyde de titane :

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications, tant dans le domaine de la catalyse qu'en électronique ou en optique. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi les oxydes.

I.2.4.1. Photocatalyse hétérogène :

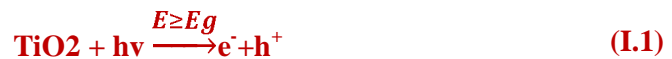
Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO_2 , notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972. La photocatalyse commence alors à avoir plus d'attention, dès lors, les recherches s'accroissent, et les applications de cette technologie émergente se diversifient. Les propriétés électroniques du TiO_2 , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et son non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie.

Le tableau (I.1), résume les domaines d'applications du TiO_2 dans la photocatalyse. Le Japon est leader dans ce domaine, la commercialisation de ces produits auto nettoyants a commencé au début des années 90, cette industrie a réalisé une croissance fulgurante, avec un marché de 30 billions de Yens Japonais en 2003, et plus de 200 compagnies ont investi massivement dans cette technologie émergente en proposant une large variété de produits (tableau I.1)

Tableau I.1: Récapitulatif des applications du TiO_2 en photocatalyse [7].

Catégorie	Application	propriétés
Matériaux de Constructions	ciment, tuiles, vitre, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau	Autonettoyant ; antibactérien Purification de l'air Purification de l'eau
	Papier peint, abat-jour de fenêtre	
	Murs insonorisés, murs de tunnel, enduits, panneaux Signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	
Système de purifications D'effluents	purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines	
Hôpitaux	Carrelage, murs de salle d'opération, outils, uniformes	stérilisation (TiO_2 -Cu) Autonettoyant

La photo-catalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO_2), il est schématisé d'une façon succincte dans la (figure I.5). L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semi-conducteur (TiO_2) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction :



Toutefois, seule une partie de ces couples sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants. En effet, de par leur énergie, ces espèces seront confrontées à plusieurs processus :

- ❖ Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).
- ❖ Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.
- ❖ Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH^*

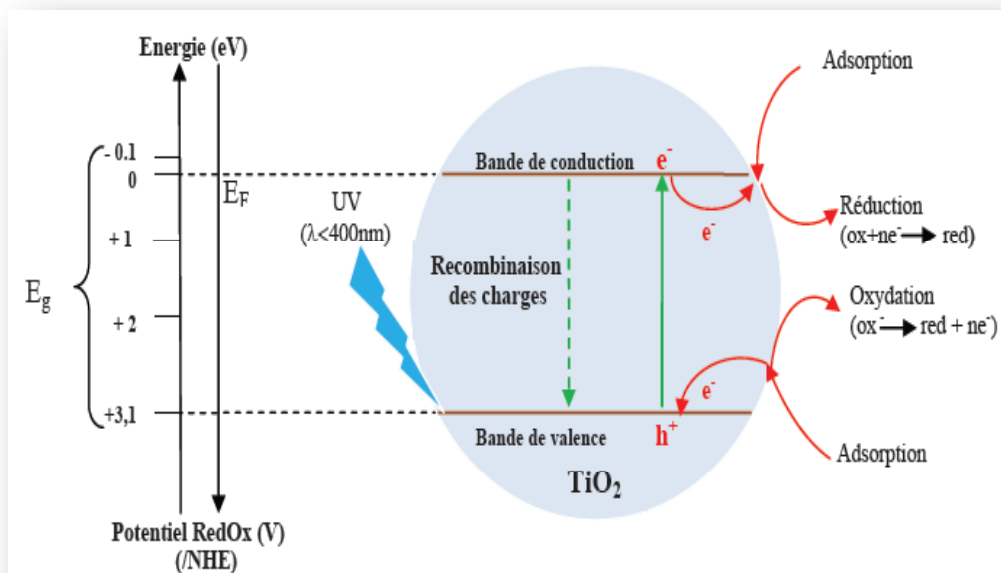


Figure I.5: Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 [7].

Ces phénomènes sont en compétition : La recombinaison entre les charges créées avec leur piégeage (de l'ordre du pico à nanoseconde, et la recombinaison des charges piégées avec leur transfert en surface sur les donneurs ou accepteurs d'électrons (microseconde à milliseconde). Serpone et al. Ont montré que les réactions de réduction se produisant à la surface du catalyseur sont dues aux électrons et aux trous piégés en surface plutôt qu'aux trous libres de la bande de valence et aux électrons libres de la bande de conduction. Herrmann et al. A résumé le processus de photocatalyse hétérogène en cinq étapes principales :

- ❖ Le transfert par diffusion des polluants de la phase fluide vers la surface du semi-conducteur.
- ❖ L'adsorption d'au moins un des polluants.
- ❖ Réaction de la phase adsorbée.
- ❖ Désorption des produits de la réaction.
- ❖ Elimination de ces produits de l'interface solide / fluide vers la phase fluide.

L'anatase et le rutile, sont connus pour leur activité photocatalytique. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et du rutile (3,02 eV, 411 nm) et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées. L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse. Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO_2 sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques.

I.2.4.2.La photochimie :

Le TiO_2 sous forme pulvérulente est très utilisé en photocatalyse hétérogène car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. C'est, de plus, un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO_2 sont employés respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone et la synthèse de l'ammoniac. Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photoréduction de l'azote et la purification

d'effluents liquides et gazeux. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO_2 , générant ainsi un système oxydo-réducteur.

I.2.4.3.L'optique :

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres .Les applications de TiO_2 concernent également la microélectronique, la conversion de l'énergiesolaire et les capteurs de gaz [7].

I.2.4.4.Autres applications :

Le TiO_2 est également utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion, en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type Grätzel et en matériaux photochromiques. Certaines variétés de TiO_2 sont susceptibles de stocker des ions lithium au sein de leur structure. Cette propriété est notamment intéressante pour la réalisation d'accumulateurs [7].

I.3.Verre conducteur:

I.3.1.Définition générales de l'FTO et ITO :

L'FTO ou ITO sont des oxydes transparents conducteurs, communément utilise sur substrat de verre dans divers dispositif de l'optoélectronique comme électrode transparente mais également couche anti-reflet, antistatique, plaque chauffant transparente, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique...En effet ses excellentes propriétés optiques et électriques en font un matériau de choix pour la réalisation d'électrodes transparentes dans les dispositifs optiques pompés électriquement.

Contrairement à ce que laisse penser son nom, l'ITO n'est pas une solution solide d'oxyde d'indium et d'étain, c'est en fait un oxyde non stœchiométrique dont la formule est $In_{2x}Sn_xO_{3+\alpha}$; il s'agit donc d'un oxyde d'indium dopé par de l'oxyde d'étain.

I.3.2. Propriétés d'FTO et ITO:

I.3.2.1. Propriétés électriques :

FTO est un semi-conducteur fortement dégénéré de type n qui a une faible résistivité. Cette dernière est liée à une forte concentration de porteurs car le niveau de Fermi est situé au dessus de la bande de conduction. La dégénérescence est causée par à la fois les lacunes d'oxygène et par le dopage en étain. Sn^{4+} Remplace F^{-} et se comporte donc comme un donneur de type n et type p . La conductivité est donc assurée par les atomes d'étain et surtout les lacunes d'oxygène. La résistivité des couches d'FTO peut descendre jusqu'à 10^{-4} Ohm.cm selon le mode de déposition. Le travail de sortie de l'FTO varie généralement entre 4,7 et 5,2 eV selon le mode de dépôt mais également selon le traitement de surface. La concentration de porteurs oscille, en général, entre 10^{20} et $10^{21} cm^{-3}$ et la mobilité de Hall est comprise entre 2 et $50 cm^{-2} V^{-1} S^{-1}$

I.3.2.2. Propriétés optiques :

L'FTO est un semi-conducteur à large gap (4.7-5.2 eV) et présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infra rouge. En fait la transmission est importante dans la gamme $0,2 < l < 8$ mm. La forte décroissance pour $l < 0,4$ mm est liée à l'absorption dans le gap du semi-conducteur. Un accroissement du dopage en Sn cause une augmentation de la réflectance et parallèlement une diminution de la transmission dans l'infrarouge. Par ailleurs au-delà de 10^{18} porteurs / cm^3 , le gap augmente. C'est l'effet Burstein Moss.

I.3.2.3. Caractérisation en fonction de l'épaisseur :

Certains auteurs indiquent une modification des caractéristiques de l'FTO en fonction de l'épaisseur déposée. Par exemple la résistivité et la transmission diminuent lorsque l'épaisseur augmente. Par contre le comportement est inversé pour la mobilité et la concentration de porteur [8].

Chapitre -II-
Produit chimiques,
matériaux et procédures
expérimentales.

II.1.Appareillage et matériaux expérimentaux :

Les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse ainsi que le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos couches seront abordés en premier et en détail avec les électrodes et les cellules électrochimiques utilisées lors de ce travail.

Nous donnerons ensuite des aperçus sur les différentes techniques d'élaboration : les techniques électrochimiques, structurale par DRX, optique par UV-vis et morphologique par MEB.

II.2.Produits chimiques :

Les produits chimiques utilisé pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces de dioxyde de titane sont :

- ❖ Oxosulfate de titane (TiOSO₄).
- ❖ nitrate de potassium (KNO₃).
- ❖ Eau Oxygenee (H₂O₂).
- ❖ acide nitrique (HNO₃).
- ❖ Chloriude de sodium (NaCl).

❖ Noir ériochrome:

Le Noir ériochrome T (NET) est utilisé lors des titrages d'ions métalliques en solution par complexation, par exemple pour déterminer la dureté de l'eau. Dans sa forme protonée, cet indicateur est bleu. Il passe au rouge quand il forme un complexe avec le calcium, le magnésium ou d'autres ions métalliques. Sa formule chimique est la suivante: $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{N} = \text{NC}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{Na}$

❖ Métribuzine:

(Agriculture) Substance phytosanitaire, de formule chimique C₈H₁₄N₄OS, à usage d'herbicide de certaines graminées et de nombreuses dicotylédones et sélectif des cultures de pomme de terre, de tomate (repiquée), d'asperge, d'artichaut.



H_2O_2



NaCl



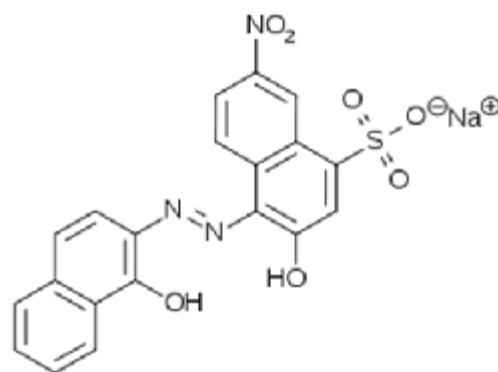
HNO_3



KNO_3



$TiOSO_4$



Noir ériochrome

Figure II.1 : produits chimiques.

II.2.1.Le bain d'électrolyse dioxyde de titane :

Dans un milieu aqueux, on dissout une quantité d'oxosulfate de titane dans de l'eau oxygénée, ce qui nous donne une solution orange claire, puis on ajoute le nitrate de potassium, et enfin on verse avec précision une quantité d'acide nitrique afin de fixer le pH de notre bain électrolytique à l'aide d'un pH mètre à la valeur de 1.6.

II.3. Matériaux :

II.3.1.La cellule électrochimique :

La mesure voltampérométrique et d'impédances électrochimiques ont été effectuée dans une cellule électrochimique en verre pyrex à double paroi (figure II.2).Le couvercle de la cellule comporte cinq orifices, trois d'entre eux permettent le passage des électrodes à savoir : l'électrode de travail, la contre électrode en platine et l'électrode en platine et l'électrode de référence calomel saturée (ECS) [3].



Figure II.2. : cellule électrochimique à trois électrodes.

II.3.2. Les électrodes :

II.3.2.1. Electrode de référence :

L'électrode de référence est une électrode au calomel, saturée en KCL (ECS) à qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. A titre indicatif, le potentiel standard de cette électrode, à 25°C, par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de 241 mV.

Dans ce travail, toutes les valeurs des potentiels sont exprimées par rapport à cette électrode de référence.

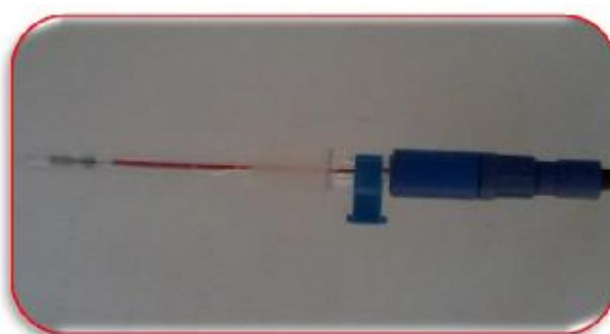


Figure II.3: Électrode de référence(ER).

II. 3.2.2. Electrode auxiliaire :

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



Figure II.4: Electrode auxiliaire.

II.3.2.3. Electrode de travail :

Dans notre cas, l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane rectangulaire de verre dont une seule face est recouverte de l'FTO.

Notre électrode de travail doit subir un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Ainsi, avant chaque synthèse électrochimique on traite notre électrode avec l'acide nitrique 68 % pendant Cinq minutes puis avec l'acétone pendant deux minutes et enfin on procède au rinçage final avec l'eau et au séchage comme dernière étape pour éliminer toutes traces susceptibles d'affecter notre système électrochimique. Le contact électrique est assuré par une pince d'acier liée avec un fil électrique connectant au potentiosta.



Figure II.5: Electrode de travail.

II.4.Appareillage et montage électrochimique :

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) relié à un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster. Le potentiostat nous permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant. Le dispositif expérimental utilisé dans notre cas est représenté sur la (Figure II.6).

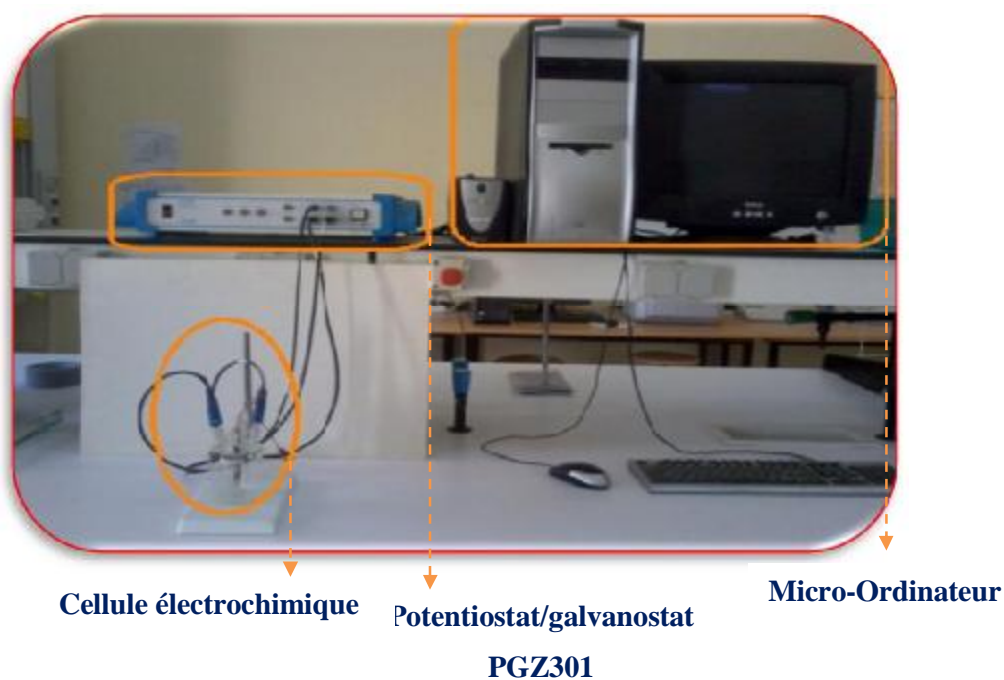


Figure II.6 : Dispositif expérimental utilisées.

II.5.Technique électrochimique :

II.5.1.La voltamétrie :

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés testés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composées (cations, certains anions, composées organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

II.5.2. Voltampérométrie cyclique (VC) :

La voltampérométrie cyclique CV (Cyclic Voltammetry) est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [9].

La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure ci-dessous (II.7).

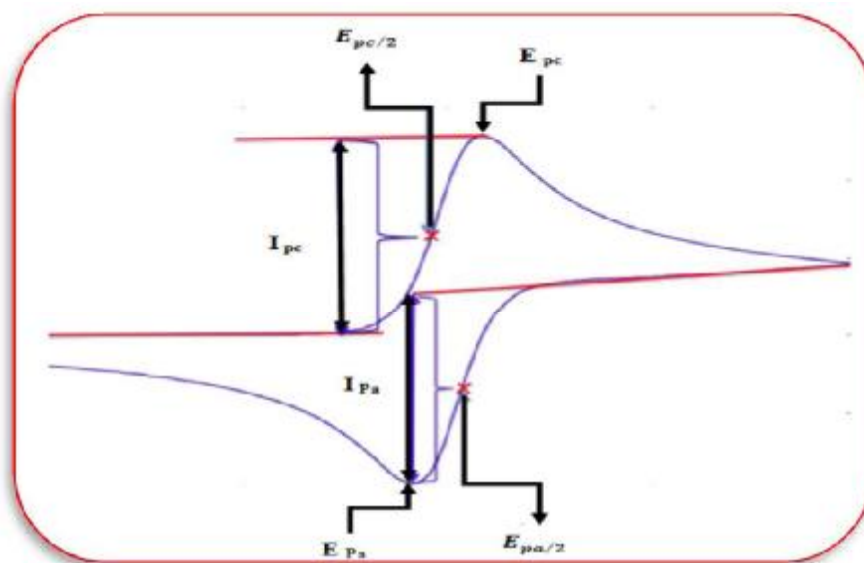


Figure II.7 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique [9].

Avec :

- I_{Pa} , I_{Pc} : courants des pics anodique et cathodique.
- E_{Pa} , E_{Pc} : potentiels des pics anodique et cathodique.
- $E_{Pa}/2$, $E_{Pc}/2$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.
- ΔE_P : différence de potentiel entre E_{Pa} et E_{Pc} .

II.5.3. La chronoampérométrie :

Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel suffisamment éloigné du potentiel initial (ce n'est pas obligatoire) pour engendrer une réaction totale à l'électrode. Le courant engendré est mesuré et représenté en fonction du temps [10].

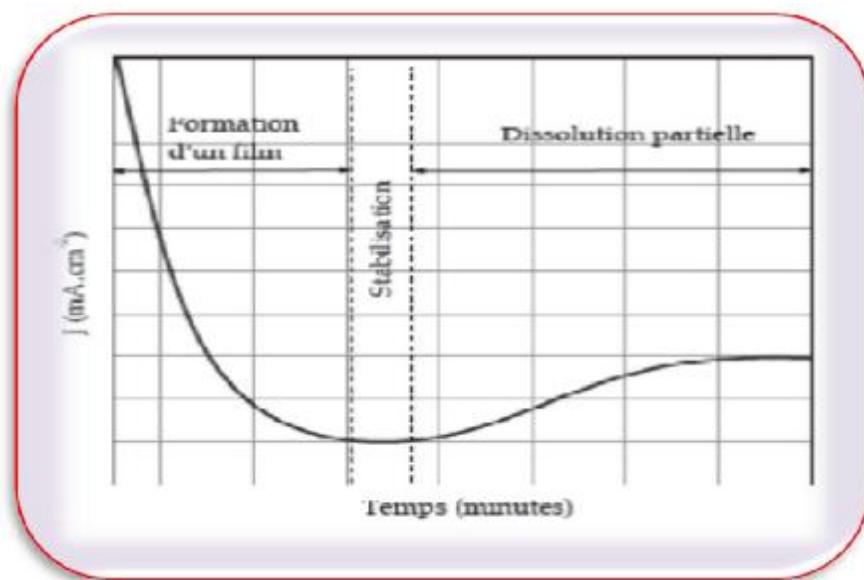


Figure II.8 : représentation schématique d'une courbe chronoampérométrique

II.5.4.Spectroscopie d'impédance :

Tous systèmes physiques ou chimique peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension,... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z .

Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancemétriques a été introduite en 1960 par Sluyters. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne [11].

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j\phi) = \text{Re}(z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (\text{II.1})$$

D'où il découle deux type de tracé, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Il est clair que le courant était dû à un transport de charge qui donne un courant faradique I_F et un courant capacitif I_C dû à la variation de charges interfaciales. En conséquence, le circuit équivalent appelé aussi schéma de Randles, est donné figure II.9 ou R_e est la résistance série de l'électrolyte et C_d et Z_F sont respectivement les impédances capacitives et faradique de l'interface.

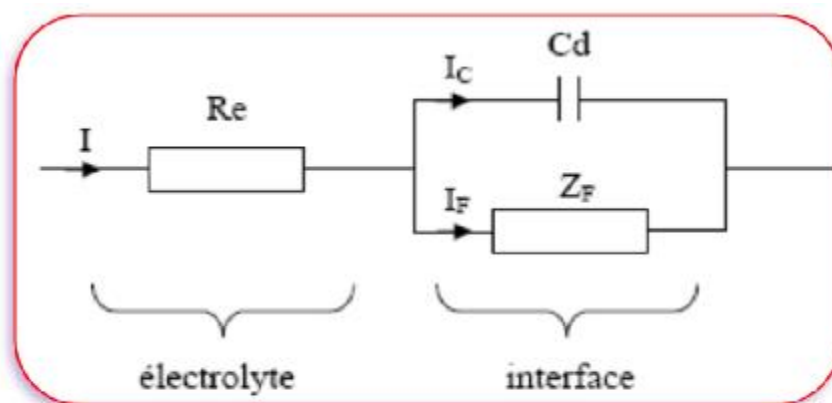


Figure II.9 : Circuit équivalent d'un système électrochimique.
(schéma de RANDES)

II.6. Diffraction des rayons X :

La diffraction de rayon X (RDX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. L'application la plus importante en diffractométrie X est sans conteste l'identification des phases présentes dans un échantillon et sa structure. La diffraction des rayons X nous permet donc d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée :

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

Ou :

- $d_{(hkl)}$: la distance inter réticulaire
- n : l'ordre de la diffraction
- λ : La longueur d'onde du faisceau de rayons X
- θ : L'angle d'incidence des rayons X [3].



Figure II.10: Représentation photographique du RX utilisé pour l'étude morphologique de nos échantillons.

II.8.Spectroscopie UV/visible :

La spectroscopie UV-visible nous permet de mesurer la transmittance ($T = I/I_0$) ou l'absorbance ($A = \log (1/T)$), où I_0 est l'intensité lumineuse incidente et I est l'intensité mesurée après la traversée du film. Une ligne de base est soustraite aux spectres mesurés en mesurant la transmission d'un substrat vierge placé sur le trajet du faisceau préalablement aux mesures sur échantillons. La spectroscopie permet aussi de déduire le coefficient d'absorption molaire (noté ϵ) qui est le rapport entre l'absorbance d'une solution colorée et la longueur du chemin optique traversé par un rayonnement monochromatique dans un milieu donné. La loi de Beer-Lambert permet de calculer ce coefficient en utilisant la relation suivante :

$$\epsilon = \frac{A}{c \times d} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- **A** :l'absorbance de la solution traversée;
- **C** :la concentration molaire exprimée en mol.L^{-1} ;
- **d** :l'épaisseur d'un milieu, exprimée en cm [13]:.



Figure II.12: Spectrophotomètre UV-visible.

II.9.chromatographie phase liquide à haute performance (HPLC) :

HPLC est une technique d'analyse qui consiste à séparer les espèces contenues dans un échantillon par partage entre une phase mobile (liquide) et une phase stationnaire (liquide ou solide).

La chromatographie phase liquide à haute performance sur colonne de phase inverse permet la séparation des constituants d'un mélange selon hydrophobie relative. La phase stationnaire est majoritairement composée en silice greffée par des groupements hydrophobes, le plus souvent des chaînes linéaires de 8 ou 18 atomes de carbones (C-8 et C-18). La phase mobile est un solvant polaire. Ainsi, les composés sont élués dans l'ordre de leur hydrophobie croissante. La détection en sortie de colonne est réalisée par mesure d'absorbance UV [14].



Figure II.13 :Chromatographie en phase liquide à haute performance.

Chapitre -III-
Résultats et interprétations

III.1.Résultats et interprétations:

L'électrodéposition d'une couche mince d'oxyde de titane sur une électrode en verre dopé FTO (fluore tin oxyde), ce dernier est préparé par une méthode physique au niveau de l'unité de recherche d'énergie solaire qui fait partie du laboratoire VTRS à notre université (université EL-OUED). Et tant que en parle d'électrodéposition on utilise des méthodes électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie. La caractérisation d'électrode modifiée obtenue par différentes méthodes; électrochimique et physico-chimique est présentée dans ce chapitre avec quelques interprétations. Une conclusion générale ainsi que quelques perspectives seront présentées en fin de ce manuscrit.

III.1.1.bain d'électrodéposition d'oxyde de titane :

Le bain d'électrodéposition est composé de 0.02 M d'Oxosulfate de titane (TiOSO_4) et l'eau oxygène (H_2O_2) 0.03M comme solvant, électrolyte support est le nitrate de potassium (KNO_3) 0.1M, et enfin on verse avec précision des traces d'acide nitrique (HNO_3) 0.01M afin de fixer le pH à 1.6 l'élaboration de dépôt d'oxyde de titane sur le verre conducteur s'est fait à partir d'expériences de réduction à une vitesse de balayage de 100 mV/s dans un intervalle de potentiels compris entre 0 mV à -1200 mV/ECS selon la bibliographie la réduction d'oxyde de titane à -1100 mV. Le voltamogramme montre une forte diminution du courant.(Figure III.1) due à la réduction de titane accompagné par un dégagement d'hydrogène. On observe deux réactions en concurrence ce qui nous obligeons à utiliser le Chronoampérométrie c'est-à-dire travailler à un potentiel imposé.

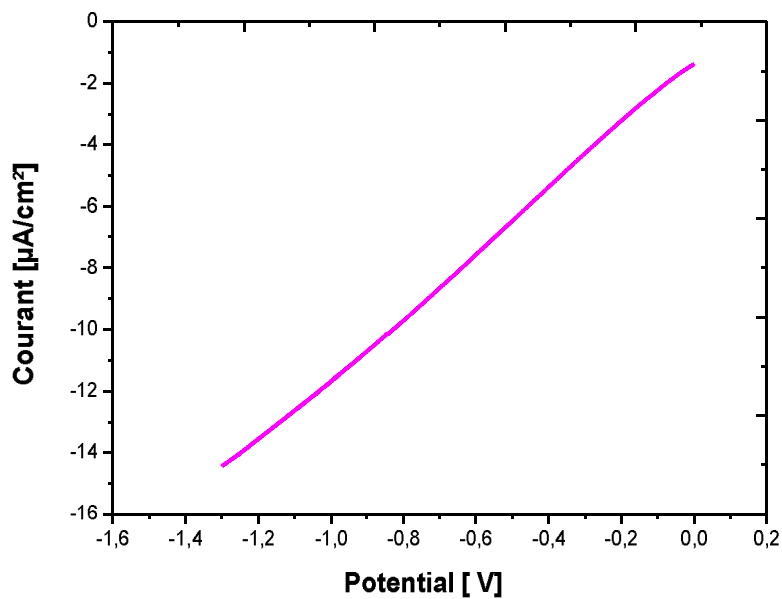


Figure III.1 : Voltampérométrie cycliques de verre (FTO), plongé dans une Solution TiOSO_4 0.02 M, H_2O_2 0.03 M et KNO_3 0.1 M, $V_b = 100$, $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Entre : -300, +1200 mV/ECS.

III.1.2.Chronoampérométrie d'une électrode FTO :

la courbe chronoampérométrique d'électrode FTO dans le bain préparé précédemment présente la variation du courant en fonction de temps. à un potentiel imposé -1000 mV pendant une heure, figure III.2 . La figure III.3 (a) et (b) présente respectivement l'image d'électrode modifiée FTO/TiO₂ obtenue avant le recuit et après, on observe la formation d'un gel conducteur sur l'électrode d' FTO. L'échantillon traité à haute température à 450°C pour la cristallisation des oxydes.

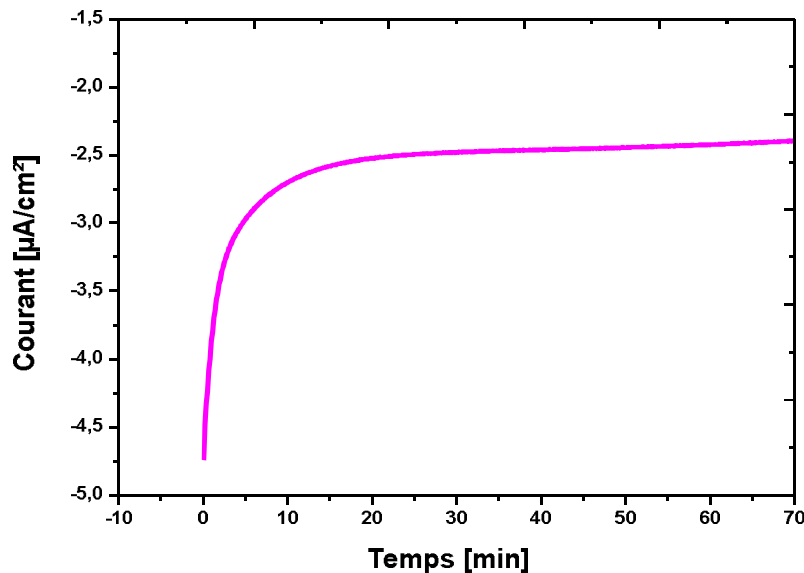


Figure III.2 : la courbe courant-temps électrode FTO dans 0.02 M TiOSO₄ ; H₂O₂ 0.03

M ; KNO₃ 0. M, à pH = 1.6; potentiel imposé : E_{imp} = -1000 mV/ECS.

Le traitement au recuit d'électrode (FTO/gel conducteur) à 450°C pour obtenir l'électrode modifiée (FTO/TiO₂) dans un tube en coirtze pendant une heure, pour l'évaporation des traces d'eau et celle d'électrolyte incorporé dans la couche d'oxyde et la cristallisation d'oxyde de titane sous ces formes connu soit anatase au brookite.

le mécanisme des réactions proposé selon S. Karuppachamy et al [15] . Est le suivant:



(a)



(b)

Figure III.3 : image d'un verre conducteur a) FTO/TiO₂ avant recuit; b) FTO/TiO₂ après le recuit.

III.2. Analyse électrochimiques :

III.2.1. Test sur une électrode d'FTO :

III.2.1.a. Voltamétrie cyclique dans une solution de chlorure de sodium :

La caractérisation par voie électrochimique d'une électrode FTO est effectuée par Voltampérométrie cyclique. Dans une solution aqueuse de NaCl de concentration 0.5 M, dans un intervalle de potentiels de -300 à +1200 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Selon le voltamogramme de figure (III.4) aucune réaction ne se passe à la surface, ni d'oxydation, ni de réduction. La densité de courant reste constante, à des valeurs très faibles, pendant les parcours anodique et cathodique.

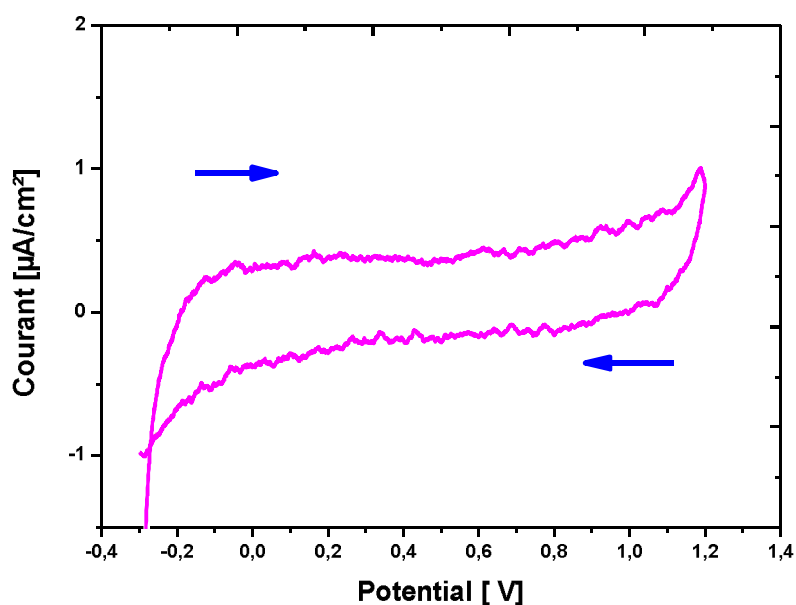


Figure III.4 : Voltampérogramme cycliques de verre (FTO) dans une Solution aqueuse 0.5M NaCl, $V_b = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, entre : -300, 1200 mV/ECS.

III.2.1.b. Voltamétrie cyclique dans une solution de nitrate de potassium :

Le bain analytique est constitué d'une solution de nitrate de potassium de concentration 0.5M. Dans ce cas aussi (figure III. 5), le voltamogramme cyclique enregistré à une vitesse de balayage de 100 mV/s dans un intervalle de potentiels compris entre -1000 à +400 mV/ECS. Selon le voltamogramme on n'observe aucun pic d'oxydation ni de réduction.

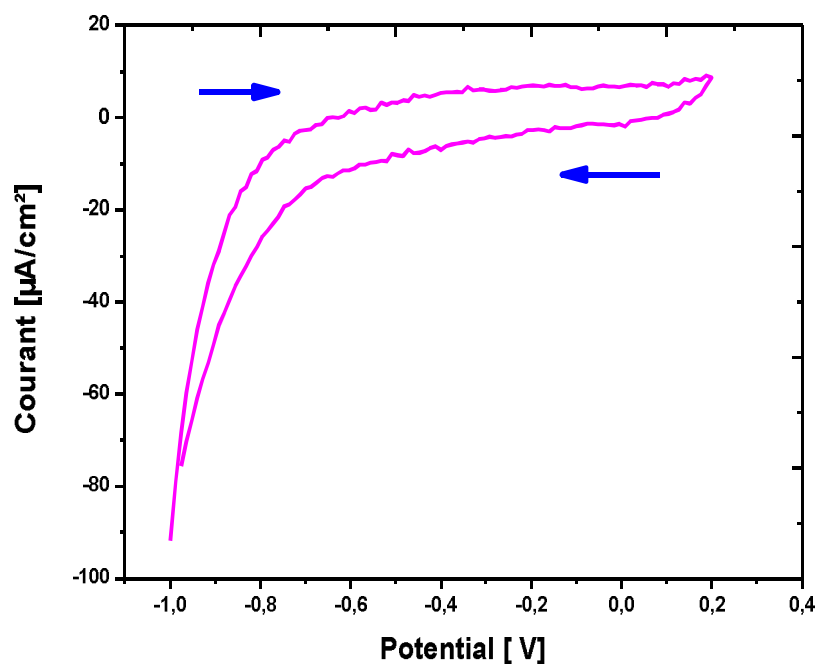


Figure III.5 : Voltampérogramme cycliques de verre (FTO) dans la Solution KNO_3 0.5M, $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. entre : -1000, 400 mV.

III.2.2. Test sur électrode modifiée (FTO/TiO₂) :

III.2.2.a. Voltamétrie d'électrode modifiée (FTO/TiO₂) dans une solution NaCl :

Le voltamogramme de l'électrode modifiée après le traitement au recuit figure (III.6) montre deux pics d'oxydation le premier vers 0.2 V et le deuxième à 0.6 V au balayage retour un pic de réduction apparue à -0.1 V.

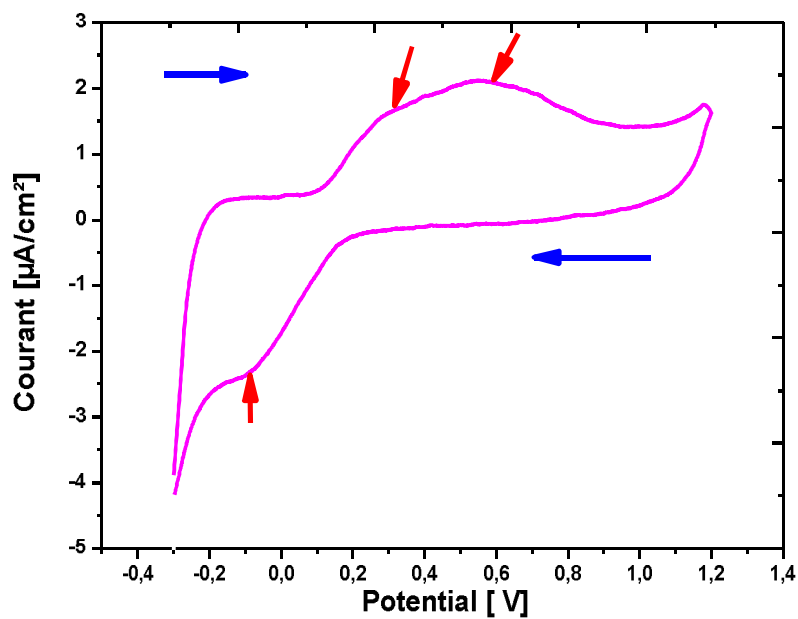


Figure III.6 : Voltampérogramme cycliques d'un verre dopé FTO/TiO₂ dans une Solution NaCl 0.5 M, $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, entre : -100, 1200 mV.

III.2.2.b. Voltamétrie d'électrode FTO/TiO₂ dans une solution KNO₃ :

Le voltamogramme enregistré dans une solution 0.5 M KNO₃ à une vitesse de balayage 100 mV/ECS (figure III.7) montre un pic d'oxydation 0.6 V et un pic de réduction à -0.2 V ce qui confirme les résultats des tests effectués avec la solution aqueuse de chlorure de sodium qui sont similaires à la caractérisation de titane mentionnée dans la littérature.

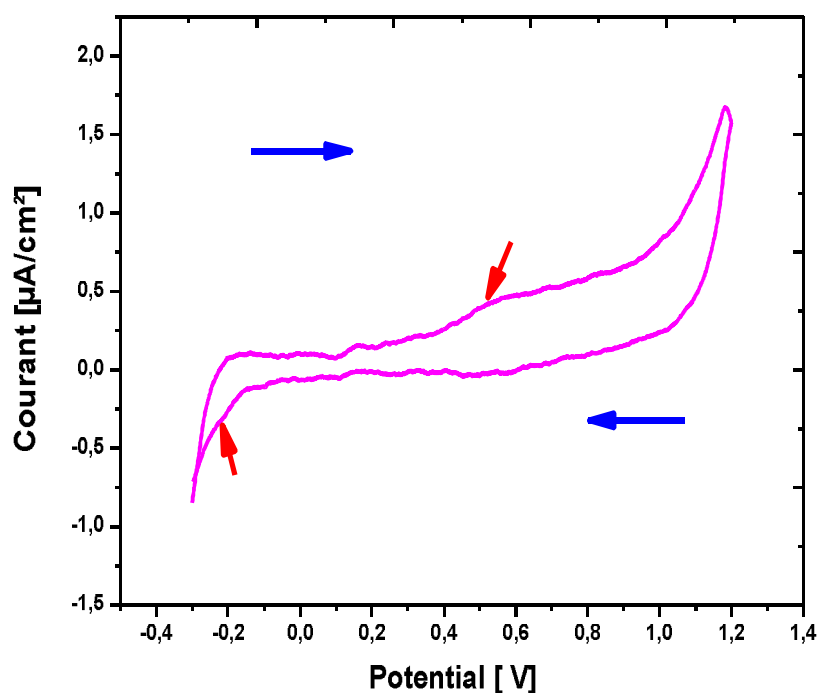


Figure III.7 : Voltampérogramme cycliques de verre dopé FTO/TiO₂ dans la Solution KNO₃, $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. entre : -300, 1200mV.

III.3.caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique:

La caractérisation d'une électrode en FTO et une électrode en FTO/TiO₂ obtenue, par spectroscopie d'impédance électrochimique est présentée dans le diagramme de Nyquist tracé entre 1000 Hz et 100 mHz (figure III.8), montre un arc d'un demi-cercle à haute fréquence qui indique un régime diffusionnel et donne la capacité de double couche diélectrique et l'équilibre des deux électrodes avec la solution d'analyse, puis on observe une droite à 45° de pente à basse fréquence ce qui traduit un processus de transfert de charge [16].

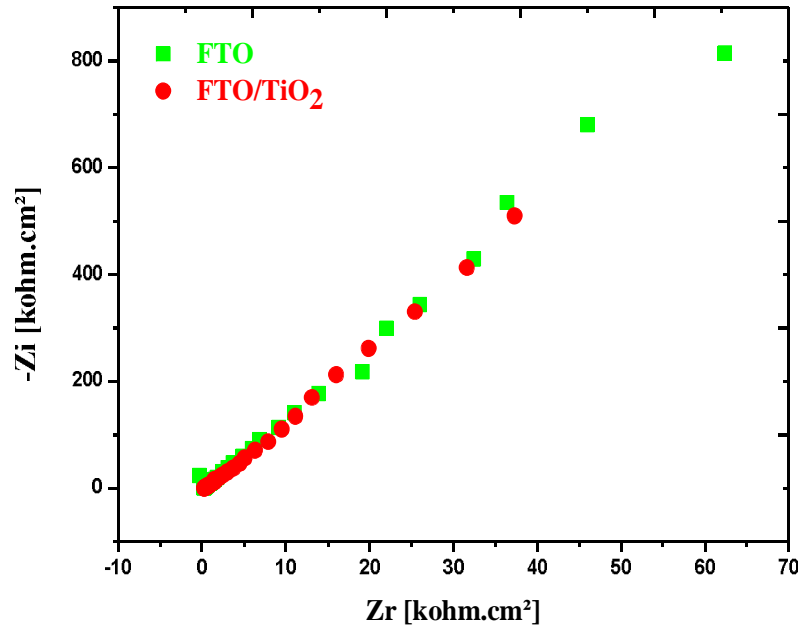


Figure III.08 : diagramme de Nyquist d'électrodes : FTO, FTO/TiO₂, dans une solution NaCl 0,5M 1000 Hz - 100 mHz.

III.4.caractérisation des couche minces de TiO_2 :

Après le recuit, le film de TiO_2 élaborés dans les conditions optimales ont été caractérisés par diffraction à rayon X (DRX), spectroscopie UV-visible, et microscope électronique à balayage (MEB).

III.4.1.Analyse structurale des TiO_2 par la technique de diffraction à rayons X :

Résultat obtenu par l'analyse avec le RX du verre conducteur FTO et celle d'électrode modifiée FTO/ TiO_2 superposées pour déterminer la nature de couche formée sur le verre le verre conducteur FTO (Figure III.9a) on observe la présence des pics à $2\theta = 14^\circ$; $2\theta = 33^\circ$; $2\theta = 54^\circ$ caractérisant la couche d'oxyde de titane correspondant respectivement au plans : (211), (002), (112).

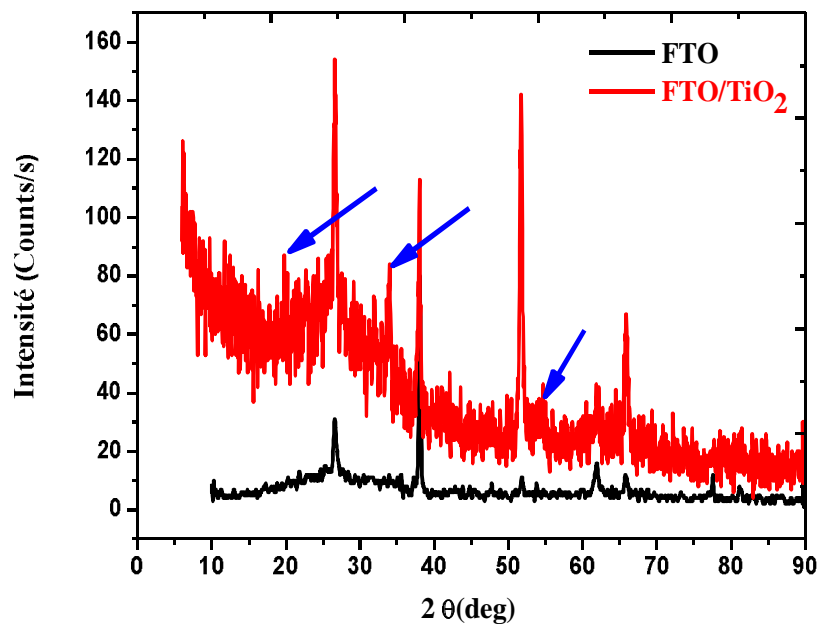


Figure III.09.a : spectre de DRX de sel couche de TiO_2 déposé sur FTO.

la figure III.09b la présence de pics $2\theta = 13.40^\circ$; $2\theta = 33,3^\circ$; $2\theta = 44^\circ$ correspondant respectivement au plans (110),(222),(210).

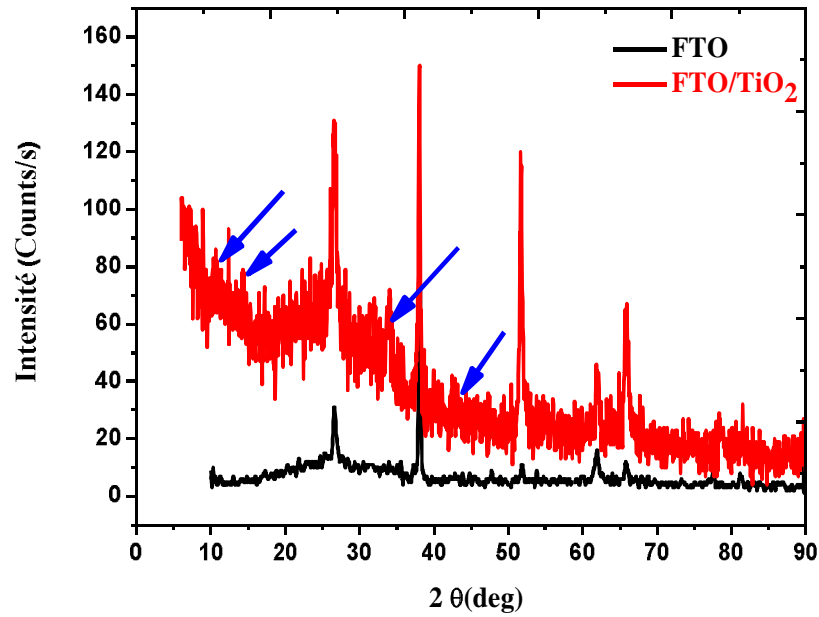


Figure III.09.b : spectre de DRX de deux couches de TiO_2 déposé sur FTO.

III.4.2. Analyse des spectres UV- visible :

Nous avons suivi l'évolution de la transmittance (T) d'un verre conducteur (FTO) et celle d'électrode modifiée FTO/ TiO_2 en fonction de la longueur d'onde (λ).

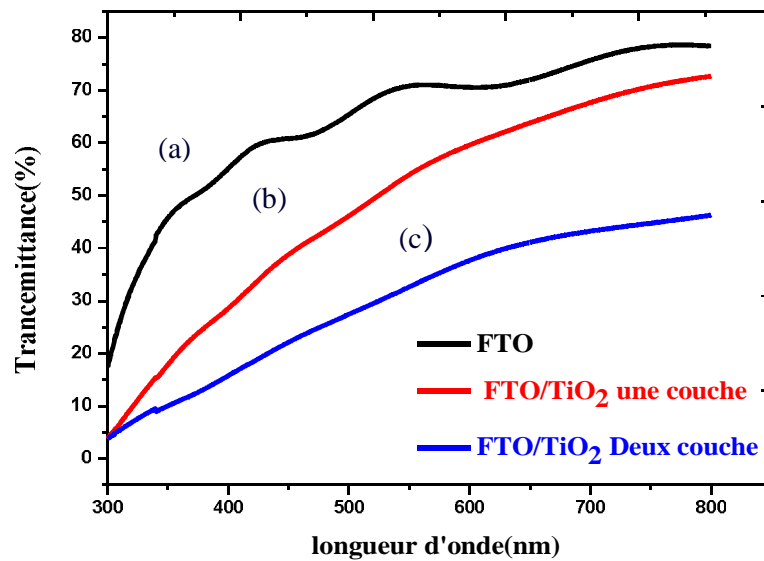


Figure III.10 : spectres transmittance a) FTO b) FTO/ TiO_2 une couche c) FTO/ TiO_2 deux couche.

La figure III.10 ci-dessus montre les spectres de transmittance de verre conducteur (FTO) et de (FTO/TiO₂) dopé électrochimiquement par une couche mince et traité par le recuit, alors que la troisième spectre est obtenu par la préparation électrochimique de deux couche qui consiste, à la réintroduction d'électrode préparée d'une seule couche, dans la cellule électrochimique pour obtenir la deuxième couche ensuite en le passe pour le recuit et enfin le test de transmittance en fonction de la longueur d'onde. Une forte diminution dans le pourcentage de transmittance d'électrode modifiée par rapport à celui de verre, est proportionnelle au nombre des couches.

III.4.3.résultats d'analyse par MEB :

Dans la figure III.11 : a) et b), nous observons une micrographie en surface d'une électrode FTO et d'une électrode modifiée FTO/TiO₂ respectivement.

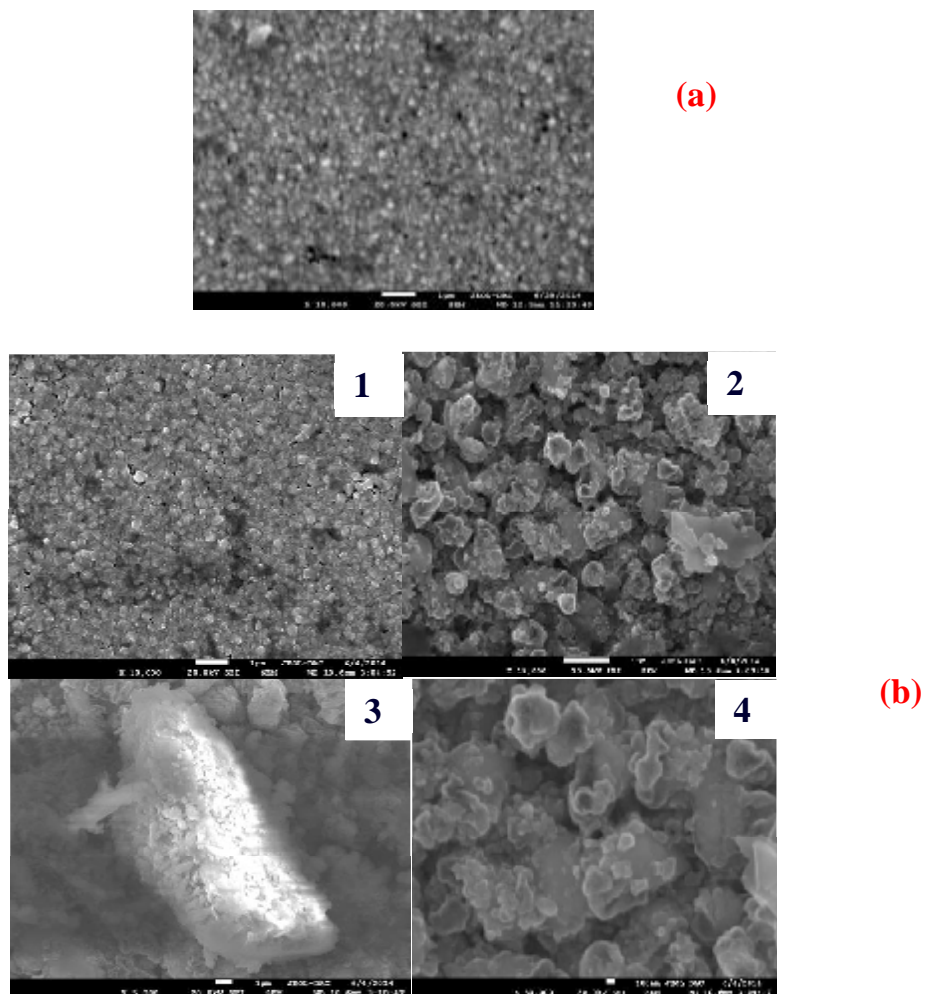
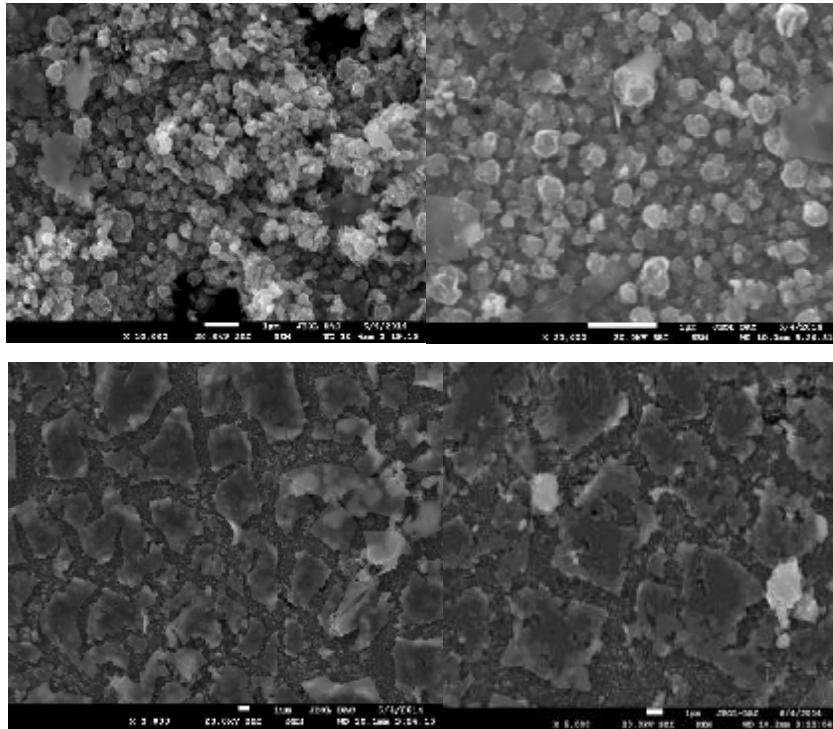


Figure III.11 a) et b) : Image MEB des films de a) FTO b)1,2,3,4 FTO/TiO₂ une seule couche.

On observe une surface lisse est homogène de verre non dopé, dans le cas de d'une seul couche de TiO_2 on remarque une formation de petit cristaux sur tout la surface.

La figure III.11.c) présente cliché MEB de la surface de film FTO/ TiO_2 après le recuit à $450^\circ C$. Est un autre traitement électrochimique pour obtenir ce qui en appelle ici une deuxième couche.



(c)

Figure III.11 c) : Image MEB des films FTO/ TiO_2 c) deux couches de TiO_2 déposé sur FTO après le recuit.

Dans ce cas l'observation de MEB révèle la présence de fissurations dans le film formé. Comme on peut dire d'une autre façon que la taille des cristaux est amélioré et transforme se forme de plaque (sheet) en anglais.

III.4.4. Tests d'applications :

III.4.4.1. Analyse avec chromatographie phase liquide à haute performance (HPLC) : solution d'ériochrome

Au but d'utiliser l'électrode modifiée FTO/TiO₂ obtenu dans la suivi de la dégradation d'un indicateur coloré. Le noir ériochrome et ses sous-produits ont été analysés par chromatographie phase liquide à haute performance (HPLC), la longueur d'onde choisie pour détecter l'ériochrome est 650 nm, a été fixée après avoir réalisé un spectre UV-visible le spectre ci-dessous HPLC qui présente de l'apparition de deux pics de temps et surface déferente.

Le pic 01 : S = 380000; t = 15min

Le pic 02 : S = 110000; t = 15min

Après l'immersion d'électrode modifiée dans la solution d'ériochrome sous l'influence des radiations d'une lampe UV pendant 180 mn on marque la disparition de la deuxième pic (S = 110000, t = 15min) et la diminution de la concentration qui démontre l'interaction d'oxyde de titane et le colorant. On note aussi un changement dans la couleur de la plaque dopé au rouge claire ce qui indique que l'ériochrome fait un complexe avec l'oxyde de titane.

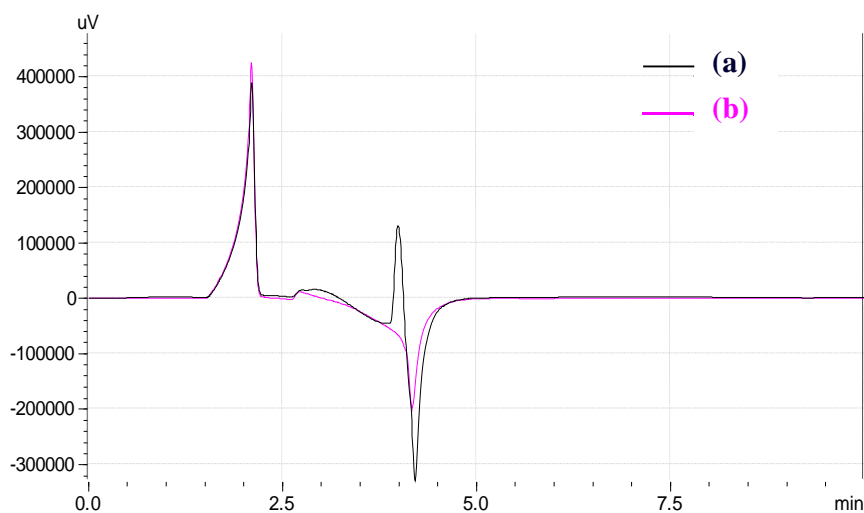


Figure III.12 : spectre d'AHPLC sous influence lampe UV a) solution ériochrome b) solution en présence électrode modifiée FTO/TiO₂.

III.4.4.2. Analyse avec chromatographie phase liquide à haute performance (HPLC) : /solution de métribuzine

La courbe de la figure III.13 présente trois spectre d'HPLC d'une solution diluée de métribuzine le spectre a) avant traitement, le spectre b) sous l'influence Du radiation de la lampe UV et le spectre c) en présence d'électrode modifiée dans la solution de métribuzine (MTZ) sous la lampe UV pendant 120 mn, une diminution de la concentration qui démontre l'interaction d'oxyde de titane et le métribuzine .

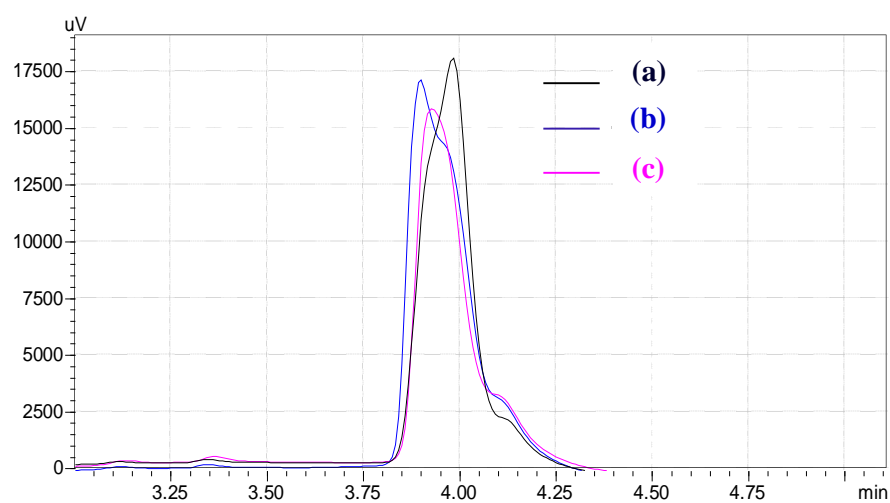


Figure III.13 : spectres d'AHPLC a) solution MTZ ; b) solution MTZ sous influence. lampe U V ; c)solution MTZ en présence électrode modifiée FTOTiO₂.

Conclusion générale

Conclusion générale :

La réalisation d'une électrode modifiée à base d'oxyde de titane sur un verre conducteur dopé en étain et en fluore obtenu par une méthode physique spray-pyrolyse sur un verre ordinaires, par voie électrochimique et l'objectif qu'on a réalisé dans ce manuscrit.

La caractérisation électrochimique, ainsi que les d'autres méthodes de caractérisation utilisées DRX, UV-Visible et MEB de cette électrode confirme la présence de cette couche épaisse d'oxyde qui à changer la morphologie d'électrode conductrice.

On parle de morphologie puisqu'il y a un changement dans toutes les propriétés électrique ou électro-analytique d'électrode.

Les tests d'applications de cette électrode effectués pour la dégradation d'un indicateur coloré et d'un pesticide montre une variation dans les concentrations de ces produits après le traitement sous l'influence des radiations UV.

Parmi nos perspectives et selon les résultats obtenus et ce qui nous encourage de suivre notre étude pour améliorer le bain électrochimique actuelle pour éviter la réaction de complexation au niveau du bain qui suit l'électrodéposition après un certain moment de travail et peut être trouvés des conditions meilleures.

La réalisation des capteurs électrochimique ce qui aide soit dans le côté électrique pour la réalisation des commandes à distance, soit du côté environnement pour la dégradation des polluants organiques.

Bibliographies

Bibliographies:

- [1] :G.W, DINI, Electrodeposition : the materials science of coatings and substrates, 1993, page :1-3.
- [2] : A. ATYAOUI, élaboration de TiO_2 sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire : caractérisation électrochimique et performance photocatalytique, Mémoire de Thèse, Université Tunis el Manar et Université Pierre et Marie curie, 2013, page : 4-6.
- [3] : S. AIT ALI YAHIA, Elaboration et caractérisation de nanotubes de TiO_2 , Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou 2012, page : 34-38,68.
- [4] : L. ARMAND, Effet des nanoparticules de dioxyde de titane sur les métalloprotéases influence des paramètres physicochimiques, 2011, page : 12.
- [5] : [http:// dioxyde de titane tpe. Blogspot.com/2009/12/introduction.html](http://dioxyde.de.titane.tpe.Blogspot.com/2009/12/introduction.html), 22:25, 05/04/2014
- [6] : F.GHOMRANI, Elaboration et caractérisation de couches minces de $ZnO : Al$ et $ZnO : Al /TiO_2$, Thèse Doctorat, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, 2011, page : 14.
- [7] : M.C. BENACHOUR, Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2012, page : 13-21.
- [8] : D. EVAUFREY, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semi-conducteurs organiques, Thèse de Doctorat, 2003, page : 43-44.
- [9] : A. Tallec, Electrochimie organique : Synthèse et mécanismes, Edit, Masson, Paris, 1985. page : 01.
- [10] : T. KODOM , Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2011, page : 83.
- [11] : G. LUC-SEGUIN, T. MOHAMMED-BRAHIM, Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, Thèse de Doctorat, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS, 2006, page : 23.

[12] : M. GRANDOCOLAS, Etude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2009, page : 62.

[13] : M.H, MELHEM, Nouvelles électrodes poreuses de TiO_2 à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2011, page : 94.

[14] : S. ZIRAH, Rôle de la région N-Terminale 1-16 de peptide amyloïde $\text{A}\beta$ dans la déposition amyloïde associée à la maladie d'Alzheimer : plasticité conformationnelle, modifications liées au vieillissement protéique et interaction avec les ions Zn^{+2} , Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 2004, page : 50.

[15] : S. KARUPPUCHAMY et al, Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells, 2002, page 22.

[16] : H.II. KIM et al, preparation and electrochemical performance of CNT electrode with deposited titanium dioxide for electrochemical capacitor, 2010, page : 423.

Résumé :

La grande importance de l'électrode modifiée dans la dégradation des polluants organiques nécessite une attention à cette dernière, dans ce contexte vient notre travail, espérant qu'il porte un plus, il consiste en la déposition d'une couche mince d'oxyde de titane TiO_2 sur un verre conducteur FTO par méthode électrochimique et la caractérisation par méthodes électrochimique et chimique et enfin nous avons testé l'application pour assurer l'efficacité du travail.

Mots clés:

Oxyde de titane, Electrodeposition, verre conducteur, électrode modifiée.

ملخص :

إن الأهمية الكبيرة للقطب الناقل المطور في تصفية المواد المتلوثة تقتضي الاهتمام بهذا الأخير. ومن هنا المنطلق يأتي عملنا المتمثل في تشكل طبقة رقيقة من أكسيد التيتان على الزجاج الناقل بطريقة كهروكيميائية ودراسة خصائصه بطرق كيميائية و كهروكيميائية وفي الأخير قمنا باختبار تطبيقي للتأكد من نجاعة العمل.

الكلمات المفتاحية :

أكسيد التيتان، تثبيت كهروكيميائي، الزجاج الناقل، قطب كهربائي مطور.