



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 août 1955-Skikda

Faculté des Sciences

Département de Physique

Mémoire de Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Rayonnements

Thème

---

**Etude des propriétés photo-électrochimiques des nanofibres  
de dioxyde de titane décorées par des nanoparticules de  
l'oxyde de cuivre**

---

Présenté par :

**SENANI KHAWLA**

Soutenu le : 03/07/2023

devant le jury composé de :

|                  |      |                       |                |
|------------------|------|-----------------------|----------------|
| Abdelhak Chettah | Prof | Université de Skikda  | Président      |
| Nadjah Sobti     | MCA  | Université de Batna 2 | Rapporteur     |
| Samiha Chaguetmi | Prof | Université de Skikda  | Co- Rapporteur |
| Samir Labiod     | MCA  | Université de Skikda  | Examineur      |

**Année Universitaire : 2022/2023**

## Remerciements

*Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir mes études.*

*Ce travail de mémoire a été réalisé au laboratoire d'Etude des Matériaux Electroniques pour Applications Médicales (LEMEAMED) à l'université de Constantine I. L'ensemble des caractérisations physico-chimiques ont été réalisé au Laboratoire de Transformation de Phase (LTP) et Laboratoire de Céramique à l'université de Constantine I, les tests PEC a été réalisé au laboratoire LEMEAMED.*

*Je tiens en premier lieu à remercier Dr. **Sobti Nadjah**, Maitre de Conférences à l'université de Batna 2 qui m'avoir proposé et dirigé ce sujet, elle m'a encadré pendant toute la durée de ce mémoire de fin d'étude et j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce travail expérimentale. Elle a toujours su m'indiquer les bonnes directions tout en me laissant beaucoup de liberté. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, les conseils, les commentaires constructifs, l'encouragement, la patience et l'amabilité dont elle a fait preuve tout au long de notre travail.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Dr. **Samiha Chaguetmi**, professeure à l'université de Skikda, qui a accepté de Co-encadrer et diriger de travail et dont ses conseils et orientations m'a permis d'enrichir et de finir ce modeste mémoire de fin d'étude.*

*Je suis également très reconnaissante envers Dr. **A/Elhak Chettah** professeur à l'université de Skikda pour avoir accepté de présider ce travail et Dr. **Samir Labiod**, Maitre de Conférences à l'université de Skikda d'être examinateur de ce mémoire.*

*Je désire aussi remercier les enseignants de l'université 20 aout 1955 de Skikda, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.*

*Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.*

*Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance envers l'équipe administrative, notamment Mme Bourich, Mme Djellab et Mr Ismail Thabet pour leur soutien.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A ma mère*

*A mon père*

*A mes frères et mes sœurs*

*A ma grande famille*

*A mes amis*

*A mes Profs*

*A tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail...*

*S. Khawla*

## Liste des abréviations

NFs : Nanofibers

NPs : Nanoparticules

SC : Semi-Conducteur

Redox : réduction-oxydation

BC : Bande de Conduction

BV : Bande de valence

$E_g$  : Energie de gap

$E_F$  : Energie de Fermi

ENH : Electrode normale à hydrogène

ZCE : Zone de Charge d'Espace

RX : Rayons X

DRX : Diffraction des Rayons X

MEB : Microscope électronique en balayage

PEC : Photo-électrochimique

CE : Contre électrode

ET : Electrode de travail

ER : Electrode de référence

## Sommaire

|   |    |
|---|----|
| Introduction générale .....   | 1  |
| <b>Chapitre I: Synthèse Bibliographique</b>                         |    |
| I.1. Photo-électrolyse de l'eau.....                                | 3  |
| I.1.1. Définition et principe .....                                 | 3  |
| I.1.2. Principe de base de la photo-électrochimie .....             | 6  |
| I.1.3. Cellule Photoélectrochimique (PEC).....                      | 7  |
| I.1.4. Interfaces semi-conducteur/électrolyte .....                 | 8  |
| I.1.4.1. Interface SC/Electrolyte sous obscurité.....               | 10 |
| I.1.4.2. Interface SC/Electrolyte sous lumière .....                | 10 |
| I.1.5. Interface SC/ Electrolyte sous lumière et polarisation ..... | 11 |
| I.1.6. Courant d'oxydation et courant de réduction .....            | 11 |
| I.1.7. Electrolytes .....   | 12 |
| I.1.8. Choix des électrodes pour le système PEC.....                | 12 |
| I.2. Le dioxyde de titane.....                                      | 12 |
| I.2.1. Choix de TiO <sub>2</sub> .....                              | 13 |
| I.2.2. Propriétés du dioxyde de titane.....                         | 13 |
| I.2.2.1. Les propriétés structurales du dioxyde de titane.....      | 14 |
| I.3. Le dioxyde de titane nano-structuré .....                      | 18 |
| I.4. Les propriétés semi-conductrices du dioxyde de titane .....    | 19 |
| I.4.1. Comportement à l'obscurité .....                             | 19 |
| I.4.2 Comportement sous éclairage.....                              | 19 |
| I.5. Hétéro-structures SC/TiO <sub>2</sub> .....                    | 20 |
| I.6. Application du dioxyde de titane .....                         | 21 |
| I.7. Oxyde de cuivre et ses propriétés .....                        | 21 |
| I.7.1. Le choix de CuO .....  | 21 |
| I.7.2. Propriétés de CuO.....                                       | 22 |

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| I.7.3. Domaines d'Applications ..... | 22 |
| I.8. Conclusion .....                | 23 |

## **Chapitre II: Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation**

|  |    |
|--|----|
| II.1. Préparation de nano-fibres de dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> NFs) décorée par l'oxyde de cuivre (CuO) . | 24 |
| II.1.1. Elaboration des nano-fibres de TiO <sub>2</sub> par méthode hydrothermale .....                            | 24 |
| II.1.1.1. Présentation de la méthode hydrothermale .....   | 24 |
| II.1.1.2. Les avantages de la synthèse hydrothermale.....  | 26 |
| II.1.2. Décoration des NFs de TiO <sub>2</sub> par des NPs de CuO par la méthode d'Immersion.....                  | 31 |
| II.1.2.1. Présentation de la méthode d'immersion .....   | 31 |
| II.2. Techniques de caractérisation .....  | 35 |
| II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....   | 35 |
| II.2.1.1. Principe.....  | 35 |
| II.2.1.2. Appareillage et conditions expérimentales.....   | 36 |
| II.2.2. Spectroscopie Raman .....  | 37 |
| II.2.2.1. Principe.....  | 37 |
| II.2.2.2. Appareillage et conditions expérimentales.....   | 38 |
| II.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....   | 38 |
| II.2.3.1. Principe.....  | 38 |
| II.2.3.2. Appareillage et conditions expérimentales.....   | 39 |
| II.2.4. Spectroscopie UV-Visible .....   | 39 |
| II.2.4.1. Principe.....  | 39 |
| II.2.4.3. Détermination de la valeur du gap .....  | 40 |
| II.2.4.4. Appareillage et conditions expérimentales.....   | 40 |
| II.2.5. Propriétés photo-électrochimiques (PEC).....   | 41 |
| II.2.5.1. Montage photo-électrochimique.....   | 41 |
| II.2.5.2 Description de l'expérience.....  | 42 |
| II. 3. Conclusion.....   | 43 |

## Chapitre III: Résultats et discussion

|  |    |
|--|----|
| III. 1. Caractérisation de TiO <sub>2</sub> et CuO-TiO <sub>2</sub> nanofibres .....   | 44 |
| III.1.1. Caractérisation structurale.....  | 44 |
| III.1.2. Etude par Spectroscopie Raman .....   | 46 |
| III.1.3. Caractérisation morphologique .....   | 47 |
| III.1.4. Etude des propriétés optiques .....   | 48 |
| III. 2. Propriétés PEC de dioxyde de titane avant et après décoration par CuO NPs..... | 51 |
| III.3. Conclusion .....  | 52 |
| Conclusion générale.....   | 53 |
| Références.....  | 55 |

## Liste des figures

### Chapitre I

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I. 1.</b> Schéma de principe de la photo-électrolyse de l'eau.....   | 4  |
| <b>Figure I. 2.</b> Concept de base d'une cellule PEC de type n pour la production d'hydrogène par décomposition de l'eau.( SC : semi-conducteur et Pt : Platine)..... | 5  |
| <b>Figure I. 3.</b> Equivalences entre les niveaux d'énergie entre le niveau du vide, l'électrode normale d'hydrogène ENH et l'électrode Ag/AgCl.....                  | 9  |
| <b>Figure I. 4.</b> Schéma de l'énergie PEC : anode (semi-conducteur), électrolyte, et cathode (métal) avant contact.....  | 9  |
| <b>Figure I. 5.</b> Schéma de l'énergie PCE après contact galvanique entre anode et cathode.....   | 10 |
| <b>Figure I. 6.</b> Effet de la lumière sur la structure électronique de PEC.....  | 10 |
| <b>Figure I.7.</b> Effet de la lumière sur l'énergie de PCE en fonction avec de la tension supplémentaire appliquée.....   | 11 |
| <b>Figure I. 8.</b> (a) Structure de la phase rutile de $TiO_2$ , (b) : L'octaèdre de rutile.....  | 14 |
| <b>Figure I. 9.</b> (a) La structure cristalline de l'anatase, (b) l'octaèdre de l'anatase.....  | 15 |
| <b>Figure I. 10.</b> (a) La structure cristalline de brookite, (b) : L'octaèdre de brookite.....   | 16 |
| <b>Figure I. 11.</b> Structures des bandes calculées pour : rutile (a), l'anatase (b) et la brookite (c).....  | 17 |
| <b>Figure I. 12.</b> Absorption du dioxyde de titane dans le domaine de l'UV-visible.....  | 18 |
| <b>Figure I. 13.</b> courbe $i = f(e)$ à l'obscurité et sous éclairage pour un semi-conducteur de type n.....  | 20 |
| <b>Figure I. 14.</b> Schéma de principe des transferts de porteurs de charges dans une hétéro-structure $TiO_2$ /semi-conducteur (SC) appropriée.....                  | 21 |
| <b>Figure I. 15.</b> Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO (en couleur rouge Cu et jaune O).....  | 22 |

### Chapitre II

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II. 1.</b> Image représentant les différentes pièces d'une bombe hydrothermale (autoclave)..... | 25 |
| <b>Figure II. 2.</b> Diagramme représente les étapes de préparation des NFs de $TiO_2$ .....              | 30 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II. 3.</b> Photos présentent les différentes étapes de décoration de NFs de TiO <sub>2</sub> par les NPs de CuO (a) Préparation de la solution et (b) le substrat immergé dans la solution. | 34 |
| <b>Figure II. 4.</b> Photos des échantillons préparés: (a) avant décoration (TiO <sub>2</sub> NFs) et (b) après décoration (CuO-TiO <sub>2</sub> ).....   | 35 |
| <b>Figure II. 5.</b> Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons.....  | 36 |
| <b>Figure II. 6.</b> Diffractomètre X’Pert PRO (Panalytical) utilisé pour l’analyse des nanofibres avant et après décoration.....   | 37 |
| <b>Figure II. 7.</b> Processus de diffusion de la lumière en spectroscopie Raman.....   | 38 |
| <b>Figure II. 8.</b> Spectromètre Raman HORIBA Labram.....  | 38 |
| <b>Figure II. 9.</b> Photo de spectroscopie UV-Visible.....   | 41 |
| <b>Figure II. 10.</b> Montage expérimentale utilisé dans les tests PEC .....  | 42 |
| <b>Figure II. 11.</b> Photographie du Montage photo-électrochimique.....  | 42 |

### *Chapitre III*

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure III. 1.</b> Diffractogrammes de la couche mince de TiO <sub>2</sub> NFS avant décoration (a) et après décoration par CuO NPS (b) .....                      | 44 |
| <b>Figure III. 2.</b> Spectres Raman réalisés sur l’ensemble de nanostructures de TiO <sub>2</sub> /Ti (a) avant décoration et (b) après décoration par CuO NPs ..... | 46 |
| <b>Figure III. 3.</b> Images MEB des nanofibres de TiO <sub>2</sub> obtenus par traitement hydrothermique (a-b) avant décoration et (b-c) après décoration.....       | 48 |
| <b>Figure III. 4.</b> Spectres de l’UV-Visible par réflexion diffuse réalisés sur les NFs de TiO <sub>2</sub> avant (a)et après décoration par NPs(b).....            | 49 |
| <b>Figure III. 5.</b> Détermination de gap de TiO <sub>2</sub> NFs (a) avant et (b) après décoration par CuO NPs.....   | 50 |
| <b>Figure III. 6.</b> Photocourant (a) dans l’obscurité TiO <sub>2</sub> /Ti NFs et sous lumière (b) TiO <sub>2</sub> /Ti NFs et (c) CuO-TiO <sub>2</sub> /Ti.....    | 52 |

## Liste des tableaux

### *Chapitre I*

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau I. 1.</b> Caractéristiques des minéraux contenant du TiO <sub>2</sub> ..... | 16 |
|--|----|

### *Chapitre II*

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau II. 1.</b> La formule, la pureté, l'apparence et le fournisseur des produits chimiques utilisés dans ce travail..... | 28 |
| <b>Tableau II. 2.</b> Caractéristiques des appareils /équipements utilisés .....  | 29 |

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Depuis une dizaine d'années, les nanotechnologies rendent possible l'élaboration de matériaux dont l'architecture est parfaitement maîtrisée à l'échelle nanométrique. Cette avancée non seulement permet la miniaturisation des systèmes, mais entraîne souvent une modification intrinsèque des propriétés du matériau, au point de créer des matériaux avec des propriétés physiques et chimiques originales et des champs d'application élargis.

Dans ce mémoire on va étudier la photo-électrolyse qui consiste en l'électrolyse de l'eau à partir de l'énergie solaire en présence d'un catalyseur où la dissociation de l'eau se fait spontanément grâce à cette énergie. Le rendement de la réaction est conditionné par l'absorption de la lumière, or seule une partie du spectre est absorbée par le catalyseur.

Depuis quelques décennies, les propriétés photosensibles de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), préférentiellement dans sa forme anatase, font l'objet d'un grand intérêt pour de nombreuses applications. Par exemple, ses propriétés photo-catalytiques permettent de purifier et de décontaminer l'air ou l'eau sous l'exposition de la lumière, avec l'avantage d'être peu onéreux et particulièrement stable dans les milieux environnants, le  $\text{TiO}_2$  connaît un regain d'intérêt depuis que sa synthèse à l'état de nanoparticules ou de films nano-structurés est bien maîtrisée. Il est devenu un matériau de choix dans de nombreuses applications utilisant l'énergie solaire telles que les cellules photovoltaïques à colorant, la photo-catalyse, la photo-électrolyse de l'eau etc...

Les nanoparticules de semi-conducteur des oxydes métalliques, en particulier, l'oxyde de cuivre ont connu un grand intérêt vues leurs diverses applications dans des divers domaines: microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse,....

**L'objectif de ce mémoire est de préparer des nano-fibres (NFs) de dioxyde de titane photo-sensibilisées par des nanoparticules (NPs) semi-conductrices de l'oxyde de cuivre (CuO) ainsi étudier leurs propriétés photo-électrochimiques afin de l'utiliser dans des applications photosensibles telle que la photo-électrolyse de l'eau pour produire l'hydrogène.**

Le plan du mémoire est le suivant :

➤ **Le premier chapitre** est consacré à l'étude bibliographique, il se compose de deux parties, dans la première partie nous allons présenter la définition de l'électrolyse de l'eau, le principe de la photo-électrochimie et l'interaction semi-conducteur/électrolyte. Nous exposons ensuite dans la deuxième partie un aperçu général sur les propriétés de l'oxyde de titane, l'oxyde de cuivre et leurs domaines d'application.

➤ **Le seconde chapitre** est consacrée aux différentes méthodes de synthèses des matériaux étudiés (Hydrothermale et Immersion), les méthodes physico-chimiques de leurs caractérisation tels que : DRX, MEB, UV-Visible et la spectroscopie Raman.

➤ **Le troisième chapitre** est consacré à la présentation des résultats obtenu sur les différents matériaux préparés, en présentant les tests photo-électrochimiques sur les films préparés, qui sera un objet très intéressants dans la production de l'hydrogène à partir de la photo-électrolyse de l'eau.

# Chapitre I

## Synthèse bibliographique

*Dans ce chapitre, une synthèse bibliographique consacrée à la présentation de la photo-électrolyse de l'eau ainsi le principe de la photo-électrochimie. La deuxième partie de ce chapitre est axée sur la présentation des matériaux étudiés lors de ce travail, leurs propriétés structurales, optiques et électroniques de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et de l'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ).*

## I. 1. Photo-électrolyse de l'eau

### I. 1.1. Définition et principe

Le terme photo-électrolyse provient des mots du grec ancien «*phôtós*» «*elektron*» «*lysis*», qui signifient respectivement « lumière », «électricité» et « délier ». La photo-électrolyse de l'eau représente un cas particulier de la photo-catalyse hétérogène en milieu aqueux. Elle consiste à exploiter les propriétés Redox de l'exciton (pair électron-trou) photo-généré dans le semi-conducteur pour dissocier la molécule d'eau en dihydrogène et dioxygène. Donc, le principe de la photo-électrolyse de l'eau repose sur l'utilisation de l'énergie lumineuse pour diviser les molécules d'eau ( $H_2O$ ) en hydrogène ( $H_2$ ) et en oxygène ( $O_2$ ) par des réactions électrochimiques [1]. Voici les étapes principales de ce processus :

#### - **Photo-absorption :**

Une source de lumière, généralement le rayonnement solaire, est utilisée pour exciter les électrons dans une électrode spéciale appelée photo-anode. La photo-anode est généralement constituée d'un matériau semi-conducteur tel que l'oxyde de titane ou d'autres matériaux à large bande interdite.

#### - **Séparation des charges:**

Lorsque les photons de lumière sont absorbés par la photo-anode, les électrons sont excités de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant derrière eux des trous dans la bande de valence. Cette séparation des charges crée des porteurs d'électrons (électrons libres dans la bande de conduction) et des porteurs de trous (trous dans la bande de valence).

#### - **Réaction d'oxydation à la photo-anode:**

Les électrons libres dans la bande de conduction de la photo-anode réagissent avec les molécules d'eau adsorbées à sa surface. Cette réaction d'oxydation, appelée demi-réaction d'oxydation, produit des ions hydrogène ( $H^+$ ) et des électrons ( $e^-$ ). Les ions hydrogène sont libérés dans l'électrolyte tandis que les électrons sont transférés à travers la photo-anode.

#### - **Réaction de réduction à la contre-électrode:**

Les électrons transférés de la photo-anode atteignent la contre-électrode (cathode), où ils réagissent avec les ions hydrogène provenant de l'électrolyte. Cette réaction de réduction,

appelée demi-réaction de réduction, combine les électrons et les ions hydrogène pour former des molécules d'hydrogène gazeux ( $H_2$ ).

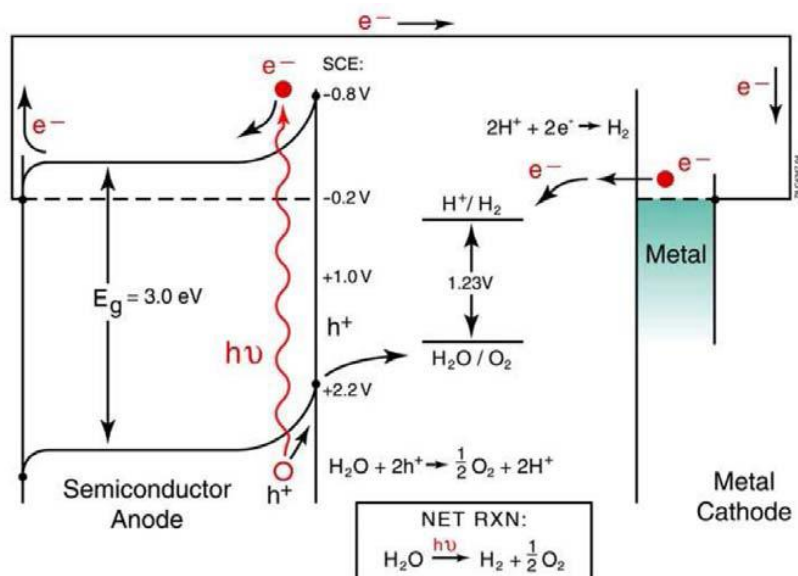
- **Libération d'oxygène:**

Pendant que la réduction se produit à la contre-électrode, des réactions d'oxydation secondaires peuvent se produire à la photo-anode, libérant des ions oxygène ( $O^{2-}$ ) qui réagissent pour former des molécules d'oxygène gazeux ( $O_2$ ).

- **Collecte des produits:**

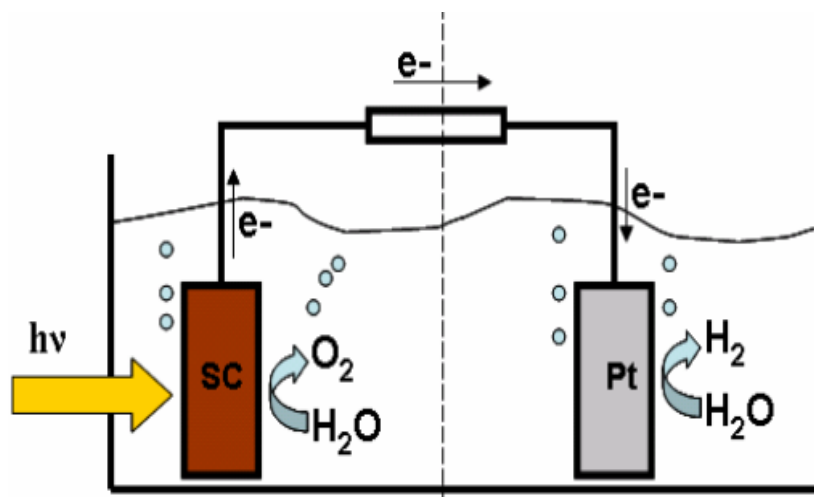
L'hydrogène et l'oxygène produits par la photo-électrolyse peuvent être collectés séparément et utilisés comme sources d'énergie. L'hydrogène, en particulier, est une ressource énergétique propre qui peut être utilisée dans des piles à combustible ou dans d'autres applications.

En résumé, la photo-électrolyse de l'eau utilise l'énergie lumineuse pour exciter les électrons dans une photo-anode, ce qui permet de diviser l'eau en hydrogène et en oxygène. Ce processus offre une voie prometteuse pour la production d'hydrogène renouvelable à partir de l'eau, en utilisant une source d'énergie propre et abondante telle que le rayonnement solaire. Sa mise en œuvre nécessite la réalisation d'une cellule Photo électrochimique (PEC), dont le principe est décrit (Figure I.1) [1].



**Figure I. 1.** Schéma du principe de la photo-électrolyse de l'eau.

La cellule est constituée d'une électrode de travail contenant le semi-conducteur et d'une contre-électrode (généralement en platine), plongées dans une solution d'électrolyte (Figure I.2). Sous illumination, la photo-génération d'un exciton induit des réactions chimiques à la surface de l'électrode de travail (photo-anode) et de la contre-électrode (cathode), générant de l'oxygène et de l'hydrogène respectivement [2].



**Figure I. 2.** Concept de base d'une cellule PEC de type n pour la production d'hydrogène par décomposition de l'eau. (SC : semi-conducteur et Pt : Platine).

Afin de comprendre les aspects énergétiques et l'échange dans une transformation photo-électrochimique, il est souvent indispensable de définir le système global à étudier et ses sous-systèmes avec leurs états fondamentaux et excités, les mécanismes d'interaction, de relaxation et d'échange entre les sous-systèmes. Et comme il sera expliqué ultérieurement, le système de PEC est formé par :

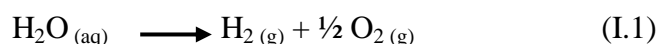
- la partie solide est un semi-conducteur défini par un état fondamental de valence, un état excité de conduction et une largeur de bande interdite  $E_g$ . Les porteurs de charge peuvent transiter d'un état fondamental vers un état excité via des excitations optique, électrique ou hydrostatique à condition que l'énergie de cette excitation doive être égale ou supérieure à l'énergie du gap du semi-conducteur. A son état excité, un porteur de charge aura plusieurs possibilités pour perdre cette énergie via plusieurs processus et cela dépend essentiellement de sa durée de vie dans son état excité comparée aux durées de vie d'interaction avec les autres processus de relaxation. Dans un système comme celui d'un générateur photo-électrochimique.

- la partie liquide est un électrolyte défini par un état fondamental d'oxydation  $O_2/H_2O$ , un état excité de réduction  $H_2/H_2O$  et une force électromotrice de 1.23 eV dans les conditions

standard, permettant au système de basculer entre les deux états. Il est à noter que l'efficacité de transiter entre les deux états de réduction et d'oxydation dépend essentiellement des paramètres thermodynamiques de la solution électrolytique comme la température et le PH.

➤ *Description du mécanisme*

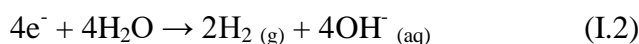
Le mécanisme de photo-génération de l'hydrogène peut être illustré en considérant les niveaux énergétiques des différentes phases impliquées dans les réactions. Le potentiel électrochimique  $E^{\circ}\text{H}_2\text{O}$  pour l'électrolyse de l'eau est donné par [2] :



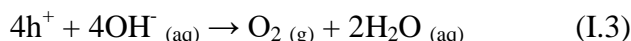
$$\begin{aligned} E^{\circ}\text{H}_2\text{O} &= E^{\circ}\text{O}_2 - E^{\circ}\text{H}_2 \\ &= 1,229 \text{ V (à } 25^{\circ}\text{C)} \end{aligned}$$

Sous illumination, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à celle du gap du semi-conducteur crée une paire électron-trou.

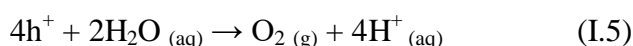
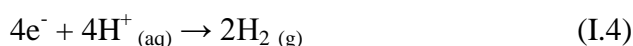
L'électron éjecté dans la bande de conduction participe à la réduction des ions  $\text{H}^+$  en dihydrogène via le circuit extérieur, tandis que le trou oxyde la molécule d'eau en dioxygène. En présence d'un électrolyte alcalin, l'hydrogène est produit à la cathode selon [3] :



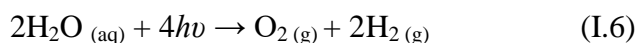
Les ions  $\text{OH}^-$  migrent vers la photo-anode où les trous photo-générés à la surface participent à la formation du dioxygène :



Dans le cas d'un électrolyte acide, les réactions deviennent :



Ce qui peut se résumer par :



### I.1.2. Principe de base de la photo-électrochimie

Quatre étapes principales sont mises en jeu dans le processus photo-électrochimique de la dissociation de l'eau:

- ❖ La première étape consiste à la génération des porteurs de charge à la surface de la photo-anode sous l'action du rayonnement solaire.
- ❖ La deuxième étape est l'oxydation de l'eau au niveau de la photo-anode par les trous produisant des molécules d'oxygène (O<sub>2</sub>).
- ❖ La troisième étape est celle du transport, sous l'action du champ électrique, des ions hydrogène (H<sup>+</sup>) vers la cathode et des électrons via le circuit électrique.
- ❖ Enfin, la dernière étape consiste à la réduction des ions H<sup>+</sup> au niveau de la cathode pour produire des molécules d'hydrogène.

Deux critères sont essentiels pour le choix des matériaux semi-conducteurs des cellules PEC: l'existence d'une bande interdite "parfaite" (large gap) et la possibilité d'éviter la recombinaison des porteurs de charge. L'énergie minimale théorique du photon devant être absorbé par une photoanode "parfaite" est de 1,23 eV. C'est la force électromotrice minimale théorique nécessaire aux cellules PEC pour dissocier la molécule d'eau.

### I. 1.3. Cellule Photoélectrochimique (PEC)

La photo-électrochimie est la partie de la chimie qui étudie les processus d'échanges électronique qui sont initiés ou induit par une radiation lumineuse arrivant sur un matériau.

*Honda* [4] a défini que la photo-électrochimie est l'ensemble des réactions sur une électrode dans un état excité. L'excitation peut concerner directement l'électrode métallique ou semi-conductrice ou les molécules adsorbées à la surface d'une électrode ou à l'interface électrode/électrolyte. Ces réactions peuvent être une suite d'excitation des composés réactifs en solution. La photo-électrochimie concerne les matériaux semi-conducteurs.

C'est un instrument chimique puissant permettant d'évaluer la photo-activité ou l'activité sous radiation appropriée des matériaux semi-conducteurs cristallins ou nanocristallins, tel que le TiO<sub>2</sub> [5]. Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est le matériau de photo-électrode le plus largement étudié et a été testé avec succès dans des cellules PEC par *Honda* et *Fujishima* dès le début des années 1970.

La photo-électrochimie est aussi conçue généralement comme étant une étude qui porte sur l'effet de l'irradiation sur le processus de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte [5]. Ainsi, une réaction photo-électrochimique est l'ensemble des phénomènes qui permettent la conversion de l'énergie des photons d'une radiation lumineuse en énergie électrique (paire électron/trou), cette dernière énergie pouvant induire en suite des réactions chimiques telles que les réactions d'oxydation et de réduction.

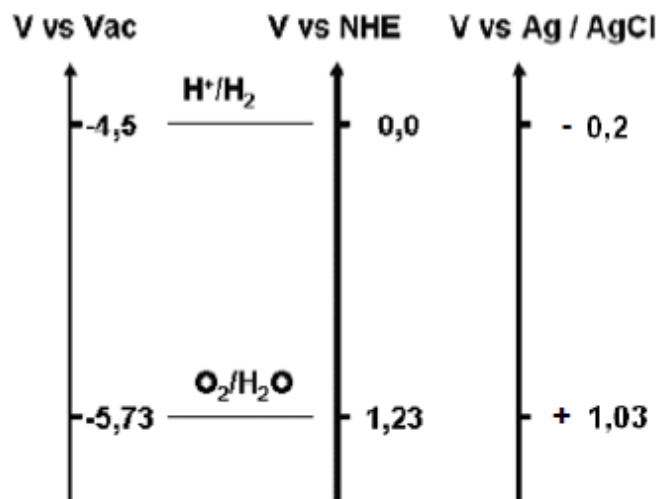
La nature du courant et du potentiel prend compte des réactions qui se déroulent à l'interface de l'électrode de travail ( $E_T$ ) et l'électrolyte. Les réactions qui ont lieu à la surface de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte dépendent de la nature de l'électrode ou du matériau mais aussi des entités que comporte l'électrolyte. En variant le potentiel, le courant varie. Le potentiel est varié entre un premier potentiel  $E_1$  et un deuxième  $E_2$  et ce domaine de potentiels définit alors la zone d'électro-activité. Ce domaine est souvent petit de l'ordre de 1 V afin de pouvoir détecter les réactions d'oxydation et de réduction soit du matériau soit des composés présents dans l'électrolyte [6].

#### I. 1.4. Interfaces semi-conducteur/électrolyte

Un semi-conducteur est un composé intermédiaire entre les isolants et les métaux. Il est caractérisé par une bande de valence BV remplie et une bande de conduction BC vide séparées par une bande interdite  $E_g$ . Pour pouvoir participer au courant électrique, l'électron doit recevoir une énergie extérieure appropriée lui permettant de passer à un niveau supérieur non occupé de la bande de conduction. L'apport énergétique peut être assuré sous forme thermique ( $kT$ ) ou électromagnétique ( $h\nu$ ). L'excitation d'un électron dans la bande de conduction crée dans la bande de valence un excès de charge positive appelée "trou" [6]. On obtient ainsi des paires électron-trou ( $e^-$ ,  $h^+$ ). Sous l'influence d'un champ électrique, les électrons peuvent circuler dans la bande de conduction vers la zone des potentiels croissants. Le mouvement de l'électron dans la bande de valence laisse une place vacante qui sera occupée par un autre électron. Le déplacement des électrons, suivi de l'occupation des places libres équivaut à un déplacement de trous dans le sens opposé.

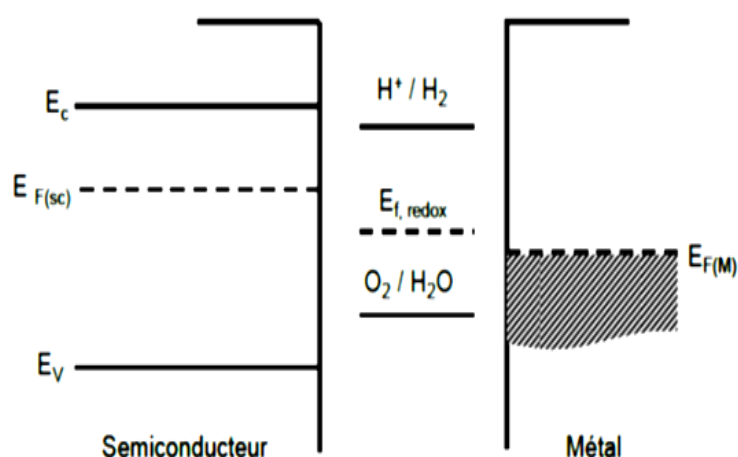
En chimie, un couple Réducteur/Oxydant est caractérisé par son potentiel standard  $E_0$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) ou dans notre étude par rapport à l'électrode Ag/AgCl.

Pour les physiciens, ce potentiel est équivalent à un niveau d'énergie de Fermi  $E_F$ , Redox où le niveau énergétique du vide est pris comme référence. A l'équilibre, dans l'électrolyte,  $E_F$ , Redox correspond au potentiel redox du couple présent en solution (équilibre entre le potentiel chimique des électrons présents à la surface du semi-conducteur et ceux impliqués dans le couple redox en solution). Les deux échelles énergétiques peuvent être mises en concordance via une constante égale au travail d'extraction effectif du couple  $H^+/H_2$  à l'équilibre. On peut relier tous les couples redox aux niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction des électrodes semi-conductrices (Figure I.3).



**Figure I. 3.** Equivalences entre les niveaux d'énergie entre le niveau du vide, l'électrode normale d'hydrogène ENH et l'électrode Ag/AgCl.

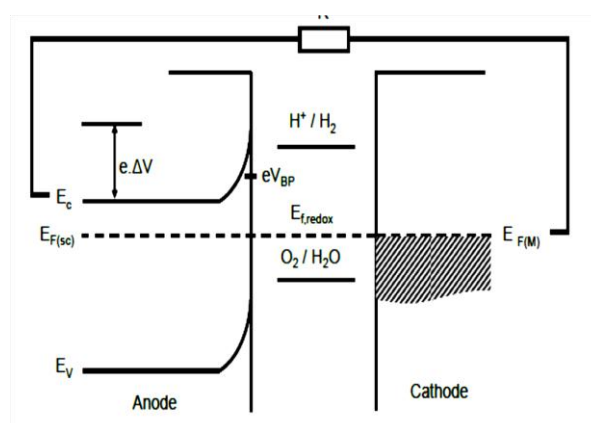
Les structures de bandes des deux électrodes, la photo-anode semi-conductrice de type n et la cathode métallique, sont présentées schématiquement à différentes étapes de la formation du processus photo-électrochimique dans les Figures I.4 à I.6. Sont représentées les diverses quantités d'énergie du système, telles que les fonctions de travail, les niveaux de bande des électrodes avant et après l'établissement du processus PEC, en comparaison avec les potentiels correspondant aux couples redox H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, et le pliage des bandes.



**Figure I. 4.** Schéma de l'énergie PEC : anode (semi-conducteur), électrolyte, et cathode (métal) avant contact.

### I. 1.4.1. Interface SC/Electrolyte sous obscurité

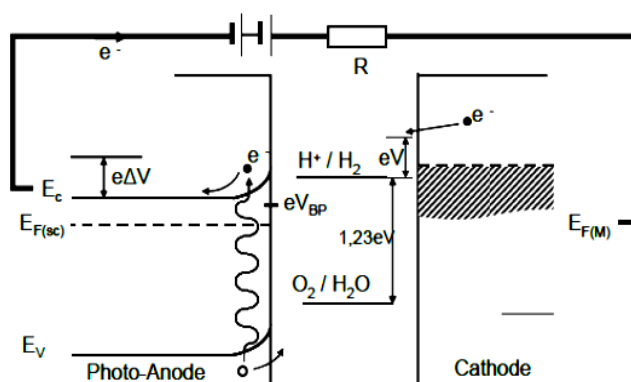
Lorsque le semi-conducteur et le métal sont mis en contact galvanique (sous obscurité), un équilibre s'établit avec transfert de charge à l'interface. Ce transfert est à l'origine de la formation d'une région appelée zone de charge d'espace (ZCE), avec pour effet l'alignement des niveaux de Fermi  $E_F$  (pour le semi-conducteur) et le potentiel redox  $E_{f,redox}$  (de l'électrolyte) (Figure I.5). Cet ajustement s'accompagne d'un pliage des bandes énergétiques du semi-conducteur avec création d'un potentiel de jonction  $\Delta V$  [7]. Le niveau de Fermi  $E_{F(M)}$  de la cathode se situe en dessous du niveau  $H^+/H_2$ .



**Figure I. 5.** Schéma de l'énergie PEC après contact galvanique entre anode et cathode [3,7].

### I. 1.4.2. Interface SC/Electrolyte sous lumière

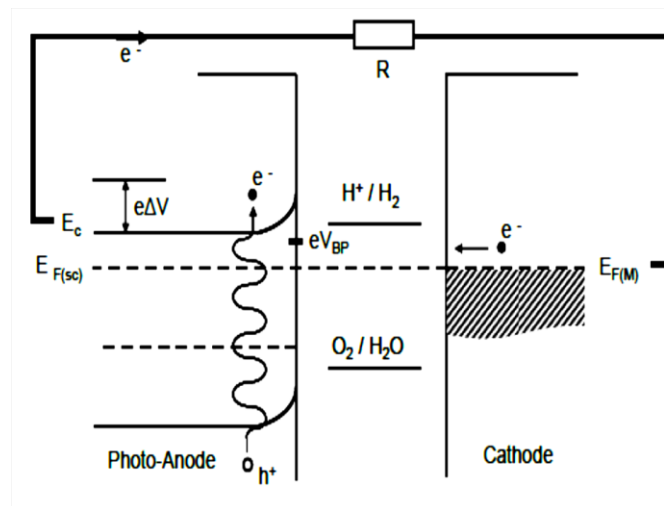
Comme on le voit sur la Figure I.6, de l'application de la lumière résulte un abaissement du potentiel en surface de la photo-anode et la réduction du potentiel du couple  $H^+/H_2$ . Cependant, ce dernier se situe encore au-dessus du niveau de Fermi  $E_{F(M)}$  de la cathode [3 ,8]



**Figure I. 6.** Effet de la lumière sur la structure électronique de PEC [3].

### I. 1.5. Interface SC/ Electrolyte sous lumière et polarisation

L'application d'une polarisation anodique est nécessaire afin d'élever le niveau de Fermi de la cathode  $E_{F(M)}$  au-dessus du niveau d'énergie du couple  $H^+/H_2$ , rendant possible le passage des électrons du métal vers le niveau de  $H^+/H_2$  et permettant ainsi le processus de décomposition de l'eau [8] (Figure I.7).



**Figure I. 7.** Effet de la lumière sur l'énergie de PEC en fonction avec de la tension supplémentaire appliquée [3].

### I. 1.6. Courant d'oxydation et courant de réduction

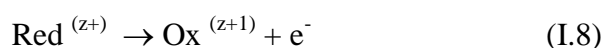
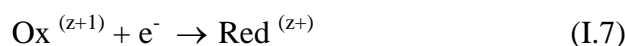
Les électrons et les trous peuvent diffuser de l'interface où ils sont produits vers l'intérieur selon le niveau de Fermi du semi-conducteur. Un courant d'oxydation ou courant anodique est compté par convention positivement. Il correspond à la diffusion des électrons lorsqu'ils sont majoritaires alors l'on aura un courant cathodique dans le cas où se sont les trous majoritaires qui diffusent. C'est à dire que le courant anodique se produit lorsqu'une oxydation a lieu à la surface de l'électrode. Le courant cathodique va correspondre au phénomène de réduction à la surface de l'électrode [7].

Dans le cas de l'anatase, la forme cristalline la plus active en photo-catalyse, la recombinaison (réaction des trous avec les espèces réductrices de l'électrolyte) est plus forte pour les trous. Ainsi les électrons sont plus nombreux que les trous : ce qui favorise un courant anodique suite à la diffusion de ces électrons vers l'arrière du contact. Au cours de la diffusion, ces électrons sont susceptibles d'être piégés par leurs accepteurs comme l'oxygène.

### I. 1.7. Electrolytes

Les électrolytes sont des conducteurs ioniques. Les charges sont localisées dans les orbitales moléculaires des espèces ioniques. Un électrolyte être inerte c'est-à-dire ne participe pas aux réactions de transfert de charges [9]. Un électrolyte est défini par un couple redox : Ox/Red.

Les réactions entre les deux espèces sont les suivantes :



### I. 1.8. Choix des électrodes pour le système PEC

Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques. Elles sont composées d'une couche de matériau catalytique et d'une couche de diffusion. La couche de diffusion est utilisée pour améliorer le passage du courant et faciliter le transport des réactifs et des produits [8].

Le choix des catalyseurs nécessite la prise en compte de plusieurs facteurs:

- L'activité catalytique vis-à-vis des réactions concernées.
- La stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte et des produits de la réaction.
- La stabilité électrochimique en fonction du potentiel des électrodes.
- Le coût.
- La facilité à former, sur les membranes, des dépôts poreux, homogènes, adhérents ayant des surfaces spécifiques importantes.
- La stabilité mécanique sous fort dégagement gazeux.
- La conductivité électronique.
- La morphologie (taille des cristaux, cristallinité, réseaux...).

### I. 2. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un matériau bon marché non toxique le plus utilisé dans le monde, il présente une bonne adhérence, une excellente dureté mécanique, une bonne stabilité chimique, un fort indice de réfraction et une bonne transparence dans le domaine du visible et du proche infrarouge [10]. Ce matériau a fait l'objet de nombreux travaux de recherches.

### I. 2.1. Choix de TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane est largement utilisé dans divers domaines, notamment dans la photo-catalyse et la photo-électrolyse, en raison des nombreux avantages qu'il offre [11,12]. Ce composé présente les caractéristiques suivantes :

- **Stabilité:** Le dioxyde de titane est un matériau stable, ce qui rend adapté à une utilisation à long terme [13].

-**Peu onéreux (Coût abordable):** Il est peu onéreux, ce qui en facilite l'utilisation dans différentes applications.

-**Non-toxicité :** Le dioxyde de titane est considéré comme non toxique, ce qui en fait un matériau sûr pour de nombreuses utilisations.

-**Efficacité en tant que photo-catalyseur:** Il est reconnu comme le photo-catalyseur le plus efficace, ce qui le rend idéal pour les réactions de dégradation de substances organiques nocives.

-**Transparence:** Le dioxyde de titane présente une bonne transparence dans le domaine visible et proche de l'infrarouge, ce qui lui confère des propriétés optiques intéressantes.

-**Utilisations diverses:** Le dioxyde de titane peut être utilisé dans des systèmes photo-catalytiques [14], la production d'hydrogène [15], des systèmes électro-chromes, des fibres optiques, des couches antireflets dans la conversion photovoltaïque [16] et des détecteurs de gaz [17].

**Recherches approfondies:** Ce matériau a été largement étudié, et ses propriétés cristallographiques, électroniques et optiques ont été explorées par différentes techniques d'analyse [18].

### I. 2.2. Propriétés du dioxyde de titane

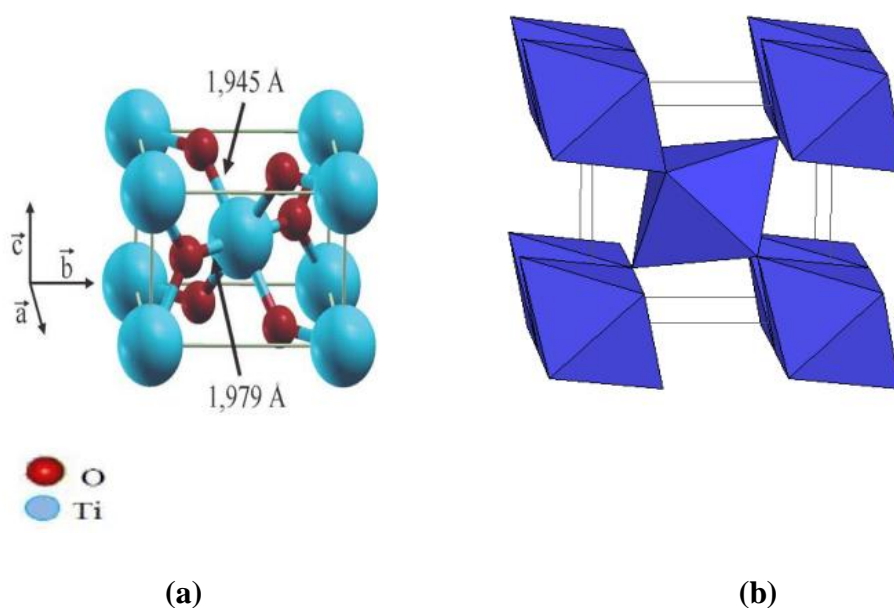
Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) existe sous plusieurs formes dont trois principales sont le rutile (R-TiO<sub>2</sub>), l'anatase (A-TiO<sub>2</sub>) et la brookite (B-TiO<sub>2</sub>). Néanmoins, dans les conditions de pression et de température particulières, quatre autres formes (columbite, baddeleyite, pyrite et fluorite) ont été observées [19]. Parmi ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, en particulier, l'anatase et le rutile.

### I. 2.2.1. Les propriétés structurales du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) existe pur dans la nature sous différentes formes minérales comme le rutil, l'anatase et la brookite.

#### 1. La structure rutil

La structure la plus stable du dioxyde de titane est le rutil, la maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un l'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets (figure I.8.b). Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) (figure I.8.a) octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å) [20]. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions.

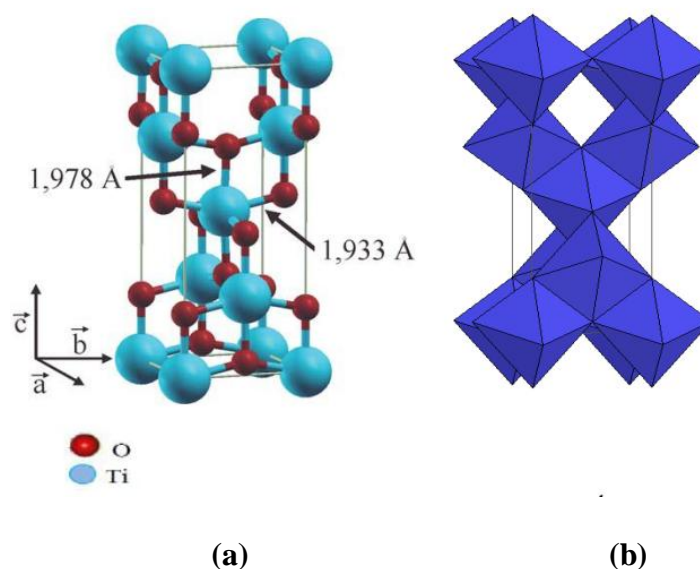


**Figure I. 8.** (a) Structure de la phase rutil de  $\text{TiO}_2$ , (b) : L'octaèdre de rutil [21].

#### 2. La structure anatase

La maille élémentaire est également tétragonale, mais la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutil (figure I.9.a) [22]. Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport toujours au rutil : quatre liaisons quasi équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque

atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV [23, 24]. Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible automatiquement en rutile à une température d'environ 820°C [25]. Les octaèdres sont peu distordus dans le cas du rutile et le maximum de déformation est atteint dans le cas de l'anatase. Les octaèdres de l'anatase présentent néanmoins une symétrie plus élevée que ceux de la brookite [21]. La phase anatase a aussi été étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses études sont également menées sur ces phases pour leurs applications en photo-catalyse [26].

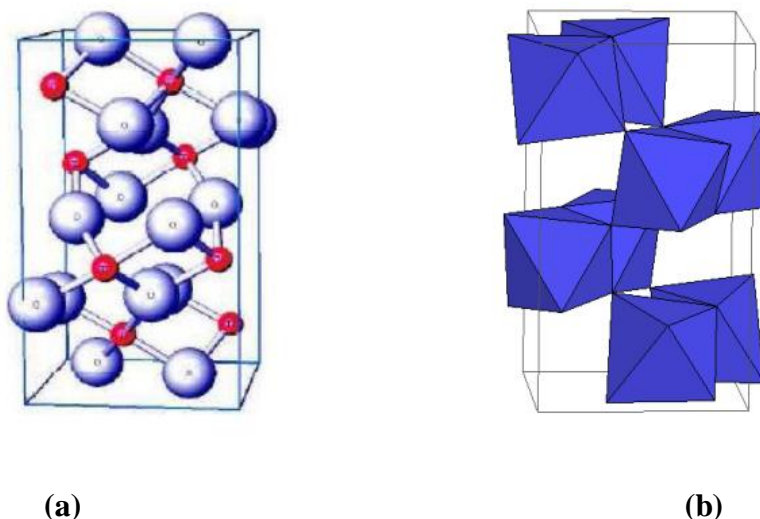


**Figure I. 9.** (a) La structure cristalline de l'anatase, (b) l'octaèdre de l'anatase [21].

### 3. La structure brookite

La troisième forme cristalline métastable du  $\text{TiO}_2$  est la brookite de la structure orthorhombique avec une structure plus complexe [27] (figure I.10.a), Bien que les distances soient similaires aux autres structures, elle se forme à des températures plus basses que celle du rutile, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile. Parmi les phases de  $\text{TiO}_2$  les structures de l'anatase et le rutile ont été obtenues en utilisant différentes méthodes et leurs propriétés ont été largement étudiées, mais les travaux concernant la préparation de brookite pur et l'étude de ses propriétés sont limités [28, 29].

La brookite et le rutile montrent presque les mêmes propriétés, telles que : la dureté et la densité ; jusqu'au l'année 2002, cette phase n'est pas largement étudiée [30]. De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique.



**Figure I. 10.** (a) La structure cristalline de brookite, (b) : L'octaèdre de brookite [21].

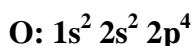
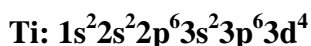
Les principales caractéristiques cristallographiques des phases communes du dioxyde de titane sont réunies dans le tableau suivant :

**Tableau I. 1.** Caractéristiques des minéraux contenant du  $\text{TiO}_2$

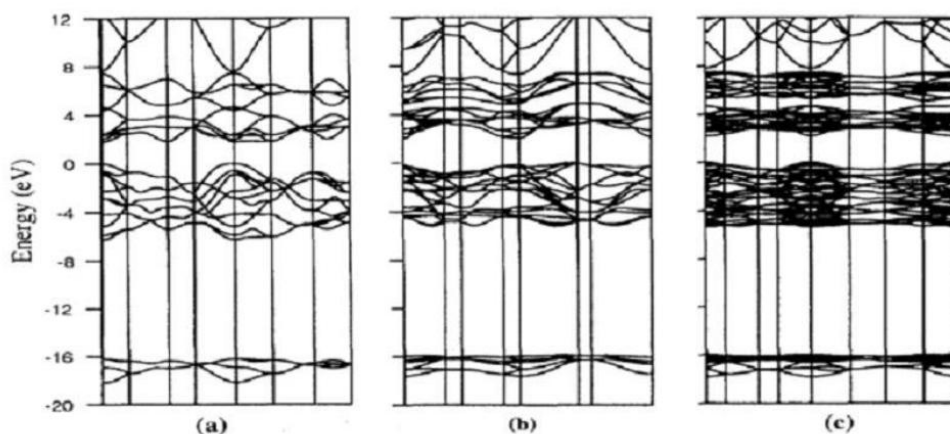
| Propriétés                         | Rutile                               | Anatase   | Brookite  |
|------------------------------------|--------------------------------------|---|---|
| Formule moléculaire                | $\text{TiO}_2$                       | =   | =   |
| Masse moléculaire (g/mol)          | 79,866                               | =   | =   |
| Système cristallin                 | Tétragonal                           | Tétragonal  | Orthorhombique  |
| Réseau de Bravais                  | Primitif P                           | Centré I  | Primitif P  |
| Couleur                            | Solide noir, rouge sombre, jaune vif | Solide brun, bleu, noir, incolore, grisâtre, verdâtre, jaune, rouge | Solide brun, brun rougeâtre, noir, brun jaune, orange |
| Densité ( $\text{g/cm}^3$ )        | 4,23~5,5                             | 3,82~3,97   | 4,08~4,18   |
| Point de fusion $^{\circ}\text{C}$ | 1843                                 | 1843  | 1830~1850   |
| Dureté (échelle de Mohs)           | 6,0~6,5                              | 5,5~6   | =   |

### I. 2.2.2. Propriétés électriques

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase à une bande interdite (band-gap) de 3.23 eV, sous sa forme rutile à un band-gap de 3.02 eV, et sous sa forme brookite à un band-gap de 3.1 eV. Ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. De ce fait, le TiO<sub>2</sub> est un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photocatalytique, mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [31]. La résistance électrique de TiO<sub>2</sub> est sensible à l'environnement gazeux, si bien qu'il peut être utilisé comme détecteur d'oxygène. La structure énergétique des bandes de TiO<sub>2</sub> se compose à des états de valence constitués par l'oxygène O et par des états de conduction constitués par le titane Ti. La structure électronique de l'oxygène et du titane ont les configurations suivantes:



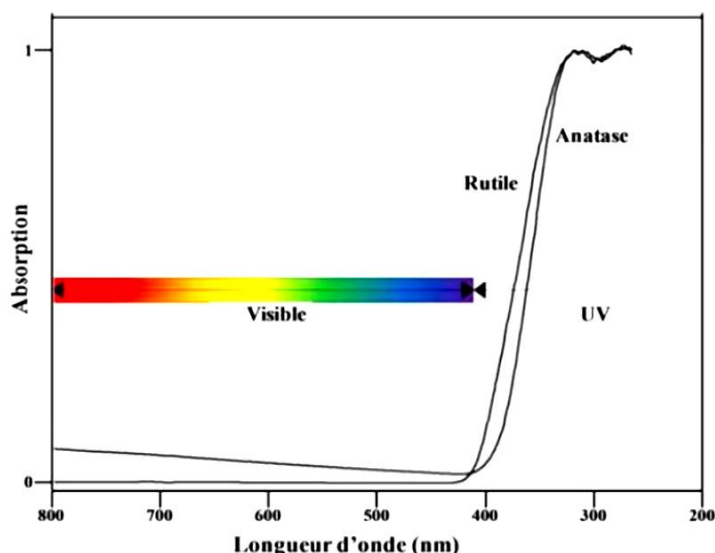
La transition se fait par le passage d'un électron de la bande de valence de l'oxygène (O: 2P) vers la bande de conduction de titane (Ti : 3d) avec une conduction de type n. Les propriétés électroniques du dioxyde de Titane varient selon le polymorphe étudié. On peut voir les états électroniques des motifs TiO<sub>6</sub> 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<sub>6</sub>. La figure I.11 présente les structures de bandes des trois polymorphes stables à basse pression du TiO<sub>2</sub> [11].



**Figure I. 11.** Structures des bandes calculées pour : rutile (a), l'anatase (b) et la brookite (c)

### I. 2. 2. 3. Propriétés optiques

Parmi les trois principales phases cristallines de  $\text{TiO}_2$ , le rutile possède l'indice de réfraction le plus élevé, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie. En outre,  $\text{TiO}_2$  en poudre possède un coefficient de diffusion élevé de la lumière visible, 96 % de la lumière étant réfléchi, ce qui conduit à une couleur blanche intense pour les peintures et les colorants alimentaires ou pharmaceutiques [32].



**Figure I. 12.** Absorption du dioxyde de titane dans le domaine de l'UV-visible [32].

### I. 3. Le dioxyde de titane nano-structuré

Dans les dernières années les structures nanométriques unidimensionnelles (1D) des matériaux ont suscité un intérêt croissant en raison de leur structure et leurs propriétés uniques telles que l'augmentation de la surface volumique. L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est l'un des matériaux les plus attractifs fonctionnels avec des propriétés fascinantes dans divers domaines. Les films de  $\text{TiO}_2$  avec des structures nanométriques unidimensionnelles (1D), comme les nanotubes, les nano-fils, les nano-tiges et les nano-fibres ont trouvé de nombreuses applications dans les capteurs, les cellules solaires, la dissociation de l'eau, la purification aqueuse. Dans le cas des semi-conducteurs de dimension nanométrique, l'effet de taille peut influencer de manière significative les propriétés optiques et électroniques du matériau donnant lieu à des «effets quantiques» qui se traduisent par une modification de la valeur du gap. Depuis, à l'aide du développement de nanotechnologie, le  $\text{TiO}_2$  nano-structuré fait l'objet de nombreuses activités de recherche, en raison de ses applications potentielles dans le domaine de la conversion et du stockage de l'énergie solaire, ainsi que dans le

domaine de la photo-catalyse. On peut citer l'application particulière des films nano-structurés de  $\text{TiO}_2$ , aux cellules photovoltaïques à colorant (ou cellules de Grätzel), dans lesquelles une grande surface spécifique de  $\text{TiO}_2$  imprégnée de colorant est souhaitable. Dans l'ordre chronologique d'utilisation de l'oxyde de titane nano-structuré, les nanoparticules ont donné lieu aux premières applications [33, 34].

En outre, au cours de ces dernières années, un grand nombre d'approches ont été appliquées avec succès pour synthétiser des films de  $\text{TiO}_2$  nano-structurés en surface (1D), par exemple : l'oxydation anodique des feuilles de titane, l'oxydation directe du titane avec du peroxyde d'hydrogène et le traitement hydrothermique à basse température [35].

#### **I. 4. Les propriétés semi-conductrices du dioxyde de titane**

Le caractère semi-conducteur de type n du dioxyde de titane, s'explique par la présence de lacunes d'oxygène. La présence de lacunes anioniques est alors compensée en charge par la présence d'ions  $\text{Ti}^{3+}$  parmi les cations  $\text{Ti}^{4+}$  du réseau de  $\text{TiO}_2$  [33].

##### **I. 4. 1. Comportement à l'obscurité**

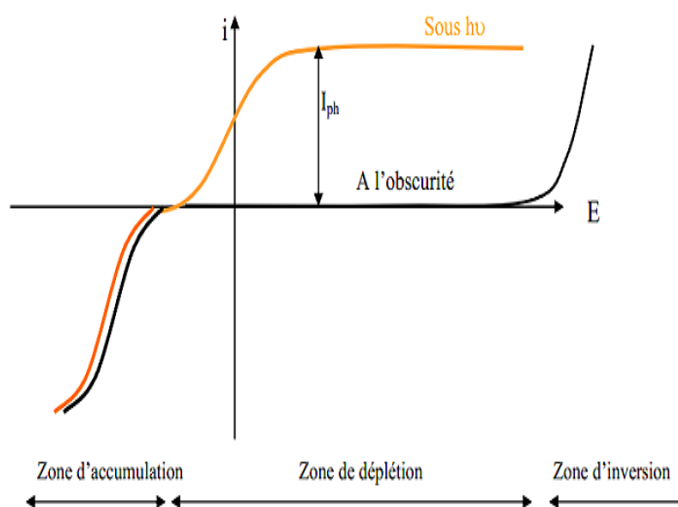
Lorsque la surface d'un semi-conducteur de type n est mise au contact d'une autre phase (liquide, gaz ou métal), le niveau de Fermi de  $\text{TiO}_2$  s'égalise avec le potentiel redox ou le potentiel appliqué à la surface. Les niveaux d'énergie des bandes, bande de conduction (BC) et bande de valence (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 zone de charge d'espace du semi-conducteur [11, 35].

##### **I. 4. 2. Comportement sous éclaircissement**

Lorsque le semi-conducteur est excité par une radiation lumineuse d'énergie supérieure à celle du gap, la génération de paires électrons-trous modifie la répartition des charges dans la zone de charge d'espace. Ainsi dans le cas d'un semi-conducteur de type n, la création de photoélectrons dans la BC entraîne un déplacement du niveau de Fermi vers des valeurs de potentiels plus négatives [11, 35].

La différence entre les potentiels en circuit ouvert à l'obscurité et sous éclaircissement est appelé «photo-potentiel». Simultanément lorsque la courbure des bandes est favorable (c'est-à-dire en situation de déplétion pour les porteurs majoritaires), les trous photo-générés sont entraînés vers la surface du semi-conducteur, donnant naissance à un photo-courant anodique.

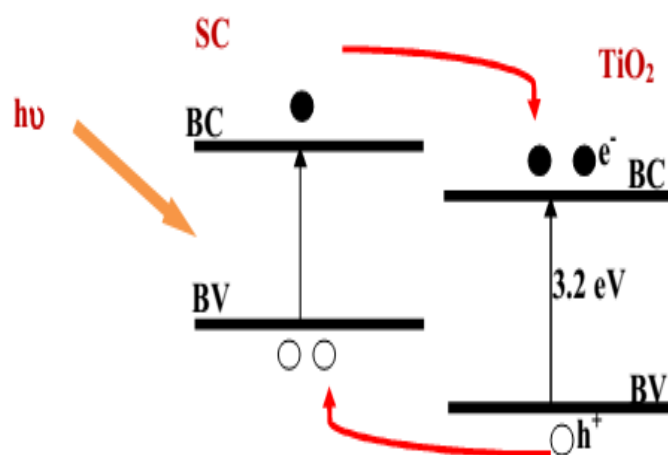
La Figure I.13 représente la comparaison des courbes du courant en fonction de potentiel ( $I = f(E)$ ) obtenues à l'obscurité et sous éclairage.



**Figure I. 13.** Courbe  $i = f(E)$  à l'obscurité et sous éclairage pour un semi-conducteur de type n.

### I. 5. Hétéro-structures SC/TiO<sub>2</sub>

Une approche alternative est d'associer TiO<sub>2</sub> à un composé absorbant aux longueurs d'onde du visible ou UV et capable de transférer son excitation à TiO<sub>2</sub> suivant ce principe, des cellules solaires photo-électrochimiques ont été développées par *Graetzel* en utilisant un colorant organique pour absorber l'irradiation visible et transférer ensuite l'électron photo-généré au TiO<sub>2</sub>. En effet, que la photosensibilisation mène à la dégradation du colorant. De plus, la photo-dégradation est beaucoup plus rapide lorsqu'elle met en jeu les trous photo-générés dans TiO<sub>2</sub>, plutôt que les électrons. Toutefois, ce concept peut être étendu en associant TiO<sub>2</sub> à un semi-conducteur absorbant dans le visible ou UV. On va étudier un exemple aux chapitres suivants (CuO-TiO<sub>2</sub>). TiO<sub>2</sub> permet d'obtenir une activité photo-catalytique sous des irradiations lumineuse. Plus généralement, l'augmentation de l'activité photo-catalytique qui peut être observée en associant TiO<sub>2</sub> à un autre SC résulte soit d'effets de séparation de charges, l'électron photo-généré dans le SC étant transféré sur le composé associé, soit de l'absorption de ce composé qui transfère alors son excitation à TiO<sub>2</sub> (figure I.14), Comme dans le cas des cellules solaires à colorant [11, 35].



**Figure I. 14.** Schéma du principe des transferts de porteurs de charges dans une hétéro-structure  $\text{TiO}_2$ /semi-conducteur (SC) appropriée.

## I. 6. Application du dioxyde de titane

En 1972, *Fujishima* et *Honda* découvrent le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de  $\text{TiO}_2$  et sous éclairage ultraviolet [4] et ouvrent la porte à toutes les applications du  $\text{TiO}_2$  qui font appel à ses propriétés photo-catalytiques. A partir de là, le  $\text{TiO}_2$  ne cesse d'être étudié et employé pour des applications essentielles comme la photo-catalyse [14], la production d'hydrogène [15], les dispositifs photovoltaïques [16], les détecteurs de gaz [17]. Ses propriétés, sa non-toxicité pour l'environnement ainsi que son relatif bas coût, en font donc un matériau de choix. Ainsi en 2004, la production mondiale était d'environ 4,4 millions de tonnes [36-37].

## I. 7. Oxyde de cuivre et ses propriétés

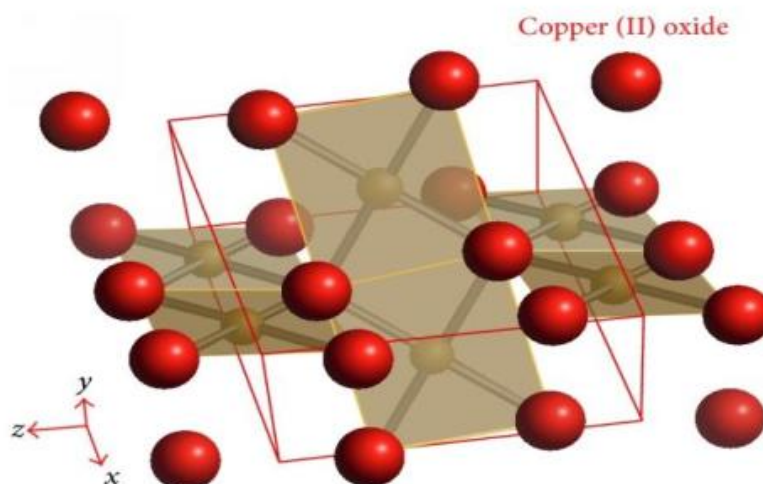
Le système Cu-O comporte de nombreuses phases distinctes. Le CuO est la phase la plus stable thermodynamiquement. C'est un composé qui présente un écart quasi-nul à la stœchiométrie. De plus, la solubilité de l'oxygène dans le cuivre est quasi-nulle.

### I. 7. 1. Le choix de CuO

Nous avons choisi dans notre étude l'oxyde de cuivre parce qu'il a des caractéristiques passionnantes, telle que l'abondance de ses composants dans la nature sa non-toxicité ainsi que l'inhibition chimique, et il a été utilisé dans de nombreuses applications telles que les détecteurs ou les piles au lithium, et en particulier les cellules solaires.

### I. 7. 2. Propriétés de CuO

Le CuO présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$ . Chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre): les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (Figure I.15) [38].



**Figure I. 15.** Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO (en couleur rouge Cu et en jaune O).

Le CuO possède des propriétés ferroélectriques [39]. Il est également utilisé comme agent de polissage des verres optiques ou comme pigment. Fan et al. (2004) ont élaboré des nano cristaux de CuO par une méthode de précipitation pyrolyse avec des distributions mono disperses entre 7 et 30 nm.

### I. 7. 3. Domaines d'Applications

Les propriétés physico-chimique spectaculaires des nano poudre d'oxyde cuivreux ouvrent des perspectives d'applications dans différents domaines fondamentaux comme la santé, l'énergie ou l'environnement. Sa stabilité structurale fait de lui un meilleur soutien des catalyseurs ou alors un catalyseur important. Il est également utilisé comme matériau d'anode dans les batteries au lithium aussi bien qu'en piles solaires. Il est utilisé comme fibre, céramique, détecteur de gaz, fabrication des produits phytopharmaceutiques et la fabrication de matériels électrique. Son grand potentiel d'application fait de lui un matériau attractif ce

qui a mené à développer les méthodes d'élaboration de cet oxyde à basse taille et à différentes morphologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique [40].

### **I. 8. Conclusion**

Nous avons décrit dans cette synthèse bibliographique la photo-électrolyse de l'eau, le principe de la photo-électrochimie, les propriétés structurales, optiques, électriques, de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et de l'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ) et leurs domaines d'applications.

# Chapitre II

## Méthodes de synthèse et Techniques de caractérisation

*Ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées tout au long de ce travail. La première partie traite succinctement de la préparation des matériaux : (a) les nano-fibres de  $\text{TiO}_2$  par la méthode hydrothermale, (b) la décoration de dioxyde de titane par des nanoparticules de l'oxyde de cuivre par la méthode d'immersion. La seconde partie de ce chapitre détaille les techniques de caractérisations utilisées pour analyser les propriétés physico-chimiques des matériaux préparés.*

## II. 1. Préparation de nano-fibres de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub> NFs) décorée par l'oxyde de cuivre (CuO)

### II. 1. 1. Elaboration des nano-fibres de TiO<sub>2</sub> par méthode hydrothermale

L'un des objectifs de cette première étape est de préparer des nano-fibres de TiO<sub>2</sub> de phase anatase déposés sur des plaques métallique de titane en utilisant la méthode hydrothermale. Au cours de la synthèse, une oxydation in situ est effectuée dans une bombe hydrothermale, suivie par une protonation dans un milieu acide, ensuite une calcination.

#### II. 1. 1. 1. Présentation de la méthode hydrothermale

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant [41]. D'une manière générale, c'est une technique pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition) [42, 43]. Jusqu'à ces derniers années, les solvants les plus utilisés étaient les solutions aqueuses, d'où la dénomination usuelle de « synthèse hydrothermale ». La voie hydrothermale nous permet le contrôle de la morphologie et les dimensions des particules en utilisant des autoclaves spécifiques [44]. Le mélange homogène des précurseurs est obtenu en solution au niveau moléculaire de sorte que les matériaux à plusieurs composants pourront être formés à des basses températures. L'utilisation d'eau comme solvant et les basses températures, la synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produit purs et bien cristallisés.

La méthode hydrothermale est largement utilisée pour la synthèse de divers matériaux, tels que les oxydes métalliques, les nanomatériaux, les nanoparticules et les matériaux composites.

Les instruments utilisés sont des autoclaves. Ce sont généralement des cylindres d'acier à paroi épaisse dans lequel est insérée une chemise en téflon (Figure II.1) avec un joint hermétique qui doit résister à des températures et des pressions élevées pendant la longue durée de synthèse. En outre, l'autoclave doit être inerte par rapport au solvant. La fermeture de l'autoclave est très importante.



**Figure II. 1.** Image représentant les différentes pièces d'une bombe hydrothermale (autoclave).

Voici les principaux aspects de la méthode hydrothermale:

- **Réacteur:** La méthode hydrothermale nécessite l'utilisation d'un réacteur fermé capable de résister aux températures et pressions élevées. Le réacteur est généralement composé d'un contenant en acier inoxydable ou en Téflon pour résister à la corrosion et aux conditions extrêmes.
- **Préparation de la solution:** Une solution réactive est préparée en dissolvant les précurseurs appropriés dans un solvant, généralement de l'eau. La composition chimique et la concentration des précurseurs sont soigneusement ajustées pour obtenir le matériau souhaité.
- **Chargement du réacteur:** La solution réactive est placée dans le réacteur, suivi du substrat sur lequel la croissance ou la réaction doit avoir lieu. Le substrat peut être préalablement préparé ou simplement immergé dans la solution.
- **Sceau hermétique:** Le réacteur est fermé hermétiquement pour empêcher toute fuite de la solution et maintenir les conditions de température et de pression requises. Des joints et des boulons sont utilisés pour assurer l'étanchéité.
- **Chauffage et maintien des conditions:** Le réacteur est chauffé à une température spécifique et maintenu à une pression constante pendant une durée déterminée. Cela peut être réalisé en utilisant un four ou un autoclave à contrôle de température.
- **Refroidissement et récupération:** Après la période de traitement, le réacteur est progressivement refroidi à température ambiante. Une fois refroidi, le réacteur est

ouvert et les échantillons sont récupérés pour un post-traitement éventuel, tels que le lavage, le séchage ou la calcination.

### II. 1. 1. 2. Les avantages de la synthèse hydrothermale

La méthode hydrothermale présente, potentiellement, plusieurs avantages par rapport aux autres types de synthèse :

- La synthèse des matériaux à l'état solide par voie habituelle à des températures élevées.
- La méthode hydrothermale permet de former des réseaux en conservant les interactions faibles (liaisons hydrogènes, interactions de Van der Waals, etc..) qui sont impliquées dans l'auto assemblage des précurseurs moléculaires.
- On peut aussi contrôler par voie hydrothermale la morphologie et les dimensions des particules en utilisant des autoclaves spécifiques.
- Le mélange homogène des précurseurs est obtenu en solution au niveau moléculaire de sorte que les matériaux à plusieurs composants pourront être formés à une température beaucoup plus basse qu'en conditions normales.
- La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produit purs et bien cristallisés.
- L'eau est le solvant le plus largement étudié, spécifiquement en raison de la place de la synthèse hydrothermale dans les phénomènes géologiques qui se produisent dans la croûte terrestre, dans ce cas, la chimie des ions en solution est considérablement modifiée car les propriétés de l'eau sont influencées par la température et la pression [45].
- Les phases cristallines créées dans les conditions sont stable ou métastable.
- Le procédé est adapté à la croissance de gros cristaux de qualité.
- la croissance des cristaux est contrôlable.
- La température de dépôt est relativement faible.
- le taux de dépôt est relativement élevé.
- La possibilité d'effectuer un dépôt sur un substrat non plan quelque soit sa topographie.
- l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses.

La méthode hydrothermale présente plusieurs avantages, notamment la possibilité de contrôler la taille, la morphologie et la structure des matériaux synthétisés. Elle permet également la synthèse de matériaux dans des conditions douces, évitant ainsi l'utilisation de températures et de pressions extrêmes. De plus, la méthode hydrothermale est relativement simple et économique par rapport à d'autres techniques de synthèse.

### **II. 1. 1. 3. Les inconvénients**

Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent : les réactifs utilisés, les conditions de la température et de la pression, le temps de réaction, les conditions de PH du milieu,... alors les réactions sont parfois non reproductibles. Elle conduit souvent à l'obtention de produits poly-phasiques. Non-observation de l'évolution du système lors de réaction [46].

### **II. 1. 1. 4. Paramètres de synthèse**

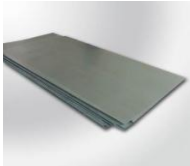




De nombreux paramètres influencent la synthèse hydrothermale:

- La nature des réactifs de départ,
- La température de réaction,
- Le temps de réaction,
- La nature et le volume de solvant,
- La stœchiométrie et le rapport molaire de la réaction.

### **II. 1. 1. 5. Produits chimiques utilisés (Les réactifs)**

La solution de départ est constituée en général par : un ou plusieurs précurseur(s), un solvant (en général l'eau) et éventuellement un catalyseur (acide, basique...), Pour préparer les couches minces à base de  $TiO_2$  nous avons utilisé le titane, peroxyde d'hydrogène et Hydroxyde de sodium comme source précurseur. Le tableau suivant récapitule les différents réactifs utilisés au cours de la synthèse hydrothermale et immersion.





**Tableau II. 1.** La formule, la pureté, l'apparence et le fournisseur des produits chimiques utilisés dans ce travail.

| Réactifs                              | Formule                       | Apparence                                | Fournisseur    | Photo   |
|---------------------------------------|-------------------------------|--|----------------|---|
| Feuilles de titane métallique (99.6%) | Ti                            | Epaisseur est 3 mm, Blanc argenté        | Goodfellow     |    |
| Pyroxyde d'hydrogène (30%)            | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Liquide transparent, incolore, inodore   | VWR            |    |
| Hydroxyde de sodium (98%)             | NaOH                          | Solide de forme pastilles, blanc inodore | Riedel-de Haen |   |
| Acide Chlorhydrique (37%)             | HCl                           | Liquide incolore                         | VWR            |  |
| Acide oxalique (98%)                  | HOOC-COOH                     | cristaux incolores inodores              | Sigma-Aldrich  |  |

### II. 1. 1. 6. Appareils et équipements

Nous avons utilisé plusieurs appareils disponibles dans le laboratoire afin de préparer et caractériser nos échantillons. Ces appareils sont présentés dans le **tableau II. 2.**

Tableau II. 2. Caractéristiques des appareils/équipements utilisés.

| Appareil utilisé            | Description  | Photo   |
|-----------------------------|--|---|
| <b>Balance analytique</b>   | Une balance analytique : (OHAUS ADVENTURER). Sa précision d'affichage : $10^{-4}$ g, et sa portée maximale : 120 g .   |    |
| <b>Agitateur magnétique</b> | Un agitateur magnétique :(Nahita Magentic stirrer Model N°690/1). Cet agitateur a une plaque-chauffante métallique avec revêtement époxy Plaque en aluminium anodisé où la température maximale est limitée à 180°C. La précision de contrôle dans les milieux de la sonde de température est de $\pm 10$ °C.<br><br>Vitesse: 100-2000 r.p.m |    |
| <b>Autoclave</b>            | Autoclave est généralement des cylindres d'acier à paroi épaisse dans lequel est insérée une chemise en téflon avec un joint hermétique qui doit résister à des températures et des pressions élevées pendant la longue durée de synthèse.   |  |
| <b>Four électrique</b>      | Un four électrique : (Nabertherm GMBH B-180). Sa température maximale est de 1200 °C.  |  |

### II. 1. 1. 7. Mode opératoire

#### a. Préparation des substrats

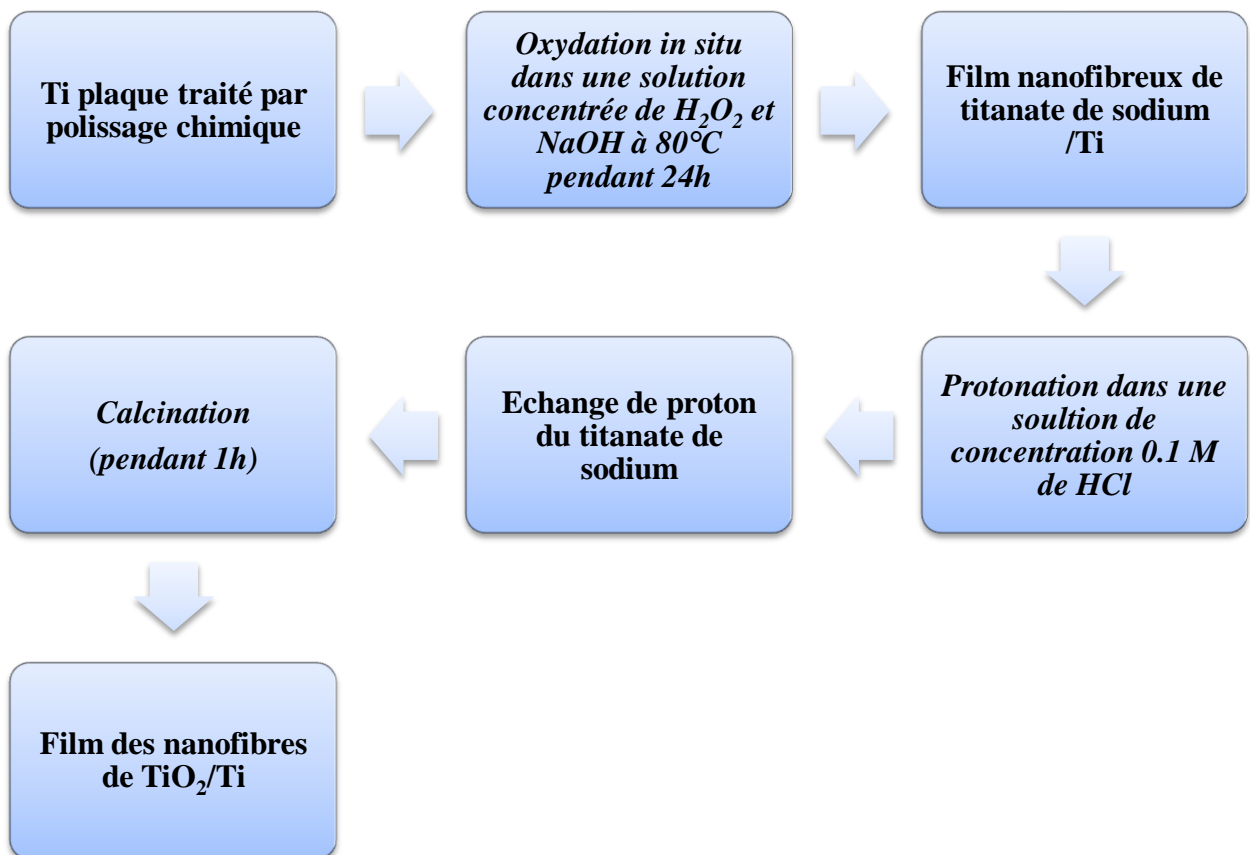
Les échantillons de Ti ont été découpés en échantillons de dimensions  $20 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ . Après un polissage mécanique, les substrats de Ti ont été nettoyés avec l'éthanol sous vibration ultrasonique pendant 10 min. Ensuite ils ont subi un polissage chimique dans une

solution de 5 % en poids d'acide oxalique à 100 °C pendant 2 h, enfin rincés à l'eau distillée et séchés avec l'air comprimé.

### *b. Traitement hydrothermique*

Chaque échantillon est soumis dans une solution mixte de  $H_2O_2$  (30 % en poids) et de NaOH (10 M) dans un autoclave de téflon qui est maintenu à 80 °C pendant 24 h. L'autoclave est refroidi jusqu'à la température ambiante et l'échantillon de Ti est rincé délicatement avec l'eau distillée puis séché.

Les échantillons obtenus ont été subit cycles d'échange ionique dans 50 ml de HCl pendant 2h, ensuite rincés avec l'eau distillée, séchés à 80 °C pendant 1h, enfin calcinés pendant 1h. Nous avons résumé la préparation des NFs de  $TiO_2$  pur par un diagramme (Figure II.2).



**Figure II. 2.** Diagramme représente les étapes de préparation des NFs de  $TiO_2$ .

## II. 1. 2. Décoration des NFs de TiO<sub>2</sub> par des NPs de CuO par la méthode d'Immersion

Notre objectif est de préparer des films nano-structurés en déposant des NPs de CuO préparées par le procédé immersion sur la surface de TiO<sub>2</sub>/Ti NFs préparé par la méthode hydrothermale afin d'en améliorer certaines propriétés notamment les propriétés photo-électrochimiques.

### II. 1. 2. 1. Présentation de la méthode d'immersion

L'immersion est une technique couramment utilisée en chimie et en science des matériaux pour déposer ou recouvrir des substrats avec un matériau souhaité. Elle implique l'immersion complète du substrat dans une solution contenant le matériau à déposer [47].

Cette méthode de synthèse peut se décomposer en deux opérations unitaires qui sont:

- **Immersion du substrat:** Le substrat est soigneusement immergé dans la solution. L'immersion peut être effectuée à l'aide d'un support approprié pour maintenir le substrat en place.
- **Temps d'immersion:** Le substrat reste immergé dans la solution pendant une période bien déterminée. La durée de l'immersion peut varier en fonction du matériau à déposer, de l'épaisseur souhaitée.
- **Rinçage et séchage:** Après l'immersion, le substrat est retiré de la solution et soigneusement rincé pour éliminer tout excès du matériau non adhérent. Ensuite, il est séché à l'air.
- **Traitement post-immersion (facultatif):** le substrat peut subir un traitement supplémentaire après l'immersion, tel que le traitement thermique pour améliorer l'adhérence du matériau ou pour induire des réactions chimiques spécifiques.

### II. 1. 2. 2. Les avantages de la synthèse immersion

La méthode d'immersion présente des avantages tels que sa simplicité, sa polyvalence et sa capacité à déposer des matériaux sur des substrats de différentes formes et tailles. Cependant, elle peut être limitée en termes de contrôle précis de l'épaisseur du dépôt et de l'uniformité sur de grandes surfaces, par rapport à d'autres techniques plus avancées telles que l'évaporation sous vide ou le dépôt en phase vapeur chimique (CVD).

La méthode de synthèse par immersion présente plusieurs avantages qui en font une technique attrayante pour la fabrication des matériaux:

✓ **Simplicité:** La méthode d'immersion est relativement simple et facile à mettre en œuvre. Elle ne nécessite pas d'équipements complexes ou coûteux, ce qui la rend accessible aux chercheurs et aux laboratoires ayant des ressources limitées.

✓ **Polyvalence:** La technique d'immersion peut être utilisée pour déposer des matériaux sur une grande variété de substrats, y compris des substrats de formes et de tailles différentes. Elle peut également être adaptée pour déposer des matériaux sur des surfaces poreuses ou en trois dimensions.

✓ **Contrôle de l'épaisseur:** En ajustant la concentration de la solution et la durée d'immersion, il est possible de contrôler l'épaisseur du matériau déposé avec une certaine précision. Cela permet de fabriquer des revêtements minces ou des couches plus épaisses en fonction des besoins spécifiques.

✓ **Uniformité:** La méthode d'immersion peut produire des dépôts uniformes sur des surfaces planes, ce qui est essentiel pour de nombreuses applications. Cependant, il est important de noter que l'uniformité peut être plus difficile à atteindre sur de grandes surfaces ou des substrats complexes.

✓ **Coût abordable:** Comparée à certaines techniques de dépôt plus avancées telles que l'évaporation sous vide ou le dépôt en phase vapeur chimique (CVD), la méthode d'immersion est généralement plus économique en termes de coût des équipements et des matériaux.

✓ **Faible température de traitement:** La méthode d'immersion est souvent réalisée à la température ambiante ou à des températures relativement basses, ce qui permet d'utiliser des substrats sensibles à la chaleur.

✓ **Adhérence améliorée:** La méthode d'immersion peut favoriser une bonne adhérence du matériau déposé sur le substrat, en particulier lorsque des étapes de préparation appropriées sont effectuées, telles que le nettoyage et l'activation de surface.

### II. 1. 2. 3. Les inconvénients de la synthèse immersion

Bien que la méthode de synthèse par immersion présente de nombreux avantages, elle comporte également quelques inconvénients potentiels. Voici certains inconvénients associés à cette méthode :

✓ **Contrôle limité de la morphologie:**

La méthode d'immersion peut avoir des limitations en termes de contrôle précis de la morphologie des matériaux déposés. La forme et la structure des dépôts peuvent être influencées par divers facteurs, tels que la cinétique de la réaction, la concentration de la

solution et la nature du substrat, ce qui peut rendre difficile l'obtention de morphologies spécifiques.

✓ **Uniformité limitée sur de grandes surfaces:**

Bien que la méthode d'immersion puisse produire des dépôts uniformes sur des surfaces planes, il peut être plus difficile d'atteindre une uniformité parfaite sur de grandes surfaces ou des substrats complexes. Des gradients de concentration ou des variations d'épaisseur peuvent apparaître, ce qui peut être préjudiciable à certaines applications.

✓ **Contrôle limité de l'épaisseur à l'échelle nanométrique:**

Bien que la méthode d'immersion permette de contrôler l'épaisseur du matériau déposé dans une certaine mesure, il peut être difficile d'obtenir un contrôle précis à l'échelle nanométrique. Des variations d'épaisseur peuvent se produire en fonction de la surface du substrat et de la cinétique de la réaction, ce qui peut limiter son utilisation dans des applications nécessitant une précision nanométrique.

✓ **Temps du traitement prolongé:**

La méthode d'immersion peut nécessiter des temps de traitement prolongés pour obtenir des dépôts de la taille et de l'épaisseur souhaitée. Les vitesses de réaction peuvent être relativement lentes, en particulier lors de la formation de couches plus épaisses, ce qui peut entraîner des temps de traitement plus longs.

✓ **Sensibilité aux conditions de traitement:**

La méthode d'immersion peut être sensible aux conditions de traitement, telles que la température, la pression et le pH de la solution. Des variations dans ces paramètres peuvent influencer la cinétique de la réaction et la qualité des dépôts, nécessitant un contrôle précis des conditions expérimentales.

✓ **Limitations des matériaux utilisables:**

La méthode d'immersion peut être limitée en termes de matériaux qui peuvent être déposés. Certains matériaux peuvent être moins compatibles avec la méthode d'immersion en raison de leur solubilité ou de leur cinétique de réaction spécifique, limitant ainsi la gamme de matériaux pouvant être synthétisés par cette méthode. Il est important de prendre en compte

ces inconvénients lors de l'utilisation de la méthode d'immersion et de choisir la méthode de synthèse la plus appropriée en fonction des exigences spécifiques de l'application et des matériaux cibles. Haut du formulaire

#### II. 1. 2. 4. Mode opératoire

La préparation de nanoparticules d'oxyde de cuivre s'est effectuée à partir de trois étapes :

##### a. Première étape: préparation de solution

Nous avons choisi une solution aqueuse de volume bien défini (10 ml d'eau des ionisée) contenant un précurseur  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  d'une masse 0.17g (0.1M), dans un verre nous faisons homogénéiser cette solution avec un agitateur magnétique à l'ambiante pendant 5 min (Voir la figure II.3.a).

##### b. Deuxième étape : Immersion (imprégnation)

Nous mettons la plaque de  $\text{TiO}_2$  NFs sont immergées dans la solution précédente. Ensuite, les plaques sont laissées en immersion dans la solution pendant 20 min à température ambiante  $16^\circ\text{C}$  (Voir la figure II. 3.b).



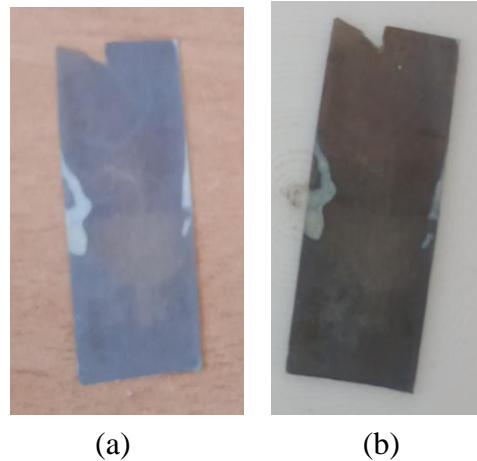
(a)

(b)

**Figure II. 3.** Photos présentent les différentes étapes de décoration de NFs de  $\text{TiO}_2$  par les NPs de  $\text{CuO}$  (a) Préparation de la solution et (b) le substrat immergé dans la solution.

### c. Troisième étape: Calcination

La plaque de TiO<sub>2</sub> NFs/Ti décorés par les NPs de CuO est calcinée au four à 180°C pendant 2h. Les échantillons obtenus avant et après décoration sont représentés sur la figure II.4 (a-b).



**Figure II. 4.** Photos des échantillons préparés: (a) avant décoration (TiO<sub>2</sub> NFs) et (b) après décoration (CuO-TiO<sub>2</sub>).

## II. 2. Techniques de caractérisation

Dans la caractérisation structurale de nos échantillons et vu leurs spécificités, nous sommes plus focalisés sur :

### II. 2. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX), est l'une des méthodes les plus courantes pour accéder à la structure des phases inconnues pouvant se trouver seules ou en mélange. Elle est utilisée le plus souvent sur couche mince ou poudre, et permet d'identifier les minéraux constituant la matière picturale (la composition chimique). Cette méthode donne aussi accès à des informations sur l'état de cristallinité et sur certains défauts de structure, pouvant être induits par l'action du chauffage [48].

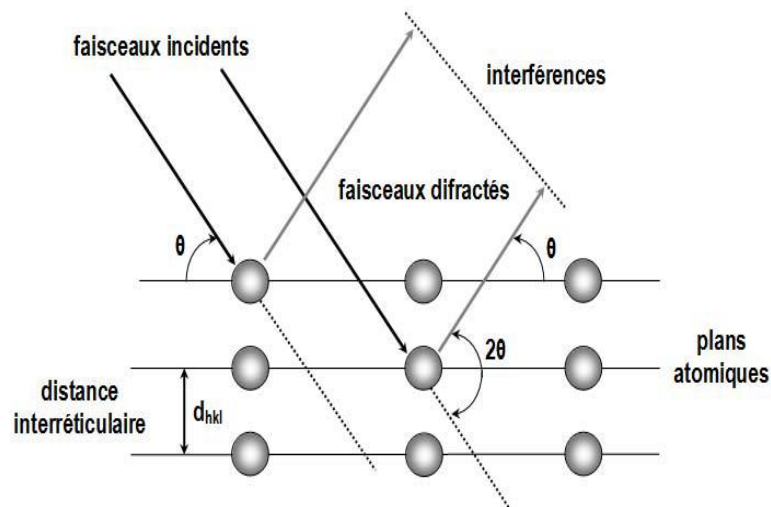
#### II. 2. 1. 1. Principe

Cette méthode de caractérisation structurale est basée sur l'observation d'interférence constructive des rayons X réfléchis par les différents plans (hkl) des structures cristallines. La production d'interférences constructives dépend de l'angle de diffraction des rayons X et de la

distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  caractéristique de ces plans exprimée par la loi de Bragg [49]. Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'atomes. La figure II.5 représente une coupe de plans réticulaires, espacés d'une distance  $d_{hkl}$ . L'angle  $\theta$  détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. La différence de chemin optique entre les deux rayons représentés vaut  $2 d_{hkl} \sin\theta$ . Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier  $n$  de longueur d'onde  $\lambda$ . Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont déterminées par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

Elles correspondent à des « pics de diffraction » dans les diffractogrammes représentant l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle d'incidence.



**Figure II. 5.** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons [50].

La détermination de la structure cristalline d'un échantillon s'effectue alors par analyse des diffractogrammes sur la base de données répertoriée.

### II. 1. 2. 2. Appareillage et conditions expérimentales

Les analyses de diffractions de rayons X exercés sur nos échantillons ont été réalisées avec un diffractomètre de marque Panalytical, modèle Empeyrean (Figure II.6) équipé d'une source  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), qui se trouve au sein du laboratoire de Transformations de Phase (université Constantine 1). Les diffractomètre de rayons X aux larges angles ont été enregistrés pour des valeurs de  $2\theta$  comprises entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$ . Les pics observés sur les diffractogrammes ont été indexés en utilisant la base des données.



**Figure II. 6.** Diffractomètre X'Pert PRO (Panalytical) utilisé pour l'analyse des nano-fibres avant et après décoration.

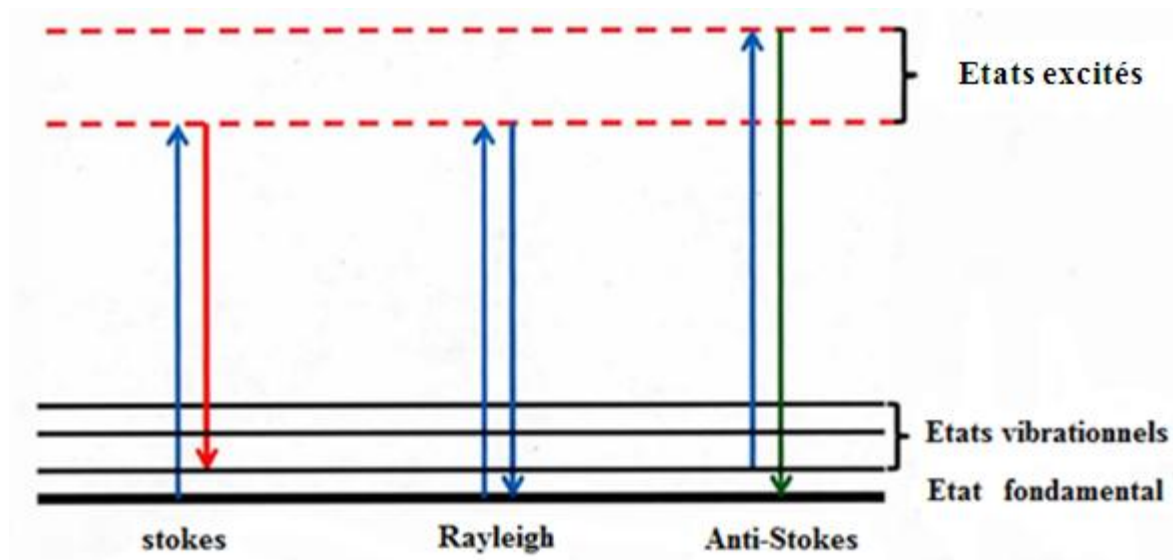
## II. 2. 2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman découverte par Sir Raman et Krishnan en 1928 est basée sur le phénomène de diffusion inélastique d'un faisceau lumineux monochromatique. Cette technique consiste essentiellement à observer les modes vibrationnels et rotationnels dans un matériau. Ce type de spectroscopie permet d'acquérir des informations sur les vibrations moléculaires pouvant mener à l'identification des structures chimiques de composés tant organiques qu'inorganiques, ainsi qu'à leur quantification [51].

### II. 2. 2. 1. Principe

Lorsqu' une source de lumière monochromatique comme un rayon laser entre en contact avec un échantillon, trois phénomènes peuvent se produire : la diffusion, l'absorption et la transmission de la lumière. La diffusion peut être élastique ou inélastique.

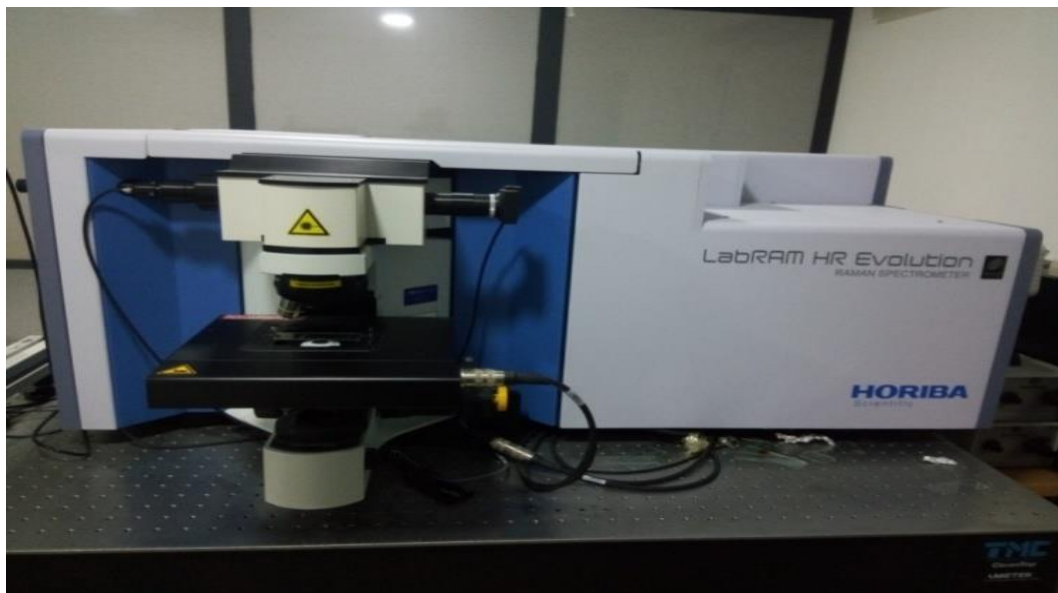
La diffusion inélastique est le phénomène le plus intéressant pour la spectroscopie Raman et correspond à un décalage de la fréquence du photon diffusé à de plus basses ou plus hautes fréquences. Ce phénomène est accompagné par l'apparition des bandes Stokes et anti-Stokes. La raie Stokes correspond à un état vibrationnel ayant une énergie plus élevée que l'énergie de l'état fondamental d'une molécule, tandis que la raie anti-Stokes représente un niveau d'énergie moins élevée que l'énergie fondamentale [51]. Ces raies sont visibles dans le spectre Raman et le shift observé mesuré en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) correspond à ce décalage en énergie causé par la diffusion inélastique du faisceau laser sur l'échantillon (figure II.7).



**Figure II. 7.** Processus de diffusion de la lumière en spectroscopie Raman [51].

### II. 2. 2. 2. Appareillage et conditions expérimentales

Les analyses ont été réalisées avec une source laser de longueur d'onde 473 nm en utilisant un spectromètre Raman de type HORIBA labRam HR Evolution présenté dans la figure II.8. Piloté par un micro-ordinateur.



**Figure II. 8.** Spectromètre Raman HORIBA Labram.

### II. 2. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

#### II. 2. 3. 1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer les détails de l'ordre du centième du nanomètre, grâce à la

profondeur de champ. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétro diffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétro diffusés, la proportion dépend de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétro diffusés permettent d'observer le contraste chimique.

### II. 2. 3. 2. Appareillage et conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage JEOL JSM-7100F à 200kV, les observations ont porté sur la surface avant et après décoration.

### II. 2. 4. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolets (200 nm-400 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750 nm-1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent des transitions électroniques entre états fondamentaux et états excités, ce qui cause l'absorption de certaines raies du rayonnement incident. Cette technique de caractérisation fournit des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser : la transmission (T), l'absorption (A) et la réflexion (R) de la lumière.

#### II. 2. 4. 1. Principe

Cette spectrophotométrie consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, le plus souvent en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert. Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité  $I$  de la lumière transmise est donc inférieure à  $I_0$ . On définit l'absorbance A et la transmittance T de la solution comme:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.2})$$

$$A = -\log T \quad (\text{II.3})$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

Il est aussi possible d'enregistrer les spectres d'absorption de solide en travaillant en réflexion diffuse grâce à une sphère d'intégration optiquement transparente, plutôt qu'en transmission. Cette technique est très utile pour mesurer la largeur de la bande interdite d'un semi-conducteur.

#### II. 2. 4. 3. Détermination de la valeur du gap

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau semi-conducteur plusieurs approches sont possibles, selon qu'il se présente sous forme d'un sol, d'une poudre ou d'une couche mince sur métal (opaque). Dans un cas le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode absorption, dans l'autre en mode réflexion diffuse.

L'absorption de photon due à l'excitation des électrons de la bande de valence du semi-conducteur à étudier vers sa bande de conduction, d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite, le gap, entraîne l'apparition d'une large bande intense à partir de l'UV dans le spectre d'absorption. L'intersection de la pente de la partie descendante de la bande avec l'axe des abscisses détermine la valeur du gap en longueur d'onde. Pour l'exprimer en eV il suffit de la convertir comme indiqué ci-dessous:

$$E(\text{eV}) = \frac{1240.8}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{II.4})$$

#### II. 2. 4. 4. Appareillage et conditions expérimentales

En mode réflexion diffuse, l'appareil mesure la lumière diffusée par l'échantillon et celle diffusée par une référence, généralement du teflon (le blanc). Dans le cadre de notre étude, nous avons mesuré l'absorbance de nos couches minces en utilisant le Spectrophotomètre UV-Vis model Jasco V-670 de gamme spectrale (250 – 800nm), qui se trouve au sein du laboratoire de céramique, université de Constantine 1 (Figure II.9).



**Figure II. 9.** Photo du spectromètre UV-Visible.

## II. 2. 5. Propriétés photo-électrochimiques (PEC)

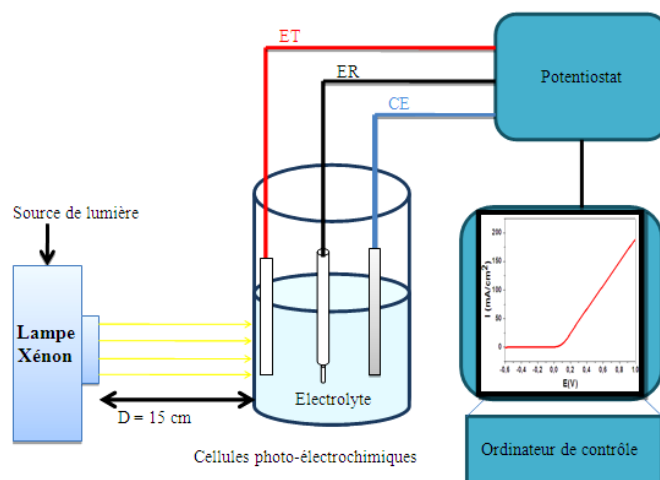
### II. 2. 5. 1. Montage photo-électrochimique

Nous utilisons un montage potentiostatique à trois électrodes. Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes:

- **L'électrode de référence (ER):** c'est l'électrode qui nous permet de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail. L'électrode de référence utilisée est une électrode de Ag/AgCl.

- **La contre électrode (électrode auxiliaire) (CE):** c'est une électrode de platine (Pt) disposée en parallèle avec l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.

- **L'électrode de travail (ET) :** les plaques de  $\text{TiO}_2$  NFs/Ti avant et après décoration par les NPs de CuO. Ces électrodes sont émergées dans une cellule de quartz de 80 ml de volume, qui contient une solution électrolyte de NaOH (1M). Le montage de PEC est représenté sur la figure II.10. La photographie est représentée sur la figure II. 11. La lumière est focalisée sur l'électrode à l'aide d'une lentille intégré dans la lampe. Les données ont été obtenues sur un potentiostat Solartron SI 1287 ELECTROCHEMICAL INTERFACE instrument.



**Figure II. 10.** Montage expérimentale utilisé dans les tests PEC.

### II. 2. 5. 2 Description de l'expérience

On introduit dans la cellule de quartz une solution non tamponnée de NaOH (1M) utilisé comme électrolyte. La vitesse de balayage a été fixée à 10 mV/s. Toutes les expériences ont alors été réalisées à la température ambiante du laboratoire. Les trois électrodes sont émergées dans la solution. Les mesures photo-électrochimiques (photo-courant) ont été effectuées sous illumination (ont été illuminées en utilisant une lampe Xénon) et dans l'obscurité sur les échantillons de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  et  $\text{CuO-TiO}_2/\text{Ti}$ . La surface éclairée est de dimension de  $1 \text{ cm}^2$ . La distance entre la lampe et la cellule est fixée à 15 cm. Le système est alors éclairé et un photo-courant est observé lorsqu'on éclaire les électrodes photosensibles. Pour les mesures de photo-courant, on a utilisé une lampe Xénon de puissance 150 W et une cellule à trois électrodes mentionnées ci-dessus comme le montre la photo suivante (figure II.11).



**Figure II. 11.** Photographie du Montage photo-électrochimique.

**II. 3. Conclusion**

Nous avons décrit la préparation de nano-fibres de dioxyde de titane déposées sur des plaques métalliques de titane par la méthode hydrothermal.

Nous avons également choisi la méthode d'immersion pour préparer les nanostructures de CuO-TiO<sub>2</sub>/Ti en raison de sa facilité de mise en œuvre, de son faible coût de fonctionnement et de sa reproductibilité. Et finalement nous avons décrit les différentes techniques de caractérisations utilisées dans cette étude pour caractériser les nanostructures (TiO<sub>2</sub> NFs et CuO-TiO<sub>2</sub> NFs) préparés précédemment.

# Chapitre III

## Résultats et Discussion

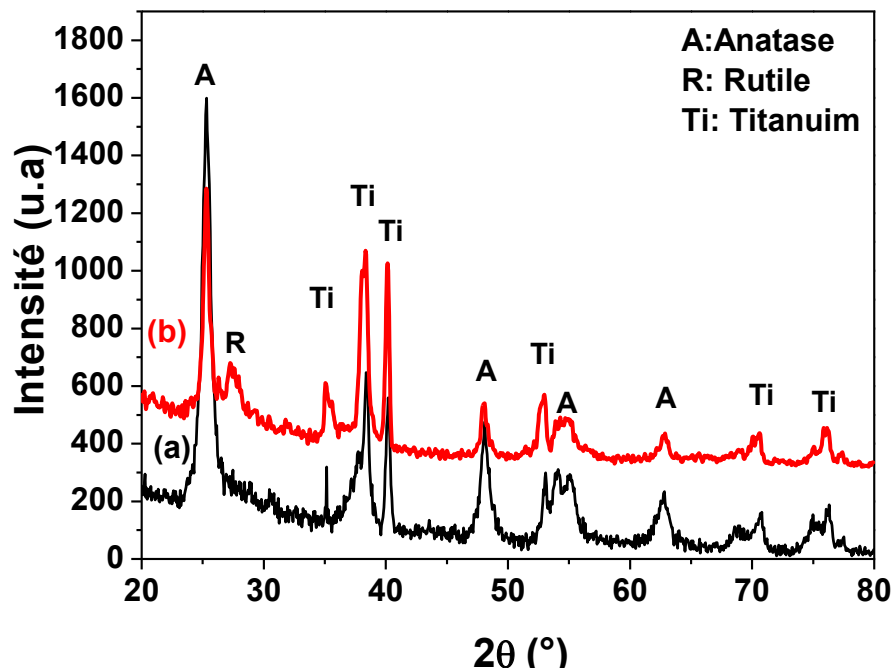
*Dans ce chapitre nous allons présenter discuter et interpréter les résultats obtenus sur les matériaux synthétisés dans ce travail. Les techniques de caractérisation de ces matériaux utilisées dans cette étude sont : la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman pour la détermination de la structure cristallographique, l'analyse par spectrophotométrie UV-visible pour étudier les propriétés optiques et la microscopie électronique à balayage pour observer la morphologie des systèmes préparés. La photosensibilisation de NFs de  $\text{TiO}_2$  par les NPs de  $\text{CuO}$  joue un rôle important dans les applications photosensibles désirées, telle que la photo-électrolyse de l'eau dans le but de produire l'hydrogène (water splitting).*

### III. 1. Caractérisation de TiO<sub>2</sub> et CuO-TiO<sub>2</sub> nano-fibres

#### III. 1. 1. Caractérisation structurale

L'analyse structurale des nanostructures de dioxyde de titane a été réalisée en utilisant la technique de Diffraction des rayons X (DRX). Elle donne des informations sur l'identification des phases présentes dans les couches de nano-fibres et déterminer leur nature cristalline. Afin de garantir la qualité structurale des échantillons, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X sur les deux échantillons préparés dans notre étude (plaque de TiO<sub>2</sub>/Ti avant et après décoration par le CuO).

La figure III.1 représente l'évolution des spectres DRX pour des couches de TiO<sub>2</sub> NFs déposées sur des substrats de titane métallique avant et après décoration. L'analyse de ces spectres montre la présence de la phase cristalline de dioxyde de titane pour les deux échantillons (avant et après décoration par les NPs). Les spectres de l'analyse DRX des échantillons préparés montrent l'existence de la phase anatase de dioxyde de titane ainsi que le titane métallique.



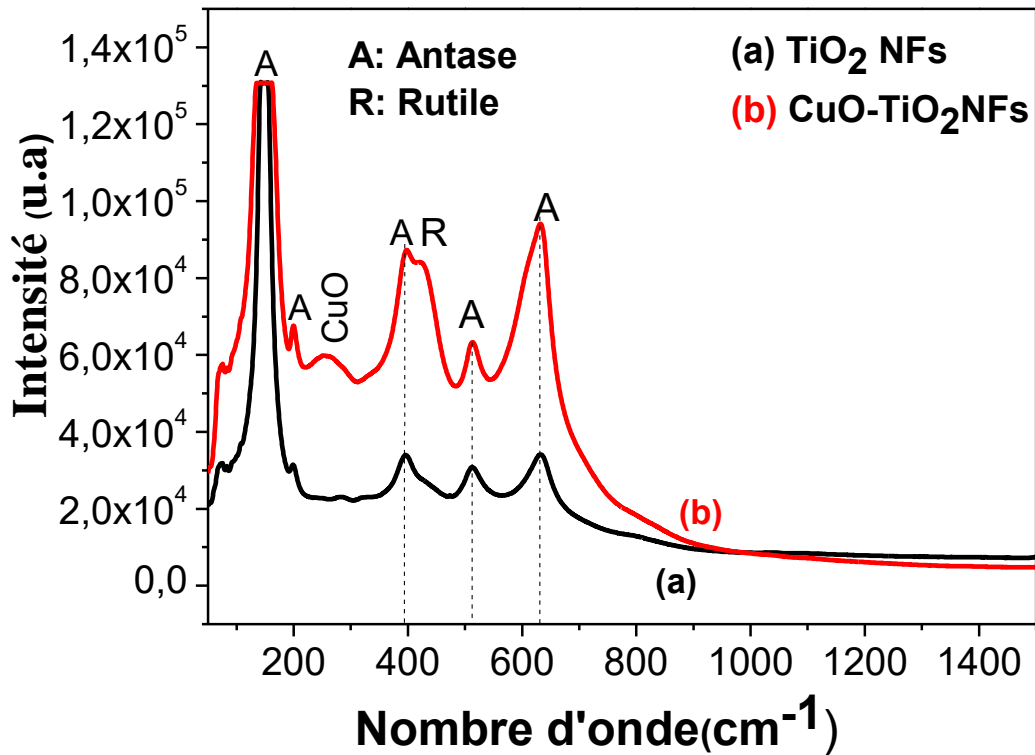
**Figure III. 1.** Diffractogrammes de la couche mince de TiO<sub>2</sub> NFs avant décoration (a) et après décoration par CuO NPs (b)

Les diffractogrammes présentent les raies de diffraction principales de l'anatase situées à 25.29° (1 0 1), 48.22° (2 0 0), 54 (105), 55.16 (211), 62.80° (213) et de titane métallique

(FASTM N°00-044-1294) à  $35.06^\circ$  (1 0 0),  $38.34^\circ$  (0 0 2),  $40.18^\circ$  (1 0 1),  $52.98^\circ$  (1 0 2),  $70.46^\circ$  (1 0 3),  $76.14^\circ$  (1 1 2) et  $77.42^\circ$  (2 0 1). A partir de la comparaison entre les résultats obtenus (figure III.1) et la fiche ASTM de  $\text{TiO}_2$  (N°00-004-0477) ; on peut constater que les films minces de  $\text{TiO}_2$  se cristallisent selon la phase anatase avec une croissance perpendiculaire au plan (1 0 1), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) et (2 1 3) à ce que correspond l'angle de diffraction  $2\theta = 25,29^\circ$ ,  $48,22^\circ$ ,  $54$ ,  $55,16$  et  $62,80^\circ$ , respectivement.

Les pics de diffraction des rayons X sont relativement larges après décoration, ce qui signifie que les films actuels sont composés de nanoparticules (CuO NPs). Dans la phase anatase la surface d'orientation (1 0 1) présente le pic le plus stable et dominant avec la plus haute intensité (voir figure III.1.b). On observe un pic vers  $27,22^\circ$  (1 0 1) qui est attribué à la phase rutile (fiche ASTM N°00-001-0562). La Figure III .1.b présente un décalage (shift) des positions des pics de diffraction qui peut être due à l'incorporation du cuivre dans la matrice fibrique de dioxyde de titane, dans la plage angulaire entre  $25^\circ$  et  $65^\circ$ . Dans cette figure on observe un décalage clair de  $2\theta$  vers les petits angles et vers les grands angles, ce qui indique l'incorporation de Cu dans le réseau cristallin de l'oxyde de titane [52]. Selon la loi de Bragg, le décalage de  $2\theta$  vers les petits angles conduit à une augmentation de la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  et vice versa, et par conséquent, il conduit la contraction ou à la dilatation de la maille cristalline de  $\text{TiO}_2$ . Ce décalage se produit généralement en raison de la déformation due à la contrainte plane [53]. Aussi, ceci est probablement dû à la substitution de  $\text{Cu}^{+2}$  de rayon ionique plus grands ( $R(\text{Cu}^{+2}) = 0,087 \text{ nm}$ ) dans les sites de  $\text{Ti}^{4+}$  de rayon ionique plus faible ( $R(\text{Ti}^{4+}) = 0,074 \text{ nm}$ ), provoquant des déformations du réseau cristallin [53, 54]. On remarque bien que tout les diffractogrammes de RX sont similaires. En effet, les mêmes séquences de raies de diffraction sont observées. Un seul pic à  $2\theta = 27,22^\circ$  de rutile est apparait après le dépôt de CuO. Les raies de diffraction sont particulièrement larges suggérant la formation de nano-structure de  $\text{TiO}_2$  (anatase et rutile). Donc, sur les spectres complets de DRX (a) et (b), nous observons les phases, anatase, rutile et titane métallique, et aucun pic relatif au CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$  ou  $\text{Cu}_3\text{O}_4$  n'est observé sur l'échantillon CuO- $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  après la décoration par les NPs d'oxyde de cuivre. Ce résultat peut être expliqué par la petite quantité de nanoparticules déposée sur la surface de nano-structures de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  [55].

## III. 1. 2. Etude par Spectroscopie Raman



**Figure III. 2.** Spectres Raman réalisés sur l'ensemble de nanostructures de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  (a) avant décoration et (b) après décoration par CuO NPs.

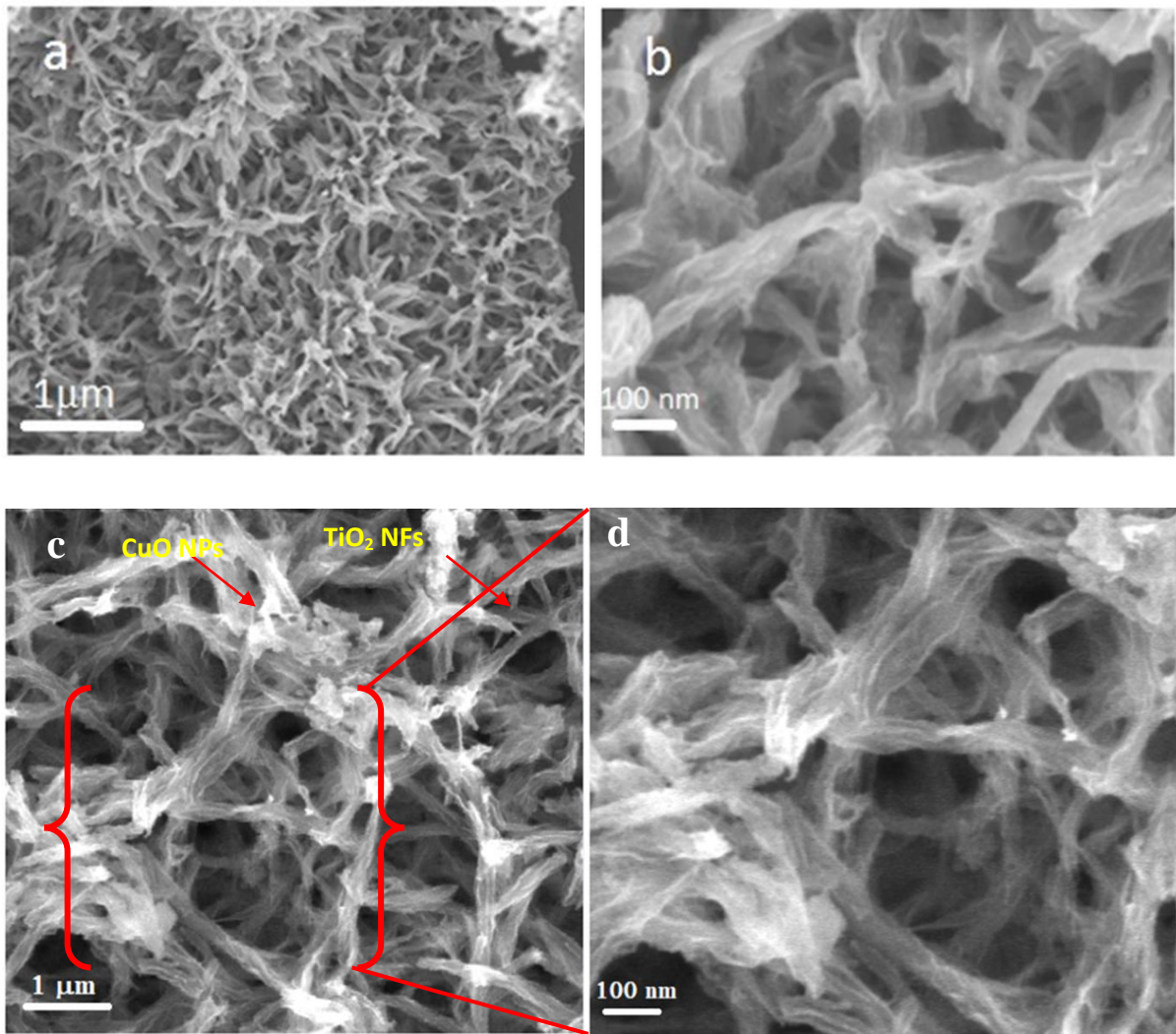
La cristallisation a également été suivie par spectroscopie Raman. C'est une technique puissante pour observer les modes de vibrations du réseau cristallin. Les spectres Raman d'échantillons de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  et de  $\text{CuO-TiO}_2/\text{Ti}$  ont également été enregistrés pour confirmer la nature anatase, rutile des NFs d'oxyde de titane et pour établir la nature de l'oxyde cuivre déposé. La caractérisation par spectroscopie Raman a été effectuée sur les substrats de Ti revêtus avec les  $\text{TiO}_2$  nano-fibres avant et après décoration par CuO. La figure III.2 illustre les spectres Raman, dans la gamme de 0 à 1000  $\text{cm}^{-1}$ , des échantillons  $\text{TiO}_2$  déposé sur les plaques métalliques de titane traités à 80°C par hydrothermale (figure III.2.a) et  $\text{CuO-TiO}_2$  NFs préparé par immersion (figure III.2.b).

Le spectre illustre le mode de vibrations symétriques ( $A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g$ ) de la phase anatase. Nous observons que le pic le plus intense correspondant à cette phase est situé autour de  $145.3 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). Ce mode est dû aux vibrations O-Ti-O et les autres pics de faibles intensité sont situés autour de :  $202 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $392.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $508 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g} + B_{1g}$ ) et  $628.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) [56]. La figure III.2.b représente le spectre Raman de  $\text{CuO-TiO}_2/\text{Ti}$ , on observe

l'apparition de pic représentant la phase rutile situé à  $431.5 \text{ cm}^{-1}$  (B1g) [57]. Ce résultat peut être expliqué par la stabilité de la phase rutile que est plus stable de l'anatase. Aussi, on observe un seul pic de l'oxyde de cuivre (CuO) (la figure III.2.b) situé à  $260 \text{ cm}^{-1}$  [58]. Ce résultat peut être expliqué par la petite quantité de nanoparticules déposée sur la surface de nanostructures de CuO-TiO<sub>2</sub> (n'est pas détecté par DRX). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [59-61].

### III. 1. 3. Caractérisation morphologique

Afin d'améliorer les performances de l'oxyde de titane avant et après décoration, il est nécessaire de maîtriser la morphologie et la nature des couches cristallines développées dans le matériau. Le contrôle de la morphologie des nanostructures d'oxydes est d'une grande importance car la plupart de leurs propriétés physiques dépend fortement de la taille mais aussi de leur forme. Les images de la morphologie de la surface des échantillons préparés par méthode hydrothermale et décorés par méthode d'immersion, obtenue par le MEB sont représentées sur la figure III.3. La figure (la même zone avec différents grossissements) présente les morphologies des dépôts de TiO<sub>2</sub> sur les substrats de Ti élaborés dans une solution mixte de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % en poids) et NaOH (10 M) dans un autoclave pendant 24 h. Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage ont montré une très bonne homogénéité des échantillons préparés par la méthode hydrothermale. Ces observations au MEB révèlent que la surface traitée de Ti est complètement recouverte avec un réseau de nano-fibres de TiO<sub>2</sub>. Ces micrographies montrent bien que les nanofibres sont rassemblés sous forme de paquets ou de bandes avec un diamètre moyen des NFs individuels ne dépassent pas de 50 nm. Le diamètre des nano-fibres est varié de 10 à 200 nm par contre la mesure de la longueur est quasiment impossible à cause de l'enchevêtrement de nano-fibres. Après décoration par des nanoparticules de CuO, l'observation au MEB montre que la morphologie des films de TiO<sub>2</sub> n'est pas très différente. Nous observons sur ces photos, des structures de nano-fibres homogènes macro et microporeuses (Figure III.3.a-b), qui deviennent moins poreuses dans le cas de CuO-TiO<sub>2</sub>/Ti (Figure III.3.c-d) après l'ajout de nanoparticules. Ce qui nous permet de constater que les nanoparticules sont distribuées de petite quantité et incorporées dans la structure enchevêtrée de nano-fibres de TiO<sub>2</sub>. Nous n'avons pas pu voir les nanoparticules de CuO sur la surface de TiO<sub>2</sub> nano-structurée par le MEB à cause de leur petite taille. Aussi, on observe une surface irrégulière à cause de l'agglomération de NPs qui apparait sur les couches nano-fibriques de TiO<sub>2</sub>.



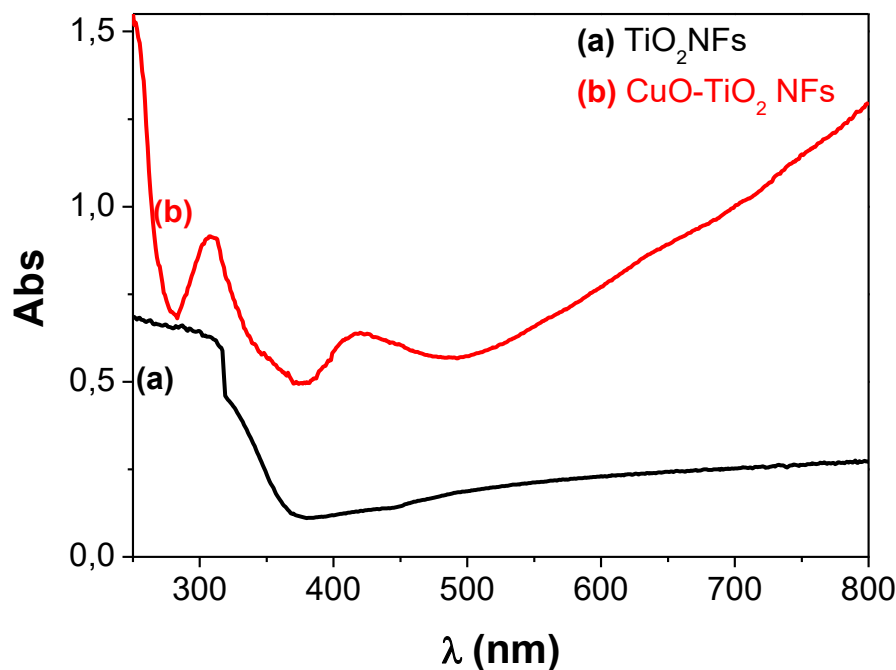
**Figure III. 3.** Images MEB des nanofibres de  $\text{TiO}_2$  obtenues par traitement hydrothermique (a-b) avant décoration et (c-d) après décoration.

### III. 1. 4. Etude des propriétés optiques

Dans cette partie nous sommes intéressés par l'étude des propriétés optiques des nanofibres de  $\text{TiO}_2$  avant et après la décoration par les NPs de  $\text{CuO}$ , afin de déterminer leurs gaps optiques. Les propriétés optiques de ces échantillons ont donc été mesurées par réflexion diffuse sur les plaques de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  avant et après décoration par  $\text{CuO}$  NPs. Les courbes d'absorption enregistrées sont représentées sur la figure III.4.

Le dioxyde de titane absorbe principalement dans l'ultraviolet entre 200 et 350 nm. Entre 350 et 400 nm, l'absorption décroît rapidement, elle devient stable entre 400 et 800 nm (figure III.4.a). Ce spectre indique que le film mince de  $\text{TiO}_2$  NFs s'est refléchi dans le visible et absorbe dans l'ultraviolet. Le spectre de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  montre une amélioration

significative de l'absorption de la lumière entre 400 et 800 nm par rapport au TiO<sub>2</sub> non modifié. L'absorption de TiO<sub>2</sub> se déplace vers la région de longueur d'onde supérieure. L'origine de cette absorption de la lumière visible peut être due à la contribution de CuO ou bien due aux transitions bande -niveau d'impuretés pièges dans la bande interdite. Il est suggéré que l'association d'un semi-conducteur de type n avec un semi-conducteur de type p crée un champ électrique interne et provoque la formation d'une hétérojonction p-n. La formation de cette hétérojonction p-n et l'alignement des bandes entre CuO et TiO<sub>2</sub> facilite également la séparation électron-trou ce qui conduit à améliorer la production du photocourant.



**Figure III. 4.** Spectres de l'UV-Visible par réflexion diffuse réalisés sur les NFs de TiO<sub>2</sub> avant (a) et après décoration par CuO NPs (b).

#### ➤ Calcul graphique de gap

La mesure de largeur de la bande interdite d'un semi-conducteur (SC) peut se faire par des mesures spectroscopiques, telles que l'absorption optique dans l'UV-visible. L'énergie minimale des photons capable de provoquer le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction peut être déduite du spectre d'absorption par la relation suivante :

$$E_g(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (\text{III. 1})$$

Où  $h$ : constante de Planck,  $c$ : vitesse de la lumière,  $\lambda$ : Longueur d'onde d'absorption.

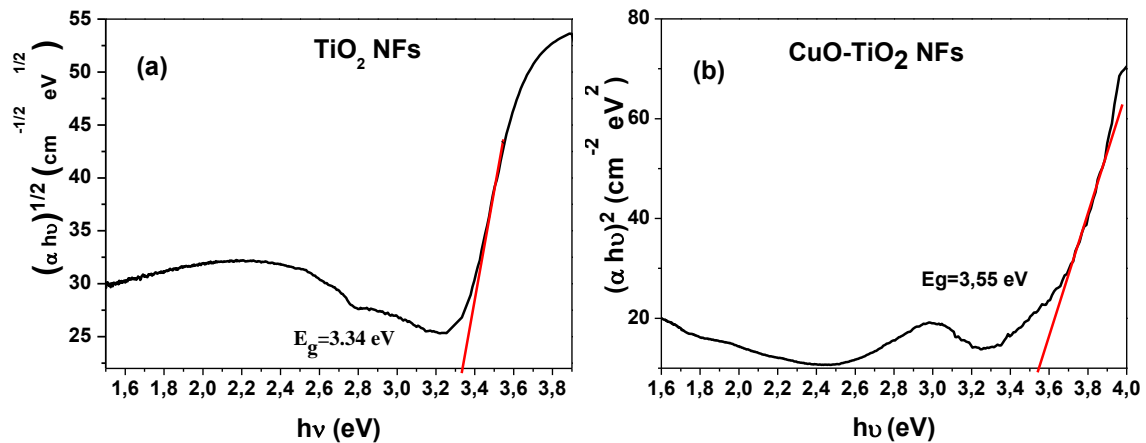
Au-delà, il est possible de calculer les valeurs de gap de dioxyde de titane nano-fibre avant et après la décoration par CuO NPs.

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur à bande interdite indirecte, tandis que le CuO est un semi-conducteur de bande directe. Le calcul du gap optique de TiO<sub>2</sub> avec et sans NPs s'est effectué selon la formule suivante [62] :

$$(\alpha h\nu) = k \times (h\nu - E_g)^n \quad (\text{III. 2})$$

Avec  $h\nu$  est l'énergie photonique,  $E_g$  est le gap optique,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption.

Pour un matériau à gap direct  $n = 1/2$  ou indirect  $n = 2$ .



**Figure III. 5.** Détermination du gap de TiO<sub>2</sub> NFs (a) avant et (b) après décoration par CuO NPs.

Les valeurs de gap trouvées par le calcul graphique sont 3.34 eV et 3.55eV pour les nanostructures TiO<sub>2</sub>/Ti NFs (figure III.5.a) et CuO-TiO<sub>2</sub>/Ti (figure III.5.b), respectivement. Il apparaît que cette valeur de gap est plus élevée par rapport à celle de TiO<sub>2</sub> massif qui est environ de 3.2 eV pour l'anatase. La différence entre les valeurs de gap calculée et celle du matériau massif TiO<sub>2</sub>, est peut être, dû à la taille réduite de structure cristalline de nano-fibres et son effet quantique. Cette augmentation du gap après la décoration par les NPs, peut résulter de la contribution pondérée entre les NFs et les NPs.

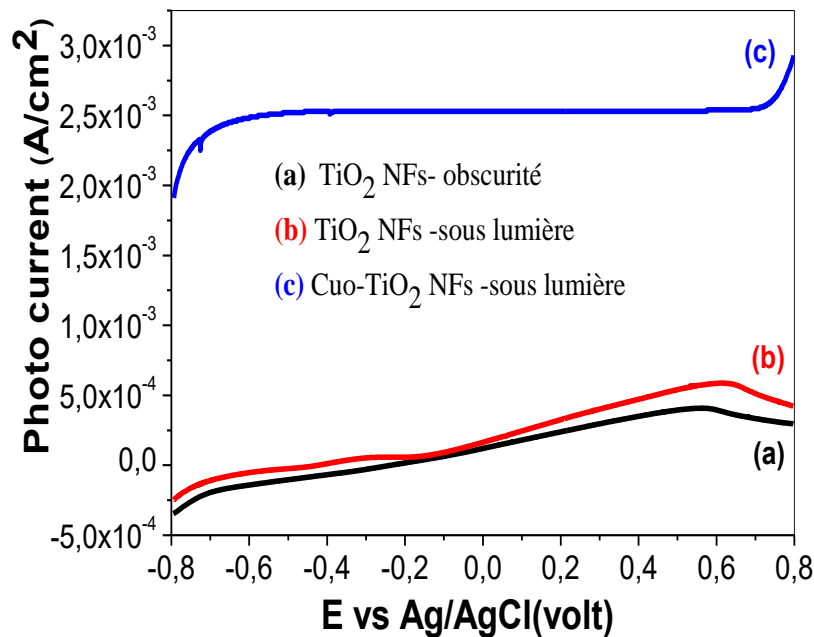
### III. 2. Propriétés PEC de dioxyde de titane avant et après décoration par CuO NPs

Dans cette partie nous nous sommes intéressés par l'étude des propriétés photo-électrochimiques de  $\text{TiO}_2$  NF avant et après décoration, c'est à dire en présentant l'effet de la photosensibilisation de dioxyde de titane par les NPs de CuO. L'électrolyte NaOH est dissout dans l'eau, il est alors constitué d'anions (ions négatifs) et de cations (ions positifs) c'est-à-dire entourés de dipôles de l'eau. Les moments dipolaires des molécules d'eau sont distribués de manière aléatoire, ce qui veut dire que dans tout volume aussi petit soit-il, leur résultante est nulle. Les ions positifs et négatifs sont également répartis de manière uniforme, ce qui rend le milieu électriquement neutre, où tout volume d'électrolyte a une charge nulle et l'on n'observe aucun gradient de potentiel. Les mesures photo-électrochimiques ont été effectuées sous illumination. Le photo-courant montre un accroissement de courant avec une augmentation du potentiel anodique dans le domaine de potentiel allant de -0,8 à 0.8 V. L'apparition d'un photo-courant anodique, est observée sur la figure III.6, pour tous les échantillons, indique que les électrodes  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  se comportent comme des semi-conducteurs de type n. Par comparaison entre les deux courbes, on observe que le courant est faible dans l'intervalle de tension entre -0.4 et 0.6 V dans le cas de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  est environ de  $0.59 \text{ mA/cm}^2$  à 0.6V (cas de NFs de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ ) (Figure III.6b). Par contre il augmente dans le cas de  $\text{CuO-TiO}_2/\text{Ti}$  il est presque cinq fois par rapport au  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  NFs non modifié ( $0.59 \text{ mA/cm}^2$  à 0.6 V). Cette augmentation est due à l'effet de sensibilisation de  $\text{TiO}_2$  par les NPs de CuO.

Ces résultats peuvent être expliqués comme suit:

Sous illumination, il y a une augmentation nette de la densité de courant sur toute la plage de tension explorée (-0.8 à 0.8 V) pour  $\text{CuO-TiO}_2/\text{Ti}$  par rapport de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ . Il est particulièrement intéressant de noter que cette amélioration est obtenue même à 0 V (tension en circuit ouvert) sans l'utilisation d'un dispositif de balayage des trous. De plus, cette augmentation est beaucoup plus importante dans le cas de  $\text{TiO}_2\text{-CuO}/\text{Ti}$  que dans le  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ . Il est facile de comprendre que cette augmentation du photo-courant est due à une meilleure absorption par le système  $\text{CuO-TiO}_2/\text{Ti}$ . Il est également raisonnable de supposer que les processus de recombinaison électron-trou sont limités dans la photo-anode modifiée. Il est à noter que le photo-courant est formé principalement par diffusion des électrons photo-générés au contact arrière, tandis que les trous photo-induits sont absorbés par les trous accepteurs de l'électrolyte. Par conséquent, le photo-courant amélioré dans le  $\text{CuO-TiO}_2/\text{Ti}$  indique que le décoré (dépôt) par les nanoparticules de l'oxyde de cuivre (CuO) améliore le transfert

d'électrons inter-facial dans l'hétéro-nanostructure. Sous illumination, des valeurs de photo-courant ont été mesurées sur CuO-TiO<sub>2</sub>/Ti, ce qui confirme que la décoration par des NPs de CuO améliore la séparation de charge des paires électron-trou photo-générées.



**Figure III. 6.** Photo-courant (a) dans l'obscurité de TiO<sub>2</sub>/Ti NFs et sous lumière (b) et (c) de CuO-TiO<sub>2</sub>/Ti.

### III. 3. Conclusion

Le présent chapitre rassemble les caractérisations physico-chimiques des matériaux préparés de TiO<sub>2</sub>/Ti et CuO-TiO<sub>2</sub>/Ti nano-fibres. L'analyse par DRX montre la présence de la phase anatase et rutile. L'étude par microscopie électronique à balayage montre que la morphologie de TiO<sub>2</sub> est fibrique avant et après la décoration par les NPs de CuO. Nous avons observé une structure enchevêtrée de nano-fibres macro et micro poreuse moins homogène après le dépôt l'oxyde de cuivre à cause des agglomérations des NPs déposées.

Les propriétés photo-électrochimiques de nanostructures préparées ont été mesurées en utilisant une simple cellule avec un potentiostat à trois électrodes. Une amélioration du photo-courant a été observée après la sensibilisation de nano-fibres par CuO NPs. Les résultats PEC obtenus sont prometteurs pour réaliser des applications photo-catalytiques notamment dans la production de l'hydrogène par l'énergie solaire.

# **Conclusion générale**

### **Conclusion générale**

L'objectif de cette étude était de préparer des nanostructures de dioxyde de titane en utilisant la méthode hydrothermale. Cette méthode présente plusieurs avantages, tels que: pureté élevée, une grande homogénéité et une symétrie cristalline. De plus, elle utilise un équipement simple, une bombe hydrothermale, ce qui nécessite moins d'énergie et permet d'obtenir des temps de réaction rapides.

Le but principal était d'obtenir des matériaux présentant des propriétés contrôlées, en particulier en ce qui concerne la taille des cristaux, la morphologie, ainsi que les propriétés électroniques et optiques. Ces caractéristiques (électroniques et optiques) qui jouent un rôle très important dans les applications photo-électrolyse de l'eau réalisées.

Deux méthodologies ont été employées pour la préparation de nanostructures à base de  $\text{TiO}_2$  nano-fibres et de nanoparticules de  $\text{CuO}$ , en présentant des propriétés variées et contrôlées:

- Premièrement : nous avons préparé le dioxyde de titane de morphologie nano-fibrique en utilisant la méthode hydrothermale, qui consiste à introduire les réactifs dans une chemise de téflon, elle-même introduite dans une enceinte en acier, l'ensemble est placé dans une four à une température de 80 °C durant 24h.
- Deuxièmement : Le dépôt de nanoparticules de  $\text{CuO}$  sur la matrice nano-fibriques de dioxyde de titane a été effectué par la méthode d'immersion qui est une méthode simple consistant en la mise en contact du film de nano-fibres avec une solution contenant les nanoparticules afin d'obtenir des films de  $\text{CuO-TiO}_2/\text{Ti}$ .

Nous avons pu également à l'aide des spectres d'absorption UV-visible déterminer les largeurs des bandes interdites (gap) pour les deux matériaux  $\text{TiO}_2$  NFs avant et après la décoration par les NPs de  $\text{CuO}$  graphiquement par la méthode de Tauc Plot.

Les caractérisations physico-chimiques DRX, MEB, Raman et UV-visible en réflexion diffuse sur les nano-fibres préparées ont été effectuées. Finalement nous avons testé l'efficacité photo-catalytique de dioxyde de titane sensibilisé par les NPs de  $\text{CuO}$ . La réaction effectuée est un test photo-électrochimiques, utilisant un simulateur solaire (lampe Xenon), sur les photo-anodes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{CuO-TiO}_2$ . Une amélioration du photo-courant a été observée après la sensibilisation de nano-fibres par  $\text{CuO}$  NPs. L'augmentation du photo-courant est presque cinq fois plus élevée par rapport à celle du  $\text{TiO}_2$  non décoré. L'amélioration du photo-

## ***Conclusion générale***

---

courant est due à l'attribution de la séparation de charge électron-trou à l'aide de l'hétérojonction CuO-TiO<sub>2</sub>. Les résultats PEC obtenus sont prometteurs pour réaliser des applications photo-catalytiques notamment dans la production de l'hydrogène par l'énergie solaire.

# Références

## Références

---

### Références

- [1] U. Stimming, Photo electrochemical studies of passive films, *Electrochemical Acta*, 31 (1986) 415-429.
- [2] C. Wang, Q. Hu, J. Huang, L. Wu, Z. Deng, Z. Liu, Y. Liu, Y. Cao, Efficient hydrogen production by photocatalytic water splitting using N-doped TiO<sub>2</sub> film , *Applied Surface Science*, 283 (2013) 188-192.
- [3] A. Ziani, Etude de nouveaux matériaux : Films minces perovskites oxynitrures, de la photocatalyse à la microélectronique, Thèse de doctorat de l'université de RENNES 1, 2009.
- [4] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238 (1972) 37-39.
- [5] C. Rozain, Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Thèse de doctorat de l'université Paris-sud XI école Doctorale Chimie de Paris sud, 2013.
- [6] F. Leclercq, Conversion chimique de l'énergie solaire étude de la production photochimique électroassistée d'hydrogène à partir de l'eau. Thèse de doctorat de l'université des Sciences et Techniques de Lille, 1980.
- [7] K. Tomkouani, Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopé en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux .Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, 2011.
- [8] A. Loucif, Caractérisation photoélectrochimique des oxydes formés sur alliages base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée. Thèse de doctorat de l'université de Grenoble, 2012.
- [9] Peng PU, Etude électrochimique et photo-électrochimique des modes de conduction dans les films de TiO<sub>2</sub> nanostructurés. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie de paris, 2012.
- [10] Fraoucene Henia, Effet de la température (Traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO<sub>2</sub> nanotube. Mémoire de Magister de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2014.

## Références

---

- [11] S. Chaguetmi, Etude photo-catalytique et photo-électrochimique des nanofibres de TiO<sub>2</sub> supportées sur des plaques de titane et sensibilisées par des nanoparticules de ZnS et de CdS. Thèse de Doctorat de l'université de Constantine 1, 2014.
- [12] J. Zhao, X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Building and Environment*, 38(2003) 645-654.
- [13] M. P. Casaletto, G. M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandol, G. Scavia, Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings, *Applied Surface Science*, 172(2001)167-177.
- [14] A. L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical Reviews*, 9(3) (1995)735-758.
- [15] Amra Bratovcic, A Recent Developments in Photocatalytic Water Splitting by TiO<sub>2</sub> Modified Photocatalysts, *Research & Development in Material Science*, 000827. 14(1)(2020) 1491- 1498.
- [16] Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414(2001) 338–344.
- [17] V. Guidi, Preparation of nanosized titania thick and thin films as gas-sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 57(1-3) (1999)197-200.
- [18] X. Rocquefelte, F. Goubin, H.J. Koo, M.H. Whangbo, S. Jovic, Investigation of the origin of the empirical relationship between refractive index and density on the basis of first principles calculations for the refractive indices of various TiO<sub>2</sub> phases, *Inorganic chemistry*, 43(7) (2004) 46-51
- [19] L. Smart, E. Moore, *Introduction à la Chimie du Solide*. Ed. Masson, Paris, 1997.
- [20] Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk. *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena*, *Surface Science Reports*, 63 (2008) 515-582.
- [21] HANINI Faouzi, Etude des propriétés physiques de couches minces TiO<sub>2</sub> élaborées par différentes techniques, Thèse de Doctorat de l'université de Constantine 1, 2014.
- [22] Hadrien PERRON, Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO<sub>2</sub> et de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Thèse de doctorat, Paris 11 Orsay, 2007.

## Références

---

- [23] Florence BOSCH, Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO<sub>2</sub> anatase. Thèse de doctorat de l'université de Montpellier II, 2004.
- [24] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase, *J. Am. Chem. Soc.*, 118(1996) 6716-6723.
- [25] R. J. G. Clark, *The chemistry of titanium and vanadium*. Elsevier, New York, 1968.
- [26] Virgine Trinte, thèse de doctorat de l'école polytechnique, 2006.
- [27] Catherine Pighini, Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface. Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne, 2006.
- [28] LAIDI Khadra, Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> dopé Fe, Au. Mémoire de master de l'université de Tlemcen, 2019
- [29] I.N. Kuznetsova, V. Blaskov, L. Znaidi, A. Kanaev, TiO<sub>2</sub> Pure Phase Brookite with Preferred Orientation, Synthesized as a Spin-Coated Film, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3820- 3823.
- [30] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films, *Mater. Chem. Physics*, 77 (2003) 938-944.
- [31] S. Mahmoudi, étude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimique, Thèse de doctorat de l'université Constantine 1, 2014.
- [32] L. G. Phillips, D. M. Barbano, The Influence of Fat Substitutes Based on Protein and Titanium Dioxide on the Sensory Properties of Low fat Milks, *J. Dairy Sci.*, 80(1997) 2726-2731.
- [33] H. Zennir, Etude des propriétés photo-électrochimiques de nano-fibres de TiO<sub>2</sub> photosensibilisés par des quantum dots de CdSe, mémoire de master de l'université 20 août 1955-Skikda, 2017.
- [34] S.Chaguetmi et al. TiO<sub>2</sub> nanofibers supported on Ti sheets prepared by hydrothermal corrosion: effect of the microstructure on their photochemical and photoelectrochemical properties, *RSC Adv*, 5 (2015) 95038-95046.

## Références

---

- [35] N. Cheridi, étude des propriétés photo-électrochimiques de ZnSe-TiO<sub>2</sub> hétéronanostructures. Mémoire de master de l'université de Skikda, 2018.
- [36] IARC, Exposure data from multi-application, multi-industry maintenance of surfaces and joints sealed with asbestos-containing gaskets and packing, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 93(4) (2010)193-276.
- [37] P. Magalhães, L. S. dos Santos Andrade, O. Nunes, A.Mendes, Titanium dioxide photocatalysis: Fundamentals and application on photoinactivation. Reviews on Advanced Materials Science, 51(2) (2017) 91-129.
- [38] K.Jiang, W.Yang, K.Vachet, Interaction between oxide nanoparticles and biomolecules of the bacterial cell envelope as examined by infrared spectroscopy, Journal of surfaces and colloids, 26 (2010)18071-18077.
- [39] B. Fatsiha, D.Lamia, Application électrocatalytique des couches minces de Cu<sub>2</sub>O vis-à-vis de l'oxydation du fructose et des ions sulfites. Mémoires de master de l'université de Bejaia, 2016.
- [40] B. De, N.Karak, A novel one-step synthesis of PEG passivated multicolour fluorescent carbon dots for potential biolabeling application, RSC Advances, 3 (2013) 16958-16961.
- [41] S.Yamabi,H. Imai J. Growth, conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions, mater Chem, 12 (2002) 3773-3778.
- [42] T.Rager, Geoffroy, R.Hilfikera, M.D.john, Vibrational cooling, heating, and instability in molecular conducting junctions: full counting statistics analysis, Storeyb phys.chem ,14(2012)8074-8082 .
- [43] F.Huang, L.Chen, H.Wang, Water Treatment Using Plasma Discharge with Variation of Electrode Materials, Chemical Engineering Journal , 162(2010)250-256.
- [44] N.bennouchen, Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrophotométrie UV /visible. Thèse de Doctorat de l'université de Bejaia, 2011.
- [45] OMARI Elies, Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques La Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> O<sub>3</sub>( M : Cu, Zn, Co ). Thèse de Doctorat de l'université de Biskra, 2021.
- [46] D. Jargot, B.La Rocca, S.Malard, S.Robert, P.Serre, A.Simonnard, avec les collaborations de Reynier, Ricaud M, et Witschger O., 2013. Dioxyde du titane Fiche toxicologique n°291 [www.inrs.fr/fichetox](http://www.inrs.fr/fichetox)

## Références

---

- [47] S.Tooba, N.Abdul, M.Tahira and N.H.Khan, Preparation of Nano-Particles and Their Applications in Adsorption, Engineered Nanomaterials, 2020.
- [48]Chergui-Bouafia Souâd, Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau, Division Bio-énergie & Environnement, 2011.
- [49] Emilie Chalmin, Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur. Thèse de doctorat de l'université de Marne la Vallée, France, 2003.
- [50] H. Jeaidi, Relations frittage - microstructure - propriétés électriques des céramiques de type LAMOX, Matériaux. Thèse de doctorat de l'université Grenoble Alpes, France, 2017.
- [51] D. Jiles. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. Chapman & Hall, 1998.
- [52] T. Indira Gandhi, R. Ramesh Babu, K. Ramamurthi, M. Arivanandhan, Effect of Mn doping on the electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique, Thin Solid Films, 598 (2016) 195-203.
- [53] Issaad fatima zhora, Toudjine Nor el Houda, elaboration et caracterisation de couches minces a base de SnO<sub>2</sub> par la methode sol-gel, et leur application en photodetection UV, mémoire de Master de l'université Oum El Bouagh, 2022
- [54] R. Brahma, M.G. Krishna and A.K. Bhatnagar, Optical, structural and electrical properties of Mn doped tin oxide thin films, Bull. Mater. Sci, 29 (2006) 317-322.
- [55] M.P. Genovese, I.V. Lightcap, P.V. Kamat, Sun-Believable solar paint. A transformative one- step approach for designing nanocrystalline solar cells, ACS Nano, 6 (2012) 865-872
- [56] B. Taudul, F. Tielens and M. Calatayud, On the Origin of Raman Activity in Anatase TiO<sub>2</sub> (Nano) Materials: An Ab Initio Investigation of Surface and Size Effects, Nanomaterials, 13 (2023)1856-1876.
- [57] X.Lu, S.GaO, P.Wu, Z.Zhang, L. Zhang, X. Li and X. Qin, In Situ High-Pressure Raman Spectroscopic, Single-Crystal X-ray Diffraction, and FTIR Investigations of Rutile and TiO<sub>2</sub>, Minerals, 13(5) (2023)703-714.
- [58] J. Fang, Y. Xuan, Investigation of optical absorption and photothermal conversion characteristics of binary CuO/ZnO nanofluids, RSC Adv,7(2017)56023-56033.

## Références

---

- [59] IS.Cho, M.Logar, CH .Lee, L.Cai, FB.Prinz, X.Zheng, Rapid and controllable flame reduction of TiO<sub>2</sub> nanowires for enhanced solar water-splitting . J Nano Lett, 14 (2014) 24-31.
- [60] Z.V. Popovic, Z.D. Mitrovic, M. Scepanovic, M.G. Brojcin, Nanopowders characterization using the optical spectroscopy methods. Advances Sci Technol, 45 (2006) 327-331.
- [61] N. Sobti, A. Bensouici, F. Coloma, C. Untiedt, S. Achour, Structural and photoelectrochemical properties of porous TiO<sub>2</sub> nanofibers decorated with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by sol-flame. J Nanopart Res, 16 (2014) 2577-2587.
- [62] Ammer mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Thèse de doctorat de l'université mentouri- constantine, 2009.

# Résumé

## Summary

The main objective of this study is to prepare light-sensitive nano-fibers in order to use them in the photo-electrochemical applications. We used two methods: (1) the hydrothermal method to prepare TiO<sub>2</sub> nano-fibers, which is based on a heat treatment of titanium metallic sheets in an aqueous solution, followed by (2) an immersion method, which depends on the soaking of TiO<sub>2</sub> nano-fibers in the solution containing CuO nano-particles.

We used various physio-chemical methods to characterize the prepared nano-fiber films of TiO<sub>2</sub> before and after coating as: X-ray Diffraction (XRD), Raman spectroscopy, UV-visible spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM).

**Keywords:** Hydrothermal, immersion, CuO -TiO<sub>2</sub> NFs, DRX, SEM, photo-electrochemical (PEC).

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير الألياف النانومترية الحساسة للضوء بغاية استعمالها في تطبيقات الكهروكيميائية الضوئية . و لتحضير ذلك قمنا باستعمال طريقتين: (1) طريقة المعالجة الحرارية المائية لتحضير الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم TiO<sub>2</sub> الموضوع على عينة التيتانيوم المعدنية و التي تقوم على المعالجة الحرارية للتيتانيوم Ti في محلول مائي، ثم تليها (2) طريقة الغمر و التي تعتمد على نقع الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم في المحلول الذي يحتوي على جزيئات نانومترية (NPs) لـ CuO .

استعملنا عدة تقنيات الفيزيوكيميائية من أجل دراسة خصائص أفلام الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم قبل و بعد التزير مثل : DRX ، مطيافية Raman ، UV-visible و المجهر الالكتروني الماسح.

**الكلمات المفتاحية:** المعالجة الحرارية المائية، الغمر، الألياف النانومترية CuO -TiO<sub>2</sub> NFs ، DRX ، MEB ، الكهروكيميائية الضوئية.

## **Résumé**

L'objectif principal de cette étude est la préparation des nano-fibres photo sensibilisées afin de les utiliser dans des applications photo-électrochimiques. Nous utilisons deux méthodes : (1) méthode hydrothermale pour préparer des nano-fibres de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  supportée sur des plaques de titane métallique Ti, qui est basée sur le traitement thermique de titane Ti dans une solution aqueuse, suivi par (2) la méthode d'immersion qui consiste en la mise en contact du film de nano-fibre de  $\text{TiO}_2$  avec une solution contenant les nanoparticules de CuO. Nous avons utilisé quelques caractérisations physico-chimiques pour étudier les propriétés des films nano-fibriques de dioxyde de titane avant et après la décoration, tels que : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, spectroscopie UV-visible et la microscopie électronique à balayage (MEB).

**Mots-clés:** Hydrothermale, Immersion, CuO- $\text{TiO}_2$  NFs, DRX, MEB, photo-électrochimie (PEC).