

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

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE**  
**FACULTE DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre: ...  
Série: .....

**MEMOIRE**

**PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**MAGISTER**

**EN SCIENCES DES MATERIAUX**

**OPTION: METALLURGIE**

**THEME**

**PREPARATION PAR ELECTROCHIMIE ET CVD**  
**ULTRASONORE DE COUCHES DE TiO<sub>2</sub> EN VUE DE**  
**LA DEPOLLUTION DE L'EAU**  
**ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET**  
**ELECTROCHIMIQUE**

**Par**

**M<sup>elle</sup> : KERDOUD DJAHIDA**

Soutenu le: 29/06/ 2005

**Devant le jury:**

<b>Président</b>	: O. KHALFALLAH	Prof.	Uni. Mentouri - Constantine
<b>Rapporteur</b>	: A. CHARI	Prof.	Uni. Mentouri - Constantine
<b>Examineurs</b>	: T. KERBACHE	M. C.	Uni. Mentouri - Constantine
	L. BENCHARIF	M. C.	Uni. Mentouri - Constantine

«

(162)

الآ

ي

:

!

»

# Dédicaces

*Grâce à dieu tout puissant, qui m'a donné le courage, la volonté, la force pour réaliser ce mémoire, que nul ne peut se faire sans son désir.*

*Je dédie ce modeste travail que j'espère utile :*

*A mes très chers parents qui ont tout sacrifié pour moi,  
Mon agréable père et ma tendre et géniale mère,  
Et j'espère qu'ils seront toujours fiers de moi,*

*A mon adorable cher frère Abdelhakim au grand cœur,  
Et ma belle sœur Linda,  
A la mémoire de ma grand-mère Zineb,*

*A mes irremplaçables chers frères, les plus beaux au monde,  
A mes gentilles sœurs pour leur compréhension et soutien,  
Je leur souhaite tout le bonheur du monde,*

*A toute personne de ma grande famille.*

*" Le futur appartient à ceux qui croient à la beauté de leurs rêves"  
Eleanor Roosevelt.*

# Remerciements

Je ne pourrais commencer mes remerciements qu'en m'adressant à M<sup>f</sup> **A. Chari**, professeur à l'université Mentouri de Constantine de m'avoir accueilli au sein de son équipe de physico-chimie des semiconducteurs, et de m'avoir fait bénéficier de sa large compétence et de ses connaissances scientifiques. Qu'il trouve ici ma reconnaissance et mes remerciements les plus sincères. La confiance qu'il a placée en moi m'a permis de progresser et d'atteindre les objectifs fixés. Je souhaite avoir de nouveau l'occasion de travailler avec lui.

J'ai découvert les joies du potentiostat avec M<sup>f</sup> **T. Kerbache**, maître de conférence à l'université Mentouri de Constantine, avec qui j'ai partagé avec bonne humeur son savoir; il a toujours été disponible pour m'enseigner les méthodes de mesures électrochimiques et me faire bénéficier de ses grandes connaissances sur l'électrochimie; il sait déjà combien j'ai apprécié son soutien dans les moments difficiles de ma recherche; je tiens à le remercier en plus pour avoir accepté l'examen de ce mémoire.

Je suis infiniment reconnaissante à remercie M<sup>f</sup> **O. Khalfallah**, professeur à l'université Mentouri de Constantine, d'avoir bien voulu accepter la présidence du jury.

Mes remerciements vont également à M<sup>ame</sup> **L. Bencharif**, maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine, pour sa participation pour juger ce travail.

Toute ma gratitude va également au professeur M<sup>f</sup> **S. Aida** pour son aide très précieuse, avec toujours le sourire.

J'adresse mes remerciements les plus fraternels à M<sup>f</sup> **Teyar**, une écoute, une présence discrète, une grande patience et des conseils judicieux. Nos discussions sur des sujets variés resteront de bons souvenirs.

Diverses personnes ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail. Tout d'abord, je remercie le bon dieu le tout puissant, et ma chère famille; je remercie du fond du cœur mes parents, mes frères et sœurs qui m'ont soutenue et supportée tout au long de mes études; ensuite des collègues venus de tous bords; je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes amis: Meriema, Donia, Karim, Samir, mon amicale sympathie pour l'ambiance agréable qu'ils ont crée; je dois aussi des remerciements particuliers à Sabrina, Feryal, Hichem, Yogorta, Tounssia. À tous les membres du laboratoire de Physico-chimie des Semiconducteurs pour l'aide qu'ils ont apportée, et pour avoir participé et donné le soutien moral que j'ai pu en effet découvrir le monde de la recherche et de vivre cette expérience très riche sur les plans scientifique et humain.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## CHAPITRE I

### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE DIOXYDE DE TITANE

<b>I. Le dioxyde de titane</b> .....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Identification.....	3
I.2.1. Sa découverte.....	3
I.2.2. Forme moléculaire brute.....	3
I.2.3. Principaux synonymes.....	4
<b>II. fabrication du dioxyde de titane</b> .....	4
II.1. Matières premières.....	4
II.1.1. Ilménite $Fe^{II}Ti^{IV}O_3$ .....	4
II.1.2. Rutile $TiO_2$ .....	4
II.1.3. Anatase $TiO_2$ .....	5
II.1.4. Slags.....	5
II.2. La métallurgie du titane.....	5
<b>III. Structure</b> .....	5
III.1. Le rutile.....	6
III.2. L'anatase.....	7
III.3. La brookite.....	8
III.4. Les phases hautes pressions.....	8
III.5. Autres.....	9
<b>IV. Les propriétés de dioxyde de titane</b> .....	10
<b>V. Généralités sur les caractéristiques de <math>TiO_2</math></b> .....	13
V.1. Caractéristiques atomiques.....	13
V.2. Caractéristiques physiques.....	14
V.3. Caractéristiques thermiques.....	14

V.4. Caractéristiques mécaniques.....	16
V.5. Caractéristiques électriques.....	17
V.6. Caractéristiques optiques.....	18
V.7. Divers.....	18
V.8. Autre caractéristiques.....	20
<b>VI. Utilisations diverses.....</b>	<b>20</b>
<b>VII. Conclusion.....</b>	<b>23</b>

## CHAPITRE II

### L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE: QUELQUES DEVELOPPEMENTS THEORIQUES

<b>I. Notion d'électrochimie.....</b>	<b>24</b>
I.1. Introduction.....	24
I.2. L'objet de l'électrochimie.....	24
<b>II. Interface metal/électrolyte.....</b>	<b>24</b>
II-1. Structure de l'interface.....	24
<i>II.1.a. Distribution de charges électriques dans le métal.....</i>	<i>25</i>
<i>II.1.b. Distribution de charges électriques dans l'électrolyte.....</i>	<i>26</i>
<i>II.1.c. Jonction métal/électrolyte.....</i>	<i>28</i>
<i>II.1.d. Distribution de charge à l'interface métal/électrolyte.....</i>	<i>29</i>
II-2. L'interface électrisée métal/solution.....	29
II-3. Modèle classique de la double couche électrique.....	31
<i>II.3.a. Structure du voisinage de l'électrode dans le cas du modèle de Helmholtz.....</i>	<i>32</i>
<i>II.3.b. Le modèle de Gouy-Chapman ou théorie de la couche diffuse.....</i>	<i>33</i>
<i>II.3.c. Le modèle de Stern; double couche+couche diffuse.....</i>	<i>35</i>
<b>III. Processus de transfert de charge à travers une interface métal/électrolyte.....</b>	<b>38</b>
<b>IV. Les conditions de déroulement d'un phénomène électrochimique.....</b>	<b>39</b>
<b>V. Les liaisons dans un milieu chimique.....</b>	<b>40</b>
<b>VI. Conclusion.....</b>	<b>40</b>

**CHAPITRE III**

**TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES  
DE CARACTERISATION UTILISEES**

<b>I. Introduction</b> .....	41
<b>II. Les différentes méthodes de préparation de couche de TiO<sub>2</sub></b> .....	41
II.1. La méthode sol-gel.....	41
II.1.a. La méthode de trempage ou ‘‘Dip coating’’.....	41
II.1.b. La méthode de tournette ou ‘‘Spin coating’’.....	42
II.2. L’oxydation thermique.....	42
II.3. L’électrodéposition.....	42
II.4. L’oxydation anodique.....	42
II.4.a. Substrat.....	43
II.4.b. Les solutions.....	43
II.5. Le dépôt par spray ultrasonique et pyrolytique.....	45
<b>III. Méthodes de caractérisation et instrumentations utilisées</b> .....	46
III.1. Les techniques de caractérisation physico-chimique.....	46
III.1.a. La diffractométrie à rayon X.....	46
Principe de la technique ‘‘DRX’’.....	46
Appareillage utilisé dans la diffraction.....	47
III.1.b. L’imagerie par microscopie électronique à balayage.....	47
Le principe de la microscopie MEB.....	48
Appareillage.....	48
III.1.c. La spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS).....	48
Le SIMS dynamique.....	48
Le SIMS quasi statique.....	49
Le principe.....	49
III.2. Les techniques électrochimiques.....	49
Potentiostat.....	50
1. L’électrode de travail.....	50
2. Electrode de référence.....	50

3. La contre électrode.....	52
III.2.a. Caractéristique courant-potentiel à l'obscurité.....	52
III.2.b. Caractéristique courant-potentiel sous éclairement.....	52
Production des réactions photoélectrochimiques.....	53
III.2.c. Mesure d'impédance électrochimique.....	55
<b>IV. Incorporation de l'hydrogène dans la couche de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>56</b>
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>56</b>

## CHAPITRE IV

### RESULTATS EXPERIMENTAUX INTERPRETATION ET DISCUSSION

<b>I. Introduction.....</b>	<b>57</b>
<b>II. Couches déposées par oxydation anodique.....</b>	<b>57</b>
II.1. Caractérisations physico-chimiques.....	57
II.1.a. Analyse par diffraction des rayons .....	57
II.1.b. Etude métallographique.....	62
II.2. Caractérisations électrochimiques.....	65
II.2.a. Courbes potentiel-courant à l'obscurité.....	65
II.2.b. Mesure d'impédance électrochimique.....	67
<b>III. Couches déposées par spray ultrasonique et pyrolytique.....</b>	<b>71</b>
III.1. Caractérisations physico-chimiques.....	68
III.1.a. Analyse par DRX.....	68
III.1.b. Etude métallographique.....	69
III.1.c. Caractérisation par SIMS .....	70
III.2. Caractérisations électrochimiques.....	71
III.2.a. Courbes potentiel-courant à l'obscurité.....	71
III.2.b. Courbes photocourant- potentiel.....	72
III.2.c. Mesure d'impédance électrochimique.....	73
III.2.d. Modèle proposé et méthode d'analyse théorique.....	74
III.2.e. L'effet de l'hydrogénation par plasma.....	76
Le photocourant.....	76
Caractéristique $1/C^2 = f(V)$ .....	77

<b>IV. Discussion</b> .....	80
<b>V. Conclusion</b> .....	82
<b>Conclusion générale</b> .....	84
<b>Annexes</b> .....	86

# Introduction générale

Depuis une dizaine d'années, on s'intéresse activement à la dépollution de l'eau et de l'air par photocatalyse en utilisant une surface semiconductrice. La pollution de l'eau par émission d'oxyde de carbone et d'azote, la rareté de l'eau potable dans une grande partie de la planète, en particulier dans son hémisphère sud, a amené les chercheurs dans tous les pays à débroussailler toutes les méthodes capables de dépolluer l'air, donc résoudre un problème d'environnement, celui de l'eau, pour l'économiser. Parmi les méthodes choisies dans cette optique, l'oxydation des impuretés par photocatalyse sur une surface semiconductrice s'est révélée la plus prometteuse et surtout la plus économique. Le choix du semiconducteur s'est orienté vers l'oxyde de titane.

Dans ce travail, une étude comparative des couches minces d'oxyde de titane élaborées par deux méthodes différentes s'inscrit dans le cadre général de la purification photoélectrochimique de l'eau. Pour situer le sujet abordé par rapport aux différents travaux publiés dans la littérature, elle concerne donc l'utilisation de l'oxyde de titane dans le domaine de photocatalyse, ce manuscrit comporte quatre parties:

Dans la première partie qui est consacrée à l'étude bibliographique, nous présentons un aperçu général des différentes propriétés de l'oxyde de titane, les domaines d'application et l'intérêt du point de vue du développement industriel. Nous exposons ensuite dans la deuxième partie, quelques notions d'électrochimie sur la jonction métal/électrolyte dans le but de mieux comprendre la cinétique de croissance des couches, les réactions de transfert de charges à l'interface, les phénomènes engendrés d'une telle réaction et les modèles déjà proposés.

La troisième partie décrit simplement les différentes procédures expérimentales. Nous y présentons succinctement les techniques d'analyse que nous avons utilisées pour caractériser ces dépôts. Les techniques d'élaboration que nous avons adoptées pour

préparer les couches d'oxyde sont le dépôt par spray ultrasonique et pyrolytique et l'oxydation anodique en milieu sulfurique. Nous mettons l'accent sur l'importance des conditions expérimentales et l'influence de certains paramètres.

Dans la quatrième partie, nous regroupons l'ensemble des résultats expérimentaux concernant ces deux méthodes de dépôts.

Enfin, une discussion des résultats obtenus en fonction des caractéristiques du matériau et des interprétations possibles complétera le travail.

# Chapitre I

**Synthèse bibliographique sur le  
dioxyde de titane**

---

*Ce chapitre donne l'état de l'art sur de l'oxyde de titane; Il lui est consacré une revue de la littérature. Nous présenterons les propriétés générales du matériau afin d'éclaircir et de comprendre l'utilisation de  $TiO_2$  parmi d'autres semiconducteurs dans la purification photoélectrochimique de l'eau.*

---

## I. Le dioxyde de titane

### I-1. Introduction

Le grand nombre de travaux de recherches consacrés à la synthèse et à la caractérisation du  $\text{TiO}_2$  montre qu'il continue d'être un matériau excitant l'intérêt des chercheurs [1, 2] pour des applications allant de la détection à la photocatalyse [3, 4] et à la protection de l'environnement [5].

### I-2. Identification

#### I-2-1. Sa découverte

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor dans du sable noir désigné ultérieurement par l'appellation 'minéral ilménite'. Il a été séparé du sable de rivière à l'aide d'aimants. Après élimination du fer par traitement avec de l'acide chlorhydrique, un oxyde subsiste, qui n'est soluble que dans de l'acide sulfurique concentré. Avec le procédé mis au point par ses soins pour obtenir l'oxyde à l'état pur, Gregor a jeté la base de la production du dioxyde de titane via le procédé faisant appel à un sulfate. En 1795, la présence de dioxyde de titane - indépendamment de Gregor- a été confirmée dans le rutile par M. H. Klaproth.

Plus de cent ans après, A. J. Rossi, un chimiste français, découvrait les propriétés pigmentaires du dioxyde titane.

L'exploitation commerciale du  $\text{TiO}_2$  débuta en 1919 et à la fin des années 30, lorsque 60000 tonnes étaient produites dans le monde.

Aujourd'hui, environ 60 années plus tard, la production mondiale est estimée à près de 4 millions de tonnes.

#### I-2-2. Forme moléculaire brute:



### I-2-3. Principaux synonymes

#### Noms français:

- Dioxyde de titane
- Bioxyde de titane
- Bioxyde de titane rutilé

#### Noms anglais:

- Titanium dioxide
- Titania dioxide

## II. Fabrication du dioxyde de titane

Il existe dans l'industrie deux grands procédés de production du dioxyde de titane: le procédé sulfurique utilisé essentiellement en Europe et le procédé au chlorure appliqué surtout aux USA. Le procédé au sulfate est le plus ancien et est graduellement supplémente entre autres pour des raisons environnementales (problèmes avec les résidus) par le procédé au chlorure. A la fin des années 90, plus de 50% de la production mondiale ( $\pm 3.5$  millions de tonnes ) sont obtenus à partir du procédé au chlorure.

Le minerai de titane est transformé avec l'acide chlorhydrique en tétrachlorure de titane. Cela se passe dans un réacteur à une température de 900 à 1000 °C et en présence de coques de pétrole. Il est ensuite épuré, oxydé et génère du dioxyde de titane pur. Le chlore gazeux qui s'en libère est réemployé au sein du réacteur.

### II.1. Matières premières

#### II.1.1. Ilménite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$

Le titanate de fer (II) est le constituant le plus abondant avec des teneurs en  $\text{TiO}_2$  allant de 45 à 65 %, ce minerai contient aussi du fer (III).

### II.1.2. Rutile $\text{TiO}_2$

Il se trouve à l'état naturel avec des teneurs en  $\text{TiO}_2$  allant de 90 à 98 % ou est obtenu synthétiquement (teneur en  $\text{TiO}_2$ : 85 à 90%) à partir de l'ilménite par élimination du fer qui est transformé suivant les divers procédés utilisés en  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ , etc.

### II.1.3. Anatase $\text{TiO}_2$

Il existe à l'état naturel avec des teneurs en  $\text{TiO}_2$  allant de 30 % à 40 %. La forme rutile est beaucoup plus abondante que la forme anatase.

### II.1.4. Slags

Il s'agit de minerais (ilménites) en provenance du Canada ou d'Afrique du Sud utilisés par les usines métallurgiques, qui en extraient le fer par réduction avec du carbone au four électrique à 1200-1600 °C. Les scories de ces minerais se trouvent donc enrichies en titane (à peu près 80 %) et contiennent encore environ 15 % de fer.

## II.2. La métallurgie du titane

Le dioxyde de titane est un intermédiaire dans la préparation du titane métallique; la métallurgie du titane est réalisée en deux étapes :

1. Carbochloration.
2. Réduction et purification par le magnésium (procédé Kroll).

La plus grande utilisation du titane (95 %) est faite sous forme de  $\text{TiO}_2$ . Ti est le métal le plus réducteur des éléments; de ce fait il est très avide d'oxygène, et le composé  $\text{TiO}_2$  est une espèce très stable qui permet la passivation du métal en formant une couche imperméable assurant ainsi une grande résistance à la corrosion.

## III. Structure de $\text{TiO}_2$

L'oxyde de titane sous des conditions de pression et de température, peut se présenter sous différentes formes allotropiques [6, 7]. L'oxyde le plus faible est  $\text{TiO}$ ; il appartient à la grande famille des oxydes  $\text{T}_n\text{O}_{2n-1}$  qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS [8]. Le plus grand oxyde est  $\text{TiO}_2$ , qui existe sous

différentes formes cristallines: le rutile, l'anatase, la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions.

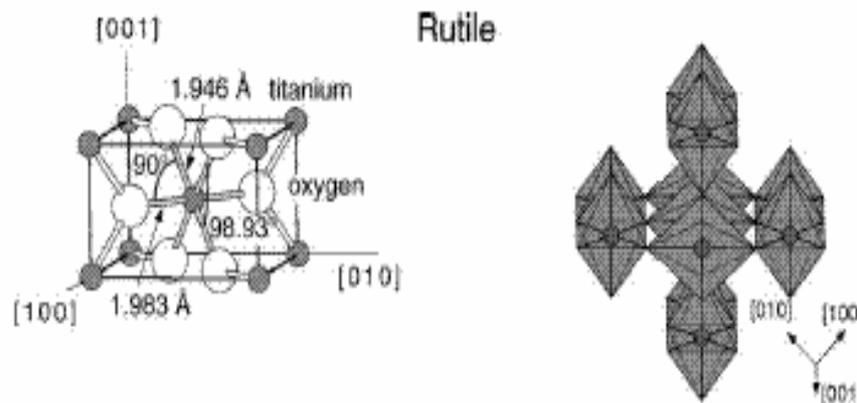
Pour ajouter à cette complexité,  $\text{TiO}_2$  peut accepter les formes non stœchiométriques  $\text{TiO}_{2-x}$  ou  $\text{TiO}_{2+x}$  dont les plus importants sont les phases de MAGNELI  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $4 \leq n \leq 9$ ), les oxydes  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  et les phases non stœchiométriques  $\text{TiO}_x$  ( $0.70 \leq x \leq 1.30$ ). La couleur de ses phases évolue vers le bleu plus ou moins soutenu pour terminer par la couleur bronze dans  $\text{TiO}$ .

Dans la structure rutile d'une part, et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact et cubique faces centrées compact d'ions  $\text{O}^{2-}$ ; les octaèdres  $\text{TiO}_6$  forment des files liées par arêtes qui se raccordent entre elles par des sommets.

### III.1. Le rutile

Le rutile dérive son nom du latin rutilus, rouge, en référence à sa couleur rouge profonde observée dans quelques spécimens par lumière transmise; le rutile naturel est communément opaque ou d'un rouge très sombre.

C'est un minéral composé de dioxyde de titane qui a une fracture sous-conchoïdale, friable, a un lustre métallique-adamantine, et est communément rouge brun mais quelquefois jaunâtre, bleuâtre ou violet, il est transparent ou opaque.



**Figure I.1:** Dioxyde de titane forme rutile [12].

La figure (I.1) montre la structure cristallographique du rutile, il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations, l'octaèdre  $TiO_6$  partage une arête commune le long de l'axe  $[001]$  et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, c'est-à-dire que chaque atome de titane est coordonné à six atomes d'oxygène et est entouré par trois atomes de titane coplanaires aux sommets d'un triangle presque équilatéral [9], avec un arrangement de contact cation-anion-cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de  $Ti^{3+}$ , la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou  $Ti^{3+}$ -anion- $Ti^{4+}$  [10]. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1.959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que 2.96 Å pour les liaisons Ti-Ti [11].

Le rutile est la forme la plus stable [13] du dioxyde de titane et est produit à haute température [14], il se trouve comme un minéral accessoire dans de nombreuses sortes de roches ignées, ainsi que dans des gneiss et des schistes; dans des groupes de cristaux aciculaires, il est souvent vu pénétrant du quartz.

Le rutile, vendu sous plusieurs noms, réfracte fortement la lumière. Il se présente sous différentes couleurs, mais jamais dans un blanc transparent pur, car il est toujours légèrement jaune. A ce titre, il est rarement utilisé en bijouterie. Sa dureté est moyenne et est de l'ordre de 6 sur l'échelle Mohs.

### III.2. L'anatase

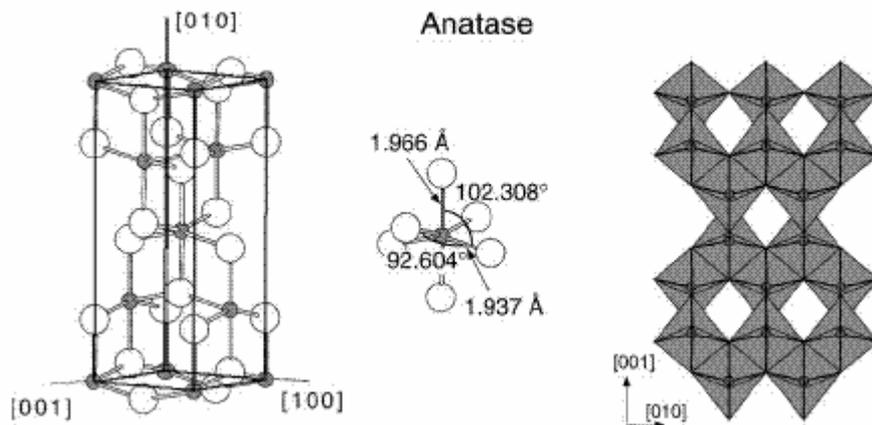


Figure I.2: Dioxyde de titane forme anatase [12].

L'anatase a une structure tétraédrique allongée [15] avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O (1.917 Å de moyenne) sont sensiblement égales aux autres cotés et à celles du rutile.

L'anatase est un autre polymorphe de l'oxyde de titane. A 915 °C, cette forme retourne automatiquement à la forme rutile [16, 17, 18], qui est la plus abondante et la plus connue. L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile, en particulier la dureté et la densité.

Les anatases sont surtout utilisés pour leur tonalité bleutée et leur compatibilité avec les azurants optiques; ils sont également moins abrasifs que les rutilites.

### III.3. La brookite

La brookite est orthorhombique [19] avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures. C'est un troisième polymorphe de l'oxyde de titane, qui se transforme en rutile à 750 °C.

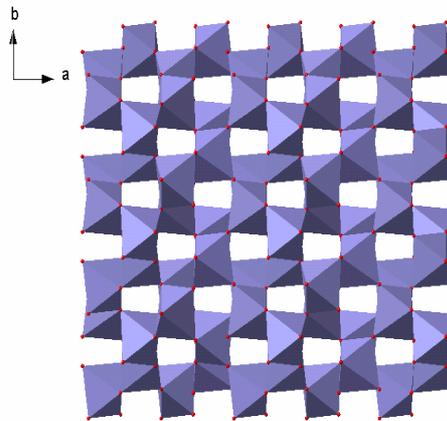


Figure I.3: Dioxyde de titane forme brookite [20].

L'anatase et la brookite sont des minéraux assez rares [21], ils se forment à basses températures [14] en comparaison avec le rutile.

### III.4. Les phases hautes pressions

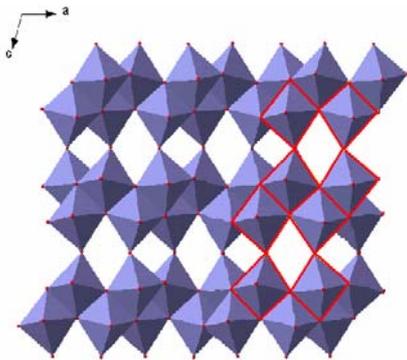
Les phases hautes pressions [22] ont une structure columbite ( $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>), avec des octaèdres TiO<sub>6</sub> qui partagent deux arêtes dont les distances O-O sont plus petites [6, 23].

### III.5. Autres

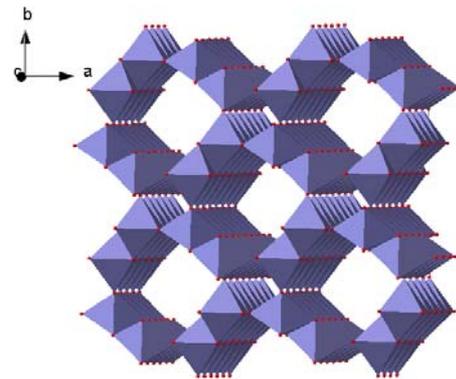
Il existe d'autres phases qui ont des oxydes composés de titane et de molybdène, ils sont de deux types:

- Les orthotitanates ( $O/Ti = 4$ )  $M_2TiO_4$  de structure spinelle avec  $M=Mg, Mn, Fe, Co, Zn$
- Les metatitanates ( $O/Ti = 3$ )  $MTiO_3$  de structure ilménite avec  $M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni$  et de structure pérovskite avec les gros cations alcalino-terreux, Ca, Sr et Ba.

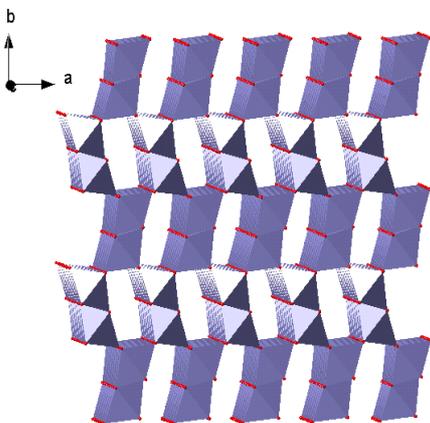
Pour le composé  $BaTiO_3$ , les titanes ne sont plus au centre de l'octaèdre (déformation quadratique) et il apparaît une polarisation qui fait que ce composé est un ferroélectrique utilisé dans les condensateurs (grande constante diélectrique).



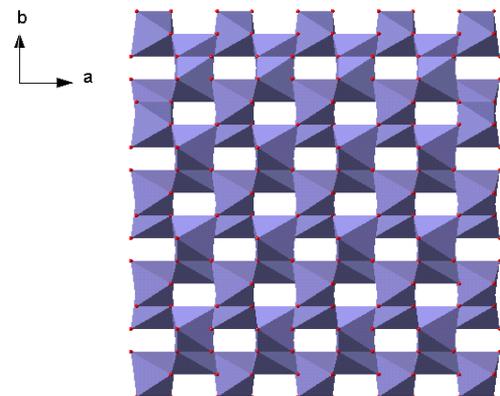
**Figure I.4:**  $TiO_2$  (B) type bronze de Wadsely [20].



**Figure I.5:**  $TiO_2$  (H) type Hollandite [20].



**Figure I.6:**  $TiO_2$  (R) type Ramsdelite [20].



**Figure I.7:**  $TiO_2$  (II) type  $\alpha$ - $PbO_2$  [20].

#### IV. Les propriétés de dioxyde de titane

Les principales propriétés d'un dioxyde de titane vont bien sûr être sa blancheur [24] (plus blanc ou plus éclatant qu'un autre) et sa tonalité (plus bleu ou plus jaune), qui sont dépendantes de la nature du cristal, mais aussi de la taille cristalline, du taux de  $\text{TiO}_2$  et également de l'enrobage du pigment.

Dans la majorité des cas, les pigments de dioxyde de titane sont composés de cristaux rutilés qui ont une taille cristalline plus importante que l'anatase; ils sont plus compacts et moins photosensibles.

Les pigments de  $\text{TiO}_2$  peuvent présenter une tonalité légèrement jaunâtre (plus prononcées avec les rutilés qu'avec les anatases) due à l'absorption par les deux formes cristallines dans la zone bleue du spectre visible.

Le  $\text{TiO}_2$  comme pigment est extrêmement stable chimiquement [25, 26, 27] et n'est pas affecté par la chaleur ni par la lumière ou le sulfure d'hydrogène. De même, il ne réagit pas avec les solvants organiques ni avec les liants; il possède aussi un indice de réfraction le plus élevé [28, 29, 30] de tous les pigments blancs ( $n = 2.61$  à  $2.90$  pour la variété rutilé); il reflète 96 % de la lumière incidente. Cette propriété a permis à ce pigment d'être préféré aux autres pigments blancs malgré son coût assez élevé; il remplace avantageusement  $\text{ZnO}$  ( $n = 2.0$ ).

Dans les plastiques, le  $\text{TiO}_2$  concerne pratiquement tous les polymères. Les principales propriétés du  $\text{TiO}_2$  dans ces polymères sont la couleur mais aussi la dispersion, la durabilité et le pouvoir opacifiant.

La surface du  $\text{TiO}_2$  présente des propriétés de photocatalyse [40, 41] en présence de la lumière U.V qui commencent à être étudiées au stade industriel pour applications dans les piles solaires [42, 43], les miroirs anti-buée autonettoyants [37, 44, 45], la purification de l'air [46, 47] et pour de propriétés antibactériennes.

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernant le comportement photoélectrochimique des semiconducteurs d'oxydes métalliques à large bande interdite ont été initiés par Fujishima et Honda [49].

Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photoinduite par des électrodes de TiO<sub>2</sub> rutile [50, 51].

Malgré le fort engouement pour ces recherches, la conversion efficace en hydrogène par le soleil n'a pas dépassé quelques pourcents. Ceci est dû à la faible quantité de lumière recueillie par le TiO<sub>2</sub>, car l'absorption fondamentale se situe dans la région des UV.

Dans le milieu des années 80, la recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du TiO<sub>2</sub> dans l'eau.

Deux formes cristallines du TiO<sub>2</sub> ont une activité photocatalytique [52, 53, 54], l'anatase et le rutile [55]. L'anatase a un gap de 3.2 eV (384 nm) et le rutile de 3.0 eV (411 nm) [56]. Il a été montré que l'anatase est la forme la plus active [57, 58]. Cependant un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après 385 nm.

Pour des raisons évidentes, le type de TiO<sub>2</sub> qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photocatalyse. La photoactivité du dioxyde de titane conduit à la décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface. Ce phénomène peut être un problème, car les peintures contiennent des molécules pouvant être détériorées par l'action photocatalytique. Dans d'autre cas, la photoactivité du TiO<sub>2</sub> joue un rôle positif: par exemple, pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des produits toxiques, des bactéries. Pour ces raisons, la purification de l'eau par photocatalyse promet des développements industriels [59].

Sous forme de couches minces, le TiO<sub>2</sub> est, en raison de son indice optique [34], de sa transparence dans le visible et le proche IR, présent dans la plus part des traitements optiques [35] que ce soit des couches anti-reflets [34, 36] pour verres ophtalmiques ou des filtres [30, 37, 38, 39] pour les applications de télécommunication optique.

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) représente le semiconducteur de prédilection pour la production de films nanostructurés. Il est lui-même insensible à la lumière visible en raison de la largeur de sa bande interdite [31, 32, 33] (3.2 eV) et ne commence à absorber que

dans le proche ultraviolet. Il peut être sensibilisé par un grand nombre de colorants dont certains permettent un taux de conversion photon-électron approchant l'unité.

Le  $\text{TiO}_2$  existe dans la nature, il est bien connu, largement utilisé, ininflammable, chimiquement inerte et non toxique, il est stable dans les milieux acides et basiques, non volatile, insoluble dans l'eau et est amphotère, bien qu'il soit plus acide que basique.

Il est facile de fabrication [60, 61, 62, 63] à la taille voulue (environ  $0.2\mu$ ). Il a un pouvoir couvrant et assez résistant au temps. La résistance électrique du dioxyde de titane est sensible à l'environnement gazeux, si bien qu'il peut être utilisé comme détecteur d'oxygène.

Le  $\text{TiO}_2$  présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption et 96 % de la lumière incidente est réfléchi. Sa transparence dans le visible, associée à un bord d'absorption vers  $0.42 \mu\text{m}$  conduisant à une forte absorption dans l'ultraviolet lui confère d'excellentes propriétés, protection contre les UV A et UV B, ce qui en fait le principal composant actif des cellules solaires.

Actuellement, le matériau est utilisé comme catalyseurs pour l'élimination des oxydes d'azote à la sortie des centrales électriques, et a utilisé ses propriétés photoélectrochimiques [20] comme:

- Photoélectrolyse de l'eau.
- « gas sensors » [64, 65, 66, 67, 68, 69],
- Systèmes électrochromes [70, 71] et photochromes (affichage d'information, vitrages et filtres à teinte modifiable ou auto-adaptatifs, stockage d'information),
- Anode photovoltaïque [72, 73, 74] dans le craquage de l'eau.
- Photobatterie.

En plus, l'industrie du bâtiment a utilisé la photocatalyse sur couche mince pour ses propriétés stérilisantes, désodorisantes et anti-salissantes [48].

## V. Généralités sur les caractéristiques de TiO<sub>2</sub>

### V.1. Caractéristiques atomiques

- **Rayon atomique (nm) [12]**

O	0.066 (covalent)
Ti	0.146 (métallique)
- **Rayon ionique (nm) [12]**

O (-2)	0.14
Ti (+4)	0.064

**Tableau I.1:** Paramètres cristallins des différentes structures de TiO<sub>2</sub> [23].

	Anatase	Rutile
Ti-O (en Å)	1.917	1.959
Ti-Ti (en Å)		2.960

- **Structure cristalline**

**Tableau I.2:** Dimensions de cellules [12].

	Rutile	Anatase	Brookite
<b>Système</b>	Quadratique	quadratique	orthorhombique
<b>a (nm)</b>	0.4584	0.3733	0.5436
<b>b (nm)</b>	0.4584	0.3733	0.9166
<b>c (nm)</b>	0.2953	0.9370	0.5135
<b>c/a</b>	0.644	2.510	0.944
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	62.40	136.30	257.40

**Tableau I.3:** La coordinence.

	Rutile	Anatase	Brookite
<b>Z</b>	2	4	8

## V.2. Caractéristiques physiques

- **Densité (Kg/m<sup>3</sup>) [12]:**

Rutile            4240

Anatase         3830

Brookite        4170

- **Masse moléculaire: 79.9**

- **Taille moyenne du cristal (µm) "pigments":**

Anatase         0.14 à 0.17

Rutile            0.17 à 0.24

- **Force colorante:**

Anatase         ~1350

Rutile            ~1850

- **La couleur:**

Rutile: jaune, rouge, bleuâtre, brunâtre de sang, rouge brun ou violet.

Anatase: brune pour noircir, jaunit également et bleu.

Brookite: brun foncé au noir verdâtre

- **Le système en cristal:**

Rutile: tétragonal                    4/m 2/m 2/m

Anatase: tétragonal                   4/m 2/m 2/m

Brookite: orthorhombique           2/m 2/m 2/m

- **Poids moléculaire:**

Rutile            79.88 GMS

Anatase         79.88 GMS

Brookite        79.88 GMS

## V.3. Caractéristiques thermiques

- **Point de fusion (°C) [12]:**

1870 (Rutile)

- **Point d'ébullition (à la pression pO<sub>2</sub> 101.325 kPa) [12]:**

(Rutile)         2927

- **Capacité calorifique standard C<sub>p</sub><sup>0</sup>, 298.15 J/ (mol °C) [12]:**

(Rutile)         55.06

(Anatase)       55.52

**Tableau I.4:** Capacité calorifique  $C_p$  (Rutile) [12].

$C_p$ ( J/Kg K )	Température (K )
-	10
243	25
1788	50
6473	100
10718	150
14026	200
18255	298.15

- **Température de fusion:**

$T_f = 1892$  °C sous  $O_2$  et  $1843$  °C sous air car il se forme alors un composé déficitaire  $TiO_{1.985}$ .

**Tableau I.5:** Conductivité thermique [12].

Conductivité thermique ( W/(mK) ) (Rutile)	Température (K )
6.531	373
4.995	473
3.915	673
3.617	873
3.391	1073
3.307	1273
3.307	1473

- **Conductivité thermique à 20 °C (W/mK) [75]:**

2.5-5.0.

- **Coefficient de dilatation thermique 20-1000 °C ( $\times 10^{-6} K^{-1}$ ):**

8-10

- **Coefficient linéaire de dilatation thermique ( $\alpha \times 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [75]:**

( Rutile)	Température ( $^\circ\text{C}$ )
<b>8.19</b>	<b>0-500</b>

**Tableau I.6:** Anisotropie de coefficient linéaire de dilatation thermique [12].

( $\alpha \times 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1}$ ), rutile

Parallèle à l'axe c	Perpendiculaire à l'axe c	Température ( $^\circ\text{C}$ )
$\alpha = 8.816 \times 10^{-6} + 3.653 \times 10^{-9} \times T + 6.329 \times 10^{-12} \times T^2$	$\alpha = 7.249 \times 10^{-6} + 2.198 \times 10^{-9} \times T + 1.198 \times 10^{-12} \times T^2$	30-650

#### V.4. Caractéristiques mécaniques

- **Module de traction (Gpa) [12]:**  
250-300
- **La dureté:**  
Sur l'échelle minéralogique (**Mohs**) 5-6.5

**Tableau I.7:** Module d'élasticité normale E [12].

E (Gpa), (rutile)	Densité ( $\text{Kg/m}^3$ )
244.0	4000
254.5	4100
273.0	4200
284.2	4250

**Tableau I.8:** Coefficient de compressibilité [12].

$\beta$ , $10^{-11}$ m <sup>2</sup> /N, rutile	Pression, p, $10^{11}$ m <sup>2</sup> (NPa)	Température (K)
0.59	125	273

**Tableau I.9:** Résistance électrique, (rutile) [12].

Température (K)	Résistivité ( $\Omega$ m)
773	$3 \times 10^5$
1073	$1.2 \times 10^2$
1473	$8.50 \times 10^2$

- **Résistance à la traction (Mpa) [12]:**

800-1000

- **Résistance à la compression (Mpa) [12]:**

350

## V.5. Caractéristiques électriques

**Tableau I.10:** Constante diélectrique [12].

	Fréquence (Hz)	Température (K)	Constante diélectrique
Rutile, perpendiculaire à l'axe optique	$10^8$	290-295	86
Rutile, parallèle à l'axe optique	-	290-295	170
Rutile, perpendiculaire à l'axe c	$10^4$	298	160
Rutile, le long de l'axe c	$10^7$	303	100

Constante diélectrique (80-100) est plus élevée [75, 76]

- **Résistivité volumique à 25 °C (Ohm Cm) [75]:**

$$10^{13} - 10^{18}$$

Le dioxyde de titane ayant une faible conductivité électrique [77, 78].

## V.6. Caractéristiques optiques

**Tableau I.11:** Indice de réfraction [12].

	$n_g$	$n_m$	$n_p$
$\alpha$ -TiO <sub>2</sub> (rutile)	2.9080	-	2.6210
$\beta$ -TiO <sub>2</sub> (anatase)	2.4880	-	2.5610
$\gamma$ -TiO <sub>2</sub> (brookite)	2.7004	2.5843	2.5831
TiO <sub>2</sub> (rutile)	2.9467	-	2.6506
TiO <sub>2</sub> (anatase)	2.5688	-	2.6584
TiO <sub>2</sub> (brookite)	2.8090	-	2.6770

## V.7. Divers:

- **Mobilité des électrons,  $\mu$  (cm<sup>2</sup>/V s) [12]:**

$$\text{TiO}_2^* \text{ (rutile)} \quad \sim 1$$

$$\text{TiO}_2^{**} \text{ (anatase)} \quad \sim 10$$

- **Constante de Hall (m<sup>3</sup>/c), rutile [12]:**

$$2 \times 10^{-6} \text{ à la température } 500$$

Tableau I.12: Pouvoir émissif [12].

$\epsilon_{\lambda n}$ (rutile)	La longueur d'onde $\lambda$ (nm)	Température (K)
0.27	1.0	1223
0.15	2.0	1223
0.20	3.0	1223
0.30	4.0	1223
0.32	5.0	1223
0.50	6.0	1223
0.67	7.0	1223
0.76	8.0	1223
0.80	9.0	1223
0.84	10.0	1223
0.85	11.0	1223
0.86	12.0	1223
0.87	13.0	1223
0.88	14.0	1223
0.89	15.0	1223

**Tableau I.13:** Pouvoir émissif normal [12].

$\epsilon_{\pm}$	Température (K)
0.82	400
0.83	500
0.84	600
0.85	700
0.86	800
0.87	900
0.875	1000
0.88	1100
0.89	1200
0.90	1300

### V.8. Autre caractéristiques

- **Résistances chimiques [75]:**

<b>Acides concentrés</b>	passable
<b>Acides dilués</b>	bonne
<b>Alcalins</b>	mauvaise
<b>Métaux</b>	mauvaise
- **Autre:**
  - Produit chimique

### VI. Utilisations diverses

L'utilisation du dioxyde de titane pour des applications optiques a commencé en 1920 par la fabrication de  $\text{TiO}_2$  à partir d'ilménite, on obtient de l'anatase sous forme de grains à  $0.2 \mu\text{m}$  de diamètre. Dans les années 1920, un procédé au chlorure moins polluant, permet d'utiliser directement le rutile comme minerai qui par calcination à  $1400^\circ\text{C}$  permet d'obtenir du rutile pur. Ce matériau recouvert d'une couche de silice ou

d'alumine pour leur utilisation comme pigment. Le  $\text{TiO}_2$  présente environ les trois quarts de la production mondiale de pigments minéraux synthétiques devant les oxydes de fer, pigments rouges, le noir de carbone et le jaune de chrome.

La nature des applications industrielles nécessite un certain nombre de traitements particuliers destinés à augmenter la stabilité des pigments vis-à-vis de la lumière, et des intempéries et leur dispersibilité dans les peintures et plastique. Les dioxydes de titane sont couramment employés au sein de l'industrie chimique, notamment en tant que poudres pigmentaires. Le procédé de précipitation, basé sur l'hydrolyse thermique d'une solution de sulfate de titanyle en milieu sulfurique, conduit préférentiellement à la phase cristalline anatase du  $\text{TiO}_2$ .

La poudre de dioxyde de titane est utilisée:

- Comme pigment, pour les peintures [24, 79] et les plastiques.
- Pour les papiers [79], le  $\text{TiO}_2$  est utilisé comme agent opacifiant (charge représentant de 15 à 20 % de la masse du papier) soit dans le couchage du papier. Consommation dans ce secteur, aux Etats-Unis, en 1992: Kaolin: 5 à 7 millions de t,  $\text{CaCO}_3$ : 1.5million de t,  $\text{TiO}_2$ : 250 000 t (1/4 de la consommation nord américaine de  $\text{TiO}_2$ ).
- Comme couverture des électrodes de soudure à l'arc.
- Comme agent de polissage doux: pour automobiles.

Le dioxyde de titane est appliqué aussi dans de nombreux domaines:

- Dans les écrans solaires utilisés comme cosmétiques [80], utilisation de particules très fines de 15 à 50 nm.
- Incorporé dans le bitume de routes situées sous des tunnels, il donne une chaussée claire permettant un meilleur éclairage du tunnel. 130 t de  $\text{TiO}_2$  ont été employées pour 3 tunnels autoroutiers de contournement de Genève.
- Pour la fabrication du titanate de baryum: céramique ayant les propriétés d'une thermistance (résistance à coefficient de température positif, CTP), utilisée comme élément chauffant de petits appareillages électroménagers: cafetières électriques, chauffe-biberons, plaques chauffantes. Sa résistance augmentant avec la température, lorsque la température

voulue est atteinte, la résistance est suffisante pour empêcher le passage du courant électrique et ainsi arrêter le chauffage, puis le réguler.

- La détection de faux en peinture peut être réalisée en étudiant la nature des blancs. La présence de  $\text{TiO}_2$  implique que le tableau a été peint après 1920. La mise en évidence de la forme de  $\text{TiO}_2$  utilisée (anatase ou rutile) permet de donner des indications plus précises: anatase avant 1953, surtout rutile après.

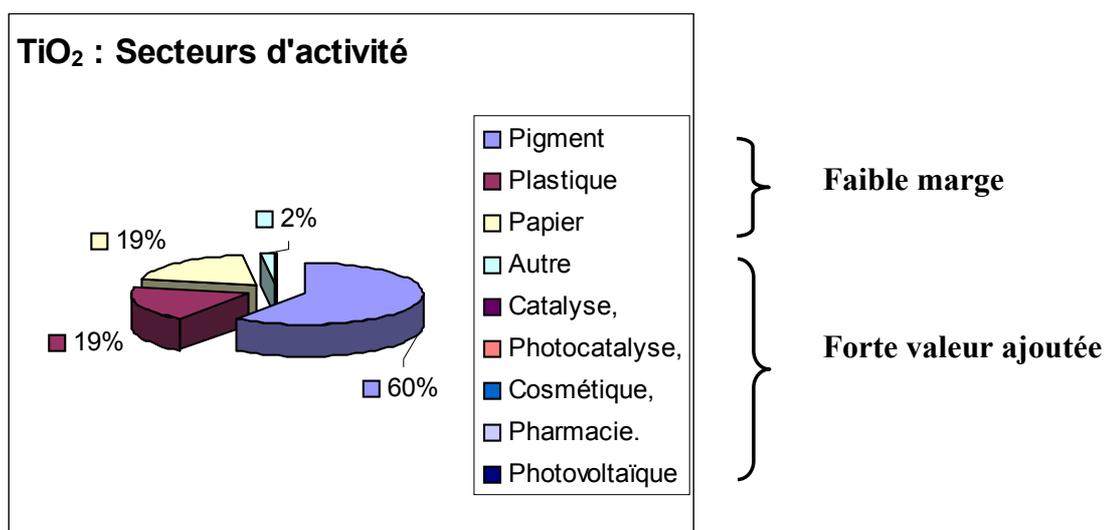
- Les meubles (mélaminés) et les fenêtres [45] en PVC.
- Laques, encres d'imprimeries, caoutchoucs, fibres synthétiques, émaux, matériaux de construction, ciment, savon, cuir, produits pharmaceutiques [80], denrées alimentaires [81].

- Quant au Ruthénium, impliqué en quantités minimales dans notre système, il a été utilisé comme additif dans les implants osseux sans conséquences négatives pour la santé.

- Utilisé comme isolant électrique à température ambiante.
- Utilisé comme support de catalyseurs [82] et catalyseur photochimiques [83, 84, 85, 86], en particulier pour:

- Dépollution de l'eau (pesticides, herbicides ...) [87, 88, 89, 90].
- Purification de l'air (Composés Organiques Volatiles ...) [46, 47].
- Verres et matériaux autonettoyants...
- Photovoltaïque cellule [91, 92, 93].

Pour ces dernières applications, le  $\text{TiO}_2$  joue un rôle prépondérant. La consommation mondiale de  $\text{TiO}_2$  se répartit comme suit:



**Figure I.8:** Marché mondial de  $\text{TiO}_2$ : 4,5 millions de tonnes / an [20].

**VII. Conclusion**

En raison de ses propriétés photocatalytiques, et de ses applications potentielles pour l'environnement, ainsi que de sa simplicité et de son faible coût de fabrication, l'oxyde de titane apparaît comme le matériau de l'avenir pour la résolution de problèmes de pollution.

# Chapitre II

**L'interface solide-liquide: quelques développements théoriques**

---

*Dans ce chapitre, nous essayerons de donner une brève description structurale et électrique de l'interface méta/électrolyte, basée sur les principes établis de l'électrochimie, afin de dégager les concepts clés sur les phénomènes survenant et les processus électrochimiques fondamentaux de l'interface. Un certain nombre d'hypothèses guident les chercheurs dans l'établissement de modèles visant à la description des phénomènes interfaciaux.*

---

## **I. Notion d'électrochimie**

### **I.1. Introduction**

L'électrochimie est l'étude des phénomènes et des transformations qui ont lieu à l'interface lorsque l'on met en contact deux milieux, l'un solide (métal, semiconducteur...) et l'autre liquide (électrolyte). Le solide, qu'il soit métal ou semiconducteur est caractérisé par des électrons relativement libres, l'électrolyte, lui, dispose d'ions moins mobiles. Lorsqu'ils sont en contact, ces deux milieux subissent des transformations à l'interface par rapport à leurs propriétés lorsqu'ils sont pris séparément. Ceci conduit à un équilibre thermodynamique. L'interface peut être le lieu de passage d'un courant lorsqu'elle est polarisée (soumise à un champ électrique extérieur). On a alors dissociation des substances ioniques dans le solvant, des processus de corrosion et des transferts de charges à travers l'interface [94].

### **I.2. L'objet de l'électrochimie**

L'électrochimie est une partie très importante de la physico-chimie moderne. Son objet est l'étude des transformations chimiques sous l'influence d'un champ électrique à l'interface liquide-solide. On peut définir l'électrochimie comme l'étude de transports de charges électriques entre l'électrolyte et le solide à l'interface et les transformations chimiques qui les accompagnent. Son domaine d'étude s'étend de la corrosion, aux dépôts anodiques, à la détermination des états énergétiques de surface en s'intéressant aux flux du courant ou de la capacité en fonction du potentiel de polarisation. Ceci peut être fait en absence ou sous éclaircissement. L'étude théorique de cette interface fait appel à la thermodynamique et à la physique des solides. Du point de vue industriel, l'électrochimie représente une subdivision importante de génie chimique moderne.

## **II. Interface metal/électrolyte**

### **II-1. Structure de l'interface**

Lorsque l'on met un métal en contact avec un électrolyte, leur interface est la région la plus importante et la plus complexe. Elle est le lieu de tous les processus électrochimiques (transfert de charges, adsorption, corrosion...etc). Cette région devient encore plus complexe quand la surface du métal présente de nombreux défauts ponctuels et linéaires qui compliquent l'étude de la double couche que l'on va introduire plus tard.

Avant de décrire cette interface, il est intéressant de donner un bref rappel des caractéristiques des deux phases prisent séparément en particulier la répartition des charges dans les deux milieux avant leur contact.

### II.1.a. Distribution de charges électriques dans le métal

L'électrode métallique est un cristal conducteur d'électricité qui peut être représentée par le modèle du gaz d'électron libre de Fermi. Il s'agit alors d'un ensemble d'ions positifs occupant les nœuds du réseau de barrière et baignant dans un gaz d'électrons libres. L'ensemble du cristal est électriquement neutre, autrement dit le nombre de charges positives et le nombre de charges négatives sont identiques. Malgré leur énergie cinétique, les électrons ne peuvent s'éloigner à plus de 2 nm de la surface du cristal, car les charges positives de ces derniers exercent sur eux une force d'attraction. La figure (II.1) représente la distribution des électrons à la surface d'un métal dans le vide. On observe une zone mince adjacente au solide comportant une charge négative, alors qu'une fine couche sur la surface possède une charge positive. Ceci donne une vue classique de la surface du métal dans le vide.

La mécanique quantique propose une description plus réaliste du comportement des électrons à la surface du métal. Ce dernier se comporte alors comme une barrière de potentiel pour les électrons dont une infinie partie peut la traverser par effet tunnel pour venir se placer au voisinage immédiat de la surface. La distribution des électrons hors du métal dépend des propriétés de la barrière de potentiel [95].

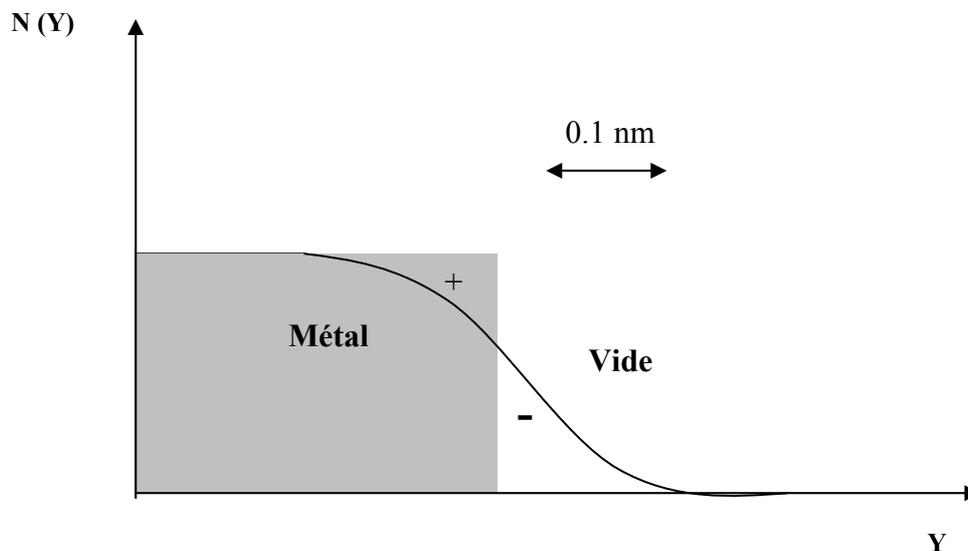
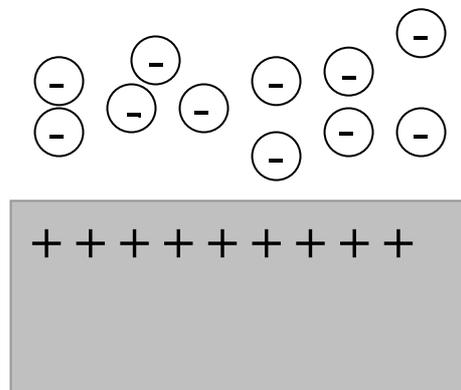


Figure II.1: Variation de la densité d'électrons à la surface d'un métal.

Dans les conducteurs métalliques que l'on nomme aussi conducteurs du premier ordre, le transport du courant se fait par les électrons. Le passage du courant ne se traduit par aucune transformation chimique du volume du matériau. Ces conducteurs ont généralement une conductibilité électrique beaucoup plus supérieure à celle des électrolytes et peuvent présenter une supraconductibilité à très basses températures quand la résistance électrique devient proche de zéro.

Dans la figure (II.2), nous représentons la distribution de charges dans le métal et l'électrolyte, le premier étant polarisé positivement par rapport au second. A la charge positive dans les couches subsurfaciques du métal, s'oppose dans la solution, une couche écran de charges ioniques négatives.

Du point de vue énergétique, les électrons du métal occupent des états énergétiques dont le plus haut est représenté par le niveau de Fermi à  $T = 0$  K et à  $T \neq 0$  K. Ce niveau de Fermi est fonction de la température et est appelé le potentiel électrochimique des électrons dans le métal.



**Figure II.2:** Surface métallique à un potentiel différent de celui de la solution environnante attirant une couche écran de charges ioniques.

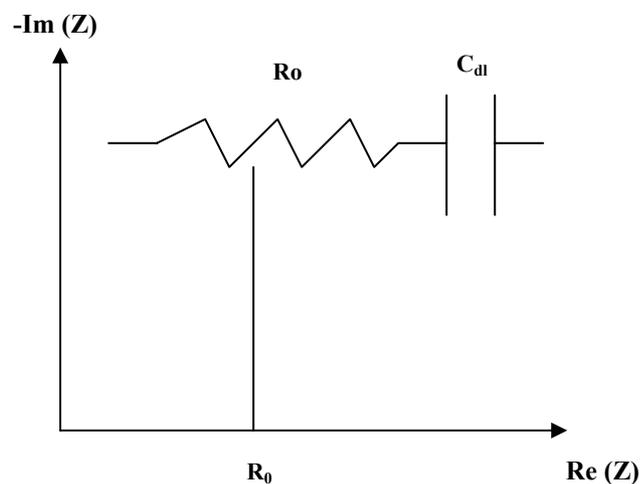
### II.1.b. Distribution de charges électriques dans l'électrolyte

L'électrolyte est un milieu où le transport du courant électrique se fait par mouvement des ions. Les électrolytes peuvent être des solutions liquides ou des sels fondus ou encore des solides ioniques conducteurs tels que l'alumine  $\beta$  contenant des ions sodium mobiles. Lorsque l'on a affaire à un électrolyte dissout dans un solvant polaire, par exemple l'eau, il est alors constitué d'anions (ions négatifs) et de cations (ions positifs)

hydratés c'est-à-dire entourés de dipôles de solvants. Les moments dipolaires des molécules du solvant 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 hydratés 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 observe aucun gradient de potentiel. L'isotropie des dipôles et l'homogénéité de la solution sont des conditions assurées au sein de l'électrolyte.

Les électrolytes sont des conducteurs du deuxième ordre [94] (acides, base ou sel en solution aqueuse fondus, électrolyte solide) où les molécules sont dissociées en groupement ayant gagné ou perdu des électrons. En polarisation, les cations diffusent vers la cathode polarisée négativement et les anions vers l'anode polarisée positivement.

L'électrolyte est toujours formé d'ions des deux signes et est toujours électriquement neutre [95]. Dans sa formule chimique dissociée, le nombre des anions et des cations est tel que leurs charges se compensent exactement. Le transport du courant dans l'électrolyte se fait par transport de matière, ce qui se traduit par une modification au voisinage des électrodes en même temps qu'une décomposition de la substance électrolysée [96].



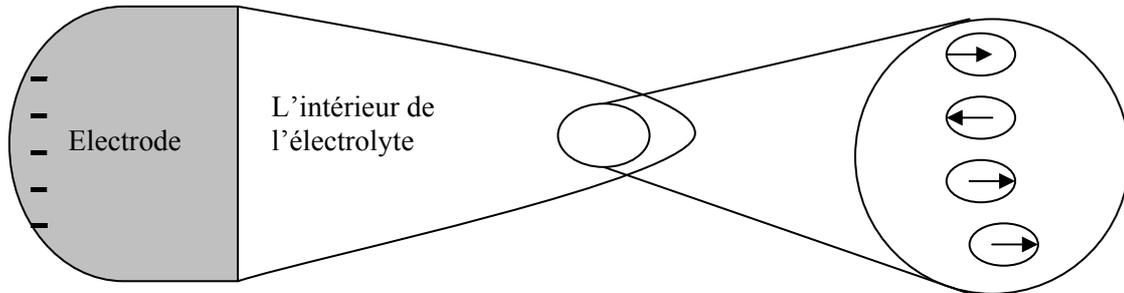
**Figure II.3:** Diagramme de Nyquist, descriptif du comportement d'une solution ionique en contact avec une surface métallique idéale plane.

$R_0$  : La résistance de la solution.

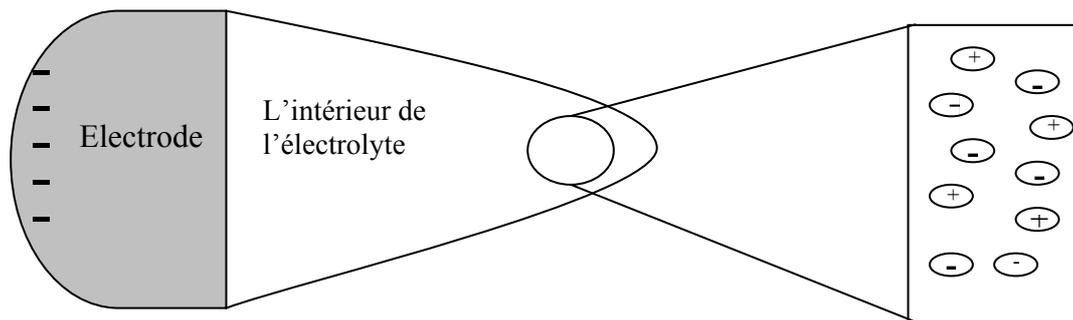
$C_{dl}$  : La capacité à travers la double couche.

### II.1.c. Jonction métal/électrolyte

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, si la surface du métal se charge positivement, elle s'équilibre pour une charge négative au niveau de la zone de l'électrolyte adjacente au métal (Fig.II.2).



**Figure II.4:** Orientation des dipôles à l'interface.



**Figure II.5:** Excès de charges à l'interface.

L'existence d'un champ électrique à l'interface brise l'isotropie des dipôles du solvant (voir la fig.II.4) et l'homogénéité de l'électrolyte adjacent à la surface du métal [95] (voir la fig.II.5). Le liquide proche de l'interface est une zone chargée de manière totalement différente du volume de l'électrolyte (zone électriquement neutre). Ceci est une conséquence du réarrangement des dipôles du solvant et de la répartition inhomogène des ions (Fig.II.4 et Fig.II.5). Cette accumulation de charges dans la partie liquide de l'interface va être compensée par une accumulation de charges opposées dans la partie solide de l'interface.

L'existence d'une orientation nette des dipôles du solvant et un excès de charges dans la portion de l'électrolyte parallèle et proche de l'électrolyte plane [95], et l'accumulation d'une charge entourée dans le métal induit une différence de potentiel électrique d'interface qui est:

$$\Delta E = E^{\text{Eld}} - E^{\text{Elt}} \dots\dots\dots (1)$$

#### **II.1.d. Distribution de charges à l'interface métal/électrolyte**

La charge accumulée d'un coté de l'interface est contrebalancée par celle accumulée de l'autre coté:

$$q^{\text{Eld}} = -q^{\text{Elt}} \dots\dots\dots (2)$$

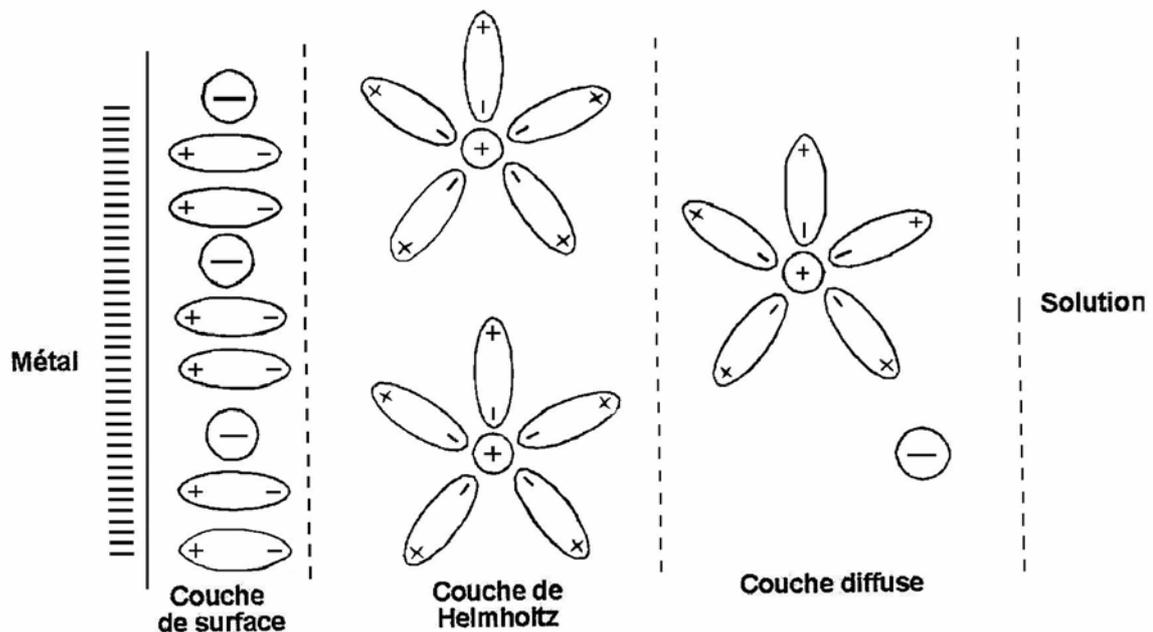
La charge portée par l'électrode ( $q^{\text{Eld}}$ ) est constituée, soit par un excès d'électrons (charge négative), soit par un déficit d'électrons (charge positive), selon le signe de la différence de potentiel  $\Delta E$ ; la charge compensatrice du coté liquide de l'interface est due soit, à un excédent de cations sur les anions, pour  $\Delta E < 0$  (cas où l'électrode est chargée négativement), soit à un excédent d'anions, pour  $\Delta E > 0$  (cas où l'électrode est chargée positivement), cette distribution des charges à l'interface provoque la création d'une zone appelée: double couche électrique. C'est la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte.

#### **II-2. L'interface électrisée métal/solution**

Lorsqu'un métal est mis en contact avec la solution de l'un de ses sels, il y a création d'une double couche électrique, assimilable à un condensateur plan dont les armatures sont distantes de  $l$ ; on dit que l'interface métal/solution est électrisée [97]. C'est HELMHOLTZ qui donna la première théorie quantitative de la structure de la double couche électrique. Selon lui, l'une des armatures du condensateur plan coïncide avec le plan passant par les charges de surface dans le métal, et l'autre avec le plan passant par les centres de pesanteur des charges des ions présents en solution mais attirés par les forces électrostatiques vers la surface du métal [97].

La différence de potentiel entre le métal et la solution provient de ce que les ions solvatés ont un rayon relativement important qui maintient le centre de gravité des charges dans la solution à une certaine distance de l'électrode. Ce potentiel varie avec la distance  $x$  entre la surface du métal et l'intérieur de la solution. Cette théorie a été améliorée par Gouy et Chapman qui considèrent en plus la variation des propriétés de cette couche avec la concentration de l'électrolyte et la température (agitation moléculaire thermique).

Des phénomènes de diffusion doivent apparaître et contribuer à l'existence d'une couche diffuse. Par ailleurs des ions principalement les anions sont adsorbés à la surface de l'électrode du fait de l'eau de leur faible rayon ionique. Associés à des molécules du solvant polaire, ils forment alors ce que l'on appelle la couche de surface juxtaposée au métal. L'ensemble de ces couches assimilables à des condensateurs forment ce que l'on appelle la double couche électrochimique. Son épaisseur dépend de la concentration de la solution en ions, de la charge du métal et de la température. Schématiquement l'interface est présentée à la figure (II.6) [97].



**Figure II.6:** Distribution des espèces à l'interface représentant la double couche électrochimique [97].

Pour résumer, malgré sa complexité, la zone de l'électrolyte proche du métal appelée double couche, appellation héritée d'un raisonnement antérieur où on considérait l'interface comme l'ensemble de deux couches chargées l'une positivement et l'autre négativement [98, 99].

### II-3. Modèle classique de la double couche électrique" Description sommaire"

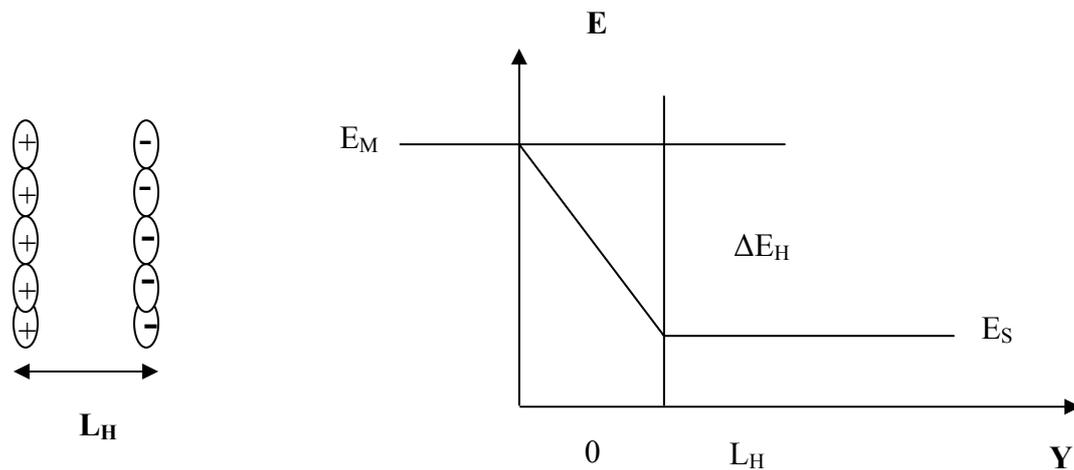


Figure II.7: Modèle de Helmholtz de la double couche.

Différents modèles théoriques classiques ont été élaborés pour décrire les propriétés électriques de la double couche. Le plus simple est dû à Helmholtz et est représenté à la figure (II.7). Il suppose que les ions excédentaires (cations ou anions) composant l'électrolyte restent localisés dans un plan appelé plan externe de Helmholtz qui est situé parallèlement à la surface de l'électrode contenant des charges opposées. Cette structure s'apparente à celle d'un condensateur à plaques parallèles [100] caractérisé par une capacité indépendante du potentiel et de la concentration de l'électrolyte [101].

La capacité différentielle de Helmholtz est donnée par la relation:

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta E} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{L_H} \dots\dots\dots (3)$$

Où ( $\varepsilon$ ) est le constant diélectrique du milieu, ( $\varepsilon_0$ ) la permittivité du vide, ( $L_H$ ) la distance entre les deux plans de la double couche, ( $q$ ) la densité de charge et ( $\Delta E$ ) la différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte. La faiblesse de ce modèle apparaît

immédiatement à partir de la relation (3) qui prévoit que  $(C_H)$  constante, alors que l'on sait qu'elle est complexe pour les systèmes réels.

Comment sont alors arrangées les particules aux différents plan ou interfaces ?

### II.3.a. Structure du voisinage de l'électrode dans le cas du modèle de Helmholtz

Dans ce paragraphe, nous décrivons de manière plus détaillée le modèle de la double couche de Helmholtz. Celle-ci est constituée de la surface du métal portant la charge  $(-\sigma_M)$  compensée par une zone de l'électrolyte entre deux plans appelés plan interne (PIH) et plan externe de Helmholtz (PEH). La couche proche de l'électrode contient des molécules orientées de solvant et parfois certaines espèces (ions et molécules) que l'on appelle espèces spécifiquement adsorbées. Cette couche s'appelle couche comporte ou couche de Helmholtz.

Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé plan interne de Helmholtz (PIH) et son abscisse mesurée par rapport à l'électrode est  $x_1$ . La densité totale de charges ( $\mu C/cm^2$ ) due aux ions spécifiquement adsorbés dans cette couche interne est  $(\sigma_i)$ . Les ions solvatés ne peuvent s'approcher du métal qu'à une distance au plan égale à  $(x_2)$ . Le lieu des centres des ions solvatés les plus proches de l'électrode est appelé plan externe de Helmholtz (PEH). La double couche est représentée dans la figure (II.8).

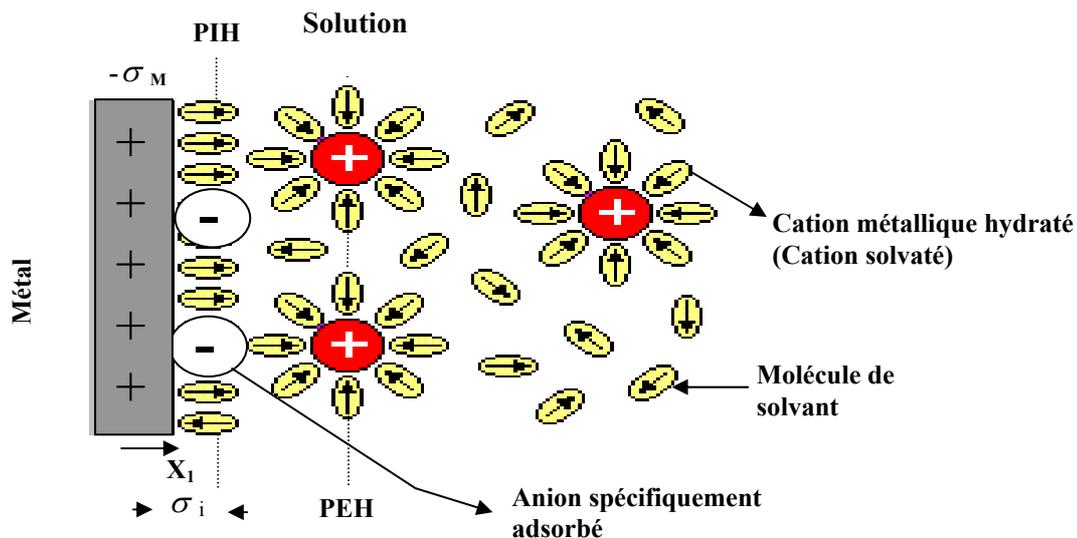
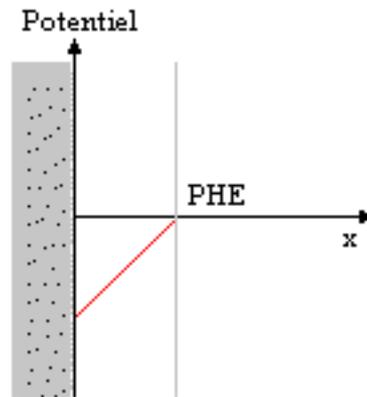


Figure II.8: Structure du voisinage de l'électrode dans le cas du modèle de Helmholtz.

Dans ce modèle l'on a alors:

$$\sigma_i = -\sigma_M \dots \dots \dots (4)$$

Dans la figure (II.9), nous représentons la variation du potentiel dans la couche de Helmholtz quand la surface de l'électrode est négative. La variation de ce potentiel est linéaire comme on le voit dans les figures (II.7) et (II.9).



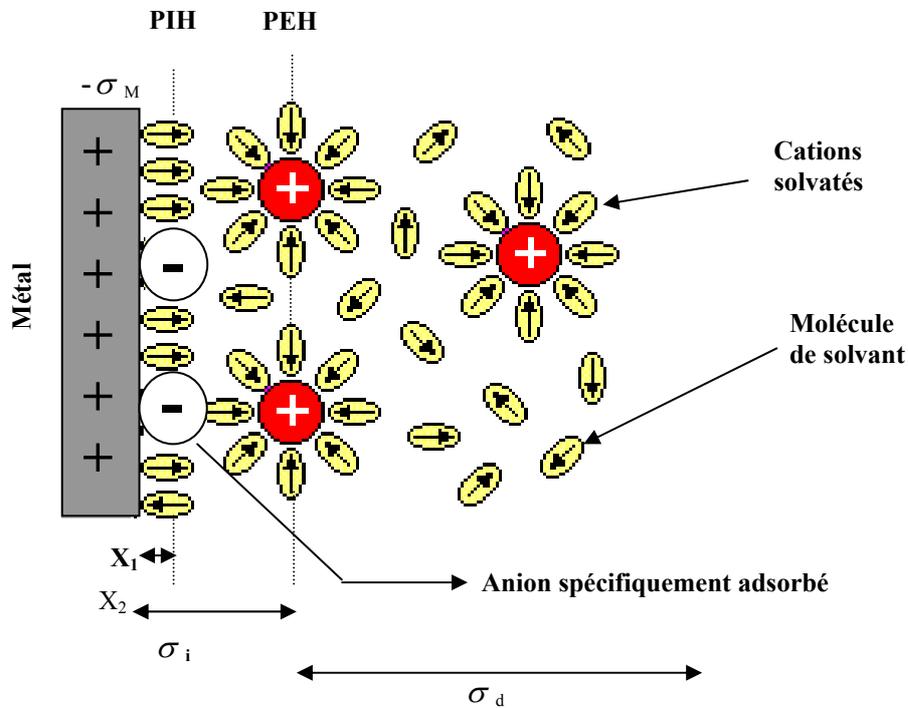
**Figure II.9:** La variation linéaire du potentiel à l'interface conformément au modèle de Helmholtz.

Le modèle de Helmholtz développé en 1853 n'explique pas la variation des propriétés de la double couche en fonction de la concentration de l'électrolyte et de la température, surtout pour des électrolytes faiblement concentrés comme le montrent les résultats expérimentaux.

### II.3.b. Le modèle de Gouy-Chapman ou théorie de la couche diffuse

Afin de remédier aux inconvénients du modèle de Helmholtz, Gouy (1910) et Chapman (1913) ont développé un modèle qui met le modèle de la double couche en rapport avec la concentration de la solution. Ils ont fait remarquer que l'hypothèse d'une disposition rigoureusement fixe des ions dans le plan interne de Helmholtz adoptée dans le modèle de la double couche est en réalité impossible, car en plus des forces électrostatiques qui s'exerce entre le modèle et les ions, ces derniers doivent subir l'action des forces d'agitation moléculaires thermiques. La superposition de ces deux forces fait en sorte que les ions présents en solution doivent se répartir, par rapport à la surface du métal, de la manière propre aux phénomènes de diffusion, c'est-à-dire avec une densité de charge

volumique décroissant au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface. Par conséquent, ces ions dits non spécifiquement adsorbés s'étendent au delà du plan externe de Helmholtz vers l'intérieur de la solution dans une zone tridimensionnelle appelée couche diffuse.



**Figure II.10:** Structure du voisinage de l'électrode dans le cas du modèle de Gouy-Chapman de la couche diffuse

L'excès de charge dans la couche diffuse est ( $\sigma^d$ ) de telle sorte que la densité totale de charges en excès du côté de la solution de la double couche est ( $\sigma^s$ ) avec:

$$\sigma^s = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M \dots\dots\dots (5)$$

Ce modèle est représenté dans la figure (II.10);

Dans ce modèle, ( $L_H$ ) dans l'expression (3) dépend du potentiel et de la concentration de l'électrolyte. Pour des concentrations supérieures à  $10^{-2}$  M, cette expression est inférieure à 300 Å. La distribution du potentiel à travers la double couche diffuse est représentée en figure (II.11).

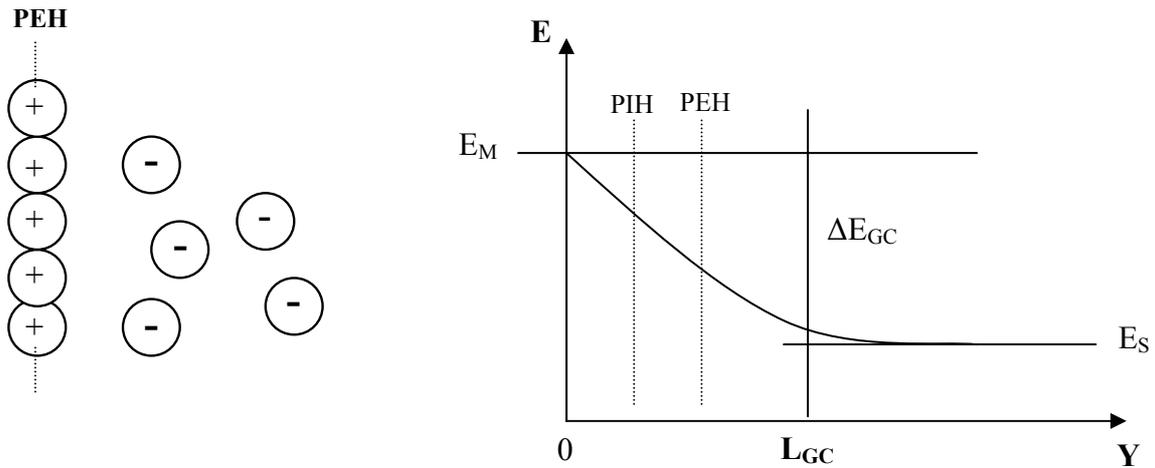


Figure II.11: Modèle de Gouy-Chapman de la double couche.

La capacité de la double couche proposée par Gouy-Chapmann est donnée par la relation:

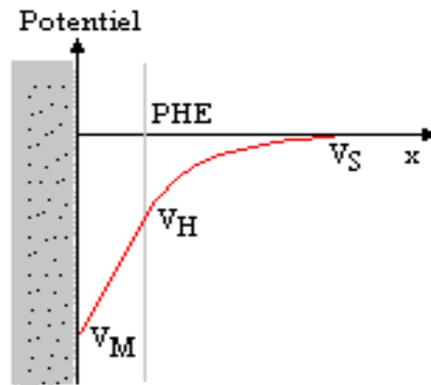
$$C_{GC} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{L_{GC}} \cosh\left(\frac{ZF\Delta\phi}{2RT}\right) \dots\dots\dots (6)$$

Où (Z) représente la charge ionique, (F) la constante de Faraday, (R) la constante des gaz parfait et (T) la température absolue. La faiblesse de ce modèle réside dans la taille des ions de l'électrolyte. En effet, les ions sont considérés comme des charges ponctuelles qui peuvent s'approcher arbitrairement très près de la surface du métal [101], donc à polarisation élevée la distance efficace qui sépare les zones chargées diminue jusqu'à s'annuler. Ainsi la croissance de la capacité différentielle est illimitée. Ce point de vue n'est pas réaliste parce qu'en réalité la capacité est finie et les ions aussi ont une taille finie et ne peuvent donc s'approcher de la surface qu'à une distance inférieure au rayon ionique. De plus, des études expérimentales montrent que la capacité de la double couche, est beaucoup plus faible que les valeurs prédites par ce modèle.

**II.3.c. Le modèle de Stern; Double couche + couche diffuse**

Le modèle suivant de Stern (double couche + couche diffuse) (fig.II.13) est une combinaison de la thèse de Helmholtz de la couche d'ions en contact avec l'électrode et l'antithèse de Guy-chpman des ions collés à l'électrode (couche compacte de Helmholtz) et le reste éparpillés sous forme d'un nuage vers l'intérieur de la solution (couche diffuse)

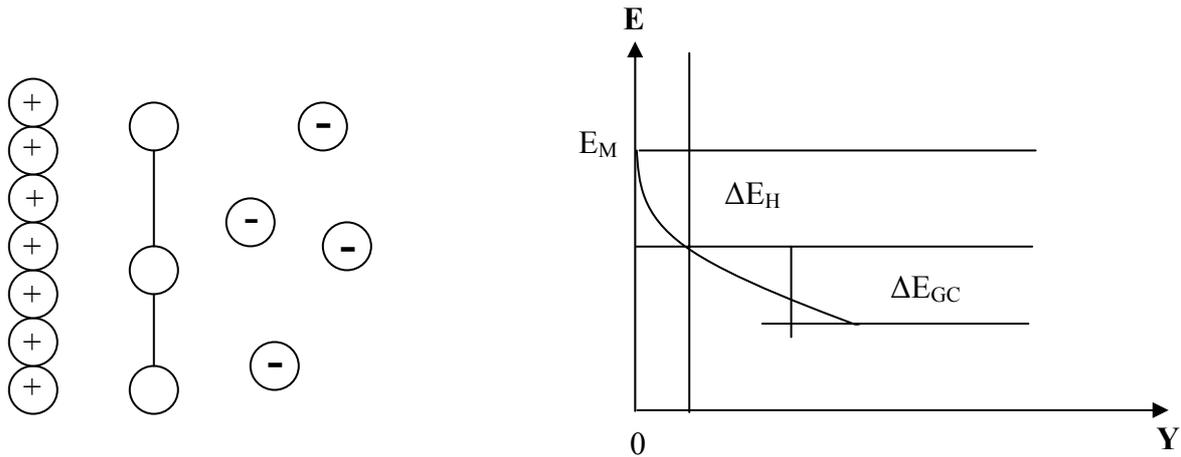
[100]. Stern n'a pas fait l'approximation de charges ponctuelles du modèle de couche diffuse et il a considéré que les ions ne peuvent pas s'approcher de l'électrode au delà d'une distance critique, une partie des ions est reliée à l'électrode et une autre partie est diffuse au sein de la solution.



**Figure II.12:** La variation du potentiel avec la distance dans la double couche + couche diffuse.

La distribution de potentiel est linéaire jusqu'à PHE, puis au delà décroît approximativement de façon exponentielle vers zéro.

Du point de vue électrique l'interface métal/électrolyte prise en totalité, est neutre. La densité de charge de métal ( $q_M$ ) doit être égale et de signe contraire à la charge dans la solution ( $q_S$ ). Les porteurs de charge en solution, selon la théorie de Stern, ont la même distribution que dans le cas de la couche diffuse avec la différence que la distribution ne commence pas à la surface de l'électrode ( $X = 0$ ) mais a partir de plan du Helmholtz. Ce qui implique deux chutes de potentiel (fig.II.12).



**Figure II.13:** Modèle de Stern de la double couche.

La relation de la double couche devient:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \dots\dots\dots (7)$$

Il est clair que ( $C_H$ ) correspond à la capacité des charges portées par le plan externe de Helmholtz et ( $C_{GC}$ ) est la capacité de la charge réellement diffuse. Ce modèle de Stern de la double couche, bien qu'il donne une description plus réaliste, reste toutefois insuffisant et n'explique pas tous les résultats expérimentaux.

Le modèle de Stern ne permet pas d'expliquer l'influence de l'orientation cristalline sur la capacité de la double couche électrique.

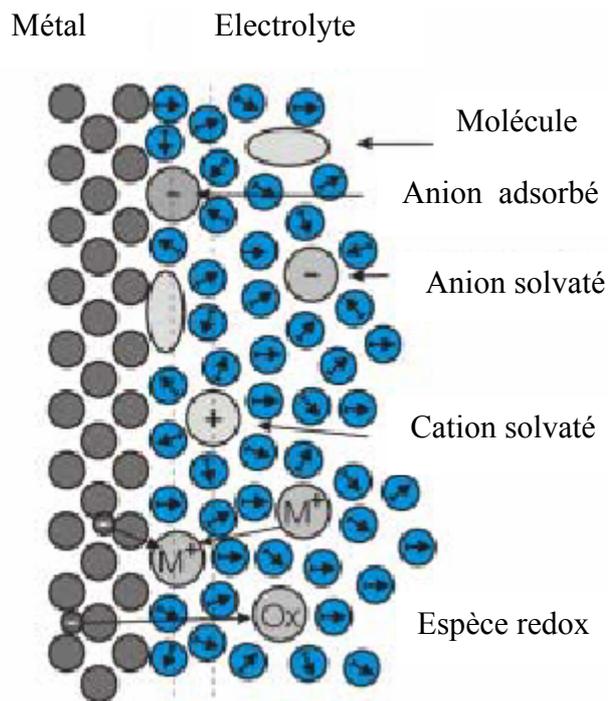
En conclusion, toutes ces théories classiques élaborées pour décrire les propriétés de la double couche électrique restent insuffisantes pour expliquer tous les phénomènes expérimentaux. Ces théories amènent à décrire l'interface par une capacité pure, alors que la réalité est plus complexe.

La description quantique du métal et de la solution par ce modèle de bande qui assimile les niveaux d'énergie électrique fluctuant dans le temps à des bandes d'énergie donne une bonne description électrique de l'interface mais n'apportent aucun éclaircissement sur les interactions chimiques.

### III. Processus de transfert de charge à travers une interface métal/électrolyte

L'interface entre l'électrode et l'électrolyte est l'endroit où le transfert de charge a lieu, les forces motrices assurant ces transports sont les gradients des potentiels électriques et chimiques qui assurent les réactions électrochimiques.

Les processus faradiques sont les processus au cours desquels circule un courant. En l'absence de processus faradique l'autre/au se comporte comme une capacité pure ( $C_{dl}$ ) qui représente la capacité de la double couche qui se comporte comme un condensateur qui peut être chargé ou déchargé. Si les réactions se produisent spontanément, elles peuvent fournir un courant électrique. C'est le cas des cellules galvaniques dans lesquelles les réactions se produisent spontanément aux électrodes lorsqu'elles sont reliées à l'extérieur de la cellule par un conducteur.



**Figure II.14:** Diagramme schématisé de l'interface métal/électrolyte.

Dans les cellules d'électrolyse, les réactions sont effectuées en imposant une tension extérieure supérieure au potentiel réversible d'équilibre de la cellule. Tous les transferts se font à travers la double couche représentée dans la figure (II.14), représentant tous les types de charges à l'interface. La capacité des interfaces métal/électrolyte est remarquablement élevée.

Dans les processus de transfert électrochimiques avec le métal, on peut distinguer [102]:

1. L'interaction des états de surface avec les ions en solutions conduisant à une augmentation ou à une diminution des charges dans ces états de surfaces.
2. Un échange d'électron entre le métal et les ions en solution positionnée dans des énergies convenables.

Quand le transfert de charges à travers les états de surfaces n'a pas lieu, le processus de transfert d'électrons entre le métal et la solution est supposée isoénergétique.

#### **IV. Les conditions de déroulement d'un phénomène électrochimique**

Les conditions de déroulement d'un phénomène électrochimique sont les suivantes:

1) La séparation spatiales des entités réagissantes: ceci car l'utilisation de l'énergie de courant électrique n'est possible que si le parcours des électrons est suffisamment grand par rapport à la taille des atomes.

2) Le contact direct entre les entités participantes à la réaction (qui est le cas des réactions chimiques) est remplacé par leur contact avec deux morceaux de métal, reliés entre eux par une pièce métallique quelconque "cellule électrochimique".

3) Pour assurer une circulation continue de flux d'électrons, il faut introduire de composés ayant une haute conductibilité ionique (solution électrolytique), dans notre cas on utilise l'acide minéral "l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ ", qui est un électrolyte fort où la dissociation est une réaction totale.

Dans de multiples cas, énergie électrique et transformation chimique sont liées, comme par exemple:

- ✚ Dans une électrolyse, qui est un transport de matière dans un électrolyte sous l'action d'un courant électrique.
- ✚ Dans les piles qui utilisent une réaction chimique pour produire un courant électrique.
- ✚ Dans la corrosion électrochimique qui résulte de la naissance de micropiles à la suite d'hétérogénéité quelconques.

**V. Les liaisons dans un milieu chimique**

Dans un milieu chimique, les liaisons ne restent pas pendantes [103]; Au cristal se lient des atomes ou groupes d'atomes étrangers provenant du milieu en contact avec la surface. A titre d'exemple, l'oxydation anodique en milieu sulfurique du titane.

**VI. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons décrit succinctement les phénomènes qui se produisent à l'interface métal/électrolyte. Le problème de la description de l'interface solide/liquide est d'une grande complexité. Différents modèles théoriques ont été développés pour représenter la structure et les propriétés électriques de la double couche, mais ils restent insuffisants pour expliquer tous les phénomènes interfaciaux.

# Chapitre III

**Techniques expérimentales et méthodes  
de caractérisation utilisées**

---

*Dans ce chapitre, nous passons à la partie expérimentale. La première section est focalisée plus particulièrement sur le matériau et les procédures expérimentales utilisés dans cette étude. La deuxième section se porte sur la description des différents appareillages qui serviront à la caractérisation.*

---

## I. Introduction

Comme mentionné précédemment, l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est un composé aux propriétés intéressantes pour des applications telles que la détection, les piles solaires, et la purification des eaux usées par photocatalyse chimique [104, 105]. Pour cette dernière application et au commencement, ce composé a été utilisé sous forme de poudre. Dans cette forme, il présente l'inconvénient de sa séparation de l'eau dépolluée. Le matériau en couches minces était une alternative économique et plus facile à mettre en œuvre que la forme en poudre pour la dépollution de l'eau.

Un intérêt spécial est orienté à la structure cristalline de  $\text{TiO}_2$  car la structure cristalline est connue par sa forte influence sur les propriétés catalytiques.

Ce composé existe sous trois formes cristallines différentes; le rutile, l'anatase et la brookite. Le rutile est la forme la plus stable et la plus intéressante pour les applications optiques. Cependant l'anatase qui se développe préférentiellement aux basses températures est la forme la plus économique pour des applications de purification des eaux [106].

## II. Les différentes méthodes de préparation de couche de $\text{TiO}_2$

En couches minces, il existe différentes méthodes de préparation de  $\text{TiO}_2$  que l'on peut classer comme suit :

### II.1. La méthode sol-gel

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution-gélification ») est le suivant : Une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Le processus sol-gel comprend trois étapes :

- Préparation de la solution de déposition.
- Formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.
- Traitement thermique.

#### II.1.a. La méthode de trempage ou "Dip coating"

Le principe est de plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur. Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère

d'oxygène, ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches épaisses. Finalement, les échantillons sont recuits sous Argon à 550 °C ou sous hydrogène afin d'étudier l'effet de ce recuit sur les propriétés de photocatalyse [107].

### **II.1.b. La méthode de tournette ou "Spin coating"**

La méthode est basée sur le même principe, sauf que la solution contenant le précurseur tombe goutte à goutte sur un substrat en rotation sur un support [108].

### **II.2. L'oxydation thermique**

L'oxydation thermique de plaquettes de titane permet de faire croître une couche d'oxyde; l'opération est exécutée dans un four en chauffant les plaquettes sous air ou sous flux d'oxygène [107].

### **II.3. L'électrodéposition**

Le dioxyde de titane peut être déposé par réduction électrochimique de l'ion de titanyle en solution ou par oxydation électrochimique des plaquettes de titane [109]. L'oxydation électrochimique utilise directement des substrats de titane. Le dépôt électrochimique par réduction de composés de titane peut se faire sur d'autre substrat F ( $\text{SnO}_2$ )...

Dans ce travail, nous porterons tout particulièrement notre attention sur la méthode de préparation de couche de  $\text{TiO}_2$  par deux autres méthodes : l'oxydation anodique et le dépôt par spray ultrasonique et pyrolytique.

### **II.4. L'oxydation anodique**

L'oxydation anodique est un processus électrochimique transformant la surface du métal en oxyde. Ce processus peut alors être exécuté à l'ambiante ou à plus haute température nécessitant alors un dispositif spécial.

La bonne conception des cellules électrochimiques et le choix des matériaux utilisés pour leur fabrication ont été faits de manière à répondre aux objectifs expérimentaux tracés.

**II.4.a. Substrat :**

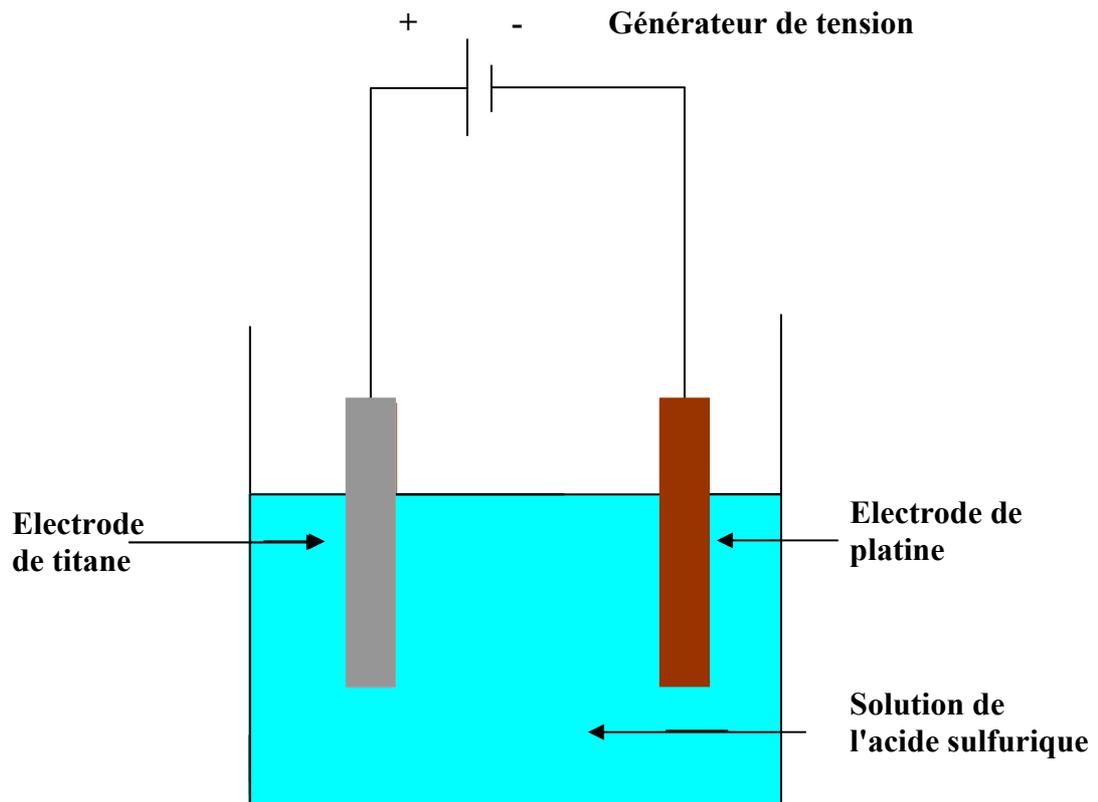
Les échantillons ont été prélevés dans une tôle de titane commercial de qualité métallurgique : (99%, de chez Weber, France), et découpés sous forme rectangulaire 4cm×1cm×1mm de dimensions.

Dans le traitement chimique, une surface propre est une condition essentielle pour l'obtention d'une couche d'oxyde uniforme. Le dégraissage est la première étape chimique en phase aqueuse de tous nos traitements; il a pour but d'éliminer toutes les traces de substance, en particulier les graisses. Ce procédé utilise le trichloréthylène chaud qui émulsionne les graisses et les huiles. Après le dégraissage, on soumet normalement les lames de titane à un décapage par attaque chimique; celui-ci est effectué dans une solution composée d'un mélange de deux acides respectivement (10 ml d'eau distillée, 2 ml HNO<sub>3</sub> concentration 69 % et enfin 0.5 ml HF concentration 49%). Ce procédé est effectué pour éliminer les dernières traces de graisse et d'impuretés et aussi l'oxyde de surface qui se forme naturellement, ou oxyde natif. Finalement, les échantillons sont alors rincés dans de l'eau distillée et séchés à l'air avant le traitement.

**II.4.b. Les solutions :**

Les solutions d'acide sulfurique sont préparées à partir d'une solution mère (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95 % en poids, M = 98.07 g/mol, d = 1.83-1.84). Les solutions utilisées sont préparées par dilutions successives de la solution mère dans de l'eau distillée jusqu'à l'obtention des concentrations voulues.

L'oxydation anodique de la lame de titane se fait dans une cellule à double électrode où le titane constitue l'anode et un fil de platine constitue la cathode. Un générateur de tension est utilisé pour polariser anodiquement l'échantillon de titane dans la solution d'acide sulfurique.



**Figure III.1 :** Cellule électrochimique pour l'oxydation anodique.

En général, dans une cellule électrochimique, on utilise un montage à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence. L'électrode de travail est l'électrode à laquelle on s'intéresse aux réactions qui y ont lieu. Elle est aussi appelée électrode indicatrice.

L'électrode de référence est une électrode dont la constitution et la composition reste fixe et constants dans la solution. En conséquence, son potentiel est fixe et par la suite toute modification dans la cellule a lieu à l'électrode de travail. En général, les deux types d'électrode de référence utilisées sont l'électrode normale à hydrogène (ENH) qui n'est pas d'un emploi commode et l'électrode au calomel saturée (ECS) plus commode à utiliser.

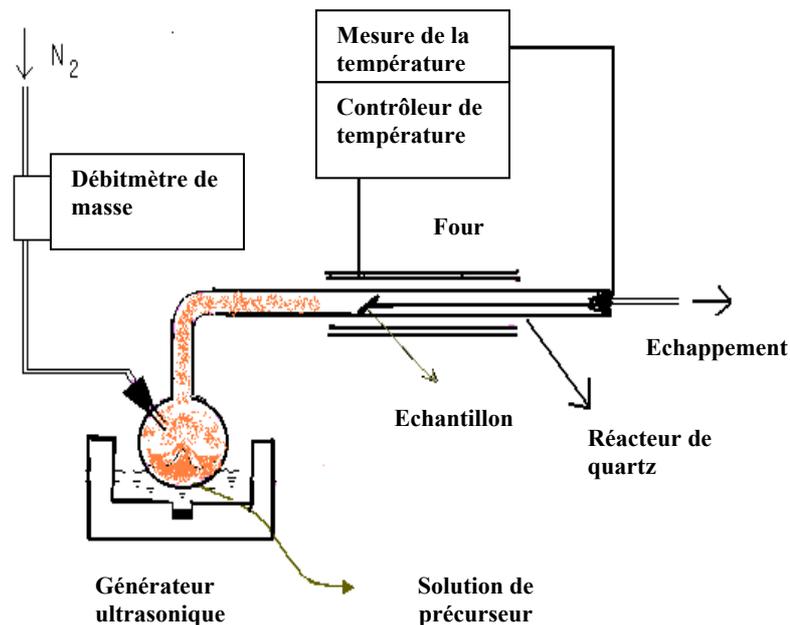
Dans toute solution, le potentiel égal à zéro est celui du potentiel d'équilibre de l'électrode normale à hydrogène; le potentiel de l'électrode au calomel saturé est alors de 0.242 V.

Comme toute variation de potentiel dans la cellule s'effectue dans l'électrode de travail, le potentiel de celle-ci est mesuré par rapport à l'électrode de référence. Toute mesure de courant est faite entre l'électrode de travail et une troisième électrode dont la composition doit être très stable dans la solution. Cette troisième électrode est une électrode de platine.

Ce système a été utilisé pour mesurer les courbes  $I = f(V)$  et  $C = f(V)$  en utilisant un potentiostat et une détection synchrone comme il sera développé par la suite. Dans les expériences d'oxydation, on a utilisé le montage à deux électrodes, l'échantillon en anodique et le fil de platine en cathodique. Dans cette expérience, le temps et la tension de dépôt sont les deux paramètres que l'on a fait varier.

### II.5. Le dépôt par spray ultrasonique et pyrolytique

La couche de  $TiO_2$  a été déposée sur le titane commercial de qualité métallurgique (99 % de chez Weber, France) qui a été aussi utilisé pour l'oxydation anodique.



**Figure III.2 :** Schéma de la méthode de dépôt par spray ultrasonique et pyrolytique.

La méthode est décrite succinctement dans la figure (III.2). Elle est basée sur la nébulisation d'un mélange d'éthanol et d'un précurseur de titane qui est le di-isopropoxy

titanium bis-acétylacétonate  $\text{TiC}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6$  à l'aide d'un générateur à ultrasons. Le mélange est transporté sous forme de gouttelettes par un gaz porteur qui est de l'azote saturé avec de la vapeur d'éthanol, vers le substrat à l'intérieur d'un four électrique où la température du substrat est contrôlée et est de  $425^\circ\text{C}$ . A son arrivée sur le substrat, le précurseur est décomposé, et par réaction chimique, une couche de  $\text{TiO}_2$  est formée [110, 111].

### III. Méthodes de caractérisation et instrumentations utilisées

Les propriétés des films dépendent fortement des proportions des divers constituants du matériau et de leur topologie structurale. Cette partie est consacrée aux différentes techniques d'analyse complémentaires les unes des autres, utilisées au cours de ce travail. Nous verrons pour chacune d'elles son principe et l'intérêt qu'elle présente; nous ferons une description des appareillages utilisés ainsi que les conditions expérimentales que nous avons adoptées.

Les techniques expérimentales utilisées sont réparties en deux catégories :

#### III.1. Les techniques de caractérisation physico-chimique :

##### III.1.a. La diffractométrie à rayon X

L'analyse non destructive des échantillons cristallisés par diffraction des RX est une méthode de choix pour identifier des structures connues ou parfois nouvelles pour l'activité catalytique [112]. Lorsque les agents actifs se présentent sous forme de composés définis amorphes ou mal cristallisés, leur identification devient très difficile et nécessite pour être déterminée l'intervention de plusieurs méthodes générales.

##### \* Principe de la technique "DRX"

Cette technique consiste à placer l'échantillon à étudier dans un faisceau de RX monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , qui converge du tube à RX sous un angle de  $6^\circ$ . Le faisceau diffracte et est analysé par un compteur à scintillations capable de mesurer des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre 0.05 et 0.3 nm [113]. Pour balayer la plage d'angle nécessaire à la mesure, l'échantillon tourne à une vitesse angulaire constante  $\theta'$  alors que le compteur est en rotation à la vitesse double de  $2\theta'$ .

La distance interréticulaire  $d_{hkl}$  caractéristique de l'échantillon est déduite de la valeur  $2\theta$  (angle de diffraction) par la loi de Bragg [114] :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots (8)$$

- Où :
- n : Nombre entier qui est l'ordre de diffraction.
  - $\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau incident.
  - $d_{hkl}$  : Distance interréticulaire.
  - $\theta$  : Angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

Donc, cette technique nous permet de mettre en évidence les phases cristallines qui constituent le dépôt à l'aide d'un fichier international fichier A.S.T.M "American Society Tasting Material" donnant les principales raies de diffraction des couches que nous avons rencontrées. Ainsi, on peut identifier le réseau, les paramètres de maille et aussi l'orientation [114].

#### \* Appareillage utilisé dans la diffraction

L'appareillage est de marque D8-Advanced de la société "Bruncker-Siemens" automatisé, travaillant en géométrie de Bragg-Bruntono. L'anticathode utilisée est en cuivre. Elle est alimentée par un générateur stabilisé et fonctionnant sous 30 Kv et 20 mA [113] et la fente d'analyse est d'une ouverture de  $0.05^\circ$ . Elle est placée à l'intersection du cercle du goniomètre et le cercle de focalisation. Le diffractomètre est muni d'un système informatique pour analyser les données [115]. Il peut être utilisé pour différentes applications.

#### III.1.b. L'imagerie par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a le gros avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'un cliché permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du micron jusqu'au centimètre.

### \* Le principe de la microscopie MEB

Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon [116].

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident. L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc.

### \* Appareillage

Les images de nos échantillons sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL30.

Cette technique classique permet d'observer différents types de contraste, de composition des phases, contrastes cristallins et contrastes de potentiel, et peut être combinée à une analyse chimique par rayons X. La tension d'accélération, le diamètre de la sonde, la distance de travail, le type d'électrons et l'échelle sont montrés sur les images obtenues.

### III.1.c. La spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)

Dans une gamme d'énergie des ions de bombardement comprise entre 2 et 40 KeV, les rendements de pulvérisation  $S$  s'étendent sur une plage de 1 à 10 environ, on peut considérer deux pratiques du SIMS.

#### ➔ Le SIMS dynamique

Où l'on utilise des faisceaux d'ions de plusieurs  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$  qui produisent une abrasion de la surface sur quelques couches atomiques à la seconde. Ce régime d'érosion rapide est bien adapté à l'analyse d'échantillon dans la masse, à l'obtention d'images de

distribution des éléments et surtout à l'analyse en profondeur sur des couches de plusieurs centaines de nanomètre d'épaisseur [117].

#### ➤ Le SIMS quasi statique

Dans lequel le faisceau d'ions a une densité si faible inférieure à  $10^{-2} \mu\text{A}/\text{mm}^2$ , qu'il faut une centaine de secondes ou plus pour éroder l'équivalent d'une couche atomique. Ce régime de pulvérisation est bien adapté à l'étude des réactions superficielles et à l'analyse des premières couches atomiques d'un échantillon [118, 119].

#### \* Le principe

Quelle que soit la manière de pratiquer le SIMS, il convient de remarquer que les processus d'émission d'ions sont exactement les mêmes. Aussi la distinction entre les deux est elle purement d'ordre pratique. Le principe est basé sur l'abrasion par un faisceau d'ions de la surface du matériau et l'analyse par une spectroscopie de masse classique des produits d'abrasion. Plus le vide est meilleure dans la chambre, plus l'analyse est meilleure.

Le SIMS quasi statique devra être pratiqué sur des échantillons planairement homogènes et on ne pourra s'intéresser qu'à des modifications homogènes de l'état de surface (réactions superficielles par exemple). De plus, l'obtention d'images de distribution des éléments est pratiquement impossible par ce mode d'analyse. Le SIMS dynamique sera au contraire, bien adapté à l'étude d'échantillons hétérogènes à l'échelle de la résolution spatiale qui va de  $0.05 \mu\text{m}$  à  $1 \mu\text{m}$  environ selon les instruments. On voit donc qu'il n'y a pas de supériorité de l'un des modes par rapport à l'autre, chacun d'eux ayant son propre domaine d'applications.

### III.2. Les techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques permettent d'avoir accès aux transports de charges et de particules entre une électrode et une solution. Elles peuvent être utilisées aussi bien pour rechercher des données thermodynamiques sur une réaction, que pour la conception d'un nouveau générateur d'énergie électrique. Elles peuvent être divisées en méthodes à :

- Charge statique : le passage de courant entre les électrodes sans chargement de la concentration des espèces dans la cellule électrochimique.

- Charge dynamique : le passage du courant entre les électrodes entraîné des réactions redox d'en découlent des changements de concentration d'espèces en solution.

Ces méthodes utilisent ce que l'on appelle un potentiostat.

### ➤ Potentiostat

Le potentiostat est un amplificateur suiveur de tension qui commande et mesure la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence en solution. Pour une tension donnée, il mesure aussi le courant qui traverse la solution entre l'électrode de travail et une contre électrode. Nous avons affaire à un circuit à trois électrodes qui est utilisé couramment en électrochimie.

#### 1. L'électrode de travail "en abrégé W pour working"

C'est l'électrode dont le potentiel et le courant sont mesurés. Elle représente la surface d'étude dont on veut connaître les caractéristiques ou y effectuer des dépôts. Dans notre travail, on essaie d'y faire croître une couche d'oxyde. Une seule face de l'échantillon est en contact avec la solution.

#### 2. Electrode de référence

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule électrochimique. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

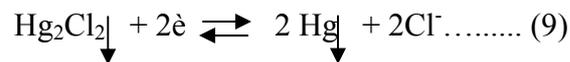
L'électrode de référence est utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail. Une électrode de référence devrait posséder des propriétés électrochimiques constantes aussi longtemps qu'aucun courant ne la traverse.

Par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), les électrodes les plus utilisées sont :

- L'électrode au calomel saturée (ECS) :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}}=245 \text{ mV}$ .
- L'électrode au chlorure d'argent saturée :  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}}=199 \text{ mV}$ .

Leurs potentiels sont mesurés par rapport à l' ENH dont le potentiel vaut zéro par convention. Pour les solutions aqueuses, l'électrode de référence adoptée par convention (internationale) pour exprimer les potentiels d'électrode relatifs est l'électrode normale à hydrogène (ENH). Dans la pratique, l'électrode à hydrogène étant d'une utilisation difficile, on a été conduit à lui préférer des électrodes opérationnelles basées sur d'autres systèmes électrochimiques plus commodes que celui de l'hydrogène. Parmi ces électrodes, l'électrode au calomel saturé (ECS) est la plus utilisée. C'est une électrode de mercure (Hg) enrobée de calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), difficilement soluble en contact avec une solution de KCl saturé.

Schématiquement, on la présente par :  $\text{KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ . La réaction à l'électrode se ramène à la réduction du calomel en mercure métallique et en anion chlore :



Le potentiel de cette électrode est :

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 0.2678 - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-} \dots\dots (10)$$

Où  $a_{\text{Cl}^-}$  est l'activité de l'ion  $\text{Cl}^-$ ,  $a_{\text{Cl}^-}$  est proportionnelle à la concentration des anions  $\text{Cl}^-$ . C'est donc une électrode du sel saturé KCl. Ce qui contrôle le potentiel de l'électrode est donc la concentration des anions Cl. Il suffira de saturer la solution en  $\text{Cl}^-$  par addition de KCl par exemple pour que le potentiel demeure stable. Celui-ci est égal dans ces conditions (+0.245 V) par rapport à l'électrode à hydrogène (ENH) à 25°C.

$$E_{\text{ECS}} = + 0.245_{\text{ENH}} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Ainsi :

$$E_{\text{ECS}} - E_{\text{ENH}} = 0.245 \text{ (V)} \dots\dots (11)$$

Pour éviter des dommages à l'électrode de référence, celle-ci doit être immergée dans une solution de sel (saturé), qui est connectée à l'électrolyte utilisé par un pont électrolytique contenant le même sel.

### 3. La contre électrode

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite.

La cellule est faite dans un matériau inerte en général il s'agit du verre, plexiglas ou Téflon dans lequel a été fabriquée la cellule que nous avons utilisée.

#### III.2.a. Caractéristique courant-potential à l'obscurité

A l'aide du montage à trois électrodes et d'un programme "Corr", les caractéristiques sont simplement obtenues en enregistrant sur une table (X, Y), le courant (voie Y) qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode en fonction de la polarisation V (voie X) imposée à l'électrode de travail par rapport à la référence.

Les courbes  $I = f(V)$  sont donc déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence, un courant stationnaire s'établit après un certain temps et il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode.

Le pilote délivre une tension qui varie alors soit comme une simple rampe, soit comme des balayages aller-retour si on désire observer l'évolution de cette caractéristique.

#### III.2.b. Caractéristique courant-potential sous éclairage "Photocourant"

Les premiers phénomènes photoélectrochimiques ont été observés par Becquerel en 1939 [120]. Parmi les matériaux utilisés pour le développement de la photoélectrochimie des semiconducteurs, on trouve l'oxyde de titane. Dans la littérature, des milliers d'articles lui sont consacrés et on pensait tout connaître sur sa surface.

Les travaux de Honda et ses collaborateurs ont donné une nouvelle impulsion dans le domaine de la photocatalyse chimique, surtout pour la dépollution de l'eau, la conversion photovoltaïque et le stockage de l'énergie par utilisation de la surface de l'oxyde de titane.

### ➤ Production des réactions photoélectrochimiques

Lorsqu'un semiconducteur se trouve éclairé au moyen de photons d'énergie  $h\nu$  supérieure à celle de la bande interdite ( $E_g$ ), l'absorption de ces photons dans la zone superficielle du semiconducteur se traduit par l'excitation des électrons de la bande de valence qui, par accroissement d'énergie, passent dans la bande de conduction. Il y a donc création par photoexcitation de pair électron-trou, représentée par le schéma :



Il se produit donc, près de la surface du semiconducteur, une augmentation à la fois des concentrations des électrons et des trous sous illumination, ils sont désignées par ( $n^*$ ) et ( $p^*$ ).

L'état sous éclairage, considéré comme un état de quasi-équilibre, peut être décrit en appliquant les relations :

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{K_B T}\right) \dots\dots\dots (13)$$

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{K_B T}\right) \dots\dots\dots (14)$$

Entre les valeurs de ( $n^*$ ) et de ( $p^*$ ) et des différences entre ( $E_v$ ) et ( $E_c$ ) d'une part et ( $E_{Fp^*}$ ) et ( $E_{Fn^*}$ ) d'autre part :

$$n^* = N_c \exp\left(\frac{E_{Fn^*} - E_c}{K_B T}\right) \dots\dots\dots (15)$$

$$p^* = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_{Fp^*}}{K_B T}\right) \dots\dots\dots (16)$$

Où ( $E_{Fn^*}$ ) et ( $E_{Fp^*}$ ) appelées quasi niveau de Fermi jouent le rôle du niveau de Fermi ( $E_F$ ) dans le semiconducteur à l'obscurité et à l'équilibre. Il sont évidemment différents de ( $E_F^{SC}$ ) et différents l'un de l'autre, et l'on peut établir les relations :

$$E_{Fn^*} = E_F + 2.3 \text{ KT} \log \left( 1 + \frac{\Delta n^*}{n} \right) \dots\dots\dots (17)$$

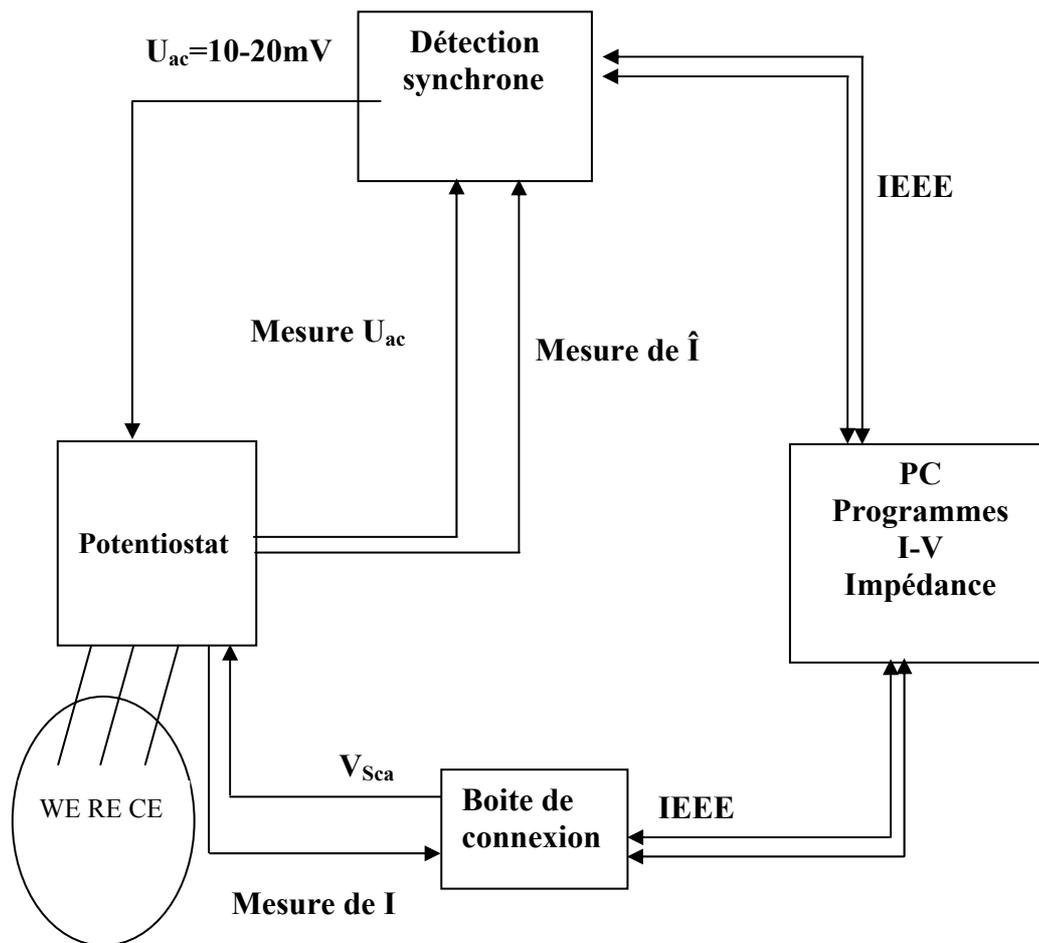
$$E_{Fp^*} = E_F - 2.3 \text{ KT} \log \left( 1 + \frac{\Delta p^*}{p} \right) \dots\dots\dots (18)$$

Sachant que :

$$\Delta n^* = n^* - n \dots\dots\dots (19)$$

$$\Delta p^* = p^* - p \dots\dots\dots (20)$$

L'établissement d'une expression théorique du photocourant et de sa variation en fonction du potentiel de l'électrode semiconductrice s'avère compliquée, faisant intervenir plusieurs phénomènes et donc une combinaison de leur cinétique propre.



**Figure III.3 :** Montage utilisé pour les mesures électrochimique courant-potentiel.

Dans notre travail, nous avons utilisé pour la mesure du photocourant le montage de la figure (III.3). Cela est réalisé avec un système photoélectrochimique et une photopile à base de silicium. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda=365$  nm.

### III.2.c. Mesure d'impédance électrochimique

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes  $I=f(V)$  n'est pas un indicateur suffisant de mécanisme réactionnel. La technique d'impédance permet de déterminer l'influence de divers paramètres,

Puisque les techniques de mesure électrochimique sont appliquées pour accéder aux cinétiques des processus électrochimiques, la spectroscopie électrochimique d'impédance (EIS) est un outil très puissant pour l'analyse des systèmes électrochimiques complexes.

A l'aide du montage à trois électrodes et d'un programme "EIS", on peut représenter directement la partie imaginaire ( $Z_{im}$ ) en fonction de la partie réelle ( $Z_{re}$ ), le paramètre étant la fréquence, c'est le diagramme de Nyquist. Les réponses en impédance différentes expliquent le processus réactionnel qui reste difficile à déduire; il faut réaliser ces mesures pour plusieurs fréquences et plusieurs valeurs de la polarisation inverse.

#### IV. Incorporation de l'hydrogène dans la couche de $TiO_2$

L'incorporation de l'hydrogène a été faite au LPSC de Meudon au CNRS. Le réacteur est constitué d'une enceinte en acier inoxydable fermée par couvercle en quartz. Un système capacitif est utilisé pour fournir la puissance radiofréquence au gaz à l'intérieur de l'enceinte. La puissance R.F est délivrée à travers un adaptateur. La puissance utilisée est de 30 Watts, ce qui correspond à  $0.1 \text{ W/cm}^2$  environ. L'électrode qui est à la masse sert de support à l'échantillon. Une chaufferette située en dessous de cette électrode permet d'élever la température entre 20 et 350 °C. Le thermocouple de régulation est situé à coté de l'électrode alors que le thermocouple de mesure est à coté de l'échantillon. Toutes les lectures de la température sont faites par stabilité de celle-ci par arrêt du plasma.

L'installation est pourvue d'un circuit de refroidissement sous air comprimé qui permet de descendre la température de l'échantillon à l'ambiante sous plasma hydrogène. Après avoir fait plusieurs balayages d'hydrogène, le vide secondaire est effectué. Pour établir le plasma, on arrête la pompe secondaire et on met une pression de 1 mB d'hydrogène dans l'enceinte. Notre hydrogénation a été faite à 250 °C pendant une heure sur des échantillons synthétisés par la méthode de spray ultrasonique et pyrolytique.

#### V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes de préparation des échantillons et des solutions. Les techniques d'études telles que: la diffractométrie à rayons X, la microscopie MEB, la spectroscopie de masse des ions secondaires "SIMS", la potentiométrie, le chargement en hydrogène par plasma, ont été décrites de manière succincte.

# Chapitre IV

**Résultats expérimentaux  
Interprétation et discussion**

---

*Dans ce dernier chapitre, nous rappelons nos résultats expérimentaux, et les analysons dans le cadre des mesures électrochimiques par  $I = f(V)$  et mesures d'impédance.*

---

## I. Introduction

Dans notre travail, une étude comparative sur les couches de l'oxyde de titane, qui ont été élaborées par deux méthodes: dépôt par spray ultrasonique et pyrolytique et par oxydation anodique. Sur l'effet des conditions de dépôt, différentes techniques sont utilisées pour faire la caractérisation.

## II. Couches déposées par oxydation anodique

### II.1. Caractérisations physico-chimiques

Les caractéristiques d'un matériau dépendent fortement de sa microstructure (le type de phases, les inclusions, les précipités,...etc). A cet effet, deux études ont été effectuées pour caractériser nos couches, en l'occurrence:

- Une analyse par la diffraction des rayons X.
- Une étude métallographique par MEB.

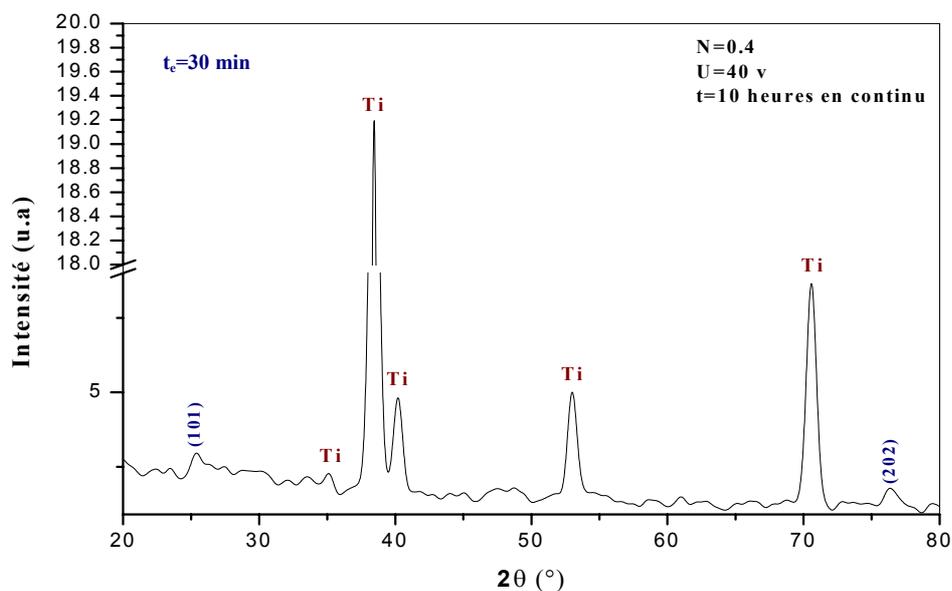
#### II.1.a. Analyse par la diffraction des rayons X

Dans des solutions aqueuses à base d'acide sulfurique, nous avons étudié l'influence des paramètres expérimentaux essentiels sur le processus de l'oxydation anodique; les conditions électrochimiques sont: la concentration de l'acide, la tension anodique et le temps d'oxydation. Nous avons porté notre attention sur la croissance de l'oxyde sur un substrat de titane.

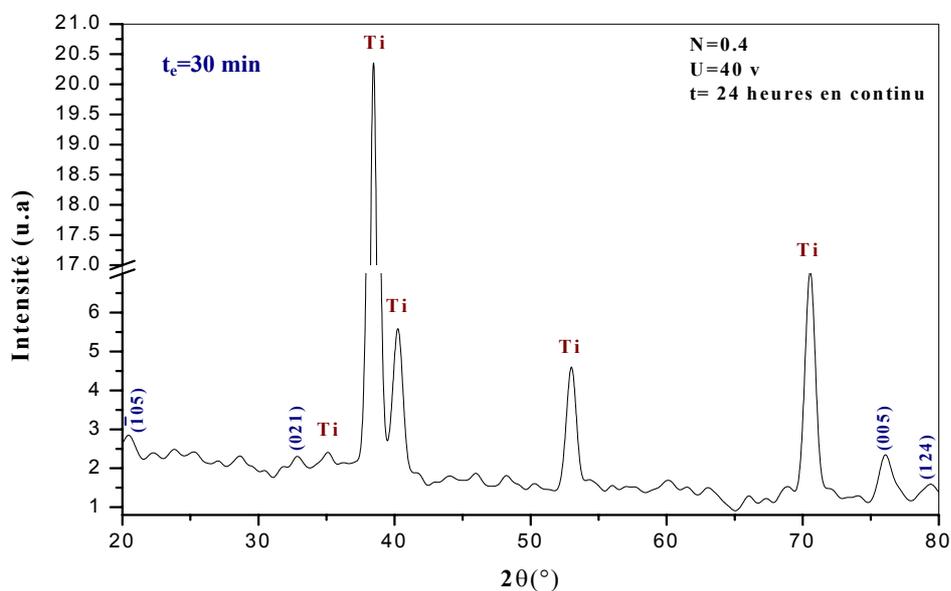
A partir du début de la polarisation, il y'a une croissance extrêmement rapide [121] de la couche pendant les premières minutes de la polarisation, et après un certains temps, on atteint la limite de la vitesse de croissance où elle devient lente. Cette croissance ne s'arrête pas, ne serait ce que à travers les défauts structuraux de l'oxyde [122].

Notons qu'en présence d'une concentration élevée de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), on constate qu'il y'a une dissolution superficielle de la couche d'oxyde [123] donnant une couleur brique à la solution.

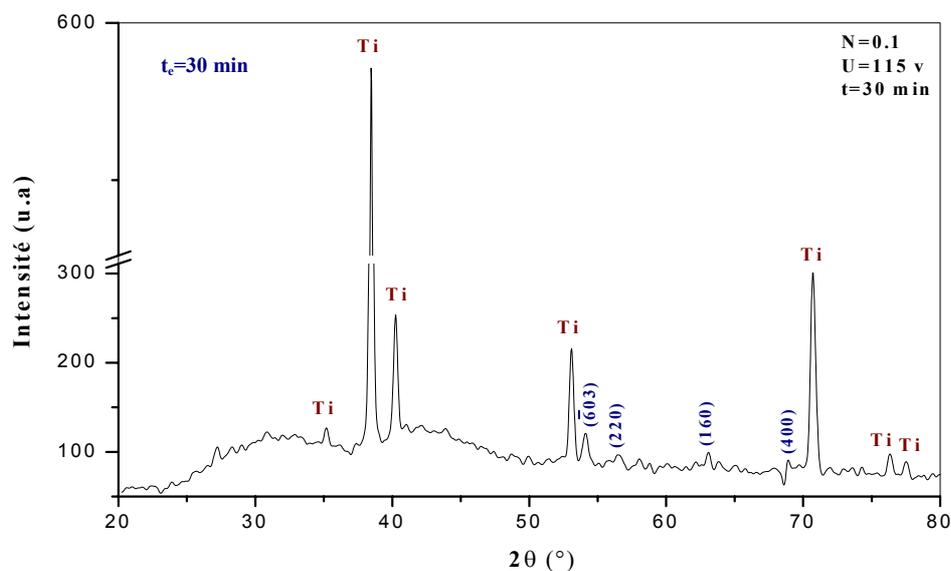
L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis de voir si les phases recherchées sont formées sous les conditions de synthèses choisies.



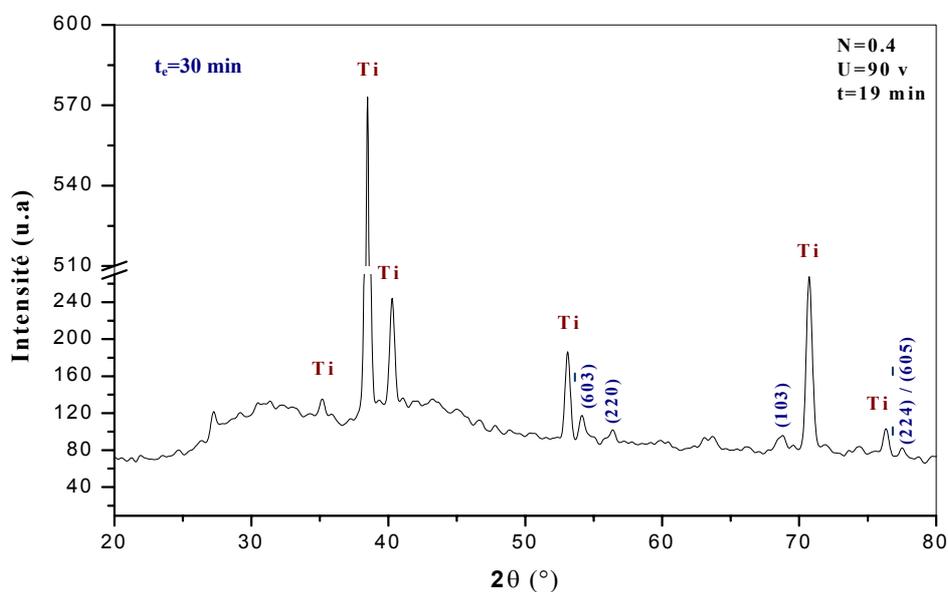
**Figure IV.1:** Diagramme de diffraction de la couche déposée par oxydation anodique pendant 10 heures en continu ( $N = 0.4$ ,  $U = 40$  V).



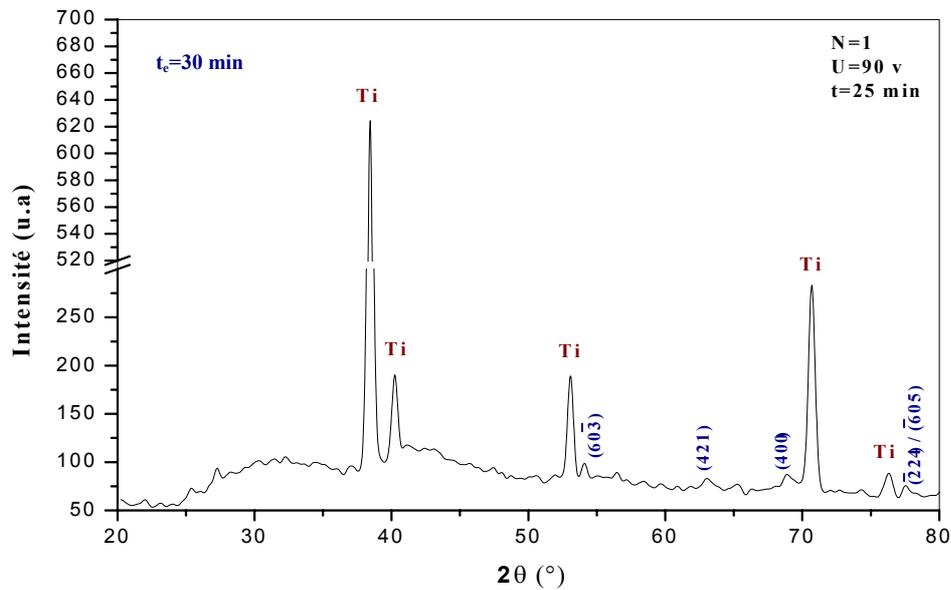
**Figure IV.2:** Diagramme de diffraction de la couche déposée par oxydation anodique pendant 24 heures en continu ( $N = 0.4$ ,  $U = 40$  V).



**Figure IV.3:** Diagramme de diffraction de la couche déposée par oxydation anodique pendant 30 minutes ( $N = 0.1$ ,  $U = 115$  V).



**Figure IV.4:** Diagramme de diffraction de la couche déposée par oxydation anodique pendant 19 minutes ( $N = 0.4$ ,  $U = 90$  V).



**Figure IV.5:** Diagramme de diffraction de la couche déposée par oxydation anodique pendant 25 minutes (  $N = 1$ ,  $U = 90$  V).

$t_e$ : Le temps d'exposition.

La visualisation des diagrammes de rayons X (fig IV.1, fig IV.2, figIV.3, fig. IV.4 et fig IV.5) montre clairement, en plus des pics du substrat de titane, nous constatons la formation de plusieurs oxydes et sous oxydes, mais la phase prédominante est la phase  $\beta$  de  $TiO_2$  qui se forme dans toutes les conditions de concentration, de tension de polarisation et de temps de maintien.

Au niveau structural, l'identification par diffraction des rayons x a donné les résultats suivants qui sont résumés dans le tableau (IV.1).

Normalité	Potentiel (Volts)	Temps d'oxydation	$2\theta$ (°)	Phase	Plan	Structure
0.4	40	10 heures en continu	25.37	anatase	(101)	tétraгонаle
			76.45	rutile	(202)	tétraгонаle
0.4	40	24 heures en continu	20.38	Ti <sub>9</sub> O <sub>17</sub>	( $\bar{1}05$ )	triclinique
			32.89	Ti <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	(021)	triclinique
			76.34	$\beta$ -TiO <sub>2</sub>	(005)	monoclinique
			79.44	brookite	(124)	orthorhombique
0.1	115	30 min	54.16	$\beta$ -TiO <sub>2</sub>	( $\bar{6}03$ )	monoclinique
			56.68	rutile	(220)	tétraгонаle
			63.05	brookite	(160)	orthorhombique
			68.92	brookite	(400)	orthorhombique
0.4 milieu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	19 min	54.09	$\beta$ -TiO <sub>2</sub>	( $60\bar{3}$ )	monoclinique
			56.63	rutile	(220)	tétraгонаle
			68.72	TiO <sub>2</sub>	(103)	hexagonale
			77.57	$\beta$ -TiO <sub>2</sub>	( $\bar{2}24$ ) $\vee$ ( $\bar{6}05$ )	monoclinique
1	90	25 min	54.1	$\beta$ -TiO <sub>2</sub>	( $60\bar{3}$ )	monoclinique
			63.16	$\beta$ -TiO <sub>2</sub>	(421)	monoclinique
			68.86	brookite	(400)	orthorhombique
			77.58	$\beta$ -TiO <sub>2</sub>	( $\bar{2}24$ ) $\vee$ ( $\bar{6}05$ )	monoclinique

**Tableau IV.1:** Variation de la structure cristalline de l'oxyde de titane en fonction des conditions de l'oxydation anodique.

Notons la présence de sous oxydes de type:  $Ti_5O_9$ ,  $Ti_9O_{17}$  et l'absence de monoxyde de titane (TiO) dans toutes les conditions de dépôt.

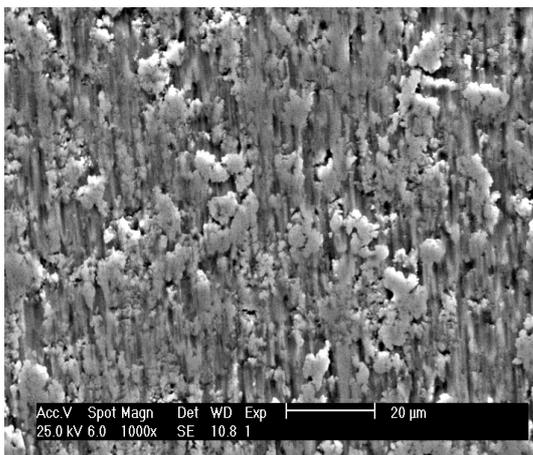
L'oxydation anodique à l'ambiante du titane, montre la présence de trois phases cristallines de  $TiO_2$  à savoir, anatase, rutile et brookite.

Au vu des spectres de rayons x représenté, nous remarquons la faiblesse de l'intensité des raies de l'oxyde de titane, ceci montre que les couches déposées sont très minces.

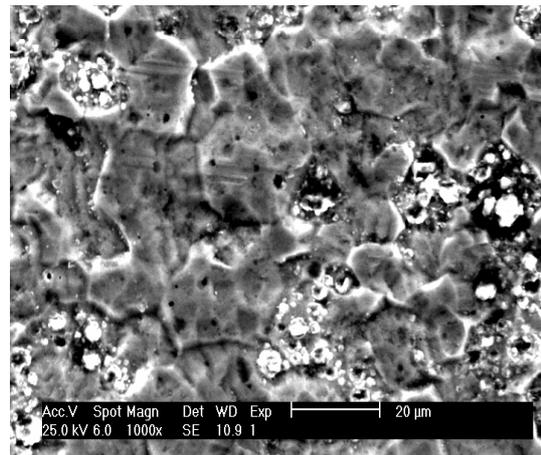
### II.1.b. Etude métallographique

#### Microscopie électronique à balayage:

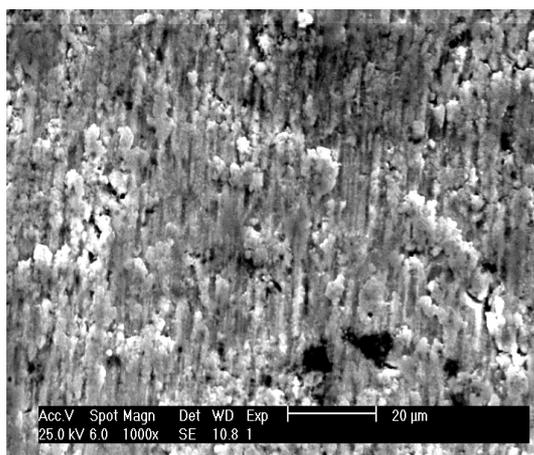
L'étude métallographique est intéressante, car elle permet un accès direct à l'état de surface de nos couches.



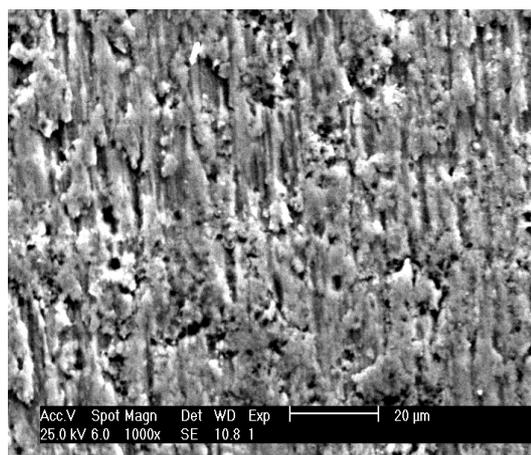
**Figure IV.6:** Image MEB du substrat de titane.



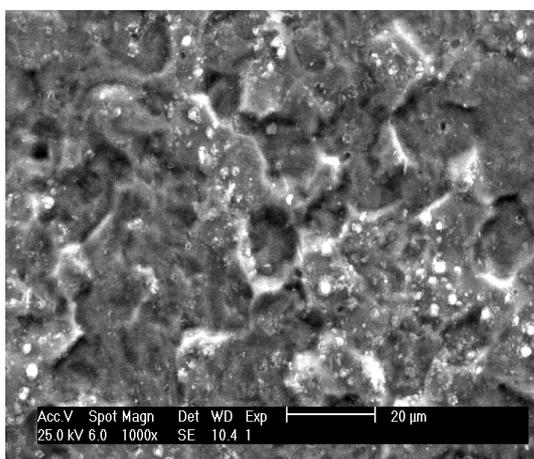
**Figure IV.7:** Image MEB d'une couche déposée par oxydation anodique pour:  $N = 0.4$ ,  $t = 10^h$  en continu,  $U = 40$  V.



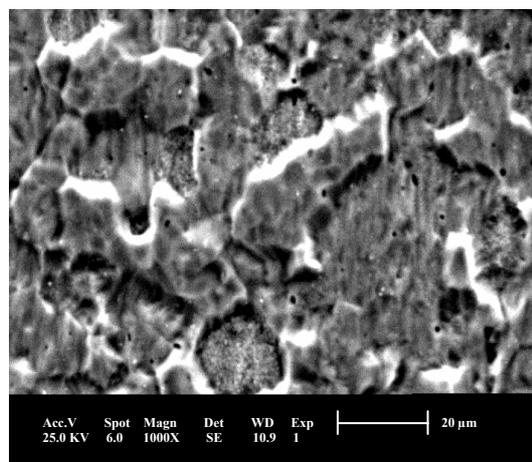
**Figure IV.8:** Image MEB d'une couche déposée par oxydation anodique pour:  $N=0.4$ ,  $t=24^h$  en continu,  $U=40$  V.



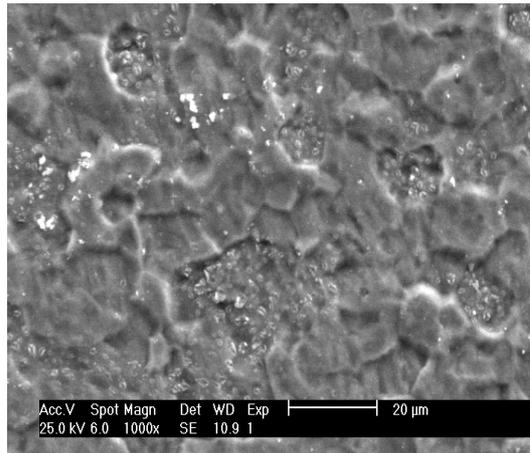
**Figure IV.9:** Image MEB d'une couche déposée par oxydation anodique pour:  $N=0.4$ ,  $t=$  cinq jours en continu,  $U=40$  V.



**Figure IV.10:** Image MEB d'une couche déposée par oxydation anodique pour:  $N = 0.1$ ,  $t = 30$  minutes,  $U = 115$  V.



**Figure IV.11:** Image MEB d'une couche déposée par oxydation anodique pour:  $N = 0.4$ ,  $t = 19$  minutes,  $U = 90$  V.



**Figure IV.12:** Image MEB d'une couche déposée par oxydation anodique pour:  $N = 1$ ,  $t = 25$  minutes,  $U = 90$  V.

Pour mieux suivre les changements qui apparaissent d'une étape à l'autre de l'élaboration de nos couches. L'observation au microscope électronique à balayage montre qu'elles sont inhomogènes morphologiquement.

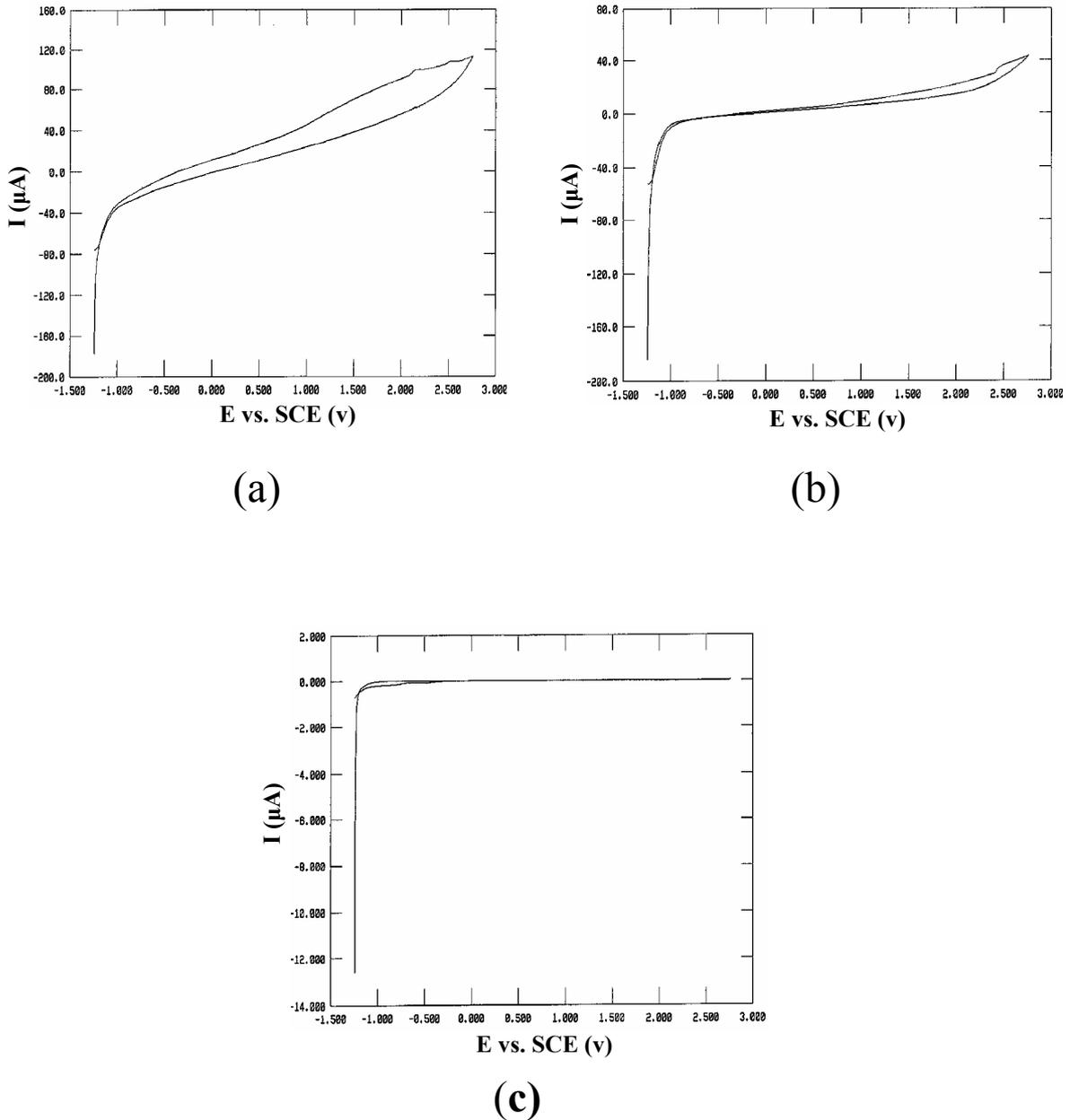
Les micrographies "IV.8, IV.9" représentent respectivement les morphologies de structure observées de la surface des deux couches déposées à différents temps d'oxydation, soit 24 heures et cinq jours en continu. Plus le temps est important, on retrouve une croissance qui suit la morphologie de la surface du substrat; les cristaux que l'on peut attribuer à l'oxyde de titane ont une forme allongée. Leur largeur croit en fonction du temps d'oxydation; à 40 volts pendant 24 heures en continu, la largeur des cristallites est de  $2 \mu\text{m}$ , alors qu'elle dépassent  $5 \mu\text{m}$  pour des oxydations de plus de cinq jours.

Pour des temps d'oxydation faibles, les micrographies "IV.7, IV.10, IV.11, IV.12" nous montrent une forme complètement différente en comparaison avec la surface du substrat " fig.IV.6". La taille des cristallites qui est directement liée avec le nombre de cristaux est assez importante. Les cristallites de forme hexagonale ont des tailles supérieures à  $20 \mu\text{m}$ ; dans ce cas, on observe l'apparition de pores; la dimension des pores est assez inhomogène et elle ne dépasse pas les deux  $\mu\text{m}$ .

## II.2. Caractérisations électrochimiques

### II.2.a. Courbes potentiel-courant à l'obscurité

La figure "IV.13" présente les courbes  $I = f(V)$  pour des échantillons déposés sous tension anodique de 40 Volts pour des temps de 10 heures (a), 24 heures (b) et cinq jours en continu (c).



**Figure IV.13:** Courbe  $I = f(V)$  pour des couches déposées par oxydation anodique.

(a) 10<sup>h</sup> en continu, (b) 24<sup>h</sup> en continu, (c) Cinq jours en continu.

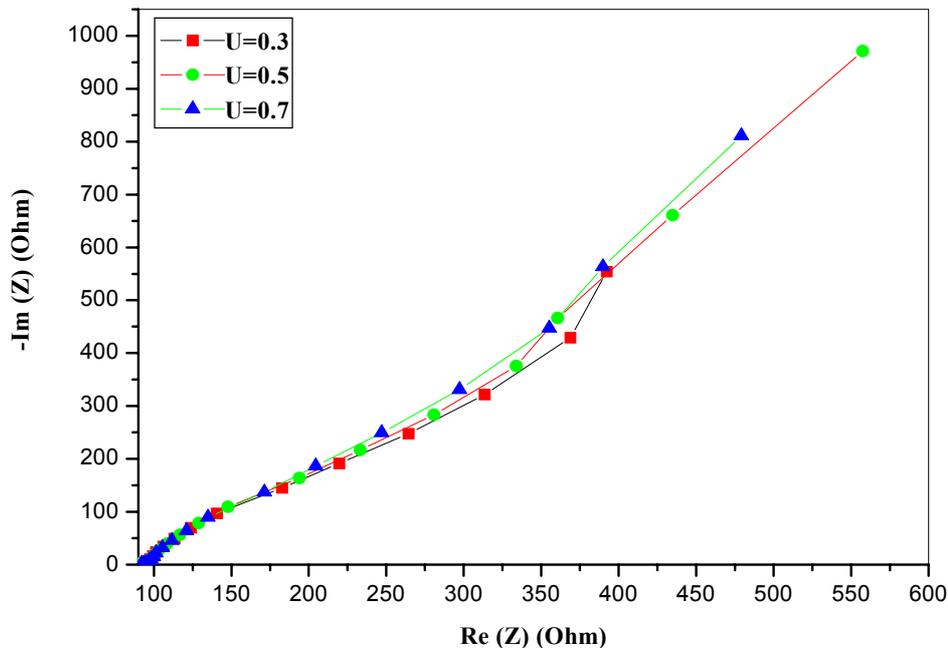
On observe que le courant cathodique croît exponentiellement avec le potentiel ( $V/E.C.S$ ), tandis que le courant anodique est limité à des valeurs faibles de l'ordre de: 100, 43 et  $0.01\mu A$  respectivement pour des temps d'oxydation de  $10^h$ ,  $24^h$  et cinq jours en continu.

Le courant anodique démarre à un potentiel négatif, ce qui correspond au potentiel de repos"pour la valeur à courant nul";  $E_{eq}$  égale: -0.1615 Volts, -0.1865 Volts, -0.0415 Volts pour des échantillons à  $10^h$ ,  $24^h$  et cinq jours en continu.

En général, on observe que l'allure de ces  $I = f(V)$  est identique à celle que donnerait un semiconducteur de type n; ceci montre que l'interface a un comportement à caractère semiconducteur de type n. Notons par ailleurs que l'idéalité de la jonction est d'autant plus meilleure que le temps de dépôt est plus long.

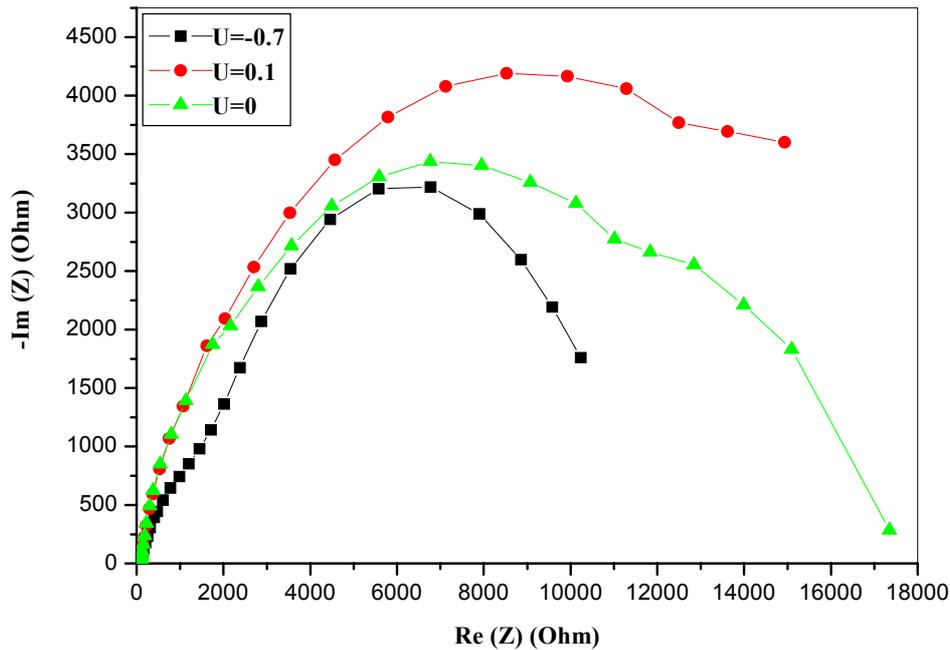
### II.2.b. Mesure d'impédance électrochimique

Les figures "IV.14, IV.15" décrivent le comportement de l'interface de la couche déposée en 30 minutes sous 115 Volts et 10 heures sous 40 Volts dans le plan complexe en représentation de Nyquist à différents potentiels cathodique et anodique.



**Figure IV.14:** Diagramme de Nyquist pour une couche déposée par oxydation anodique

$N = 1$ ,  $t = 30$  minutes,  $U = 115$  Volts.



**Figure IV.15:** Diagramme de Nyquist pour une couche déposée par oxydation anodique  $N = 0.4$ ,  $t = 10^h$  en continu,  $U = 40$  Volts.

A tous ces potentiels et pour les deux interfaces, la réponse en hautes fréquences est gouvernée par une résistance dont la valeur est apparemment plus faible pour la couche déposée à 30 minutes sous 115 Volts par rapport à celle déposée pendant 10 heures sous 40 Volts; cette résistance ne dépend pas de la valeur du potentiel de mesures d'impédances.

La différence entre les spectres d'impédance apparaît beaucoup plus dans la réponse aux basses fréquences. Pour l'échantillon déposé en  $10^h$  sous 40 Volts, dans cette partie basses fréquences apparaît une deuxième boucle caractéristique d'une deuxième capacité en parallèle avec une résistance qui cette fois-ci dépend du potentiel de mesure.

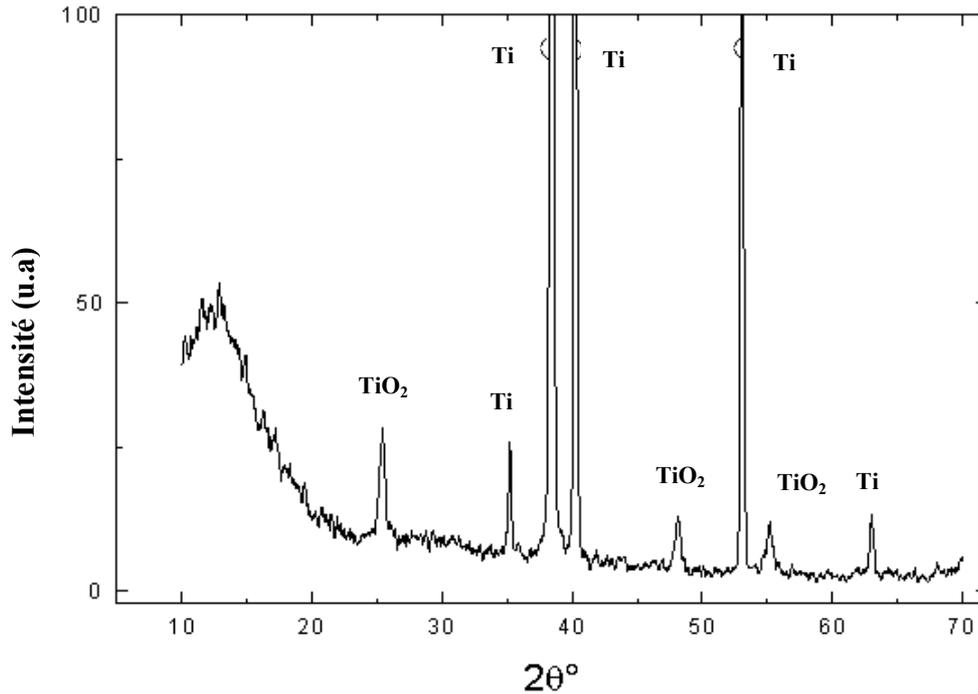
Pour le deuxième dépôt, soit 30 minutes à 115 Volts, la partie basse fréquence est représentée pratiquement par une droite ce qui dénote une capacité non idéal en présence d'une résistance variable avec le potentiel de mesure.

Dans notre cas, ces mesures ainsi que les mesure  $I = f(V)$  nous prouvent l'existence d'un dépôt qui se comporte comme un semiconducteur de type n analogue au comportement d'une couche de  $TiO_2$  stœchiométrique.

### III. Couches déposées par spray ultrasonique et pyrolytique

#### III.1. Caractérisations physico-chimiques

##### III.1.a. Analyse par DRX



**Figure IV.16:** Diagramme de diffraction X de la couche de  $\text{TiO}_2$  déposée par spray ultrasonique et pyrolytique.

La figure (IV.16) présente un diagramme de diffraction X effectués sur une couche de  $\text{TiO}_2$  déposée par spray ultrasonique et pyrolytique à  $425^\circ\text{C}$ , et recuit sous air à  $550^\circ\text{C}$  pendant 45 minutes. Les pics localisés à  $25.3^\circ$ ,  $48^\circ$  et  $55.1^\circ$  en  $2\theta$  correspondent aux raies de diffraction par les plans (101), (200), (211) de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$ , les autres pics sont ceux du titane.

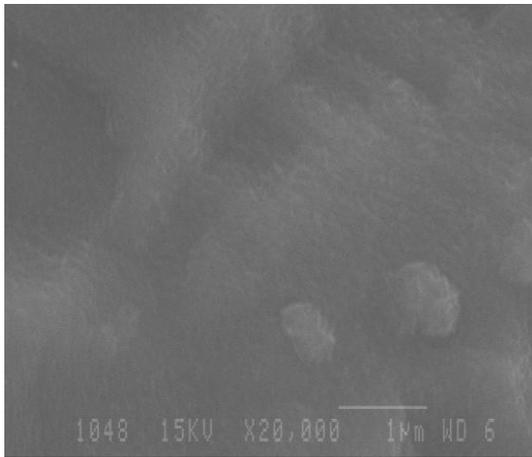
### III.1.b. Etude métallographique

La figure (IV.17) présente une image optique d'une couche de TiO<sub>2</sub> déposée par spray ultrasonique et pyrolytique et recuite à 550°C, cette couche dont la couleur était uniforme et grise avant recuit, devient multicolore; la couleur dépend de l'épaisseur de la couche non uniforme.

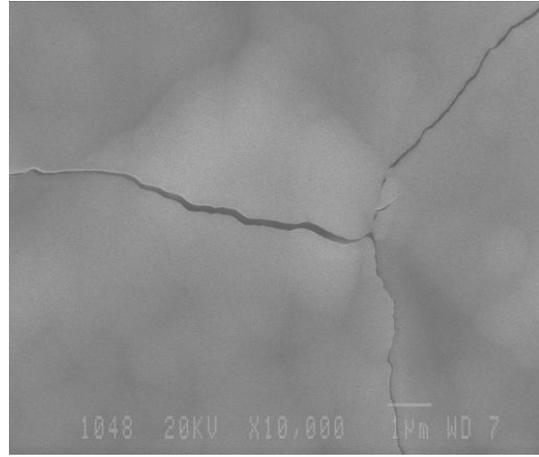
L'épaisseur de la couche est estimée à environ 300 nm.



**Figure IV.17**



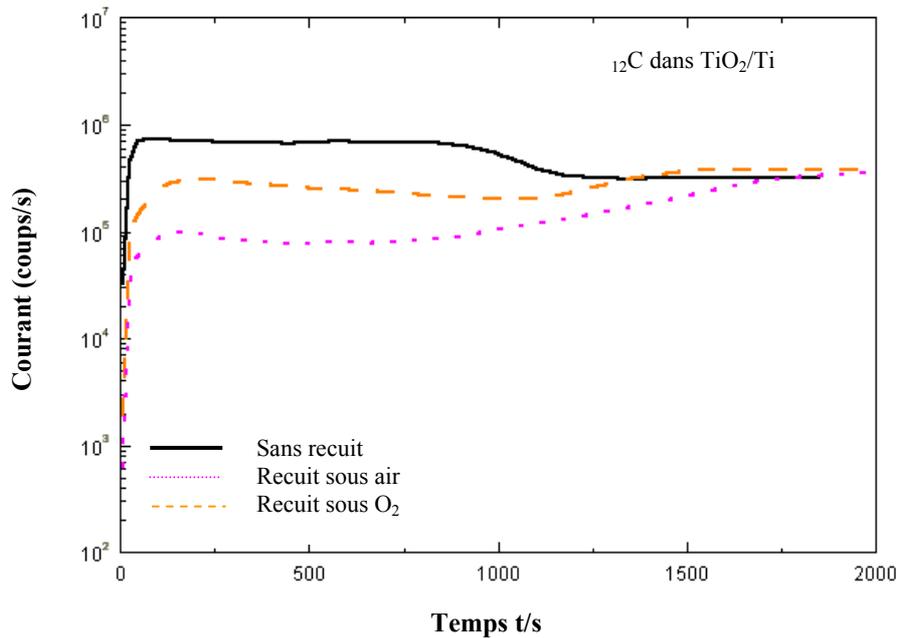
**Figure IV.18:** Image MEB d'une couche déposée par spray ultrasonique et pyrolytique.



**Figure IV.19:** Image MEB d'une couche épaisse déposée par spray ultrasonique et pyrolytique.

Les figures (IV.18, IV.19) présente deux couches déposées par spray ultrasonique et pyrolytique en continu et recuites à 550°C, mais avec des épaisseurs différentes. Dans le dépôt en continu, plus la couche est épaisse, plus elle présente des microfissures comme la montre la figure (IV.19). Pour éviter la fissuration pour des couches épaisses, les dépôts ont été faits par cycles (120 cycles, un cycle correspond à un dépôt pendant 2 min, suivi d'un recuit de 30 seconds flux coupé).

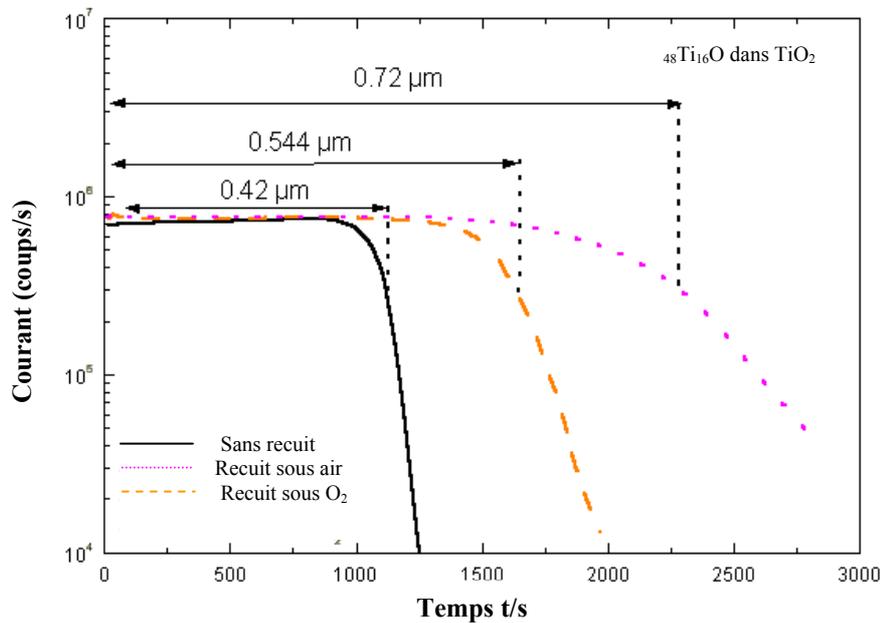
## III.1.c. Caractérisation par SIMS



**Figure IV.20:** Profils SIMS pour les atomes de carbone ( $M = 12$ ) pour trois échantillons élaborés sous les mêmes conditions mais avec des post-traitements différents.

La figure (IV.20) présente le profil de carbone pour des couches brutes de dépôt, recuites sous air et sous oxygène. Notons que la pollution par le carbone est plus importante pour les couches brutes de dépôt. Le carbone étant un polluant du titane commercial utilisé, est oxydé au cours de recuits sous oxygène et sous air.

Dans la figure (IV.21), on étudie les profils de l'ion  $\text{TiO}$  caractéristique de la couche de  $\text{TiO}_2$ . L'épaisseur de la couche est respectivement plus importante pour la couche recuite sous oxygène par rapport à celle recuite sous air et brute de dépôt.



**Figure IV.21:** Profils SIMS pour les ions TiO pour trois échantillons élaborés sous les mêmes conditions mais avec des post-traitements différents.

## III.2. Caractérisations électrochimiques

### III.2.a. Courbes potentiel-courant à l'obscurité

La figure (IV.22) donne le comportement électrique d'une couche déposée par spray ultrasonique et pyrolytique. L'allure indique que la couche se comporte comme un semiconducteur de type n pour le TiO<sub>2</sub>.

Le potentiel de repos pour  $I = 0$ , égal à: - 0.209 Volts et le courant anodique est limité à une faible valeur du courant, elle est de l'ordre de 48.6 µA.

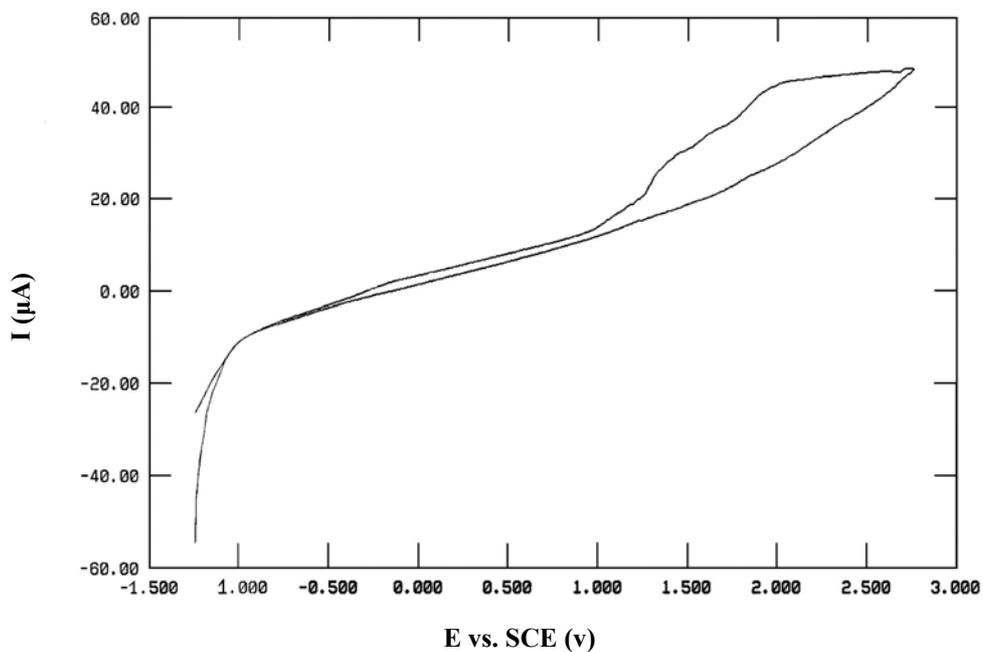


Figure IV.22: Courbe  $I = f(V)$  pour une couche déposée par spray ultrasonique et pyrolytique.

### III.2.b. Courbes photocourant- potentiel

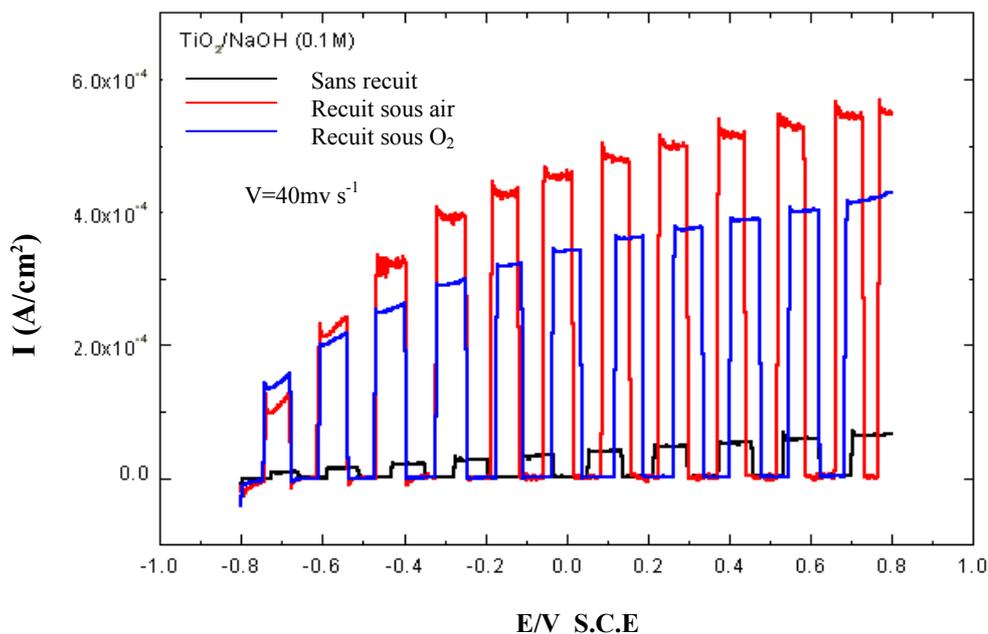


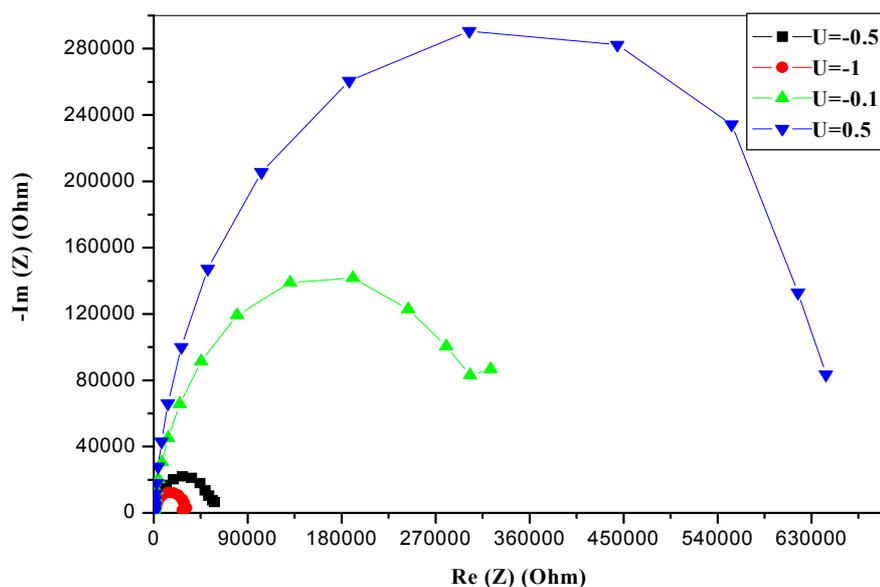
Figure. IV.23: Photocourant mesuré pour des couches déposées dans les mêmes conditions avec des post-traitements différents.

La figure (IV.23) présente le photocourant mesuré en milieu NaOH de 0.1 molaires pour les trois types de couche de TiO<sub>2</sub>. On observe que le photocourant est plus important pour les couches recuites sous air en comparaison de celui des couches recuites sous oxygène et brutes de dépôt, l'éclairement se fait sous une longueur d'onde UV de 364 nm.

Le recuit sous air introduit une diffusion de l'azote dans TiO<sub>2</sub>. Cet effet pourrait avoir comme conséquence une augmentation du dopage du matériau et une augmentation du photocourant. A l'avenir, nous avons prévu d'effectuer des recuits sous plasma d'azote pour vérifier cette hypothèse.

### III.2.c. Mesure d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédances tracés à: - 0.5 Volts/ECS, - 1 Volts/ECS, - 0.1 Volts/ECS, 0.5 Volts/ECS sont représentés en coordonnées de Nyquist sur la figure (IV.24).



**Figure. IV.24:** Diagramme de Nyquist pour une couche déposée par spray ultrasonique et pyrolytique.

Dans tous les cas, les spectres d'impédances enregistrés sont essentiellement caractérisés par un arc capacitif aux hautes fréquences. L'utilisation des diagrammes de Bode " $\log |Z| = f(\log f)$ " permet de mieux visualiser l'évolution des réponses; on constate presque sur tous les diagrammes, que le comportement ne varie pratiquement pas avec le potentiel imposé; il y a juste une diminution du déphasage vers les basses fréquences.

### III.2.d. Modèle proposé et méthode d'analyse théorique

L'interprétation des mesures d'impédances doit s'appuyer sur des modèles réactionnels. Dans plusieurs cas, l'impédance d'un système électrochimique correspond à celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs comme les résistances, les capacités,...etc. Un circuit équivalent ne remplace pas un modèle physique, mais son utilisation présente un outil physique qui permet souvent de mieux visualiser le comportement électrique d'une interface.

#### ✚ Evolution des composants électriques

Pour un circuit de type Randles (fig IV.26), les valeurs des composantes de ce circuit ( $R_e$ ,  $R_p$ ,  $C_d$ ) peuvent être extraites à partir des diagrammes de Nyquist ou de Bode [124, 125] comme suit:

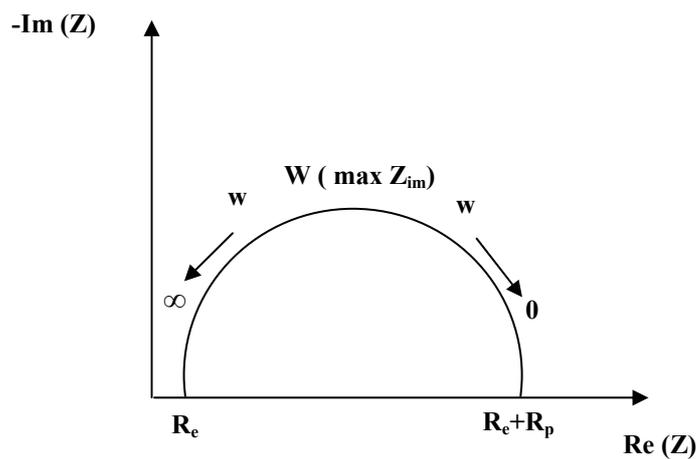


Figure IV.25. Diagramme de Nyquist.

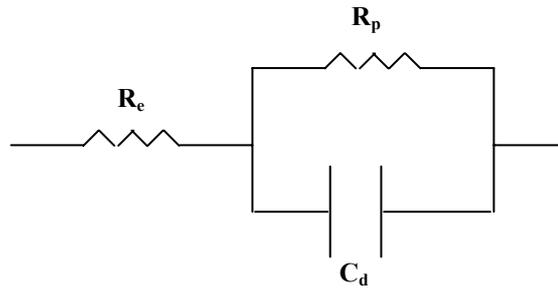
- A haute fréquence :  $w \longrightarrow \infty$

$Z_{im} = 0$  et  $Z_{re} = R_e$

- A basse fréquence :  $w \longrightarrow 0$

$Z_{im} = 0$  et  $Z_{re} = R_e + R_p$

Les renseignements fournis par ce diagramme sont:



**Figure IV.26:** Circuit électrique équivalent de type Randles.

1. La chute ohmique, déterminée par la limite haute fréquence de la partie réelle de l'impédance interfaciale ( $R_e$ ).
2. La résistance de polarisation ( $R_p$ ), déterminée par l'intersection du diagramme avec l'axe des réels à fréquence nulle.
3. La capacité de la double couche électrique, déterminée à partir de la relation:

$$C_d = 1/\omega (\max Z_{im}) \times R_p = 1/2\pi f (\max Z_{im}) \times R_p \dots (21)$$

Des simulations des réponses en fonction de ce circuit équivalent, nous ont permis de trouver les valeurs de ( $R_e$ ), ( $R_p$ ) et ( $C_d$ ) en ajustant ces paramètres pour obtenir un demi cercle passant par les points expérimentaux.

Pour le diagramme de Nyquist d'une couche déposée par spray ultrasonique et pyrolytique exemple:  $U = 0.5$  Volts

$$R_e (Z_{im} = 0) = 88 \text{ Ohm.}$$

$$f (\max Z_{im} = 290.6 \text{ kOhm}) = 63.1 \text{ mHz.}$$

$$Z_{re} = 302.1 \text{ kOhm.}$$

$$x = Z_{re} \times 2 = 302.1 \times 2 = R_e + R_p = 604.2 \text{ kOhm}$$

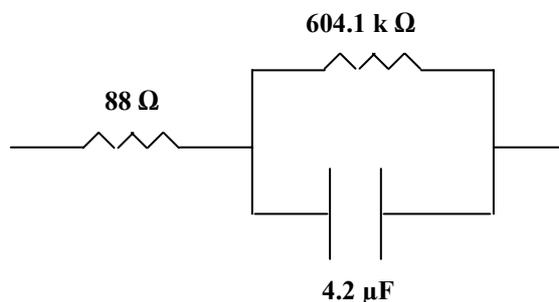
$$R_p = x - R_e = 604.2 \times 10^3 - 88 = 604112 \text{ Ohm.}$$

$$R_p = 604.1 \text{ kOhm.}$$

$$C_d = 1/2 \times 3.14 \times 63.1 \times 10^{-3} \times 604112$$

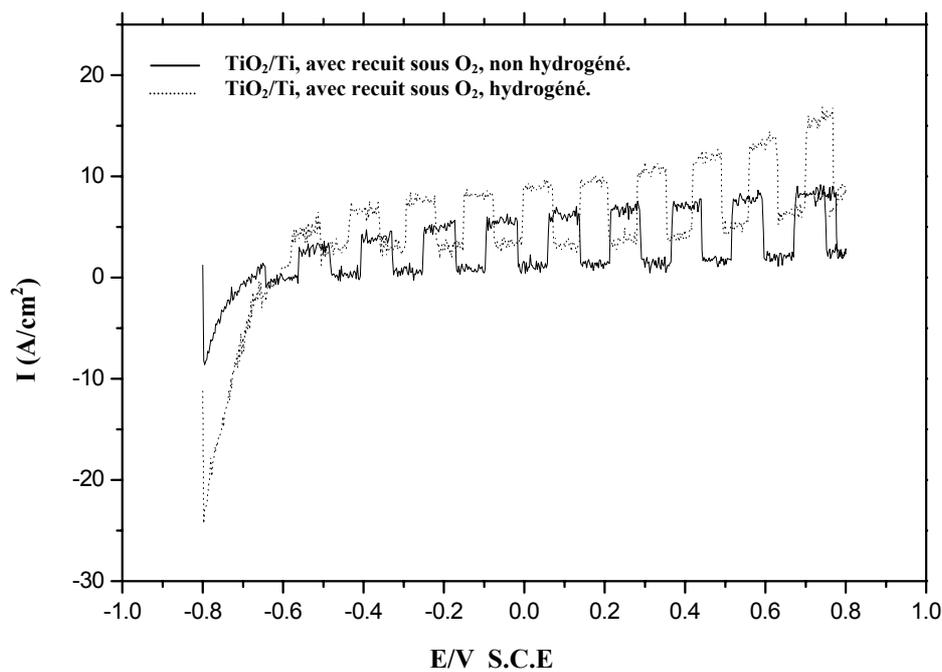
$$C_d = 4.17 \times 10^{-6} \text{ F}$$

Donc, les paramètres caractéristiques du modèle par traitement numérique:



### III.2.e. L'effet de l'hydrogénation par plasma

#### Le photocourant



**Figure. IV.27:** Photocourant mesuré pour des couches déposées par spray ultrasonique et pyrolytique dans les mêmes conditions avec des post-traitements différents.

## ✚ Caractéristique $1/C^2 = f(V)$

### 1) Capacité différentielle de charge d'espace

La capacité interfaciale totale s'exprime par mise en série de la capacité due à la charge d'espace dans le semiconducteur ( $C_{sc}$ ), de la capacité de Helmholtz ( $C_H$ ) et de la capacité de Gouy-Chapman ( $C_{GC}$ ) [126]:

$$1/C = 1/C_{CS} + 1/C_H + 1/C_{GC} \dots \dots \dots (22)$$

On peut définir une capacité différentielle:

$$C = \partial Q / \partial V \quad (\text{F. Cm}^{-2}) \dots \dots \dots (23)$$

$$C_{SC} = dQ_{SC} / dV_{SC} \dots \dots \dots (24)$$

$$C_H = dQ_H / dV_H \dots \dots \dots (25)$$

$$C_{GC} = dQ_{GC} / dV_{GC} \dots \dots \dots (26)$$

Mais généralement les termes  $1/C_{SC}$  et  $1/C_H$  dominant car:  $d_{GC} \ll d_H < d_{SC}$ .

Donc, la relation (22) devient:

$$1/C = 1/C_{SC} + 1/C_H \dots \dots \dots (27)$$

### 2) Relation de Mott-Scottky

L'équation de poisson appliquée au semiconducteur:

$$\nabla^2 V + \rho / \epsilon_0 \epsilon_{SC} = 0 \dots \dots \dots (28)$$

Conduit à l'expression de Mott-Schottky qui relie la capacité différentielle ( $C_{SC}$ ) associée à la charge d'espace ( $Q_{SC}$ ) et le potentiel ( $V_{SC}$ ) existant dans le semiconducteur [127]. En utilisant l'expression de ( $C_{SC}$ ) qui se calcule à partir de l'équation:

$$C_{SC} = dQ_{SC}/dV_{SC} \dots \dots \dots (29)$$

Avec:

$$Q_{SC} = (2\epsilon\epsilon_0qN)^{1/2} \times (V_{SC}-KT/q)^{1/2} \dots \dots \dots (30)$$

On aboutie à:

$$1/C_{SC}^2 = (2/\epsilon_0\epsilon_{Sc} qN) \times (V_{SC}-KT/q) \quad (F^{-2}.Cm^4) \dots \dots \dots (31)$$

Où:

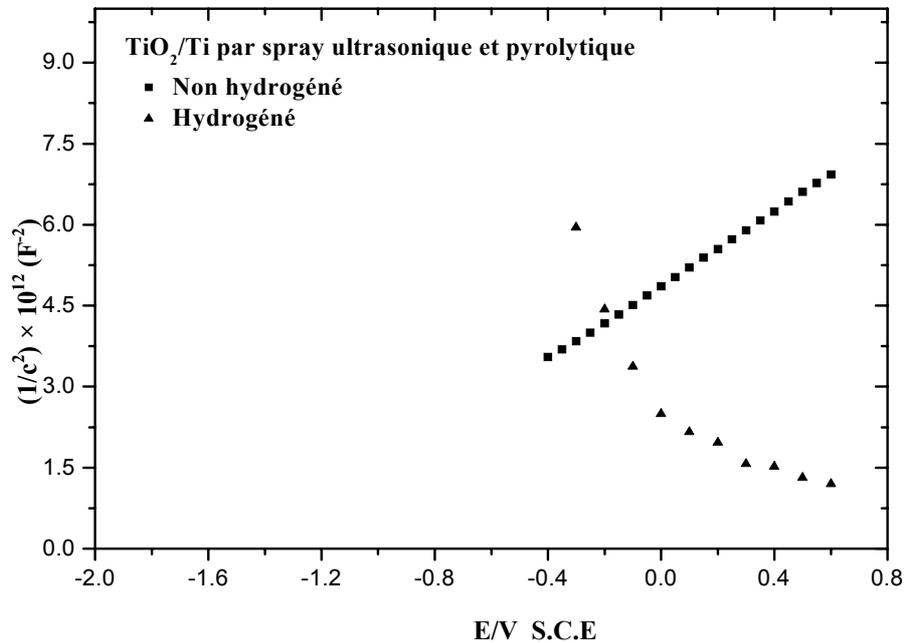
N: Concentration des porteurs de charges (donneurs ou accepteurs).

q: La charge élémentaire (e: pour les électrons et -e pour les trous).

En supposant que la variation du potentiel appliqué intervient principalement dans la zone de charge d'espace et peu dans la couche d'Helmholtz, on peut remplacer  $V_{SC}$  par  $(V-V_{BP})$  où V est le potentiel appliqué.

$V_{BP}$ : le potentiel de bandes plates, c'est le potentiel qu'il faut appliquer pour que les bandes du semiconducteur ne soient pas courbées.

La figure (IV.28) représente les courbes de Mott-Schottky obtenues pour deux couches différentes déposées par spray ultrasonique et pyrolytique.



**Figure. IV.28:** Courbes de Mott-Schottky obtenues pour deux couches différentes.

Il est clair que la courbe représentant  $(1/C^2)$  en fonction de  $(V)$  pour la couche déposée par spray ultrasonique et pyrolytique non hydrogénée, suit un comportement en très bon accord avec l'expression de Mott-Scottky, c'est une droite dans la pente informe sur la valeur du dopage, l'extrapolation à  $C^{-2} = 0$  donne le potentiel de bades plates.

#### ✚ Extraction des paramètres électriques de la jonction

Le potentiel de bades plates est déterminé expérimentalement par l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses on trouve:

$$V_{BP} = -1.42 \text{ Volts}$$

Notre couche se comporte comme un semiconducteur de type n. A partir de la pente de la droite de Mott-Schottky, on trouve un nombre de porteurs  $N_d$ . La concentration de dopage est calculée à partir de la formule de Mott-Schttky en prenant la permittivité relative:

$$\epsilon_r = 120[128].$$

Le coefficient:  $(2/\epsilon_{sc}\epsilon_0qN) =$  la pente

$$q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C.}$$

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14} \text{ F.Cm}^{-1}.$$

$$\text{La pente} = 3.43 \times 10^{12} = (2/ \epsilon_r \epsilon_0 e N_d)$$

$$N_d = \frac{2}{120 \times 8.854 \times 10^{-14} \times 1.6 \times 10^{-19} \times 3.43 \times 10^{12}}$$

La concentration des impuretés dopantes est:

$$N_d = 3.43 \times 10^{17} \text{ Cm}^{-3}$$

## IV. Discussion

### IV.1. Couches déposées par spray ultrasonique et pyrolytique

Au point de vue cristalline les couches déposées par cette technique présentent les caractéristiques de couches de TiO<sub>2</sub> de type anatase comme le montre les rayons X.

#### IV.1.a. Pollution par le carbone

L'analyse SIMS du carbone 12 montre que les couches sont polluées en carbone qui peut venir du composé utilisé pour le dépôt aussi bien du substrat qui contient plus de 10 % de carbone comme le montre l'analyse chimique du producteur (Weber, France). La concentration du carbone polluant diminue lorsque l'on effectue un recuit sous air ou sous oxygène. Le carbone étant oxydé sous forme de CO<sub>2</sub> et est dégazé au cours du recuit.

#### IV.1.b. Effet sur le photocourant de la pollution en carbone

L'étude du photocourant, montre que cette pollution au carbone à un effet néfaste. En effet la couche brute de dépôt présente un photocourant beaucoup plus faible respectivement, en comparaison de celui mesuré sur les couches recuites sous oxygène ou sous air. Cet effet de diminution du photocourant qui est du à la pollution au carbone est négatif quant à la dépollution des eaux usées pour lesquelles ces couches sont étudiées.

#### IV.1.c. Effet de l'azote sur le photocourant

Le photocourant mesurée sur les couches recuites sous air est supérieur à celui mesuré sur les couches recuites sous oxygène pur. Ceci peut être attribué à un dopage par l'azote. Il serait intéressant de voir l'effet de cet élément en faisant de recuit sous azote moléculaire ou azote plasma.

#### IV.1.d. Effet de l'épaisseur des couches de TiO<sub>2</sub>

Pour ce qui concerne l'épaisseur des couches, nous avons observé que les couches épaisses déposées en continu présentent en général des fissures. Cependant si le dépôt est effectué par cycle, ces mêmes couches sont de meilleure qualité. Pour le photocourant du fait de l'absorption du rayonnement UV par l'oxyde de titane, il n'est pas nécessaire de déposer des couches épaisses pour avoir une absorption optimale donc un photocourant important.

#### IV.1.e. Effet de l'hydrogénation par plasma

Le dépouillement de courbes  $1/C^2 = f(V)$  pour les couches déposées par spray ultrasonique et pyrolytique et soumises à un recuit sous plasma hydrogène aboutit aux résultats suivants:

Pour la couche non hydrogénée, elle se comporte comme une diode Schottky normale, l'effet de l'hydrogénation inverse le sens de variation de la courbe  $1/C^2 = f(V)$ , dénotant une dégénérescence de la surface à cause de la forte concentration d'hydrogène accompagné de la création de défauts de surface important, cet effet à longuement été étudié dans le cas du silicium [129] et de l'arséniure de gallium [130].

Dans la pratique, on constate que la détermination de la valeur correcte du potentiel de bandes plates est très difficile à avoir expérimentalement [131, 132]. Il existe plusieurs déviations à cette valeur. Ces déviations peuvent être attribuées à:

- La résistance série de l'échantillon et de l'électrolyte.
- L'effet de la couche d'Helmholtz non négligeable.
- D'autres contributions dues à la capacité mesurée " la couche d'Helmholtz, état de surface".
- A la modification de la surface du semiconducteur "couche isolante par exemple et effet de recombinaison associés".

On constate aussi, une légère augmentation du photocourant mais avec un courant de fuite sous obscurité.

#### IV.2. Couches de TiO<sub>2</sub> synthétisées par oxydation anodique

Du point de vue structurale, l'oxydation anodique s'accompagne par la présence des trois types de TiO<sub>2</sub> soit: Anatase, brookite et rutile. Il est important de noter dans toutes les conditions de dépôt, la présence de la phase  $\beta$  de l'oxyde de titane avec des sous oxydes non stœchiométriques.

Le temps de maintien n'influence pas sur la structure cristallographique des couches, cependant les mesures  $I = f(V)$  montrent que du point de vue électrique, la couche se comporte comme un semiconducteur de type n aussi meilleure que le temps d'oxydation est important. Ces couches ont le même comportement électrique que la couche d'anatase synthétisée par spray ultrasonique et pyrolytique.

Les mesures d'impédances montrent que l'on est en présence d'un état de surface pour une couche déposée par spray ultrasonique et pyrolytique à différents potentiels, alors que l'oxydation anodique donne la présence de deux types ou plus d'états d'interface.

Plusieurs approches basées sur les circuits électriques équivalents sont proposées pour décrire le comportement du matériau, mais tous ces circuits donnent une image incomplète des réactions d'électrode, car ils ne tiennent pas compte ni des phénomènes d'adsorption, ni de l'état de surface de l'électrode qui induit d'autres complications lorsque les sites de réaction ne sont pas uniformément distribués. Ce comportement complexe de l'interface, bien qu'observé depuis d'un demi-siècle reste toujours au stade d'hypothèse.

#### V. Conclusion

D'après les résultats obtenus, on peut conclure qu'on a pu réaliser des couches de TiO<sub>2</sub> de type anatase par méthode de spray ultrasonique et pyrolytique, pour les utiliser dans la photodégradation des polluants toxiques. Par contre, l'oxydation anodique avec les conditions de synthèse choisies ne donne pas des couches d'oxydes de type anatase pure, mais on note la présence d'autres oxydes et sous oxydes non stœchiométriques (aussi le temps d'exposition est 30 min, pour une couche mince n'est pas suffisant).

En général, la composition de nos couches n'est pas simple et elle dépend fortement des paramètres de l'oxydation anodique; cette composition nécessite l'emploi conjoint de techniques complémentaires.

Nous avons aussi observé la morphologie des couches et discuté l'effet de l'épaisseur, l'effet de l'hydrogénation par plasma et l'effet sur le photocourant.

Il reste très difficile de donner une interprétation aux mesures d'impédance. Il aurait été plus logique d'essayer de simuler ces résultats par des circuits électriques équivalents et en fonction des éléments équivalents interpréter, ce qui dépasse le cadre d'un travail de longue haleine qui dépasse le cadre d'un magister.

# Conclusion générale

Les études que nous avons entreprises, ont été relatives à la caractérisation des couches déposées sur un substrat de titane par spray ultrasonique et pyrolytique et oxydation anodique en milieu sulfurique.

L'étude physico-chimique nous a permis de mettre en évidence pour des couches déposées par spray ultrasonique et pyrolytique l'obtention de couche d'oxyde de titane de type anatase, dont l'activité photocatalytique est meilleure que celle de la phase rutile. Par contre l'oxydation anodique en milieu sulfurique ne permet pas d'obtenir des couches de  $\text{TiO}_2$  stœchiométriques; les rayons X montrent la présence des oxydes et des sous oxydes; ces couches sont non stœchiométriques.

L'étude métallographique confirme les inhomogénéités de la surface de nos couches.

Les mesures d'impédance électrochimiques effectuées sont reliées à la capacité due aux charges des états d'interfaces. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est à juste titre, l'une des méthodes les plus utiles pour la caractérisation de nos couches, il est bien montré la corrélation existante entre le comportement électrique et les processus à l'interface. Du point de vue électrique et en mesure de courant-potentiel, les couches obtenues par oxydation anodique, se comportent comme un semiconducteur de type n, bien qu'elles soient non stœchiométriques (pour l'oxydation anodique).

Pour le dépôt par CVD ultrasonore de couche de  $\text{TiO}_2$ . La caractérisation par SIMS montre la variation du carbone polluant. Nous nous sommes également intéressés à l'effet sur le photocourant de la pollution en carbone et l'effet de l'azote sur le photocourant.

Le potentiel de bandes plates ( $V_{BP}$ ) est proche de  $-1420 \text{ mV}/_{ECS}$ , et la densité des donneurs ( $N_d$ ) de la couche est de l'ordre de  $3.43.10^{17} \text{ Cm}^{-3}$  caractérisant ainsi un semiconducteur fortement dopé.

L'hydrogénation des couches de  $\text{TiO}_2$  par plasma attire notre attention du moment où elle permet d'augmenter la concentration des dopants, et elle aussi joue un rôle sur le photocourant.

Les résultats obtenus au cours de ce travail, nous ont permis de mieux comprendre le comportement de la structure de nos couches. Un travail important reste tout de même à être effectué pour approfondir certains aspects que nous avons peu abordés. En particuliers, une modélisation du système électrochimique par un circuit électrique équivalent qui décrit convenablement ces phénomènes qui se produisent à l'interface a été faite.

# Annexes

**Listes des abréviations**  
**Références bibliographiques**

## Chapitre I

**Z:** La coordinence.

$C_p^0$  : Capacité calorifique standard.

$C_p$ : Capacité calorifique.

$T_f$ : Température de fusion.

$\alpha$ : Anisotropie de coefficient linéaire de dilatation thermique.

**E:** Module d'élasticité normale.

$\beta$ : Coefficient de compressibilité.

**p:** Pression.

$n_g$ : Indice de réfraction pour une phase gazeuse.

$n_m$ : Indice de réfraction pour une phase liquide.

$n_p$ : Indice de réfraction pour une phase solide.

$\mu$ : Mobilité des électrons.

$\epsilon_{\lambda,n}$ : Pouvoir émissif.

$\lambda$  : La longueur d'onde.

$\epsilon_{\pm}$  : Pouvoir émissif normal.

## Chapitre II

**N (Y):** La fonction de densité d'électrons à la surface d'électrode.

**R<sub>o</sub>:** La résistance de la solution.

**C<sub>dl</sub>:** La capacité à travers la double couche.

**Im (Z):** Partie imaginaire de l'impédance totale Z (w).

**Re (Z):** Réelle de l'impédance totale Z (w).

$\Delta E$  : Différence de potentiel électrique d'interface.

$E^{Eld}$  : Potentiel électrique à la surface de l'électrode.

$E^{Elt}$  : Potentiel électrique à la surface de l'électrolyte.

$q^{Eld}$  : Charge portée par l'électrode.

$q^{Elt}$  : Charge portée par l'électrolyte.

**E<sub>M</sub>:** Potentiel du métal.

**E<sub>S</sub>:** Potentiel de solution.

$\Delta E_H$  : Différence du potentiel entre le métal et la solution de la couche d'Helmholtz.

**L<sub>H</sub>:** Distance entre les deux plans constituant la double couche d'Helmholtz.

**C<sub>H</sub>** : Capacité différentielle d'Helmoltz.

**q** : Densité de charge.

$\Delta E$  : La différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte.

$\varepsilon$  : Constante diélectrique du milieu.

$\varepsilon_0$  : Permittivité du vide.

**PEH**: Plan externe de Helmholtz.

**PIH**: Plan interne de Helmholtz.

**X**: La distance de surface de l'électrode.

**L<sub>GC</sub>** : Distance entre les deux plans constituant la couche de Gouy-Chapman.

$\Delta E_{GC}$  : Différence du potentiel entre le métal et la solution de la couche de Gouy-Chapman.

**C<sub>GC</sub>** : Capacité de la couche proposée par Gouy-Chapman.

**Z** : La charge ionique.

**F** : La constante de Faraday.

**R** : La constante de gaz.

**V<sub>M</sub>** : Volume du métal.

**V<sub>H</sub>** : Volume de Helmholtz.

**V<sub>S</sub>** : Volume de solution.

$\sigma^s$  : La densité totale de charges en excès du côté de la solution.

$\sigma^i$  : La densité totale de charges due aux ions spécifiquement adsorbé.

$\sigma^d$  : L'excès de charges dans la couche diffuse.

$\sigma^M$  : La densité de charges due au métal.

### Chapitre III

**F**: Fluor.

**SnO<sub>3</sub>**: Oxyde d'étain.

**HNO<sub>3</sub>**: Acide nitrique.

**M**: Masse molaire.

**d**: La densité.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**: Acide sulfurique.

**ENH** : Electrode normale à hydrogène.

**ECS** : Electrode au calomel saturée.

**HF**: Acide fluorhydrique.

**TiC<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>** : Di-isopropoxy titanium bis-acetylacetonate.

**DRX:** Diffraction à rayons X.

**MEB:** Microscopie électronique à balayage.

**SIMS:** Spectroscopie de masse des ions secondaires.

**Corr:** Corrosion.

**EIS:** Spectroscopie d'impédance électrochimique.

# Références Bibliographiques

- [1] V. E. Henrich, P. A. Cox, "The Surface Science of Metal Oxides"., University press, Cambridge, (1994).
- [2] R. Persaud, T. E. Madey, "Growth, Structure and reactivity of Ultrathin Metal Films on TiO<sub>2</sub> Surfaces"., Eds. D. A. King, D. P. Woodruff. Vol. 8, Elsevier, Amsterdam, (1997).
- [3] A. Mills, H. R. Davies, D. Worsley., Chem. Soc. Rev. 22 (1993) 417.
- [4] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun., Chem. Rev. 93 (1993) 671.
- [5] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann., Chem. Rev. 95 (1995) 69.
- [6] H. Le Roux, L. Glasser., Journal of Materials Chemistry. 7(5) (1997) 843-851.
- [7] A. B. Stiles, "Catalyst Supports and Supported Catalysts"., Betterworth Publishers, USA, (1987).
- [8] A. L. Bersill, G. B. Hyde., Prad. Solid Chem. 7 (1972) 177.
- [9] L. Smart, E. Moore, "Introduction à la Chimie du Solide"., Ed. Masson, Parie, (1997).
- [10] J. B. Goodenough., Physical Review. 117 (1960) 1442.
- [11] S. Anderson, D. A. Wadsley., Nature, London. 211(1966) 581.
- [12] U. Diebold, "The Surface Science of Titanium Dioxide"., Surface science reports. 48 (2003) 53-229.
- [13] L. Börnstein, "Semiconductors Physics of Non-tetrahedrally Bonded Binary Compounds III"., New Series, Springer-Verlag, Berlin.179 (1984) PP.133-150.
- [14] L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos., Materials Chemistry and Physics. 77 (2002) 938-944.
- [15] T. D. Corner, K. Heerington., Journal of American Chemical Society. 77 (1995) 4708.
- [16] K. N. P. Kumar., SCr. Metall. Mater. 32 (1995) 873.
- [17] X. Z. Ding, X. H. Lur., J. Alloys Compd. 248 (1997) 143.
- [18] H. Zhamg, J. F. Ban field., J. Mater. Chem. 8 (1998) 2073.
- [19] P. E. Meagher, A. G. Lages., Can. Minerr. 17 (1979) 77.
- [20] Luc Brohan, "Cours"., Journée Scientifique de Jijel, (Décembre 2004).
- [21] V. E. Henrich., Rep. Prog. Phys. 48 (1985) 1481.
- [22] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson., Nature. 410 (2001) 653.

- [23] S. Bekkouche, Thèse de Magister., Université de Constantine, (2003).
- [24] H. Heine, et al, "Pigments, Inorganic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5<sup>th</sup> edition. VCH publishers. Weinheim. Vol. A20 (1992) P. 243.
- [25] K. N. P. Kumar., Scr . Metall. Mater. 32 (1995) 873.
- [26] S. Gablenz, D. Voltzke, H . P. Abicht, J. N. Zdralek., J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998) 537.
- [27] G. V. Samaonov (Ed), "The oxide Handbook, IFI ", Plenum, Newyork, (1973), P. 316.
- [28] F. A. Grant., Rev. Mod. Phys. 31(1959) 646.
- [29] A. Dakka, J. Lafait, M. Abd-Lefdil, C. Sella., J. Cond. Matter 2, Maroc, (1999).
- [30] G. Sanvincente, A. Morales, M. T. Gutierrez., Thin Solid Films. 391 (2001) 133.
- [31] K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky., Phys. Rev. 1346 (1992) 1284.
- [32] T. Fujü, N. Sakata, J. Takada, Y. Miura, Y. Daitoh, M. Takano., J. Mater. Res. 9 (1994) 1468.
- [33] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy., Solid State Commun. 92 (1994) 267.
- [34] H. Selhofer., Vacuum Thin Film (August 1999) 15.
- [35] N. S. P. Bhuvanesh., J. Gopalakrishman., J. Mater. Chem. 7 (1997) 2297.
- [36] H. J. Hovel., J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 983.
- [37] T. Valis, D. Hogg., R. M. Measures, IEEE. Photon. Technol. Le H. 2 (1990) 227- 228.
- [38] Y. Matsumots, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma., Science. 291 (2001) 854.
- [39] S. A. Chambers, S. Thevuthason, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycski, D. L. Ederer, U. Diebold., Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3467.
- [40] M. Hoffman, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann., Chem. Rev. 95 (1995) 69.
- [41] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., Chem. Rev. 95 (1995) 735.
- [42] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa., Sol. Energy Mater. Sol. Calls. 70 (2001) 151.
- [43] B. O'Regan, M. Grätzel., Nature. 353 (1991) 737.
- [44] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller., J. Mater. Res. 10 (1995) 2842.
- [45] I. Sopyan, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima., Chem. Lett. 8 (1994) 723.
- [46] M. A. Fox, M. T. Dulay., Chem. Rev. 93 (1993) 341.
- [47] D. F. Ollis, H. Al. Ekabi, Eds, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air., Elsevier, Amsterdam, (1993).

- [48] M. D. Blacke, C. P. Maness, Z. Huang, A. W. Jacoby., Separation and Purification Methods. 28 (1) (1999) 1-50.
- [49] A. Fujishima, K. Honda., Nature. 238 (1972 )37.
- [50] V. E. Henrich, G. Dressel haus, H. J. Zeiger., Phys. Rev. Lett. 36 (1979) 1335.
- [51] H. O. Finklea, Semiconductor Electrodes., Elsevier, Amsterdam, (1988).
- [52] Y. Paz, A. Heller., J. Matter. Rev.12 (1997) 2759.
- [53] R. Kajihara, T. Yao., J.Sol-Gel. Sci, Technol.17 (2000) 173.
- [54] U. Gesenhues., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 139 (2001) 243 - 251.
- [55] Y. M. Meytal, M. Sheintuch., Ind. Eng. Chem. Ress. 37 (1998) 309-326.
- [56] P. Suppan, "Chemistry and light, Royal Society of Chemistry"., Cambridge, 5, (1994 ).
- [57] K.Okamoto, A.Yamamoto, H. Tanaka, A. Itoya., Bull. Chem. Soc. Jpn. 58 (1985) 2015.
- [58] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello., J. Phys. Chem. 94 (1990) 892.
- [59] M. D. Blacke, C. P. Maness., Huang Z., A.W. Jacoby., Separation and Purification Methods. 28 (1) (1999)1-50.
- [60] L. Kavan, M. Gratzel, Electrochemica Acta. 40 (5) (1995) 643-652.
- [61] M. Okuya, N. A. Prokudina, K. Mushika, S. Kameko., J. Euro. Cerca. Soc. 19 (1999) 903-906.
- [62] P. S. Patil, S. B. Nikam, L. D. Kadam., Mat. Chem. Phys. 69 (2001) 71-83.
- [63] Y. M. Gao, H. S. Shem, K. Dwight, A. Wold., Mat. Res. Bull. 27 (1992) 1023-1030.
- [64] R. M. Walton, D. J. Dwyer, J. W. Schwanh, J. L. Gland., App. Surf. Sci. 125 (1998) 199.
- [65] G. Sheveglieri (Ed), "Gas Sensors"., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1992).
- [66] J. Augustinski, "Aspects of Photoelectrochemical and Surface Behaviour of Titionium (IV) Oxide"., Springer, Berlin, (1988).
- [67] M. Fleischner, H. Meixner., Sensors and Actuators B<sub>4</sub> (1991) 437.
- [68] M. Ferrara., Nanostructured Materials. 7(1996)709.
- [69] H. Tang., Sensors and Actuators B. Chemical. 26 (1995) 71.
- [70] M. P. Cantão, J. I. Cisneros, R. M. Torrese., J. Phys. Chem. 98 (1994) 4865.
- [71] P. Bonhote, E. Gogniat, M.Grätzel, P. V. Ashrit., Thin Solid Films. 350 (1999) 269.

- [72] R. Berrello, C. Mindero, E. Pramauro, E. Pelizzetti, N. Serpone, H. Hidaka., Photocatalytic Degradation of DDT Mediated in Aqueous Semiconductor Slurries by Simulated Sun Light, *Environ, Toxicol. Chem.* 8 (1998) 997.
- [73] A. L. Bard., Design of Semiconductor Photoelectrical Systems for Solar Energy Conversion, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 172.
- [74] A. Kay, M. Grätzel., *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 44 (1996) 99.
- [75] N. Hadj Salah, Thèse de Magister., Université de Constantine (2003).
- [76] H. Bach, D. Krause, "Thin Films on Glass", Springer, Heidelberg, (1997).
- [77] P. Alexandrov, J. Koprinarova, D. Todorov., *Vacuum.* 47 (1996) 1333.
- [78] H. K. Hu, M. Yoshimoto, H. Koinuma, B. K. Moon, H. Ishiwara., *App. Phys. Lett.* 68 (1996) 2965.
- [79] H. Kuster, J. Erbert., *Thin Solid Films.* 70 (1980) 43.
- [80] J. Hewih., *Cosnet. Toileteries.* 114 (1999) 95.
- [81] L. G. Phillips, D. M. Brabono., *J. Dairy. Sci.* 80 (1997) 2726.
- [82] A. Modestov, and all., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 112 (1998) 261-270.
- [83] V. Ramamurtly, k. S. Schanze, "Semiconductor Photochemistry and Photophysics", New York. Basel, (2003).
- [84] P. Salvador, M. L. Garcia, Gonzalez, F. Munoz., *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 10349.
- [85] M. L. Garcia Gonzallez, P. Salvador., *J. Electroanal. Chem.* 325 (1992) 369.
- [86] F. R. F. Fan, A. J. Brad., *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 3761.
- [87] I. Izumir, W. W. Dunn, K.O. Wilbourn, R. R. Fan, A. J. Bord., *J. Phys. Chem.,* 84 (1980) 3207.
- [88] N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds), "Photocatalysts: Fundamentals and Applications, Wiley. Interscience", New York, (1989).
- [89] S. J. Tsoi, S. Cheng., *Catalysis Today.* 33 (1997) 227-237.
- [90] J. Shen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens, H. Buning., *Wat. Res.* 3 (1999) PP. 661-668.
- [91] B. O'Regan, M. Grätzel., *Nature.* 353 (1991) 737.
- [92] A. Hagfeldt, M. Grätzel., *Chem. Rev. (Washington, DC).* 95 (1995) 49.
- [93] A. Hagfeldt, M. Grätzel., *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 269.
- [94] E. Valean, "Electrochimie", Module C018., Département de Chimie, (1997).
- [95] M.T. Bordjiba, Thèse de Magister., Université de Constantine, (2000).
- [96] G. Milazzo. "Electrolyte et Electrolyse", *Electrochimie, Tome I.* Paris, (1969).

- [97] M. H. Khiredine, "Corrosion électrochimique des métaux et alliage", Polycopié (interne), (2003).
- [98] A. Bard, L. R. Faulkner, "Électrochimie: Principes, Méthodes et Application", Masson, Paris, (1983).
- [99] J. ÓM. Bockrir, A. K. N. Reddy, "Modern electrochemistry", Volume 2. Plenum Press, New York, (1977).
- [100] D. Landolt, "Corrosion et Chimie des Surface des Métaux", 1<sup>ère</sup> Edition, (1993).
- [101] J. Bard, R. Faulkner, "Électrochimie, Principes, Méthodes et Application", 1<sup>er</sup> édition (1993).
- [102] A. Latreche, Thèse de Magister., Université de Constantine, (2002).
- [103] G. Semenescu, C. Cioaca, G. Gughea, B. Iorga., Acta. Chim. Slov. 49 (2002) 743-754.
- [104] S. J. Tsai, S. Cheng., Catalysis Today. 33 (1997) 227-237.
- [105] J. Shen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens, H. Bruning., Wat. Res. 3 (1999) PP. 661-668.
- [106] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69-96.
- [107] M. Dolata, P. Kedzierzawski, J. Augustynski., Electrochimica Acta. 41(7/8) (1996) PP. 1287-1293.
- [108] A. Shiga, A. Tsujiko, T. Ide, S. Yae, Y. Nakato., J. Phys. Chem. B 102 (1998) 6049-6055.
- [109] D. Zane, F. Decker, G. Razzini., Electrochimica Acta. 38(1) (1993) PP 37-42.
- [110] H. Cui, H. S. Shen, Y. M. Gao, K. Dwight, A. Wold., Mat. Res. Bull. 28 (1993) PP. 195-20.
- [111] L. Castenada, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Banuolo., Mat. Chem. Phys. 9486 (2002) 1-7.
- [112] B. Imelike, J. C. Vedrine, "Les techniques Physiques d'Études des catalyseurs", Institut de recherche sur la catalyse. (France), Ed. Technip, Paris (1998).
- [113] M. R. Boudchicha, Thèse de Magister., Université de Constantine, (1999).
- [114] J. Barraud, "Principes de Radiocristallographie", Masson et Cie, Paris, (1960).
- [115] User Manuel., D8-Xray Diffractomètre, Germany, (1995).
- [116] L. Beaunier, M. Froment, J. Klein., Bordas, Paris. (1990) PP. 65-107.
- [117] G. S. Surf., Science. 48 (1975) 161.
- [118] A. Benninghoven, G. F. Rudenauer, W. H. Werner, "Secondary Ion Mass Spectrometry in Chemical Analysis", Eds P. J. Enring, J. D. Winefordner, Vol 86, (1987).

- [119] A. Benninghoven., Surface Science. 35 (1973) 427.
- [120] E. Bequerel., C. R. Acad. Sci. Paris. 9 (1939) 561.
- [121] L. Arsov, M. Froelicher, M. Froment, A. H. Le Goff., Extrait du Journal de Chimie Physique. 3 (1975) 275.
- [122] L. Young, "Anodic Oxide Films"., Academic Press, New York, (1961).
- [123] A. Aladjem., J. Mater. Sci. 8 (1973) 688.
- [124] S. Marzouk, B. Rabea, Mémoire de Fin d'Etudes., Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2003).
- [125] H. P. Gomes, "L'interface Semiconductor Electrolyte"., Ecole d'Hiver,P.113, (Décembre 1984).
- [126] L. Kavan, M. Gratzel., Electrochimica Acta. 40 (5) (1995) PP. 643-652.
- [127] EGG- Princeton Applied Research, "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)"., Application Note Ac-1, USA, (1982).
- [128] F. Mansfeld, J. Lorentz, "Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes"., Chap 12, Copyright by J. Wiley, Sons, Inc, USA, (1991).
- [129] A. Chari, Thèse de Doctorat d'Etat., Faculté des Sciences, Orsay (France), (1988).
- [130] A. Djailil, Thèse de Doctorat d'Etat., Faculté des Sciences, Paris VI (France), (1988).
- [131] A. Belaidi, Thèse de Doctorat., Université d'Evry (France), (1999).
- [132] N. Gabouz, Thèse de Doctorat., Université de Paris VI, (1988).

TiO<sub>2</sub> بواسطة الكهروكيمياء و CVD الفوق سمعي بهدف تنقية المياه

دراسة بلورية و كهروكيميائية

.NaOH

( ) =

N

.NaOH H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> X

## **Abstract**

The titanium oxide is the most promising material for the photodegradation of the organic pollutants of water and air.

This work deals with titania synthesis, by anodic oxidation and ultrasonic spray pyrolysis growth of titania layer on titanium substrate.

The layer surface morphology was observed by scanning electron microscopy. Their crystallographic structure was carried out by X-ray diffraction. The layers obtained by ultrasonic spray pyrolysis are homogeneous and have an anatase structure. The anodic oxidation growth gives a heterogeneous layer with several oxides and nonstoichiometric oxides of titanium.

Electrochemical measurements by  $I = f(V)$  and impedance were taken in NaOH medium. The layers obtained by anodic oxidation are nonstoichiometric, but they have an electric behavior like type n semiconducting material; the same behavior is observed on ultrasonic spray pyrolysis.

Plasma hydrogen annealing of these thin layers increases the doping concentration, but has no effect on their photocurrent.

### **Key words:**

Thin films, Titanium oxide, Ultrasonic spray pyrolysis, anodic oxidation, photodegradation, Photoelectrochemistry, impedance spectroscopy; X-ray; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; NaOH.

## Résumé

L'oxyde de titane est le matériau le plus prometteur pour la photodégradation des polluants organiques de l'eau et dans l'air.

Dans cette étude, nous nous intéressons à la synthèse par oxydation anodique et par dépôt par spray ultrasonique et pyrolytique de couche de  $\text{TiO}_2$  sur substrat de titane commercial.

Une étude de la morphologie de la surface des couches synthétisées a été effectuée par microscopie électronique à balayage. On utilise la diffraction des rayons X pour déterminer la structure cristallographique des couches. Dans le cas du spray ultrasonique et pyrolytique, les couches obtenues sont homogènes et de type anatase. Ce qui n'est pas le cas des couches obtenues par oxydation anodique, qui sont constituées d'oxydes et sous oxydes non stœchiométriques.

Des mesures électrochimiques par  $I = f(V)$  et par impédance ont été effectuées. Ces couches obtenues par oxydation anodique, bien qu'elles soient constituées d'oxydes non stœchiométriques, elles se comportent comme un semiconducteur de type n; ce comportement est identique au comportement des couches de type anatase synthétisées par dépôt par spray ultrasonique et pyrolytique.

Le recuit sous hydrogène des couches obtenues par la deuxième méthode, n'influe pas sensiblement sur le photocourant, mais augmente le taux de dopage.

### Mots clés:

Oxyde de titane, photodégradation; spectroscopie d'impédance; RX;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; NaOH, photoélectrochimie, oxydation anodique.