

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE CONSTANTINE1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:.....

Série:.....



THESE DE DOCTORAT

OPTION: Sciences des matériaux

Par

M^{elle} Samiha CHAGUETMI

SUJET DE LA THESE

Etude photocatalytique et photoélectrochimique des
nanofibres de TiO_2 supportées sur des plaques de
titane et sensibilisées par des nanoparticules de ZnS
et de CdS

Soutenue le:08/05/2014

Devant le jury composé de:

Président :	Pr. Mouhamed Salah AIDA	Université de Constantine 1
Rapporteur :	Pr. Slimane ACHOUR	Université de Constantine 1
Co-encadreur :	Pr. Souad AMMAR	Université Paris Diderot-Paris7
Examineurs :	Pr. Abdenour ZERTAL	Université de Constantine 1
	Pr. Kamel BELMOKRE	Université de Skikda
	Pr. Abderrafik NEMAMCHA	Université de Guelma

*«On mesure l'intelligence d'un individu à la quantité
d'incertitudes qu'il est capable de supporter»*

Emmanuel Kant

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

Remerciements

L'écriture de remerciements est un exercice difficile où il existe des figures imposées et où la difficulté est bien souvent d'exprimer de façon sincère ce qui peut sembler convenu. Pourtant, à titre personnel, je suis particulièrement heureuse d'avoir l'occasion ici d'exprimer ma gratitude vis-à-vis des personnes qui ont eu un rôle réel relatif à mon travail. J'espère que les quelques mots que je m'appête à écrire réussiront à retranscrire fidèlement mes sentiments à leur égard.

Le présent travail est inscrit dans le cadre du programme PROFAS (Coopération Algero-Française), entre le laboratoire de céramique à l'université de Constantine 1 et laboratoire Interface Traitement Organisation et Dynamique des Systèmes (ITODYS) de l'Université Paris Diderot-Paris7, au sein de l'équipe Nanomatériaux.

J'exprime mes profonds remerciement à mes directeurs de thèse, monsieur **Slimane ACHOUR**, professeur à l'Université de Constantine 1 qui m'avoir proposé et dirigé ce sujet, ainsi que pour sa disponibilité et son soutien indéfectible, j'apprécie fortement ses hautes qualités scientifiques et valeurs humaines. Les mots ne peuvent exprimer toute ma gratitude, car quelque soit la formulation adoptée ça sera très en dessous de la réalité. Mes chaleureux remerciements également à Mme **Souad AMMAR**, professeur à l'université Paris Diderot- Paris 7, qui a encadré ce travail avec beaucoup d'enthousiasme. Merci madame pour votre soutien constant pendant toute la durée de mon stage au sein de l'équipe Nanomatériaux, merci pour votre conseils avisés et pour les encouragements même au niveau personnel, merci de m'avoir donné la chance de travailler sur un sujet qui m'a passionné avec toute professionnalisme. Je tiens à remercier d'une manière très particulière et à exprimer mes profondes reconnaissances à Mme **Fayna MAMMERI**, maitre de conférences à l'université Paris Diderot- Paris 7, pour son soutien et sa disponibilité et sa gentillesse rassurante, surtout, pendant toute la durée qu'on a passé ensemble travaillé sur ce sujet, merci Fayna tu as été un vrai ami avant d'être Co-encadreur.

Pour m'avoir accepté de présider le jury de ma thèse, j'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur **Mouhamed Salah AIDA** professeur à l'université de Constantine 1.

Pour l'honneur qu'on m'a fait en participant à ce Jury, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur **Abdenour ZERTAL** professeur à l'Université de Constantine 1, ainsi que ma gratitude à Monsieur **Kamel BELMOKRE**, professeur à l'Université de Skikda et à Monsieur **Abderrafik NEMAMCHA**, professeur à l'Université de Guelma.

Merci à tous les collègues, Cyrille CONSTANTIN, Sophie NOWAK, Philippe DECORSE, Ludovic MOUTON, Hélène LECOQ, Jean-Paul QUISEFIT pour leur disponibilité et leurs conseils techniques.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel du laboratoire de céramique, ainsi du laboratoire ITODYS notamment les doctorants de l'équipe nanomatériaux. Merci tout particulièrement à Nadjeh, Meriem, Tahar, Amine, Hanene, Nada, Firas, Yassine, Kahina, Yasmine, Marine, Alice, Thomas, Jounathan, Mattia, Pierre-Emmanuel qui m'ont aidée d'une manière ou d'une autre durant mon séjour à Paris. Merci aussi pour l'ambiance et les bons moments passés ensemble...

Parfois l'abondance de mots affaiblit le sens de ce qu'on cherche à exprimer. Pour cette raison, je conclurai juste :

Parents, Frères et Sœurs, Grande Famille, Amis, je vous dois tout, Merci.

Enfin, merci à tous ceux dont il m'a été offert de croiser la route et à tous ceux qui ont aidé à la contribution de ce travail.

SOMMAIRE

Remerciements.....	ii
Sommaire.....	iv
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xiv
Liste des abréviations.....	xv
Introduction générale.....	2

CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Généralités.....	6
I.1.1 Définition de quantum dots (QDs).....	6
I.1.2 Propriétés des QDs.....	6
I.1.3 Propriétés optiques de quantum dots.....	8
I.1.3.1 Absorption.....	9
I.1.4 Synthèses des QDs.....	10
I.1.4.1 Physiques.....	10
I.1.4.2 Chimiques.....	11
I.2 La photocatalyse hétérogène- principes et généralités.....	13
I.2.1 Définitions.....	13
I.2.2 Principe de la photocatalyse hétérogène.....	13
I.2.2.1 Le dioxyde de titane.....	16
I.2.2.1.1 Choix de TiO ₂	16
I.2.2.1.2 Propriétés structurales.....	16
I.2.2.1.3 Propriétés électroniques et optiques.....	20
I.2.2.1.4 Les propriétés semi-conductrices.....	22
I.2.2.1.5 Le dioxyde de titane nano-structuré.....	23
I.2.2.1.6 Méthodes de synthèse.....	25
I.2.2.1.7 Limites d'applications du TiO ₂ et modifications.....	26

I.2.3 Mécanismes de la photocatalyse	27
I.2.4 Augmentation de l'activité photocatalytique	30
I.2.4.1 Photosensibilisation d'un oxyde métallique	30
I.2.4.2 Hétérostructures SC/TiO ₂	31
I.3 Conclusion	32
I.4 Références.....	33

CHAPITRE II: METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1 Synthèse de nanofibres (NFs) de dioxyde de titane par méthode hydrothermale	41
II.1.1 Présentation de la méthode hydrothermale.....	41
II.1.1.2 Les avantages de la synthèse hydrothermale.....	41
II.1.1.3 Instrumentation	43
II.1.1.4 Les réactifs.....	44
II.1.1.5 Mode opératoire	45
II.1.1.6 Mécanisme réactionnel.....	47
II.2 Synthèse de nanoparticules de sulfure de zinc (ZnS) et de sulfure de cadmium (CdS) par la méthode polyol	48
II.2.1 Présentation de la méthode polyol	48
II.2.1.1 Propriétés des polyols.....	48
II.2.1.2 Différents types de réaction mise en jeu en milieu polyol	49
II.2.1.3 Contrôle de la morphologie des particules élaborées en milieu polyol et mécanisme de nucléation et croissance en solution	55
II.2.3 Optimisation de la synthèse de ZnS et CdS sous forme de quantum dots (QDs).....	59
II.2.3.1 Réactifs.....	59
II.2.3.2 Protocole expérimentale	59
II.3 Synthèse de films nanostructurés.....	64
II.3.1 Rappel bibliographique sur les méthodes de synthèse.....	64
II.3.2 Synthèse de nanostructures de ZnS/TiO ₂ /Ti et CdS/TiO ₂ /Ti	73

II.3.2.1 Méthode d'imprégnation	73
II.3.2.2 Mode opératoire	73
II.4 Techniques de caractérisation.....	75
II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	75
II.4.1.1 Principe.....	75
II.4.1.2 Conditions expérimentales	75
II.4.2 Microscopie électronique en transmission (MET).....	76
II.4.2.1 Principe.....	76
II.4.2.2 Conditions expérimentales	77
II.4.2.3 Analyse d'image	78
II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	78
II.4.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	78
II.4.5 Spectroscopie UV-Visible	79
II.4.5.1 Principe.....	80
II.4.5.2 Conditions expérimentales	80
II.4.5.3 Détermination de la valeur du gap.....	81
II.4.5.3.1 Mode transmission (méthode directe).....	81
II.4.5.3.2 Mode réflexion diffuse (Méthode de Kubelka-Munk)	81
II.5 Conclusion.....	82
II.6 Références	83

CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DE MATERIAUX ETUDIÉS

III.1 Caractérisation de nanostructures de TiO ₂ /Ti	91
III.1.1 Caractérisation structurale.....	91
III.1.2 Caractérisation morphologique	92
III.1.3 Caractérisations optiques	94
III. 2 Caractérisation de quantum dots de ZnS et CdS.....	95

III.2.1 Caractérisation structurale.....	95
III.2.2 Caractérisation morphologique	96
III.2.2.1 Ajout d'agents dispersant (TOPO) dans une solution concentré en précurseurs ($n = 5 \cdot 10^{-4}$ mol).....	96
III.2.2.2 Ajout d'agents dispersant dans une solution diluée en précurseurs ($n = 10^{-4}$ mol)....	98
III.2.3 Propriétés optiques de quantums dots de ZnS et CdS	100
III.2.3.1 Calcul graphique de gap.....	101
III.2.3.2 Calcul théorique de gap.....	102
III.3 Caractérisation de nanostructures de ZnS/TiO ₂ /Ti et CdS/TiO ₂ /Ti	105
III.3.1 Diffraction de rayon X (DRX)	105
III.3.2 Etude de la composition chimique de couches par XPS.....	106
III.3.3 Etude morphologique.....	110
III.3.4 Propriétés optiques.....	113
III.4 Conclusion.....	115
III.5 Références	117

CHAPITRE IV: APPLICATIONS PHOTOCATALYTIQUES

IV.1 Photodégradation du bleu de méthylène (BM)	121
IV.1.1 Partie expérimentale	121
IV.1.1.1 Choix du bleu de méthylène.....	121
IV.1.1.2 Courbe d'étalonnage.....	123
IV.1.1.3 Source lumineuse.....	124
IV.1.1.4 Protocole expérimentale.....	124
IV.1.2 Résultats et discussion	125
IV.1.2.1 Tests photocatalytiques par le dioxyde de titane nanostructurés	125
IV.1.2.2 Tests photocatalytiques du ZnS/TiO ₂ /Ti.....	129
IV.1.3 Conclusion	135
IV.2 Photosensibilisation de dioxyde de titane par CdS QDs	136

IV.2.1 Propriétés photo-électrochimiques de nanostructures de type CdS/TiO ₂ /Ti	136
IV.2.1.1 Montage photo-électrochimique.....	136
IV.2.1.2 Description de l'expérience.....	137
IV.2.1.3 Mesures photo-électrochimiques.....	138
IV.2.2 Comparaison des résultats avec la littérature	141
IV.2.3 Conclusion	145
IV.3 Références.....	146
Conclusion générale et perspectives.....	151
Annexe.....	154

Liste des figures

Figure I.1 Evolution du gap en fonction de la taille du QD [1].....	7
Figure I.2 Variation théorique du gap calculée pour des NCx de différents semi-conducteurs à partir de l'Équation I.1 et des paramètres du Tableau I.1 [5].....	9
Figure I.3 Spectre d'absorption (a) et de fluorescence (b) typique de quantum dots. Le premier pic excitonique est indiqué par une flèche.....	10
Figure I.4 Aperçu des principales méthodes de synthèse de NCx de SC.....	12
Figure I.5 Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur après excitation.....	14
Figure I.6 Schéma représente le processus de photocatalyse sur une particule de TiO ₂ [14] .	15
Figure I.7 Applications photocatalytiques principales de TiO ₂ [Fujishima et al. 1999].....	17
Figure I.8 Représentation schématique de la maille cristalline (a) anatase, (b) Rutile et (c) brookite.....	18
Figure I.9 Structures de bandes calculées du rutile (a), de l'anatase (b) et de la brookite (c) issues de [37].....	20
Figure I.10 Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.....	21
Figure I.11 Spectres d'émission solaire et spectre d'extinction UV-Visible d'une solution colloïdale de TiO ₂ anatase à 10 mg/L.....	22
Figure I.12 Interface entre un semi-conducteur de type n et un électrolyte à l'obscurité [34]	23
Figure I.13 Courbe $i = f(E)$ à l'obscurité et sous éclaircissement pour un SC de type n [34].....	24
Figure I.14 Transport de charge dans un film constitué par des nanoparticules de TiO ₂	24
Figure I.15 Spectre de l'énergie solaire reçue sur Terre en Amérique du nord, avec un angle de 37° par rapport à l'horizontale (référence Air Mass 1.5 issue de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation).....	27
Figure I.16 Position des bandes de certains semi-conducteurs.....	31
(En contact avec un électrolyte aqueux à pH = 7)[68].....	31
Figure I.17 Schéma de principe des transferts de porteurs de charges dans une.....	32
hétérostructure TiO ₂ /semi-conducteur (SC) appropriée.	32
Figure II.1 Clichés de MEB (a) et MET (b) de nanotubes obtenus par le traitement de poudre TiO ₂ :SiO ₂ (4:1 en %mol) (Extrait de [10]).....	42
Figure II.2 Image représentant les différentes pièces d'une bombe hydrothermale.	43
Figure II.3 Photo et schéma simplifié d'une bombe hydrothermale.....	44

Figure II.4 Montage du polissage chimique des plaques du titane dans l'acide oxalique.	45
Figure II.5 Bombe hydrothermale dans l'étuve- étape 2.....	46
Figure II.6 Schéma représentatif de la procédure expérimentale de synthèse de nanofibres de TiO ₂ /Ti - méthode hydrothermale	46
Figure II.7 Photos de quelques échantillons préparés:.....	47
plaque de Ti avant synthèse, (2) AT0-24-80, (3) AT0-48-100, (4) AT0-72-100.	47
Figure II.8 Formules développées de quelques polyols usuels.....	48
Figure II.9a Mécanisme de réduction des sels d'argent dans l'EG	50
Figure II.9b Mécanisme de réduction des sels de cobalt dans l'EG	50
Figure II.10 Substitution de deux groupes alcoolates simples par un groupe glycolate chelate	51
Figure II.11 Schéma de substitution nucléophile de l'acétate par l'eau en milieu polyol	52
Figure II.12 Schéma de substitution nucléophile de l'acétate par le glycolate dans le glycol	53
Figure II.13 Formule semi-développée de la thiourée	54
Figure II.14 Formule semi-développée de l'ion dithiocarbamate.....	55
Figure II.15 Mécanisme général du procédé polyol.....	56
Figure II.16 Digramme de LaMer récapitulant les conditions d'obtention d'un solide monodisperse à partir d'une phase liquide. Les zones (I), (II) et (III) correspondent respectivement à la période d'induction, celle de la nucléation spontanée et enfin celle de la croissance des particules [44]	57
Figure II.17 Classification de différentes familles de semi-conducteurs, dont la famille des II-VI, selon la valeur de leur gap à l'état massif.	58
Figure II.18 Photo du montage avec la boîte de régulation.....	61
Figure II.19 Schéma du montage de la synthèse en milieu polyol (à gauche), diagramme représentatif des étapes de synthèse (à droite).....	61
Figure II.20 Photos des solutions finales obtenues de la synthèse polyol.....	62
Figure II.21 Photos des poudres de ZnS et de CdS obtenues après centrifugation.	62
Figure II.22 Schéma représentatif de différentes méthodes de dépôt de QDs sur la surface de TiO ₂ nanostructuré selon Prashant V. Kamat [50].....	65
Figure II.23 Schéma du montage expérimental utilisé pour les dépôts par CBD.....	67
Figure II.24 Schéma de processus de SILAR: (a) adsorption de K ⁺ X ⁻ et la formation de la double couche électrique, (b) rinçage (I) enlève l'excès de K ⁺ et X ⁻ non absorbés, (c) réaction de A ⁻ avec le cation K ⁺ pré adsorbé pour former KA et (d) rinçage (II) pour enlever l'excès des espèces non réagi et former le solide KA à la surface du substrat [61].....	68

Figure II.25 Etapes de la technique SILAR.....	69
Figure II.26 Cellule d'électrodéposition	70
Figure II.27 Dispositif expérimentale de la sono-électrodéposition.....	71
Figure II.28 Schéma représentatif de différentes étapes de dépôt de QDs sur la surface de TiO ₂ nanostructuré.....	74
Figure II.29 Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission	77
Figure III.1 Diffractogrammes des plaques de TiO ₂ /Ti préparées par la méthode hydrothermale à 80 °C: (a) 24 h, (b) 48 h et (c) 72 h.	91
Figure III.2 Diffractogrammes des plaques de TiO ₂ /Ti préparés par la méthode hydrothermale à 100 °C: (a) 24 h, (b) 48 h et (c) 72h.	92
Figure III.3 Photo FEG-MEB de TiO ₂ nanostructurés à 80 °C : (a) 24 h, (b) 48 h.....	93
et (c) 72 h (échelle 100 nm et 1 µm)	93
Figure III.4 Photo FEG-MEB de TiO ₂ nanostructurés à 100 °C : (a) 24 h, (b) 48 h.....	94
et (c) 72 h (échelle 100 nm et 1 µm)	94
Figure III.5 Courbes de l'absorption des différents échantillons de dioxyde de titane, (a) à 80°C et (b) à 100°C en fonction de longueur d'onde.....	95
Figure III.6 Diffractogrammes des poudres ZnS et CdS obtenus de synthèse polyol (a) sans TOPO, (b) avec TOPO	96
Figure III.7 Images de microscopie électronique prises sur un sol de particules ZnS, CdS préparées dans le DEG en absence de TOPO : (a.1, b.1) et en présence de TOPO : (a.2, b.2) pour le (ZnS, CdS) respectivement.	97
Figure III.8 Images de microscopie électronique prises sur un sol de particules préparées dans le DEG en absence de TOPO : (a.1, b.1) et en présence de TOPO : (a.2, b.2) pour ZnS et CdS, respectivement.....	98
Figure III.9 Distribution en taille des particules de ZnS préparées dans le DEG en partant d'une concentration en cations métalliques égale à 10 ⁻⁴ M en absence (a) et en présence de TOPO (b)	99
Figure III.10 Images de microscopie électronique prises sur un sol de particules de CdS préparées dans le DEG en absence (a) et en présence de TOPO (b).....	100
Figure III.11 Distribution en taille des particules de CdS préparées dans le DEG en partant d'une concentration en cations métalliques égale 10 ⁻⁴ M en absence (a) et en présence de TOPO (b)	100
Figure III.12 Spectre d'absorption de solutions colloïdales de QDs de (a) ZnS et (c) CdS et détermination graphique du gap de (b) ZnS et (d) CdS.....	102

Figure III.13 Diffractogrammes des plaques de: (a) TiO ₂ /Ti ; (b) ZnS/TiO ₂ /Ti et (c) CdS/TiO ₂ /Ti.....	105
Figure III.14 Spectre général de TiO ₂ /Ti (a) avant et (b) après dépôt de nanoparticules de ZnS.	106
Figure III.15 Spectres XPS de haute résolution des photoélectrons (a) Ti2p, (b) O1s, (c) Zn2p et (d) S2p présentées sur la surface de ZnS-TiO ₂ /Ti.....	107
Figure III.16 Spectre général de l'analyse XPS de (a) TiO ₂ /Ti et (b) CdS/TiO ₂ /Ti.....	108
Figure III.17 Spectres XPS de haute résolution des photoélectrons (a) Ti2p, (b) O1s, (c) Cd3d et (d) S2p présentées sur la surface de CdS/TiO ₂ /Ti.....	109
Figure III.18 Photo FEG-MEB de (a1, a2, et a3) nanofibres de TiO ₂ , (b1, b2 et b3) nanostructures de ZnS/TiO ₂ /Ti et (c1, c2 et c3) de CdS/TiO ₂ /Ti.	111
Figure III.19 Image HR-MET de TiO ₂ nanofibre (a1, a2), de nanostructures ZnS/TiO ₂ (b1, b2) et de CdS/TiO ₂ (c1, c2).....	112
Figure III.20 Courbes d'absorption de (a) ZnS/TiO ₂ /Ti, (c) CdS.....	113
TiO ₂ /Ti et (b) de nanofibres de dioxyde de titane.	113
Figure III.21 Détermination de gap de nanostructures (a) TiO ₂ , (b) ZnS/TiO ₂ et (c) CdS/TiO ₂	115
Figure IV.1 Formule chimique du bleu de méthylène.....	121
Figure IV.2 Spectre UV-visible du bleu de méthylène de concentration 10 mg. l ⁻¹	122
Figure IV.3 Spectre UV- visible du BM à différentes concentrations.....	123
Figure IV.4 Etalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène, BM, à la longueur d'onde $\lambda = 660$ nm.....	123
Figure IV.5 (a) Photographie représentant le montage expérimental avec système de refroidissement (b) Schéma du montage.	125
Figure IV.6 Cinétique de la photodégradation de BM par le dioxyde de titane nanostructuré, (a) échantillon préparé à 80 °C et (b) échantillon préparé à 100 °C.....	126
Figure IV.7 Photographie de solution finale de BM dégradé par le dioxyde de titane nanostructuré préparé à 80°C. (1) BM- solution initial, (2) AT0-24-80, (3) AT0-48-80, (4) AT0-72-80.....	126
Figure IV.8 Photographie de solution finale de BM dégradé par le dioxyde de titane nanostructuré préparé à 100°C.(1) BM- solution initial, (2) AT0-24-100, (3) AT0-48-100, (4) AT0-72-100.....	127

Figure IV.9 Variation de l'absorbance en fonction de longueur d'onde de la solution finale du BM (a) pour des échantillons préparés à 80 °C et (b) pour des échantillons préparés à 100°C.	127
Figure IV.10 Evolution temporelle du taux de conversion du BM au cours de sa dégradation photocatalytique par le dioxyde de titane de différentes nanostructures.	128
Figure IV.11 Cinétique de la photodégradation du BM par (a) ZnS/Ti, (b) nanofibres de dioxyde de titane et (c) ZnS/TiO ₂ /Ti	130
Figure IV.12 Variation de l'absorbance de la solution du BM après 3 heures de dégradation en fonction de longueur d'onde.	131
Figure IV.13 Photographie de la solution finale du BM dégradé par (a) ZnS/Ti, (b) nanofibres de dioxyde de titane et (c) ZnS/TiO ₂ /Ti	131
Figure IV.14 Evolution temporelle du taux de conversion du BM au cours de la photodégradation par le ZnS/Ti, nanofibres de TiO ₂ /Ti et ZnS/TiO ₂ /Ti	132
Figure IV.15 Schéma représentant le mécanisme de sensibilisation de TiO ₂ par ZnS QDs.	132
Figure IV.16 FEG-MEB images de photocatalyseurs avant (a.1, b.2) et après les cycles de dégradation (a.2, b2) de (TiO ₂ , ZnS/TiO ₂ /Ti).	134
Figure IV.17 XPS survey de photocatalyseurs après les cycles de dégradation (a) TiO ₂ et (b) ZnS/TiO ₂ /Ti	134
Figure IV.18 Spectres XPS de haute résolution des photoélectrons (1) Ti2p, (2) ZnS2p et (3) S2p présentées sur la surface de ZnS/TiO ₂ /Ti (a) avant et (b) après les tests photocatalytiques.	135
Figure IV.19 Montage photo-électrochimique.	137
Figure IV.20 Photographie du Montage photo-électrochimique	137
Figure IV.21 Photocourant résultant de l'utilisation de CdS-TiO ₂ /Ti comme photoanode comparé à celui du TiO ₂ non modifié et du substrat métallique, sous illumination solaire simulée à 0V.	139
Figure IV.22 Voltamétrie cyclique de photocourant (a) dans l'obscurité et sous lumière (b) TiO ₂ et (c) CdS/TiO ₂ /Ti.	139
Figure IV.23 Schéma représentatif du mécanisme de sensibilisation de TiO ₂ par CdS QDs	141

Liste des tableaux

Tableau I.1 Paramètres de quelques semi-conducteurs II-VI [4]	8
Tableau I.2 Caractéristiques de l'oxyde de titane [35].....	19
Tableau I.3 Caractéristiques comparatifs des phases anatase-rutile [36].....	19
Tableau II.1 Les réactifs utilisés au cours de synthèse	44
Tableau II.2 Nomenclature des échantillons préparés.	47
Tableau II.3 Principales caractéristiques physico-chimiques de quelques polyols, comparées à celles de l'eau et de l'éthanol [22-23].....	49
Tableau II.4 Les produits utilisant au cours de synthèse polyol.....	60
Tableau II.5 Récapitulatif des conditions expérimentales adoptées pour la synthèse de nanoparticules de sulfure de zinc en milieu polyol.	63
Tableau II.6 Récapitulatif des conditions expérimentales adoptées pour la synthèse de nanoparticules de sulfure de cadmium en milieu polyol.	63
Tableau II.7 Les principales méthodes utilisées dans la synthèse des nanocomposites.	72
Tableau II.8 récapitule des systèmes choisis pour les utiliser dans les tests photocatalytiques.	74
Tableau III.1 Paramètres de matériaux ZnS et CdS utilisés dans le calcul de gap.....	103
Tableau III.2 Comparaison de valeurs de gap de ZnS et CdS QDs trouvées dans cette étude avec la littérature.	104
Tableau III.3 Pics relevés sur le spectre général des matériaux TiO ₂ , ZnS/TiO ₂ /Ti et CdS/TiO ₂ /Ti et leurs énergies de liaison, pourcentage et rapport atomique.....	110
Tableau IV.1 Taux de conversion de la solution finale de BM photodégradée par différentes nanostructures de TiO ₂ /Ti.....	129
Tableau IV.2 Comparaison des valeurs de la densité de photocourant avec celles de la littérature.....	144

Liste des abréviations

SC: Semi-Conducteur	PG: Propane diol Glycol
QDs: Quantum Dots	EG: Ethylène Glycol, BG: Butylène Glycol
NCx: NanoCristaux	DEG: DiEthylène Glycol
NFs: NanoFibres	TEG: Tetra Ethylène Glycol
NPs: NanoParticules	PEG: Poly Ethylène Glycol
BV: Bande de Valence	TOPO: TriOctylPhosphine Oxide
BC: Bande de Conduction	CBD: Chemical Bath Deposition
Eg: Energie de gap	BM: Bleu de Méthylène
UV: Ultra-Violet	SILAR: Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction
IR: Infra-Rouge	ED : ElectroDéposition
A: Accepteur	ECALÉ : Electrochemical Atomic Layer Epitaxy
D: Donneur	SD: Sono-Electrodéposition
ENH: Electrode Normale à Hydrogène	EPD : ElectroPhoretic Deposition
LEDs : Diode ElectroLuminescentes	DRX: Diffraction des Rayons X
PEC: PhotoElectroChimique	FEG-MEB: Field Emission Gun- Microscopie Electronique à Balayage
RE: Electrode de Référence	XPS: Spectroscopie de Photoélectrons X
CE: Contre Electrode	HRMET: Microscope Electronique en Transmission à Haute Résolution
WE: Electrode de Travail (Working)	SCE: Electrode au Calomel Saturé

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Faire toujours plus petit est le maître mot de nombreux scientifiques et industriels. Faire toujours plus petit pour mieux connaître et utiliser la matière, pour être plus rapide, pour être moins cher...

Faire plus petit, c'est travailler avec les atomes, les utiliser et les manipuler. Les nouvelles disciplines qui étudient et manipulent les systèmes à l'échelle des atomes et des molécules à des dimensions comprises entre un et la centaine de nanomètres sont les nanosciences et les nanotechnologies.

A cette échelle, les propriétés physiques et chimiques des systèmes sont étroitement liées et dépendent fortement de la manière dont ces systèmes sont élaborés.

En plus de propriétés nouvelles, les nanosciences et nanotechnologies doivent être porteuses d'un développement durable, c'est-à-dire un développement économique (recherche, production et commercialisation) et un respect de l'environnement (économie d'énergie, minimisation de la pollution, etc.) en harmonie avec le développement des personnes.

L'intérêt pour l'échelle nanométrique provient du fait que les particules de dimensions nanométriques possèdent des propriétés nouvelles, ne pouvant être obtenues avec le matériau massif. Par exemple, en contrôlant la taille de matériaux métalliques ou semi-conducteurs en dessous de leur rayon de Bohr (typiquement entre 1 et 10 nm), on peut faire varier leurs propriétés électroniques et optiques. Ce phénomène peut notamment être observé lors de la synthèse de nano-objets monodisperses en termes de taille, forme et nature chimique de surface¹.

Depuis quelques décennies, les propriétés photosensibles du TiO₂, préférentiellement dans sa forme anatase, font l'objet d'un grand intérêt pour de nombreuses applications. Par exemple, ses propriétés photocatalytiques permettent de purifier et de décontaminer l'air ou l'eau sous l'exposition de la lumière, avec l'avantage d'être peu onéreux et particulièrement stable dans les milieux environnants, le TiO₂ connaît un regain d'intérêt depuis que sa synthèse à l'état de nanoparticules ou de films nanostructurés est bien maîtrisée. Il est devenu un matériau de

¹ Myriam Protière, Synthèse de nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V. Augmentation de l'échelle de synthèse, *Thèse doctorat de l'université Joseph Fourier – Grenoble I*, (2007).

choix dans de nombreuses applications utilisant l'énergie solaire telles que les cellules photovoltaïques à colorant, la photocatalyse, la photoélectrolyse de l'eau etc...

Parmi les types de nanostructures connues, la morphologie de nanofibres est considérée particulièrement intéressante pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques et photovoltaïques. De manière générale : une structure nanofibrique doit favoriser le transport de charge à travers la couche de TiO_2 jusqu'au substrat. D'autre part, la grande surface développée des fibres augmente l'aire de l'interface électrolyte/ TiO_2 et doit donc faciliter le transfert des trous photogénérés vers les réactifs en solution dans les applications photocatalytiques.

Les nanoparticules à base de semi-conducteurs II-VI « quantum dots » ont de loin été les plus étudiées. Ces nanoparticules présentent une photostabilité très importante. L'utilisation de ces systèmes nanoparticulaires implique de fabriquer des nanoparticules en contrôlant leur taille et leur dispersion.

La définition de la photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau photocatalyseur.

L'objectif de ce travail est de synthétiser des films à base de nanostructures fibriques de dioxyde de titane, photosensibilisées par des QDs sulfuriques semi-conductrices de ZnS et de CdS pour réaliser des applications photocatalytiques.

Le plan de la thèse est le suivant:

- Le premier chapitre est consacré à la synthèse des connaissances utiles à la compréhension de ce travail, et en particulier celles concernant les propriétés de dioxyde de titane, de QDs semi-conducteur II-VI et également ses applications dans les domaines photocatalytiques.

- Dans le chapitre II, nous présentons les différentes méthodes de synthèses des matériaux étudiés ainsi que les méthodes physico-chimiques de leurs caractérisations tels que : DRX, FEG-MEB, XPS, MET et la spectroscopie UV-visible.
- Le chapitre III est consiste à étudier les résultats obtenus sur les différents matériaux préparés : le dioxyde de titane nanostructurés, les QDs de ZnS et de CdS et également les films nanostructurés élaborés à base de TiO₂ NFs et de ZnS, CdS QDs.
- Le chapitre IV se focalise sur l'évaluation des matériaux catalytiques préparés. Deux réactions issues de domaine de la photocatalyse seront employées afin d'étudier l'efficacité photocatalytiques de ces matériaux:
 - La photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV en utilisant le TiO₂ de différentes microstructures et les films de ZnS/TiO₂ nanostructurés.
 - Tests photo-électrochimiques sur les films nanostructurés de CdS/TiO₂, où nous présentons l'effet de la photosensibilisation de dioxyde de titane par CdS QDs qui sera un objet très intéressant dans la production de l'hydrogène à partir de la décomposition de l'eau.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Ce chapitre bibliographique est consacré aux matériaux étudiés lors de ce travail et rassemble leurs propriétés structurales, optiques et électroniques, les techniques principales d'obtention de ces matériaux sous forme nanométrique ainsi que leurs domaines d'application qui sont en lien direct avec leurs propriétés et leur morphologie. Il est divisé en deux parties, la première partie décrit les propriétés et méthodes de synthèse de nanoparticules. La deuxième partie résume des généralités sur la photocatalyse hétérogène, principes et mécanismes photocatalytiques utilisant le dioxyde de titane comme un matériau de choix dans ce travail, et donc les différents propriétés de TiO_2 et sa sensibilité hétérostructural avec un autre semi-conducteur associé.

I.1 Généralités

I.1.1 Définition de quantum dots (QDs)

Les QDs sont des nanocristaux (NCx) sphéroïdes de semi-conducteurs (SC). Leurs diamètres sont de l'ordre de quelques nanomètres (typiquement entre 1 et 20 nm), ce qui implique que dans de telles structures, les excitons seront confinés dans les trois dimensions.

Ce type de particule se présente comme un outil très prometteur dans de nombreux domaines, que ce soit l'électronique, l'optique ou le médical. Leur nature, leurs propriétés ainsi que les synthèses de QDs sont développées au paragraphe suivant.

Les propriétés particulières de ce que l'on nomme à l'époque « petites particules cristallines », le terme "Quantum Dot" n'étant introduit qu'en 1986 par Mark Reed [6], ont été étudiées par Louis E. Brus des laboratoires Bell en 1983. Il remarqua en effet des différences de comportement de particules nanométriques de CdS par rapport au matériau massif [3b]. Depuis leur découverte, beaucoup d'études ont porté sur l'utilisation de QDs dans des domaines aussi variés que la fabrication de transistors pour l'électronique, de cellules solaires, de LEDs et autres diodes lasers.

I.1.2 Propriétés des QDs

L'intérêt principal des nanomatériaux réside dans le fait que de nouvelles propriétés vont apparaître, et que ces propriétés vont varier en fonction de la taille et de la forme des nanoparticules.

Pour les nanoparticules à base de semi-conducteur, ces variations trouvent leur explication dans un effet de taille nommé le confinement quantique. Dans un cristal massif, les propriétés du matériau sont indépendantes de la taille et ne vont être fonction que de sa composition chimique. Dans le cas d'un semi-conducteur massif, on peut exciter un électron de la bande de valence et le faire passer dans la bande de conduction par un apport d'énergie au moins égal au gap du matériau.

La caractéristique principale des QDs est que leurs propriétés physiques dépendent de leur taille. La propriété qui suscite le plus grand intérêt de la part de la communauté scientifique est la possibilité de changer la valeur de l'énergie E_g du gap séparant la bande de valence de la bande de conduction, par changement de la taille de la particule. Tout d'abord, les QDs ont la particularité d'avoir un profil énergétique intermédiaire entre l'atome et le cristal. Les

bandes d'énergie vont se discrétiser au fur et à mesure de la diminution de la taille du QD (Figure I.1).

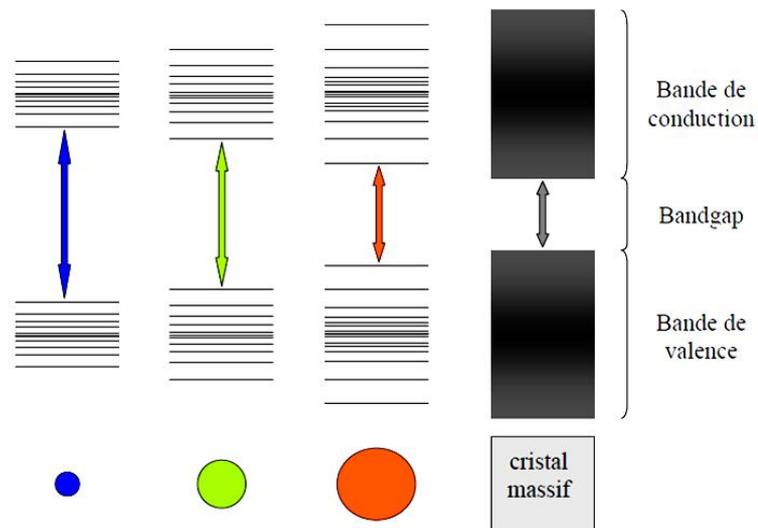


Figure I.1 Evolution du gap en fonction de la taille du QD [1]

Consécutivement à un apport suffisant en énergie (E_g), un exciton se forme et va permettre par exemple la conduction électrique. Cependant, l'électron et le trou ne peuvent pas se déplacer indépendamment en raison de l'interaction coulombienne. La distance physique séparant l'électron du trou, appelé rayon de Bohr, va avoir une valeur discrète fonction de la nature du matériau, et qui va déterminer l'énergie du gap à franchir pour obtenir cet exciton. Cela induit que, pour un semi-conducteur massif, la recombinaison e^-/h^+ radiative va résulter en l'émission d'un photon d'énergie fixe, donc de longueur d'onde fixe. La diminution de la taille de la particule à quelques nanomètres conduit à la situation atypique où le rayon de Bohr de l'exciton est plus grand que les dimensions du cristal. Ainsi l'exciton formé, pour pouvoir être inclus dans la NP, subit des contraintes dimensionnelles imposées par les dimensions du matériau. Les porteurs de charge e^-/h^+ doivent alors accepter une énergie cinétique plus élevée, ce qui conduit à une augmentation du gap et à un confinement des niveaux énergétiques en valeurs discrètes. On parle de confinement quantique (en anglais quantum size effect) [2] lorsque les déplacements des électrons ou des trous d'un semi-conducteur sont limités dans une ou plusieurs dimensions. Par conséquent, plus un QD est petit et plus le rayon de Bohr subira de contraintes spatiales, plus l'exciton aura d'énergie, donc plus le gap sera élevé.

Dans l'hypothèse de QDs sphériques, la valeur de l'énergie E_g du gap (en eV) d'un QD de rayon r est donnée par l'équation (I. 1) [3]:

$$E(r) = E_g(\text{massif}) + \frac{h^2}{8r^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8 e^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r} \quad (\text{I. 1})$$

Où E_g (massif) correspond au bande interdite (gap) du cristal massif vers lequel E_g tend quand r croît indéfiniment, le terme $1/r^2$ (r en nm) est le terme de « confinement quantique » calculé dans l'hypothèse d'un puits de potentiel sphérique dans lequel sont confinés un électron et un trou de masses effectives m_e^* et m_h^* , h la constante de Planck ($h = 6.62.10^{-34}$ J.s) et ϵ_r (sans dimension) étant la permittivité diélectrique statique du matériau relative à celle du vide ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8,854.10^{-12}$ F/m). L'équation (I.1) montre qu'une diminution de la taille augmente le composant confinement quantique, et par conséquent la valeur de l'énergie E_g du gap. Le Tableau I.1 donne les paramètres à température ambiante de quelques semi-conducteurs II-VI et la Figure I.2 montre l'évolution du gap en fonction du rayon des nanocristaux (NCx) de divers matériaux.

Matériaux	Structure	E_g (massif) (eV) à 300K	m_e^*/m_e	m_h^*/m_e	ϵ_r	r_B (nm)
ZnS	Zinc blende	3.60	0.42	0.61	8.3	2.5
CdS	wurtzit	2.52	0.2	0.7	8.8	3.0
ZnSe	Zinc blende	2.70	0.157	0.75	8.7	3.6
CdSe	wurtzit	1.76	0.12	0.45	9.5	5.3
CdTe	Zinc blende	1.45	0.1	0.4	7.2	4.8

m_e étant la masse de l'électron ($m_e = 9,1.10^{-31}$ kg)

Tableau I.1 Paramètres de quelques semi-conducteurs II-VI [4]

I.1.3 Propriétés optiques de quantum dots

Comme nous l'avons expliqué précédemment, les QDs sont des semi-conducteurs dont les propriétés physico-chimiques vont être directement dépendantes de leur forme et de leur taille du NC. Le phénomène de confinement quantique de l'exciton dans les trois dimensions va conférer aux propriétés, principalement photophysiques, une modularité qui sera fonction de la taille du QD. Le principal avantage de l'utilisation de QDs va résider dans le contrôle des propriétés photophysiques par le choix de la taille des QDs.

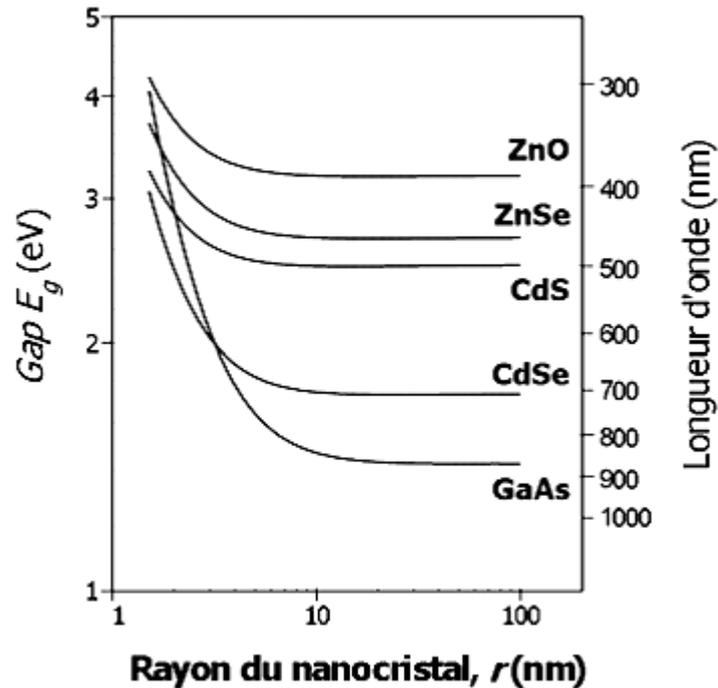


Figure I.2 Variation théorique du gap calculée pour des NCx de différents semi-conducteurs à partir de l'Équation I.1 et des paramètres du Tableau I.1 [5].

I.1.3.1 Absorption

La longueur d'onde d'un photon peut être exprimée en fonction de son énergie selon la relation (I.2) :

$$\lambda = hc/E_{\text{photon}} \quad (\text{I.2})$$

Où h est la constante de Planck ($h = 6,626068 \cdot 10^{-34}$ J.s), c la vitesse de la lumière dans le vide ($c = 299\,792\,458$ m/s) et E_{photon} l'énergie du photon. Cette relation nous montre que plus un photon sera énergétique, plus sa longueur d'onde sera courte. Comme nous l'avons expliqué précédemment, un photon absorbé par le QD doit avoir son énergie au moins égale à l'énergie E_g du *bandgap*. Un photon absorbé aura donc une longueur d'onde (équation I.3):

$$\lambda_{\text{abs}} = hc/E_g \quad (\text{I.3})$$

Ceci implique qu'une diminution de la taille du QD entraîne un déplacement hypsochrome du seuil d'absorption dû à l'augmentation de E_g à cause du phénomène de confinement quantique [7-8]. Un maximum d'absorption bien défini apparaît au niveau du seuil énergétique qui correspond au premier pic excitonique, c'est-à-dire la transition optique du premier état excitonique (figure I.3). La position de ce pic dépend de E_g et donc de la taille

des QDs, mais un continuum d'absorption pour les longueurs d'ondes inférieures à celle de ce premier pic excitonique est observable quelque soit la taille ou la nature du QD. Des bandes d'absorption peuvent parfois apparaître dans cette région du spectre [9].

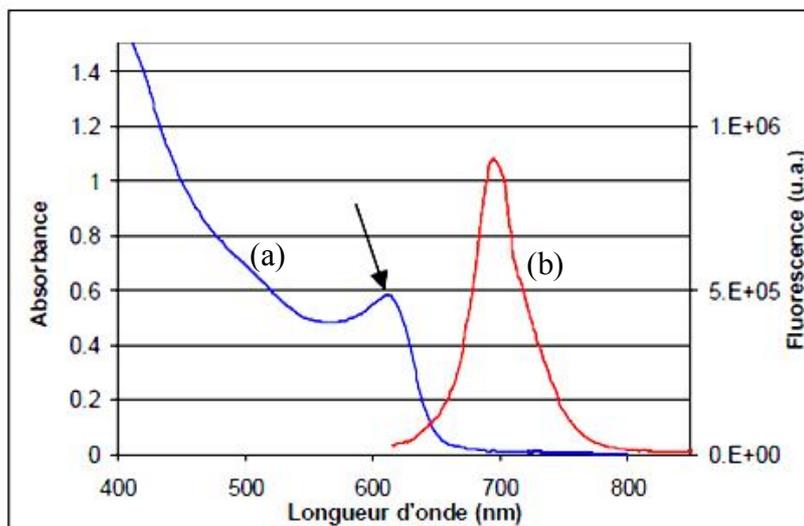


Figure I.3 Spectre d'absorption (a) et de fluorescence (b) typique de quantum dots. Le premier pic excitonique est indiqué par une flèche.

I.1.4 Synthèses des QDs

Afin de synthétiser des QDs, deux approches peuvent être envisagées: l'approche *topdown* (du haut vers le bas), qui regroupe les procédés qui permettent une réduction des structures jusqu'à l'échelle nanométrique. Cette méthode englobe à la fois les procédés techniques permettant une réduction toujours plus grande des éléments construits (*i.e.* les puces électroniques à base de silicium) et la stratégie permettant de passer du matériau macroscopique aux composés nanométriques. Ces méthodes sont majoritairement physiques. L'approche *bottom-up* (du bas vers le haut) est basée sur la construction « atome par atome » de structures nanométriques, (figure I.4). Cette méthode regroupe plutôt les techniques de chimie colloïdale en solution. Les techniques de chimie colloïdale en solution ont été largement développées dans le cadre de la préparation de QDs utilisables en plusieurs domaines, et sont ainsi plus amplement développées dans ce travail.

I.1.4.1 Physiques

Les synthèses de QDs par voie physique peuvent se faire par des techniques lithographiques [10-11] ou épitaxiales [12-13]. Ces méthodes permettent la production de

grandes quantités de NCx. Cependant, la synthèse de QDs monodisperses est difficile par cette approche. De plus, ces techniques ne permettent pas une synthèse directe de QDs discrets stabilisé par un ligand en solution, indépendants d'un support quelconque.

I.1.4.2 Chimiques

Les synthèses de QDs en solution ont largement été développées dans le cadre de leur utilisation potentielle dans des domaines différents. Ces synthèses en phase liquide monophasique peuvent être divisées en deux catégories : les synthèses en milieu organique (*e.g.* procédé polyol) et celles en milieu aqueux. Ces techniques en phase liquide sont utilisées pour obtenir des QDs monodisperses, et l'ajustement des différents paramètres réactionnels (*e.g.* choix du ligand et des précurseurs, température et temps de contact, pH, solvant) permet un bon contrôle de la taille des QDs obtenus ainsi que de leur fonctionnalisation bien que les quantités produites soient généralement très inférieures au gramme. Dans ce travail on a utilisé la méthode polyol dans la synthèse des QDs (Chapitre.II).

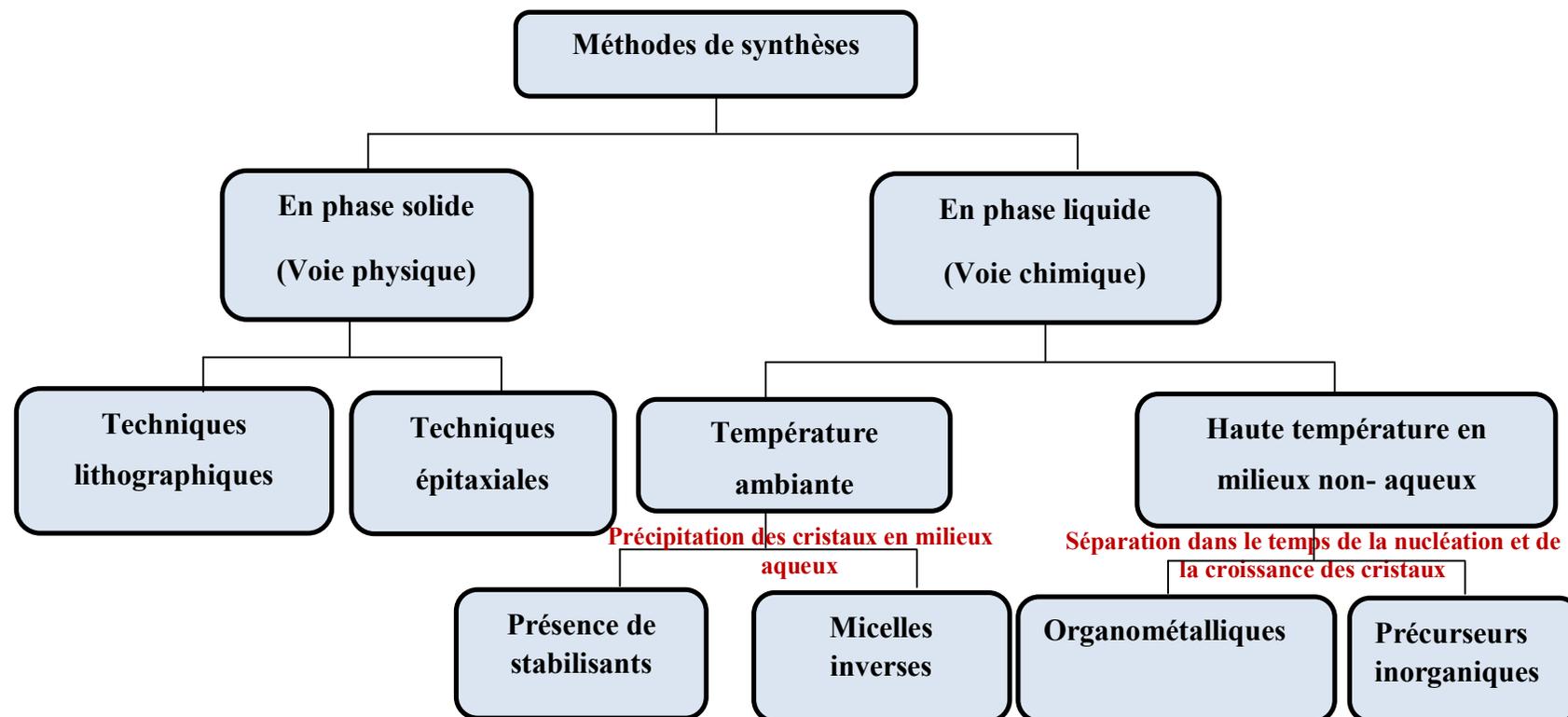


Figure I.4 Aperçu des principales méthodes de synthèse de NCx de SC.

I.2 La photocatalyse hétérogène- principes et généralités

I.2.1 Définitions

En catalyse hétérogène, un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction. Sa structure ou sa composition peut être altérée pendant la réaction mais il n'y a pas de relation stoechiométrique entre ces altérations et la stoechiométrie de la réaction.

Le terme activité photocatalytique décrit l'accélération d'une réaction catalytique. Elle est associée à la vitesse de la réaction.

La définition correcte de la *photocatalyse* inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur:

a) si le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photo-réaction *catalysée*.

b) si la photo-excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction *sensibilisée*.

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un SC photocatalyseur ou à un SC photo-sensibilisateur. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé *photocatalyse* et le matériau *photocatalyseur*.

I.2.2 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes:

1. transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur;
2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. désorption des produits ;

5. éloignement des produits de l'interface fluide (gaz ou liquide)/catalyseur.

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand un catalyseur semi-conducteur (SC) de type oxyde (TiO_2 , ZnO) ou chalcogénure (CdS , ZnS) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite (gap) E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création, de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence [14]. Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électron a lieu vers les molécules de caractère accepteur (A), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur (D) (figure I.5):

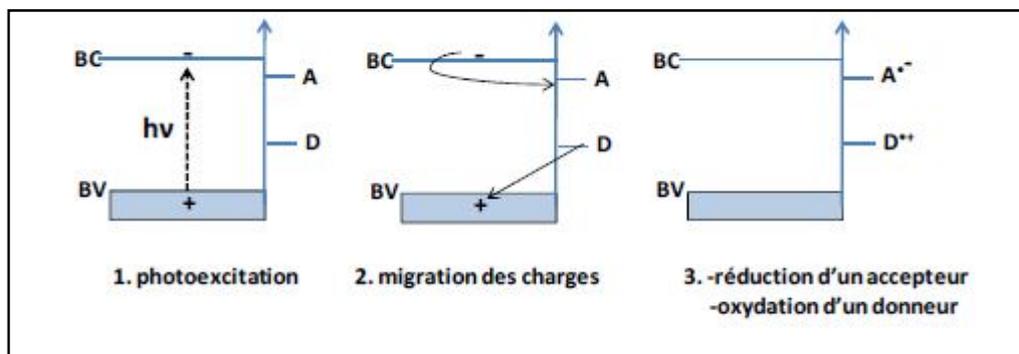
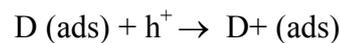
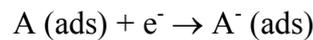
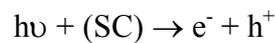


Figure I.5 Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur après excitation.

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

i) Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).

ii) Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.

iii) Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles.

Ces phénomènes sont en compétition: La recombinaison entre les charges créées avec leur piégeage (de l'ordre du pico à nanoseconde, et la recombinaison des charges piégées avec leur transfert en surface sur les donneurs ou accepteurs d'électrons (microseconde à milliseconde) [15]. Serpone et al. ont montré que les réactions de réduction se produisant à la surface du catalyseur sont dues aux électrons et aux trous piégés en surface plutôt qu'aux trous libres de

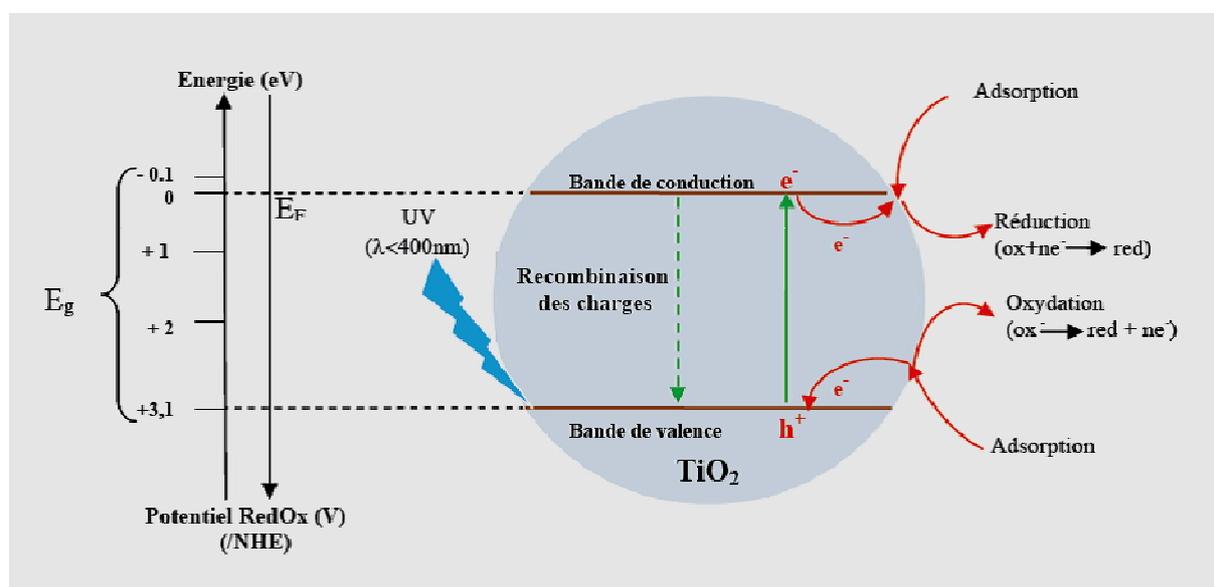


Figure I.6 Schéma représente le processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 [14]

la bande de valence et aux électrons libres de la bande de conduction [16].

Herrmann et al. a résumé le processus de photocatalyse hétérogène en cinq étapes principales [14]:

- i) Le transfert par diffusion des polluants de la phase fluide vers la surface du semiconducteur.
- ii) L'adsorption d'au moins un des polluants.
- iii) Réaction de la phase adsorbée.

iv) Désorption des produits de la réaction.

v) Elimination de ces produits de l'interface solide / fluide vers la phase fluide.

I.2.2.1 Le dioxyde de titane

I.2.2.1.1 Choix de TiO_2

Le procédé de photocatalyse à base de semi-conducteurs, utilisé pour la purification de l'air et de l'eau, s'est surtout développé autour du dioxyde de titane grâce aux avantages considérables que présente ce composé [17]:

- il est stable, peu onéreux, non toxique
- c'est le photocatalyseur le plus efficace
- il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante
- grâce à ses propriétés physiques (indice de réfraction et constante diélectrique élevés [18]), sa stabilité chimique et sa biocompatibilité [19], le dioxyde de Titane est impliqué dans une large gamme de procédés industriels.

En 1972, Fujishima et Honda découvrent le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO_2 et sous éclairage ultraviolet [20] et ouvrent la porte à toutes les applications du TiO_2 qui font appel à ses propriétés photocatalytiques. A partir de là, le TiO_2 ne cesse d'être étudié et employé pour des applications essentielles comme la photocatalyse [21], la production d'hydrogène [22], les dispositifs photovoltaïques [23], les détecteurs de gaz [24]...(figure I.7). Ses propriétés, sa non-toxicité pour l'environnement ainsi que son relatif bas coût, en font donc un matériau de choix. Ainsi en 2004, la production mondiale était d'environ 4,4 millions de tonnes [25]. Dans ce travail on va étudier les deux applications (*).

Dans les paragraphes qui suivent, les propriétés du dioxyde de titane massif seront détaillées.

I.2.2.1.2 Propriétés structurales

Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallines : anatase (A- TiO_2), rutile (R- TiO_2) et brookite (B- TiO_2). Les phases anatase et rutile sont en général considérées comme plus photoactives que la phase brookite, Zallen et al. [26]. Dans l'oxyde massif, l'énergie de la bande interdite (ou gap) est de 3,2 eV pour l'anatase et de 3,0 eV pour le rutile, le bord de la bande de valence de l'anatase étant située à un niveau d'énergie supérieur de 0,2 eV à celui

du rutile. Le gap d'énergie de la brookite synthétisée a été estimé à une valeur comprise entre 3,8 eV et 4 eV par Koelsch et al. [27]. R-TiO₂ massif possède deux plans principaux de basse énergie : (110) et (100), le plus stable du point de vue thermique étant le plan (110). Dans un cristal d'A-TiO₂, il existe également deux plans de faible énergie, mais dans ce cas ce sont les plans (101) et (001). Dans un cristal massif, les deux phases cristallines sont constituées de

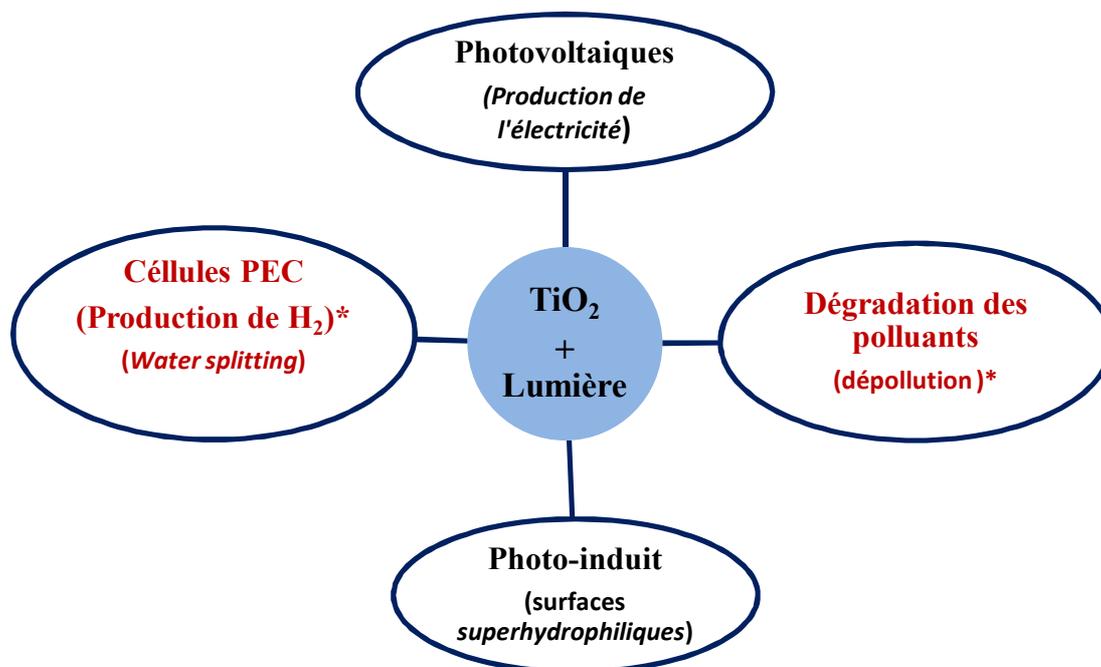


Figure I.7 Applications photocatalytiques principales de TiO₂ [Fujishima et al. 1999]

successions d'octaèdres TiO₆ déformés. Une maille cristalline de rutile contient deux unités de TiO₂, dans lesquelles un atome de Ti (6c-Ti) est entouré de 6 atomes d'oxygène voisins, via deux liaisons longues (en position axiale), et quatre liaisons courtes (en position équatoriale) (Figure I.8b). Les longueurs des liaisons sont de 1,976 Å et 1,946 Å respectivement. Chaque atome d'O (3c-O) est relié à trois atomes Ti par l'intermédiaire d'une liaison longue et de deux liaisons courtes. Pour la forme anatase A-TiO₂, une maille tétragonale contient quatre unités TiO₂ (Figure I.8a). La coordination des atomes de Ti et O est la même que dans le rutile, mais l'octaèdre est plus déformé avec une longueur de liaison Ti-O de 1,979 Å (en position axiale) et 1,932 Å en position équatoriale [28]. Les deux formes cristallines sont tétragonales et appartiennent toutes les deux au groupe d'espace D_{4h} [29]. Certaines propriétés physico-chimiques sont différentes entre les formes anatase et rutile: par exemple la densité théorique est respectivement de 3,86 g/cm³ et 4,11g/cm³, pour l'anatase et le rutile. L'indice de réfraction est de 2,52 pour A-TiO₂ et de 2,72 pour R-TiO₂ [30-31].

L'absorption de photons ne se fait pas de la même manière pour les deux variétés cristallines: Tang *et al.* [32-33] montrent que dans un domaine de température compris entre 200 et 300K, le seuil d'absorption varie exponentiellement avec l'énergie des photons dans les deux cas (comportement d'Urbach), mais de manière beaucoup moins abrupte pour A-TiO₂ que pour R-TiO₂.

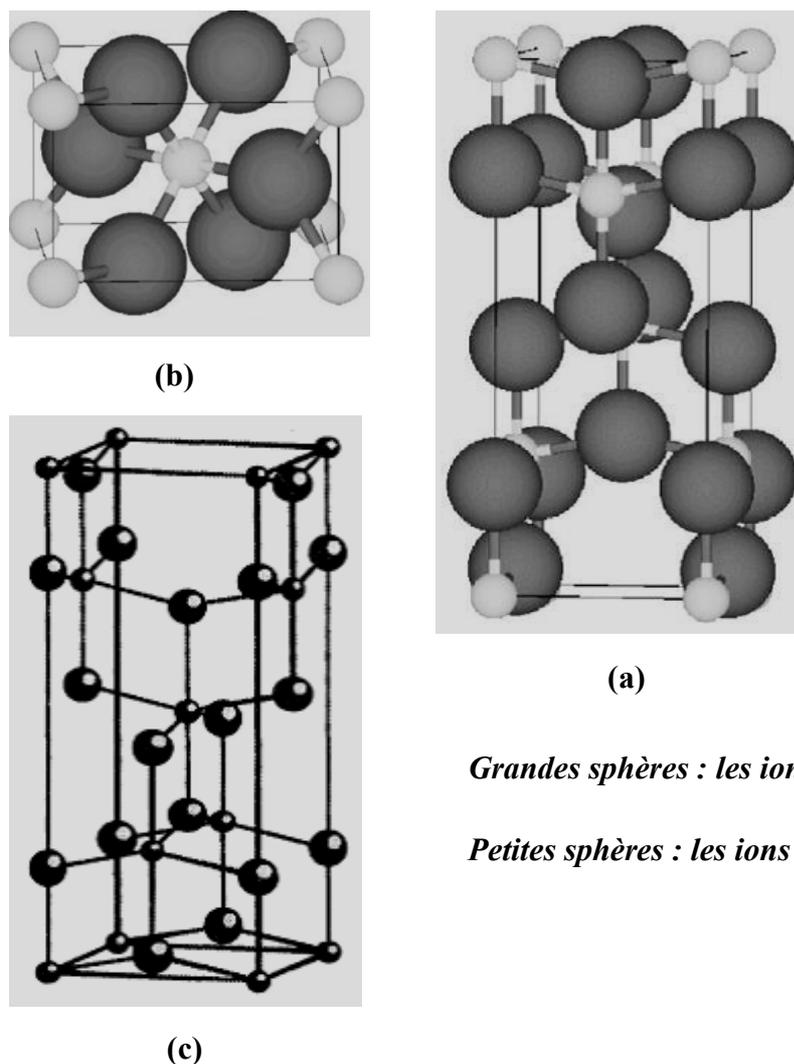


Figure 1.8 Représentation schématique de la maille cristalline (a) anatase, (b) Rutile et (c) brookite.

La différence est encore beaucoup plus marquée à basse température. La largeur plus importante du seuil d'absorption dans le cas de l'anatase, en comparaison avec le rutile, a été attribuée à des phénomènes de piégeage d'excitons (électrons ou trous) dans l'anatase, à la

présence d'un plus grand nombre de défauts dans sa structure et à une plus grande dispersion en énergie du bas de la bande de conduction. Néanmoins dans le cas général, l'anatase est considéré comme plus efficace en photocatalyse par rapport au rutile [34]. Par conséquent, dans cette thèse, nous nous sommes focalisés sur le cas de l'anatase, et tous les échantillons synthétisés ont été obtenus sous cette variété cristalline.

Nom	Dioxyde de titane, oxyde de titane VI, Titania			
Formule chimique	TiO ₂			
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	79.89			
apparence	Solide blanc			
Phase cristalline	Anatase	Rutile	Brookite	
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique	
Nombre de TiO ₂ par maille	4	2	8	
Paramètre de maille (Å)	a	3.784	4.549	9.184
	b	-	-	5.447
	c	9.514	2.959	5.145
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3.89	4.24	4.12	
Indice de réfraction	2.58-2.70	2.61-2.89	2.58-2.56	

Tableau I.2 Caractéristiques de l'oxyde de titane [35]

Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement*	Stable thermodynamiquement*
Elaboré à basse température	Elaboré à haute température
Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à T > 600°C
Nano-structuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Porteurs de charge plus mobile	Porteurs de charge moins mobile
Largeur de la bande interdite E _g = 3.2 eV	Largeur de la bande interdite E _g = 3.0 eV
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

*Conditions standard (1 bar, 0°C)

Tableau I.3 Caractéristiques comparatifs des phases anatase-rutile [36]

I.2.2.1.3 Propriétés électroniques et optiques

Les propriétés électroniques du dioxyde de Titane varient selon le polymorphe étudié. On peut voir les états électroniques des motifs TiO_6 comme des états atomiques du titane modifiés par un champ cristallin d'oxygène spécifique selon la différence de distorsion de l'octaèdre de base TiO_6 . Ainsi, les structures de bandes s'en trouvent modifiées à leur tour. La figure I.9 présente les structures de bandes des trois polymorphes stables à basse pression du TiO_2 [37].

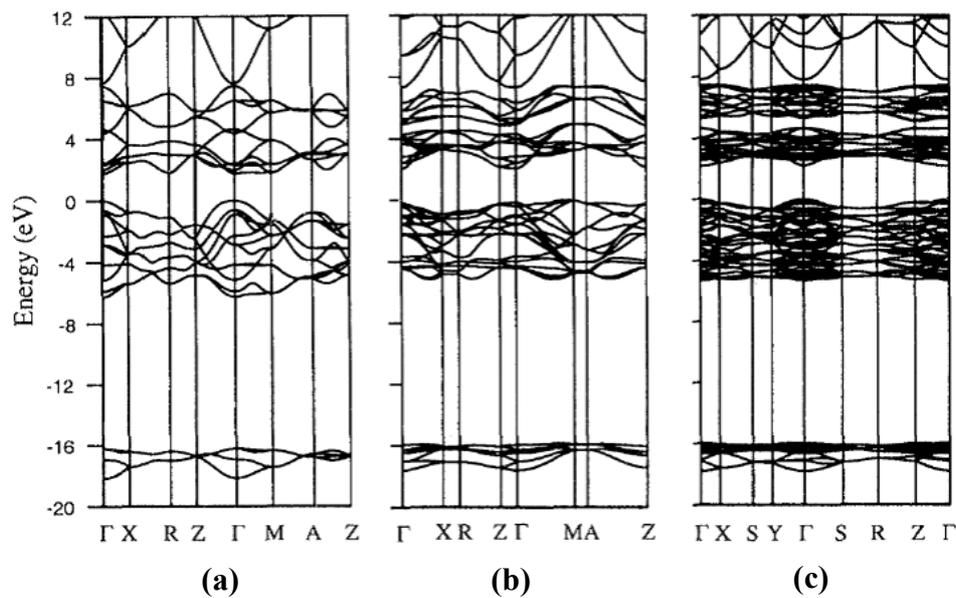


Figure I.9 Structures de bandes calculées du rutile (a), de l'anatase (b) et de la brookite (c) issues de [37].

Sur la figure I.9, le haut de la bande de valence (BV), constituée des états σ et π (principalement issus des états $p\sigma$ de l'oxygène) et $p\pi$ (issus des états $p\pi$ non liants de l'oxygène), est pris à 0 eV. Le bas de la bande de conduction (BC) est constitué des états t_{2g} et e_g issus principalement des états d du titane. Le TiO_2 est ainsi un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Cependant la transition directe de plus basse énergie est interdite par raison de symétrie. Les gaps du rutile de l'anatase et de la brookite sont donc indirects et ont pour valeur 3,0 eV (411 nm) ; 3,2 eV (384 nm) et 3,10 eV (400 nm) respectivement [38-39]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet (figure I.10). Ces propriétés optiques ainsi que sa non toxicité permettent au TiO_2 d'être employé par exemple comme écran anti UV pour les crèmes solaires [40-41]. Par conséquent, la section efficace d'absorption de TiO_2 sera

très faible pour les longueurs d'onde supérieures à 350 nm (3,55 eV), où le rayonnement UV solaire est le plus intense (Figure I.11).

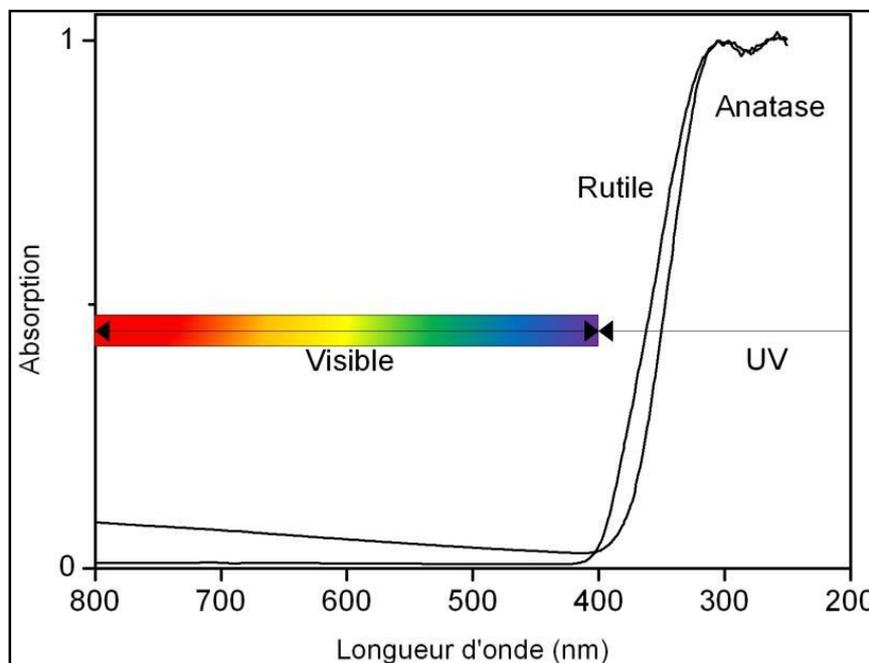


Figure I.10 Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.

➤ **Effet de taille :**

Le développement exponentiel de la recherche en nanosciences et nanotechnologies depuis les deux dernières décennies a eu un impact majeur sur de nombreux aspects de la science des matériaux. Des propriétés chimiques et physiques nouvelles ont ainsi émergées avec la décroissance de plus en plus importante de la taille des matériaux, jusqu'à l'échelle nanométrique. Dans le cas du dioxyde de Titane, c'est l'augmentation drastique de la surface spécifique et du ratio surface sur volume qui est recherché quand le matériau atteint l'échelle nanométrique. Cette grande surface spécifique est bénéfique pour un grand nombre de dispositifs employant le TiO₂, étant donné que les interactions entre le TiO₂ et sa matrice ou son environnement ont lieu aux interfaces. Le contrôle de la morphologie devient alors un facteur essentiel des performances finales de ces dispositifs. Il existe de nombreuses voies de synthèse qui aboutissent à des nanoparticules de différentes morphologies (taille et forme des particules élémentaires état d'agglomération...). Les trois phases basse pression du TiO₂ (rutile, anatase et brookite) peuvent être synthétisées sous forme de nanoparticules, nanotubes,

nanobâtonnets, fils nanométriques, films minces ou de structures nanoporeuses [42-43-44]. Ces structures sont rendues accessibles par l'emploi de diverses techniques employées pour de nombreuses applications.

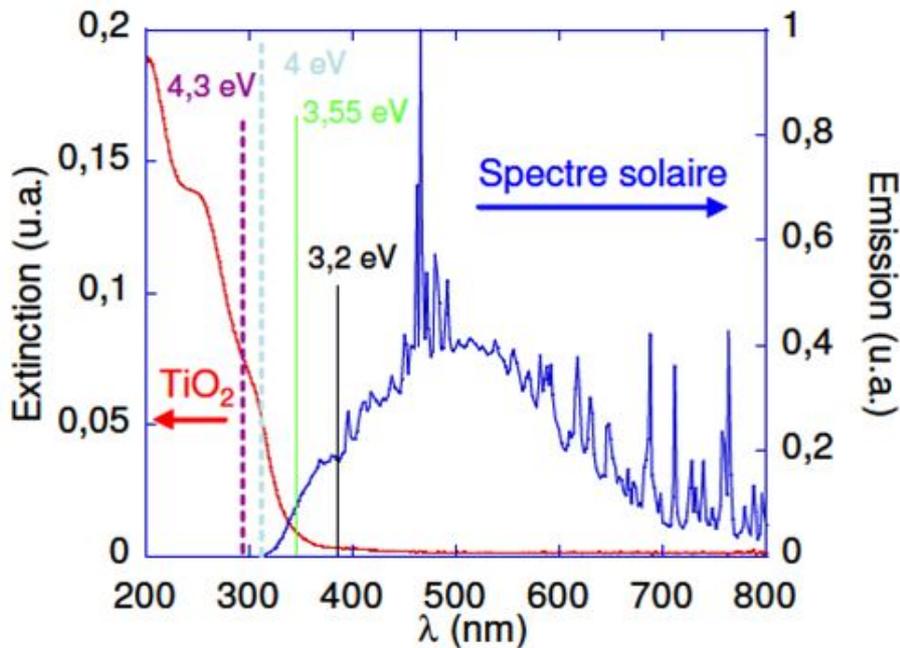


Figure I.11 Spectres d'émission solaire et spectre d'extinction UV-Visible d'une solution colloïdale de TiO_2 anatase à 10 mg/L.

L'extinction est déterminée lors de mesures en transmission. Elle correspond à la fois à l'absorption et à la diffusion. Les traits verticaux indiquent les longueurs d'onde correspondant aux énergies des gaps indirects (traits) et directs (pointillés).

I.2.2.1.4 Les propriétés semi-conductrices

Le caractère semiconducteur de type n du dioxyde de titane, s'explique par la présence de lacunes d'oxygène. La présence de lacunes anioniques est alors compensée en charge par la présence d'ions Ti^{3+} parmi les cations Ti^{4+} du réseau de TiO_2 .

a. Comportement à l'obscurité

Lorsque la surface d'un semi-conducteur de type n est mise au contact d'une autre phase (liquide, gaz ou métal), le niveau de Fermi de TiO_2 s'égalise avec le potentiel redox ou le potentiel appliqué à la surface. Les niveaux d'énergie des bandes, bande de conduction (BC) et bande de valence (BV) subissent une courbure, qui suit le déplacement du niveau Fermi, tout en maintenant constante la hauteur du gap d'énergie. Cette courbure entraîne une redistribution des charges dans la zone de charge d'espace du semiconducteur (Figure I.12).

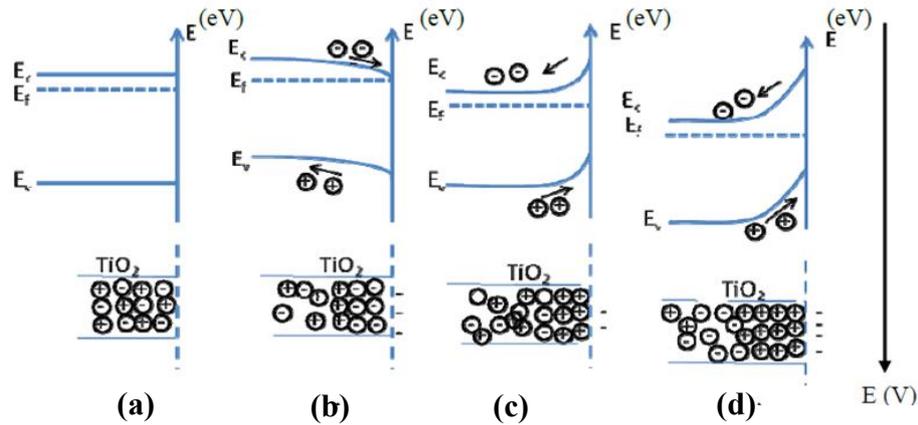


Figure I.12 Interface entre un semi-conducteur de type n et un électrolyte à l'obscurité [34]

- a) Situation de bande plate ($E = E_{bp}$) b) Situation d'accumulation ($E < E_{bp}$)
 c) Situation de déplétion ($E > E_{bp}$) d) Situation d'inversion ($E \gg E_{bp}$)

b. Comportement sous éclaircissement

Lorsque le semi-conducteur est excité par une radiation lumineuse d'énergie supérieure à celle du gap, la génération de paires électrons-trous modifie la répartition des charges dans la zone de charge d'espace. Ainsi dans le cas d'un semiconducteur de type n, la création de photoélectrons dans la BC entraîne un déplacement du niveau de Fermi vers des valeurs de potentiels plus négatives. La différence entre les potentiels en circuit ouvert à l'obscurité et sous éclaircissement est appelé «photopotential». Simultanément lorsque la courbure des bandes est favorable (c'est-à-dire en situation de déplétion pour les porteurs majoritaires), les trous photogénérés sont entraînés vers la surface du semiconducteur, donnant naissance à un photocourant anodique. La figure I.13 compare les courbes $i = f(E)$ obtenues à l'obscurité et sous éclaircissement.

I.2.2.1.5 Le dioxyde de titane nanostructuré

A l'aide du développement de nanotechnologie, TiO_2 nanostructuré fait l'objet de nombreuses activités de recherche, en raison de ses applications potentielles dans le domaine de la conversion et du stockage de l'énergie solaire, ainsi que dans le domaine de la photocatalyse. On peut citer l'application particulière des films nanostructurés de TiO_2 , aux cellules photovoltaïques à colorant (ou cellules de Grätzel), dans lesquelles une grande surface spécifique de TiO_2 imprégnée de colorant est souhaitable. Dans l'ordre chronologique d'utilisation de l'oxyde de titane nanostructuré, les nanoparticules ont donné lieu aux

premières applications. La grande surface spécifique disponible dans un film de nanoparticules compactées a été particulièrement exploitée dans le domaine de la photocatalyse. Néanmoins, pour l'application aux cellules à colorants, les nanoparticules de TiO_2 se sont révélées moins intéressantes: en effet le cheminement des électrons à travers la couche se fait de manière aléatoire (Figure I.14), et les nombreux joints de grains constituent autant de centres de recombinaison pour les électrons photogénérés. En général le rapport mesuré expérimentalement entre le nombre d'électrons collectés et le nombre d'électrons photogénérés est donc très faible.

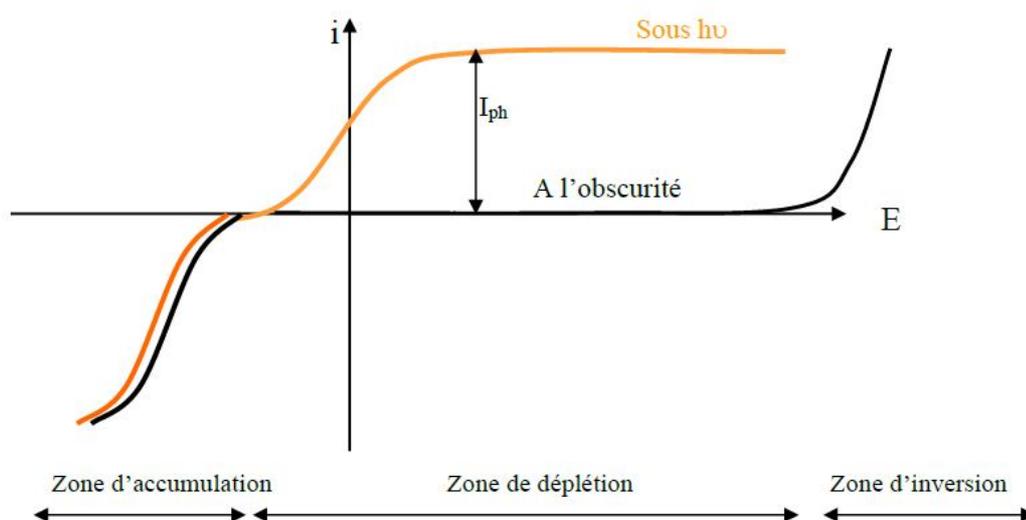


Figure I.13 Courbe $i = f(E)$ à l'obscurité et sous éclairement pour un SC de type n [34]

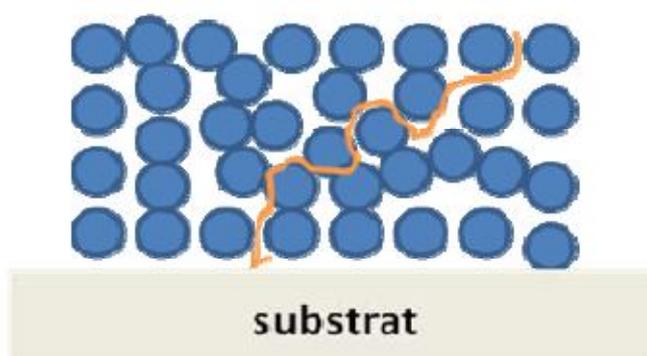


Figure I.14 Transport de charge dans un film constitué par des nanoparticules de TiO_2

En théorie, les structures monodimensionnelles de TiO_2 nanostructuré (nanotubes, nanocolonnes, nanofibres), devraient faciliter le transfert des électrons vers le substrat. C'est

la raison pour laquelle la synthèse de nanotubes de TiO_2 proposée par l'équipe de Zwiiling en 1999 [45] a ouvert un nouveau champ d'investigations. En effet, la structure en nanotubes avec une orientation perpendiculaire au substrat permet d'allier à la fois une grande surface spécifique, une vitesse élevée du transfert de l'électron, et donc une séparation efficace des paires électrons-trous.

I.2.2.1.6 Méthodes de synthèse

La synthèse d'oxydes de titane nanostructurés (nanoparticules, couches minces, nanofibres, nanofeuillet, nanobatonnet, nanotubes, matériaux nanoporeux,...) est accessible grâce à la diversité des méthodes de préparation, mécaniques chimiques ou physiques; en voie liquide ou gaz.

1. Méthode sol-gel

C'est un procédé souple de synthèse de nombreuses céramiques. Dans le cas du TiO_2 , elle consiste en une hydrolyse d'un précurseur de titane (généralement un alkoxyde de Ti(IV)) suivie d'une condensation. Une suspension colloïdale est alors formée (le sol) puis on observe une transition vers un gel solide après perte du solvant et polymérisation totale. En ajustant les conditions de réactions (PH, solvant, ajout d'amines), plusieurs nanostructures peuvent être formées: nanoparticules de taille et forme contrôlées [46-47]; nano-cubes [48], nanobâtonnets [49], nanofils [50]. Les avantages de cette méthode sont la pureté des produits, l'homogénéité, la flexibilité, la facilité de mise en œuvre, la possibilité d'introduire des dopants en forte concentration et son utilisation aisée pour faire des dépôts sur des surfaces larges et complexes. Les méthodes de micelles et de micelles inverses peuvent également être citées pour la formation de nanoparticules de taille bien contrôlée.

2. Electrodeposition et oxydation directe du titane

L'électrodeposition est une technique utilisée pour produire des revêtements de surface. Le substrat joue le rôle de cathode et est immergé dans une solution de sels du matériau qui doit être déposé. En ajustant les paramètres de l'électrolyte, le potentiel de travail, la densité de courant, la température ainsi que le PH, il est possible de contrôler la structure et la morphologie du dépôt. Des nanoparticules de TiO_2 ont ainsi pu être déposées sur des nanotubes de carbone [51]. Quant à l'oxydation directe du titane, elle consiste en l'oxydation chimique ou anodique du titane métallique [52-53] pour la formation de nanobâtonnets, nanofibres ou nanotubes de TiO_2 .

3. Méthodes hydrothermales et solvothermales

Ces méthodes mettent en jeu des réactions chimiques d'un précurseur de titane dans des solvants aqueux (méthode hydrothermale) ou organiques (méthode solvothermale), à des températures et des pressions contrôlées. La température peut presque atteindre la température d'ébullition de l'eau pour la méthode hydrothermale et donc la pression de vapeur saturante, ou peut être bien plus élevée pour la méthode solvothermale si un solvant à haut point d'ébullition est employé. Ces techniques permettent d'obtenir de petites nanoparticules, de faible distribution en taille et de cristallinité contrôlée, en ajustant les conditions expérimentales [54]. Des nanofils, nanotubes ou nanobâtonnets et nanofibres peuvent également être synthétisés par ces méthodes [55-56]. Dans ce travail on a utilisé la méthode hydrothermale pour synthétiser des NFs de TiO_2 (Voir chapitre II).

I.2.2.1.7 Limites d'applications du TiO_2 et modifications

Pour la plupart, les applications du TiO_2 reposent sur ses propriétés optiques, les applications les plus importantes (photocatalyse, photovoltaïque, décomposition de l'eau) tirant partie de son activité catalytique photo-induite. Ce matériau est normalement transparent aux longueurs d'onde de la région visible avec un gap qui se situe dans le domaine des UV. Mais si l'on regarde l'intensité solaire reçue sur Terre en fonction de la longueur d'onde (figure I.15), les UVs ne représentent qu'une faible fraction (~5 %) du total, alors que le visible représente à lui seul ~43 % de l'énergie totale reçue [57].

Un des objectifs majeurs pour l'amélioration des performances des dispositifs à base de TiO_2 est donc de décaler son seuil d'absorption jusqu'à la région du visible. Plusieurs moyens sont envisagés dans la littérature. Premièrement, le dopage du TiO_2 avec des métaux [58] ou des hétéro-éléments [59] permet de modifier son gap en insérant de nouveaux états dans la bande interdite. Deuxièmement, en le couplant à des colorants organiques ou inorganiques, on peut améliorer son activité optique dans la région visible [23-60]. Une troisième possibilité est de modifier la surface du TiO_2 avec d'autres semi-conducteurs [61] pour améliorer les transferts de charges entre le TiO_2 et le dispositif global. Enfin, en utilisant des formes plus réduites du titane [62], il est possible d'améliorer sa sensibilité optique dans la région du visible.

Lors de cette étude, on a concentrée sur la modification de surface par un autre semi-conducteur.

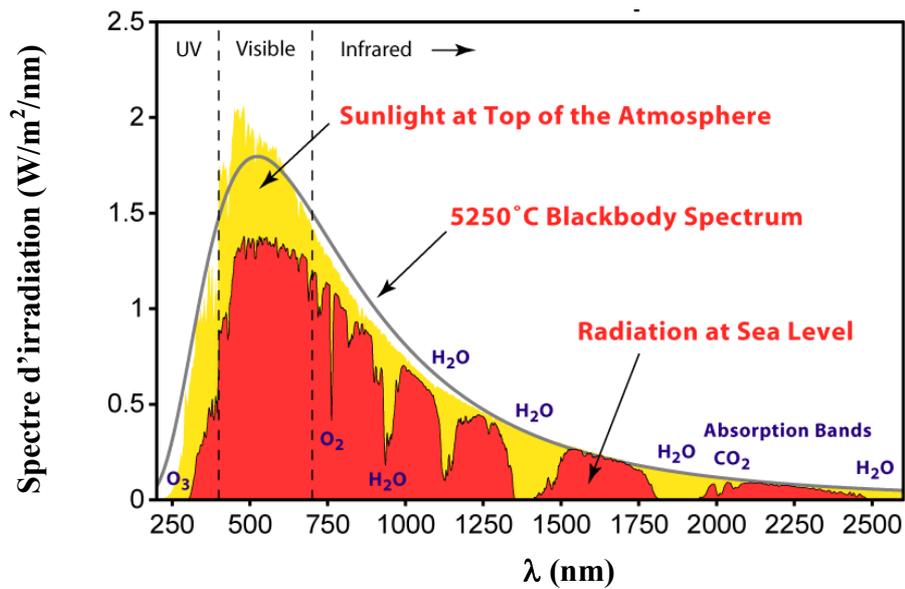


Figure I.15 Spectre de l'énergie solaire reçue sur Terre en Amérique du nord, avec un angle de 37° par rapport à l'horizontale (référence Air Mass 1.5 issue de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation)

I.2.3 Mécanismes de la photocatalyse

La photocatalyse repose sur la capacité du semi-conducteur à stabiliser les porteurs de charges photogénérés pour qu'ils puissent réagir à la surface en réduisant ou en oxydant les espèces environnantes. Ainsi, nous avons vu que la photocatalyse est utilisée pour réduire de l'eau en hydrogène, ou pour oxyder des espèces polluantes présentes dans l'eau, l'air, ou encore à la surface de systèmes autonettoyants.

La photodégradation par TiO₂ est basée sur l'absorption d'un rayonnement ultraviolet, menant à la génération de paires électron-trou. En effet, un photon d'énergie supérieure au gap de TiO₂ va pouvoir être absorbé par celui-ci. Il excite alors un électron, qui va passer de la bande de valence à la bande de conduction, faisant apparaître un trou dans la bande de valence.

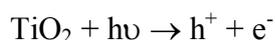
Les électrons et les trous photogénérés vont alors pouvoir évoluer de plusieurs façons :

- se recombiner dans le composé, sous forme radiative ou non ;
- être piégés au cœur du matériau sur un défaut ;
- migrer à la surface de TiO₂ et former des sites oxydants ou réducteurs.

Cette dernière situation est celle qui nous intéresse, puisque ces sites oxydants ou réducteurs vont pouvoir réagir avec les espèces environnantes. Cependant, la quantité de porteurs de charge capables de diffuser en surface va dépendre entre autres des temps caractéristiques des réactions de piégeage et de recombinaison.

a. Création d'une paire électron-trou

La photogénération d'une paire électron-trou dans TiO_2 peut être modélisée par l'équation suivante :



Le nombre de paires électron-trou créées est proportionnel au flux lumineux absorbé par le matériau. Ainsi, pour avoir un grand nombre de porteurs de charge, il est nécessaire d'avoir un fort recouvrement entre le spectre lumineux incident et le spectre d'absorption de TiO_2 .

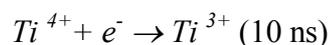
b. Recombinaison des porteurs dans le volume

Ces porteurs de charge, une fois générés, peuvent se recombiner dans le cœur du matériau selon l'équation:

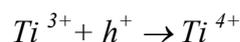


c. Piégeage des porteurs en volume

Le piégeage des électrons et des trous dans le volume se fait suivant des mécanismes très différents. Ainsi, l'électron réagit avec le titane du réseau cristallin :



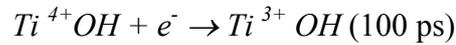
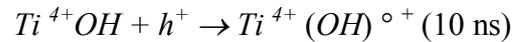
Ces centres Ti^{3+} sont à l'origine de la coloration bleue que prend TiO_2 lorsqu'il est irradié sous UV dans un environnement où aucun piège à électrons n'est disponible [63]. Par ailleurs, ces centres Ti^{3+} vont eux-mêmes pouvoir servir de piège pour les trous :



Une solution pour augmenter le temps de vie des porteurs est d'améliorer la cristallinité du matériau [64], ce qui permet de réduire le nombre de défauts, et donc le nombre de centres de recombinaison. De ce fait, l'activité photocatalytique est augmentée [65].

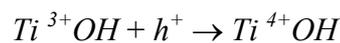
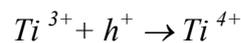
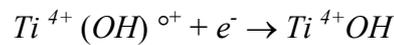
d. Piégeage des porteurs en surface

La surface de TiO₂ présente des défauts et des groupements terminaux qui modifient localement l'énergie du cristal, permettant de piéger les porteurs. Ainsi, sur les groupes hydroxyles de surface, les réactions seront les suivantes:



e. Recombinaison des porteurs en surface

Le piégeage des porteurs de charge en surface conduit à la création de nouveaux défauts, Ti(OH)^{o+} ou Ti³⁺. Ces défauts sont susceptibles de piéger d'autres porteurs. Les équations caractéristiques de ces processus sont les suivantes :



Sous faible flux lumineux, l'activité photocatalytique de TiO₂ sera proportionnelle à l'intensité de l'irradiation [66]. Un flux lumineux très grand sera quant à lui à l'origine d'une densité élevée en porteurs de charge, ce qui conduira à un accroissement du taux de recombinaison : l'activité photocatalytique évoluera alors comme la racine de l'intensité de l'irradiation [65].

f. Réactions entre les porteurs piégés en surface et les espèces extérieures

Le mécanisme que nous chercherons à exploiter est la réaction des radicaux formés à la surface de TiO₂ avec leur environnement, à savoir les molécules adsorbées. Ainsi, ces espèces chimiques subiront des réactions d'oxydo-réduction qui pourront, dans le cas de molécules organiques, mener à leur dégradation. Ainsi, les électrons réagiront avec des accepteurs d'électrons, tel que le dioxygène, pour former des radicaux superoxydes.

Quelque soit le mécanisme de dégradation, ou l'application envisagée, il est important que le photocatalyseur ait une grande surface spécifique. En effet, la photocatalyse hétérogène étant un processus surfacique, l'efficacité de la réaction est directement liée à la surface de contact entre TiO₂ et son environnement. Une limitation d'une trop forte réduction du nanostructure est que cela conduit à une concentration plus importante en défauts cristallins, et donc à un

taux de recombinaison plus grand [67]. Cependant, la réaction sera différente si cet environnement est de l'air ou une solution aqueuse, ou encore s'il y a un contact direct entre TiO_2 et la pollution. Par conséquent, les systèmes photocatalytiques actuellement existants se présentent sous plusieurs formes, spécifiquement développées pour les applications visées.

I.2.4 Augmentation de l'activité photocatalytique

I.2.4.1 Photosensibilisation d'un oxyde métallique

Au cours des trente dernières années, un nouveau type de cellules photovoltaïques, basé sur la modification chimique de surface d'oxydes semi-conducteurs à large bande interdite ($E_g > 3 \text{ eV}$) par des pigments organiques, métallo-organiques, ou des autres semi-conducteurs de gap inférieur de 4 eV a été développé. Généralement, tous les semi-conducteurs sensibles à la lumière visible sont sujets à la corrosion et à l'oxydation quand ils sont en contact avec un électrolyte. Il est donc difficile de trouver un semi-conducteur dont les propriétés physiques (optique, électrique, ...) soient à la fois compatibles à l'exposition à la lumière solaire et au contact avec un électrolyte. D'où la difficulté à concevoir une alternative aux photopiles classiques. Ainsi, seuls quelques semi-conducteurs oxymétalliques, tels que le dioxyde d'étain SnO_2 , l'oxyde de zinc ZnO ou le dioxyde de titane TiO_2 , sont stables au contact de certains électrolytes, mais du fait de leur bande interdite très élevée, ils n'absorbent pas dans le domaine du visible mais uniquement les rayonnements ultraviolets. Ils sont donc inutilisables tels quels et il est nécessaire de les photosensibiliser pour convertir efficacement la lumière solaire en courant. La photosensibilisation permet donc l'utilisation de semi-conducteurs à large bande interdite n'absorbant pas ou peu dans le domaine du visible. La principale innovation de ces systèmes réside dans la séparation de la fonction absorption de la lumière, réalisée par la modification de surface du semiconducteur oxyde par un autre semiconducteur pour améliorer ses propriétés optiques et électroniques. Figure I. 16 présente la position des bandes de certains semi-conducteurs [67].

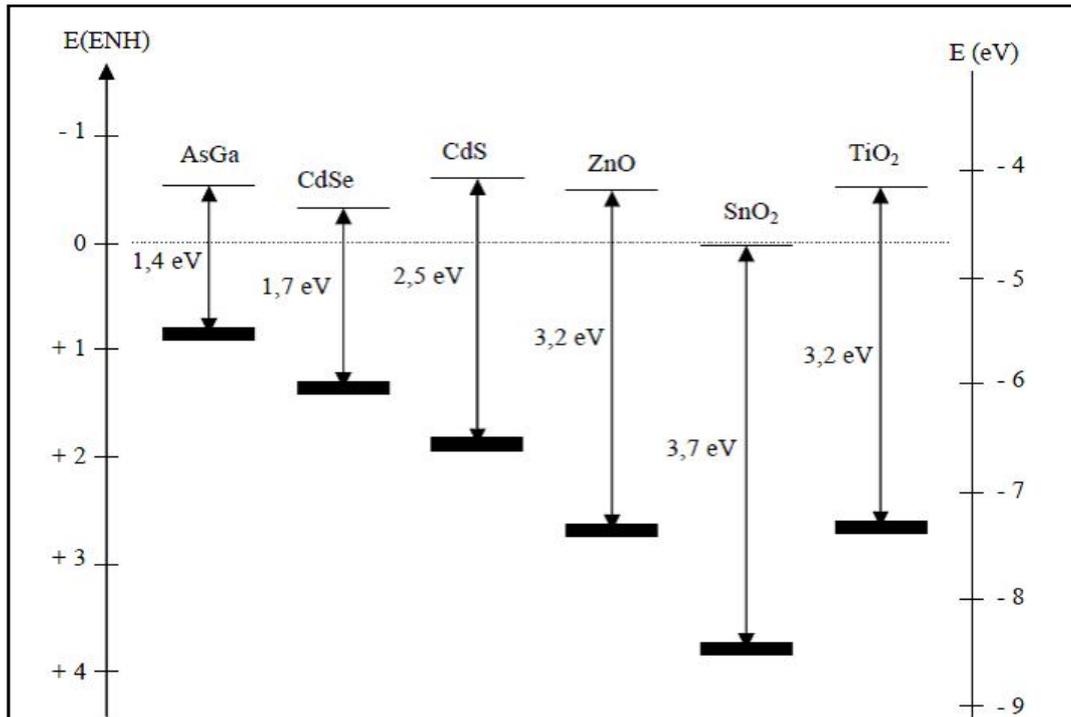


Figure I.16 Position des bandes de certains semi-conducteurs
(En contact avec un électrolyte aqueux à $pH = 7$) [68]

I.2.4.2 Hétérostructures SC/TiO₂

Une approche alternative est d'associer TiO₂ à un composé absorbant aux longueurs d'onde du visible ou UV et capable de transférer son excitation à TiO₂. Suivant ce principe, des cellules solaires photoélectrochimiques ont été développées par Graetzel [30] en utilisant un colorant organique pour absorber l'irradiation visible et transférer ensuite l'électron photogénéré à TiO₂. En effet, que la photosensibilisation mène à la dégradation du colorant. De plus, la photodégradation est beaucoup plus rapide lorsqu'elle met en jeu les trous photogénérés dans TiO₂, plutôt que les électrons. Toutefois, ce concept peut être étendu en associant TiO₂ à un semi-conducteur absorbant dans le visible ou UV. On va étudier des exemples aux chapitres suivants (ZnS/TiO₂ et CdS/TiO₂). TiO₂ permet d'obtenir une activité photocatalytique sous des irradiations lumineuse. Plus généralement, l'augmentation de l'activité photocatalytique qui peut être observée en associant TiO₂ à un autre SC résulte soit d'effets de séparation de charges, l'électron photogénéré dans le SC étant transféré sur le composé associé, soit de l'absorption de ce composé qui transfère alors son excitation à TiO₂ (figure I.17) comme dans le cas des cellules solaires à colorant.

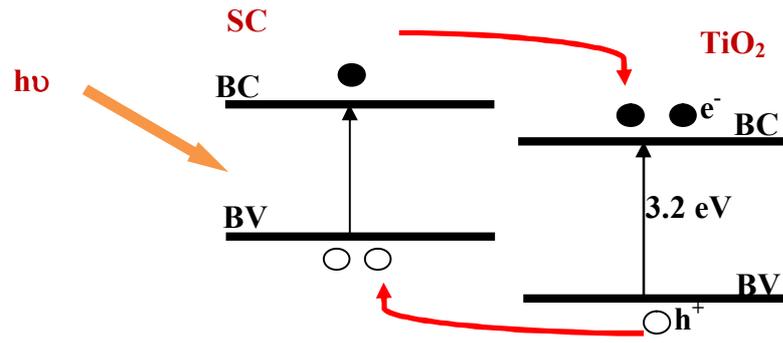


Figure I.17 Schéma de principe des transferts de porteurs de charges dans une hétérostructure TiO_2 /semi-conducteur (SC) appropriée.

Le premier cas, qui permet d'augmenter l'activité photocatalytique dans le domaine d'absorption de TiO_2 , a été largement étudié dans la littérature. Ainsi, une voie souvent décrite est la croissance de particules de métaux nobles, tels que : Au [69-70], Ag [71], Pt [72-73] ou Pd [74] à la surface de TiO_2 . L'élaboration des hétérostructures est basée sur l'imprégnation d'un sel métallique suivie d'une étape de calcination [67] ou de la photoréduction de ce sel sous irradiation UV [68-75]. Les électrons photogénérés dans TiO_2 vont alors être piégés par le métal, réduisant le taux de recombinaison avec les trous. Ceux-ci ont alors un temps de vie plus long, ce qui est favorable à la photocatalyse. Cependant, il semble que l'augmentation de l'activité soit dans ce cas au mieux d'un facteur 2, que ce soit dans le cas des hétérostructures TiO_2 /métal (Au, Pd [67, 68, 74]) ou TiO_2 /oxyde de métaux de transition à base de Fe, Ce, Mn [76] ou encore Zr, Sn et Al [77].

Le type d'hétérojonctions auquel nous allons nous intéresser dans cette étude, consiste à associer TiO_2 à un semi-conducteur absorbant dans l'UV (ZnS) et dans le visible (CdS) et capable de transférer son excitation à TiO_2 et d'améliorer son activité photocatalytique.

I.3 Conclusion

Nous avons résumé dans cette synthèse bibliographique les principes de la photocatalyse hétérogène, les propriétés de dioxyde de titane qui est le meilleur photocatalyseur utilisé dans la littérature. On a vu également l'un des méthodes utilisées pour améliorer l'activité photocatalytique de TiO_2 qui est la photosensibilisation par un autre semi-conducteur.

I.4 Références :

- [1] Vincent Morosini, Pour une amélioration de la thérapie photodynamique appliquée à la cancérologie: Potentialités des dendrimères poly(amidoamine) et des Quantum Dots CdTe adressés par l'acide folique, *Thèse de l'Université Henri Poincaré*, Nancy, (2010).
- [2] M.G. Bawendi, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, The quantum mechanics of larger semiconductor clusters ("Quantum dots"). *Annual Review of Physical Chemistry*, 41(1) (1990) 477-496.
- [3] (a). L.E. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. *Journal of Physical Chemistry* 90 (12) (1986) 2555-2560, (b). L.E. Brus, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*, 80 (9)(1984) 4403-4409.
- [4] (a) C. Kittel, *Physique de l'Etat Solide*. Dunod. 1983, (b) D. Bimberg, et coll. Landolt-Börnstein Series: Crystal and Solid State Physics - Physics of Group IV Elements and III-V Compounds et Physics of II-VI and I-VII Compounds. O. Madelung, *Springer* 1982.
- [5] P. Reiss, F. Chandezon, Les Nanocristaux Semiconducteurs Fluorescents - des Nanoparticules aux Applications Multiples Techniques de l'Ingénieur, RE22(2004)1-15.
- [6] M.A. Reed, R.T. Bate, K. Bradshaw, W.M. Duncan, W.R. Frensley, J.W. Lee, H.D. Shih, Spatial Quantization in GaAs-AlGaAs Multiple Quantum Dots, *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 4 (1) (1986)358-360.
- [7] U. Woggon, *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*, *Springer Verlag: Berlin*, 1997.
- [8] S.V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, *Cambridge University Press Cambridge*, 23(1998).
- [9] D.J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray, M. G. Bawendi, Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots, *Physical Review Letters*, 72 (16)(1994) 2612-2615.
- [10] Z. An, T. Ueda, S. Komiyama, K. Hirakawa, X. Shen, Lithographic quantum dot for sensitive infrared photon detection, *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 6 (4) (2009) 936-939.

- [11] J. Chen, Y. H. Chan, T. Yang, S. E. Wark, D. H. Son, J. D. Batteas, Spatially selective optical tuning of quantum dot thin film luminescence, *Journal of the American Chemical Society*, 13(51) (2009)18204-18205.
- [12] P-M. Petroff, A. Lorke, A. Imamoglu, Epitaxially self-assembled quantum dots, *Physics Today*, 54 (5) (2001) 46-52.
- [13] R.V. Kukta, Mechanics of quantum-dot self-organization by epitaxial growth on small areas, *Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME*, 77 (4) (2010) 1-6.
- [14] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53(1999)115-129.
- [15] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental. Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev* 95 (1995) 69 - 96.
- [16] N. Serpone, D. Lawless, E. Pellizzetti, (ed)- *Kluwer Academics Publishers* (1996) 657-673.
- [17] J. Zhao, X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Building and Environment* 38(2003) 645-654.
- [18] X. Rocquefelte, F. Goubin, H.J. Koo, M.H. Whangbo, S. Jobic, Investigation of the origin of the empirical relationship between refractive index and density on the basis of first principles calculations for the refractive indices of various TiO₂ phases, *Inorganic chemistry*, 43(7) (2004) 46-51
- [19] M. P. Casaletto, G. M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandol, G. Scavia, Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings, *Applied Surface Science*, 172(2001)167-177
- [20] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [21] A. L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical Reviews*, 9(3)(1995)735-758.

- [22] M. Ni, M. Leung, D. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3)(2007) 401-425.
- [23] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414(2001).
- [24] V. Guidi, Preparation of nanosized titania thick and thin films as gas-sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 57(1-3) (1999)197-200.
- [25] IARC, Exposure data from multi-application, multi-industry maintenance of surfaces and joints sealed with asbestos-containing gaskets and packing, *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 93(4) (2010)193-276.
- [26] R. Zallen, M-P. Moret, The optical absorption edge of brookite TiO_2 , *Solid State Communications*, 137(2006)154-157.
- [27] M. Koelsch, S.Cassaignon, J.F. Guillemoles, J.R. Jolivet, Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium, *Thin Solid Films* 451 (2004) 86-92
- [28] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, Structure and energetics of stoichiometric TiO_2 anatase surfaces, *Phys Rev B*, 63(2001)155409-155418.
- [29] J.G. Li, T. Ishigaki, X. Sun, Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties; *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111 (13) 4969–4976.
- [30] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th ed. Clarendon Press, Oxford, 1984
- [31] M. Kiyono, Titanium Oxide: Physical Property and Application Technology, *Gi-Ho-Do Press*, Tokyo, 1993
- [32] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, Optical Properties of Anatase (TiO_2), *Solid State Communications*, 92 (1994) 267-271.
- [33] H. Tang, F. Levy, H. Berger, P-E. Schmid, Urbach tail of anatase TiO_2 , *Phys Rev*, B 52 (1995) 7771-7774

- [34] Peng PU, Etude électrochimique et photoélectrochimique des modes de conduction dans les films de TiO₂ nanostructurés, *Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie de paris* (2012).
- [35] Jamila Ben Naceur, Elaboration et caractérisation des couches minces de dioxyde de titane (TiO₂) par voie sol gel, *Thèse de l'université de Tunis ElManar*, (2012).
- [36] Christos Sarantopoulos, Photocatalyseurs a base de TiO₂ prepares par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse* (2007)
- [37] S-D. Mo, W- Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide. Rutile, anatase, and brookite, *Physical Review B*, 51(1995) 13023 - 13032.
- [38] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *Journal of Applied Physics*, 75(4) (1994) 2042.
- [39] G- L. Chiarello, D. Paola, E. Selli, from: 6th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen, *Society*, no. Iii, (2011).
- [40] J. Schulz et al, Distribution of sunscreens on skin, *Advanced drug delivery reviews*, 54 (Suppl 1) (2002)57- 63.
- [41] N. Serpone, D. Dondi, A. Albin, Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products, *Inorganica Chimica Acta*, 360(3)(2007)794-802.
- [42] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir*, 14(12) (1998)3160-3163.
- [43] J.P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, E. Tronc, Design of oxide nanoparticles by aqueous chemistry, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 46(3)(2007)299-305.
- [44] X. Feng, J. Zhai, L. Jiang, The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO₂ nanorod films, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 44(32)(2005)5115-5118.
- [45] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M-Y. Perrin, M. Aucouturier, Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA 6V alloy, *Surface and Interface Analysis*, 27(7) (2001) 629-637.

- [46] T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su, A. Chemseddine, Nanostructured Crystalline TiO₂ through Growth Control and Stabilization of Intermediate Structural Building Units, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(41) (1997) 8052-8053.
- [47] T. Sugimoto, Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel–sol method 3. Formation process and size control, *Journal of Colloid and Interface Science*, 259(1) (2003) 43-52.
- [48] T. Sugimoto, Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel–sol method 4. Shape control, *Journal of Colloid and Interface Science*, 259(1) (2003) 53-61.
- [49] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, M. Tanemura, Fabrication, characterization and Raman study of anatase-TiO₂ nanorods by a heating-sol–gel template process, *Journal of Crystal Growth*, 264(1-3) (2004) 246-252.
- [50] Y. Lin, G. S. Wu, X. Y. Yuan, T. Xie, L. D. Zhang, Fabrication and optical properties of TiO₂ nanowire arrays made by sol gel electrophoresis deposition into anodic alumina membranes, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(17) (2003) 2917-2922.
- [51] L-C. Jiang W-D. Zhang, Electrodeposition of TiO₂ Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Peroxide Sensing, *Electroanalysis*, 21(8) 988-993.
- [52] X. Chen and S. S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chemical reviews*, 107(7) (2007) 2891-2959.
- [53] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. S. Hegde, G. Madras, Photocatalytic degradation of organic compounds over combustion-synthesized nano-TiO₂, *Environmental science & technology*, 38 (5) (2004)1600-4.
- [54] S. Cassaignon, M. Koelsch, J. P. Jolivet, Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles: thermolysis of TiCl₄ in aqueous nitric acid, *Journal of Materials Science*, 42(16) (2007) 6689-6695.
- [55] Y. Zhang, G. Li, Y. Jin, J. Zhang, and L. Zhang, Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires, *Chemical Physics Letters*, 365(3-4)(2002)300-304.
- [56] B- D. Yao, Y- F. Chan, X- Y. Zhang, W- F. Zhang, Z- Y. Yang, N. Wang, Formation mechanism of TiO₂ nanotubes, *Applied Physics Letters*, 82 (2) (2003) 281-283.

- [57] R. Levinson, P. Berdahl, H. Akbari, Solar spectral optical properties of pigments. Part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 89(4) (2005) 319-349.
- [58] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *The Journal of Physical Chemistry*, 98(51) (1994) 13669-13679.
- [59] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science (New York, N.Y.)*, 293(5528) (2001) 69-71.
- [60] A. Hagfeldt and M. Grätzel, Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chemical Reviews*, 95(1995) 49-68.
- [61] Q. Shen, Photosensitization of nanostructured TiO₂ with CdSe quantum dots: effects of microstructure and electron transport in TiO₂ substrates, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1-3) (2004) 75-80.
- [62] Y. Wang, Y. Qin, G. Li, Z. Cui, Z. Zhang, One-step synthesis and optical properties of blue titanium suboxide nanoparticles, *Journal of Crystal Growth*, 282(3-4) (2005) 402-406.
- [63] J. Kim, D. Lee, Size-Controlled Interparticle Charge Transfer between TiO₂ and Quantized Capacitors, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 7706-7707.
- [64] C. Colbeau-Justin, M. Kunst, D. Huguenin, Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO₂ powders studied by microwave absorption, *J. Mater. Sci.*, 38 (2003) 2429-2437.
- [65] S. T. Martin, C. L. Morrison, M. R. Hoffmann, Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped TiO₂ Particles, *J. Phys Chem.*, 98 (1994) 13695-13704
- [66] A. Hattori, H. Tada, High photocatalytic activity of F-doped TiO₂ film on glass, *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 22 (2001) 47-52.
- [67] B. Ohtani, R. M. Bowman, D. P. Colombo, H. Kominami, H. Noguchi, K. Uosaki, Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy of Aqueous Titanium (IV) Oxide Suspension: Correlation of Electron-Hole Recombination Kinetics with Photocatalytic Activity, *Chem. Let.*, 7 (1998) 579-580.

- [68] Mervyn de BORNIOL, Photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs par des dérivés organostanniques du pérylène-3,4-dicarboximide, Application à la conversion photovoltaïque, *Thèse de l'Université Bordeaux I*, (2006).
- [69] A. Orlov, D. A. Jefferson, N. Macleod, R. M. Lambert, Photocatalytic properties of TiO₂ modified with gold nanoparticles in the degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution, *Catal. Lett*, 92 (2004) 41-47.
- [70] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, G. Tyuliev, Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO₂ upon the photocatalytic destruction of oxalic acid, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 263(1) (2007) 32- 38.
- [71] A. Sclafani, J.M. Herrmann, Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media, *J. Photochem. Photobiol, A*, 113 (1998) 181-188.
- [72] M. Anpo, M. Takeuchi, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. Catal.*, 216 (2003) 505-516.
- [73] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation, *J. Photochem. Photobiol. A*, 148 (2002) 223-231.
- [74] J. C. Colmenares, M. A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems, *Appl. Catal., A*, 306 (2006) 120-127.
- [75] H. Reiche, W. W. Dunn, A. A.J. Bard, Heterogeneous Photocatalytic and Photosynthetic Deposition of Copper on TiO₂ and WO₃ Powders, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 2248-2251.
- [76] E. Allain, Films composites nanoparticules d'oxyde de titane / silice mésoporeuse pour la photocatalyse. *Thèse de l'Ecole Polytechnique – Saint-Gobain Recherche* (2005).
- [77] Morgan GOHIN, Films photocatalytiques par voie sol-gel pour applications vitrages en intérieur, *Thèse de l'Ecole Polytechnique, Plaiseau* (2009).

Chapitre II

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées tout au long de ce travail. La première partie traite succinctement de la préparation des matériaux : (a) les nanofibres de TiO_2 par la méthode hydrothermale, (b) les quantum dots de ZnS et de CdS par le procédé polyol et (c) la préparation des films nanostructurés de $\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ et de $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ par imprégnation. Les applications des films synthétisés dans ce travail seront abordées plus en détail dans les chapitres suivants. La seconde partie de ce chapitre détaille les techniques de caractérisations utilisées pour analyser les propriétés physico-chimiques et morphologiques des matériaux préparés.

II.1 Synthèse de nanofibres (NFs) de dioxyde de titane par méthode hydrothermale

II.1.1 Présentation de la méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale diffère des autres voies chimiques d'élaboration d'oxydes métalliques par les conditions de température et de pression mises en œuvre.

Le mécanisme de base de ces réactions est la dissolution des précurseurs suivie d'une précipitation des produits.

De ce fait la synthèse hydrothermale a été récemment développée, tant en chimie du solide qu'en science des matériaux. On peut citer l'obtention de nanoparticules de $MgPO_4$ [1] [Y. J. Huang et al. 2005], de nanotubes de ZnO [2] [R-A. Jensen et al. 2010]. De cristaux microporeux comme les zéolites [3] [(a) S. Goñi et al. 2010, (b) A-K. Cheetham et al. 1999], d'aluminophosphates ($AlPO_4$) développés par Wilson et al.[4]. D'organophosphanates métalliques [5] [(a) M-P. Minimol et al., (b) D. Kong et al. 2004]. Cette technique a été aussi intensivement appliquée à la synthèse de matériaux hybrides inorganique-organique [6] [(a) L-V. Lukashuk et al. 2007, (b) S. Fernandez et al. 2002, (c) R-K. Chiang et al. 2005], qui sont difficilement préparés par une autre voie. C'est également une méthode d'élaboration de couches minces [7] [A. Brochier et al. 1972], de céramiques complexes à base d'oxydes et de fluorures [8] [(a) T. Mao et al. 2000, (b) C. Zhao et al. 1996], ou pour la synthèse des matériaux du solide ionisés [9] [(a) S. Vilminot et al. 2006, (b) M. Ben Saleh et al. 2004]. En 1998 T. Kasuga et al. [10] ont lancé un processus hydrothermal alcalin pour fabriquer des nanotubes de TiO_2 à partir des poudres à base de TiO_2 dopé au SiO_2 , en utilisant un traitement chimique, dans une solution aqueuse de NaOH ($5-10 \text{ mol L}^{-1}$) à 100°C pendant 20 heures (Figure II. 1). Dans le présent travail, on va utiliser cette méthode pour préparer des NFs de TiO_2 de phase anatase déposés sur des plaques métalliques de titane.

II.1.1.2 Les avantages de la synthèse hydrothermale

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

- la capacité de créer des phases cristallines stable dans les conditions de synthèse,
- le procédé est également particulièrement adapté à la croissance de gros cristaux de bonne qualité, tout en maintenant un bon contrôle de leur composition,
- la faible température de dépôt,

- un taux de dépôt relativement élevé,
- la possibilité d'effectuer un dépôt sur un substrat non plan quelque soit sa géométrie,
- l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses.

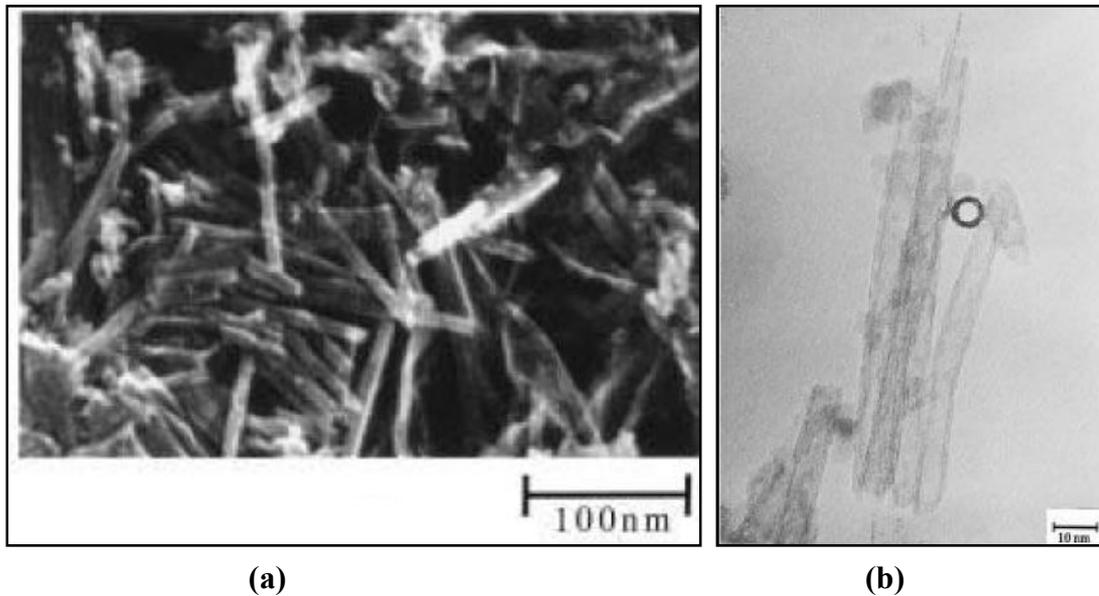


Figure II.1 Clichés de MEB (a) et MET (b) de nanotubes obtenus par le traitement de poudre $TiO_2:SiO_2$ (4:1 en %mol) (Extrait de [10])

II.1.1.2 Paramètres de synthèse

De nombreux paramètres influencent la synthèse hydrothermale:

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

Temps et température de synthèse sont les deux paramètres qui nous intéressent dans cette étude.

II.1.1.3 Instrumentation

Les instruments utilisés sont des autoclaves. Ce sont généralement des cylindres d'acier à paroi épaisse dans lequel est insérée une chemise en téflon (Figure II. 2) avec un joint hermétique qui doit résister à des températures et des pressions élevées pendant la longue durée de synthèse. En outre, l'autoclave doit être inerte par rapport au solvant . La fermeture de l'autoclave est très importante.

Différents type d'autoclave peuvent être utilisés en synthèse hydrothermale [11] :

- Les autoclaves à joint froid avec un maximum d'utilisation 3 kbar et 700 °C.
- Les autoclaves à joint chaud avec un maximum d'utilisation 1 kbar et 600 °C.
- Les autoclaves à prélèvement fonctionnant sous pression de H₂O jusqu'à une pression de 500 bar et une température de 500 °C.



Figure II.2 Image représentant les différentes pièces d'une bombe hydrothermale.

Le schéma d'autoclave ou nommé bombe de digestion ou bombe hydrothermale que nous avons utilisée au laboratoire pour la synthèse de nos échantillons au cours de notre travail est présenté sur la figure II. 3.

La méthode consiste à introduire les réactifs dans une chemise de téflon, elle-même introduite dans une enceinte en acier, l'ensemble placé dans une étuve de température choisie, une température qui permet d'augmenter la pression dans l'enceinte. Pression et température permettront d'augmenter la réactivité des espèces en présence.

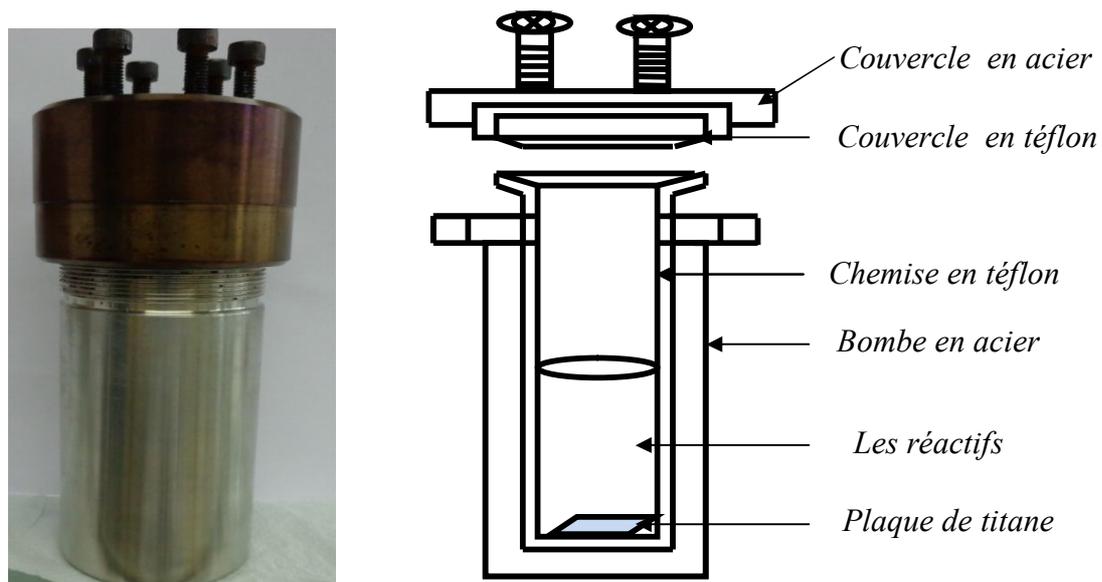


Figure II.3 Photo et schéma simplifié d'une bombe hydrothermale.

II.1.1.4 Les réactifs :

Le tableau suivant récapitule les différents réactifs utilisés au cours de la synthèse hydrothermale.

Réactifs	Formule	Apparence	Fournisseur
Feuilles de titane métallique (99.6%)	Ti	Epaisseur entre 0.5-1.0 mm, Blanc argenté	Goodfellow
Pyroxyde d'hydrogène (30%)	H ₂ O ₂	Liquide transparent, incolore, inodore	VWR
Hydroxyde de sodium	NaOH	Solide de forme pastilles, blanc inodore	VWR
Acide Chlorhydrique (37%)	HCl	Liquide incolore	VWR
Acide oxalique	HOOC-COOH	cristaux incolores inodores	Sigma-Aldrich

Tableau II.1 Les réactifs utilisés au cours de synthèse

NB :

- La plaque de titane est découpée à des plaquettes de surface 1 cm² et 2 cm².

- On prépare une solution aqueuse de NaOH de 10M, une solution de HCl de 0.1M et d'acide oxalique 5%.

II.1.1.5 Mode opératoire

L'un des objectifs de cette thèse est de préparer des nanofibres de TiO₂ de phase anatase déposés sur des plaques métallique de titane utilisant la méthode hydrothermale. Au cours de la synthèse une oxydation *in situ* est effectuée dans une bombe hydrothermale (figure II. 3), suivie par une protonation dans un milieu acide, ensuite une calcination [12].

a. Première étape : *polissage chimique*

Les plaques de titane sont placés dans un bain d'éthanol à ultrason pendant 15 min, ensuite introduits dans une solution d'acide oxalique (5%) et chauffés à 100°C pendant deux heures (figure II. 4) suivie par un lavage avec l'eau désionisé et séchage.

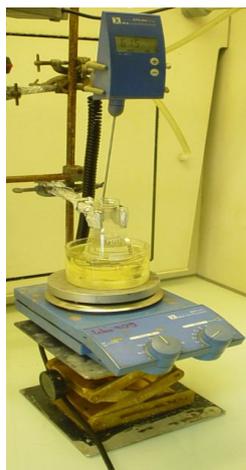


Figure II.4 Montage du polissage chimique des plaques du titane dans l'acide oxalique.

b. Deuxième étape : *Oxydation in situ*

Les plaques de titane sont introduites dans la chemise de téflon dans une solution aqueuse de H₂O₂ (30%) et de NaOH (10M) à volumes égaux, on ferme hermétiquement la bombe en acier en ayant préalablement graisse l'ensemble, ensuite la bombe est introduite dans l'étuve et chauffé à une température dans l'intervalle 80°C - 100 °C pendant un temps t_i (i= 24, 48, 72 heures) (figure II.5). Après refroidissement à la température ambiante, les plaques sont rincées et séchées.

c. Troisième étape : *Protonation*

Les plaques sont protonées à travers deux cycles de changement d'ion dans 50 ml d' HCl (0.1M) pendant deux heures, ensuite rincées à l'eau déionisée et séchées à 80°C pendant une heure.

d. Quatrième étape : *Calcination*

Dans cette dernière étape, les plaques sont calcinées à une température de 400 °C pendant une heure. Les plaques sont notées AT0-*i-j* (*i*= 24, 48, 72 h et *j*= 80, 100 °C) (figure II.7). Le tableau II.2 résume l'ensemble des échantillons préparés avec les conditions de synthèse (températures et temps). Le schéma suivant résume la procédure expérimentale de synthèse de NFs de TiO₂/Ti (figure II.6)



Figure II.5 Bombe hydrothermale dans l'étuve- étape 2.

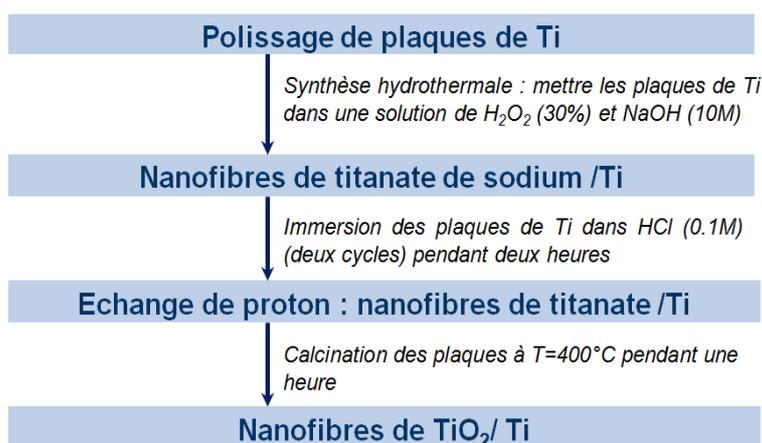


Figure II.6 Schéma représentatif de la procédure expérimentale de synthèse de nanofibres de TiO₂/Ti - méthode hydrothermale

Echantillons	Température (°C)	Temps (heures)
AT0-24-80	80	24
AT0-48-80		48
AT0-72-80		72
AT0-24-100	100	24
AT0-48-100		48
AT0-72-100		72

Tableau II.2 Nomenclature des échantillons préparés.

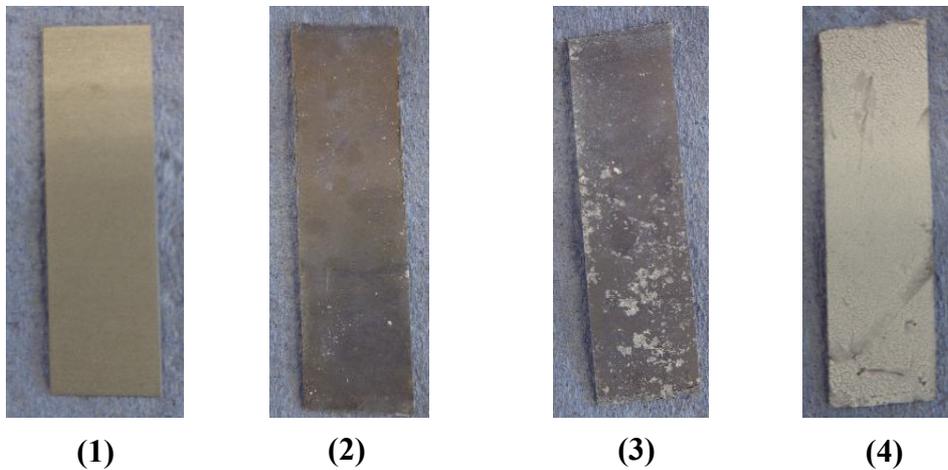


Figure II.7 Photos de quelques échantillons préparés:

plaque de Ti avant synthèse, (2) AT0-24-80, (3) AT0-48-100, (4) AT0-72-100.

II.1.1.6 Mécanisme réactionnel:

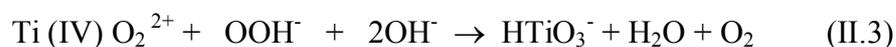
Les mécanismes de réactions sont représentés par les équations suivantes [12]:

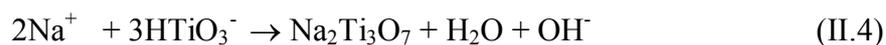


Oxydation de Ti par OOH^- selon l'équation (2) :

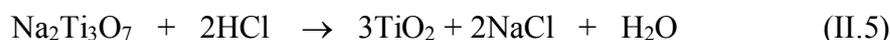


Dans la solution alcaline (basique), la réaction (3) est accélérée, et des espèces de titanate HTiO_3^- sont créées :





Les réactions induisent la dissolution et la corrosion de surface des plaques de titane. Simultanément, le précurseur de titanate amorphe est formé dans la solution et se dépose sur la surface des plaques de titane,



II.2 Synthèse de nanoparticules de sulfure de zinc (ZnS) et de sulfure de cadmium (CdS) par la méthode polyol

II.2.1 Présentation de la méthode polyol

La méthode polyol est une méthode de synthèse par chimie douce permettant d'élaborer une grande variété de composés inorganiques à l'état finement divisé, tout en contrôlant la morphologie (taille et forme) des particules préparées. Cette méthode de synthèse a été mise au point pour la première fois par l'équipe Nanomatériaux du laboratoire ITODYS (Fievet. 1989) et a depuis permis de produire aussi bien des particules métalliques [13], oxydes [14-15], hydroxydes [16], alcoolates [17-18], sulfures [19], phosphates [20] etc.

II.2.1.1 Propriétés des polyols

Les polyols les plus utilisés pour la synthèse de particules inorganiques sont les α -diols comme le 1,2-éthanediol, appelé aussi éthylène glycol (EG) et le 1,2-propanediol (PG). Des composés issus de la condensation d' α -diols comme le 2-hydroxyéthyl éther, appelé aussi diéthylèneglycol (DEG) sont aussi largement utilisés [21]. La figure ci-dessous représente les formules développées de quelques uns de ces polyols.

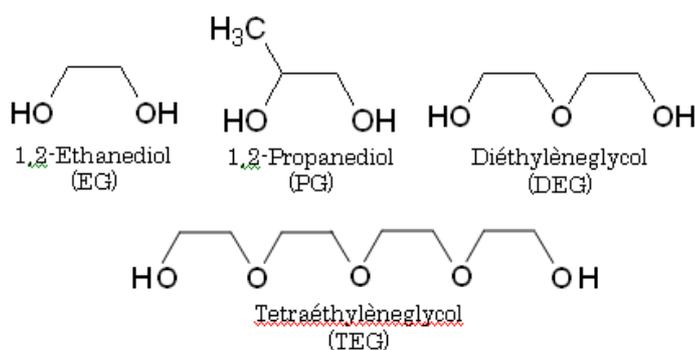


Figure II.8 Formules développées de quelques polyols usuels.

Les polyols sont des liquides polaires. Les moments dipolaires μ du PG (2,25 D) et du DEG (2,31 D) sont supérieurs à celui de l'eau (1,85 D) ou de l'éthanol (1,66 D). De même leur permittivité diélectrique relative ϵ_r est assez élevée (32,0 pour le PG et 31,0 pour le DEG), même si elle reste inférieure à celle de l'eau (78,5). Ces polyols sont donc de bons solvants. Ils permettent la dissolution de la plupart des sels ioniques des métaux de transition. Grâce à leur température d'ébullition élevée, ils permettent de mener des synthèses dans une large gamme de température de réaction à la pression atmosphérique. Les caractéristiques de ces solvants sont résumées ci-dessous :

Solvant	eau	BG	PG	DEG	EG	TEG	éthanol
ϵ_r	78,50	-	32,0	31,0	38,99	-	24,30
μ (D)	1,85	1,43	2,25	2,31	2,28	1,45	1,66
T_{eb} (°C)	100	195	189	245	198	285	36

Tableau II.3 Principales caractéristiques physico-chimiques de quelques polyols, comparés à celles de l'eau et de l'éthanol [22-23]

Les polyols sont aussi des molécules amphiprotiques. Les α -diols sont des acides très faibles mais leurs protons sont plus labiles que ceux des mono alcools car leur forme basique est stabilisée par l'effet inductif attracteur de la fonction alcool en α . Pour exemple le couple HO-CH₂CH₂-OH/HO-CH₂CH₂-O⁻ possède un pKa de 14 tandis qu'il est de 16 pour le couple CH₃CH₂-OH/CH₃CH₂-O⁻ [24]. Les propriétés acido-basiques des éther glycols, tels que le DEG ou le tétra éthylène glycol (TEG) sont supposées comparables à celles des α -diols car les fonctions « éther » sont généralement inertes.

II.2.1.2 Différents types de réaction mise en jeu en milieu polyol

1. Réaction de réduction et synthèse de nanoparticules métalliques:

Le pouvoir réducteur des polyols est une propriété très utilisée pour la synthèse des métaux. C'est en effet à partir de cette propriété que le procédé dit polyol a été mis au point pour l'obtention d'un grand nombre de métaux à partir de leurs sels [25] [Fievet1989]. On peut grossièrement résumer les principales étapes de production de particules métalliques dans ces milieux comme ceci : d'abord la dissolution du sel précurseur dans le polyol, puis la réduction des espèces dissoutes et enfin la germination et la croissance des particules métalliques.

2. Réaction de substitution nucléophile et synthèse de nanoparticules de chalcogénures

Les polyols agissent aussi comme ligands avec la plupart des cations métalliques. D'une manière générale, les alcools sont des ligands labiles, toutefois, l'effet chélate résultant de la position en α de deux fonctions alcool favorise la formation de complexes stables avec les polyols. Ces composés sont généralement solubles mais dans certains cas il est possible d'obtenir des composés cristallisés. Ainsi, des alcoolates $M(OR)_x$, où ROH est un alcool simple, mis en solution dans un polyol, échangent facilement leur groupement OR pour donner des glycolates ou des alcoxy-glycolates selon le schéma réactionnel suivant (Figure II. 10) :

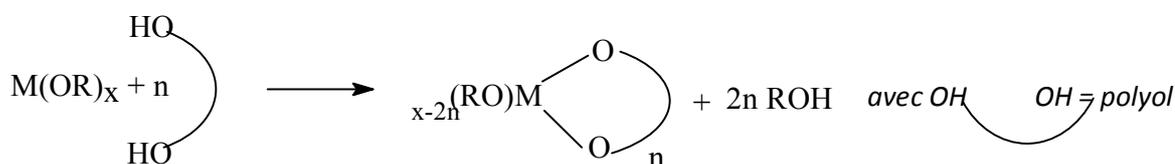


Figure II.10 Substitution de deux groupes alcoolates simples par un groupe glycolate chélate

- Des complexes de formule $M(EG)X_2$ où $M = \text{Zn}, \text{Ni}, \dots$ et $X = \text{Br}, \text{Cl}, \dots$ dans lesquels l'éthylène glycol agit comme ligand monodente ou bidente ont été élaborés et caractérisés par le passé [29-30]. De véritables glycolates, principalement des glycérolates de cobalt, nickel, zinc ou fer ont aussi été synthétisés et caractérisés [31].

Des sels d'acétate de zinc ou de cadmium mis en solution dans l'EG à température ambiante, par exemple, finissent par former des cristaux polynucléaires après mûrissement et croissance cristalline par évaporation lente de solvant. Dans ces cristaux, les cations Zn^{2+} sont coordonnés, voire pontés, à la fois par des ions acétates et par des glycolates [32-33]. Des glycolates ont aussi été préparés dans ces milieux par précipitation directe à partir de sels d'acétate de cobalt et de zinc. C'est le cas notamment de l'éthylène glycolate de cobalt $\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$ [17a] et de zinc $(\text{Zn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}))$ [34]. D'autres polyolates de métaux de transition d'ont pu être isolés et caractérisés [18]. Dans tous les cas, le polyol ou sa base conjuguée appartient à la sphère de coordination du cation métallique.

(i) Réaction d'hydrolyse : synthèse d'oxydes

L'étude menée par L. Poul a montré que les réactions d'hydrolyse et de condensation conduisant à la formation d'oxydes dans les polyols sont possibles. Elles dépendent fortement du taux d'hydrolyse noté h et défini comme le rapport de la quantité d'eau sur la quantité de cation métallique présent dans le milieu ($h = n(\text{H}_2\text{O})/n\text{Mm}^+$) [34], et de la nature du précurseur [35]. Il faut de l'eau pour que les réactions d'hydrolyse puissent avoir lieu. Les principaux précurseurs utilisés sont des sels d'acétate métalliques. Le caractère basique des ions acétates étant bien plus prononcé que celui des ions chlorures, par exemple, il confère à l'eau un caractère nucléophile fort. Dès lors, l'hydrolyse et la condensation inorganique sont rendues possibles, aboutissant à la formation, si les conditions de température le permettent, d'hydroxyde ou d'oxyde. Le mécanisme réactionnel peut être divisé en deux étapes, dans la première, des liaisons hydrogène s'établissent entre l'eau (groupe entrant) et le ligand acétate, ensuite le proton est fixé par le groupement COO^- de l'ion acétate. Une fois cette étape réalisée, le départ de l'acide acétique, substitué par un OH^- , est rendu possible (Figure II.11).

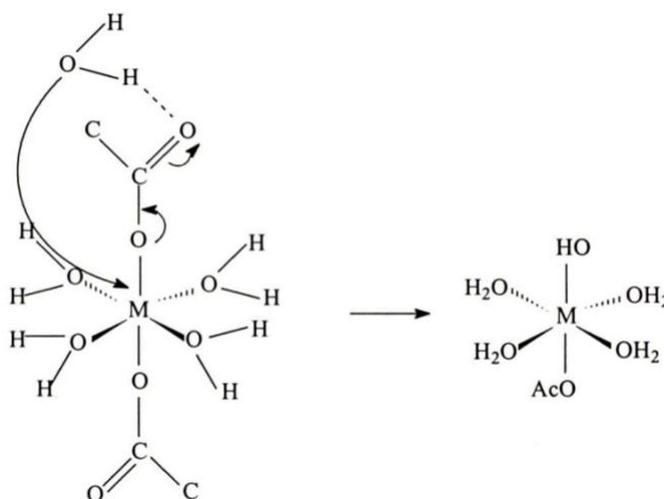


Figure II.11 Schéma de substitution nucléophile de l'acétate par l'eau en milieu polyol

Les polyols étant des solvants peu dissociant comparés à l'eau, en dissolvant ces sels dans ces milieux, il est raisonnable de penser que les ions acétates restent coordonnés au cation. Cependant les études montrent que dans le cas de certains cations métalliques (cobalt par exemple) et pour des taux d'hydrolyse faibles, les ions glycolates peuvent partiellement substituer les ions acétates dans la sphère de coordination des cations [34]. Cela peut s'expliquer par un échange acido-basique entre les ions acétates et le polyol (Figure II.12). Dans ce cas, l'anion acétate, n'étant plus présent dans la sphère de coordination du cation, le

schéma de la figure II.11 ne peut plus décrire la réaction d'hydrolyse. Mais comme le caractère basique de cet anion est suffisamment fort pour déprotoner le polyol, alors l'attaque nucléophile de la liaison M-OH (où le groupe OH appartient à une molécule d'eau ou de polyol) reste possible.

La base la plus forte du milieu devient alors la base conjuguée du polyol, laquelle pourra soit réagir avec l'eau pour produire des ions OH^- (très bon nucléophile) ou hydrolyser la liaison M-OH. Mais si le pouvoir basique de l'anion est trop faible pour déprotoner le polyol, les liaisons existantes dans le complexe monomère ne seront pas hydrolysées et la précipitation n'aura pas lieu.

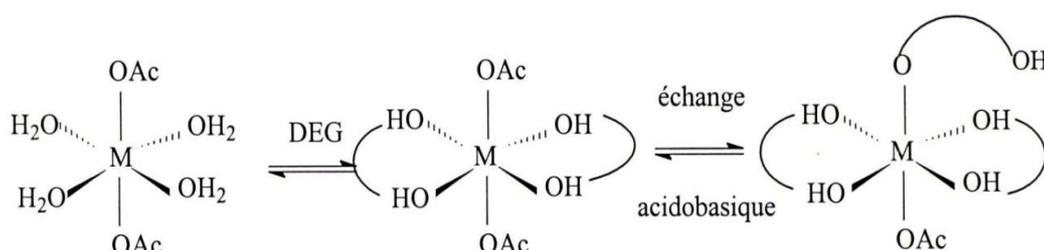


Figure II.12 Schéma de substitution nucléophile de l'acétate par le glycolate dans le glycol

Il est à noter que la charge formelle des cations étudiés $z = +2$ fait que l'hydrolyse n'est pas spontanée à température ambiante [36]. Donc, il est nécessaire d'élever la température du système pour réaliser l'hydrolyse des complexes. L'hydrolyse, forcée, se trouve ainsi favorisée par la dissociation de l'eau, notamment en ion OH^- qui est un très bon ligand nucléophile.

(ii) Réaction de sulfuration : synthèse de sulfures

Pour favoriser la réaction de sulfuration par rapport à celle de l'hydrolyse, il suffit de remplacer l'agent nucléophile eau par un composé soufré servant d'agent sulfurant.

Feldmann et al. [37-38] ont montré que des sels de chalcogénures tels que Na_2S solubles dans les solvants polyols ou des bases organiques thiolées telle que la thiourée $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (la formule semi-développée est donnée dans la figure II.13) décomposable à chaud, libèrent les ions S^{2-} dans le milieu réactionnel. Ces ions sont de bons substituants nucléophiles. En leur présence, la réaction est systématiquement orientée vers la formation de sulfure plutôt que d'oxyde.

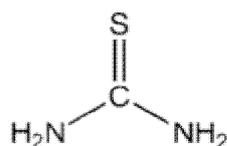
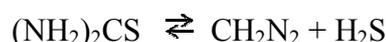
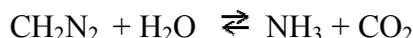


Figure II.13 Formule semi-développée de la thiourée

Pour ce qui est du mécanisme de réaction, le plus probable est que les sels métalliques, généralement des sels d'acétate, subissent les réactions de solvation décrites précédemment et c'est sur les complexes ainsi formés en solution que la substitution nucléophile s'opère. Dans le cas où l'agent sulfurant est la thiourée, il est connu que cette molécule participe aux réactions réversibles de décomposition suivantes [39]:



Les espèces CH_2N_2 formées réagissent, à haute température, avec les molécules d'eau présentes dans le milieu réactionnel pour produire de l'ammoniac et du gaz carbonique [40]:



Les traces d'eau, provenant soit des précurseurs métalliques (sels hydratés) soit du polyol lui-même, jouent un rôle important dans la formation de la phase sulfure vue que l'eau promeut la dissociation de la thiourée. La basicité du milieu réactionnel, favorisée par la formation progressive d'ammoniac, promeut à son tour la libération des espèces S^{2-} nécessaires à la réaction de substitution nucléophile sur le cation métallique solvaté.

Ce mécanisme rejoint le schéma réactionnel proposé par Shen et al. qui en partant de thiourée et de chlorures ou de nitrates métalliques ont réussi à produire différents nanocristaux de sulfures de métaux de transition d en milieu polyol [41]. Ils proposent néanmoins, qu'à la dissolution des sels métalliques, des complexes de cations métalliques coordonnés à la thiourée se forment. En partant de cette idée de génération d'espèces métalliques intermédiaires contenant déjà l'agent sulfurant dans leur sphère de coordination, Shen et al. ont aussi réussi à produire d'autres phases sulfures en partant cette fois-ci directement de complexes métalliques de dithiocarbamate, le dithiocarbamate jouant le rôle de l'agent sulfurant (la formule semi-développée de l'ion dithiocarbamate utilisé est donnée dans la figure II.14). Ainsi à partir de dithiocarbamate de cuivre et de bismuth dissouts dans

l'éthylèneglycol [42], et en chauffant en deux temps, d'abord à 125°C puis à 195°C, ils ont synthétisé avec succès des nanocristaux de Cu_3BiS_3 .

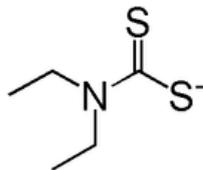
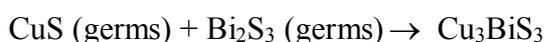
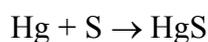


Figure II.14 Formule semi-développée de l'ion dithiocarbamate

Le schéma réactionnel proposé repose encore une fois sur la décomposition à chaud de l'agent sulfurant, libérant les ions S^{2-} nécessaires, dans un premier temps, à la formation des phases sulfures simples CuS et Bi_2S_3 . Les germes de ces sulfures métalliques réagissent ensuite entre eux pour former le sulfure mixte Cu_3BiS_3 à l'ébullition (195°C) [42]:



Un autre mécanisme a été proposé par Ding et al. [43] qui en partant de sels d'acétate de mercure et en utilisant du soufre en poudre comme agent sulfurant ont synthétisé des nanocristaux de HgS dans le polyéthylèneglycol (PEG). Ce mécanisme propose le passage par des germes métalliques formés à partir de la réduction par le polyol des cations métalliques mis en solution tel qu'illustré dans le schéma donné ci-dessous :



Cette hypothèse réactionnelle n'a pas été expérimentalement démontrée, dans le sens où aucun intermédiaire réactionnels ni aucun sous-produit métallique n'ont été isolés. Elle pourrait éventuellement se justifier par le choix de l'agent soufré utilisé.

II.2.1.3 Contrôle de la morphologie des particules élaborées en milieu polyol et mécanisme de nucléation et croissance en solution

Pour réussir à contrôler la taille et l'état d'agrégation des particules de sulfures synthétisés en milieu polyol, il faut pouvoir en contrôler les étapes de nucléation et de

croissance. Avant de présenter l'approche expérimentale qui a été adoptée pendant ce travail, nous nous proposons de rappeler quelques concepts fondamentaux à ce sujet.

Après dissolution des sels métalliques dans le polyol au cours de la montée en température, deux phénomènes sont susceptibles d'intervenir : la réduction des ions métalliques en solution et la précipitation d'une phase solide non réduite avec laquelle les espèces métalliques solvatées sont en équilibre. Cette phase peut être un alcoxyde ou un hydroxyde, dans les deux cas elle est favorisée par la présence d'ions hydroxydes en solution. La croissance des particules s'effectue à partir des germes métalliques formés à la suite de la réduction des espèces dissoutes (figure II.15).

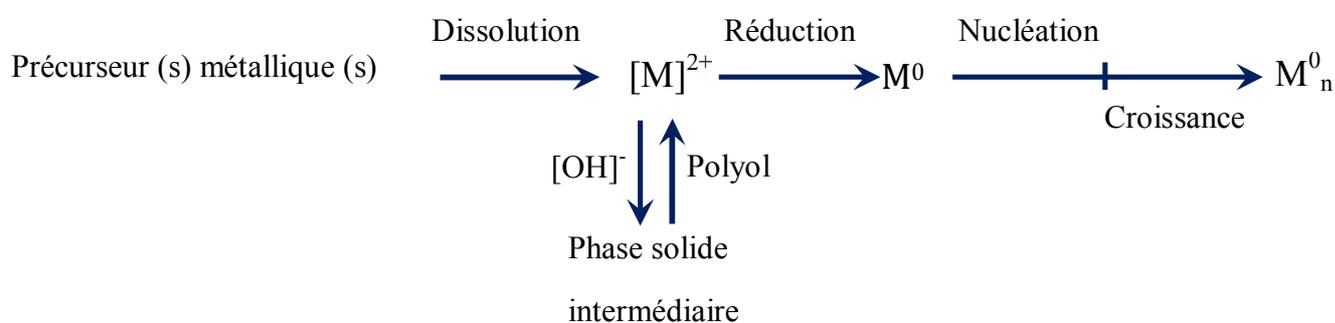


Figure II.15 Mécanisme général du procédé polyol.

Pour que les solides formés à partir d'une phase liquide soient constitués de particules homogènes en taille et isotrope en forme, il est communément admis que les étapes de nucléation et de croissance doivent être séparées. Le modèle de La Mer (Figure II.16), établi pour expliquer la formation de colloïdes de soufre monodisperses obtenus par dismutation du thiosulfate de sodium en milieu acide chlorhydrique, illustre parfaitement cela [44]. Au fur et à mesure de la dissolution du précurseur solide dans la phase liquide, c'est-à-dire au fur et à mesure de la formation du monomère, la concentration de ce dernier augmente et atteint tout d'abord la concentration à saturation. Dans une solution sursaturée, la nucléation n'intervient qu'à partir d'une concentration critique de saturation en monomère : c'est la période d'induction (Figure II.16, zone I). Quand cette concentration critique est atteinte, la nucléation spontanée a lieu (Figure II.16, zone II). Si un grand nombre de germes est formé rapidement, alors la concentration en monomère décroît et se trouve ainsi ramenée en dessous de la concentration critique. Par conséquent, la formation de germes supplémentaires est bloquée, tandis que la croissance des germes se poursuit tant que la concentration en monomère reste

supérieure à la concentration de saturation : c'est l'étape de croissance par diffusion (Figure II.16, zone III).

La croissance des germes s'opère alors par diffusion progressive, vers la surface de chaque germe, des solutés présents en solution. Cette séparation complète des étapes de nucléation et de croissance des particules correspond aux conditions basées sur le modèle de LaMer, de formation d'un solide monodisperse par précipitation en phase liquide [45-46].

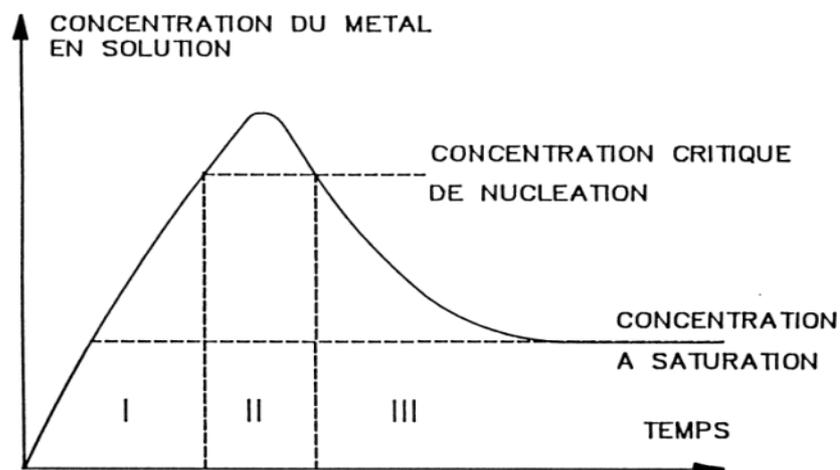


Figure II.16 Digramme de LaMer récapitulant les conditions d'obtention d'un solide monodisperse à partir d'une phase liquide. Les zones (I), (II) et (III) correspondent respectivement à la période d'induction, celle de la nucléation spontanée et enfin celle de la croissance des particules [44]

En milieu polyol, lorsqu'une phase intermédiaire est formée celle-ci sert de réservoir à cations. Cette phase a été identifiée comme étant généralement un hydroxyde ou un glycolate du cation métallique mis en jeu [47]. Sa cinétique de dissolution contrôle la concentration des cations en solution et donc la cinétique de nucléation des particules. Les germes se forment alors dans une période de nucléation très courte qui intervient lorsque la solution est en sursaturation puis croissent dans la solution saturée.

Une nucléation hétérogène peut aussi être envisagée pour justement séparer l'étape de nucléation de l'étape de croissance :

- on peut envisager l'introduction artificielle de germes de la phase à précipiter dans le milieu réactionnel et la croissance s'opère par diffusion des espèces en solution vers ces germes. C'est ce qu'ont réussi à mettre en œuvre Baldi et al. dans la synthèse de nanoparticules de CoFe_2O_4 de différentes tailles calibrées [48].
- Les germes peuvent aussi être d'une nature différente et servent alors juste de support de nucléation et croissance. C'est par exemple ce qu'ont réussi à réaliser Toneguzzo et al. pour la synthèse d'alliages métalliques de Co-Ni de taille calibrée, en utilisant des nanocristaux de platine ou d'argent formés in situ dans le polyol [45].

II.2.2 Choix des systèmes

Pour ce travail des nanoparticules de composition chimique et de morphologie contrôlées ont été envisagées. Le choix de ces particules a été dicté par les critères suivants :

- Des chalcogénures de métaux de transition d, notamment à couche de valence d remplie (Zn, Cd), appelés aussi semi-conducteurs II-VI, parce que ce sont des matériaux dont le gap à l'état massif couvre le domaine spectral envisagé pour les applications de fluorescence ciblée (de l'UV au proche IR) [49] comme l'illustre la figure ci-dessous.

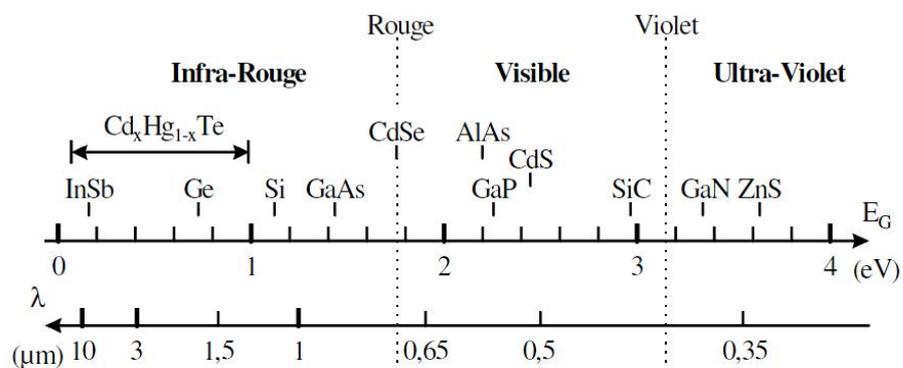


Figure II.17 Classification de différentes familles de semi-conducteurs, dont la famille des II-VI, selon la valeur de leur gap à l'état massif.

- Des chalcogénures de zinc plutôt que de cadmium ou de mercure pour des raisons évidente de toxicité moindre. Les précurseurs, généralement des sels métalliques ou des organométalliques, sont bien moins dangereux à manipuler.

- Des sulfures, généralement de structure cubique (structure blende) plutôt que des oxydes, généralement de structure hexagonale (structure wurtzite), car ils se prêtent plus facilement à la préparation de solution solide à domaine de solubilité étendue.
- Les sulfures sont plus facile à préparer par chimie douce que leurs homologues séléniures ou tellurures, de part la disponibilité des agents sulfurant d'origine aussi bien minérale (Na_2S) qu'organique ($(\text{NH}_3)_2\text{CS}$) nécessaire à la synthèse, leur solubilité dans la plus part des solvants de synthèse utilisés et leur faible coût de revient. Le soufre est un élément beaucoup plus abondant que le sélénium et le tellure.
- CdS et ZnS possèdent des propriétés photocatalytiques remarquables et une stabilité thermodynamique de phase wurtzite.
- La performance d'absorption dans les domaines de l'UV (ZnS) et de visible (CdS) permet d'utiliser ces deux semi-conducteurs dans des applications hétérostructurales avec des autres matériaux oxydes (ZnO , TiO_2) pour améliorer ses propriétés optiques et électroniques.
- Les films formés par les semiconducteurs II-VI à large gap optique sont d'intérêt technologique attrayant considérable, car leurs émissions couvrent la région spectrale bleue et verte. en particulier, les films minces de CdS méritent l'attention parce que leur émission prévue du gap se trouve très proche de la sensibilité la plus élevée de l'œil humain.

II.2.3 Optimisation de la synthèse de ZnS et de CdS sous forme de quantum dots (QDs)

II.2.3.1 Réactifs

La synthèse a été réalisée en milieu polyol. Les précurseurs métalliques utilisés sont les sels d'acétate de zinc (II) dihydrate $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de cadmium dihydrate $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de thiourée $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (agent sulfurant) et d'oxyde de trioctylphosphine: TOPO $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3 \text{OP}$ (agent dispersant), Le solvant utilisé est le diéthylèneglycol (DEG). Le tableau suivant récapitule tout les produits utilisés au cours de synthèse de nanoparticules en milieu polyol.

II.2.3.2 Protocole expérimentale

Les précurseurs sont dissous sous agitation mécanique dans un ballon tricol. Le volume du solvant est fixé à 80 mL pour toutes les synthèses effectuées. La concentration en sels métalliques est variée mais le rapport atomique entre agent sulfurant et cations métalliques est fixé à 1.1. Ce léger excès en espèce soufrée vient du fait que ces semi-conducteurs

s'accommodent naturellement d'une sous-stoechiométrie en soufre. Pour minimiser ce phénomène un excès de thiourée est requis [37].

Produits	Formule	Apparence	Fournisseur
Acétate de zinc (II) dihydrate (>99%)	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	solide cristallisé blanc à faible odeur acétique	ACROS
Acétate de cadmium dihydrate (>99%)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	solide cristallisé blanc inodore	ACROS
Thiourée	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	Solide cristallin, blanc, inodore	Alfa Aesar
Oxyde de trioctylphosphine (TOPO)	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{OP}$	Cristaux blanc opaques	Sigma-Aldrich
diéthylèneglycol (DEG)	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$	liquide incolore, visqueux, sans odeur	ACROS

Tableau II.4 Les produits utilisant au cours de synthèse polyol

Le milieu réactionnel est alors chauffé avec une rampe fixe de $6^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Le palier de température est choisi à 180° . La température est contrôlée grâce à une sonde de mesure (un thermocouple) plongeant dans le milieu réactionnel, reliée à une boîte de régulation en puissance de chauffage sur laquelle est branché le chauffe-ballon (figure II. 18).

Une colonne à reflux montée sur le ballon tricol permet la recondensation des produits gazeux émis durant la synthèse (Figure II.19). Au bout d'un certain temps de réaction, qui est de 30 minutes, le chauffage est arrêté. Le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante (voir schéma- figure II.19). Ensuite, la solution est placée dans un flacon de 125 mL (figure II.20).

Le précipité formé est récupéré par centrifugation ($22500 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$). Dans certains cas, l'agent dispersant est introduit dans le milieu réactionnel dès le début de l'expérience, pour essayer de mieux contrôler la microstructure des poudres préparées. Après centrifugation, des lavages successifs dans l'éthanol sont effectués. Entre chaque lavage, les poudres récupérées sont re-dispersées aux ultrasons, pour à la fin être séchées toute une nuit à l'étuve (50°C sous air) puis stockées sans précaution particulière.

L'influence de paramètres de synthèse : nature du solvant, temps et température de réaction ont été étudiée en détail dans un travail précédent (M. Gaceur, Thèse de l'université Paris 7 (2012)). Dans notre travail on va étudier l'influence de:

- L'ajout d'agent dispersant (TOPO)
- La concentration en précurseurs métalliques.

En nous s'inspirant du protocole adopté par Feldmann et al. [37], nous avons fixées nos paramètres expérimentaux comme indiqués dans les tableaux ci-dessous, Le tableau II.5 récapitule les conditions de synthèse de ZnS et II.6 de CdS NPs. Après centrifugation et séchage, des poudres de couleur marron (ZnS) et jaune (CdS) (figure II.21) ont été systématiquement obtenues. Leur analyse a été essentiellement réalisée par diffraction des rayons X (DRX).

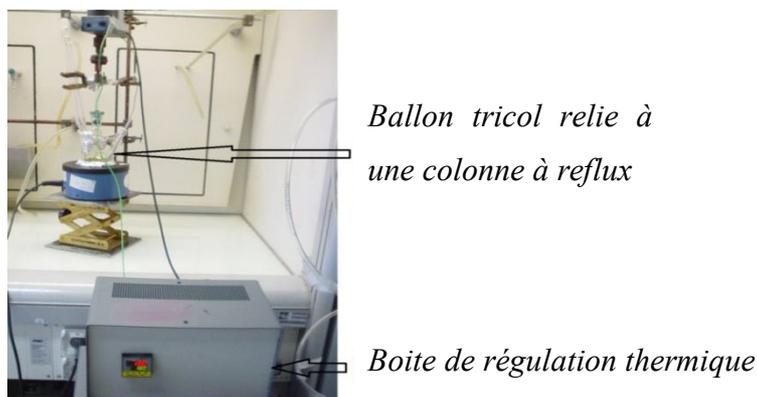


Figure II.18 Photo du montage avec la boîte de régulation

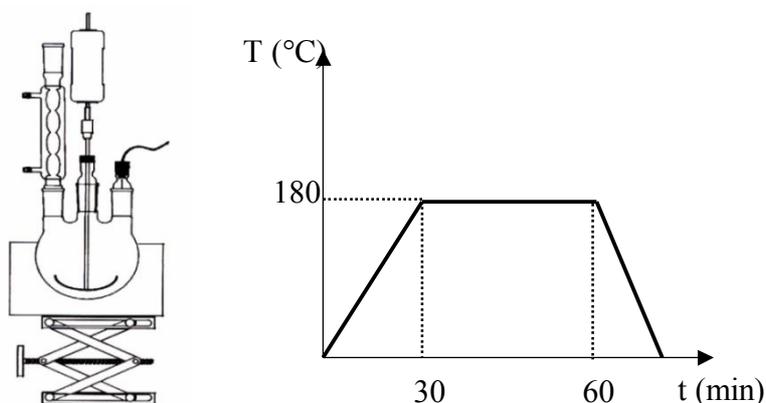


Figure II.19 Schéma du montage de la synthèse en milieu polyol (à gauche), diagramme représentatif des étapes de synthèse (à droite)



Figure II.20 Photos des solutions finales obtenues de la synthèse polyol.



Figure II.21 Photos des poudres de ZnS et de CdS obtenues après centrifugation.

Nanoparticules	Nom d'échantillon	Nbre de mol n_{Zn} (mol)	$m[Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O]$ (mg)	$m[(NH_2)_2CS]$ (mg)	Agent dispersant m_{TOPO} (mg)	Solvant V_{DEG} (ml)	T (°C)	rampe (°C.min ⁻¹)	t (min)
ZnS (avec TOPO)	CS5-ZT	$5 \cdot 10^{-4}$	109,70	45,60	192,93	80	180	6	30
	CS1-ZT	10^{-4}	21,95	9,14	38,66				
ZnS (sans TOPO)	CS5-Z	$5 \cdot 10^{-4}$	109,70	45,60	—	80	180	6	30
	CS1-Z	10^{-4}	21,95	9,14					

Tableau II.5 Récapitulatif des conditions expérimentales adoptées pour la synthèse de nanoparticules de sulfure de zinc en milieu polyol.

Nanoparticules	Nom d'échantillon	Nbre de mol n_{Cd} (mol)	$m[Cd(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O]$ (mg)	$m[(NH_2)_2CS]$ (mg)	Agent dispersant m_{TOPO} (mg)	Solvant V_{DEG} (ml)	T (°C)	rampe (°C.min ⁻¹)	t (min)
CdS (avec TOPO)	CS5-CT	$5 \cdot 10^{-4}$	133	45,60	192,93	80	180	6	30
	CS1-CT	10^{-4}	26,65	9,14	38,66				
CdS (sans TOPO)	CS5-C	$5 \cdot 10^{-4}$	133	45,60	—	80	180	6	30
	CS1-C	10^{-4}	26,65	9,14					

Tableau II.6 Récapitulatif des conditions expérimentales adoptées pour la synthèse de nanoparticules de sulfure de cadmium en milieu polyol.

II.3 Synthèse des films nanostructurés

II.3.1 Rappel bibliographique sur les méthodes de synthèse

On peut distinguer différentes familles de techniques de dépôts :

- Les méthodes qui incluent la sérigraphie (*screen-printing*), le coulage en bande (*tape casting*) et le dépôt électrophoretique (*electrophoretic deposition*, EPD).
- Les méthodes physiques, dont les principales sont la pulvérisation cathodique, l'ablation laser, et le dépôt physique en phase vapeur (*physical vapour deposition*, PVD).
- Les méthodes chimiques regroupent, d'une part, les procédés sol-gel (*dip-coating*, *spin-coating*), les procédés pyrosols, l'électro-dépôt en solution, et d'autre part, le dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapour deposition*, CVD) et le dépôt électrochimique en phase vapeur (*electrochemical vapour deposition*, EVD).

Les procédés qui consistent à déposer directement sur un substrat une couche mince du matériau désiré par un procédé physique ou chimique ne nécessitent généralement pas de phase de recuit. Il s'agit de techniques physiques, telles que la pulvérisation cathodique, ou chimiques, telles que l'ALD et le dépôt électrochimique en phase vapeur (*electrochemical vapordeposition*- EVD). Ces procédés requièrent un équipement onéreux, une température de travail qui peut être élevée et un contrôle du vide. Par ailleurs, les vitesses de dépôt sont relativement faibles (sauf pour l'EVD dont les vitesses de croissance sont comprises entre 2,8 et 52 $\mu\text{m/h}$).

Prashant V. Kamat (2013) a étudié les méthodes de dépôt de quantum dots en suspension sur des électrodes de TiO_2 nanostructurés. La figure II.21 représente un schéma récapitulatif de l'ensemble de ces méthodes de dépôt [50].

Dans ces quatre dernières années, plusieurs méthodes ont été utilisées pour déposer des nanoparticules en suspension sur la surface nanostructurée de TiO_2 . Les méthodes les plus utilisées dans la littérature sont résumé dans le tableau II.7. Les principales méthodes sont: CBD, SILAR et électrodéposition.

Dans ce travail, les nanostructures de type $\text{ZnS/TiO}_2/\text{Ti}$ et $\text{CdS/TiO}_2/\text{Ti}$ ont été préparées par la méthode d'imprégnation, c'est une méthode simple à mettre en œuvre.

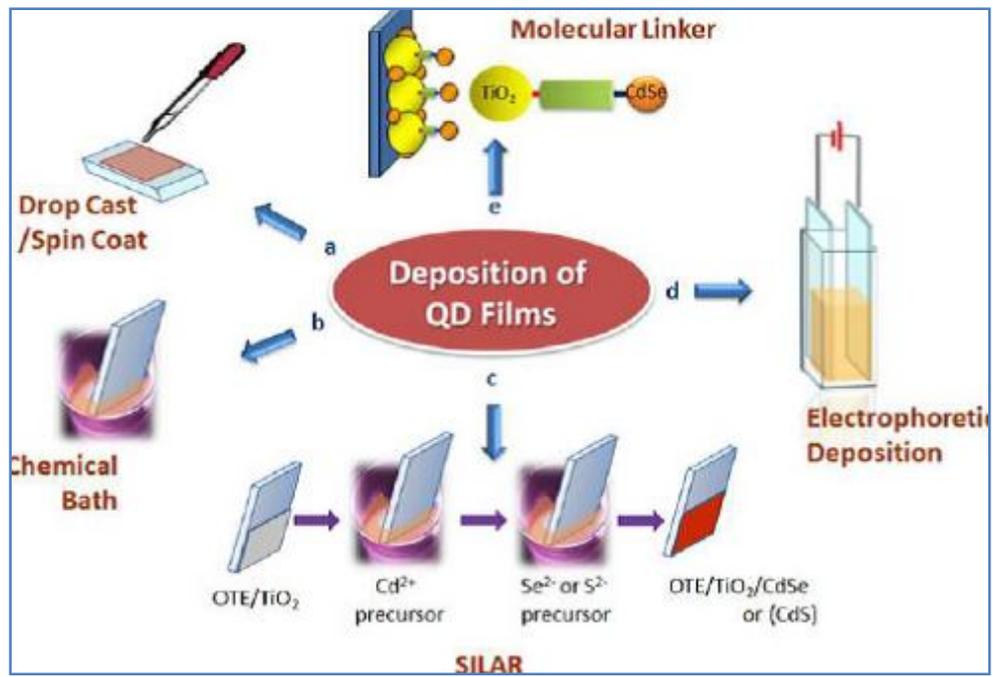
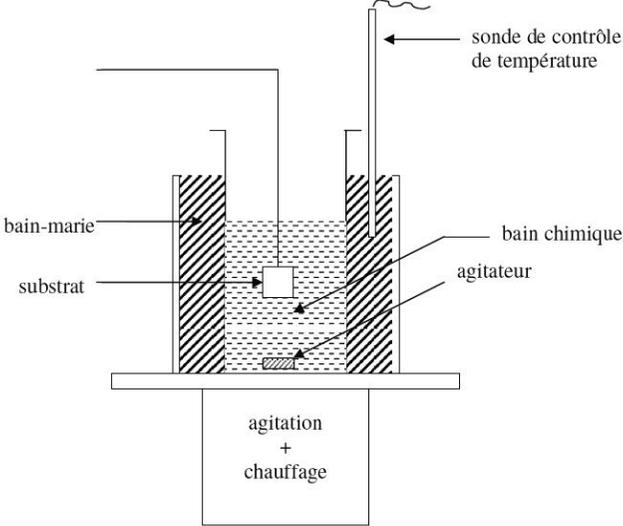


Figure II.22 Schéma représentatif de différentes méthodes de dépôt de QDs sur la surface de TiO_2 nanostructuré selon Prashant V. Kamat [50].

Méthode de synthèse de films nanostructurés	Abréviation	Principes de méthode	Références
Méthode de dépôt en bain chimique (<i>Chemical Bath Deposition</i>)	CBD	<p>Le dépôt chimique en solution ou <i>Chemical Bath Deposition</i> (CBD) est l'analogie en solution du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La réaction entre les précurseurs dissous, généralement en solution aqueuse, a lieu à basse température (< 100 °C). La CBD a souvent été utilisée pour le dépôt de films semi-conducteurs de chalcogénures, principalement des sulfures et des sélénures. La CBD consiste à former un film solide en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat adapté par simple immersion dans un bain où tous les précurseurs chimiques sont dissous en même temps.</p> <p>Les faibles températures de dépôt (< 100 °C) permettent d'éviter l'oxydation et la corrosion des substrats métalliques. L'épaisseur de la couche déposée ainsi que la vitesse de croissance des films dépendent de grandeurs facilement contrôlables telles que la température du bain, et la concentration des réactifs. Ces paramètres, alliés à la capacité de la CBD à recouvrir de grandes surfaces de façon reproductible et à faible coût.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • M. Antoniadou et al. 2012 [51] • C. Wang et al. 2012 [52] • X.F. Gao et al. 2009 [53] • H. Wang et al. 2012 [54] • H. Chen et al. 2010 [55]

		 <p>Figure II.23 Schéma du montage expérimental utilisé pour les dépôts par CBD.</p> <p>Le dépôt par CBD est basé sur les transformations chimiques des précurseurs par l'échange d'une entité de nature définie au cours de la réaction.</p> <p>Le film nanostructuré de TiO₂ est soumis dans la solution des précurseurs suivi par rinçage et séchage.</p>	
<p>Méthode de dépôt par la technique SILAR (<i>Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction</i>)</p>	<p>SILAR</p>	<p>Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) comme son nom indique est basé sur l'adsorption et la réaction des ions de la solution précurseur pour former une couche</p>	<p>• C. Cao et al. 2012 [56] York R. Smith et al. 2011[57]</p>

mince. Dans ce processus, le substrat est immergé premièrement dans une solution contenant des cations (exemple : Cd^{2+} , Zn^{2+} , $Ag^+ \dots$), rincé, puis immergé dans une solution contenant les anions (O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , $Te^{2-} \dots$), et rincé une deuxième fois (Fig. II. 24).

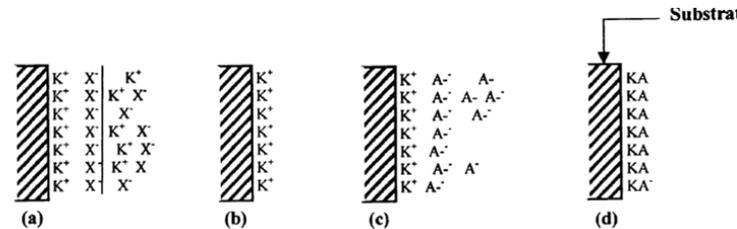
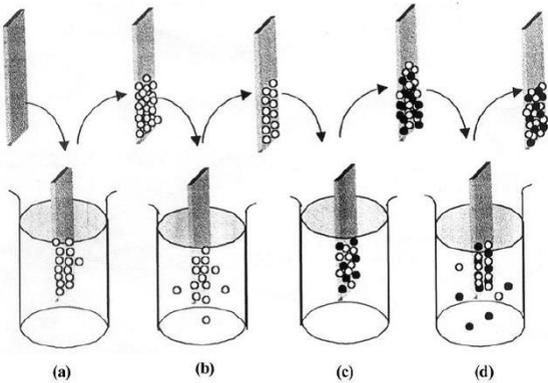
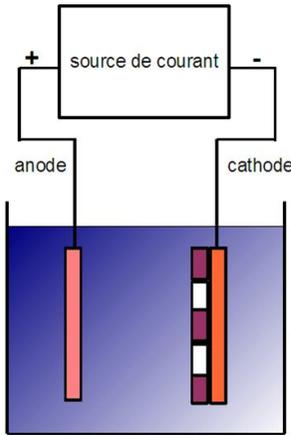


Figure II.24 Schéma de processus de SILAR : (a) adsorption de K^+X^- et la formation de la double couche électrique, (b) rinçage (I) enlève l'excès de K^+ et X^- non absorbés, (c) réaction de A^- avec le cation K^+ pré adsorbé pour former KA et (d) rinçage (II) pour enlever l'excès des espèces non réagies et former le solide KA à la surface du substrat [61].

C'est une méthode de dépôt de films minces au cours des cycles successives pour générer le dépôt désiré. L'étape de rinçage est importante pour empêcher la précipitation homogène dans la solution (figure II. 25).

- M.Antoniadou et al. 2012 [51]
- S. S. Mali et al. 2011[58]
- M-P. Genovese et al. 2012 [59]
- U. Shaislamov et al. 2013[60]

		 <p style="text-align: center;">Figure II.25 Etapes de la technique SILAR</p> <p>Le temps de réaction et le nombre de cycles sont les deux paramètres contrôlés pendant la croissance de cristallites sur la surface du substrat.</p>	
<p>Méthode de dépôt par électrodéposition (<i>Electrodeposition</i>)</p>	<p>ED</p>	<p>Dans cette méthode le dépôt de QDs sur la surface de TiO₂ est réalisé par une application de potentielle sur l'électrode de travail (TiO₂) qui est émergée dans une solution aqueuse contient les précurseurs métallique de QDs dot (électrolyte). L'électrodéposition se réalise dans une cuve contenant un bain électrolytique dans lequel sont plongés deux électrodes reliées aux bornes d'un générateur de courant (figure II.26).</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Y. Lai et al. 2010 [62] • Z. Shao et al. 2012 [63] • Y. Yin et al. 2007[64] • Y. Hao et al. 2012[65]

		 <p style="text-align: center;">Figure II.26 Cellule d'électrodéposition</p> <p>Ensuite la plaque de films nanostructurés est calcinée à 400°C pendant une heure.</p>	
<p>Méthode de dépôt électrochimique par Atomic Layer Epitaxy (<i>Electrochemical Atomic Layer Epitaxy</i>)</p>	<p>ECALE</p>	<p>C'est une méthode de dépôt de couche mince de QDs où les réactifs sont introduits de manière alternative. Elle correspond à la croissance du matériau monocouche par monocouche, Il s'agit donc d'enchaîner des réactions de surface et des réactions de décomposition du précurseur, ce qui génère une croissance auto-limitée. Le procédé implique le dépôt des éléments constitutifs d'une monocouche à la fois.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • S. Fen et al. 2012 [66]
<p>Sono-Electrodéposition</p>	<p>SED</p>	<p>C'est une méthode de dépôt par électrodéposition sous l'effet des ondes sonores (sous ultrason) à des fréquences connus qui augmente la conductivité des éléments dans la solution.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Y. Liu et al. 2011[67]

		 <p data-bbox="1055 651 1644 730">Figure II.27 Dispositif expérimental de la sono-électrodéposition.</p>	
Méthode de dépôt par Electrophorétique (<i>Electrophoretic deposition</i>)	EPD	<p data-bbox="972 754 1727 1142">Le dépôt par la méthode électrophorétique est effectué par application de courant continu (DC) qui induit un champ électrique entre deux électrodes immergés dans la solution de suspension de QDs dispersé dans un mélange de solvant polaire/ dipolaire (ex : toluène/ acétonitrile), qui conduit les charges négatives de nanoparticule à se déposer sur l'électrode positive. Dans cette méthode la quantité de QDs déposée sur l'électrode peut être contrôlée avec le temps du dépôt.</p> <p data-bbox="972 1158 1727 1343">La formulation de suspensions stables est nécessaire à l'obtention du dépôts denses et homogènes. Une étape de frittage est indispensable pour consolider et densifier la couche obtenue par électrophorèse. L'épaisseur du dépôt est modulable</p>	<ul data-bbox="1749 754 2060 839" style="list-style-type: none"> • P.V. Kamat et al. 2013 [50]

		<p>de quelques μm à quelques mm par l'ajustement de l'amplitude du champ électrique et de son temps d'application.</p> <p>À partir de cette technique, il est possible d'atteindre des vitesses de dépôt très élevées de l'ordre de 1 mm.mn^{-1}. De nombreuses études sont menées pour appliquer ce procédé à la mise en forme de piles à combustibles</p>	
--	--	--	--

Tableau II.7 Les principales méthodes utilisées dans la synthèse des films nanostructurés.

II.3.2 Synthèse de nanostructures de ZnS/TiO₂/Ti et de CdS/TiO₂/Ti

Notre objectif est de synthétiser des films nanostructurés en déposant des QDs de ZnS et de CdS préparés par le procédé polyol sur la surface de TiO₂/Ti préparé par la méthode hydrothermale afin d'en améliorer certaines propriétés notamment, photo-catalytique et photo-électrochimiques.

II.3.2.1 Méthode d'imprégnation

Le procédé d'imprégnation en voie liquide est un procédé utilisé pour la préparation de photo catalyseurs supportés, c'est une méthode simple à mettre en œuvre.

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

- l'imprégnation,
- la sonication,
- lavage et séchage,

L'imprégnation consiste en la mise en contact de film nanostructuré avec une solution contenant les nanoparticules.

Après imprégnation, le support est laissé dans la solution à température ambiante pendant un temps fixé, sous ultrason, afin de permettre à la solution de nanoparticules de pénétrer par capillarité dans les pores et les NPs se déposent sur la matrice de nanostructure pour former des nanocomposites. Ensuite, le film est rincé et séché.

II.3.2.2 Mode opératoire

La préparation de nanostructures de ZnS/TiO₂/Ti et de CdS/TiO₂/Ti est effectuée à partir de trois étapes [68]:

a. Première étape : *dispersion de nanoparticules*

1 ml de solution contenant les nanoparticules préparées dans le milieu polyol est dilué dans 5 ml de DEG, ensuite la solution est soniquée sous ultrasons pendant 30 min pour disperser et empêcher l'agglomération de nanoparticules dans la solution (figure II.28a).

b. Deuxième étape : *imprégnation*

Les plaques de TiO₂/Ti sont immergées dans la solution polyol de nanoparticules et soumis à ultrason pour faciliter la pénétration de NPs dans la matrice de TiO₂/Ti. Ensuite, les

plaques sont laissées en immersion dans la solution pendant une nuit à température ambiante (figure II. 28b)

c. Troisième étape : lavage et séchage

Les plaques sont rincées trois fois dans un bain d'éthanol à ultrason pour éliminer la matière organique (DEG) (figure II.28c), ensuite séchées à 60° pendant 1 heure.

Le tableau II.8 récapitule les systèmes choisis pour les utiliser dans les parties suivantes dans les tests photocatalytiques.

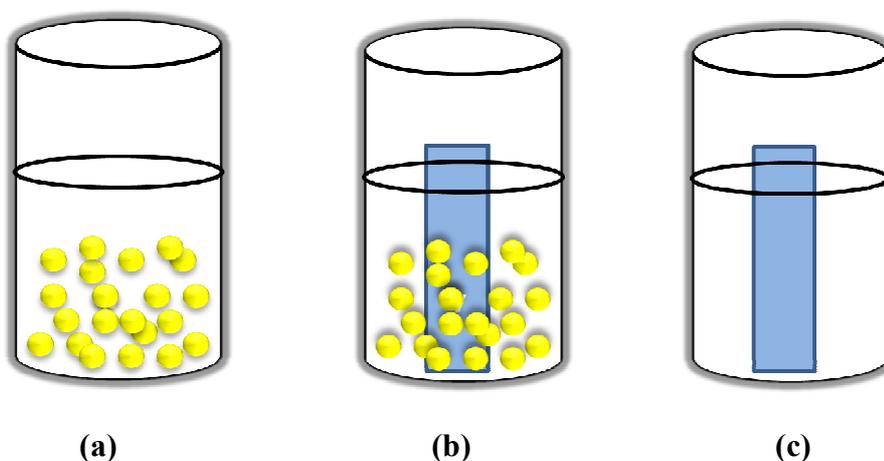


Figure II.28 Schéma représentatif de différentes étapes de dépôt de QDs sur la surface de TiO_2 nanostructuré.

Echantillon	Système choisi	utilisation
ZnS/TiO₂/Ti	Plaque de TiO ₂ /Ti (AT0-24-80) (voir tableau II. 2) est immergé dans la solution de nanoparticules de ZnS (CS1-Z) (voir tableau II.5)	test photocatalyse [68] (dégradation de bleu de méthylène)
CdS/TiO₂/Ti	Plaque de TiO ₂ /Ti (AT0-24-80) est immergé dans la solution de nanoparticules de CdS (CS1-CT) (voir tableau II.6)	test photo-électrochimique [70]

Tableau II.8 récapitule des systèmes choisis pour les utiliser dans les tests photocatalytiques.

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

II.4.1.1 Principe

La diffraction des rayons X est une technique indispensable pour l'identification des phases cristallines. Lorsque l'on irradie de la matière par un faisceau de photons X, elle émet un faisceau de longueur d'onde très proche de celle du faisceau incident (λ) : c'est la diffusion. Lorsque les centres de diffusion sont organisés au sein de la matière, les ondes diffusées peuvent interférer pour donner lieu à des ondes diffractées, d'intensité plus importante, si la loi de Bragg est respectée :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.6})$$

Avec d_{hkl} : distance entre deux plans d'une même famille de plans d'indices de Miller (hkl),
 θ : angle de diffraction

L'intensité est mesurée en fonction de l'angle 2θ , qui est l'angle formé entre le faisceau incident et le détecteur. On obtient alors un diffractogramme qui permettra l'identification des phases par comparaison avec des bases de données (fichiers ICDD : International Centre for Diffraction Data et COD : Crystallography Open Database).

II.4.1.2 Conditions expérimentales

L'échantillon est placé au centre d'un goniomètre en géométrie Bragg-Brentano. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés sur un diffractomètre de marque Panalytical, modèle Empyrean, équipé d'un détecteur multicanal (Pixcel) et d'une anticathode au cuivre ($\lambda(K\alpha) = 1,541874 \text{ \AA}$) fonctionnant sous 45 kV – 40 mA.

➤ Poudre: mesure en θ - θ

Les acquisitions sont réalisées en mode θ - θ dans un intervalle angulaire en 2θ de 20° à 90° , avec un pas de $0,0131^\circ$ et un temps de comptage de 250 s par pas. La poudre a été broyée, puis déposée sur un monocristal de Si, en surveillant que la surface soit plane et bien tangente au cercle de focalisation. L'échantillon est placé ensuite dans un support rotatif (1 tour/s).

Les optiques suivantes permettent d'ajuster les dimensions du faisceau à celles de l'échantillon : un masque de 10 mm, une fente de divergence de $\frac{1}{4}^\circ$ et une fente d'anti-diffusion de $\frac{1}{2}^\circ$.

➤ Plaques : mesure par incidence rasante

Pour les couches minces, il est nécessaire de réduire la profondeur de pénétration du rayonnement. On fixe alors l'angle d'incidence à une faible valeur (ici 1°) et le détecteur se déplace autour de l'échantillon. La plage angulaire est identique (20° - 90°) avec un pas de $0,07^\circ$ et un temps de comptage par pas de 5.3s.

L'échantillon est déposé sur une table 5 axes, permettant de positionner précisément l'échantillon dans le cercle de focalisation, en réglant à la fois la hauteur z et l'inclinaison ω de la plaque.

Les optiques utilisées dans cette configuration ont pour but de former un faisceau incident et diffracté quasiment parallèle. La fente de divergence est donc réduite à $1/16^\circ$ et la fente d'anti-diffusion à $1/8^\circ$, et un collimateur plan est installé avant le détecteur pour réduire la divergence du faisceau diffracté à $0,27^\circ$.

II.4.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

II.4.2.1 Principe

A basse résolution, la microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de caractérisation structurale et microstructurale indispensable pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. Elle permet d'évaluer la dispersion et la taille des objets observés ou d'enregistrer des diagrammes de diffraction des électrons. Elle consiste à envoyer un faisceau d'électrons de forte énergie (10 à 100 keV) sur un échantillon de faible épaisseur pour minimiser la perte énergétique des électrons dans la masse de l'objet lors de sa traversée. Les électrons traversant l'échantillon sont sélectionnés et conduisent à la formation d'images stigmatiques ou de clichés de diffraction. Un vide poussé au sein du microscope est nécessaire (10^{-6} Torr) pour que la propagation des électrons soit réalisable. L'onde associée aux électrons suit les lois classiques de l'optique.

L'observation de l'image n'est possible que si elle présente des contrastes, c'est à dire en changeant la focalisation des lentilles situées après l'objectif, appelé système de projection, on récupère sur une caméra CCD soit un diagramme de diffraction électronique soit une image des particules. Pour le mode image, le système de projection est mis au point sur le plan image de l'objectif appelé plan de Gauss, alors que pour le mode de diffraction, le système de projection est mis au point sur le plan arrière de Fourier. Le schéma de fonctionnement du microscope est donné dans la figure II.29.

A haute résolution (HRTEM), cette technique permet d'identifier le type de réseau cristallin d'une nanoparticule, les défauts d'empilement, le changement de phase à l'échelle de la maille cristalline. Elle consiste à explorer la matière à l'échelle atomique en utilisant des très petites longueurs d'ondes associées à des électrons dont la vitesse atteint une fraction importante de celle de la lumière.

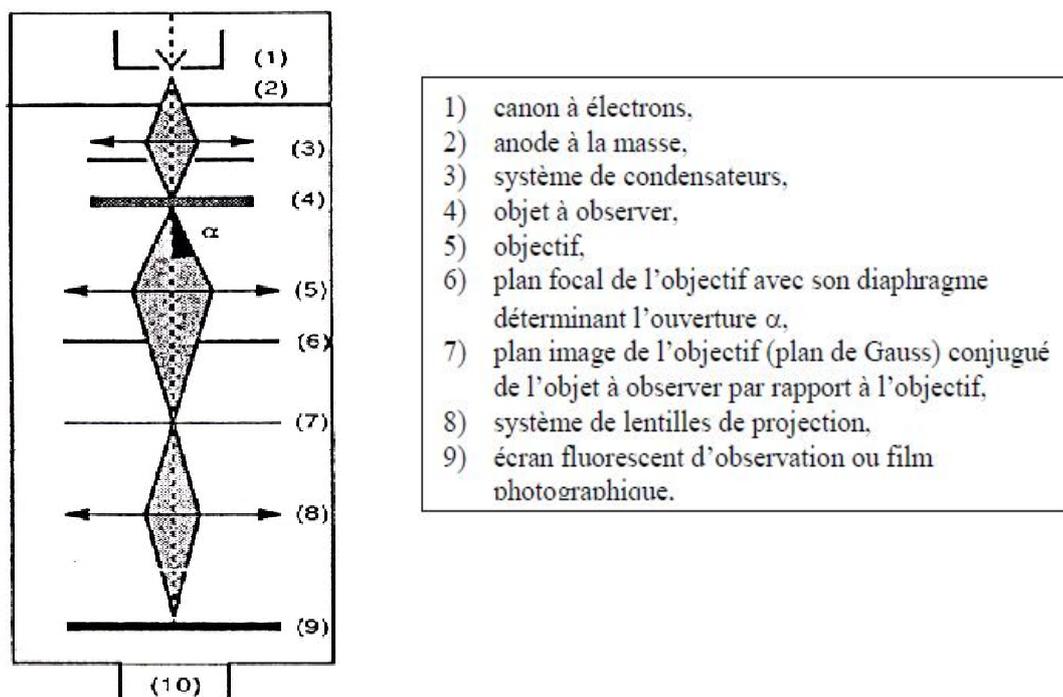


Figure II.29 Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission

II.4.2.2 Conditions expérimentales

Les clichés de microscopie électronique en transmission conventionnelle ont été réalisés sur un microscope JEOL-100-CX II équipé d'un filament de tungstène soumis à une tension de 100 keV. Les images de microscopie électronique à transmission à haute résolution ont été réalisées sur un microscope JEOL 2011 équipé aussi d'un filament de tungstène soumis à une tension de 200 keV. Ces appareils sont disponibles au service de microscopie électronique et à l'Institut de Minéralogie et de Physique des milieux condensés (IMPMC) de l'Université Paris 6, respectivement.

La préparation des échantillons pour l'observation est simple :

- **Les nanoparticules** : une goutte de solution de NPs dans le polyol est dispersée aux ultra-sons dans l'éthanol.
- **Les nanofibres** : la plaque est soumise dans l'éthanol aux vibrations d'ultrason pendant 45 min pour récupérer la couche d'oxyde déposée sur la surface métallique.

Une goutte de la suspension obtenue est déposée et laissée sécher sur une grille de cuivre couverte d'une membrane de carbone de 3 mm de diamètre pour réaliser l'observation au microscope.

II.4.2.3 Analyse d'image

La distribution en taille des particules observées par MET est réalisée sur les images numériques collectées grâce au logiciel SAISAM (Microvision Instruments). Il consiste à estimer le diamètre d_i de quelques centaines de particules (au moins 250 pour la qualité statistique de l'analyse).

II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'imagerie par MEB est classiquement utilisée pour étudier des objets dont la taille est inférieure à la résolution maximale d'un microscope optique. Avec cette technique, la surface du matériau analysé est bombardée sous vide par un faisceau focalisé d'électrons. Les interactions de ces électrons avec l'échantillon émettent entre autres des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés à partir de la surface du matériau. L'intensité détectée de tels électrons dépend du relief de la surface et du poids atomique des éléments constituant la surface du film. Les images MEB fournissent ainsi des informations qualitatives sur la morphologie de surface (rugosité, porosité) et sur la composition.

Dans cette étude, les images ont été réalisées à l'aide d'un MEB utilisant un canon à effet de champ (Field Electron Gun; MEB-FEG par abus de langage franco-anglais). Cette variante permet d'augmenter les pouvoirs de détection et de résolution d'un MEB classique. L'appareillage utilisé est un microscope ZEISS Ultra 40 opérant à 2.5 kV.

II.4.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La connaissance de l'état de surface est primordiale en photocatalyse. La spectroscopie de photoélectrons X est une technique de caractérisation qui permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur de 2 à 15 nanomètres, profondeur

variable selon les matériaux et la puissance du faisceau de RX qui irradie la surface. C'est une technique d'analyse de surface non destructive basée sur l'effet photoélectrique. La mesure de l'énergie cinétique de photoélectrons émis par des atomes soumis à l'irradiation de photons X (RX) monochromatiques permet de remonter à leur énergie de liaison qui est caractéristique des atomes émetteurs et de leurs liaisons avec les atomes voisins. Le traitement des données permet de déterminer la nature des atomes de surface (tous sauf He et Li), leur liaison par le déplacement chimique ainsi que leur concentration donnant ainsi la composition chimique de la surface d'un échantillon solide. La profondeur d'analyse qui est liée au libre parcours moyen des photoélectrons dans la matière est de l'ordre de 2 à 15 nm.

Les analyses sont réalisées sur un appareil Thermo VG ESCALAB 250 qui est un instrument polyvalent et de haute résolution permettant d'aborder une large gamme de problématiques de la recherche appliquée et/ou fondamentale et qui fournit des réponses aux questions essentielles sur la chimie des surfaces (composition élémentaire de surface, environnement, nature des liaisons, épaisseur de couche, imagerie chimique...). Il est équipé d'une source de rayons X micro-focalisée utilisant la raie K_{α} de l'Aluminium (1486.6 eV), d'un monochromateur et d'une lentille magnétique permettant d'amplifier le signal. La taille du spot de rayons X utilisé est de 500 μ m (15kV, 150W).

Les échantillons ont été fixés sur un porte-échantillons spécifique avec du scotch double face conducteur adapté pour l'ultravide ($5 \cdot 10^{-10}$ mbar dans la chambre d'analyse). Le logiciel AVANTAGE (version 4.67) a été utilisé pour l'acquisition et le traitement des données. Les spectres des échantillons isolants, analysés grâce au système de compensation de charge (flood gun, canon à électrons) sont corrigés de l'effet de charge en utilisant comme référence la raie C1s du Carbone à 285 eV pour les calibrer en énergie.

L'XPS s'avère être une technique de caractérisation principalement qualitative. Cependant cette technique peut être aussi quantitative, car l'aire des pics d'analyse est, à un facteur de sensibilité relative prêt, corrélée à la teneur d'un élément en surface d'échantillon. On peut alors obtenir la composition atomique superficielle des éléments situés en surface de l'échantillon. Ceci donne accès aux rapports atomiques de surface. L'ensemble des remarques décrites dans ce paragraphe fait donc de l'XPS une technique particulièrement adaptée à l'analyse de la composition chimique de surface.

II.4.5 Spectroscopie UV-Visible

II.4.5.1 Principe

Cette spectrophotométrie consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, le plus souvent en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert.

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance A et la transmittance T de la solution comme :

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{II.8})$$

$$A = -\log T \quad (\text{II.9})$$

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

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

La loi de Beer-Lambert est additive (mais non la transmittance). Ainsi, pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances.

Il est aussi possible d'enregistrer les spectres d'absorption de solide en travaillant en réflexion diffuse grâce à une sphère d'intégration optiquement transparente, plutôt qu'en transmission.

Cette technique est très utile pour mesurer la largeur de la bande interdite d'un semi-conducteur.

II.4.5.2 Conditions expérimentales

En mode transmission, le principe de la mesure repose sur la comparaison entre la lumière transmise par l'échantillon et celle d'une référence, généralement le solvant.

En mode réflexion diffuse, l'appareil mesure la lumière diffusée par l'échantillon et celle diffusée par une référence, généralement du teflon (le blanc). L'appareil mesure l'absorbance

apparente égale à $\log(R_0/R)$, où R_0 est le pouvoir réflecteur de la référence et R celui de l'échantillon.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Cary Varian 5E équipé d'une sphère d'intégration revêtue de polytetrafluoroéthylène (PTFE) pour les mesures en réflexion diffuse. Le domaine spectral exploré se situe entre 190 et 800 nm.

II.4.5.3 Détermination de la valeur du gap

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

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

II.4.5.3.1 Mode transmission (méthode directe)

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

$$E (eV) = 1240.8/\lambda(nm) \quad (\text{II. 10})$$

II.4.5.3.2 Mode réflexion diffuse (Méthode de Kubelka-Munk)

La théorie de Kubelka-Munk déclare que pour des profondeurs infinitésimales des couches de l'échantillon, une corrélation est obtenue entre la réflectivité absolue et le R_∞ coefficient d'absorption k de la couche à une longueur d'onde donnée, selon la fonction suivante de Kubelka-Munk [69] :

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} = \frac{\epsilon c}{S} \quad (\text{II. 11})$$

Où S représente le coefficient de dispersion (dépend de la taille et des formes des particules), est le coefficient d'extinction molaire et c est la concentration molaire.

La transformation de Kubelka-Munk convertit ainsi un spectre de réflectivité en un spectre semblable conventionnel pour des échantillons de solution. Dans le cas des échantillons adsorbés sur un appui inerte non-absorbant, le coefficient k correspond seulement au coefficient d'absorption d'adsorbant et est proportionnel à la concentration d'adsorbant sur l'appui.

A partir du spectre d'absorption expérimental on peut remonter à la valeur de la réflectivité à partir de la relation :

$$R = 10^{-A} \quad (\text{II. 12})$$

Par extrapolation à l'origine de la courbe $[F(R) \cdot hv]^2$ en fonction de hv (hv n'est autre que E en eV) on peut déterminer la valeur du gap.

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la préparation de nanostructure de dioxyde de titane déposé sur des plaques métalliques de titane par la méthode hydrothermal pour différentes conditions de temps et de température.

De plus nous avons présenté la méthode polyol qui est utilisée pour synthétiser les nanoparticules de ZnS et CdS. Nous avons également choisi la méthode d'imprégnation pour préparer les nanostructures de ZnS/TiO₂/Ti et CdS/TiO₂/Ti en raison de sa facilité de mise en œuvre, de son faible coût de fonctionnement et de sa reproductibilité.

Et finalement nous avons décrit les différentes techniques de caractérisations utilisés dans cette étude pour caractériser tout les matériaux préparés précédemment.

II.6 Références

- [1] Y-J. Huang, J. Wang, Q-W. Chen, Synthesis and characterization of nanosized MgFe_2O_4 powders by hydrothermal method, *Chinese J. Inorg. Chem*, 21 (2005) 697-700.
- [2] R-A. Jensen, H-V. Ryswyk, C. She, J-M. Szarko, L-X. Chen, J-T. Hupp, Dye-Sensitized Solar Cells: Sensitizer-Dependent Injection into ZnO Nanotube Electrodes, *Langmuir*, 26 (3) (2010) 1401-1404.
- [3] (a) S. Goñi, R. Peña, A. Gerrero, Hydrothermal synthesis of zeolite from coal class F fly ash: Influence of temperature, *Materiales de Construccions*, 60 (298) (2010) 51-60, (b) A-K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, Open-Framework Inorganic Materials, *Angew. Chem. Int. ED*. 38 (1999) 3268-3292.
- [4] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Massina, T.R. Cannan, E.F. Flaniger, Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc*, 104 (1982) 1146-1147.
- [5] (a) M-P. Minimol, K-P. Rao, Y-R. Sai, K. Vidyasagar, *Proc. Indian Acad. Sci : Chem.Sciences* 115 (5-6. SPEC.ISS.) 419-429, (b) D. Kong, Y. Li, X. Ouyang, A-V. Provirini, H. Zhao, J-H. Ross Jr, K-R. Dunbar, A-Y. Clearfield, *Chem. Mater*, 16(16) (2004) 3020-3031.
- [6] (a) L-V. Lukashuk, A-B. Lysenko, E-B. Rusanov, A-N. Cherniga, K-V. Domaseivitch, *Aca. Cryst*, C63 (2007) m140- m143, (b) S. Fernandez, J-L. Mesa, J-L. Pizarro, L. Lizama, M-I. Arriortua, T. Rojo, *Chem. Mater*, 14 (2002) 2300-2307, (c) R-K. Chiang, N-T. Chuan, *J. Solid. State Chem*, 178 (2005) 3040-3045.
- [7] A. Brochier, P. coeure, B. Ferrand, J-C. Gay, J-C. Joubert, J. Mareschal, J-C. Viguie, J. Spitz, *J. Crystal Growth*, 13-14 (C) (1972) 571-575.
- [8] (a) T. Mao, G. Li, W. Xu, S. Feng, , Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline pyrochlore oxides $\text{M}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (M = La, Bi, Gd or Y), *J. mater. Chem*, 10 (2000) 479-482, (b) C. Zhao, S. Feng, Z. Chao, R. Xu, C. Shi, J. Ni, Hydrothermal synthesis of the complex Fluorides LiBaF_3 and KMgF_3 with perovskite structures under mild conditions, *Chem Comm*, (1996) 1641-1642.
- [9] (a) S. Vilminot, M. Richard,-Plouet, G. André, D. Swierczynski, F. Bourée-Vigneron, M. Kurmoo, uclear and magnetic structures and magnetic properties of synthetic brochantit

$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, *Dalton Trans* (2006) 1455-1462, (b) M. Ben Saleh, S. Vilmonot, T. Mhiri, M. Kurmoo, Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$: a novel layered hydroxide, *Eur. J. Inorg. Chem*, (2004) 2272-2276.

[10] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir* 14 (1998) 3160-3163.

[11] Wassim Maalej, Synthèse, caractérisations physicochimiques et structurales propriétés et structures magnétiques de sélignates et molybdates basiques de métaux de transitions, *thèse de chimie de l'université de Strasbourg*, (2011).

[12] Y. Wu, M. Long, W. Cai, S. Dai, C. Chen, D. Wu, J. Bai, Preparation of photocatalytic anatase nanowire films by in situ oxidation of titanium plate, *Nanotechnology*, 20 (2009) 185703–185711.

[13] F. Fievet, J.P. Lagier, M. Figlarz, Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process, *Mater. Res. Bull.*, 14(1989)29-34.

[14] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fiévet, I. Rosenman, F. Villain, P. Molinié, M. Danot, Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium, *J. Mater. Chem.*, 11(2001)186-192.

[15] S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, M. Richard, C. Marhic, O. Stephan, F. Villain, C. Cartier, S. Brice, P. Sainctavit. Influence of the synthesis parameters on the cationic distribution of ZnFe_2O_4 nanoparticles obtained by forced hydrolysis in polyol medium, *J. Non-Cryst. Solid*, 658 (2004) 245-246.

[16] L. Poul, N. Jouini, F. Fiévet, Layered hydroxide metal acetates (metal= zinc, cobalt, and nickel): Elaboration via hydrolysis in polyol medium and comparative study. *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3123-3128.

[17] (a) N. Chakroune, G. Viau, S. Ammar, N. Jouini, P. Gredin, F. Fiévet. Synthesis, characterization and magnetic properties of disk-shaped particles of a cobalt alkoxide: CoII ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). *New J. Chem*, 29 (2005) 355-361, (b) N. Chakroune, G. Viau, S. Ammar, L. Poul, D. Veautier, M.M. Chehimi, C. Mangeney, F. Villain, F. Fiévet, Acetate and thiol capped monodisperse ruthenium nanoparticles: XPS, XAS, HRTEM studies, *Langmuir*, 21 (2005) 6788–6796.

- [18] D. Larcher, G. Sudant, R. Patrice, J.M. Tarascon, Some insights on the use of polyols-based metal alkoxides powders as precursors for tailored metal-oxides particle, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3543-3551.
- [19] C. Feldmann, C. Metzmacher, Polyol mediated Synthesis of nanoscale Sulfides MS (M = Zn, Cd, Hg), *J. Mater. Chem.*, 11(2001) 2603-2609.
- [20] D. Wang, H. Buqa, M. Crouzet, G. Deghenghi, T. Drezen, I. Exnar, N.H. Kwon, J.H. Miners, L. Ploetto, M. Grätze, High-performance, nano-structured LiMnPO₄ synthesized via a polyol method. *J. Power Sources*, 189 (2009) 624-628.
- [21] Meriem Gaceur, Nanosondes bimodales pour l'imagerie médicale par résonance magnétique et par fluorescence optique: synthèse, caractérisation et évaluation de leur toxicité in vitro, *Thèse de l'université Paris Diderot-Paris7* (2011).
- [22] G. Mamantov, A. I Popov, Chemistry of nanoaqueous solutions: Current progress, *VCH Publisher (New York)* (1994).
- [23] C.M. Kinart, A.Cwiklinska, M. Maj, W.J. Kinart., Thermodynamic and physicochemical properties of binary mixtures of sulfolane with ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, and tetraethylene glycol systems at 303.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, 262 (2007) 244-250.
- [24] J. March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and structures, *J. Wiley & sons Publisher (New York)* 1985.
- [25] C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina, M. Figlarz, Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape, *J. Solid State Chem.*, 100 (1992) 272-280.
- [26] P.Y. Silvert, K. Tekaia-Elhsissen, Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process. *Solid State Ionics*, 82 (1995) 53-60.
- [27] B. Blin, F. Fiévet, D. Beaupère, M. Figlartz, Oxydation duplicative de l'éthylène glycol dans un nouveau procédé de préparation de poudres métalliques = Double oxidation of glycol ethylene in a new process of powder metallurgy elaboration, *New J. Chem.*, 13(1989) 67-80.
- [28] L.R. Nylander, S.F. Pavkovic, Ni halide complexes of ethyleneglycol & oxygen-substituted glycols, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1959-1960.

- [29] R. Koole, W.J.M. Mulder, M.M. van Schooneveld, G.J. Strijkers, A. Meijerink, K. Nicolay, Magnetic quantum dots for multimodal imaging, *Adv. Rev.*, 1(2009) 475-491.
- [30] E.W. Radoslovich, M. Raupach, P.G. Slade, R.M. Taylor, Crystalline cobalt, zinc, manganese and iron alkoxides of glycerol, *Aust. J. Chem.*, 23(1970)1963-1967.
- [31] N. Jouini, L. Poul, F. Fiévet, F. Robert, Synthesis and crystal structure of the first alkoxyacetate of zinc: $Zn_3(CH_3COO)_4(DEG)$ with $DEG : O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O$, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 32 (1995) 1129-1136.
- [32] L. Poul, N. Jouini, F. Fiévet, P. Herson, A new two-dimensional alkoxyacetate of zinc: structure of μ -acetato- μ -[ethane-1,2-olato(-1)]-diacetatodizinc. *Z. Kristallographie*, 213 (1998) 416-418.
- [33] J. Zhang, P. Zhu, J. Li, J. Chen, Z. Wu, Z. Zhang. Fabrication of Octahedral-Shaped Polyol-Based Zinc Alkoxide Particles and Their Conversion to Octahedral Polycrystalline ZnO or Single-Crystal ZnO Nanoparticles, *Cryst. Growth Des.*, 9 (2009) 2329–2334.
- [34] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, F. Villain. Synthesis of Inorganic Compounds (Metal, Oxide and Hydroxide) in Polyol Medium: A Versatile Route Related to the Sol-Gel Process, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 26 (2003) 261-265.
- [35] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, F. Villain, Metastable solid solutions in the system ZnO-CoO: synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristics, *Solid State Sci.*, 3 (2001) 31-42.
- [36] J.P. Jolivet, De la solution à l'oxyde : condensation des cations en solution aqueuse- Chimie de surface des oxydes; InterEditions / CNRS Editions (Paris) 1994.
- [37] C. Feldmann, C. Metzmacher, Polyol mediated Synthesis of nanoscale Sulfides MS (M = Zn, Cd, Hg), *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 2603-2609.
- [38] C. Feldmann. Polyol mediated synthesis of nanoscaled functional materials, *Adv. Func. Mater.* 13 (2003) 101-107.
- [39] I. K. Ostrovskaya, G.A. Kitaev, A.A.Velijanov, Optical Nonlinearities in One-Dimensional-Conjugated Polymer Crystals, *Russ. J. Phys. Chem.* 50 (1976) 943-956.

- [40] S.H. Yu, L. Shu, J. Yang, Z.H. Han, Y.T. Qian, Y.H. Zhang. A solvothermal decomposition process for fabrication and particle sizes control of Bi₂S₃ nanowires, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 4157-4162.
- [41] G. Shen, D. Chen, K. Tang, X. Liu, L. Huang, Y. Qian, General synthesis of metal sulfides nanocrystallines via a simple polyol route, *J. Solid State Chem.*, 173 (2003) 232–235.
- [42] G. Shen, D. Chen, K. Tang, Y. Qian, Synthesis of ternary sulfides Cu(Ag)–Bi–S coral-shaped crystals from single-source precursors, *J. Cryst. Growth*, 257 (2003) 293-296.
- [43] T. Ding, J.R. Zhang, S. Long, J.J. Zhu, Synthesis of HgS and PbS nanocrystals in a polyol solvent by microwave heating, *Microelectronic Eng.*, 66 (2003) 46–52.
- [44] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4847-4850.
- [45] P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Guillet, E. Bruneton, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, CoNi and FeCoNi fine particles prepared by the polyol process: Physico-chemical characterization and dynamic magnetic properties, *J. Mater. Sci.*, 35 (2000) 3767-3773.
- [46] M. Haruta, B. Delmon, Preparation of homodisperse solids, *J. Chim. Phys.*, 63 (1986) 859-862.
- [47] D. Ung, Y. Soumare, N. Chakroune, G. Viau, M.J. Vaulay, V. Richard, F. Fiévet, Growth of Magnetic Nanowires & Nanodumbbells in Liquid Polyol, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 2084-2094.
- [48] G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, G. Lorenzi, C. Sangregorio, Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties, *J. Magn. Magn. Mater.*, 311 (2007) 10-16.
- [49] C. Kittel, Introduction to solid state physics, *Wiley Publisher (Berlin)* 1976.
- [50] Prashant V. Kamat, Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013), 908–918.
- [51] M. Antoniadou, D.I. Kondarides, D.D. Dionysiou, and P. Lianos, Quantum Dot Sensitized Titania Applicable as Photoanode in Photoactivated Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 16901–16909.

- [52] C. Wang, Z. Jiang, L. Wei, Y. Chen, J. Jiao, M. Eastman, H. Liu, Photosensitization of TiO₂ nanorods with CdS quantum dots for photovoltaic applications: A wet- chemical approach, *Nano Energy*, 1 (2012) 440-447.
- [53] X.F. Gao, W.T. Sun, Z.D. Hu, G. Ai, Y.L. Zhang, S. Feng, F. Li, L.M. Peng An efficient method to form heterojunction CdS/TiO₂ photoelectrodes using highly ordered TiO₂ nanotube array films. *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 20481-20485.
- [54] H. Wang, G. Wang, Y. Ling, M. Lepert, C. Wang, J-Z. Zhang, Y. Li, Photoelectrochemical study of oxygen deficient TiO₂ nanowire arrays with CdS quantum dot sensitization, *Nanoscale*, 4 (2012) 1463-1466.
- [55] H. Chen, W. Fu, H. Yang, P. Sun, Y. Zhang, L. Wang, W. Zhao, X. Zhou, H. Zhao, Q. Jing, X. Qi, Y. Li, Photosensitisation of TiO₂ nanorods with CdS quantum dots for photovoltaic devices, *Electrochimica Acta*, 56 (2010) 914-924.
- [56] H.M. Pathan and C.D.Lokhande, Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Indian Academy of Sciences*, 27 (2) (2003) 85-111.
- [57] C. Cao, C. Hu, W. Shen, S. Wang, Y. Tian, X. Wang, Synthesis and characterization of TiO₂/CdS Core-shell nanorod arrays and their photoelectrochemical property, *J All & Comps*, 523 (2012) 139–145.
- [58] York R. Smith and Vaidyanathan (Ravi) Subramanian, Heterostructural Composites of TiO₂ Mesh_ TiO₂ Nanoparticles Photosensitized with CdS: A New Flexible Photoanode for Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 8376–8385.
- [59] S.S. Mali, S.K. Desai, D.S. Dalavi, CA Betty, P.N. Bhosale, P. S. Patil, CdS-sensitized TiO₂ nanoscales: Hydrothermal synthesis, Characterization, application, *Photochem. Photobiol. Sci*, 10 (2011) 1652-1658.
- [60] M.P. Genovese, I.V. Lightcap, P.V. Kamat, Sun-Believable solar paint. A transformative one- step approach for designing nanocrystalline solar cells, *ACS Nano*, 6 (2012) 865-872.
- [61] U. Shaislamov, H. Kim, B-L. Yang, CdS-sensitized TiO₂ photoelectrodes for quantum dots-based solar cells, *J. Mater. Res.* 28 (2013) 497-501.

- [62] Y. Lai, Z. Lin, Z. Chen, J. Huang, C. Lin, Fabrication of patterned CdS/TiO₂ heterojunction by wettability template-assisted electrodeposition, *Materials Letters* 64 (2010) 1309-1312.
- [63] Z. Shao, W. Zhu, Z. Li, Q. Yang, G. Wang, One-step fabrication of CdS nanoparticle-sensitized TiO₂ nanotube arrays via electrodeposition. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 2438-2442.
- [64] Y. Yin, Z. Jin, F. Hou, Enhanced solar water-splitting efficiency using core/TiO₂ nanotube arrays, *Nanotechnology*, 18 (2007) 495608-495614.
- [65] Y. Hao, Y. Cao, B. Sun, Y. Li, Y. Zhang, D. Xu, A novel semiconductor-sensitized solar cell based on PHT@CdS@TiO₂ core-shell nanotube array. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 101 (2012) 107-113.
- [66] S. Fen, J. Yang, M. Liu, H. Zhu, J. Zhang, G. Li, J. Peng, Q. Liu, CdS quantum dots sensitized TiO₂ nanorod-array-film photoelectrode on FTO substrate by electrochemical atomic layer epitaxy method, *Electrochimica Acta*, 83 (2012) 321-326.
- [67] Y. Liu, H. Zhou, B. Zhou, J. Li, H. Chen, J. Wang, J. Bai, W. Shanguan, W. Cai Highly stable CdS-modified short TiO₂ nanotube array electrode for efficient visible-light hydrogen generation, *Int J Hydrogen Energy*, 36 (2011) 167- 174.
- [68] S. Chaguetmi, F. Mammeri, S. Nowak, P. Decorse, H. Lecoq, M. Gaceur, J. Ben Naceur, S. Achour, R. Chtourou, S. Ammar, Photocatalytic activity of TiO₂ nanofibers sensitized with ZnS quantum dots, *RSC Adv*, 3 (2013) 2572–2581.
- [69] E. Péré, H. Cardy, O. Cairon, M. Simon, S. Lacombe, Quantitative assessment of organic compounds adsorbed on silica gel by FTIR and UV-VIS spectroscopies: the contribution of diffuse reflectance spectroscopy, *Vibr. Spectr.*, 25 (2001) 163-168.
- [70] S. Chaguetmi, F. Mammeri, S. Nowak, H. Lecoq, P. Decorse, C. Costentin, S. Achour, S. Ammar, Synergetic effect of CdS quantum dots and TiO₂ nanofibers for photoelectrochemical hydrogen generation, *Nanoparticule research*, (2013) (*In press*).

Chapitre III

Caractérisation physico-chimiques de matériaux étudiés

Ce chapitre présente les caractérisations physico-chimiques des matériaux synthétisés dans ce travail. Il est consacré aux propriétés structurales et optiques de dioxyde de titane nanostructuré déposé sur les plaques métalliques de titane, de QDs de sulfure de zinc et de sulfure de cadmium, et les propriétés de films nanostructurés. Une première partie décrit l'étude de l'influence des paramètres opératoires de synthèse de nanostructures de TiO_2 (température, durée de synthèse) sur les caractéristiques microstructurales de couches (morphologie) qui joueront un rôle important dans la cinétique de la réaction photocatalytique. La seconde partie se concentre plus particulièrement sur la morphologie et la taille de nanoparticules de ZnS et CdS préparées par la méthode polyol et leurs propriétés optiques. Enfin, la troisième partie décrit les caractérisations de nanostructures, étudiées dans le but, d'accroître le rendement de la réaction photocatalytique.

III.1 Caractérisation de nanostructures de TiO₂/Ti

III.1.1 Caractérisation structurale

Les spectres de rayons X de couches minces de dioxyde de titane TiO₂ déposées sur des plaques métalliques de titane à différentes durée de synthèse hydrothermale (24 h, 48 h, 72 h) et à température 80 °C et 100 °C sont portés sur les figures III.1 et III.2 respectivement.

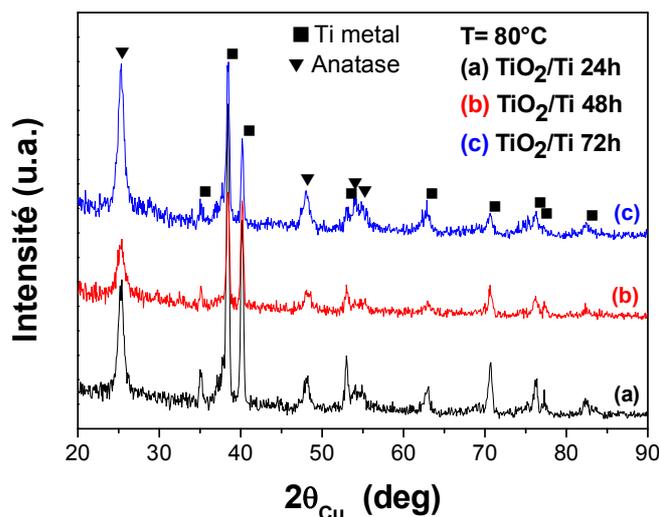


Figure III.1 Difractogrammes des plaques de TiO₂/Ti préparées par la méthode hydrothermale à 80 °C: (a) 24 h, (b) 48 h et (c) 72 h.

Les spectres de l'analyse DRX sur tous les échantillons préparés montrent l'existence de la phase anatase de dioxyde de titane ainsi que le titane métallique. Il n'y a évidence d'aucune impureté cristalline et aucune phase amorphe. Les diffractogrammes présentent les raies de diffraction principales de l'anatase situées à 25.3° (1 0 1), 48.1° (2 0 0), 54° (1 0 5), 55.2° (2 1 1) et de titane métallique à 35° (1 0 0), 38.4° (0 0 2), 40.2° (1 0 1), 53° (1 0 2), 63° (1 1 0), 70.6° (1 0 3), 76.3° (1 1 2), 77.3° (2 0 1) et 82.3° (0 0 4). On remarque bien que tous les diffractogrammes de RX sont similaires. En effet les mêmes séquences de raies de diffraction sont observées. Les raies de diffraction sont particulièrement élargies suggérant la formation de nanostructure de TiO₂. Le rallongement du temps de synthèse n'affecte pas la composition de la couche obtenue de dioxyde de titane, excepté les spectres des échantillons TiO₂/Ti préparés à 100 °C pendant 48 h et 72 h (figure III.2 b et c) où on observe un pic vers 29° qui est peut être attribué à la phase rutile.

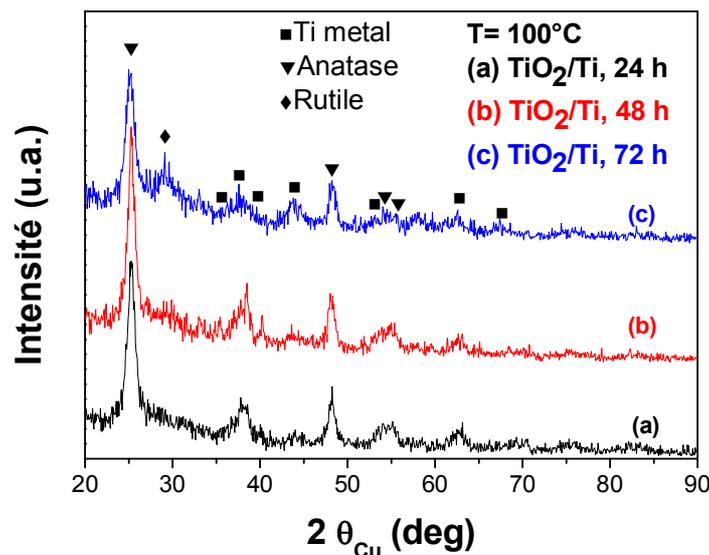


Figure III.2 Diffractogrammes des plaques de TiO_2/Ti préparés par la méthode hydrothermale à 100°C : (a) 24 h, (b) 48 h et (c) 72h.

On remarque que l'augmentation de température à 100°C de synthèse de couches de TiO_2 , entraîne une élévation de l'intensité des pics de la phase anatase par rapport à la phase Ti du substrat, qui est presque disparue, indiquant que l'épaisseur de la couche de l'anatase déposée est importante.

III.1.2 Caractérisation morphologique

➤ Influence du temps et température de réaction sur la microstructure de TiO_2 :

Afin d'améliorer les performances de l'oxyde de titane, il est nécessaire de maîtriser la morphologie et la nature des couches cristallines développées dans le matériau. Le contrôle de la morphologie des nanostructures d'oxydes est d'une grande importance car la plupart de leurs propriétés physiques dépend fortement de la taille mais aussi de leur forme [1].

Les figures III.3 et III.4 représentent les développements morphologiques de la couche nanostructurée de dioxyde de titane déposée sur la plaque métallique en fonction du temps et température.

Nous observons sur la figure III.3a-1 à température 80°C et 24 h une structure homogène, macro et micro poreuse, et enchevêtrée de nanofibres de TiO_2 , ainsi que une connexion existantes entre eux. Toutefois, il est impossible de mesurer la longueur des nanofibres puisque l'enchevêtrement rend toute mesure de longueur hasardeuse, par contre le diamètre

des nanofibres varie de 100 à 200 nm. En effet ces nanofibres sont constitués de sous nano fibres, de taille plus petite, de l'ordre de 10 nm

Après 48 h de synthèse, les nanofibres évoluent en morphologie (figure III.3b-1) et deviennent de nanobatonnets figure (III. 3c-1) après 72 h de traitement.

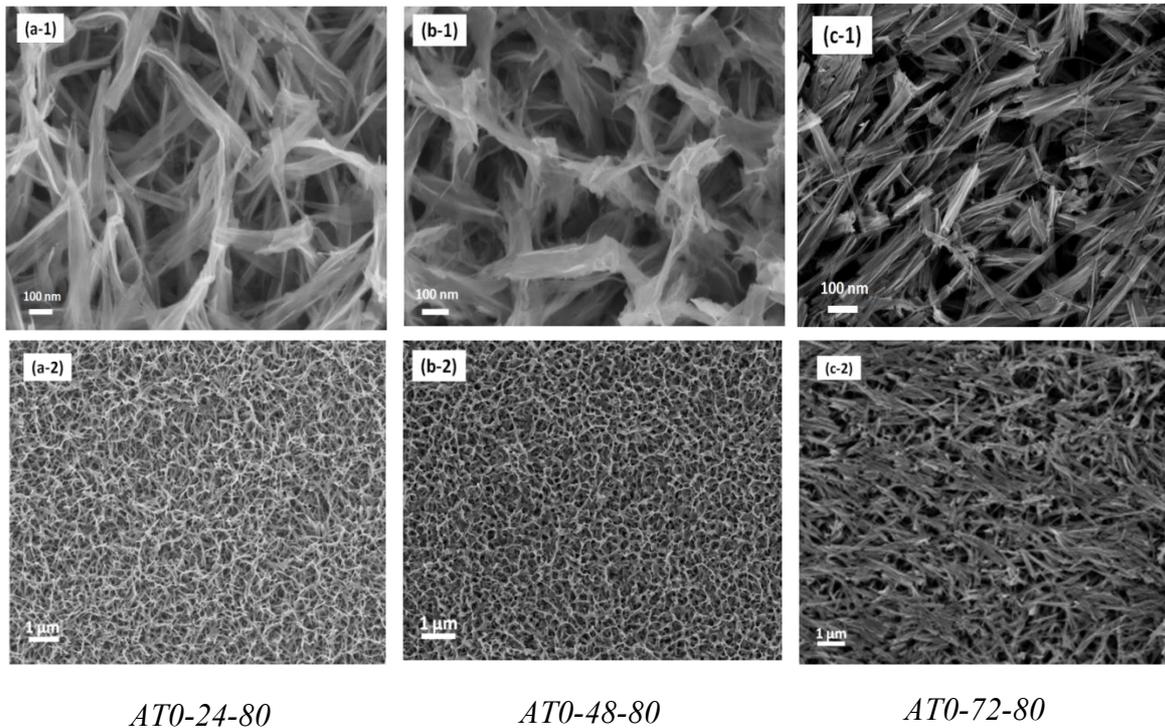


Figure III.3 Photo FEG-MEB de TiO_2 nanostructurés à 80 °C : (a) 24 h, (b) 48 h et (c) 72 h (échelle 100 nm et 1 μm)

La figure III.4 représente l'évolution de la morphologie de nanostructure de TiO_2 synthétisé à 100° C.

Ces nanostructures ont un aspect plus dense que celui de nanostructures obtenu à 80°C. La morphologie et la taille des nanofibres varient avec le temps et la température de dépôt. On remarque une diminution de diamètre des nanofibres qui deviennent des nanofils. C'est bien remarquable après 72 h de synthèse hydrothermale.

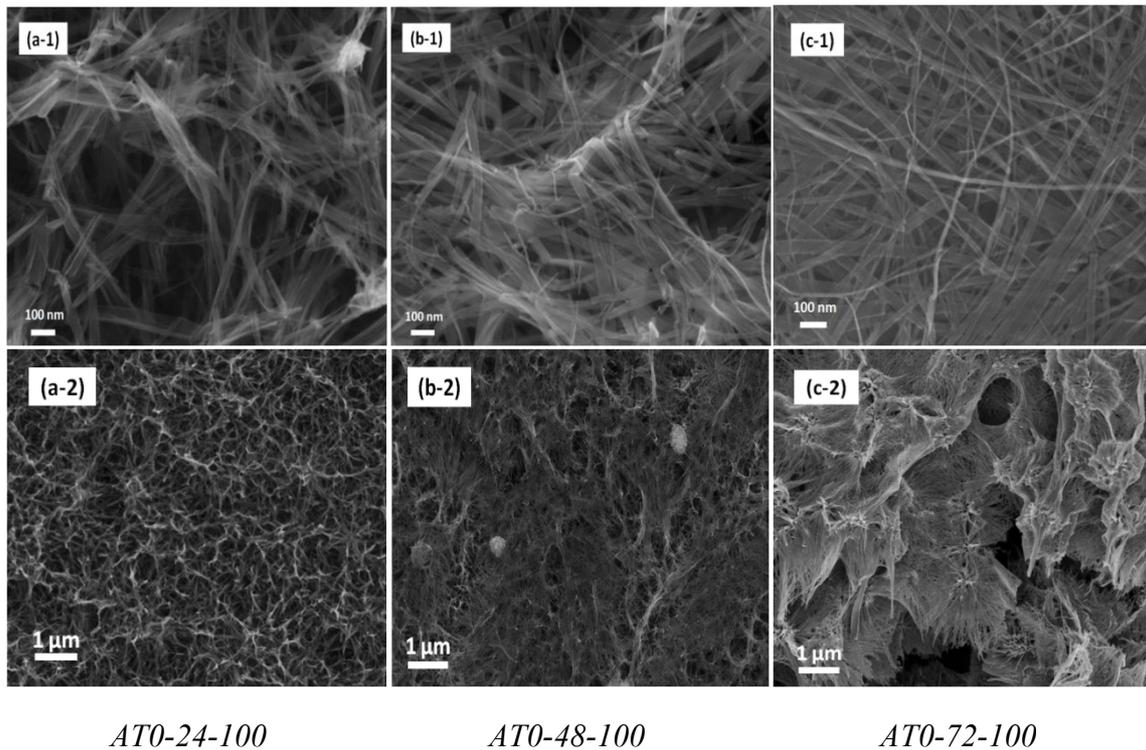


Figure III.4 Photo FEG-MEB de TiO_2 nanostructurés à 100°C : (a) 24 h, (b) 48 h et (c) 72 h (échelle 100 nm et $1\ \mu\text{m}$)

A partir de là, nous avons conclu que la prolongation du temps de synthèse affecte la morphologie des nanostructures de dioxyde de titane et l'augmentation de température change radicalement cette morphologie.

III.1.3 Caractérisations optiques

Les propriétés optiques de ces échantillons ont donc été mesurées par réflexion diffuse sur les plaques de TiO_2/Ti , et leurs courbes d'absorption sont représentées en figure III.5, à température 80°C (a) et 100°C (b).

Le dioxyde de titane absorbe principalement dans l'ultraviolet entre 250 et 350 nm. Entre 350 et 400 nm, l'absorption décroît rapidement, elle devient stable et presque nul dans le cas de $T = 100^\circ\text{C}$, par contre nous remarquons une augmentation d'absorption dans le visible entre 400 nm et 600 nm dans le cas de synthèse à 80°C . Ce phénomène peut être attribué à la formation de lacunes d'oxygène avec l'augmentation du temps de traitement. L'augmentation

totale de l'absorbance en fonction du temps pourrait provenir de l'augmentation de rugosité et de porosité.

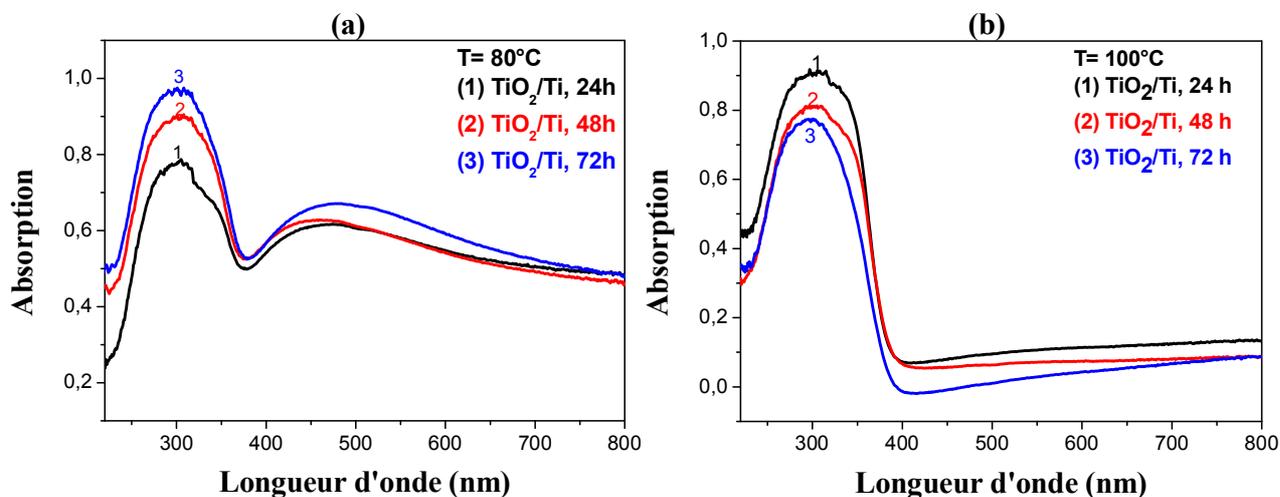


Figure III.5 Courbes de l'absorption des différents échantillons de dioxyde de titane, (a) à 80°C et (b) à 100°C en fonction de longueur d'onde.

Nous observons dans le cas de synthèse hydrothermale à 80 °C que l'absorption augmente avec le rallongement du temps de synthèse, ce qui est bien montré sur la figure III.5a où l'échantillon qui est synthétisé à 72 heures donne meilleure absorption. Ce résultat peut être expliqué par le dépôt de TiO₂ sur les plaques métalliques qui devient important et croît avec l'augmentation de la durée de synthèse. Par contre dans le cas de synthèse à 100 °C l'absorption diminue en rallongeant le temps de synthèse. Il apparaît que l'échantillon synthétisé à 24 h présente la plus grande absorbance. Nous remarquons également un décalage du pic d'absorption bande à bande vers les faibles longueurs d'ondes avec l'augmentation du temps du traitement à 100 °C, indiquant une augmentation du gap avec le temps. Ceci est, probablement, due à la diminution de taille de cristallites ainsi qu'à la cristallisation et à l'élimination des défauts (lacune d'oxygène). Ici également la diminution totale de l'absorbance en fonction du temps pourrait provenir de la diminution de rugosité et de porosité.

III. 2 Caractérisation de quantum dots de ZnS et CdS

III.2.1 Caractérisation structurale

Les diagrammes DRX enregistrés sur les poudres préparées (Figure III.6) sont parfaitement indexables dans la structure blende. Il n'y a évidence d'aucune impureté cristalline. Les raies de diffraction sont particulièrement élargies suggérant la formation de nanocristaux de sulfure de zinc, et sulfure de cadmium. Ce phénomène est observé avec les matériaux nanométriques et est dû à une faible taille. La faible cristallinité est indiquée par le bruit de fond accentué aux faibles angles.

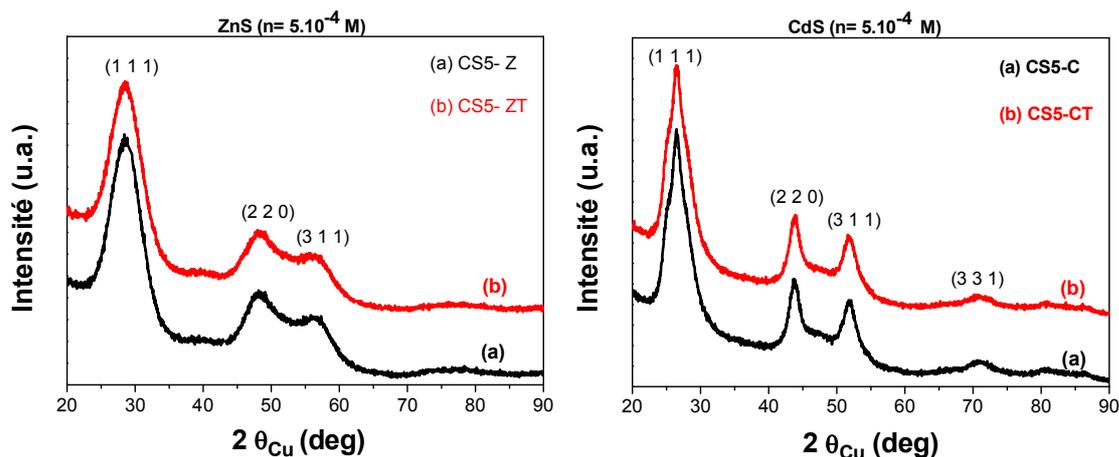


Figure III.6 Diffractogrammes des poudres ZnS et CdS obtenus de synthèse polyol (a) sans TOPO, (b) avec TOPO

Il n'y a aucune différence structurale apparente entre les poudres préparées avec et sans TOPO. Les diffractogrammes présentent les raies de diffraction principales de ZnS situées à 28.6° (1 1 1), 48.2° (2 2 0), 56.3° (3 1 1) et de CdS à 26.5° (1 1 1), 43.9° (2 2 0), 51.9° (3 1 1) et 71° (3 3 1).

Dans le cas des solutions diluées en précurseur métallique (10^{-4} M) la centrifugation n'a pas permis de récupérer les particules formées. Donc, nous n'avons pas des spectres DRX pour ZnS et CdS dans ce cas.

III.2.2 Caractérisation morphologique

III.2.2.1 Ajout d'agents dispersant (TOPO) dans une solution concentré en précurseurs ($n = 5.10^{-4}$ mol)

L'observation au microscope électronique en transmission des sols préparées montre la formation d'agrégats nanocristallins, relativement isotropes en forme, de taille submicronique, c'est bien remarquable pour le ZnS (Figure III.7.a1). La figure III.7.a2 montre une micrographie MET de nanoparticules de ZnS avec TOPO. Les particules qui apparaissent sur

cette photo, sont constituées de gros amas de particules séparées entre eux, cette séparation est due, peut être, à l'effet de l'agent dispersant (TOPO). Les photos b1 et b2 représentent la morphologie de nanoparticules de CdS synthétisées sans et avec TOPO respectivement. On observe une agglomération de nanoparticules dans le cas de synthèse sans TOPO.

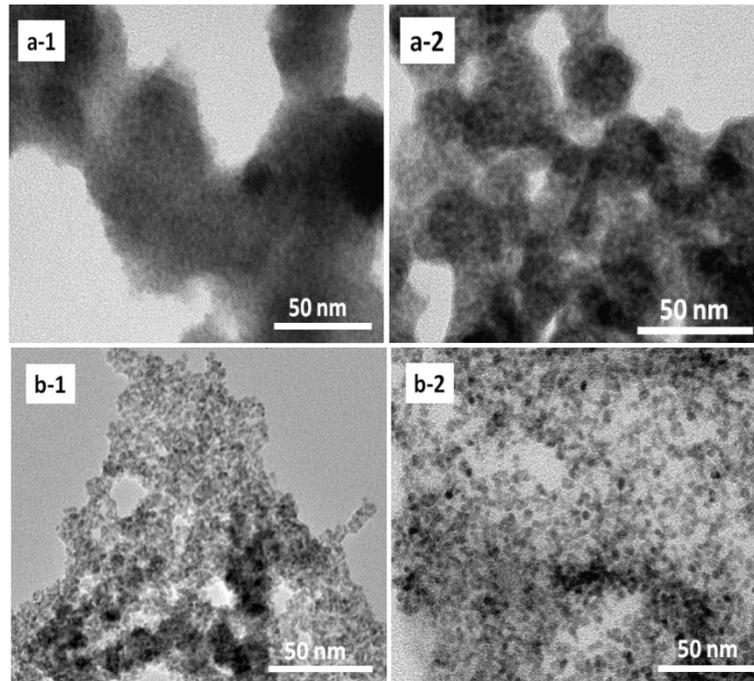


Figure III.7 Images de microscopie électronique prises sur un sol de particules ZnS, CdS préparées dans le DEG en absence de TOPO : (a.1, b.1) et en présence de TOPO : (a.2, b.2) pour le (ZnS, CdS) respectivement.

Cet état d'agrégation, surtout dans le cas de ZnS, rend impossible toute analyse morphologique. Il faut dire que malgré l'ajout de l'agent dispersant au début de synthèse avec les sels métalliques, on observe une agrégation des particules formées, sans doute à cause de la concentration élevée en précurseurs ($5 \cdot 10^{-4}$ M). Notons que les travaux antérieurs de synthèse de nanoparticules de sulfures de métaux de transition d en milieu polyol, en utilisant la thiourée comme agent sulfurant et sans ajout d'agent dispersant ont montré la formation systématique d'agrégats de forme quasi-sphérique et de taille variable dépendant de la concentration en sels d'acétate métalliques (typiquement entre 40 et 250 nm) [2].

Pensant alors de résoudre ce problème d'agrégation, gênant pour l'application envisagée, nous nous sommes proposé de diminuer la concentration en précurseur métallique de 5 fois (10^{-4} M) pour les deux cas de ZnS et CdS.

III.2.2.2 Ajout d'agents dispersant dans une solution diluée en précurseurs ($n = 10^{-4}$ mol)

La synthèse est réalisée comme dans les sections précédentes (voir chapitre II). Les sels métalliques sont dissous à froid dans 80 mL de DEG en absence et présence de l'agent dispersant et de la thiourée. Le tout est chauffé à 180 °C ($6\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) sous agitation mécanique pendant 30 minutes. Une goutte de solution obtenue est dispersée aux ultrasons dans l'éthanol. Encore une goutte de la suspension obtenue est déposée sur une grille de carbone pour l'observation en microscopie électronique en transmission. Les clichés de microscopie enregistrés sont donnés dans la figure III.8.

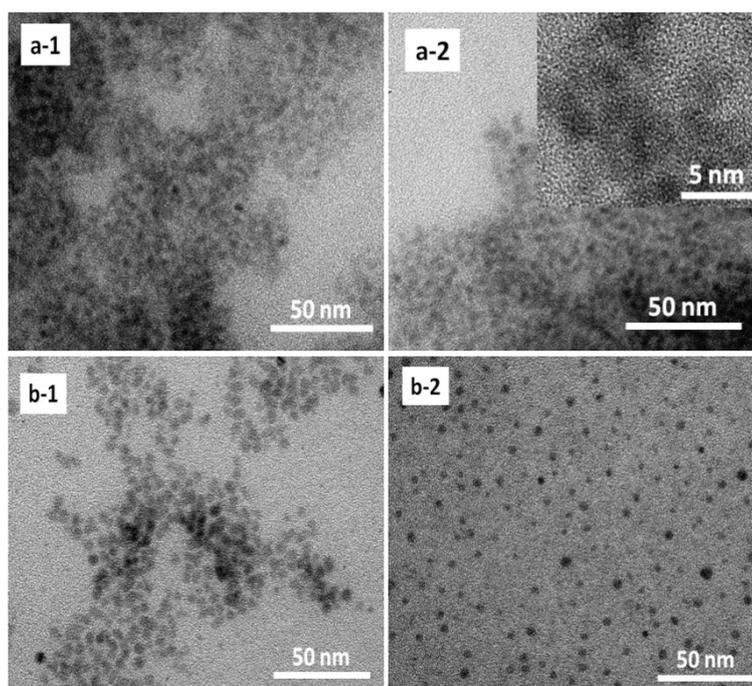


Figure III.8 Images de microscopie électronique prises sur un sol de particules préparées dans le DEG en absence de TOPO : (a.1, b.1) et en présence de TOPO : (a.2, b.2) pour ZnS et CdS, respectivement.

Les images de microscopie électronique montrent clairement des particules parfaitement individualisées, c'est bien clair dans le cas de nanoparticules de CdS avec TOPO (figure III.8b2). On remarque bien le rôle qui joue l'agent dispersant en comparant les deux images de MET avec et sans TOPO (figure III.8b1). Dans le cas de ZnS, les images MET a1 et a2 sans et avec TOPO respectivement montrent une similarité de nanoparticules, par contre à l'échelle de 5 nm (image insérée) on voit bien la dispersion des nanoparticules de ZnS après l'ajout de l'agent dispersant.

La distribution en taille des particules observées par MET est réalisée sur les images numériques collectées grâce au logiciel SAISAM (*Microvision Instruments*). Il consiste à estimer le diamètre moyen d de quelques centaines de particules (au moins 250 pour la qualité statistique de l'analyse).

Le diamètre moyen des particules est de l'ordre de 2.5 nm pour le ZnS (a) en absence de TOPO et 3 nm (b) en présence de TOPO (figure III.9).

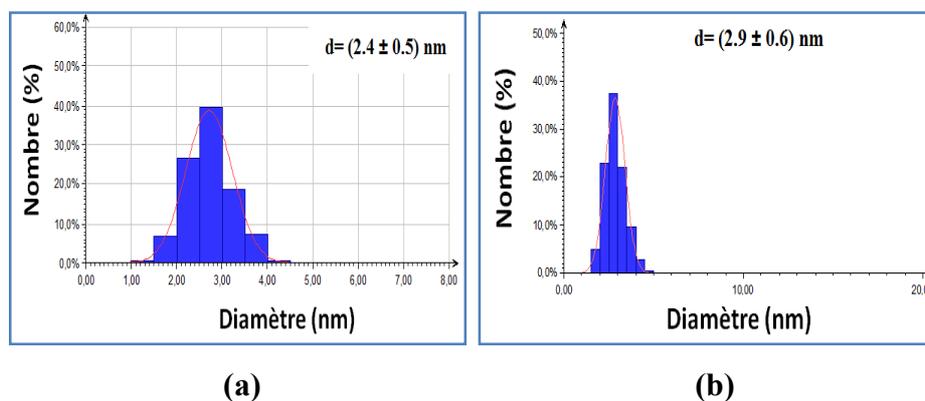


Figure III.9 Distribution en taille des particules de ZnS préparées dans le DEG en partant d'une concentration en cations métalliques égale à 10^{-4} M en absence (a) et en présence de TOPO (b)

La figure III.10 représente les images MET à haute résolution présent sur les quantum dots de CdS préparées en absence (a) et en présence de TOPO (b).

On observe une bonne dispersion de nanoparticules, surtout, dans le cas de présence de l'agent dispersant qui confirme bien le rôle joué par le TOPO.

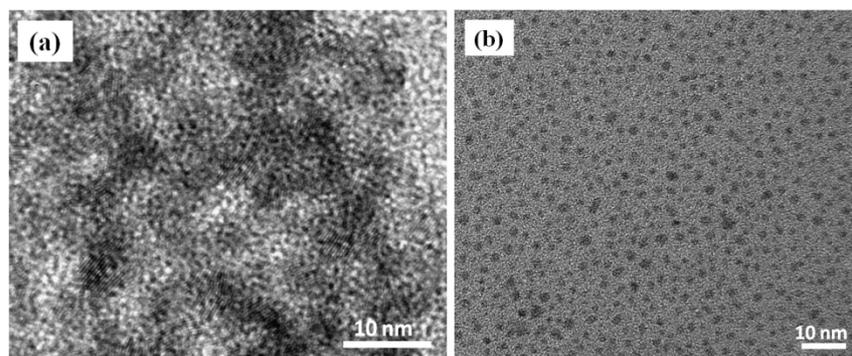


Figure III.10 Images de microscopie électronique prises sur un sol de particules de CdS préparées dans le DEG en absence (a) et en présence de TOPO (b)

Le diamètre moyen des nanoparticules de CdS est de l'ordre de 2.4 nm en absence de TOPO et 2.1 nm en présence de TOPO. Une dispersion en taille plus étroite en absence de TOPO (b) est observée ici comme illustrée ci-dessous dans la figure III.11.

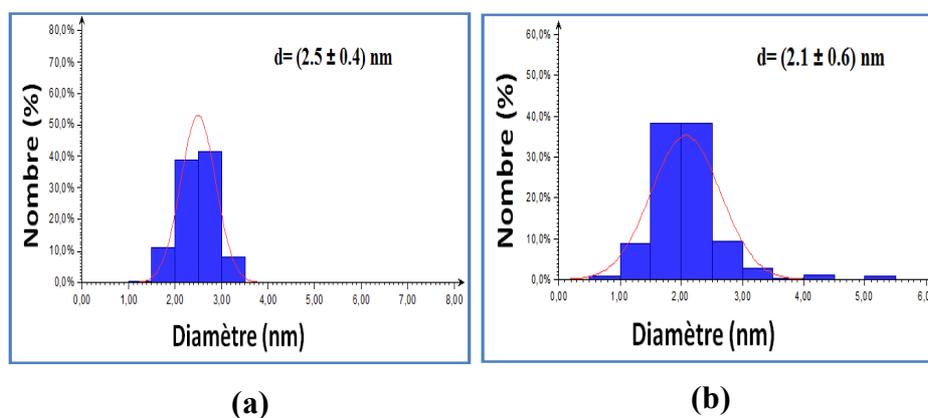


Figure III.11 Distribution en taille des particules de CdS préparées dans le DEG en partant d'une concentration en cations métalliques égale 10^{-4} M en absence (a) et en présence de TOPO (b)

III.2.3 Propriétés optiques de quantum dots de ZnS et CdS

Dans cette partie nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques de quantum dots de ZnS et CdS pour pouvoir, à la fin, déterminer leurs gaps optiques.

III.2.3.1 Calcul graphique de gap

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

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

Où h : constante de Planck, c : vitesse de la lumière, λ : longueur d'onde d'absorption.

Les spectres d'absorption de ces matériaux permettent de déterminer la valeur de leur gap optique Eg graphiquement en utilisant la loi de Tauc [3]:

$$\alpha h\nu = K(h\nu - Eg)^m \quad (\text{III. 2})$$

avec α : Le coefficient d'absorption ; $h\nu$: L'énergie d'un photon ; K : constante ; $m= 1/2$ et $3/2$ dans les cas des transitions directes permises et directes non permises respectivement [4-5]. $m = 1/2$ a été utilisée dans notre cas. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe, $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie, au point où l'absorption est nulle ($\alpha h\nu = 0$) permet de déterminer directement la valeur du gap optique [6-7]. Le coefficient d'absorption est calculé à partir de la relation de Beer–Lambert suivante:

$$\alpha = 2,303A/d \quad (\text{III. 3})$$

A est l'absorbance du spectre uv-visible, et d l'épaisseur de cuve de quartz utilisée pendant l'analyse UV-visible.

La figure III.12 représente le spectre d'absorption des nanoparticules de ZnS (a) et CdS (c) et la détermination de gap (b) et (d). Le ZnS est un matériau qui absorbe essentiellement dans l'ultra violet, par contre le CdS absorbe dans le visible. Dans le cas du ZnS nous observons une bosse entre 250 et 300 nm. Dans le cas de CdS deux bosses d'absorptions sont observées dans le visible. La première qui donnant un gap vers 2.5 eV correspondant au gap du matériau massif (bulk) ce qui signifie l'existence d'une agrégation de nanoparticules de CdS, ou bien ce gap est lié aux états de surface qui introduisent un niveau d'énergie dans le gap dans le semi-conducteur. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe donne une valeur de 4.1 eV pour le ZnS et 2.9 eV pour le CdS.

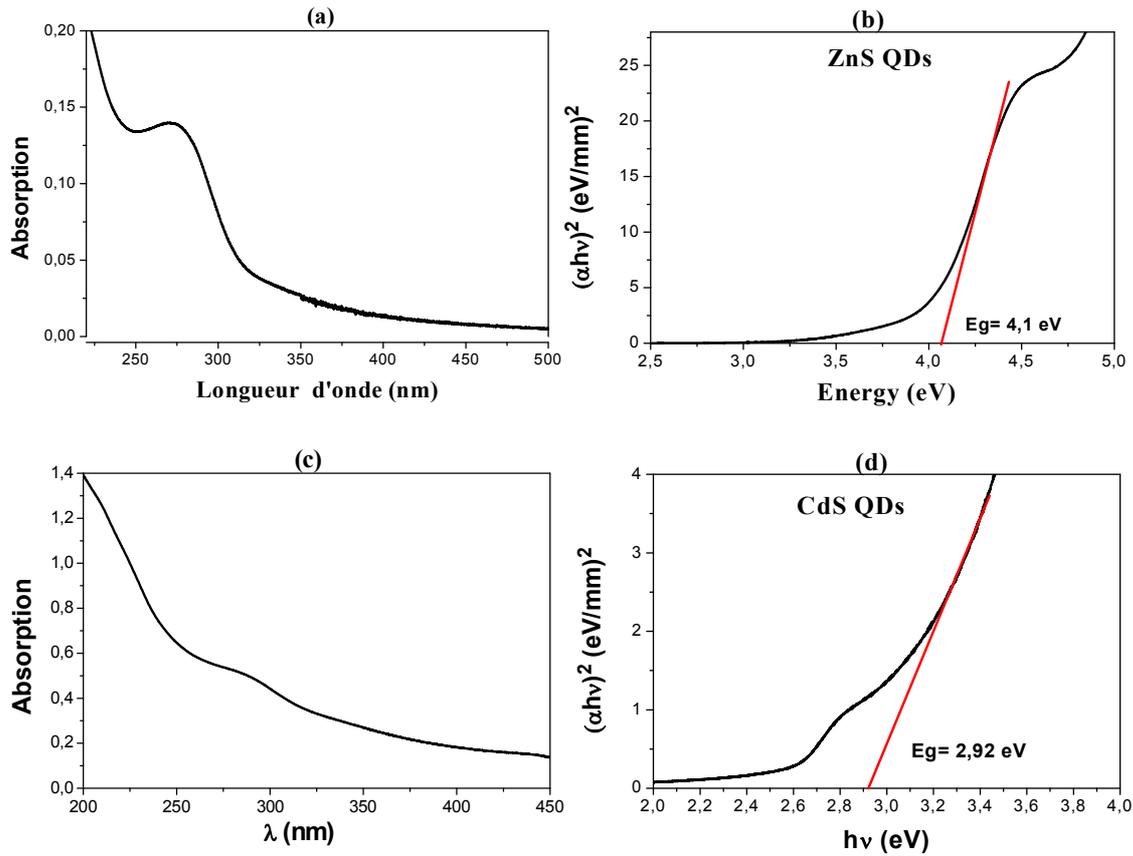


Figure III.12 Spectre d'absorption de solutions colloïdales de QDs de (a) ZnS et (c) CdS et détermination graphique du gap de (b) ZnS et (d) CdS.

III.2.3.2 Calcul théorique de gap

L'estimation de largeur de la bande interdite (gap) peut être effectuée en utilisant la fonction de Brus [3]:

$$E(R) = E_g(\text{bulk}) + \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8 e^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r R} \quad (\text{III. 4})$$

E_g : le gap du matériau massif, h : constante de Planck ($6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s), m_e^* : masse effectif d'électron, m_h^* : masse effectif de trou, ϵ_0 : permittivité du vide ($8,85418782 \times 10^{-12}$ m⁻³ kg⁻¹ s⁴ A²), ϵ_r : constante diélectrique du matériau, e : charge de l'électron ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C), R : rayon de QDs, selon les résultats de MET, R_{ZnS} est 1.3 nm et R_{CdS} est 1.4 nm, m_e : masse de l'électron ($9.1 \cdot 10^{-31}$ kg).

Le tableau III.1 récapitule les paramètres et les constantes pour les deux matériaux ZnS et CdS utilisés au cours de calcul.

Matériau	R (nm)	Eg (bulk) (eV)	m_e^*/m_e	m_h^*/m_e	ϵ_r	Références
ZnS	1.3	3.6	0.42	0.61	8.3	[8]
CdS	1.4	2.4	0.21	0.8	5.23	[9-10]

Tableau III.1 Paramètres de matériaux ZnS et CdS utilisés dans le calcul de gap

Le calcul de gap par la relation de Brus donne une valeur 4.2 eV pour le ZnS, cette valeur confirme bien la valeur trouvée graphiquement, par contre pour le CdS le calcul donne une valeur 3.2 eV. La différence entre la valeur calculée et mesurée de gap est, peut être, dû à la petite taille de QDs qui ne donne pas des valeurs approximatives au calcul théorique. Si on compare les valeurs des gaps trouvées par les deux méthodes de calculs, théorique et graphique, avec celles du matériau massif, nous remarquons que ces valeurs sont les plus grandes. Ce phénomène a été expliqué par l'effet du confinement quantique de QDs de ZnS et CdS. Il apparaît clairement que les masses effectives des électrons sont plus petites que celles des trous (tableau III.1), ce qui implique que le confinement des porteurs de charges affecte principalement les niveaux énergétiques des électrons [19]. Le tableau III.2 présente une comparaison de nos résultats avec la littérature.

Matériau QDs	références	Taille mesurée de QDs (nm)	Eg (eV) <i>Calcul théorique</i>	Eg (eV) <i>Calcul graphique</i>	Méthode de synthèse
ZnS	N. Soltani <i>et al.</i> [11]	3.2	4.34	4.42	M-P ²
		3.3	4.14	4.22	M-H ³
	J. P. Borah <i>et al.</i> [12]	4.9	4	4.18	Sol gel
	D. C. Onwudiwe <i>et al.</i> [18]	3.54	3.9	4.33	Méthode thermolyses
	M. Gaceur <i>et al.</i> [13]	1.5	-	4.5	Méthode polyol
	Cette étude	2.4	4.2	4.1	Méthode polyol
CdS	N. Soltani <i>et al.</i> [14]	8.5	2.62	2.61	M-H ³
	S. S. Liji Sobhana <i>et al.</i> [15]	2.7	3.9	3.5	Méthode chimique
	P. Kumar <i>et al.</i> [16]	2.1	4.1	2.91	Méthode chimique
	D. C. Onwudiwe <i>et al.</i> [18]	4.82	2.7	2.91	Méthode thermolyses
		Cette étude	2.1	3.2	2.92

Tableau III.2 Comparaison de valeurs de gap de ZnS et CdS QDs trouvées dans cette étude avec la littérature.

² M-P : Microwave assisted Polyol method

³ M-H: Microwave assisted hydrothermal method

III.3 Caractérisation de nanostructures de ZnS/TiO₂/Ti et de CdS/TiO₂/Ti

➤ Choix de système

Compte tenu des résultats obtenus précédemment après les caractérisations de nanostructures de TiO₂ et de QDs de ZnS et de CdS, nous avons choisi de préparer les nanostructures avec les matériaux qui donnent des résultats optimaux, pour réaliser les tests photocatalytiques envisagés (voir partie de synthèse de nanostructures -chapitre II):

- Les nanofibres de TiO₂/Ti préparés à 80° C à 24 h (AT0-80-24),
- Les quantum dots de ZnS et CdS de petite taille (résultats de MET) pour voir l'efficacité de la photosensibilisation à cette taille:
 - pour le ZnS: solution CS1-Z
 - pour le CdS: solution CS1-CT.

Les caractérisations structurales et morphologiques effectuées sur ces nanostructures sont détaillées dans les paragraphes suivants.

III.3.1 DRX

La figure III. 13 représente les diffractogrammes de TiO₂/Ti avant et après le dépôt de QDs de ZnS et de CdS. Sur les spectres complets de DRX (a), (b) et (c), nous observons deux phases, anatase et titane métallique, et aucun pic relatif au CdS ou ZnS n'est observé sur les deux échantillons ZnS/TiO₂/Ti et CdS/TiO₂/Ti après le dépôt de QDs de ZnS et CdS, respectivement. Ce résultat peut être expliqué par la petite quantité de nanoparticules déposée sur la surface de nanostructures de TiO₂/Ti [17].

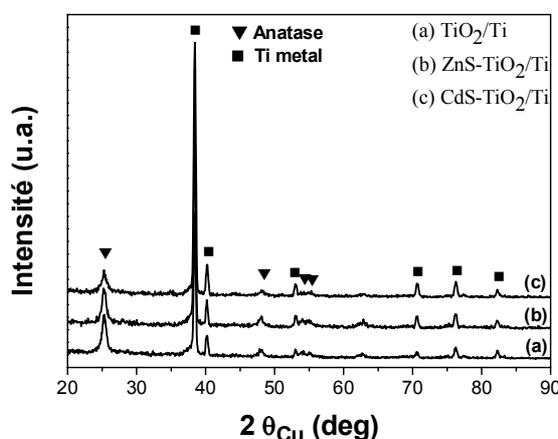


Figure III. 13 Diffractogrammes des plaques de: (a) TiO₂/Ti ; (b) ZnS/TiO₂/Ti et (c) CdS/TiO₂/Ti

III.3.2 Etude de la composition chimique de couches par XPS

Les nanostructures obtenues sont analysés par la spectrométrie de photo électrons induits par rayons X, pour déterminer la composition chimique de la couche qui n'est pas déterminée par l'analyse DRX. Une correction de l'échelle des énergies a été faite en prenant comme référence la raie relative au phototélectron C1s de la couche d'hydrocarbures de contamination superficielle pour laquelle l'énergie de liaison de C1s est égale à 285,0 eV. L'énergie de liaison de tous les spectres suivants est référencée par rapport à la raie 285,0 eV du C1s.

(i) Nanostructures de ZnS/TiO₂/Ti

Les spectres généraux (survey spectra) de TiO₂/Ti avant et après le dépôt de QDs de ZnS sont représentés sur la figure III.14.

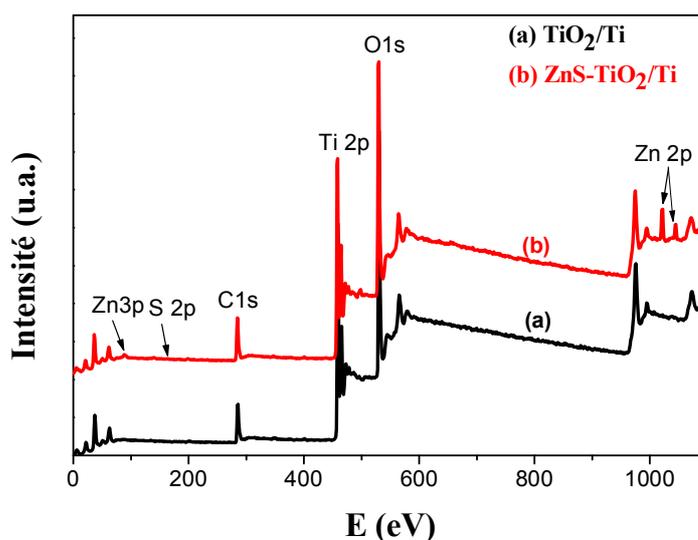


Figure III. 14 Spectre général de TiO₂/Ti (a) avant et (b) après dépôt de nanoparticules de ZnS.

Les spectres globales de TiO₂/Ti (14a) et ZnS/TiO₂/Ti (14b) montrent que les éléments titane, oxygène, carbone sont bien présents dans l'échantillon avant et après le dépôt de ZnS et nous observons, également, les pics de zinc et soufre qui sont présents sur la surface de plaque ZnS/TiO₂/Ti après dépôt de QDs de ZnS (spectre 14b). De plus, ils nous permettent de vérifier qu'aucun autre élément de contamination n'est présent à la surface des échantillons.

Les spectres XPS des niveaux de cœur Ti (2p), O (1s), Zn (2p) et S (2p) ont alors été enregistrés (Figure III. 15).

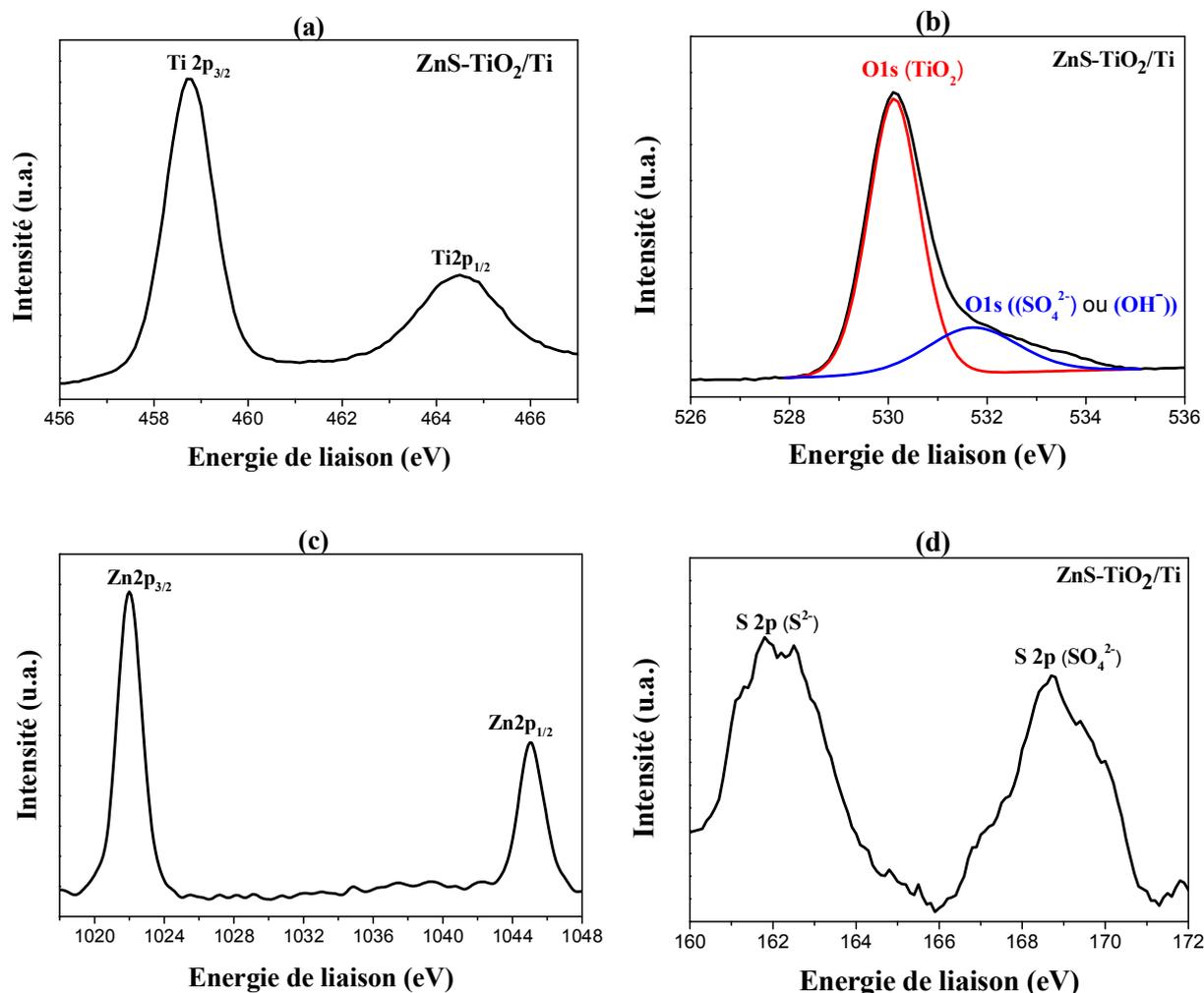


Figure III. 15 Spectres XPS de haute résolution des photoélectrons (a) Ti2p, (b) O1s, (c) Zn2p et (d) S2p présentées sur la surface de ZnS-TiO₂/Ti

Il apparaît donc, à la vue de ces résultats, que le titane Ti dans le ZnS/TiO₂/Ti (a) est présent sous forme d'un doublet classique Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2} à environ 458.8 eV et 464.5 eV, respectivement, indiquant la présence des espèces Ti⁴⁺ (TiO₂).

Le pic d'oxygène O1s (b) peut être décomposé en deux pics principales correspondant aux énergies de liaisons 530.1 eV dans TiO₂ [20] et 532 eV qui est, peut être, relié à l'oxygène

dans OH^- [21] ou une liaison C-O [22] qui vienne de DEG ou probablement à O1s dans le SO_4^{2-} [23] qui est dû à l'oxydation du ZnS en surface.

Les pics de Zn 2p_{3/2} et 2p_{1/2} apparaissent aux énergies de liaisons 1022 eV et 1045 eV, respectivement (c). Nous observons sur le spectre (d) deux pics de soufre vers 162 et 169 eV. Le premier correspond à S^{2-} et le deuxième à SO_4^{2-} . Cette oxydation de surface de nanoparticules de ZnS peut être due à leur petite taille (≈ 3 nm) ou à la réaction d'imprégnation des plaques de TiO_2/Ti dans la solution colloïdale de ZnS qui a été fait en contact de l'air [17-24].

(ii) Nanostructures de CdS/ TiO_2/Ti

La figure III.16 représente les spectres généraux de TiO_2/Ti avant et après l'imprégnation dans la solution de CdS QDs où on peut, clairement, observer les pics de Cd (3d) sur le spectre après imprégnation. Les pics de C (1s), O (1s), et Ti (2p) sont présents sur les deux spectres (a) de TiO_2/Ti et (b) CdS/ TiO_2/Ti .

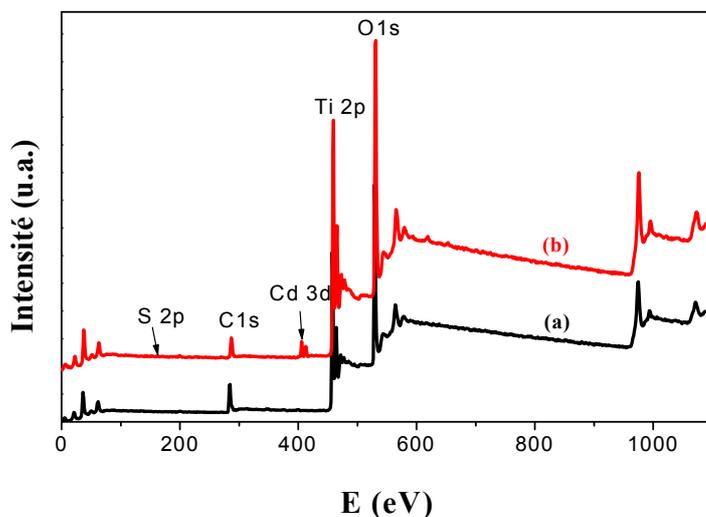


Figure III. 16 Spectre général de l'analyse XPS de (a) TiO_2/Ti et (b) CdS/ TiO_2/Ti .

Les spectres XPS, à haute résolution, des niveaux de cœur Ti (2p), O (1s), Cd (3d) et S (2p) sont représentés sur la figure III.17.

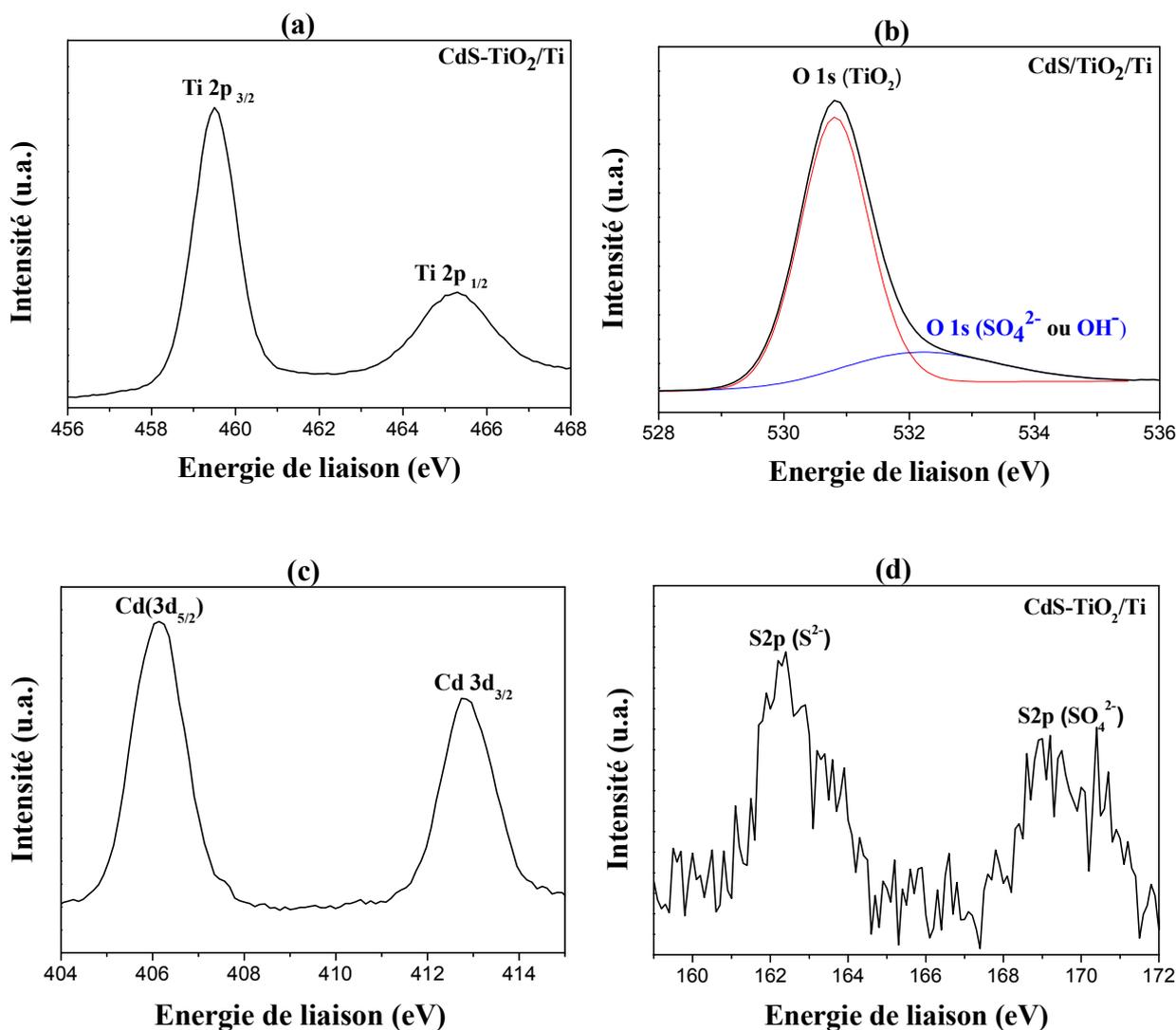


Figure III. 17 Spectres XPS de haute résolution des photoélectrons (a) Ti2p, (b) O1s, (c) Cd3d et (d) S2p présentées sur la surface de CdS/TiO₂/Ti

Dans le cas de CdS/TiO₂/Ti, les pics de photoélectrons sont les suivants:

- Ti 2p_{3/2} et 2p_{1/2}, situés vers 459.5 eV et 465.5 eV, respectivement (a).
- O 1s qui se décompose en deux pics une avec une énergie de liaison de 530.8 eV correspondant à l'oxygène de TiO₂ et un autre pic à 532.2 eV correspondant à l'oxygène de soufre oxydé (b).
- Cd 3d_{5/2} et 3d_{3/2} à 406.1 eV et 412.8 eV, respectivement qui correspondent au cadmium dans le CdS (c).
- S 2p à 162.3 eV qui correspond à S²⁻ dans le CdS et un pic à 269.2 eV de soufre oxydé (SO₄²⁻).

Le tableau suivant (tableau III.3) représente les pics relevés de spectre général des matériaux analysés, TiO_2 , $\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ et $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ avec leurs énergies de liaison et le pourcentage atomique correspondant.

Matériaux	Pics	Energies de liaison E (eV)	Pourcentage atomique At (%)	Rapport atomique
TiO_2/Ti	Ti 2p _{3/2}	458.8	22.25	Ti/O 0.45
	O 1s	530.05	49.97	
$\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$	Ti 2p _{3/2}	458.8	20.13	Ti/O 0.40
	O 1s	530.1	51.13	
	Zn 2p _{3/2}	1022	1.33	Zn/S 2.4
	S 2p	162	0.56	
$\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$	Ti 2p _{3/2}	459.5	25.25	Ti/O 0.42
	O 1s	530.8	59.44	
	Cd 3d _{5/2}	406.1	0.69	Cd/S 1.4
	S 2p	162.3	0.49	

Tableau III.3 Pics relevés sur le spectre général des matériaux TiO_2 , $\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ et $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ et leurs énergies de liaison, pourcentage et rapport atomique.

Nous remarquons que les éléments Zn, Cd et S sont présents en très faible quantité sur les surfaces de nanostructures analysées, ce qui explique bien les résultats DRX trouvés précédemment (absence de pics de ZnS et CdS sur les spectres de DRX).

Le rapport Ti/O est de 0.45 dans le TiO_2 , 0.40 dans le $\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ et 0.42 dans le $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ contre 0.50 pour la stœchiométrie TiO_2 . De plus le rapport Zn/S est de 2.4 contre 1 pour la stœchiométrie ZnS ainsi que le rapport Cd/S est de 1.4 contre 1 pour la stœchiométrie CdS. Cependant, nous pouvons constater qu'une partie de l'oxygène mesuré provient de OH adsorbé et de soufre oxydé.

III.3.3 Etude morphologique

a)- Microscopie électronique à balayage (FEG-MEB)

Nous pouvons observer sur la figure III.18 les nanofibres de TiO_2 avant et après les modifications de surface par les nanoparticules de ZnS et CdS à différents grossissements.

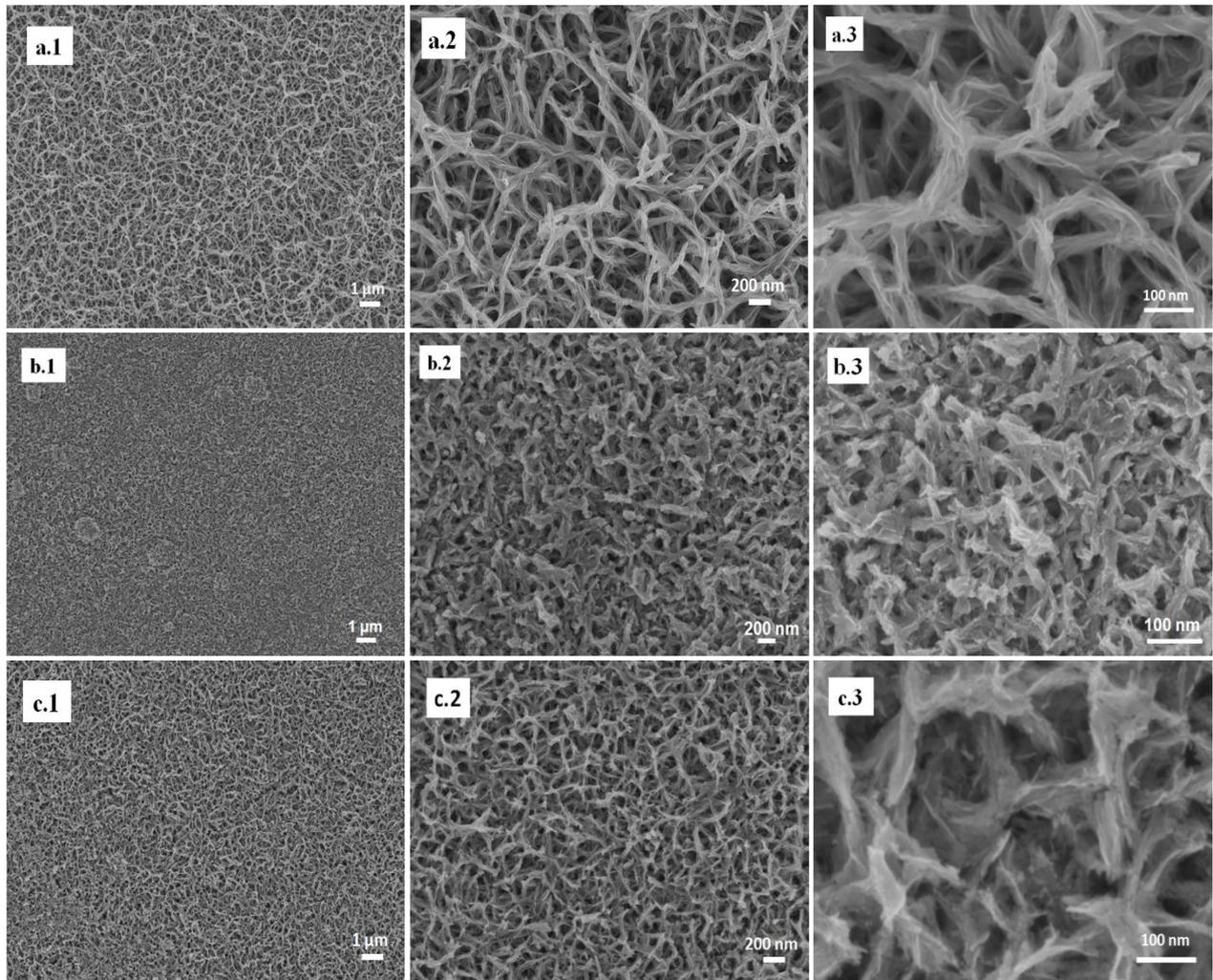


Figure III.18 Photo FEG-MEB de (a1, a2, et a3) nanofibres de TiO_2 , (b1, b2 et b3) nanostructures de $\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ et (c1, c2 et c3) de $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$.

L'observation au FEG-MEB montre que la morphologie des films de TiO_2 n'est pas très différente avant et après le dépôt de QDs. Nous observons sur ces photos, des structures de nanofibres homogènes macro et microporeuses (a1, a2, a3), qui deviennent moins poreuses dans le cas de $\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (b1, b2, b3) et $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (c1, c2, c3) après l'ajout de nanoparticules. Ce qui nous permet de constater que les nanoparticules sont incorporées dans la structure enchevêtrée de nanofibres de TiO_2 . Nous n'avons pas pu voir les nanoparticules de ZnS et CdS sur la surface de TiO_2 nanostructurée par le FEG-MEB à cause de leur petite taille. Cependant nous avons analysé les échantillons par MET à haute résolution pour

confirmer l'existence de nanoparticules de ZnS et de CdS sur la surface de nanofibres de TiO_2 .

b)- Microscope électronique en transmission (HR-MET)

Les images MET à haute résolution de nanostructures QDs-NFs sont reportées sur la figure III.19. Ces images nous permettent de bien observer les QDs de ZnS et de CdS sur les nanofibres de TiO_2 .

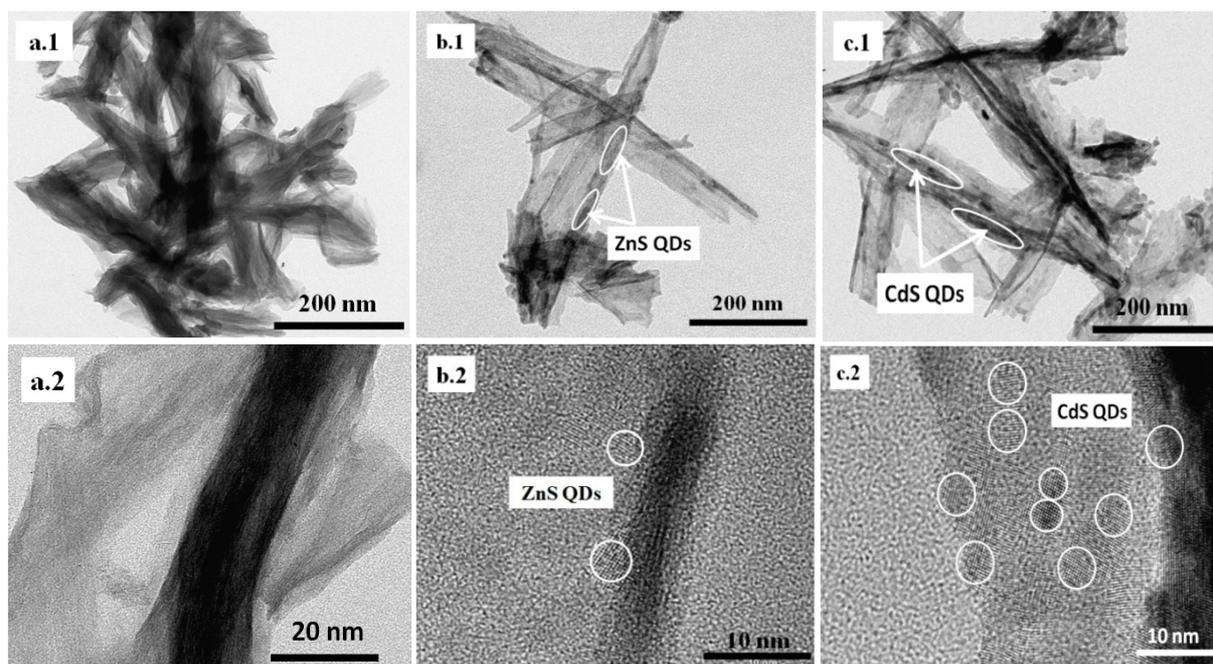


Figure III.19 Image HR-MET de TiO_2 nanofibre (a1, a2), de nanostructures ZnS/ TiO_2 (b1, b2) et de CdS/ TiO_2 (c1, c2).

Les images (a1, a2) représentent la morphologie de nanofibres de TiO_2 avant le dépôt de QDs de ZnS et de CdS, nous observons des nanofibres enchevêtrés de diamètre varié entre 10 à 100 nm. Notons que les nanofibres ont été récupérées de la surface de substrat en introduisant la plaque dans l'éthanol aux ultrasons pendant 45 min, ensuite une goutte de la solution est déposée sur la grille de microscope pour l'analyser au MET (voir partie technique de caractérisation- chapitre II). Il apparaît clairement sur les images de nanostructures ZnS/ TiO_2 et CdS/ TiO_2 que les QDs de ZnS et CdS sont bien déposés sur les nanofibres de l'oxyde de titane (cercles blancs autour des nanoparticules), ce qui confirme l'adhésion des nanoparticules

sur la surface des nanofibres de TiO_2 pour former des nanostructures susceptibles d'être utilisés pour les tests photocatalytiques envisagées, à savoir:

- la photocatalyse dans l'ultra violet utilisant les nanostructures ZnS/TiO_2 ,
- des tests photo-électrochimiques avec les nanostructures CdS/TiO_2 .

III.3.4 Propriétés optiques

A la fin de cette série de caractérisations, la spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse a été faite sur les plaques de TiO_2/Ti avant et après dépôt de ZnS et CdS QDs. Les spectres d'absorption enregistrés sont représentés sur la figure III.20.

Dans le visible, nous observons une légère absorption pour le $\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (a) entre 400 nm et 600 nm, par contre, elle est bien remarquée sur le spectre de $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (c).

Dans l'UV, le spectre d'absorption augmente rapidement jusqu'à atteindre un maximum à 300 nm pour les trois matériaux TiO_2/Ti , $\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ et $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$. L'intensité d'absorption est considérablement réduite dans le cas des $\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ et elle est maximale dans le cas de $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$. Cette différence d'absorption observée sur les nanofibres après le dépôt des QDs peut être due à l'absorption supplémentaire de CdS . Cependant, l'ajout du ZnS dégrade l'absorption de nanofibres de TiO_2 dans le domaine UV.

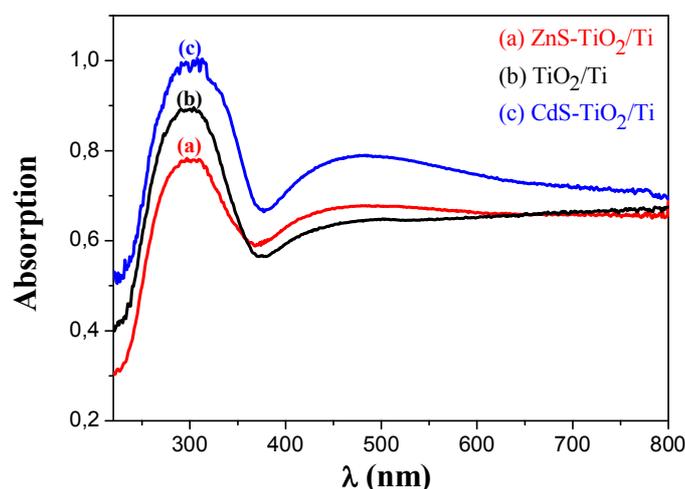


Figure III. 20 Courbes d'absorption de (a) $\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$, (c) $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ et (b) de nanofibres de dioxyde de titane.

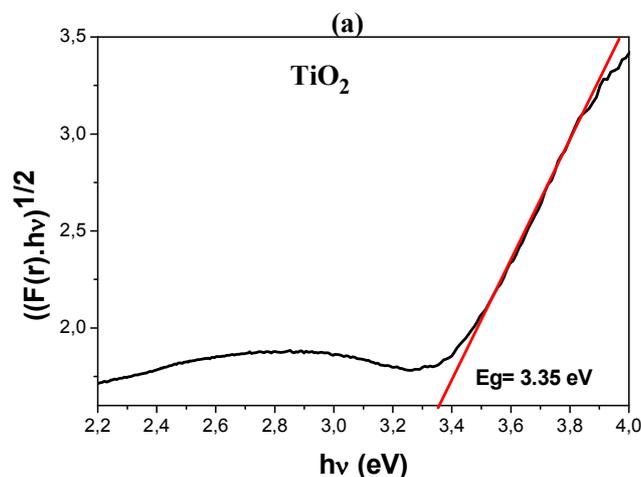
Au-delà, il est possible de calculer les valeurs de gap de dioxyde de titane nanostructuré avant et après l'ajout de ZnS et CdS QDS.

Le dioxyde de titane est un semiconducteur à bande interdite indirecte, tandis que le ZnS et CdS sont des semiconducteurs de bande directe. Pour cela nous appliquons deux méthodes pour calculer le gap de TiO₂ avec et sans QDs selon la formule suivante [25-26]:

$$(F(R) \times h\nu) = k \times (h\nu - E_g)^n \quad (\text{III. 5})$$

Où $F(R)$ fonction de réflexion, k est une constante, $h\nu$ est l'énergie des photons, E_g le gap optique, n caractérise l'absorption optique et vaut théoriquement 1/2, 2, 3/2 ou 3 pour des transitions directes permises, indirectes permises, directes non permises et indirectes non permises, respectivement. Dans ce travail nous avons utilisé la valeur $n=2$ pour le TiO₂ et 1/2 pour le ZnS et CdS respectivement. Nous avons tracé $(F(R) \times h\nu)^{1/2}$ et $(F(R) \times h\nu)^2$ Vs $h\nu$ (figure III.21). L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe en fonction de l'énergie, au point où l'absorption est nulle ($F(R) \times h\nu = 0$) permet de déterminer directement la valeur du gap optique [27-28].

Les valeurs de gap trouvées par le calcul graphique sont 3.35 eV, 3.56 eV et 3.40 eV pour les nanostructures TiO₂ (a), ZnS/TiO₂ (b) et CdS/TiO₂ (c) respectivement. Il apparaît que ces valeurs de gap sont légèrement grandes par rapport à celle de TiO₂ massif qui est environ de 3.2 eV pour l'anatase. La différence entre les valeurs de gap calculée et celle du matériau massif TiO₂, est peut être, dû à la taille réduite de structure cristalline de nanofibres et son effet quantique. Cette valeur de gap est augmentée après le dépôt de QDs, peut résulter de la contribution pondérée entre les NFs et les QDs.



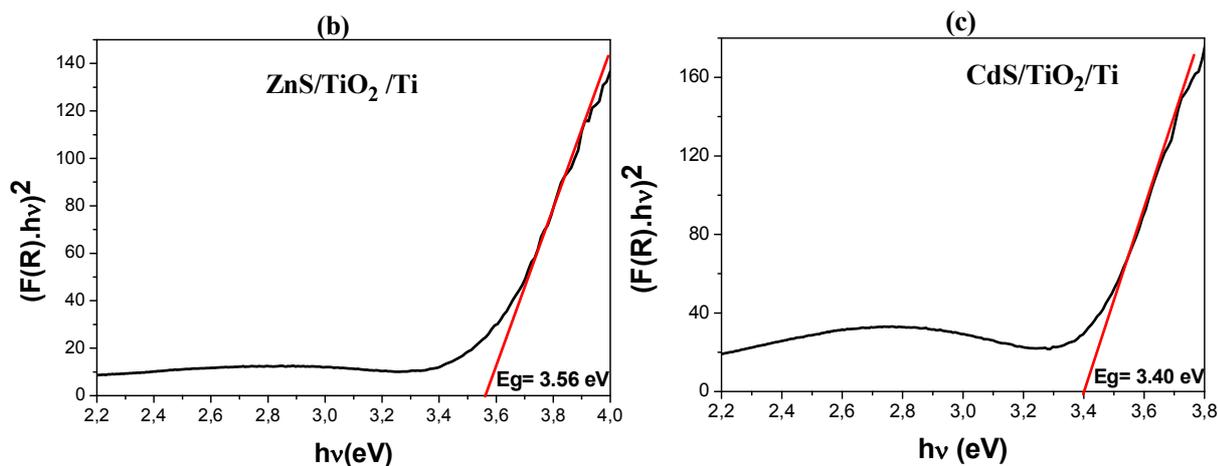


Figure III. 21 Détermination de gap de nanostructures (a) TiO₂, (b) ZnS/TiO₂ et (c) CdS/TiO₂

III.4 Conclusion

Le présent chapitre rassemble les caractérisations physico-chimiques des matériaux préparés de dioxyde de titane nanostructurés, de QDs de sulfure de zinc et sulfure de cadmium et de films nanostructurés de type ZnS/TiO₂ et CdS/TiO₂.

L'analyse par DRX de TiO₂ nanostructuré, déposé sur des plaques de titane métallique, a révélée la présence de la phase anatase dans tous les échantillons synthétisés à 80° et 100°C. La phase rutil devient prépondérante dans TiO₂ préparé à 100 °C pendant 72 heures. Nous avons également étudié l'influence de paramètres de synthèses, temps et température, sur la morphologie et la taille de nanofibres. L'étude par microscopie électronique à balayage montre que la morphologie de TiO₂ passe de nanofibres à 24 h aux nanofeuilles à 48 h et nanobatonets à 72 h de traitement hydrothermale.

La caractérisation des échantillons par la spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse, montre que l'ajout des QDs peut améliorer l'absorption dans le domaine de la lumière visible

Il a été montré qu'il était possible de remédier aux problèmes d'agrégation de QDs en diminuant la concentration en précurseurs métalliques et en rajoutant dans le milieu réactionnel dès le début de la synthèse un agent dispersant de type surfactant TOPO. Enfin nous avons pu sélectionner les meilleurs systèmes pour préparer des nanostructures de bonne qualité pour réaliser des applications photocatalytiques.

L'analyse XPS de ZnS/TiO₂ et de CdS/TiO₂ a montré l'existence de QDs sur la surface de nanofibres de TiO₂, ce résultat a été prouvé par le microscope électronique en transmission à haute résolution qui a mis en évidence l'adhésion entre les QDs et les NFs.

III.5 Références

- [1] J.P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronc, P. Euzen, Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling, *J.Mater. Chem*, 14 (2004) 3281-3288.
- [2] C. Feldmann, C. Metzmacher, Polyol mediated Synthesis of nanoscale Sulfides MS (M = Zn, Cd, Hg), *J. Mater. Chem*, 11 (2001) 2603-2609.
- [3] C.M. Niemeyer, Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: Biotechnology meets materials science, *Angew. Chem. Int. Ed*, 40 (2001) 4128–4158
- [4] P. Tyagi, A. G. Vedeshwar, Grain size dependent optical band gap of CdI₂ films, *Bull. Mater. Sci*, 24(3) (2001) 297-300.
- [5] S. Varghese, M. Iype, E. J. Mathew, C. S. Menon, Determination of the energy band gap of thin films of cadmium sulphide, copper phthalocyanine and hybrid cadmium sulphide/copper phthalocyanine from its optical studies, *Materials Letters*, 56 (2002) 1078-1088.
- [6] C. M. Joseph, P. R. Binu, K. Shreekrishnakumar, C. S. Menon, Preparation and physical properties of CuPc substituted sodium borate glass matrix, *Materials Letters*, 53 (2002) 326.
- [7] N. Soltani, E. Saion, M. Z. Hussein, M. Erfani, A. Abedini, G. Bahmanrokh, M. Navasery and P. Vaziri, Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue in the Presence of Photocatalytic ZnS and CdS Nanoparticles, *Int. J. Mol. Sci*, 13 (2012) 12242–12258.
- [8] Y. Nakaoka, Y. Nozaka, Electron Spin Resonance Study of Radicals Produced by Photoirradiation on Quantized and Bulk ZnS Particles, *Langmuir*, 13(4) (1997) 708-713.
- [9] K. Winkelmann, T. Noviello, S. Brooks, Preparation of CdS nanoparticles by first-year undergraduates, *J. Chem. Educ*, 84 (2007) 709-710.
- [10] G. Pellegrini, G. Mattei, and P. Mazzoldi, Finite depth square well model: Applicability and limitations, *J. Appl. Phys*, 97 (2005) 073706-073714.
- [11] N. Soltani, E. Saion, M. Z. Husseina, A. Bahrami, K. Naghavi, R. BT. Yunus, Microwave irradiation effects on hydrothermal and polyol synthesis of ZnS nanoparticles, *Chalcogenide Letters*, 9(6) (2012) 265 – 274.

- [12] J. P. Borah, J. Barman, K. C. Sarma, Structural and optical properties of ZnS nanoparticles, *Chalcogenide Letters*, 5(9) (2008) 201-208
- [13] M. Gaceur, M. Giraud, M. Hemadi, S. Nowak, K. David, J. P. Quisefit, N. Menguy, M. Boissiere and S. Ammar, Polyol-synthesized $Zn_{0.9}Mn_{0.1}S$ nanoparticles as potential luminescent and magnetic bimodal imaging probes: synthesis, characterization, and toxicity study, *J. Nanopart. Res.*, 14 (2012) 932–940.
- [14] N. Soltani, E. Gharibshahi, E. Saion, Band gap of cubic and hexagonal CdS quantum dots-experimental and theoretical studies, *Chalcogenide Letters*, 9 (7) (2012) 321–328.
- [15] S. S. Liji Sobhana, M. Vimala Devi, T. P. Sastry, A. B. Mandal, CdS quantum dots for measurement of the size-dependent optical properties of thiol capping, *J. Nanoparticles Res.*, 13 (2011) 1747-1757.
- [16] P. Kumar, D. Kukkar, A. Deep, S. C. Sharma, L. M. Bharadwaj, Synthesis of mercaptopropionic acid stabilized CdS quantum dots for bioimaging in breast cancer *Adv. Mat. Lett.*, 3(6) (2012), 471-475.
- [17] S. Chaguetmi, F. Mammeri, S. Nowak, P. Decorse, H. Lecoq, M. Gaceur, J. Ben Naceur, S. Achour, R. Chtourou, S. Ammar, Photocatalytic activity of TiO_2 nanofibers sensitized with ZnS quantum dots, *RSC Adv.*, 3 (2013) 2572-2581.
- [18] D. C. Onwudiwe, P. A. Ajibade, ZnS, CdS and HgS Nanoparticles via Alkyl-Phenyl Dithiocarbamate Complexes as Single Source Precursors, *Int. J. Mol. Sci.* 12 (2011) 5538-5551.
- [19] A. Hasselbarth, A. Eychmuller, H. Weller, Detection of shallow electron traps in quantum sized CdS by fluorescence quenching experiments, *Chem. Phys. Lett.*, 203 (1993) 271-276.
- [20] G. Hopfengärtner, D. Borgmann, I. Rademacher, G. Wedler, E. Hums, G. W. Spitznagel, XPS studies of oxidic model catalysts: Internal standards and oxidation numbers, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 63 (1993) 91-116.
- [21] A. M. Beccaria, G. Castello, G. Poggi, Influence of passive film composition and sea water pressure on resistance to localised corrosion of some stainless steels in sea water, *British Corrosion Journal*, 30 (4) (1995) 283-287

- [22] B.A. DE Angelis, C. Rizzo, S. Contarini, S.P. Howlett, XPS study on the dispersion of carbone additives in silicon carbide powders, *Applied Surface Science*, 51 (1991) 177-183.
- [23] A.R. Brooks, C.R. Clayton, K. Doss, Y.C. Lu, On the Role of Cr in the Passivity of Stainless Steel, *Journal Electrochem. Soc.*, (1986), 2459-2464.
- [24] J. S. Jang, H. G. Kim, U. A. Joshi, J. W. Jang and J. S. Lee, Fabrication of CdS nanowires decorated with TiO₂ nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5975–5980.
- [25] D.R. Coronado, G.R. Gattorno, M.E.E. Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology*, 19(14) (2008) 10.
- [26] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor, *J Phys Chem*, 99 (1995) 16646–16654.
- [27] J. S. Jang, H. G. Kim, U. A. Joshi, J. W. Jang and J. S. Lee, Fabrication of CdS nanowires decorated with TiO₂ nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5975–5980.
- [28] H. Fujii, K. Inata, M. Ohtaki, K. Eguchi and H. Arai, Synthesis of TiO₂/CdS nanocomposite via TiO₂ coating on CdS nanoparticles by compartmentalized hydrolysis of Ti alkoxide, *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 527–532

Chapitre IV

Applications photocatalytiques

Dans ce chapitre nous allons présenter l'efficacité des matériaux préparés; ZnS/TiO₂/Ti et CdS/TiO₂/Ti.

Il est divisé en deux parties, la première partie est consacrée à la dégradation photocatalytique de polluants organiques (bleu de méthylène) en utilisant ZnS/TiO₂/Ti. Dans la deuxième partie nous avons présenté les tests photo-électrochimiques effectués sur les nanofibres de TiO₂ photosensibilisées par CdS QDs.

IV.1 Photodégradation du bleu de méthylène (BM)

Introduction

La photocatalyse consiste en l'accélération d'une réaction chimique grâce à l'absorption de photons par un semi-conducteur. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [1] :

- Transfert des molécules de la phase liquide vers la surface à travers la couche limite
- Adsorption en surface de photocatalyseur
- Réaction de la molécule adsorbée
- Désorption des produits de réaction
- Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

Cette partie de travail consiste à réaliser des tests photocatalytiques sur les matériaux nanostructurés de TiO₂ que nous avons préparés précédemment, avant et après modification de surface par les QDs de ZnS.

IV.1.1 Partie expérimentale

IV.1.1.1 Choix du bleu de méthylène

Le polluant choisi pour cette étude est le bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium dont la formule est donnée sur la Figure IV.1.

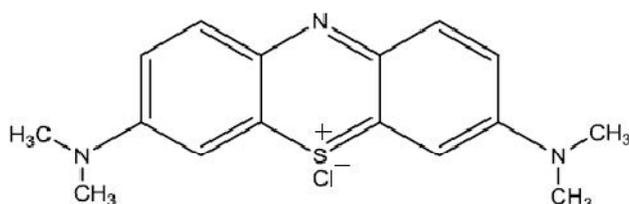


Figure IV. 1 Formule chimique du bleu de méthylène

Il s'agit d'un colorant cationique basique largement utilisé comme indicateur coloré redox, colorant histologique ou antiseptique par exemple. Il est également largement utilisé comme molécule modèle de polluant car, même si c'est une molécule peu dangereuse du point de vue environnemental, il présente une réactivité assez similaire aux polluants aromatiques du fait de sa structure. De plus, sa cinétique de dégradation est facile à suivre par spectroscopie UV-visible du fait de sa coloration bleue intense, ce qui nous permet de suivre la dégradation selon la décoloration de la solution.

Dans cette étude, une solution mère de bleu de méthylène a été préparée (de concentration 10 mg. l^{-1}). Cette solution est analysée par spectroscopie UV-visible. Le spectre d'absorption du bleu de méthylène est donné au niveau de la Figure IV. 2. On observe deux pics principaux à $\lambda = 614 \text{ nm}$ et $\lambda = 660 \text{ nm}$. Afin d'effectuer des mesures cinétiques, il nous a fallu dans un premier temps obtenir une courbe d'étalonnage. Nous choisissons la valeur maximale de l'absorbance à 660 nm [2] dans toute l'étude qui suit.

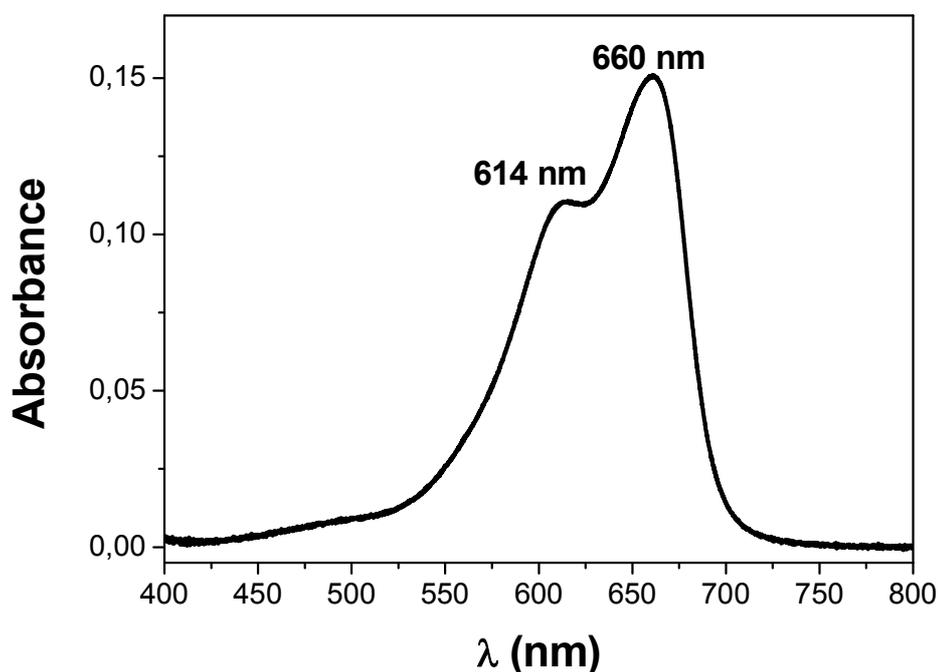


Figure IV. 2 Spectre UV-visible du bleu de méthylène de concentration 10 mg. l^{-1}

IV.1.1.2 Courbe d'étalonnage

On prépare des solutions de BM de différentes concentrations (40, 50, 60 et 80 %), ensuite on enregistre les spectres d'absorption de chaque solution en fonction de la longueur d'onde (figure IV.3). L'absorbance à une longueur d'onde de 660 nm est représentée en fonction de la concentration en bleu de méthylène sur la figure IV.4 qui représente une droite linéaire avec une régression de 0.9999.

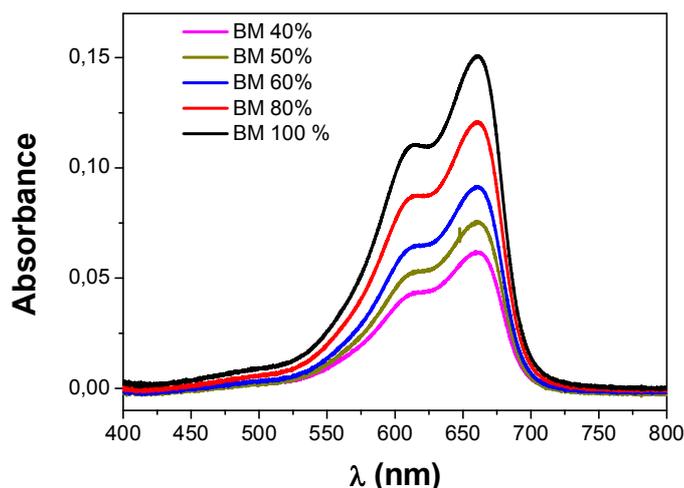


Figure IV. 3 Spectre UV- visible du BM à différentes concentrations

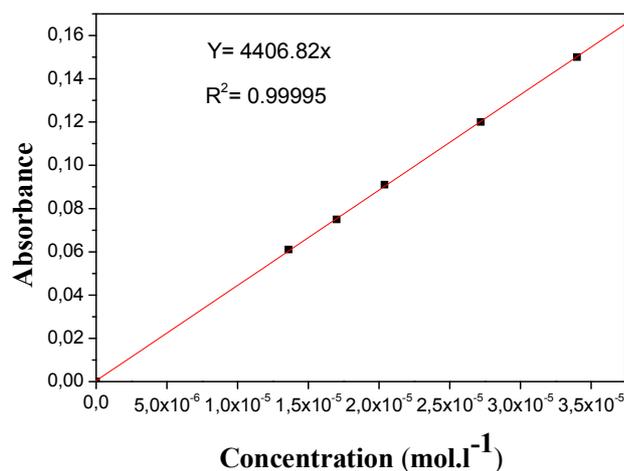


Figure IV.4 Etalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène, BM, à la longueur d'onde $\lambda = 660$ nm

IV.1.1.3 Source lumineuse

La source de lumière est un facteur très important dans les tests photocatalytiques. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requis dans le processus. La photocatalyse hétérogène repose sur l'irradiation d'un semi conducteur par un rayonnement UV. Le rayonnement UV possède plus de propriétés quantiques que le rayonnement visible ou infra-rouge. La lumière ultra-violette est généralement scindée en trois parties suivant les effets qu'elle produit [3] UV- A (315 – 400 nm), UV- B (280- 315 nm) et UV- C (100- 280 nm). La région UV-A est le type de rayonnement le moins nuisible. On l'appelle souvent lumière noire, elle est utilisée pour exciter des matériaux fluorescents pour émettre une lumière visible, qui apparaît dans le noir. C'est le domaine de rayonnement le plus utilisé en photocatalyse. En effet c'est dans ce domaine qu'absorbe le semi-conducteur TiO_2 .

Dans ce travail nous avons utilisés une lampe UV (VL-6.LC à 365 nm) de puissance 12 W, fabriquée par VILBER-Germany.

IV.1.1.4 Protocole expérimentale

L'échantillon est introduit dans une solution du BM de concentration 10 mg.l^{-1} . L'ensemble est mis sous agitation douce et sous irradiation UV, afin d'homogénéiser la solution et maintenir les conditions constantes d'adsorption/désorption durant l'irradiation UV.

Avant irradiation, le système est maintenu dans le noir pendant 30 min afin d'obtenir un équilibre d'adsorption du BM à la surface du photocatalyseur. Aucune variation significative du BM n'a été observé durant cette étape de stabilisation, quelque soit la nature des échantillons analysés. Après cette étape l'ensemble est irradié. Les mesures cinétiques ont été réalisées à température ambiante. Le chronomètre est déclenché au début d'irradiation. La conversion du bleu de méthylène est mesurée au cours du temps par spectroscopie UV-visible.

Le montage expérimental est représenté sur la figure IV.5. Les tests de dégradation ont été effectués en gardant le même mode opératoire pour toutes les expériences de photodégradation. Le montage est relié à un système de refroidissement pour maintenir la température de réaction à la température ambiante et éviter l'évaporation de la solution au cours des tests réalisés.

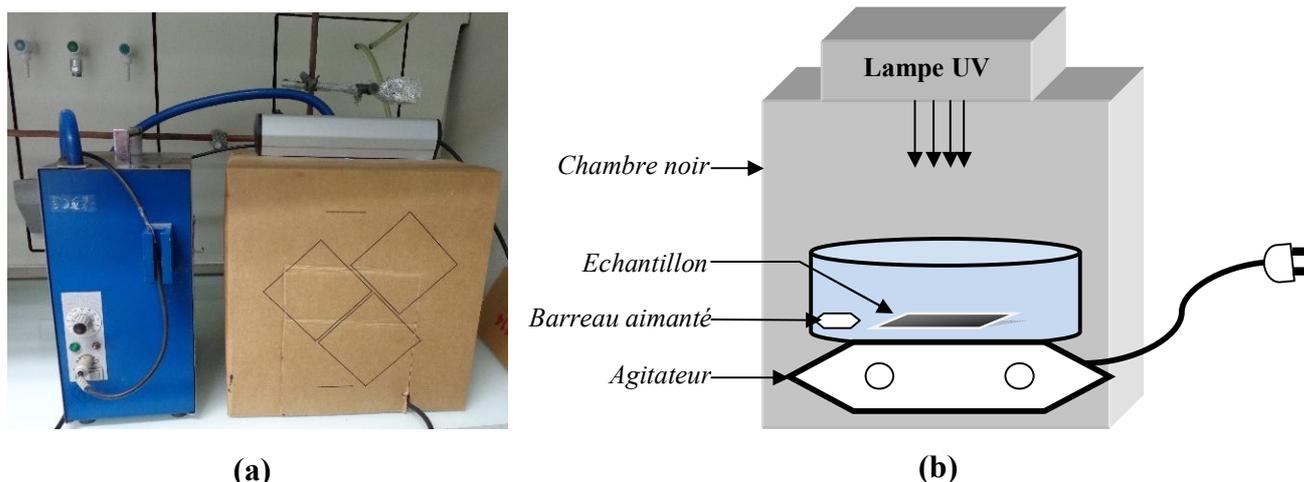


Figure IV.5 (a) Photographie représentant le montage expérimental avec système de refroidissement (b) Schéma du montage.

IV.1.2 Résultats et discussion

IV.1.2.1 Tests photocatalytiques par le dioxyde de titane nanostructurés

Les solutions de BM prélevées, au cours de la photodégradation, ont été analysées par spectroscopie UV-visible qui nous a permis de tracer les courbes de l'absorbance en fonction de longueur d'onde, et à l'aide de la courbe d'étalonnage nous déterminons la concentration de BM. Au-delà, nous pouvons obtenir la variation de concentration en fonction du temps (Les calculs effectués sont présentés dans les tableaux de l'annexe 1)

La figure IV.6 représente la cinétique de photodégradation de BM par les différents photocatalyseurs de dioxyde de titane de différentes nanostructures, (a) échantillons préparés à 80 °C et (b) échantillons préparés à 100 °C.

Nous observons sur la figure IV.6 (a) que le TiO_2/Ti synthétisé pendant 24 heures représente une photodégradation rapide par rapport aux deux autres échantillons traités pendant 48h et 72h, respectivement. Le dernier point de prélèvement après 12 h de cinétique nous a montré que le TiO_2/Ti synthétisé pendant 48 h donne une meilleure dégradation. La figure IV.7 représente la photographie des solutions finales de BM après la photodégradation durant 22 heures de réaction. Il est clair que la décoloration de BM par l'échantillon AT0-24-80 est la plus importante. Ce qui confirme le résultat trouvé précédemment.

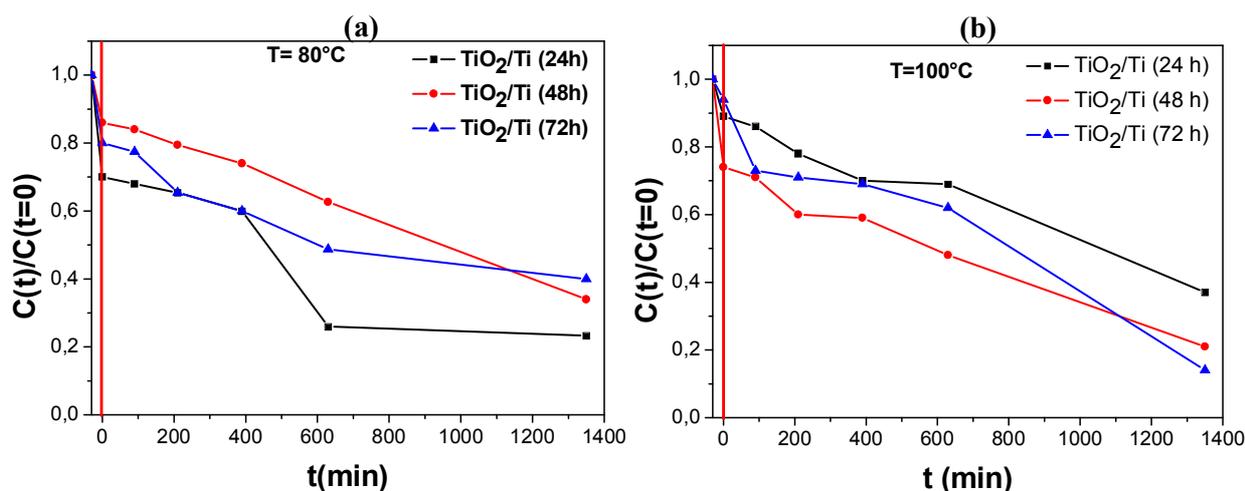


Figure IV.6 Cinétique de la photodégradation de BM par le dioxyde de titane nanostructuré, (a) échantillon préparé à 80°C et (b) échantillon préparé à 100°C

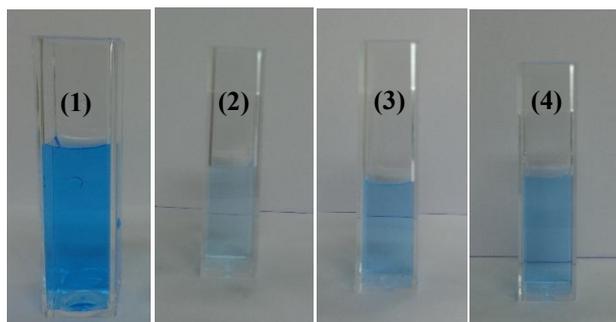


Figure IV.7 Photographie de solution finale de BM dégradé par le dioxyde de titane nanostructuré préparé à 80°C . (1) BM- solution initial, (2) AT0-24-80, (3) AT0-48-80, (4) AT0-72-80

Par contre, sur la figure IV.7 (b), pour les échantillons préparés à 100°C , le TiO_2/Ti synthétisé pendant 48 heures possède l'activité photocatalytique la plus importante durant 10 heures de cinétique. Ensuite, nous remarquons que la photodégradation par l'échantillon AT0-72-100 est la plus rapide parmi les trois échantillons. Ce résultat est bien remarquable sur la photographie (4) de BM où la décoloration de solution est presque complète (figure IV.8).

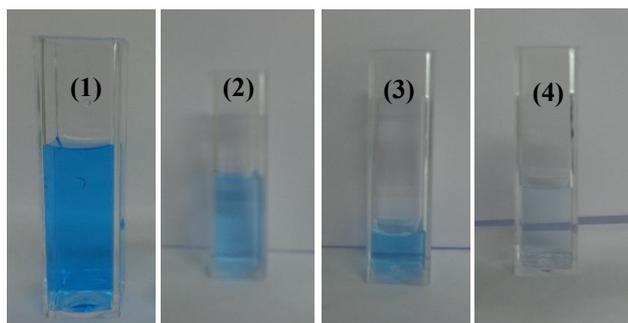


Figure IV.8 Photographie de solution finale de BM dégradé par le dioxyde de titane nanostructuré préparé à 100°C. (1) BM- solution initial, (2) AT0-24-100, (3) AT0-48-100, (4) AT0-72-100

La figure IV.9 représente la variation de l'absorbance en fonction de longueur d'onde de la solution finale du BM, analysé par la spectroscopie UV-visible (a) pour des échantillons préparés à 80 °C et (b) pour des échantillons préparés à 100°C.

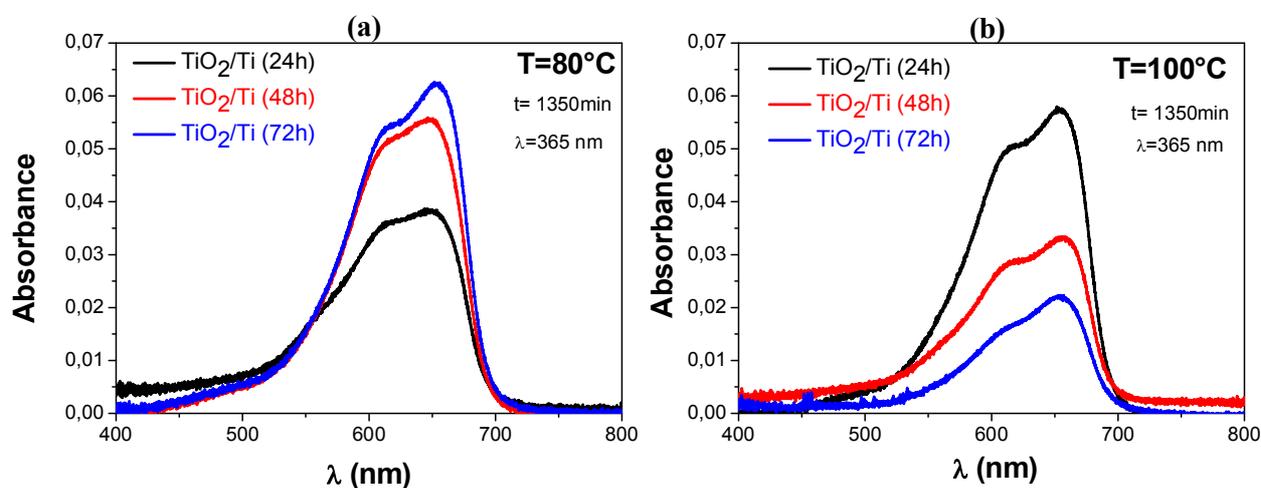


Figure IV.9 Variation de l'absorbance en fonction de longueur d'onde de la solution finale du BM (a) pour des échantillons préparés à 80 °C et (b) pour des échantillons préparés à 100°C.

❖ Taux de conversion

Afin de mieux comprendre les résultats obtenus, nous avons calculé le taux de conversion (τ) de la photodégradation du BM par l'ensemble d'échantillons. Ce taux

représente le rapport entre la quantité de réactif transformée et la quantité initiale, en utilisant l'équation suivante :

$$\tau = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

C_0 : la concentration initiale de BM ($3.40 \cdot 10^{-5}$ mol/l), C_t : concentration à l'instant t (voir annexe 1).

La Figure IV.10 représente l'évolution temporelle du taux de conversion du bleu de méthylène pour l'ensemble des expériences, calculé à l'aide de l'équation IV.1.

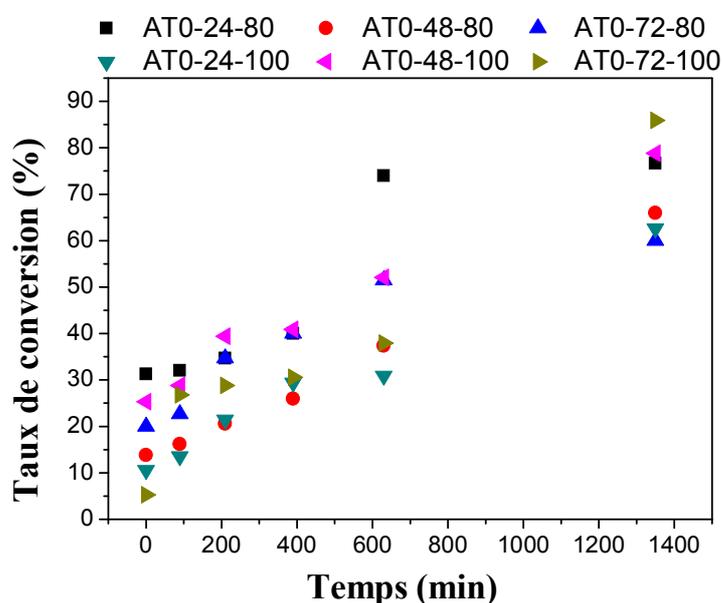


Figure IV.10 Evolution temporelle du taux de conversion du BM au cours de sa dégradation photocatalytique par le dioxyde de titane de différentes nanostructures

Nous observons que le BM est dégradé à plus de 85 % pour TiO_2/Ti synthétisé à 100 °C pendant 72 heures, à 79 % pour 48 heures et à 76 % pour TiO_2/Ti synthétisé à 80 °C pendant 24 heures. Le tableau IV.1 représente les valeurs du taux de conversion de la solution finale dégradée par les différentes nanostructures de TiO_2/Ti . Le taux de conversion varie significativement selon la morphologie de TiO_2 nanostructuré.

Echantillon	AT0-24-80	AT0-48-80	AT0-72-80	AT0-24-100	AT0-48-100	AT0-72-100
τ (%)	76	66	60	63	79	86

Tableau IV.1 Taux de conversion de la solution finale de BM photodégradée par différentes nanostructures de TiO_2/Ti

Il est bien évident sur la figure IV.10 que la dégradation est plus rapide pour AT0-24-80 après 3 heures de dégradation. Par contre elle est plus importante pour AT0-72-100 après 6 heures de dégradation. Nous observons également que la dégradation par tous les échantillons est lente au début de cinétique ensuite elle devient rapide après 6 heures de réaction. Dans ce cas nous pouvons expliquer cette variation du taux de dégradation par les paramètres suivants : la morphologie de la couche de TiO_2 nanostructuré déposée sur la plaque métallique, l'épaisseur de la couche déposée et également de la porosité de la couche, tous ces paramètres jouent un rôle très important dans l'efficacité de l'activité photocatalytique.

L'augmentation de la surface spécifique et la réduction de la taille de nanofibres de TiO_2 permet également d'accroître l'efficacité de la photocatalyse, [35-36].

IV.1.2.2 Tests photocatalytiques du $ZnS/TiO_2/Ti$

(i) Effet de photosensibilisation de TiO_2 par ZnS QDs sur l'activité photocatalytique

Les tests de cinétique ont été effectués sur trois échantillons, afin d'étudier l'effet de ZnS QDs sur l'activité photocatalytique :

- TiO_2/Ti : un échantillon de référence avant de modifier la surface par les QDs (synthétisé à $80^\circ C$ pendant 24 heures)
- ZnS/Ti : des QDs de ZnS déposés sur une plaque de titane métallique
- $ZnS/TiO_2/Ti$

Les tests de dégradation ont été effectués en gardant le même mode opératoire utilisé précédemment. L'échantillon de surface $1 \times 1 \text{ cm}^2$ est introduit dans 5 ml de solution du BM de concentration 10 mg. l^{-1} . L'ensemble est mis sous agitation douce et sous irradiation UV. Avant irradiation, le système est maintenu dans le noir pendant 30 min afin d'obtenir un équilibre d'adsorption du BM à la surface du photocatalyseur.

La figure IV.11 représente la cinétique de photodégradation du BM par les échantillons ZnS/Ti (a), TiO₂/Ti (b) et ZnS/TiO₂/Ti (c).

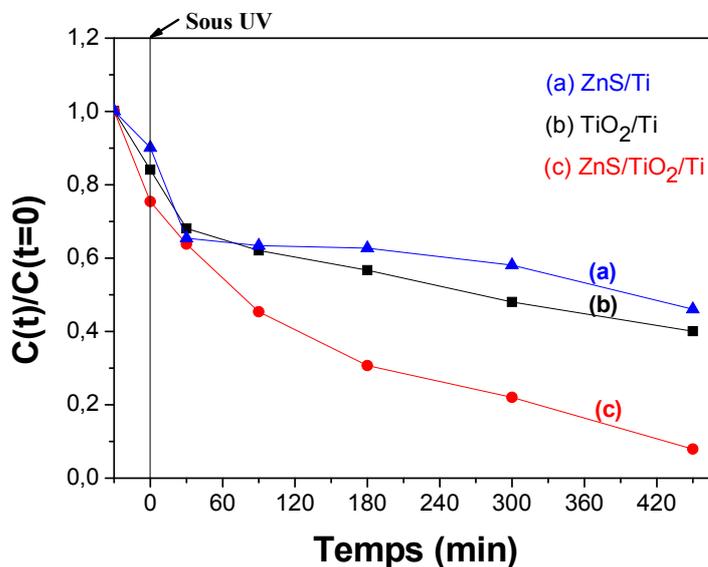


Figure IV.11 Cinétique de la photodégradation du BM par (a) ZnS/Ti, (b) nanofibres de dioxyde de titane et (c) ZnS/TiO₂/Ti

Nous observons sur la figure IV.11 que la dégradation du BM par ZnS/TiO₂/Ti est plus rapide et plus importante, comparé aux nanofibres de dioxyde de titane et aux nanoparticules du sulfure de zinc seules. Ce résultat peut être expliqué par l'effet de photosensibilisation de nanofibres par les QDs [4]. La figure IV.12 représente la variation de l'absorbance du BM en fonction de longueur d'onde après trois heures de dégradation. On remarque que l'absorbance est diminuée d'un rapport de $\frac{1}{2}$ dans le cas de dégradation par le TiO₂ (c) et environ $\frac{1}{4}$ dans le cas des nanostructures ZnS/TiO₂ (d), par rapport à la solution initiale de BM sans traitement (a). Nous observons également la décoloration du BM sur la figure IV.13 qui montre la différence entre les solutions dégradées par TiO₂/Ti (2), celle dégradée par ZnS/TiO₂/Ti (3) et la solution de référence avant dégradation (1). Nous remarquons que la couleur bleue de la solution sur la photographie (3) est presque disparue. Ce qui nous permet de constater que l'ajout de QDs de ZnS sur les NFs de TiO₂ augmente l'activité photocatalytique.

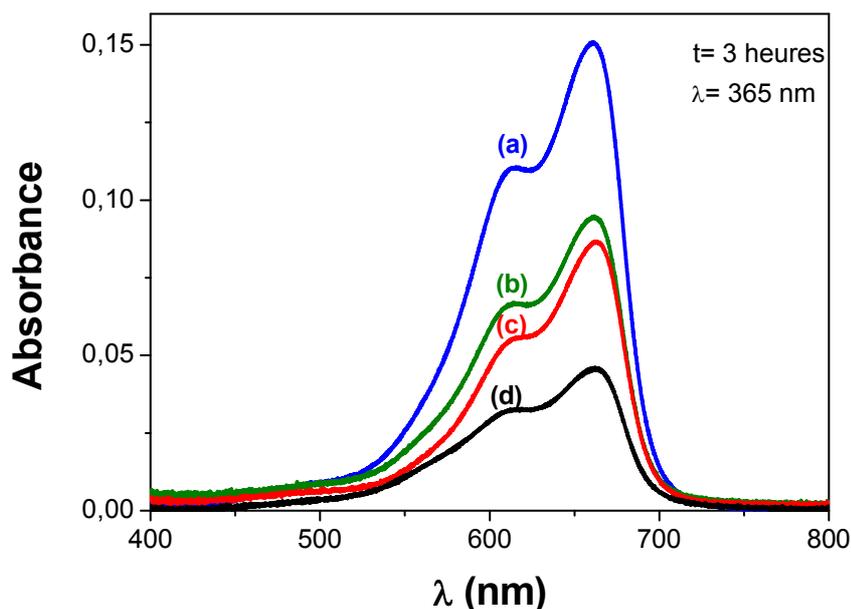


Figure IV.12 Variation de l'absorbance de la solution du BM après 3 heures de dégradation (a) solution initiale de BM, (b) ZnS/Ti, (c) nanofibres de dioxyde de titane et (d) ZnS/TiO₂/Ti

❖ Taux de conversion

Le calcul du taux de conversion du BM dégradé par les trois échantillons ZnS/Ti, TiO₂/Ti et ZnS/TiO₂/Ti confirme évidemment les résultats observés précédemment. On peut remarquer sur la figure IV.14 que le BM est photodégradé à 93 % par les nanocomposite ZnS/TiO₂/Ti, à 60 % par les nanofibres de TiO₂ et 51 % par le ZnS. En plus, la dégradation est devenue plus rapide après 30 min de réaction pour le ZnS/TiO₂, mais elle est un peu plus lente dans le cas de TiO₂ et de ZnS.

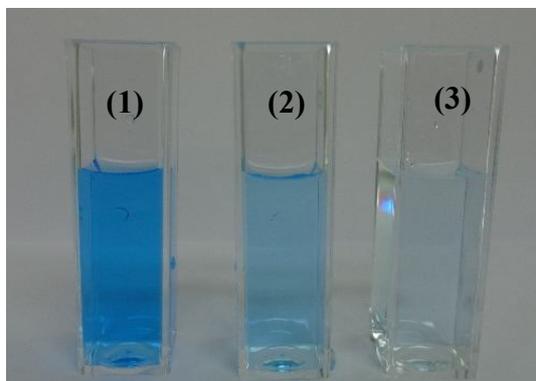


Figure IV.13 Photographie de la solution finale du BM dégradé par, nanofibres de dioxyde de titane(2) et ZnS/TiO₂/Ti (3)

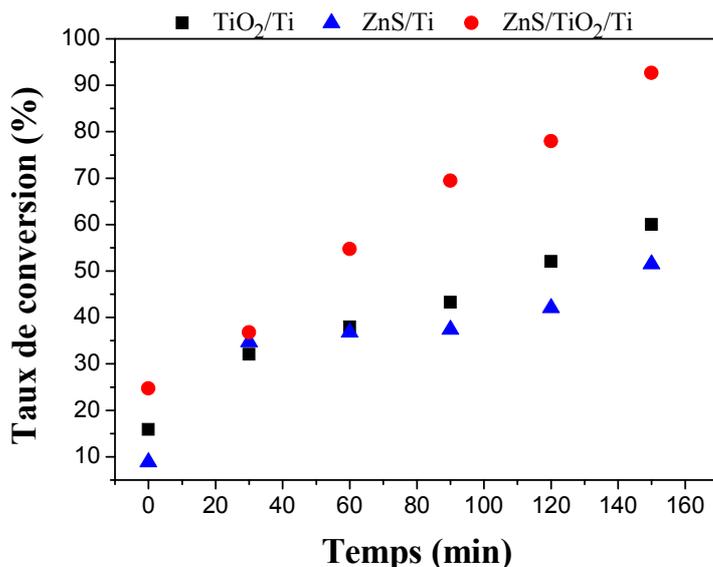


Figure IV.14 Evolution temporelle du taux de conversion du BM au cours de la photodégradation par le ZnS/Ti, nanofibres de TiO₂/Ti et ZnS/TiO₂/Ti

Le mécanisme de sensibilisation du TiO₂ par ZnS QDs est illustré par le schéma proposé dans la figure IV.15. Ce mécanisme peut être expliqué comme suit: la lumière UV fournit les photons nécessaires pour générer des paires électron-trou dans le ZnS. Les électrons de la bande de conduction (BC) de ZnS sont rapidement transférés à la bande de conduction du TiO₂, de sorte que des électrons supplémentaires entrent dans la bande de conduction de TiO₂, tandis que les trous sont augmentés restent dans la bande de valence (BV) de ZnS par transfert à partir de la bande de valence de TiO₂. Ces paires électron-trou photo-générés facilitent les réactions d'oxydo-réduction par la formation de radicaux adsorbés sur la surface du photocatalyseur ZnS/TiO₂.

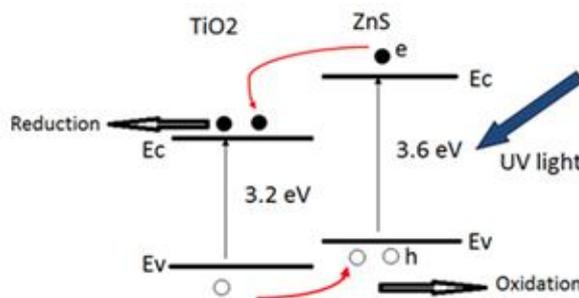


Figure IV.15 Schéma représentant le mécanisme de sensibilisation de TiO₂ par ZnS QDs.

(ii) Caractérisation des nanostructures après les tests photocatalytiques

Les figures IV.16 et IV.17 représentent les analyses par FEG-MEB et XPS, respectivement, effectuées sur les photocatalyseurs étudiés après 10 cycles de réaction. Les images MEB montrent que la stabilité de microstructure de photocatalyseurs paraît maintenue. En effet, presque la même morphologie fibreuse est observée dans les deux échantillons; TiO₂ (a) et ZnS/TiO₂/Ti (b) et la même composition chimique également, comme il est montré sur le spectre général de l'XPS.

Les spectres XPS de haute résolution sont enregistrés, aucun changement significatif n'apparaît sur l'état d'oxydation du zinc ou de cation de titane (figure IV.18 (a) et (b)). Dans le cas du photocatalyseur ZnS/TiO₂/Ti, nous observons une oxydation de surface qui est apparaît sur le spectre de soufre où les rapports atomiques des espèces S²⁻ et SO₄²⁻ sont environ 57 et 43% respectivement (figure IV.18c) qui sont très proches de ceux de l'échantillon hybride avant d'effectuer les tests photocatalytiques qui sont environ 59 et 41%, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec les rapports en surface atomique en volume de particules de ZnS environ 2 nm.

La sensibilité de TiO₂ par ZnS QDs a été déjà observée dans des travaux antérieurs, en utilisant d'autres voie chimique et / ou physique pour préparer des photocatalyseurs de type nanocomposites ZnS/TiO₂ [5-6]. Mais systématiquement ils n'ont pas étudié la stabilité des catalyseurs après plusieurs cycles photocatalytiques. L'origine de la sensibilisation de TiO₂ par ZnS QDs est liée à la capacité de QDs d'inhiber la recombinaison entre les électrons photo-générés et les trous dans le TiO₂ [7-8]. Le mécanisme est représenté sur le schéma IV.15.

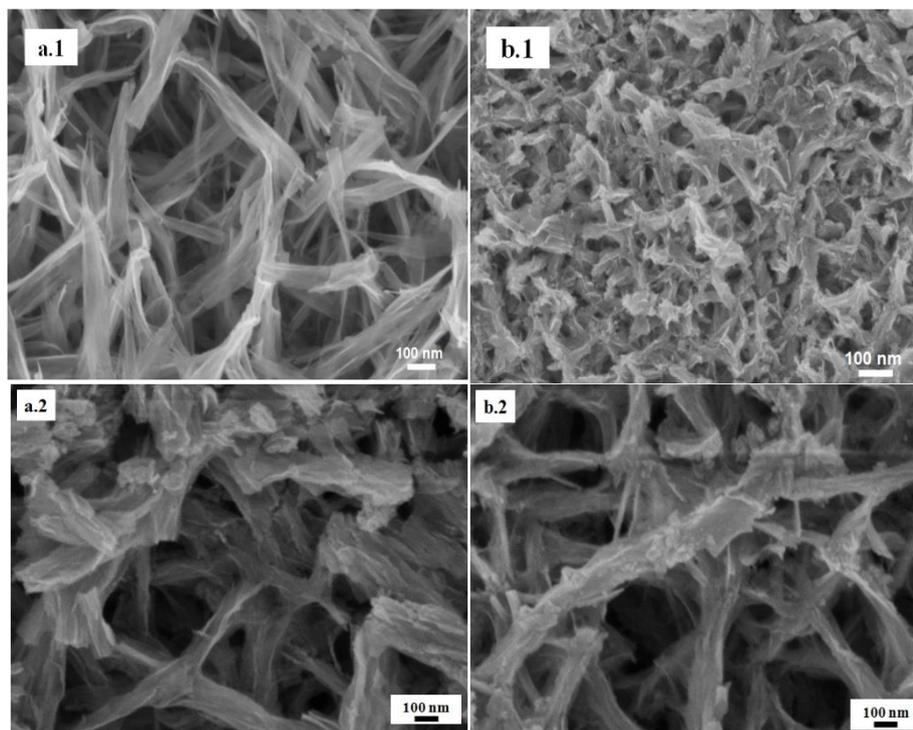


Figure IV. 16 FEG-MEB images de photocatalyseurs avant (a.1, b.2) et après les cycles de dégradation (a.2, b2) de (TiO_2 , $\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$).

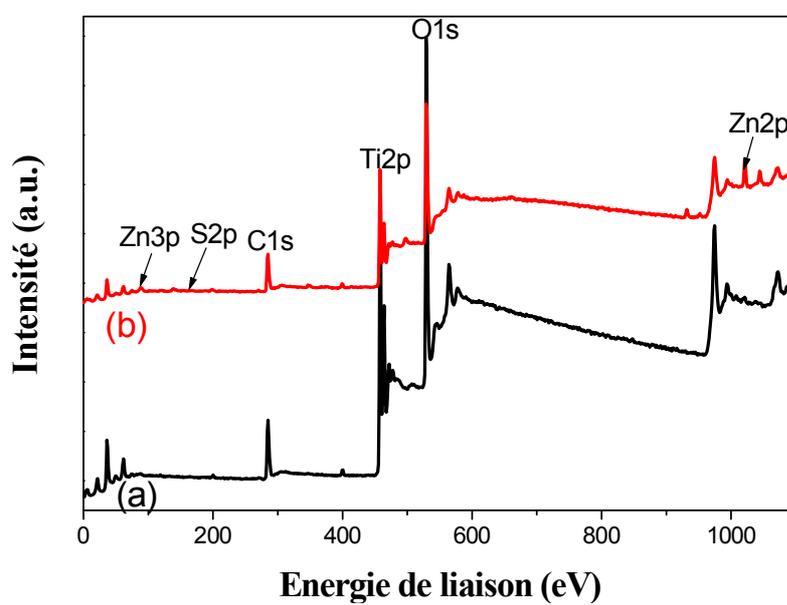


Figure IV.17 XPS survey de photocatalyseurs après les cycles de dégradation (a) TiO_2 et (b) $\text{ZnS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$

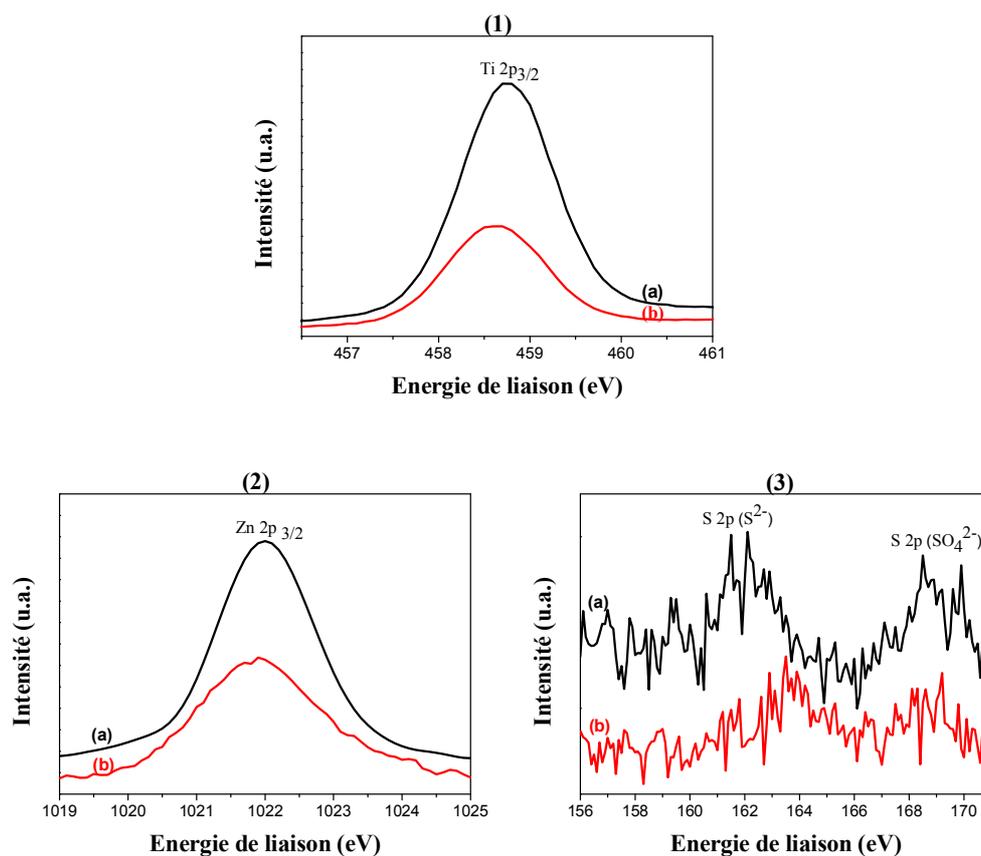


Figure IV.18 Spectres XPS de haute résolution des photoélectrons (1) $Ti2p$, (2) $ZnS2p$ et (3) $S2p$ présentées sur la surface de $ZnS/TiO_2/Ti$ (a) avant et (b) après les tests photocatalytiques

IV.1.3 Conclusion

Nous avons étudié dans cette première partie du chapitre la photodégradation du bleu de méthylène par des couches de dioxyde de titane de phase anatase de différents microstructures.

Nous avons vu également l'effet de la photosensibilité de TiO_2 par ZnS QDs sur la performance de l'activité photocatalytique où la dégradation devient plus rapide et importante dans le cas de ZnS/TiO_2 en comparaison avec TiO_2 non modifié.

Nous avons montré aussi la stabilité des photocatalyseurs utilisés pendant plusieurs cycles par les analyses FEG-MEB et XPS de la surface.

IV.2 Photosensibilisation de dioxyde de titane par CdS QDs

Introduction

En 1972, Fujishima et Honda ont été les premiers à découvrir la décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de dioxyde de titane sous UV [9]. Depuis lors, des efforts considérables sont consacrés à la recherche et au développement du dioxyde de titane, conduisant ainsi à des applications prometteuses dans différents domaines allant du photovoltaïque à la photocatalyse jusqu'au photo-électrochromisme et production de l'hydrogène [10-11].

Des cellules photo-électrochimiques (PEC) illuminées par la lumière peuvent décomposer l'eau en hydrogène et oxygène. De telles cellules PEC emploient des électrodes photoactives émergées dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau.

Quatre étapes principales sont mises en jeu dans le processus photoélectrochimique de dissociation de l'eau. La première est la génération d'une charge électronique à la surface de la photoanode soumise au rayonnement solaire, produisant des paires électron-trou. Le deuxième est l'oxydation de l'eau au niveau de la photoanode par les trous, produisant des molécules d'oxygène (O_2). La troisième étape est celle du transport des ions d'hydrogène (H^+) et des électrons de la photoanode à la cathode, respectivement, *via* l'électrolyte et la connexion électrique. Enfin la réduction de H^+ à la cathode forme des molécules d'hydrogène (H_2) à l'aide des électrons.

Dans cette partie nous nous sommes intéressés par l'étude des propriétés photo-électrochimiques de nanostructures de type CdS/TiO₂/Ti en présentant l'effet de la photosensibilisation de dioxyde de titane par CdS QDs.

IV.2.1 Propriétés photo-électrochimiques de nanostructures de type CdS/TiO₂/Ti

IV.2.1.1 Montage photo-électrochimique

Nous utilisons un montage potentiostatique à trois électrodes. L'électrode de travail est la plaque de TiO₂ (avant et après modification de surface par CdS QDs). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (SCE) et la contre-électrode est un fil de platine. Ces électrodes sont émergées dans une cellule de quartz de 5 ml de volume, qui contient une solution électrolyte de Na₂SO₄ (0.5M) à pH = 7. Le montage de PEC est représenté sur la figure IV.19. La photographie est représentée sur la figure IV.20. La source lumineuse est une lampe Xénon de puissance 150 W (instrument Oriol). La lumière est focalisée sur

l'électrode à l'aide d'une lentille intégrée dans la lampe. Les données ont été obtenues sur un potentiostat Metrohm AUTOLAB PGSTAT12 instrument.

IV.2.1.2 Description de l'expérience

On introduit dans la cellule de quartz une solution non tamponnée de Na_2SO_4 (0,5 M, pH = 7) utilisé comme électrolyte. Il a été purgé à l'argon pour éliminer tout oxygène dissous dans la solution dans toutes les expériences. Les trois électrodes sont émergées dans la solution. Les photoélectrodes (TiO_2/Ti et $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$) ont été illuminées en utilisant la lampe au xénon. La surface éclairée est $0,7 \times 1,0 \text{ cm}^2$. La distance entre la lampe et la cellule est fixée à 30 cm. Le système est alors éclairé et un photocourant est observé lorsqu'on éclaire les électrodes photosensibles.

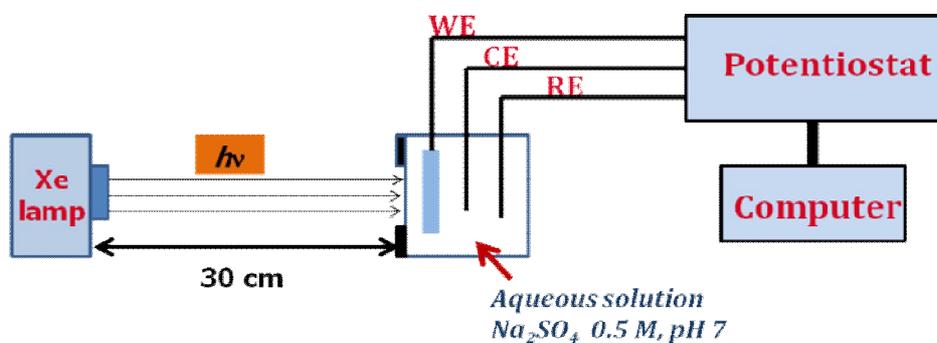
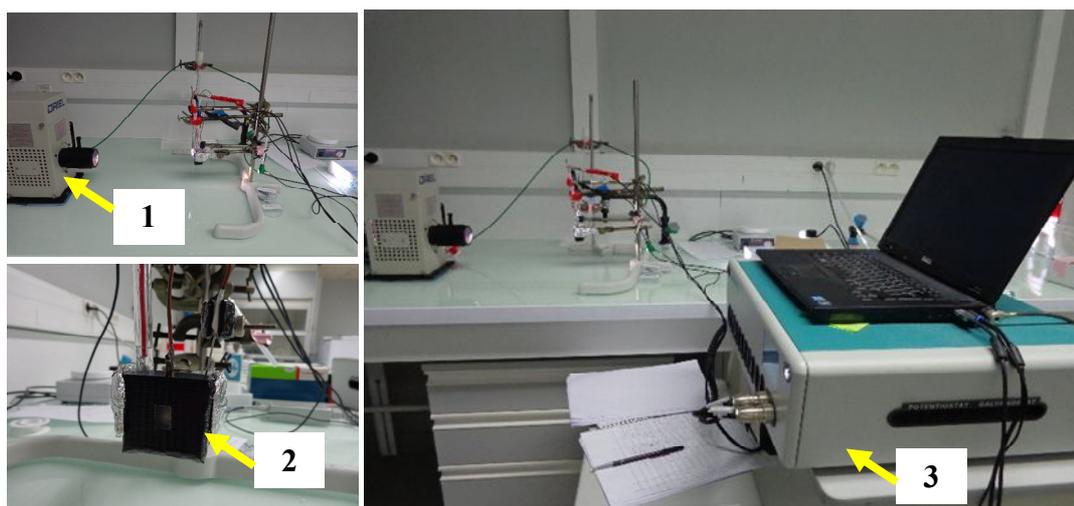


Figure IV.19 Montage photo-électrochimique



1: Lampe Xénon, 2: Cellule PEC de quartz, 3: Potentiostat

Figure IV. 20 Photographie du Montage photo-électrochimique

IV.2.1.3 Mesures photo-électrochimiques

Les mesures photo-électrochimiques ont été effectuées sous illumination et dans l'obscurité sur les échantillons de TiO₂/Ti et CdS/TiO₂/Ti. Nous avons utilisés deux méthodes de mesure :

- *Voltammétrie cyclique*: pour étudier la densité du photocourant en fonction du potentiel $J = f(V)$, le balayage a été effectué entre -0.6 à 0.6 V avec une vitesse de 10 mV/s.
- *Chrono-ampérométrie*: suivre la variation de la densité de photocourant en fonction du temps $J = f(t)$ et de découpage d'illumination dans des intervalles du temps fixés (20 s).

Les propriétés photo-électrochimiques des films TiO₂/Ti et CdS/TiO₂/Ti ont été évalués. Les deux photoanodes ont été illuminées par intermittence à un potentiel donné (0V) pendant plusieurs cycles, pour vérifier la reproductibilité de leurs photoréponses (Figure IV.21).

Nous observons sur la figure un changement immédiat dans le courant lors de l'illumination. Le photocourant est rétracté à des valeurs originales, instantanément, une fois l'échantillon est éclairée ou la lumière est coupée. Cette tendance a été répétée à chaque cycle marche-arrêt pour 0 V par rapport à l'électrode de référence (SCE).

Il est bien évident que les QDs de CdS sont particulièrement utile à sensibiliser les nanofibres de TiO₂, puisque nous observons une amélioration significative des propriétés photo-électrochimiques de CdS/TiO₂/Ti par rapport à ceux de TiO₂/Ti, même si la densité de photocourant produit par CdS/TiO₂/Ti est environ 65 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, presque deux fois plus élevée que celle mesurée sur TiO₂/Ti.

Les mesures par voltamétrie cyclique ont été également réalisées dans l'obscurité et sous illumination pour caractériser la capacité des cellules PEC. Les courbes J-E sont données sur la figure IV.22 où toutes les électrodes présentent un courant négligeable sous obscurité dans des conditions sombres. Sous illumination, TiO₂/Ti présente une grande amélioration dans la densité de courant après la photosensibilisation par CdS QDs. Il présente également un changement de potentiel de départ de l'ordre de 0,4 V a été également observé. Ce qui indique un changement dans le niveau de Fermi de potentiel négatif due au couplage entre les deux matériaux TiO₂ et CdS.

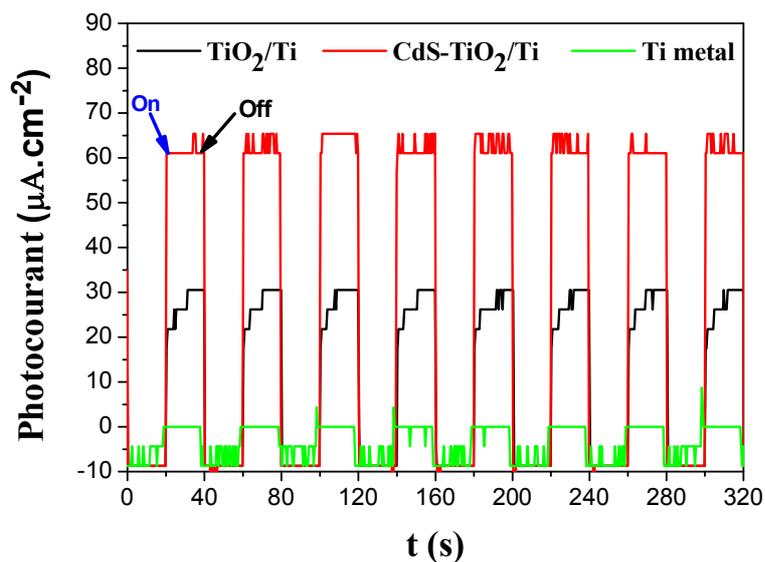


Figure IV. 21 Photocourant résultant de l'utilisation de CdS-TiO₂/Ti comme photoanode comparé à celui du TiO₂ non modifié et du substrat métallique, sous illumination solaire simulée à 0V.

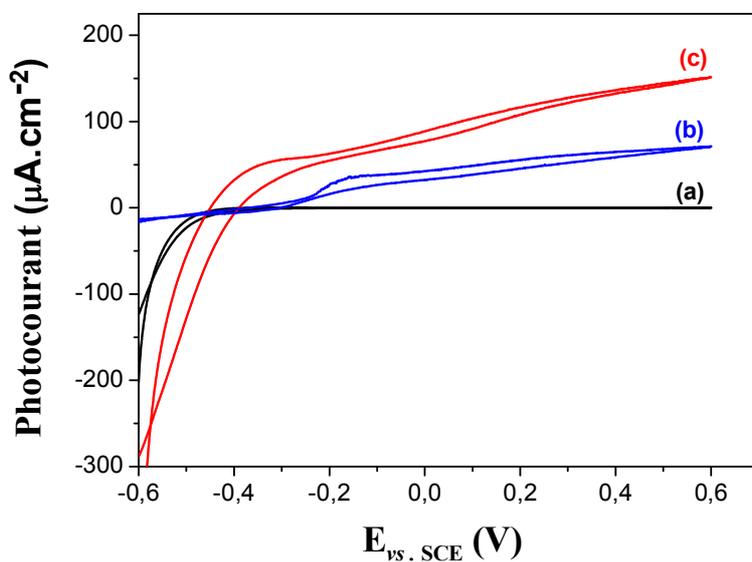
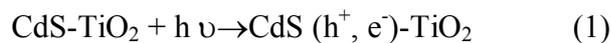


Figure IV. 22 Voltamétrie cyclique de photocourant (a) dans l'obscurité et sous lumière (b) TiO₂ et (c) CdS/TiO₂/Ti

Nous pouvons expliquer les résultats obtenus comme suit :

Les porteurs de charges (électrons-trous) qui ont été générés après l'absorption des photons incidents dans les deux semiconducteurs TiO₂ et CdS, vont se séparer sous l'effet du champ électrique induit dans la zone de déplétion créée par l'établissement de l'hétérojonction TiO₂/CdS qui conduit à créer une région de séparation de charge empêche la recombinaison des porteurs créés à cause d'un champ électrique induit dans la zone de déplétion. Les électrons de la bande de conduction sont ensuite collectés par l'anode avant de se déplacer vers la contre-électrode (Pt), où la réduction de l'eau se produit, tandis que les trous générés se déplacent vers l'interface électrode / électrolyte où l'oxydation de l'eau a lieu.

Le CdS absorbe un photon d'énergie $h\nu$ dans le visible et, donc des paires électrons-trous (exciton) ont été créés (Figure IV.23) photo-électrons générés transfèrent de la bande de valence (BV) à la bande de conduction de CdS QDs (équation 1). Si nous considérons dans le diagramme des niveaux énergétiques de CdS et de TiO₂ que le niveau de la bande de conduction (BC) de CdS est plus élevé par rapport au TiO₂, et que comme le TiO₂ possède une constante diélectrique plus élevée et que en outre, la bande interdite de CdS est moins large que celle du TiO₂, on constate alors que donc des électrons de la bande de conduction (BC) de CdS puissent transférer immédiatement vers la bande de conduction de TiO₂ (BC) (équation 2). Les électrons photogénérés vont finalement transférer vers l'électrode Pt (équation 3) à travers un circuit externe. Ensuite ils sont captés par les ions d'hydrogène (H⁺) sur la cathode (Pt), en formant de l'hydrogène gazeux (équation 4). Les trous vacants peuvent contribuer à la production d'oxygène à partir de l'oxydation de l'eau (équation 5) [12-13].



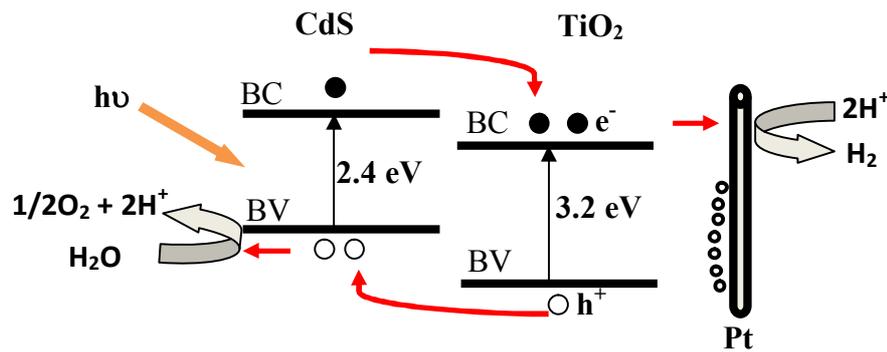


Figure IV.23 Schéma représentatif du mécanisme de sensibilisation de TiO_2 par CdS QDs

IV.2.2 Comparaison des résultats avec la littérature

Nous avons récapitulé dans le tableau suivant la plupart des résultats trouvés dans la littérature pendant ces quatre dernières années sur le système de CdS/TiO_2 nanostructuré.

Les cellules PEC dans notre étude donnent un photocourant $65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nous observons que cette valeur se classe parmi les faibles valeurs de la littérature. Ce faible photocourant peut être attribué à la faible conductivité du TiO_2 qui peut être augmentée par un recuit dans une atmosphère réduite à température relativement élevée, ou à la faible charge de nanoparticules du CdS déposée sur la surface du TiO_2 . Elle peut être, aussi, causée par une résistance de contact élevée ou par une puissance lumineuse insuffisante. Il faut noter que le contact avec la photoanode a été fait sur la face arrière de la plaque métallique de titane sans enlever la couche d'oxyde qui a été déposée au cours de synthèse hydrothermal. Ceci devrait considérablement accroître la résistance et donc diminuer les valeurs du photocourant.

Comparaison des valeurs de la densité de photocourant de cette étude avec celles de la littérature						
References	Densité de photocourant mA/cm ² à 0V bias vs RE	Source lumineuse mW/cm ²	Electrolyte	Vitesse de balayage (mV/s)	CdS QDs taille (nm)	méthode de synthèse de CdS/TiO ₂
Cao et al. 2012 [12]	0.015 - SCE	100. AM 1.5	0.5 M Na ₂ SO ₄	100	2-3	Spin SILAR
Feng et al. 2012 [14]	5.8 - Ag/AgCl	100. AM 1.5	1.0 M Na ₂ S	10	20	ECALE ⁴
Chen et al. 2010 [15]	1.09- Ag/AgCl	100. AM 1.5	0.5M/0.5M Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	10	5-7	S-CBD ⁵
Shaislamov et al. 2013 [16]	1.1-Ag/AgCl	100. AM 1.5	0.5 M Na ₂ S	-	10±3	SILAR
Genovese et al. 2012 [17]	2 - (no RE)	100. AM 1.5	1M/1M S/Na ₂ S	-	10	Pseudo SILAR
Wang et al. 2012 [18]	0.5- RHE	100. AM 1.5	0.25M/0.35M Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	20	-	CBD
Hao et al. 2012 [19]	2.04- SCE	100. AM 1.5	0.1M polysulphide	20	20	Electrodéposition
Mali et al. 2011 [20]	1.04- (no RE)	Lampe Halogen 28 mW/cm ²	1M polysulphide	-	-	SILAR

⁴ ECALE: Electrochemical Atomic Layer Epitaxy,⁵ S-CBD: Sequential Chemical Bath Deposition

Yin et al. 2007 [21]	0.3- Ag/AgCl	Lampe Xénon 50mW/cm ²	1M/1M S/Na ₂ S	50	4-20	Electrodéposition
Prashant et al. 2013 [22]	7- (no RE)	100. AM 1.5	1M/1M S/Na ₂ S	-	10-20	déposition Electro phorétique
Gao et al. 2009 [23]	4.8- Ag/AgCl	138.4. AM 1.5	0.1 M Na ₂ S	5	20	CBD
Shao et al 2012 [24]	0.8- Ag/AgCl	350W Xe lampe 75 mW/cm ²	0.1 M Na ₂ S	5	10	Electrodéposition
Lai et al. 2010 [25]	0.03- SCE	100. AM 1.5	0.1 M Na ₂ SO ₄	-	60	Electrodéposition
Liu et al. 2011 [26]	3.2- Ag/AgCl	100. AM 1.5	1 M Na ₂ S	20	50	Sono- Electrodéposition (SED)
Wu et al. 2012 [27]	0.2 at 0.5V bias vs Ag/AgCl	300 W lampe Xe 2.58 mW/cm ²	0.25M/0.35M Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	-	3	CBD
Wang et al. 2012 [28]	10- (no RE)	100. AM 1.5	0.5M/2M/0.2M Na ₂ S/S/KCl	-	5-10	Ultrasonic-assisted CBD
Antoniado et al. 2012 [29]	1-(no RE)	100. AM 1.5	0.5M NaOH et Ethanol	20	-	SILAR ⁶
Yi. Xie et al. 2010 [30]	1.43- Ag/AgCl	200 W lampe Xe lumière visible	0.5 M Na ₂ S	-	5	S-CBD
Shin et al. 2010 [31]	5- Ag/AgCl	100. AM 1.5	0.35M/0.24M	50	10-50	Spray pyrolysis

⁶ SILAR : Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction

		150W lampe Xe	Na ₂ SO ₃ /Na ₂ S			Méthode de déposition
Smith et al. 2011 [32]	1.5- Ag/AgCl	90. 500W lampe Xe	0.1 Na ₂ S	-	-	SILAR
Shen et al. 2011 [33]	0.24- Ag/AgCl	100. AM 1.5	1M Na ₂ S	10	8	CBD
Cette étude [34]	65 μA/cm ² - SCE	150W Lampe Xe	0.5M Na ₂ SO ₄	10	2	Impregnation

Tableau IV.2 Comparaison des valeurs de la densité de photocourant avec celles de la littérature

IV.2.3 Conclusion

Les propriétés photoélectrochimiques de nanostructures préparées ont été mesurées en utilisant une simple cellule avec un potentiostat et trois électrodes.

Une amélioration du photocourant a été observée après la sensibilisation de nanofibres par CdS QDs. L'augmentation du photocourant est presque deux fois plus élevée par rapport à celle du TiO₂ non modifié. Néanmoins, ce courant (65 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) reste relativement faible si on la compare à celles décrites dans la littérature pour des systèmes proches. Par ailleurs, d'importantes variations ont été observées selon le système utilisé et les conditions de mesures, témoignant de la grande complexité de ces cellules photoélectrochimiques. L'amélioration de photocourant est due à l'attribution de la séparation de charge électron-trou à l'aide de l'hétérojonction CdS/TiO₂. Les cellules PEC obtenus sont prometteuses pour réaliser des applications photocatalytiques notamment dans la production de l'hydrogène par l'énergie solaire.

IV.3 Références

- [1] S. Mills, Le. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem.* 108 (1997) 1-35.
- [2] J. Ben Naceur, M. Gaidi, F. Bousbih, R. Mechiakh, R. Chtourou, Annealing effects on microstructural and optical properties of Nanostructured-TiO₂ thin films prepared by sol-gel technique, *Current Applied Physics*, 12 (2012) 422-428.
- [3] G.P. Atheba, traitement des eaux par action combine de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé, *Thèse de doctorat de l'université Paul Verlaine Metz*, 2009.
- [4] S. Chaguetmi, F. Mammeri, S. Nowak, P. Decorse, H. Lecoq, M. Gaceur, J. Ben Naceur, S. Achour, R. Chtourou, S. Ammar, Photocatalytic activity of TiO₂ nanofibers sensitized with ZnS quantum dots. *RSC Adv*, 3(2013) 2572-2581.
- [5] V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, V. Houskova and K. Lang, Optically transparent titanium dioxide particles incorporated in poly(hydroxyethyl methacrylate) thin layers, *Microporous Mesoporous Mater*, 110 (2008) 370-378.
- [6] A. L. Linsbigler, G. Q. Lu, J. T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanism, and selected results, *Chem. Rev*, 95 (1995) 735-758.
- [7] A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol C*, 1(2000) 1-21.
- [8] M. Vautier, C. Guillard and J. M. Herrmann, Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine, *J. Catal*, 201(2001) 46-59.
- [9] (a) A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38, (b) D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects, *Electrochem Acta*, 45 (2000) 2363
- [10] M. Gratzel, Photoelectrochemical Cells, *Nature*, 414 (2001) 338-344.
- [11] A. Hagfeldt, M. Gratzel, Light-Induced redox reactions in nanocrystalline systems, *Chem. Rev*, 95 (1995) 49-98.

- [12] C. Cao, C. Hu, W. Shen, S. Wang, Y. Tian, X. Wang, Synthesis and characterization of TiO₂/CdS Core-shell nanorod arrays and their photoelectrochemical property. *J. Alloys Compounds*, 523 (2012) 139–145.
- [13] G. Wu, M. Tian, A. Chen, Synthesis of CdS quantum-dot sensitized TiO₂ nanowires with high photocatalytic activity for water splitting. *J. Photochem Photobiol. A: Chem.* 233 (2012) 65–71.
- [14] S. Fen, J. Yang, M. Liu, H. Zhu, J. Zhang, G. Li, J. Peng, Liu Qionzhen, CdS quantum dots sensitized TiO₂ nanorod-array-film photoelectrode on FTO substrate by electrochemical atomic layer epitaxy method. *Electrochimica Acta*, 83(2012)321-326.
- [15] H. Chen, W. Fu, H. Yang, P. Sun, Y. Zhang, L. Wang, W. Zhao, X. Zhou, H. Zhao, Q. Jing, X. Qi, Y. Li, Photosensitisation of TiO₂ nanorods with CdS quantum dots for photovoltaic devices, *Electrochimica Acta* 56(2010) 914-924
- [16] U. Shaislamov, H. Kim, B-L. Yang, CdS-sensitized TiO₂ photoelectrodes for quantum dots-based solar cells, *J. Mater. Res.* 28 (2013) 497-501
- [17] M.P. Genovese, I.V. Lightcap, P.V. Kamat, Sun-Believable solar paint. A transformative one- step approach for designing nanocrystalline solar cells, *ACS Nano*, 6 (2012) 865-872
- [18] H. Wang, G. Wang, Y. Ling, M. Lepert, C. Wang, J-Z. Zhang, Y. Li Photoelectrochemical study of oxygen deficient TiO₂ nanowire arrays with CdS quantum dot sensitization, *Nanoscale*, 4 (2012) 1463-1466
- [19] Y. Hao, Y. Cao, B. Sun, Y. Li, Y. Zhang, D. Xu, A novel semiconductor-sensitized solar cell based on PHT@CdS@TiO₂ core-shell nanotube array. *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 101 (2012) 107-113.
- [20] S.S. Mali, S.K. Desai, D.S. Dalavi, C.A. Betty, P.N. Bhosale, P.S. Patil, CdS-sensitized TiO₂ nanoscals: Hydrothermal synthesis, Characterization, application, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 10 (2011) 1652-1658.
- [21] Y. Yin, Z. Jin, F. Hou, Enhanced solar water-splitting efficiency using core/TiO₂ nanotube arrays. *Nanotechnology* 18 (2007) 495608-495614.
- [22] P.V. Kamat, Quantum dots solar cells. The next big thing in photovoltaics, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 (2013) 908-918.

- [23] X.F. Gao, W.T. Sun, Z.D. Hu, G. Ai, Y.L. Zhang, S. Feng, F. Li, L.M. Peng, An efficient method to form heterojunction CdS/TiO₂ photoelectrodes using highly ordered TiO₂ nanotube array films, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 20481-20485.
- [24] Z. Shao, W. Zhu, Z. Li, Q. Yang, G. Wang, One-step fabrication of CdS nanoparticle-sensitized TiO₂ nanotube arrays via electrodeposition, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 2438-2442.
- [25] Y. Lai, Z. Lin, Z. Chen, J. Huang, C. Lin, Fabrication of patterned CdS/TiO₂ heterojunction by wettability template-assisted electrodeposition, *Material Letters*, 64 (2010) 1309-1312.
- [26] Y. Liu, H. Zhou, B. Zhou, J. Li, H. Chen, J. Wang, J. Bai, W. Shangguan, W. Cai, Highly stable CdS-modified short TiO₂ nanotube array electrode for efficient visible-light hydrogen generation, *Int J Hydrogen Energy*, 36 (2011) 167- 174.
- [27] G. Wu, M. Tian, A. Chen, Synthesis of CdS quantum-dot sensitized TiO₂ nanowires with high photocatalytic activity for water splitting, *J Photochem & Photobiol A: Chem*, 233 (2012) 65–71.
- [28] C. Wang, Z. Jiang, L. Wei, Y. Chen, J. Jiao, M. Eastman, H. Liu, Photosensitization of TiO₂ nanorods with CdS quantum dots for photovoltaic applications: A wet-chemical approach, *Nano Energy*, 1 (2012) 440-447.
- [29] M. Antoniadou, D.I. Kondarides, D.D. Dionysios, P. Lianos, Quantum dot sensitized titania applicable as photoanode in photoactivated fuel cells, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 16901-16909.
- [30] Y. Xie, G. Ali, S.H. Yoo, S.O. Cho, Sonication-Assisted Synthesis of CdS Quantum-Dot-Sensitized TiO₂ Nanotube Arrays with Enhanced Photoelectrochemical and Photocatalytic Activity, *ACS Applied Material & interfaces*, 2 (2010) 2910-2914.
- [31] K. Shin, S.I. Seok, S.H. Im, J.H. Park, CdS or CdSe decorated TiO₂ nanotube arrays from spray pyrolysis deposition: use in photoelectrochemical cells, *Chem. Commun*, 46 (2010) 2385-2387.
- [32] Y.R. Smith, V. Subramanian, Heterostructural Composites of TiO₂ Mesh/TiO₂ Nanoparticles Photosensitized with CdS: A New Flexible Photoanode for Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 8376–8385

- [33] C. Chen, G. Ali, S.H. Yoo, J. M. Kum, S.O. Cho, Improved conversion efficiency of CdS quantum dot-sensitized TiO₂ nanotube-arrays using CuInS₂ as a co-sensitizer and an energy barrier layer, *J. Mater. Chem*, 21 (2011) 16430–16435
- [34] S. Chaguetmi, F. Mammeri, S. Nowak, H. Lecoq, P. Decorse, C. Costentin, S. Achour, S.Ammar, Synergetic effect of CdS quantum dots and TiO₂ nanofibers for photoelectrochemical hydrogen generation, *Nanoparticule Research* (2013) (In press).
- [35] N. Hadj Salah, M. Bouhelassa, S. Bekkouche, A. Boultif, Study of photocatalytic degradation of phenol, *Desalination*, 166 (2004) 347-354.
- [36] P. Calza, E. Pelizzetti, K. Mogyorósi, R. Kun, I. Dékány, Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion, *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007), 314-321.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était de synthétiser des nanostructures photosensibles, les caractériser, ensuite les utiliser dans des applications photocatalytiques.

Différents nanomatériaux ont été synthétisés et caractérisés dans cette étude:

1. Dioxyde de titane de différentes nanostructures qui varient selon les conditions de synthèse hydrothermal, de température (80°C et 100 °C) et du temps (24h, 48h et 72h).
2. Nanoparticules sulfuriques de semiconducteurs II-VI (ZnS et CdS) élaborées par la méthode polyol
3. Nanostructures photosensibles ont été préparées par une méthode simple et classique d'imprégnation des films de dioxyde de titane nanostructurés dans des solutions contenant les QDs de ZnS et CdS en suspension.

Le but était alors, d'obtenir des matériaux avec des propriétés contrôlées, notamment en ce qui concerne la taille des cristaux, la morphologie et surtout les propriétés électroniques et optiques qui jouent un rôle très important dans les applications photocatalytiques réalisées.

Trois méthodologies ont été employées pour la préparation de nanostructures à base de TiO₂ nanofibres et de nanoparticules de ZnS et de CdS, présentant des propriétés variées et contrôlées:

- Premièrement nous avons préparé le dioxyde de titane de différentes morphologies nanofibriques en utilisant la méthode hydrothermale, qui consiste à introduire les réactifs dans une chemise de téflon, elle-même introduite dans une enceinte en acier, l'ensemble est placé dans une étuve à une température variant entre 80 et 100°C durant 24h, 48h et 72 heures.
- Nous avons utilisé le procédé polyol pour la préparation de nanoparticules de ZnS et de CdS. Nous avons présenté l'influence de l'agent dispersant (TOPO) et également la concentration en précurseur métalliques sur la dispersion et la morphologie des nanoparticules préparées.
- Le dépôt de nanoparticules de ZnS et de CdS sur la matrice nanostructurées de dioxyde de titane a été effectué par la méthode d'imprégnation qui est une méthode simple consistant en la mise en contact du film nanostructuré avec une solution

contenant les nanoparticules afin d'obtenir des films de ZnS-TiO₂/Ti et de CdS-TiO₂/Ti.

L'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques de dioxyde de titane nanostructurés montre l'influence de température et de durée de synthèse sur la taille et la morphologie des nanofibres préparées, nous avons obtenus à température 80 °C des structures de: nanofibres à 24 h, nanofeuilles à 48 h et nanobatonnet à 72 h. L'augmentation de température de synthèse à 100 °C fait diminuer la taille des nanofibres en les transformant en nanofils.

La phase anatase a été observée sur tous les échantillons préparés, sauf l'échantillon préparé à 100°C pendant 72 h de synthèse où la phase rutile commence à apparaître. L'absorption de dioxyde de titane est prédominante dans la région de l'UV pour tous les échantillons.

La morphologie et la taille des QDs ont été étudiées par microscopie électronique en transmission, en fonction de l'influence de conditions de synthèse, de l'agent dispersant TOPO et de la concentration de précurseur métallique, il était remarqué que la diminution de la concentration en précurseur de 5.10^{-4} M à 10^{-4} M avec l'ajout du TOPO donne des nanoparticules bien cristallisée et dispersée de diamètre 2-3 nm. Nous avons pu également à l'aide des spectres d'absorption UV-visible déterminer les largeurs des bandes interdites (gap) pour les deux semi-conducteurs ZnS et CdS, théoriquement en utilisant la fonction de *Brus* et graphiquement par un *Toc plott*.

Les caractérisations physico-chimiques DRX, FEG-MEB, XPS et UV-visible en réflexion diffuse sur les nanostructures préparées ont été effectuées.

L'analyse de surface de ces nanostructures par XPS nous a donné des informations sur la composition chimique où nous avons pu confirmer le dépôt de QDs sur la matrice fibrique de dioxyde de titane, ce résultat est confirmé par MET à haute résolution qui montre l'adhésion entre les QDs et les NFs.

Finalement nous avons testé l'efficacité photocatalytique de dioxyde de titane sensibilisé par les QDs de ZnS et de CdS, les deux réactions effectuées sont :

- La photodégradation de bleu de méthylène sous irradiation UV, où nous avons bien observé l'évolution de l'activité photocatalytique après le dépôt de ZnS QDs à la surface de TiO₂.
- Tests photo-électrochimiques, utilisant un simulateur solaire, sur les photoanodes TiO₂ et CdS/TiO₂. Ce dernier présente une bonne performance photocatalytique, où les mesures par voltamétrie cyclique et chrono-ampérométrie montrent une amélioration de photo-courant.

L'amélioration de photo-courant est due à l'attribution de la séparation de charge électron-trou à l'aide de l'hétérojonction CdS/TiO₂.

En conclusion, notre travail a permis de développer des techniques originales de synthèse pour des matériaux photocatalytiques qui seront très prometteuses pour réaliser des applications photocatalytiques de purification et également les utiliser dans la production de l'hydrogène sous irradiation solaire. La synthèse de ces matériaux peut être améliorée sous des conditions bien contrôlées.

ANNEXE

1. Photodégradation de BM par TiO₂ de différentes nanostructures

❖ Cinétique

a- A température 80 °C

- **AT0-24-80** : TiO₂/Ti à température 80°C pendant 24 heures.

Temps (min)	0 (-30min)	1 h	2 h	3h	4h	12h
Absorbance	0.103	0.102	0.098	0.090	0.039	0.035
Concentration (M/l)	$2.337 \cdot 10^{-5}$	$2.310 \cdot 10^{-5}$	$2.220 \cdot 10^{-5}$	$2.040 \cdot 10^{-5}$	$0.884 \cdot 10^{-5}$	$0.794 \cdot 10^{-5}$
C/C ₀	0.7	0.680	0.654	0.600	0.260	0.233

- **AT0-48-80** : TiO₂/Ti à température 80°C pendant 48 heures

Temps (min)	0 (-30min)	1 h	2 h	3h	4h	12h
Absorbance	0.129	0.126	0.119	0.111	0.094	0.051
Concentration (M/l)	$2.930 \cdot 10^{-5}$	$2.850 \cdot 10^{-5}$	$2.70 \cdot 10^{-5}$	$2.518 \cdot 10^{-5}$	$2.130 \cdot 10^{-5}$	$1.157 \cdot 10^{-5}$
C/C ₀	0.860	0.840	0.794	0.740	0.627	0.340

- **AT0-72-80** : TiO₂/Ti à température 80°C pendant 72heures

Temps	0 (-30min)	1 h	2 h	3h	4h	12h
Absorbance	0.120	0.116	0.098	0.090	0.073	0.06
Concentration (M/l)	$2.720 \cdot 10^{-5}$	$2.630 \cdot 10^{-5}$	$2.220 \cdot 10^{-5}$	$2.040 \cdot 10^{-5}$	$1.650 \cdot 10^{-5}$	$1.360 \cdot 10^{-5}$
C/C ₀	0.800	0.774	0.654	0.600	0.487	0.400

b- A température 100 °C

- **AT0-24-100** : TiO₂/Ti à température 100°C pendant 24 heures.

Temps	0 (-30min)	1 h	2 h	3h	4h	12h
Absorbance	0.134	0.130	0.118	0.106	0.104	0.056
Concentration (M/l)	$3.04 \cdot 10^{-5}$	$2.94 \cdot 10^{-5}$	$2.67 \cdot 10^{-5}$	$2.40 \cdot 10^{-5}$	$2.35 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-5}$
C/C ₀	0.89	0.86	0.78	0.70	0.69	0.37

- **AT0-48-100** : TiO₂/Ti à température 100°C pendant 48 heures

Temps	0 (-30min)	1 h	2 h	3h	4h	12h
Absorbance	0.112	0.107	0.091	0.089	0.072	0.032
Concentration (M/l)	$2.54 \cdot 10^{-5}$	$2.42 \cdot 10^{-5}$	$2.06 \cdot 10^{-5}$	$2.01 \cdot 10^{-5}$	$1.63 \cdot 10^{-5}$	$0.72 \cdot 10^{-5}$
C/C ₀	0.74	0.71	0.60	0.59	0.48	0.21

- **AT0-72-100** : TiO₂/Ti à température 100°C pendant 72heures

Temps	0 (-30min)	1 h	2 h	3h	4h	12h
Absorbance	0.142	0.11	0.107	0.104	0.093	0.021
Concentration (M/l)	$3.22 \cdot 10^{-5}$	$2.49 \cdot 10^{-5}$	$2.42 \cdot 10^{-5}$	$2.36 \cdot 10^{-5}$	$2.11 \cdot 10^{-5}$	$0.48 \cdot 10^{-5}$
C/C ₀	0.94	0.73	0.71	0.69	0.62	0.14

C₀: la concentration initiale de BM : $3.40 \cdot 10^{-5}$ mol/l

Abs₀: l'absorbance de solution mère de BM : Abs₀= 0.150

On calcul la concentration selon la courbe d'étalonnage $y = 4406.82x$, (Abs=4406.82 C) donc
 $C = \text{Abs} / 4406.82$

2. Photodégradation de BM par les films nanostructurés

	Temps (min)	0	30	60	90	120	150
TiO ₂ /Ti	Absorbance	0.126	0.102	0.093	0.085	0.072	0.060
	Concentration (M/l)	$2.86 \cdot 10^{-5}$	$2.31 \cdot 10^{-5}$	$2.11 \cdot 10^{-5}$	$1.93 \cdot 10^{-5}$	$1.63 \cdot 10^{-5}$	$1.36 \cdot 10^{-5}$
	C/C ₀	0,84094	0,68076	0,6207	0,5673	0,48054	0,40045
ZnS/Ti	Absorbance	0.135	0.098	0.095	0.094	0.087	0.069
	Concentration (M/l)	$3 \cdot 10^{-5}$	$2.22 \cdot 10^{-5}$	$2.15 \cdot 10^{-5}$	$2.13 \cdot 10^{-5}$	$1.97 \cdot 10^{-5}$	$1.65 \cdot 10^{-5}$
	C/C ₀	0.88	0.65	0.63	0.62	0.58	0.48
ZnS-TiO ₂ /Ti	Absorbance	0.113	0.095	0.068	0.046	0.033	0.011
	Concentration (M/l)	$2.56 \cdot 10^{-5}$	$2.15 \cdot 10^{-5}$	$1.54 \cdot 10^{-5}$	$1.04 \cdot 10^{-5}$	$0.75 \cdot 10^{-5}$	$0.25 \cdot 10^{-5}$
	C/C ₀	0.75	0.63	0.45	0.30	0.22	0.073

Résumés

Summary

This thesis is devoted to the synthesis and characterization of photosensitive nanostructured films, and then used them in photochemical applications.

The first part focused on the synthesis of materials: titanium dioxide nanofibers, ZnS and CdS nanoparticles and ZnS/TiO₂/Ti CdS/TiO₂/Ti nanostructured films. Three methods were used for the preparation of the films, with varied and controlled properties: hydrothermal method, polyol process and impregnation method, which consists on contacting between TiO₂ nanostructured films and the ZnS, CdS QDs, to obtain ZnS-TiO₂/Ti and CdS-TiO₂/Ti nanostructured films, respectively.

In the second part, various physical and chemical characterizations such as: XRD, TEM, FEG-SEM, XPS and UV-visible were presented.

Finally we tested the photocatalytic efficient of titanium dioxide sensitized by ZnS and CdS QDs. In our case, Two reactions are carried out: (1) the photodegradation of methylene blue under UV irradiation, where the evolution of photocatalytic activity after deposition of ZnS QDs on the surface of TiO₂ nanofibers was observed, (2) Photoelectrochemical tests, using a solar simulator, on TiO₂ and CdS-TiO₂ photoanodes, which showed a good photocatalytic performance. The cyclic voltammetry and chrono-amperometric measurements show net improvement in photocurrent.

This work has developed new techniques for synthesizing photocatalytic materials, which may be very promising in photocatalytic applications, purification and also in the hydrogen production under solar irradiation.

Keywords: TiO₂ nanofiber, ZnS QDs, CdS QDs, nanostructured films, photo-sensitization, photochemical, photoelectrochemical.

ملخص

يتركز عمل هذه الاطروحة على تحضير مركبات نانومترية حساسة للضوء واستعمالها في تطبيقات التحفيز الضوئي.

خصص القسم الاول من الاطروحة لتحضير المواد التالية : الالياف النانومترية لثاني أكسيد التيتانيوم ، جزئيات

نانومترية لـ ZnS و CdS اضافة الى المركبات النانومترية $ZnS/TiO_2/Ti$ و $CdS/TiO_2/Ti$

استعملت ثلاث طرق لتحضير المركبات النانومترية انطلاقا من الالياف النانومترية TiO_2 والنقاط الكمومية لـ CdS

و ZnS :

طريقة التحضير الهيدروحراري ، طريقة بوليلول ، طريقة التشريب التي تعتبر طريقة سهلة تعتمد على نقع الألياف

النانومترية TiO_2 في المحلول الذي يحتوي على الجزئيات ZnS و CdS من أجل الحصول على أفلام المركبات

النانومترية $ZnS/TiO_2/Ti$ و $CdS/TiO_2/Ti$.

في القسم الثاني من الاطروحة قمنا بدراسة مختلف الخصائص الفيزيوكيميائية المنجزة على المواد المحضرة سابقا

باستعمال التقنيات التالية: XPS ; FEG- MEB ; MET ; DRX ; UV-visible

في الاخير قمنا بمعاينة فعالية التحضير الضوئي لثاني اكسيد التيتانيوم عن طريق تحسيسه بجزئيات كمومية

(QDs) لـ ZnS ; CdS ومنه قمنا باجراء التفاعلين التاليين:

(1) التحليل الضوئي لازرق الميثيلان باستعمال الاشعة فوق بنفسجية UV حيث لاحظنا جيدا تطور وفعالية

المحفز الضوئي بعد اضافة ZnS QDs على سطح الالياف النانومترية لثاني اكسيد التيتانيوم.

(2) فاعل الكهروكيميائي باستخدام جهاز محاكاة للطاقة الشمسية وذلك على المصعدين الضوئيين TiO_2/Ti ; $CdS/TiO_2/Ti$

هذا الاخير اعطى أداء تحفيزي جيد. القياسات بواسطة-Voltamétrie Cyclique et Chrono-

ampérométrie تظهر جيدا تطور التيار الكهربائي.

يسمح هذا العمل بتطوير اليات جديدة لتحضير مواد للتحفيز الضوئي لتكون واعدة لانجاز تطبيقات التحفيز الضوئي

في التنقية وتستخدم ايضا في انتاج الهيدروجين تحت الاشعة الشمسية.

كلمات مفتاحية: ألياف نانومترية، QDs CdS ، QDs ZnS , مركبات النانومترية، التحسيس الضوئي، التحفيز

الضوئي، فوتوكهروكيميائي.

Résumé

Le travail de cette thèse est consacré à la synthèse des nanostructures photosensibles, les caractériser, ensuite les utiliser dans des applications photo-catalytiques.

La première partie se concentre sur la synthèse des matériaux: nanofibres de dioxyde de titane, nanoparticules de ZnS et de CdS et nanostructures de type ZnS/TiO₂/Ti et CdS/TiO₂/Ti.

Trois méthodologies ont été employées pour la préparation des films nanostructurés à base de nanofibres de TiO₂ et de ZnS et CdS sous forme de quantum dots, présentant des propriétés variées et contrôlées: méthode hydrothermale, le procédé polyol et la méthode d'imprégnation qui est une méthode simple consistant en la mise en contact du film nanostructuré de TiO₂ avec une solution contenant les nanoparticules de ZnS et CdS afin d'obtenir des films de type ZnS-TiO₂/Ti et CdS-TiO₂/Ti.

Dans la deuxième partie de thèse, les différentes caractérisations physico-chimiques tel que: DRX, MET, FEG-MEB, XPS et UV-visible, effectuées sur les matériaux préparés, ont été présentés.

Finalement nous avons testé l'efficacité photocatalytique de dioxyde de titane sensibilisé par ZnS et CdS QDs. Les deux réactions effectuées sont: (1) La photodégradation de bleu de méthylène sous irradiation UV, où nous avons bien observé l'évolution de l'activité photocatalytique après le dépôt de ZnS QDs à la surface de TiO₂, (2) Tests photo-électrochimiques, utilisant un simulateur solaire, sur les photoanodes TiO₂ et CdS-TiO₂. Ce dernier présente une bonne performance photocatalytique, où les mesures par voltamétrie cyclique et chrono-ampérométrie montrent une nette amélioration de photo-courant.

Ce travail a permis de développer des techniques originales de synthèse pour des matériaux photocatalytiques qui seront très prometteuses pour réaliser des applications photocatalytiques de purification et également pour la production de l'hydrogène sous irradiation solaire.

Mots clés: TiO₂ nanofibre, ZnS QDs, CdS QDs, films nanostructurés, photo-sensibilisation, photo-catalyse, photo-électrochimie.