



Matériaux photo-anodiques à base d'oxydes de titane et de cobalt pour la production d'hydrogène et la dépollution de l'eau

Fanny Duquet

► To cite this version:

Fanny Duquet. Matériaux photo-anodiques à base d'oxydes de titane et de cobalt pour la production d'hydrogène et la dépollution de l'eau. Matériaux. Université de Montpellier, 2022. Français. NNT : . tel-04037066

HAL Id: tel-04037066

<https://hal.science/tel-04037066>

Submitted on 20 Mar 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche : Institut Européen des Membranes (IEM)

Matériaux photo-anodiques à base d'oxydes de titane et de cobalt pour la production d'hydrogène et la dépollution de l'eau

**Présentée par Fanny DUQUET
Le 21 octobre 2022**

**Sous la direction de Stéphanie Roualdès
et l'encadrement de Florence Rouessac et Matthieu Rivallin**

Devant le jury composé de

Mme Valérie KELLER, Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg
M. Cédric BOISSIERE, Directeur de Recherche CNRS, Sorbonne Université
Mme Christina VILLENEUVE-FAURE, Maître de Conférences, Université Toulouse 3
M. Peter HESEMANN, Directeur de Recherche CNRS, Université de Montpellier
Mme Stéphanie ROUALDES, Maître de Conférences, Université de Montpellier
M. Matthieu RIVALLIN, Maître de Conférences, ENSCM
Mme Florence ROUESSAC, Maître de Conférences, Université de Montpellier

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-encadrant
Co-encadrant (invitée)



**UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER**

À Mémère et Sandrine,

Apprendre d'hier, vivre pour aujourd'hui, espérer pour demain.

Albert Einstein

Remerciements

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ces travaux de thèse.

Je remercie chaleureusement mes chefs, Stéphanie, Florence et Matthieu pour leur disponibilité, leur investissement, leurs connaissances et leur bienveillance. Je n'aurais sincèrement pas pu être mieux encadrée et guidée.

Merci à mes collègues de l'Institut Européen des Membranes pour l'accompagnement d'un point de vue scientifique mais également humain.

Enfin un énorme merci à mes amis, à mon chéri et ma famille qui m'ont toujours soutenue et sans qui rien de tout ça n'aurait été possible.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Étude bibliographique	5
1. Les besoins énergétiques mondiaux et l'hydrogène	6
1.1 Vers une transition énergétique mondiale	6
1.2 L'hydrogène au cœur du mouvement.....	8
2. La production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau.....	10
2.1 L'électrolyse de l'eau.....	10
2.2 Photo-électrolyse de l'eau.....	14
2.3 Utilisation d'eau polluée comme ressource d'une cellule PEC.....	17
3. Matériaux semi-conducteurs pour photo-électrodes.....	20
3.1 Matériaux semi-conducteurs	20
3.2 Interface semi-conducteur/électrolyte	22
3.3 Caractéristiques nécessaires des semi-conducteurs pour la photo-électrocatalyse de l'eau .	25
4. Le dioxyde de titane : semi-conducteur de type n comme photo-anode	27
4.1 Phases cristallines du TiO_2	27
4.2 Synthèse par voie sol gel du TiO_2	29
5. Amélioration des propriétés du TiO_2 par la formation d'hétérojonctions.....	33
5.1 Différents types d'hétérojonctions.....	33
5.2 Hétérojonction anatase/rutile	35
5.3 Hétérojonction $n\text{-TiO}_2 p\text{-Co}_3\text{O}_4$	37
6. Conclusion sur l'étude bibliographique	39
Chapitre 2 : Elaboration et caractérisations physico-chimiques des matériaux photoanodiques	43
1. Synthèse des poudres et des couches minces.....	44
1.1 Protocole de synthèse des suspensions de nanoparticules d'oxydes métalliques	44
1.2 Protocole de mise en forme des échantillons solides.....	46
2. Caractérisations structurales et texturales des poudres	48
2.1 Diffraction des rayons X.....	48
2.2 Affinement par la méthode Rietveld sur les résultats DRX	53
2.3 Adsorption de gaz sur les matériaux	55
2.4 Conclusion sur les propriétés structurales et texturales	60
3. Caractérisations morphologiques et de composition chimique des couches minces..	60
3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	61
3.2 Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS)	67
3.3 Topographie des couches minces par microscopie à force atomique (AFM).....	72
3.4 Mesures d'angle de contact avec les électrolytes standard et pollué	73

3.5 Conclusion sur les propriétés morphologiques et de composition chimique	76
4. Conclusion du chapitre 2	77
Chapitre 3 : Production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau dans un électrolyte standard	81
1. Caractérisation optique des couches minces par spectroscopie UV-visible-NIR	82
1.1 Mode opératoire	82
1.2 Absorption des couches minces de type TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$	82
1.3 Calcul des bandes interdites à partir du tracé de Tauc	84
1.4 Conclusion sur les propriétés optiques	87
2. Propriétés de conduction électronique des couches minces	88
2.1 Microscopie à force atomique à conduction (C-AFM)	88
2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	97
3. Caractérisations photo-électrocatalytiques des couches minces	105
3.1 Voltamétrie cyclique dans un électrolyte standard	105
3.2 Stabilité en courant et production d'hydrogène des couches minces dans l'électrolyte standard	117
4. Conclusion du chapitre 3	122
Chapitre 4 : Production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau dans un électrolyte pollué	127
1. Caractérisation photocatalytique des poudres	128
1.1 Photodégradation de l'acide orange 7	128
1.2 Conclusion sur la photodégradation de l'AO7	134
2. Propriétés de conduction électronique des couches minces	135
2.1 Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	135
3. Caractérisations photo-électrocatalytiques des couches minces en milieu pollué	141
3.1 Voltamétrie cyclique dans l'électrolyte pollué	141
3.2 Stabilité en courant et production d'hydrogène des couches minces dans l'électrolyte pollué	153
4. Conclusion du chapitre 4	160
Conclusion générale	163
Références bibliographiques	167
Liste des abréviations	181
Annexes	185

Introduction générale

Au cours du 20^{ème} siècle, l'accroissement de l'activité humaine dans tous les domaines (industrie, technologie, agroalimentaire...) ainsi que l'augmentation de la population ont entraîné une nette hausse des besoins énergétiques mondiaux.

Les ressources fossiles ainsi que l'énergie nucléaire sont les deux sources énergétiques les plus utilisées. Mais leur exploitation intensive engendre l'épuisement des ressources naturelles et génère une pollution atmosphérique sans précédent accélérant le réchauffement climatique de la planète. L'augmentation des dérèglements climatiques (inondations, incendies, sécheresses...) prouvent aujourd'hui la gravité de la situation. L'activité humaine devenant de plus en plus énergivore et l'évolution démographique ne cessant d'augmenter, ces phénomènes ne pourront pas diminuer sans un changement dans la politique énergétique mondiale. Des solutions doivent donc être rapidement apportées, à commencer par une diminution de la consommation d'énergie mais également par le développement d'alternatives fiables aux énergies fossile et nucléaire. L'eau et le soleil constituent des sources d'énergie alternatives non polluantes et abondantes. Néanmoins, ces ressources naturelles, déjà utilisées dans des applications d'énergies renouvelables (panneaux photovoltaïque, hydraulique), s'avèrent intermittentes et ne peuvent donc pas produire de l'énergie à la demande. Pour pallier ces inconvénients, les efforts de recherche se portent actuellement sur le vecteur hydrogène. Sa production grâce à l'eau et le soleil peut se faire par photo-électrolyse de l'eau permettant, par association à des systèmes de stockage et de conversion désormais compétitifs, la mise en place d'une filière énergétique vertueuse.

Parallèlement à la problématique énergétique, se pose également aujourd'hui celle du manque d'eau potable pour subvenir aux besoins de l'ensemble des populations de la planète. L'idée originale à la genèse de ce projet de thèse est précisément l'utilisation d'une eau polluée en remplacement d'une eau pure, en entrée d'un photo-électrolyseur, de sorte non seulement d'éviter l'usage d'eau traitée pour la production d'hydrogène, mais également d'envisager le couplage avec le traitement de l'eau par photo-dégradation des polluants de l'eau alimentant le dispositif.

Parmi les constituants d'une cellule photo-électrochimique, la photo-anode joue un rôle majeur : c'est elle qui reçoit la lumière et génère les charges nécessaires à la réaction d'oxydation de l'eau à sa surface et par suite à la production d'hydrogène à la contre-électrode, ainsi qu'à la minéralisation des polluants organiques de l'eau en solution (dans le cas d'une eau polluée comme ressource). Ce travail de thèse est dédié au développement de cette photo-anode. Celle-ci doit être de type semi-conducteur et notre choix s'est porté sur le dioxyde de titane (TiO_2), déjà bien connu pour ses propriétés photocatalytiques entre autres avantages. Néanmoins le TiO_2 présente des inconvénients, notamment une faible absorption du spectre solaire (limitée au domaine UV), une recombinaison des charges rapide et une faible conductivité électronique. La formation d'une hétérojonction peut permettre d'améliorer ces propriétés. Deux types d'hétérojonction sont étudiées dans ces travaux, une

hétérojonction anatase|rutile et une hétérojonction de type $n\text{-TiO}_2|p\text{-Co}_3\text{O}_4$. Le but est de permettre une grande modularité en termes de composition chimique, de propriétés structurales et donc de propriétés fonctionnelles des photo-anodes, et ainsi de pouvoir tendre vers une optimisation de ses performances.

La synthèse de la photo-anode est faite par voie sol-gel en utilisant différents tensioactifs permettant a priori de moduler largement les propriétés texturales du matériau, dans le but là encore d'offrir une grande versatilité, plus portée ici sur les échanges entre la surface du matériau, la lumière et les constituants de l'eau (dont le ou les polluant(s)), qui influent fortement sur les propriétés photo-électrocatalytiques du matériau photo-anodique.

Finalement, l'objectif de ce travail de thèse est de développer par voie sol-gel, en présence d'un tensioactif choisi de nature biosourcé, une photo-anode jugée compétitive pour la production d'hydrogène dans un électrolyte standard, ou pollué. De manière fondamentale, il est question de mettre en évidence des corrélations entre les conditions de synthèse, les propriétés physico-chimiques (structurales, texturales, morphologiques) et les propriétés photo-électrocatalytiques des photo-anodes préparées.

Le chapitre 1 de ce mémoire est dédié à une étude bibliographique portant sur les enjeux énergétiques mondiaux, la place de l'hydrogène comme vecteur énergétique, sa production par photo-électrolyse, les semi-conducteurs et plus précisément le dioxyde de titane comme photo-anode, et les hétérojonctions.

Dans le chapitre 2, nous abordons la synthèse et les caractérisations structurales/texturales (DRX, affinement de Rietveld et BET), morphologiques et de composition chimique (MEB, EDX, XPS, AFM et angle de goutte) des matériaux photoanodiques.

Les chapitre 3 et 4 présenteront les caractérisations fonctionnelles des matériaux pour la production d'hydrogène en milieu standard ou pollué. Ces deux chapitres incluent des caractérisations optiques (spectroscopie UV-visible-NIR), électroniques (C-AFM et EIS), électrochimiques (voltamétrie cyclique et chronoampérométrie) et photocatalytique (photodégradation de l'acide orange 7). Ils décriront également des mesures de production d'hydrogène avec ou sans la présence d'un polluant modèle.

Enfin, une conclusion permet de statuer sur les corrélations entre les performances photo-électrocatalytiques des matériaux et leurs liens avec les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles. Des perspectives visent à proposer des pistes d'amélioration pour de futurs travaux.

Chapitre 1 : Étude bibliographique

Dans ce chapitre bibliographique, nous parlerons des enjeux énergétiques mondiaux et de la place de l'hydrogène comme vecteur énergétique. Nous verrons qu'il est possible de le produire de manière verte et sans aucune émission de gaz à effet de serre par photo-électrolyse de l'eau et qu'il serait encore plus intéressant de le faire avec de l'eau polluée.

Nous présenterons ensuite les semi-conducteurs et plus précisément le dioxyde de titane qui constitue un matériau photoactif de référence dans les procédés photo-électrocatalytiques. Pour finir nous expliquerons notre volonté de coupler ce matériau à un autre semi-conducteur, l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , pour créer une hétérojonction de la forme $\text{n-TiO}_2|\text{p-Co}_3\text{O}_4$.

1. Les besoins énergétiques mondiaux et l'hydrogène

Depuis la révolution industrielle, l'activité humaine est de plus en plus énergivore. Le développement des domaines du transport, de l'industrie et des technologies ainsi que la multiplication de la population mondiale par dix en sont les principales causes. Pour répondre à ces besoins, toutes les ressources possibles (notamment charbon, pétrole, énergie nucléaire et gaz naturel) sont exploitées, voire surexploitées.

Cette surexploitation cause des dommages irréversibles sur la planète en épuisant ses ressources naturelles et en accélérant son réchauffement climatique. Aujourd'hui, des mesures doivent être prises afin de limiter les effets de cette surexploitation. La transition énergétique devient, de fait, incontournable.

Nous discuterons dans ce chapitre de la transition énergétique qui est en marche avec, comme un de ses principaux vecteurs, l'hydrogène.

1.1 Vers une transition énergétique mondiale

La population mondiale ne cesse d'augmenter, ayant plus que doublé depuis les années 70 (de 3,7 à 7,8 milliards d'habitants). Cette augmentation s'accompagne inévitablement d'une augmentation de la production et de la consommation d'énergie (de 194 EJ à 418 EJ)¹, causant depuis des décennies une accélération du réchauffement et des dérèglements climatiques. En témoignent l'augmentation de la température moyenne annuelle (+1°C depuis les années 1850), la fonte des glaces des régions polaires (-4000 Gt depuis 2000) impliquant une montée des niveaux des mers (+10 cm depuis les années 1990) et l'augmentation des phénomènes climatiques extrêmes (incendies, inondations, tremblements de terre...)².

La cause première de ce dérèglement est l'augmentation de l'effet de serre additionnel dû au déséquilibre entre les émissions des gaz à effet de serre (GES : CO₂, méthane, NO_x) et la capacité de stockage de la planète (atmosphère, biosphère, océans et sous-sols). La combustion des énergies fossiles (charbon, gaz naturel, pétrole) et l'industrie sont les principales sources de production des GES ; leur utilisation excessive explique aujourd'hui ce dérèglement. La Figure 1 montre la provenance des émissions de CO₂ par combustible dans le monde depuis 1970, mettant en avant le rôle des combustibles fossiles dans le dérèglement climatique³.

Aujourd'hui l'urgence est de maîtriser ces émissions de GES afin de ne pas dépasser une augmentation de la température moyenne de la surface de la terre de +1,5°C à l'horizon 2050. Pour cela la politique énergétique mondiale doit subir une transformation afin de réduire nos consommations en énergies, améliorer les efficacités énergétiques et utiliser des alternatives aux combustibles fossiles.

La prise de conscience mondiale vis-à-vis de ces problématiques a débuté dans les années 90, par la création de différents organismes tel que le Groupe d'experts Intergouvernemental sur

l'Evolution du Climat (GIEC) qui rapporte et alerte régulièrement sur la marche à suivre ainsi que la Convention-Cadre des Nations Unies sur le Changement Climatique (CCNUCC) qui regroupe les pays se réunissant lors des conférences des parties (COP) pour discuter des décisions mondiales sur l'énergie (Protocole de Kyoto, Accords de Paris).

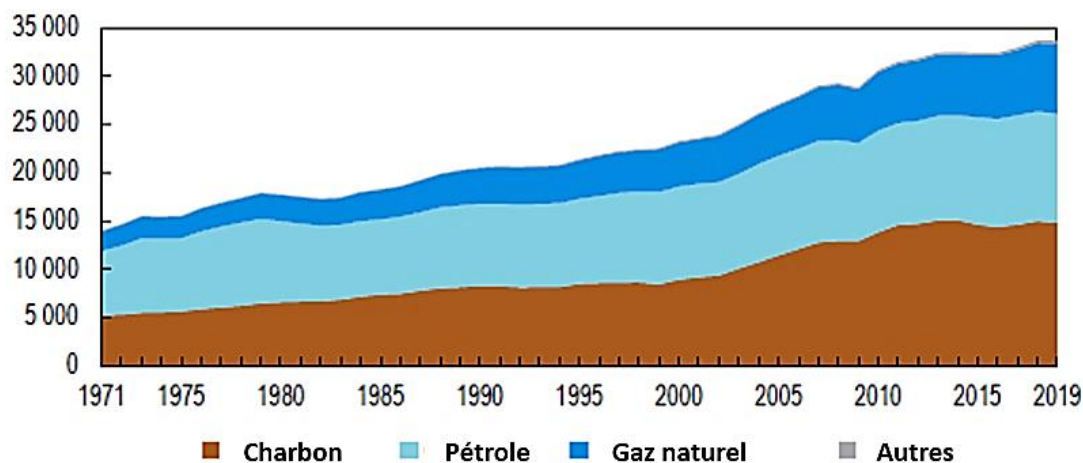


Figure 1. Émission de CO₂ (en Mt) par combustible dans le monde¹.

La Figure 2 permet de voir les prévisions de l'évolution de la température globale selon les politiques annoncées (State Policies Scenario, STEPS), les nouveaux engagements annoncés à l'approche de la COP26 (Announced Pledges Scenario, APS), le scénario du développement durable (Sustainable Development Scenario, SDS) et le « zéro émission nette » à l'horizon 2050 (Net Zero Emissions by 2050 Scenario, NZE).

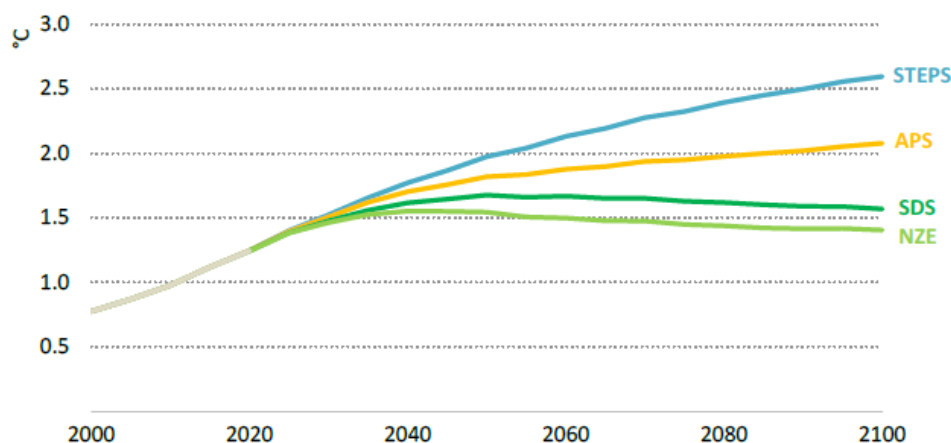


Figure 2. Prévisions de l'évolution moyenne de la température mondiale de surface selon les scénarios WEO-2021⁴.

Nous pouvons alors voir que les mesures prises aujourd'hui (SPEPS et APS) ne seront pas suffisantes. C'est pour cela qu'un effort supplémentaire est aujourd'hui primordial.

Le dernier rapport du GIEC, en mars 2022, ne fait qu'appuyer ce constat en interpellant sur l'urgence d'agir ; en effet, si d'ici 3 ans de nouveaux scénarios tels que SDS ou NZE ne sont pas mis en place alors le seuil des +1,5°C ne sera même plus tenable.

1.2 L'hydrogène au cœur du mouvement

Une des alternatives aux énergies fossiles est l'utilisation d'énergies renouvelables, provenant du rayonnement solaire (panneaux photovoltaïque), du vent (éolien), de l'eau (hydraulique) ou encore de la biomasse. Ces énergies permettent de produire de l'énergie sans émettre de gaz à effet de serre. En revanche, elles sont intermittentes et ne peuvent donc pas être notre unique source d'énergie. C'est pourquoi depuis quelques années, la recherche se tourne vers l'hydrogène en tant que vecteur énergétique durable et permanent.

L'hydrogène est un gaz non toxique possédant une forte densité énergétique (143 MJ/kg), largement supérieure à celle du gaz naturel (55 MJ/kg), de l'essence (46 MJ/kg) ou du charbon (24 MJ/kg)⁵. L'hydrogène présente néanmoins un inconvénient majeur : il n'existe pas à l'état naturel et il est donc nécessaire de le produire. Aujourd'hui la production d'hydrogène se fait à 96% à partir d'hydrocarbures par vaporeformage du gaz naturel (49%), par oxydation des hydrocarbures liquides (29%) ou par gazéification du charbon (18%). Cette production par l'industrie pétrochimique est très polluante car elle émet une grande quantité de CO₂. Dans le cas de l'utilisation du gaz naturel, lors de la production d'1 kg d'H₂, il est coproduit 11 kg de CO₂. En sachant qu'aujourd'hui environ 75 millions de tonnes d'H₂ sont produits par an et malgré le faible coût de cette technique, le calcul est vite fait et l'intérêt de l'hydrogène par ce moyen de production n'est pas intéressant pour la transition énergétique et écologique⁶.

Heureusement l'utilisation d'hydrocarbures n'est pas la seule façon de produire de l'hydrogène. Il peut aussi être produit à partir de la biomasse par gazéification. Cette voie de synthèse est très intéressante car elle permet de valoriser les déchets de tous types (municipaux, industriels et agricoles). Cependant, cette technique est loin d'être vertueuse car elle émet, elle aussi, des gaz à effet de serre.

Le seul moyen de produire de l'hydrogène sans aucune émission de GES (on parle d'hydrogène « vert ») est par électrolyse de l'eau (qui représente environ 4% de la production actuelle). Ce processus consiste à dissocier les molécules d'eau (H₂O) grâce à l'énergie électrique. L'électricité nécessaire peut provenir soit de l'énergie nucléaire, on parlera alors d'hydrogène « bas carbone », soit des énergies renouvelables pour l'hydrogène « renouvelable ». L'hydrogène produit pourra alors être utilisé soit par combustion directe avec le dioxygène sous forme de chaleur, soit dans une pile à combustible (PàC) sous forme d'électricité.

L'hydrogène « vert » produit est un acteur majeur de la transition énergétique dans quatre domaines d'applications : le transport, l'énergie électrique, le gaz et l'industrie.

Les enjeux du transport sont particulièrement considérables. En France, il est le premier secteur d'émissions de gaz à effet de serre (27%). Dans ce domaine, l'hydrogène pourra être

utilisé soit par combustion directe, soit dans une PàC et permettra de réduire de 74% l'émission des GES par rapport aux véhicules thermiques. La question sur l'impact énergétique de la production de ce type de véhicule est souvent au cœur du sujet, mais cet impact reste inférieur à celui des véhicules thermiques (40-45 t de CO₂), que l'hydrogène soit produit par le reformage des hydrocarbures (35 t de CO₂) ou par électrolyse de l'eau (15 t de CO₂). Les réseaux ferroviaire (Coradia d'Alstom), maritime (MS Hydra de LMG Marine) et l'aviation peuvent également bénéficier de l'hydrogène comme carburant ; de nombreux projets sont en cours de développement dans ces secteurs d'activités (projet TER H₂, Projet Airbus)⁷.

Le domaine du « power to power » consiste à utiliser l'hydrogène pour stocker l'électricité et pouvoir l'injecter dans le réseau quand cela est nécessaire. Dans un réseau alimenté avec des énergies renouvelables, un électrolyseur peut permettre de convertir ces énergies puis de les stocker sous forme d'hydrogène lors d'un surplus de production électrique ; une PàC le restituera sous forme d'électricité en cas de besoin. Cette technique permet également d'alimenter des sites isolés. Des entreprises françaises (ATAWEY et POWIDIAN) commencent à développer ces unités d'autonomie énergétique.

Avant d'être un vecteur énergétique, l'hydrogène est l'une des matières premières dans l'industrie pour le raffinage des produits pétroliers, l'agrochimie, la chimie de base, la sidérurgie, l'industrie alimentaire... Tous ces domaines d'applications nécessitent une production de 920 000 tonnes d'hydrogène par an en France, ce qui s'accompagne d'une émission de 11,5 millions de tonnes de CO₂⁸.

Dans l'ensemble des domaines d'applications, l'utilisation d'hydrogène « vert » permettrait de réduire de manière considérable les émissions de GES, tout en assurant un accès permanent à l'énergie⁹. La Figure 3 résume les processus de production/conversion/stockage possibles pour les quatre domaines d'applications présentés.

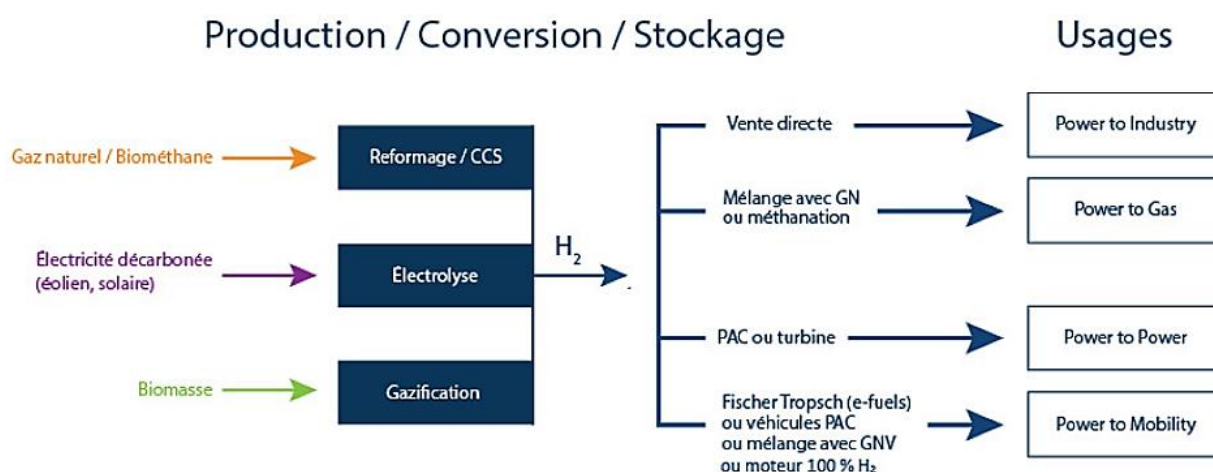


Figure 3. Description des différentes filières de l'hydrogène⁷.

Pour mettre en place la chaîne de l'hydrogène, un investissement financier doit être fait dans ce domaine. Malgré la pandémie de Covid-19 qui a ralenti voire annulé de nombreux projets, ceux basés sur l'hydrogène ont perduré et même augmenté avec un investissement mondial record de 70 millions de dollars en 2020. Avec une prédiction du double d'investissement en 2021, nous pouvons espérer une évolution mondiale importante dans le domaine de l'hydrogène et ainsi se rapprocher des scénarios SDS et NZE¹⁰.

2. La production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau

2.1 L'électrolyse de l'eau

2.1.1 Principe et thermodynamique

L'électrolyse est définie comme une décomposition d'un produit chimique sous l'effet d'un courant électrique. C'est le chercheur Alessandro Volta et sa découverte de la pile voltaïque en 1799 qui lance la première application basée sur ce principe. Un an plus tard, Carlisle et Nicholson appliquent pour la première fois l'électrolyse à l'eau en créant la première cellule opérationnelle. Cette cellule permet de décomposer la molécule d'eau (H₂O) en dihydrogène (H₂) et dioxygène (O₂) sous l'effet d'un courant continu. La réaction associée est régie par l'équation (1)^{11,12} :



Afin que la réaction d'électrolyse de l'eau puisse se produire, une tension minimale théorique (E_0) est nécessaire. Elle est déterminée par le nombre d'électrons participant à la réaction (z), la constante de Faraday F (96 485 C.mol⁻¹) et l'énergie libre de formation de Gibbs (ΔG^0) (équation 2). Cette énergie est définie comme le point d'énergie zéro ; elle est utilisée pour calculer la variation d'énergie entre les produits et les réactifs d'un système. Dans le cas de la réaction de dissociation de l'eau, $\Delta G^0 = 237,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$$E_0 = \Delta G^0 / zF = 1,229 \text{ V} \quad (2)$$

Cependant, la tension réelle appliquée (E_{app}) à la cellule pour décomposer l'eau à une vitesse significative doit être supérieure à la tension minimale théorique car la cellule subit des surtensions liées à ses composants (matériaux d'électrodes par exemple) (équation 3).

$$E_{app} = E_0 + \eta + \eta_o \quad (3)$$

La surtension d'activation (η) est liée aux électrodes qui constituent la cellule. Elle correspond au potentiel nécessaire pour surmonter la barrière énergétique déterminant la vitesse de réaction, autrement dit, c'est le potentiel nécessaire pour ne pas être limité lors de la réaction par les pertes liées aux surtensions anodique (η_A) et cathodique (η_C). Ces surtensions sont décrites dans les équations (4), (5) et (6).

$$\eta = \eta_A + \eta_C \quad (4)$$

$$\eta_A = \frac{RT}{\alpha_a z F} \ln\left(\frac{i}{i_{a,o}}\right) \quad (5)$$

$$\eta_C = \frac{RT}{\alpha_c z F} \ln\left(\frac{i}{i_{c,o}}\right) \quad (6)$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température, α_a et α_c les coefficients de transferts d'électrons, $i_{a,o}$, $i_{c,o}$ et i respectivement les densités de courant d'échange de l'anode, de la cathode et la densité de courant de la cellule.

Dans le cas de l'électrolyse de l'eau, la réaction d'oxydation de l'eau à l'anode présente des densités de courants 10 000 fois plus petites que celle de la réduction de l'hydrogène à la cathode, donc l'anode domine la surtension d'activation ; c'est pour cela que dans la plupart des cas la surtension cathodique est négligée.

Les pertes ohmiques (η_0) sont dues, quant à elles, à la résistance au flux d'ions dans l'électrolyte et à la résistance au flux d'électrons à travers les matériaux des électrodes. Elles sont définies par la loi d'Ohm présentée dans l'équation 7.

$$\eta_0 = R_{int} \times i \quad (7)$$

avec R_{int} résistance interne totale de la cellule (ionique, électronique et de contact) et i la densité de courant de la cellule¹².

Par voie de conséquence, les valeurs typiques des tensions appliquées sur des cellules industrielles sont comprises entre 1,8 et 2,7 V. Afin de minimiser les surtensions et d'appliquer une tension la plus proche de la tension théorique, le choix des différents constituants de la cellule est donc crucial¹³.

2.1.2 Fonctionnement d'une cellule d'électrolyse et ses différents types

Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes qui sont immergées dans l'eau, séparées par un électrolyte aqueux ou solide conducteur ionique et reliées à un générateur. Un courant continu est appliqué entre ces deux électrodes et permet de réaliser deux demi-réactions, la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) et la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Ces réactions sont possibles grâce au transfert d'électrons de l'anode à la cathode par le circuit externe et par la présence d'un électrolyte qui assure la conduction (de nature ionique) au sein de la cellule.

Il existe différents types d'électrolyseurs qui sont classés selon l'électrolyte, les conditions de fonctionnement et les charges ioniques (OH^- , H^+ et O^{2-}) mais le principe de fonctionnement général reste le même. Les trois familles d'électrolyseurs sont : l'électrolyseur alcalin (AWE), l'électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEMWE) et l'électrolyseur à oxyde solide (SOE)^{11,12}.

2.1.2.1 Électrolyseur alcalin (AWE)

L'électrolyseur alcalin (Figure 4) est le plus répandu pour la production d'hydrogène. Il fonctionne à basse température (30-90°C) et tire son nom de son électrolyte liquide qui est une solution alcaline de type KOH ou NaOH. Dans ce type de cellule, l'OER se produit à l'anode en présence de groupements hydroxydes (OH^-) et l'HER à la cathode avec l'eau.

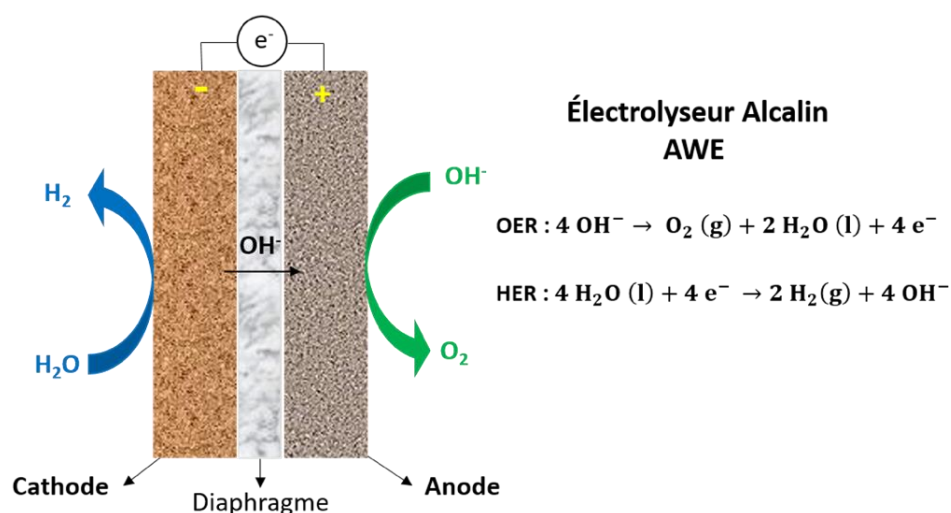


Figure 4. Représentation schématique de l'électrolyseur alcalin.

2.1.2.2 Électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEMWE)

L'électrolyseur à membrane échangeuse de protons (Figure 5) a été pensé par Grubb dans les années 1950, puis développé par *General Electric Co* en 1966. Dans un électrolyseur PEMWE, l'électrolyte solide utilisé, comme son nom l'indique, est une membrane échangeuse de protons, le plus souvent à base de polymère acide perfluorosulfonique (PFSA).

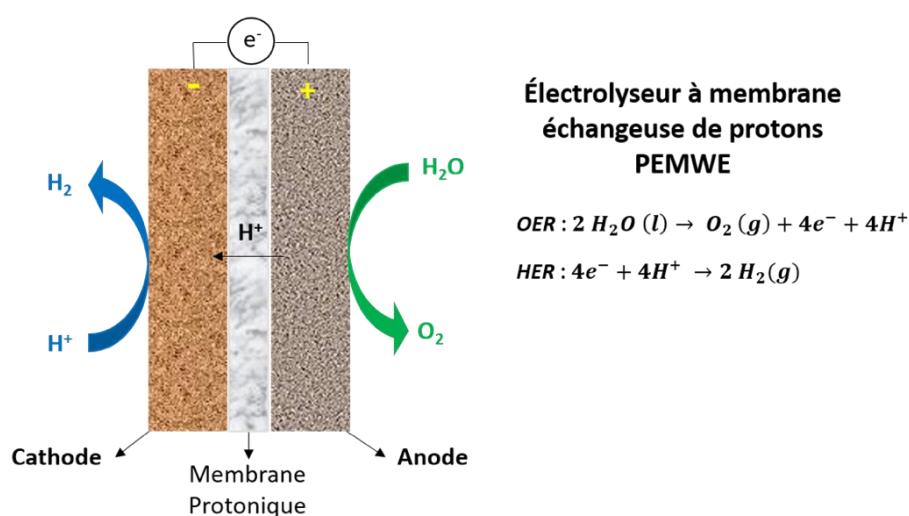


Figure 5. Représentation schématique de l'électrolyseur à membrane échangeuse de protons.

Le matériau membranaire le plus utilisé est le *Nafion*®, développé par Dupont de Nemours dans les années 1960. La cellule fonctionne à basse température (20-100°C), l'eau est oxydée à l'anode en oxygène (OER), les électrons et protons produits sont respectivement acheminés à la cathode par le circuit externe et par la membrane échangeuse protonique afin de participer à la formation de l'hydrogène (HER)¹¹.

2.1.2.3 Électrolyseur à oxyde solide (SOE)

L'électrolyseur à oxyde solide (Figure 6) a été développé plus tardivement, dans les années 1980, par Donitz et Erdle. Contrairement aux deux autres types, il fonctionne à haute température (500-1000°C), c'est pourquoi il nécessite un électrolyte à oxyde solide de type céramique pour assurer le transport ionique.

Il peut fonctionner avec deux types d'électrolytes selon la gamme de température de fonctionnement : soit avec un électrolyte à conduction d'ions superoxydes (O^{2-}) sur la gamme 700-1000°C, soit avec un électrolyte à conduction protonique (H^+) sur la plage 500-700°C. La céramique sera alors adaptée à l'électrolyte choisi ; une céramique en oxyde de zirconium (zircone ZrO_2) sera généralement préférée pour le transport des ions O^{2-} et une céramique d'oxyde de cérium (CeO_2) et de zircone pour les ions H^+ .

Aujourd'hui seuls les électrolyseurs de type AWE et PEMWE sont industrialisés, le SOE étant encore en phase de recherche. Idéalement, il faut 39 kWh d'électricité et 8,9 litres d'eau pour produire 1 kg d'hydrogène dans les conditions ambiantes (25°C et 1 atm). Et les rendements des systèmes d'électrolyse commerciaux varient entre 56% et 73% ce qui correspond à un besoin de 70,1 à 53,4 kWh/kg, ce qui n'est pas négligeable.

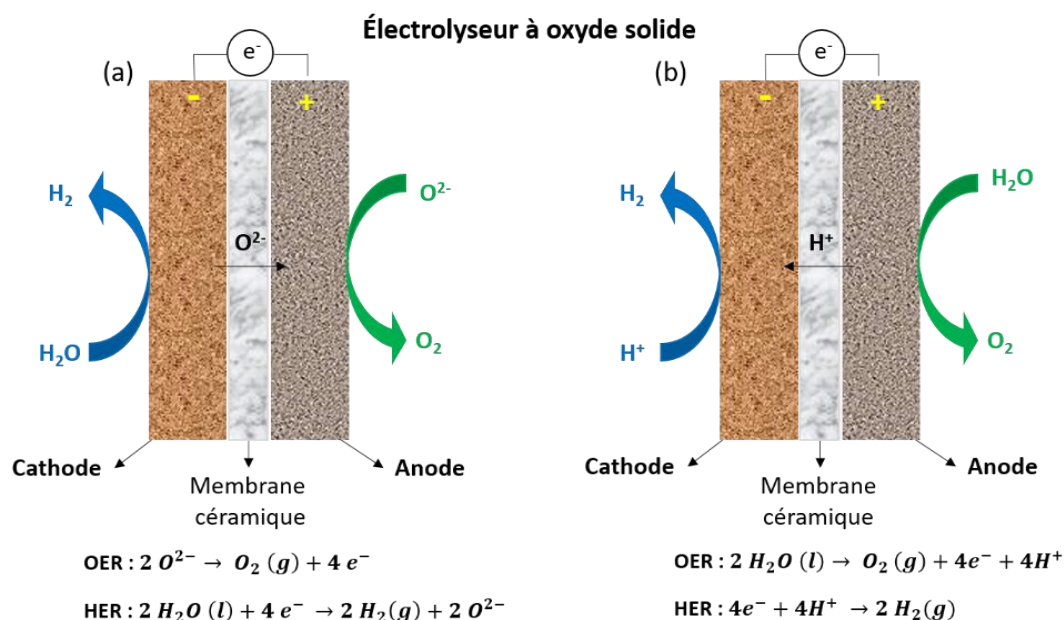


Figure 6. Représentation schématique de l'électrolyseur à oxyde solide, (a) en présence d'un électrolyte superoxydes O^{2-} ou (b) en présence d'un électrolyte protonique H^+ .

Pour éviter d'utiliser de l'électricité comme source d'activation, il existe une alternative, la photo-électrocatalyse. Cette dernière combine les principes de l'électrolyse et de la photocatalyse : elle est basée sur l'utilisation d'une (ou de deux) photo-électrode(s), ce qui va permettre de remplacer l'énergie électrique « coûteuse » par l'énergie solaire « gratuite ».

2.2 Photo-électrolyse de l'eau

2.2.1 Principe de la photocatalyse

Les recherches sur la photocatalyse ont débuté environ deux siècles après celles sur l'électrolyse. En 1972, Fujishima et Honda rapportent pour la première fois la capacité de l'oxyde de titane (TiO_2) à séparer l'eau sous irradiation UV¹⁴. Ils démontrent qu'un matériau semi-conducteur tel que le TiO_2 peut initier des réactions d'oxydoréduction comme l'OER et l'HER sous illumination et qu'il se comporte donc comme un photocatalyseur. Cette capacité provient de la structure des bandes électroniques, spécifique des semi-conducteurs, qui se compose d'une bande de valence (BV) pleine et d'une bande de conduction vide (BC) séparées par une bande interdite (E_g).

Lorsque le semi-conducteur est irradié par la lumière possédant une énergie suffisante pour surmonter la bande interdite, un électron (e^-) de la BV est excité vers la BC, laissant derrière lui un trou (h^+) dans la BV. Après avoir migré à la surface du catalyseur, les trous peuvent participer à l'oxydation de l'eau et les électrons à la réduction des protons. L'énergie lumineuse nécessaire pour provoquer cette excitation est déterminée par la relation d'Einstein-Planck (équation 8) :

$$E = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda} > E_g \quad (8)$$

avec h la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν la fréquence de la lumière incidente (Hz), c la célérité de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹), λ la longueur d'onde de la lumière incidente (m) et E_g l'énergie de la bande interdite (J).

Pour choisir le semi-conducteur adéquat pour la dissociation de l'eau, il faut regarder le positionnement des bandes de valence et de conduction qui doivent englober les potentiels redox des demi-réactions de l'eau. Il faut donc que l'énergie de bande interdite du semi-conducteur soit supérieure à 1,23 V vs RHE, potentiel minimum théorique de l'électrolyse de l'eau¹³. À pH nul, les bandes de conduction et de valence doivent être comprises entre +0,00 V vs RHE, potentiel d'oxydation de l'eau, et +1,23 V vs RHE, potentiel de réduction de l'eau (Figure 7).

L'intégration d'un photocatalyseur en tant qu'électrode dans une cellule électrochimique donne lieu à une cellule photo-électrochimique (PEC) basée sur le principe de la photo-électrocatalyse. Il existe différents types de cellules et leur fonctionnement varie en fonction de leur configuration et du type d'électrolyte utilisé.

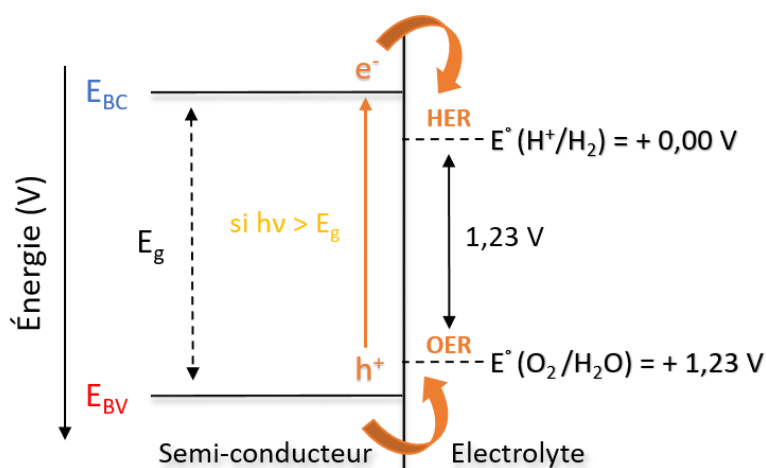


Figure 7. Schéma de la position des bandes d'un semi-conducteur pour réaliser l'HER et l'OER sous irradiation à pH nul¹⁵.

2.2.2 Cellule photo-électrochimique et ses variantes

Une cellule photo-électrochimique (PEC) est faite de la même manière qu'une cellule électrochimique. Elle est constituée d'une cathode et d'une anode immergées dans une solution d'électrolyte et reliées par un circuit électrique externe. La différence est que l'une des deux (ou les deux) électrode(s) est (sont) photoactive(s). On parle alors de photo-anode et de photo-cathode, respectivement à base de matériaux semi-conducteurs de type n et de type p, qui peuvent convertir les photons en paires électron-trou¹³.

Le semi-conducteur de type n est utilisé comme photo-anode car il possède une bande de valence dont l'énergie est plus élevée que le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (+1,23 V vs RHE à pH nul). Les trous photogénérés migrent vers l'interface photo-anode/électrolyte pour oxyder l'eau en dioxygène tandis que les électrons photo-excités passent par le circuit externe pour rejoindre la contre électrode et réduire l'eau.

Le semi-conducteur de type p est utilisé comme photo-cathode car la position de sa bande de conduction est plus basse que le potentiel du couple H^+/H_2 (+0,00 V vs RHE à pH nul). Les électrons photogénérés migrent vers l'interface photo-cathode/électrolyte pour réduire l'eau en dihydrogène tandis que les trous transitent par le circuit externe pour rejoindre la contre électrode et oxyder l'eau¹⁶.

Il existe trois configurations de base d'une cellule PEC :

- une cellule constituée d'une photo-anode et d'une cathode non photoactive (Figure 8a),
- une cellule constituée d'une photo-cathode et d'une anode non photoactive (Figure 8b),
- une cellule constituée de deux photo-électrodes (Figure 8c).

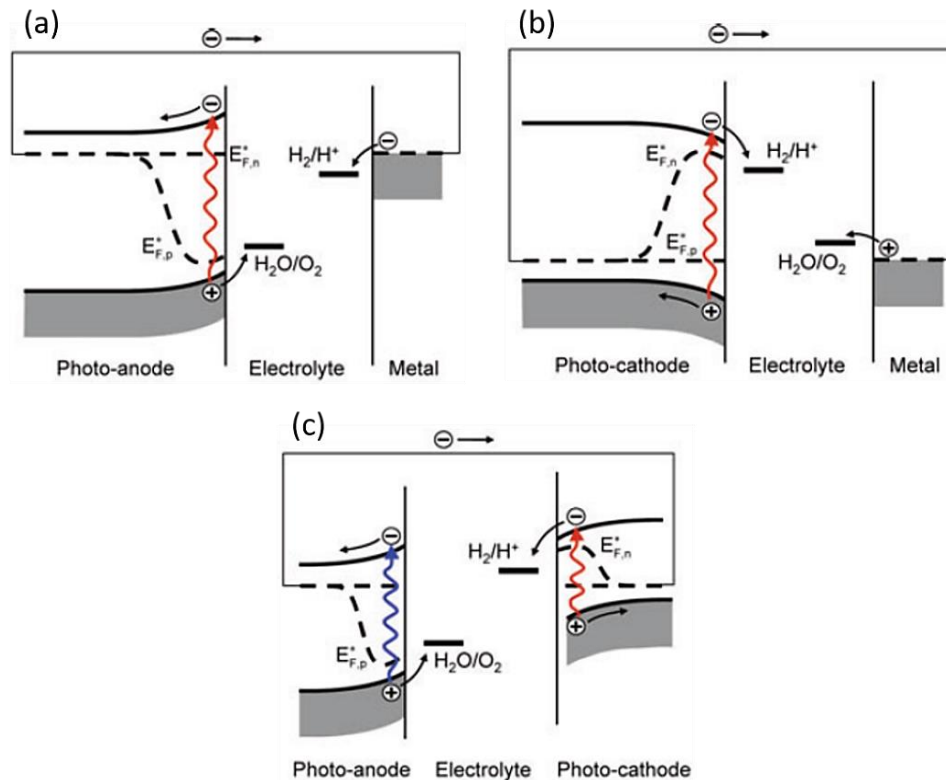


Figure 8. Principes de fonctionnement des différentes configurations d'une cellule PEC, (a) avec une photo-anode, (b) avec une photo-cathode et (c) avec une photo-anode et une photo-cathode¹⁶.

Dans le dernier cas, il n'y a pas de contre électrode et cette configuration est appelée « configuration tandem n|p ». Elle a l'avantage de pouvoir réaliser la réaction globale de l'électrolyse de l'eau sans application d'un potentiel extérieur, avec comme seule activation l'irradiation lumineuse. Pour cela il est indispensable que la bande de conduction du semi-conducteur de type n soit supérieure à la bande de valence du semi-conducteur de type p pour que les électrons puissent passer par le circuit externe¹⁷.

Beaucoup d'autres configurations de cellules PEC ont été développées et étudiées afin de trouver celle qui pourrait être la plus rentable et la plus sûre. Il est en effet important d'assurer la séparation des produits et ainsi d'éviter des réactions secondaires et un risque d'explosion. De plus, le transport ionique effectué par l'électrolyte entre la cathode et l'anode doit être le plus efficace possible pour optimiser le rendement de la cellule¹⁸.

Le couplage d'une cellule PEC avec une cellule photovoltaïque (PV) (Figure 9) est une configuration possible qui focalise l'attention des chercheurs actuellement car, comme pour la configuration tandem n-p, il n'est pas nécessaire de fournir un potentiel à condition que la cellule PV puisse fournir l'électricité nécessaire au fonctionnement de la cellule PEC¹⁹.

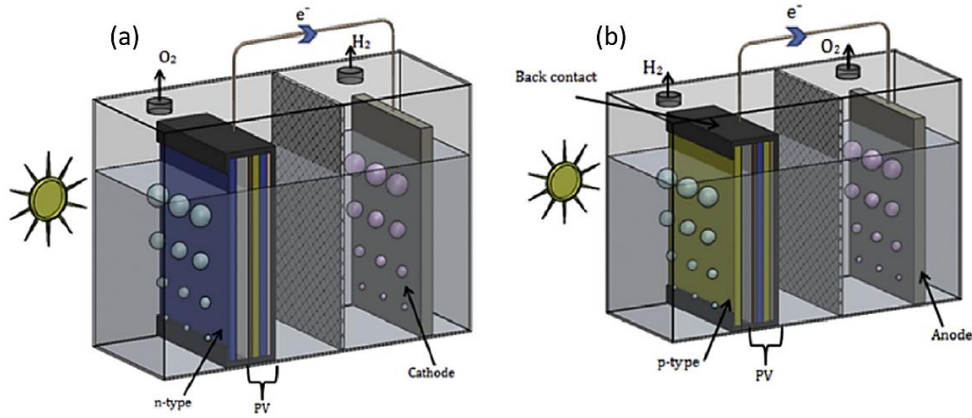


Figure 9. Cellule PEC-PV (a) avec une photo-anode et (b) avec une photo-cathode¹⁷.

2.2.3 Efficacité d'une cellule photo-électrochimique

L'efficacité d'une cellule photo-électrochimique peut être évaluée par le rendement de conversion du photon incident en courant (Incident Photon-to-Current Efficiency, IPCE). C'est la mesure des électrons photogénérés collectés (aussi appelé photocourant) en fonction du nombre de photons incidents sur la surface des électrodes de la cellule PEC et de la longueur d'onde d'éclairage, selon l'équation (9). L'IPCE est identique à l'efficacité quantique externe (EQE)²⁰.

$$IPCE(\lambda) = EQE(\lambda) = \frac{\text{électrons/cm}^2/\text{s}}{\text{photons/cm}^2/\text{s}} = \frac{|J_{ph}| \times 1239,8}{P \times \lambda} \quad (9)$$

avec J_{ph} la densité de photo-courant (mA.m^{-2}), λ la longueur d'onde incidente (nm), P la densité de puissance de la lumière incidente (mW.m^{-2}) et 1239,8 représentant le produit de la constante de Planck et de la vitesse de la lumière (V.nm).

De la même manière, on peut estimer la performance photo-électrochimique de l'électrode de travail au potentiel appliqué (E_{app}) autrement dit, son efficacité photon/courant, en évaluant sa capacité à capter les photons puis à les transformer en courant. On parle de rendement de l'électrode de travail donné par l'équation (10) :

$$\eta(\%) = \frac{J_{ph}(1,23 - |E_{app} - E_{ocp}|)}{P} \times 100\% \quad (10)$$

avec, J_{ph} la densité de photo-courant (mA.cm^{-2}), E_{ocp} le potentiel à circuit ouvert auquel J_{ph} a été mesuré et P la densité de puissance de la lumière incidente (mW.cm^{-2})²¹.

2.3 Utilisation d'eau polluée comme ressource d'une cellule PEC

Le fonctionnement d'une cellule PEC repose sur l'utilisation d'eau comme ressource, et aujourd'hui plus que jamais nous savons que l'eau pure va devenir une denrée rare. Pour surmonter ce problème, l'utilisation d'une eau partiellement polluée pour produire de

l'hydrogène semble être la solution. D'autant que si cette eau peut être traitée dans la même cellule par photo-dégradation des polluants organiques, on opère alors un couplage entre production d'énergie propre et dépollution de l'eau dans un même système.

2.3.1 Dégradation de polluants organiques par photocatalyse

La photocatalyse peut être utilisée pour la dépollution de l'eau grâce aux paires électron-trou photogénérées lors de l'activation lumineuse. Ces paires peuvent participer à des réactions d'oxydoréduction avec les molécules adsorbées à la surface du photocatalyseur et ainsi contribuer à leur dégradation²².

Les électrons photogénérés sur la bande de conduction jouent le rôle de réducteurs tandis que les trous photogénérés sur la bande de valence sont de puissants oxydants pouvant directement réagir avec les polluants organiques à la surface de l'électrode. Par ailleurs, des espèces appelées radicaux libres peuvent être générés par oxydation de l'eau à partir des trous, pour contribuer à l'oxydation catalytique des polluants organiques.

Les équations suivantes (11 à 14) montrent les réactions conduisant à la formation de ces radicaux libres :



Deux voies sont donc possibles pour l'oxydation de polluants organiques (Figure 10) : (a) une oxydation directe à la surface de l'électrode et (b) une oxydation indirecte par des oxydants forts générés in situ. L'électrode concernée est l'anode, à la fois lieu de l'oxydation de l'eau et de celle des polluants.

Il est possible d'obtenir une décomposition des polluants jusqu'à leur minéralisation complète en dioxyde de carbone (CO₂) ou en eau²³. Il faut cependant faire attention à connaître les sous-produits intermédiaires de réactions qui peuvent être générés et qui peuvent s'avérer plus toxiques que les polluants initiaux.

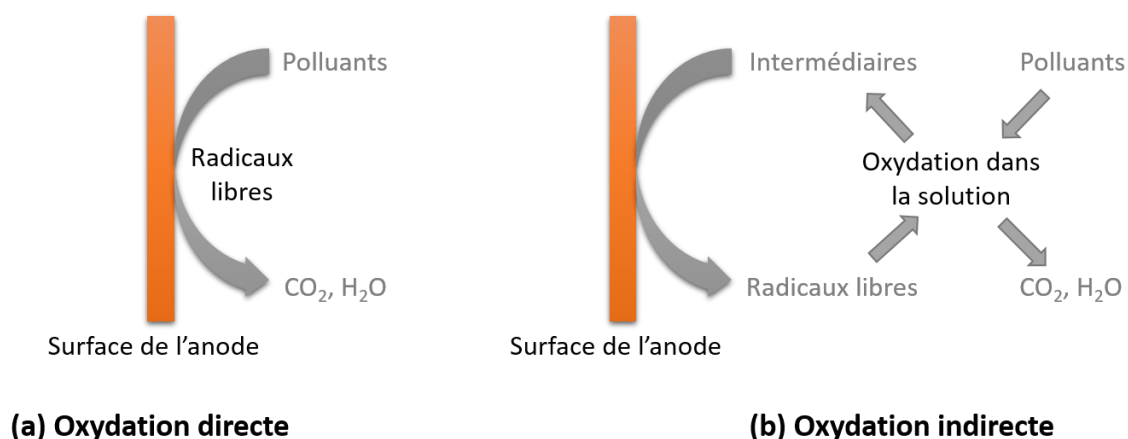


Figure 10. Oxydation des polluants organiques côté anode (a) de manière directe et (b) de manière indirecte²³.

2.3.2 Cellule PEC alimentée avec une eau polluée

D'après la littérature, la dégradation de polluants par photo-électrocatalyse est améliorée par rapport à la photocatalyse, car l'application d'un potentiel externe ralentirait la recombinaison des paires électron-trou. Le transfert des électrons photogénérés vers la cathode par le circuit externe permettrait aux trous de produire ainsi plus de radicaux libres avant de se recombiner²⁴.

De plus, de nombreux composés organiques (colorants organiques, alcools, sucres, composés aliphatiques et aromatiques) peuvent être utilisés comme agents sacrificiels ; ils peuvent piéger les trous et subir en même temps une oxydation rapide et irréversible. La recombinaison des paires électron-trou est alors ralentie, les polluants sont oxydés puis dégradés, et il y a production d'hydrogène²². Ce processus est similaire à celui des cellules solaires à colorant²⁵.

L'utilisation d'une eau polluée dans une cellule PEC ne devrait donc pas être un frein à la production d'hydrogène, au contraire, il se pourrait que le rendement de la PEC s'en voit amélioré.

De nombreuses recherches depuis quelques années valident cette hypothèse en montrant que la production d'hydrogène à partir de polluants et de déchets est énergétiquement plus favorable que par la dissociation de l'eau. Le Tableau 1 regroupe les principaux travaux utilisant une cellule PEC pour la production de l'hydrogène en présence d'une eau polluée ; on reporte que la présence des polluants permet d'améliorer le courant ou l'hydrogène produit.

Tableau 1. Cellules PEC référencées couplant la dépollution de l'eau et la production d'hydrogène²⁶.

Polluant	Photo-anode	(Photo)Cathode	Améliorations grâce à la présence du polluant	Référence
Ammoniac	TiO ₂	Pt/C	Production de + 130 $\mu\text{mol d}'\text{H}_2$	27
Urée	Ni(OH) ₂ / TiO ₂	Pt	+ 0,6 mA à 1,0 V vs Ag/AgCl	28
Urée	TiO ₂	Pt/C	Production de + 230 $\mu\text{mol d}'\text{H}_2$	27
Formaldéhyde	TiO ₂	Pt/C	Production de + 130 $\mu\text{mol d}'\text{H}_2$	27
Glucose	Ni(OH) ₂ / TiO ₂	Pt	+ 3 mA à 0,3 V vs Ag/AgCl	29
Éthanol	TiO ₂	Pt	+ 0,76 mA.cm ⁻² à 0 V vs RHE	30
Éthylène glycol	TiO ₂	Pt	+ 2,5 mA.cm ⁻² à 0,2 V vs Ag/AgCl	31
Glycérol	TiO ₂	Pt	+ 1,75 mA.cm ⁻² à 0,2 V vs Ag/AgCl	31
Méthanol	TiO ₂	Pt	+ 1,65 mA.cm ⁻² à 0,2 V vs Ag/AgCl	31

3. Matériaux semi-conducteurs pour photo-électrodes

Afin de choisir les matériaux adéquats pour le fonctionnement optimum d'une cellule photo-électrochimique, il est important de comprendre la physique fondamentale des semi-conducteurs, les paramètres thermodynamiques et cinétiques des contacts semi-conducteur/électrolyte ainsi que le rôle de la surface des semi-conducteurs³².

3.1 Matériaux semi-conducteurs

Selon la théorie des orbitales moléculaires, les caractères liant et anti-liant d'une liaison sont définis par la combinaison d'orbitales atomiques. Les niveaux d'énergies associés constituent une zone appelé bande d'énergie. La bande de valence est l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée et la bande de conduction est l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse. La différence entre ces deux bandes est appelée bande interdite. La répartition de ces bandes permet de savoir si un matériau est conducteur, isolant ou semi-conducteur.

À la température de $T = 0 \text{ K}$, soit la bande de conduction est partiellement occupée (matériaux conducteurs), soit la bande de conduction est vide et d'énergie de l'ordre de 10 eV (matériaux isolants), soit la bande de conduction est vide mais d'énergie plus faible, de l'ordre de quelques eV (matériaux semi-conducteurs)³³.

3.1.1 Semi-conducteurs intrinsèque et extrinsèque

Comme illustré sur la Figure 11, il existe des semi-conducteurs intrinsèques, aussi appelé purs, dont le comportement électrique ne dépend que de leur structure. Il existe par ailleurs des semi-conducteurs extrinsèques, aussi appelés dopés, qui contiennent des impuretés pour

améliorer leurs propriétés électriques. La position du niveau de Fermi (E_F), énergie du plus haut état occupé, permet de les différencier.

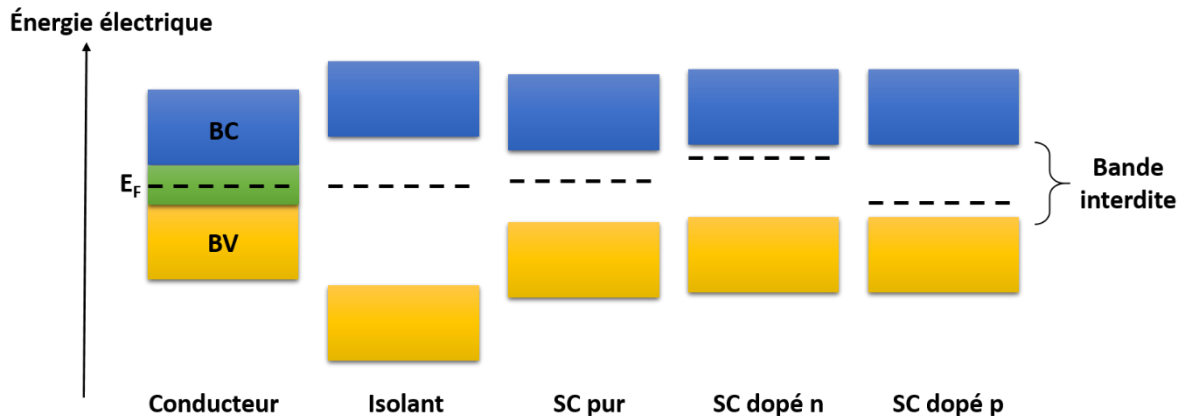


Figure 11. Schéma des positions des bandes des différents types de matériaux²¹.

Dans le cas des semi-conducteurs intrinsèques, cette énergie est à égale distance entre la bande de valence et la bande de conduction, c'est-à-dire au milieu de la bande interdite. Pour les semi-conducteurs extrinsèques, on distingue deux cas : soit le niveau de Fermi s'éloigne de la bande de conduction, provoquant une augmentation de la densité de trous, c'est un dopage de type p ; soit il se rapproche de la bande de conduction, la densité d'électrons augmente, c'est un dopage de type n²¹.

Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons les phénomènes électrochimiques pour un semi-conducteur de type n car comme nous le verrons par la suite les travaux de thèse se focalisent sur le dioxyde de titane qui est lui-même un semi-conducteur de type n.

3.1.2 Bande interdite directe ou indirecte

Il existe deux types de bande interdite pour un semi-conducteur : directe et indirecte (Figure 12). Ce qui différencie ces deux types de bande interdite est la position des niveaux d'énergies des bandes de valence et de conduction.

Dans le cas de la bande interdite **directe**, le point d'énergie maximal de la bande de valence (VBM) et le point d'énergie minimal de la bande de conduction (CBM) sont alignés, permettant ainsi une transition optique. Lors de la recombinaison des paires électron-trou, l'électron émet alors un photon.

Dans le cas de la bande interdite **indirecte**, le point d'énergie maximal de la bande de valence (VBM) et le point d'énergie minimal de la bande de conduction (CBM) ne sont pas alignés ; la transition optique est alors interdite. Le franchissement de la bande interdite devra donc se faire avec émission ou absorption d'un phonon (vibration du réseau), pour que l'électron puisse à son tour émettre un photon.

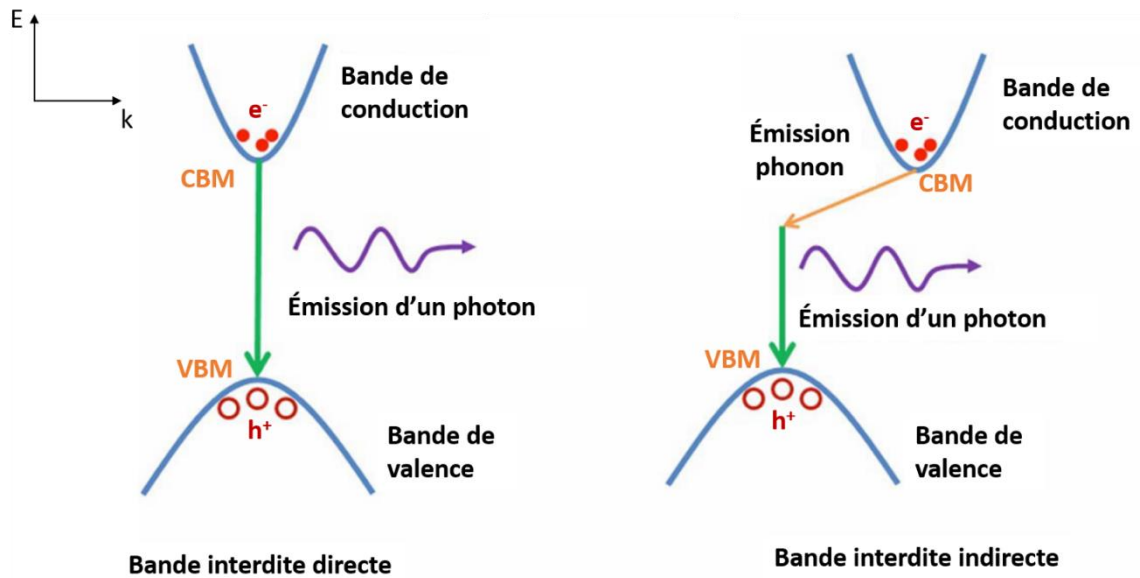


Figure 12. Illustration de semi-conducteurs à bande interdite directe ou indirecte³⁴.

La recombinaison des paires électron-trou dans un semi-conducteur à bande interdite indirecte est donc un processus de second ordre, qui se produit avec une probabilité plus faible et une vitesse plus lente que dans le matériau à bande interdite directe³⁴.

3.2 Interface semi-conducteur/électrolyte

Comme illustré sur la Figure 13, lorsqu'un semi-conducteur de type n est mis en contact avec un électrolyte contenant un couple redox, une différence de potentiel électrochimique (ou niveau de Fermi) est notable ce qui crée une interface semi-conducteur/électrolyte. Pour aligner les niveaux de Fermi et atteindre un équilibre des potentiels électrochimiques, un flux de charges circule alors entre le semi-conducteur et l'électrolyte³².

En découlent quatre comportements possibles des bandes du semi-conducteur :

- **Le potentiel de bandes plates** : la tension à laquelle la concentration des charges du volume et de la surface sont identiques au niveau de Fermi du semi-conducteur, les bandes ne subissant alors aucune perturbation (Figure 13.a) ;
- **La couche d'accumulation** : un excès d'électrons est présent dans le semi-conducteur ce qui crée une zone de charge et une flexion des bandes vers le bas (Figure 13.b) ;
- **La couche d'appauvrissement** : les électrons passent du semi-conducteur à l'électrolyte créant une zone de charge et une flexion des bandes vers le haut (Figure 13.c) ;
- **La couche d'inversion** : la concentration des électrons est inférieure au niveau intrinsèque dû à leur mouvement, le semi-conducteur devient alors un type p à la surface et un type n dans le volume (Figure 13.d).

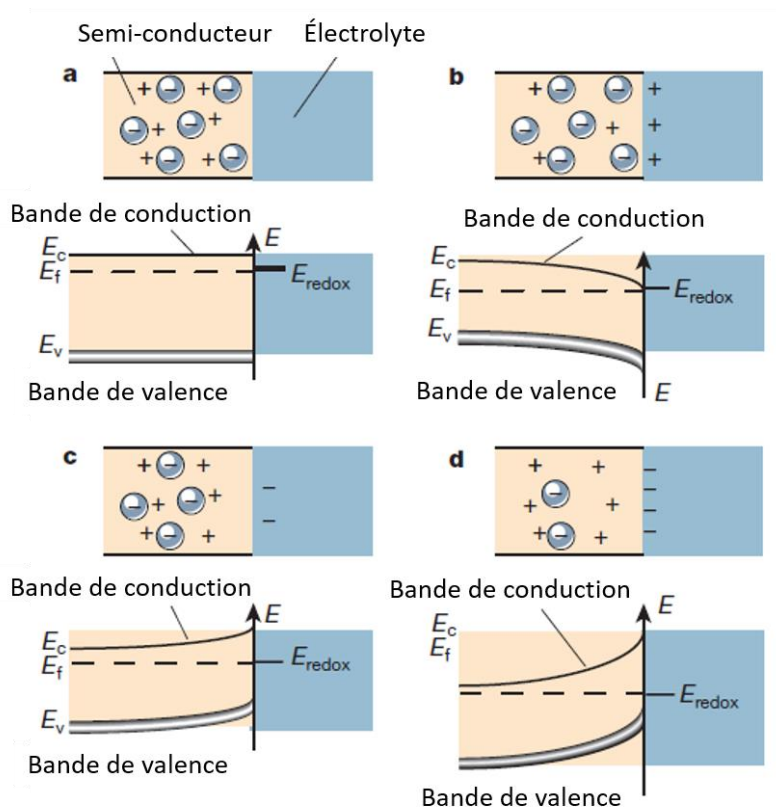


Figure 13. Niveaux d'énergies électroniques à l'interface d'un semi-conducteur de type *n* et d'un électrolyte³⁵.

L'une des principales caractéristiques d'un semi-conducteur utilisé pour la séparation de l'eau est la présence d'un champ électrique dans la zone de charge où la flexion de bande a lieu. La flexion de bande qui s'ensuit facilite le transfert et la séparation des électrons et des trous photogénérés.

Cette flexion de bande peut être induite de différentes manières, par le contact semi-conducteur/métal, par l'état de surface du semi-conducteur, par le potentiel appliqué ou encore par l'adsorption de molécules³³.

Du côté de l'électrolyte, une double couche électrochimique se forme pour compenser l'excès de charge à la surface du semi-conducteur. Cette double couche est constituée d'une couche compacte (couche d'Helmholtz ou couche de Stern) où l'excès de charge est adsorbé en surface du semi-conducteur et d'une couche diffuse contenant le reste des charges (couche de Gouy-Chapman)³⁶.

3.2.1 Contact semi-conducteur/métal

De la même manière que lors de la formation de l'interface semi-conducteur/électrolyte, quand un métal et un semi-conducteur sont en contact, leurs niveaux de Fermi vont essayer de s'aligner jusqu'à atteindre l'équilibre.

Un travail de sortie (φ) est défini comme l'énergie nécessaire à un électron situé au niveau de Fermi pour s'extraire du matériau et atteindre le niveau du vide. Lors d'un contact semi-conducteur/métal, il y a deux possibilités :

- Le travail de sortie du métal (φ_M) est plus grand que celui du semi-conducteur de type n (φ_S). Il y a alors du côté du semi-conducteur la création d'une couche d'appauvrissement et d'une flexion des bandes vers le haut ; c'est ce qu'on appelle le **contact redresseur** (Figure 14.a) (ou encore diode de Schottky). Les électrons de la bande de conduction du semi-conducteur doivent alors surmonter une barrière, appelée barrière de Schottky. La barrière de Schottky peut être déterminée grâce à l'équation (15) :

$$\varphi_B = \varphi_M - \chi_{SC} \quad (15)$$

où φ_B est la barrière de Schottky, φ_M le travail de sortie du métal et χ_{SC} l'électronégativité du semi-conducteur. La barrière de Schottky est un genre de jonction qui favorise la séparation des charges. Son utilisation est considérée comme la stratégie la plus aboutie pour contrôler le flux de porteurs photogénérés dans les semi-conducteurs³⁷.

- À l'inverse si le travail de sortie du métal (φ_M) est plus petit que celui du semi-conducteur (φ_S), une couche d'accumulation se crée, entraînant une flexion des bandes vers le bas appelée **contact ohmique** (Figure 14.b). Dans ce cas, aucune barrière n'est créée et les électrons peuvent circuler dans les deux directions³³.

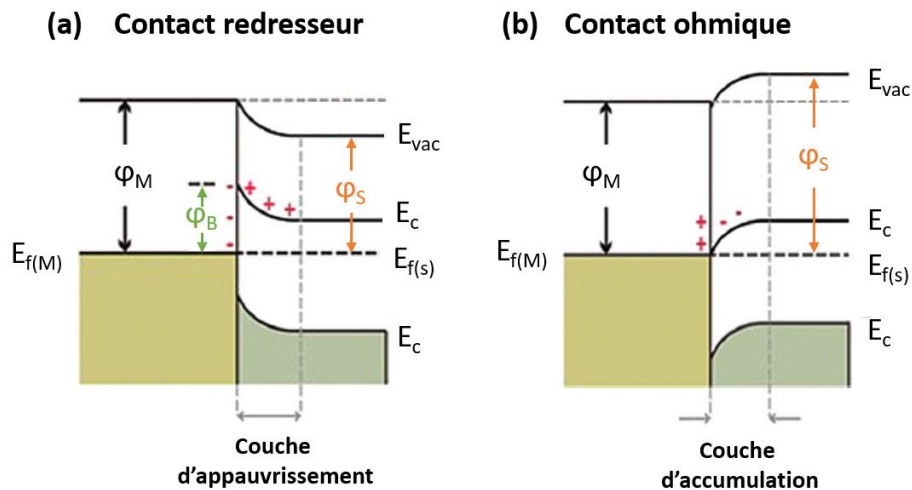


Figure 14. Représentation schématique des différents types de contact métal/semi-conducteur : (a) contact redresseur et (b) contact ohmique³³.

3.2.2 États de surface

Le niveau de Fermi des états de surface (E_s) est dans le cas d'un semi-conducteur pur au milieu de la bande interdite. Tant que ce niveau de Fermi est le même que celui du semi-conducteur

pur, il n'y a pas de transfert de charge entre le volume et la surface du semi-conducteur. Cependant pour les semi-conducteurs dopés, le niveau de Fermi est soit déplacé vers la bande de conduction pour le dopage de type n, soit vers la bande de valence pour le dopage de type p. Il y aura alors la formation d'une couche d'appauvrissement pour les semi-conducteurs de type n et celle d'une couche d'accumulation pour les semi-conducteurs de type p³³.

3.2.3 Potentiel appliqué

L'application d'un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence peut induire une flexion de bande. Le potentiel appliqué agit directement sur la zone de charge. Donc dans le cas d'un semi-conducteur de type n, l'application d'un potentiel positif va induire la formation d'une couche d'appauvrissement et la flexion des bandes vers le haut. L'application d'un potentiel négatif permettra la réduction de la flexion, voire son élimination si le potentiel est assez élevé³³.

3.3 Caractéristiques nécessaires des semi-conducteurs pour la photo-électrocatalyse de l'eau

Les critères pour qu'un semi-conducteur constitue un matériau idéal pour la photo-électrocatalyse de l'eau sont : la position des bandes et l'amplitude de la bande interdite, la dynamique de recombinaison et le transport des charges, l'absorption de la lumière et enfin l'activité et la stabilité des matériaux³⁸.

3.3.1 Bande interdite et niveaux des bandes d'énergies

Comme nous l'avons vu précédemment, la position des bandes énergétiques du semi-conducteur est primordiale, la bande de valence devant avoir une énergie supérieure au potentiel de redox du couple O_2/H_2O (+1,23 V vs RHE à pH nul) et la bande de conduction une énergie inférieure à celle du potentiel redox du couple H^+/H_2 (+0,00 V vs RHE à pH nul).

De plus, l'énergie de la bande interdite doit être supérieure à environ 1,8 eV, potentiel minimum pour que l'électrolyse de l'eau s'effectue à une vitesse significative compte tenu des surtensions. La bande d'énergie définit également l'absorption de la lumière du matériau. Sachant que la lumière solaire est composée à 5% d'UV (300-400 nm), 43% de rayons visibles (400-700nm) et 52% de rayons infrarouges (700-2500 nm), il est préférable que la bande interdite soit aux alentours de 2,5 eV ce qui correspond au pic moyen de la longueur d'onde du rayonnement solaire^{33,38}.

La Figure 15 regroupe les structures de bandes pour différents semi-conducteurs. Ceux ayant une bande de conduction favorable à la réduction de l'hydrogène sont à gauche (Figure 15.a) et ceux possédant une bande de valence favorable à l'oxydation de l'eau sont à droite (Figure 15.b). On remarque qu'il existe des semi-conducteurs pouvant réaliser les deux réactions (majoritairement ceux de gauche sur la figure) mais il est rare que leur bande interdite se rapproche de la valeur optimale de 2,5 eV.

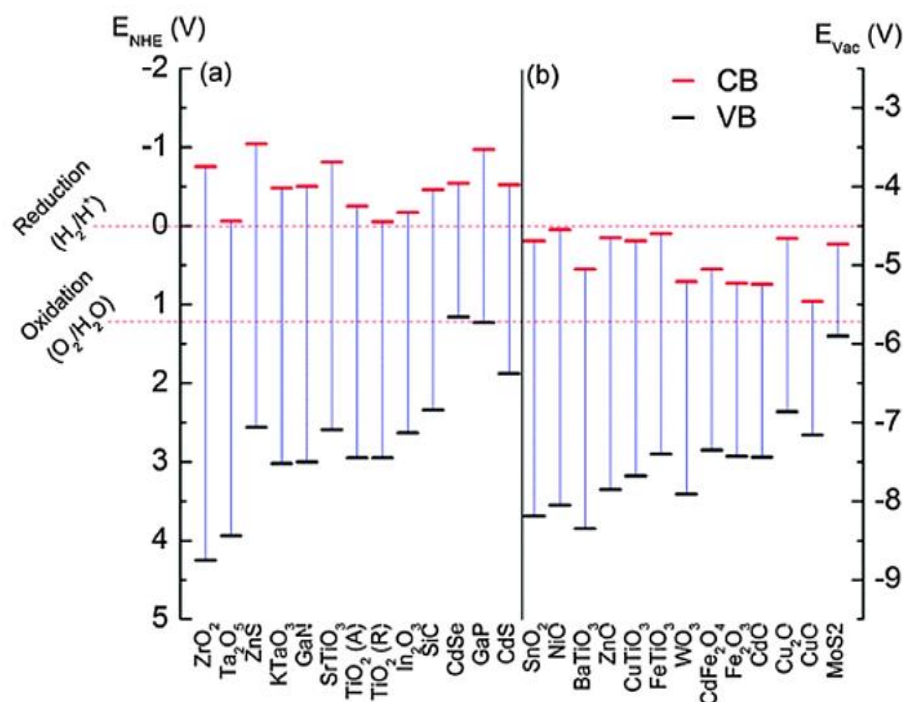


Figure 15. Exemples de semi-conducteurs et leurs structures de bandes (a) idéales pour HER (b) idéales pour OER³⁷.

3.3.2 Séparation et transport des porteurs de charges

Une recombinaison lente des paires électron-trou va permettre une meilleure disponibilité des électrons et des trous pour effectuer respectivement les réactions de réduction et d'oxydation de l'eau. Un transport optimal des porteurs de charges est quant à lui important pour réduire les pertes ohmiques. Ces critères dépendent des propriétés intrinsèques (mobilités des électrons et des trous) et extrinsèques (cristallinité et nanostructure) du semi-conducteur^{33,38}.

3.3.3 Activité catalytique et stabilité

L'activité catalytique des semi-conducteurs doit être suffisamment importante en surface pour éviter une accumulation des charges et donc une recombinaison électron-trou.

La stabilité des semi-conducteurs est primordiale comme pour tous types de matériaux, mais dans une cellule photo-électrochimique ils sont soumis à un problème particulier qu'est la photo-corrosion. Les paires électron-trou photogénérées pendant l'absorption de la lumière, attaquent le semi-conducteur lui-même. Ce phénomène dépend de la position des bandes d'énergies des semi-conducteurs et des potentiels de décomposition correspondants. La photo-corrosion anodique se produit si le potentiel de décomposition est au-dessus de la bande de valence, et la photo-corrosion cathodique se produit si le potentiel est au-dessous de la bande de conduction³³. Par exemple, l'oxyde de zinc (ZnO) est un photocatalyseur connu

pour sa photo-corrosion cathodique, sa bande de conduction est inférieure au potentiel de réduction de l'hydrogène (Figure 15.b), les trous photogénérés à la surface du photocatalyseur s'attaquent alors aux liaisons Zn-O provoquant sa dissociation en Zn^{2+} et O_2 (équation 16). Cela limite considérablement ses applications en tant que photocatalyseur³⁹.



Dans l'ensemble des recherches et depuis la découverte de la photo-électrocatalyse, le matériau qui est le plus prisé en tant que photo-électrode est le TiO_2 . Il regroupe un grand nombre des prérequis pour être le semi-conducteur idéal ; c'est pourquoi nos travaux se portent sur ce semi-conducteur qui va être décrit dans la section suivante.

4. Le dioxyde de titane : semi-conducteur de type n comme photo-anode

Le dioxyde de titane (TiO_2) est employé dans divers domaines, notamment dans ceux de l'énergie (pour la production d'hydrogène en particulier) et de l'environnement (pour le traitement de l'eau)²⁶ qui nous intéressent tous deux dans ce travail.

Depuis les travaux de Fujishima et Honda en 1972, le TiO_2 a largement été étudié comme matériau photo-anodique. Il présente plusieurs avantages : il est non toxique (hors état nanométrique), abondant et bon marché. Il possède une bonne stabilité thermique et une bonne stabilité chimique que ce soit à des pH acides ou basiques. La position de ses bandes de valence et de conduction est thermodynamiquement favorable pour l'électrolyse de l'eau car elles englobent les potentiels redox des couples H_2/H^+ et O_2/H_2O ce qui lui permet de concilier la réduction et l'oxydation de l'eau.

Cependant cette large bande interdite est aussi un inconvénient car le TiO_2 ne peut absorber principalement que les rayonnements ultraviolets, soit seulement 5% du spectre solaire. Un second inconvénient est la recombinaison rapide des paires électron-trou photogénérées en surface et dans le volume (de la femtoseconde à la microseconde). Selon une étude, 90% des paires électron-trou se recombinent juste après l'excitation ce qui est la cause d'une efficacité photocatalytique limitée^{26,33,37,40}.

4.1 Phases cristallines du TiO_2

Le dioxyde de titane présente trois principales structures cristallines, deux tétragonales, l'anatase et le rutile, et une orthorhombique, la brookite. La phase brookite étant difficile à synthétiser, elle est de ce fait peu étudiée pour les applications photo-électrocatalytiques. La Figure 16 présente les structures cristallines de ces trois phases. La phase rutile est plus dense que la phase anatase⁴¹.

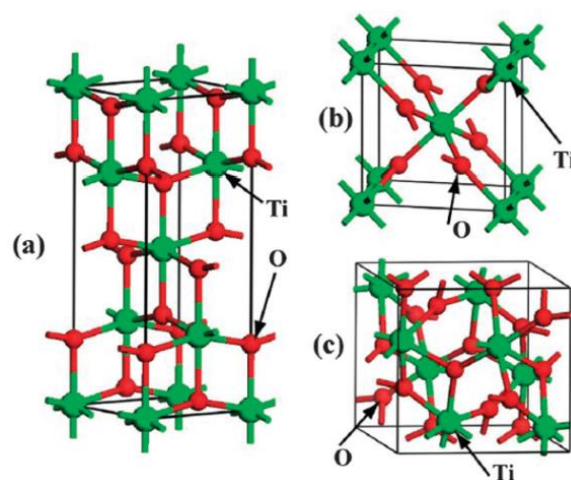


Figure 16. Principales structures cristallines du TiO_2 : (a) structure anatase, (b) structure rutile et (c) structure brookite⁴².

Les structures de bandes des phases anatase et rutile sont différentes de par leurs caractères et leurs largeurs. La bande interdite de la phase anatase est indirecte tandis que celle de la phase rutile est directe. Le taux de recombinaison des paires électron-trou est donc plus faible pour la phase anatase que pour la phase rutile, ce qui confère à ses électrons et ses trous photogénérés une durée de vie plus longue leur permettant d'être plus disponibles pour les réactions chimiques^{43,44}.

La largeur de la bande interdite est plus petite pour la phase rutile (3,0 eV) que pour la phase anatase (3,2 eV). Cette largeur a une influence directe sur l'absorption de la lumière donnant à la phase rutile la possibilité d'absorber une partie de la lumière visible et la lumière ultraviolette tandis que l'absorption de la phase anatase se limite aux UV. Cependant la plus large bande interdite de la phase anatase lui permet de mieux englober les potentiels redox du couple de l'eau que celle de la phase rutile.

Pour finir, il a été montré que la phase anatase présentait une mobilité de charges plus importante que la phase rutile ; les valeurs étant très variables dans la littérature selon le type de matériau, voici deux exemples. Tout d'abord dans les cristaux, ce phénomène est très visible : avec $20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la phase anatase contre seulement $0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la phase rutile. À l'échelle nanométrique, la différence est moins flagrante mais elle existe quand même : $0,568 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la phase anatase et $0,402 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la phase rutile. Une mobilité plus importante augmente la probabilité pour que les charges atteignent l'interface électrode-électrolyte dans une cellule photocatalytique^{44,45}.

Au final, le rendement « solar to hydrogen » (STH) est plus élevé pour la phase rutile (2,2%) que pour la phase anatase (1,3%) mais il reste très faible⁴². À titre d'exemple, le STH théorique de l'oxyde de ferrique ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est égal à 15% et celui de trioxyde de tungstène (WO_3) à 6%⁴⁶.

On considère que pour commercialiser un électrolyseur de type PEM, le rendement STH doit être supérieur à 10%⁴⁷.

4.2 Synthèse par voie sol gel du TiO_2

La synthèse du TiO_2 a été largement exploitée, par voie sèche (CVD, PECVD, MOCVD ou encore ALD), par voie humide (co-précipitation, hydrothermale, solvothermale ou voie sol-gel), mais aussi par micro-onde, électrodéposition, électrofilage ou encore sonochimie⁴⁸⁻⁵⁵.

Dans ces travaux, nous nous sommes concentrés sur la synthèse de TiO_2 par voie sol-gel. Cette voie de synthèse est une approche de chimie douce, économique et simple. Des composés organiques, inorganiques ou métalliques, appelés précurseurs, subissent une hydrolyse et une polycondensation lors de leur contact avec des solvants aqueux ou organiques. Ces processus permettent la formation de liaisons M-O-M conduisant à des composés de type hydroxydes ou oxydes^{56,57}. C'est en 1977 que Matijević synthétise les premières nanoparticules de TiO_2 monodispersées à partir de l'hydrolyse du tétrachlorure de titane (TiCl_4) par l'acide chlorhydrique (HCl)⁵⁸.

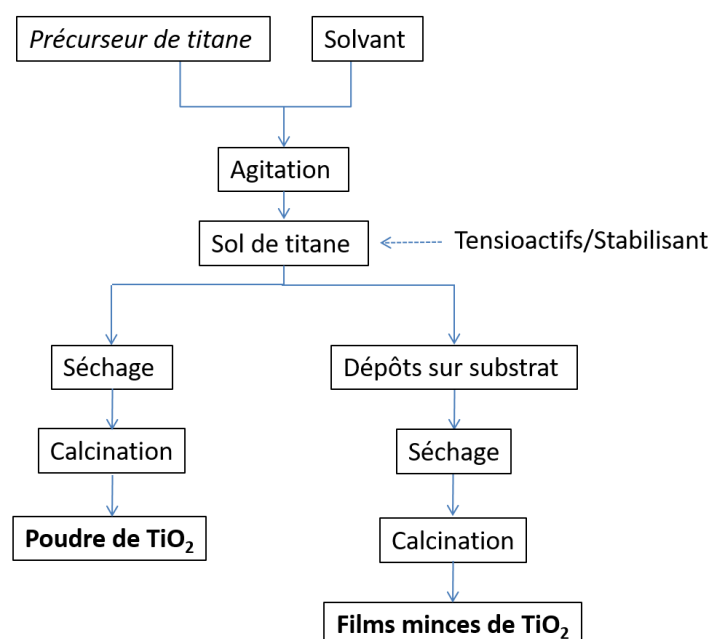


Figure 17. Schéma des différentes étapes de la synthèse de TiO_2 par voie sol-gel.

La synthèse sol-gel de l'oxyde de titane comporte plusieurs étapes pour obtenir des nanoparticules sous forme de poudre ou de couche mince ; celles-ci sont illustrées sur la Figure 17. Par la suite, les différentes étapes sont décrites pour comprendre leur influence sur le matériau final.

4.2.1 Choix du précurseur

Pour la synthèse de TiO_2 , il existe différents précurseurs de titane. Le plus connu est le tétrachlorure de titane (TiCl_4) utilisé lors de la première synthèse en 1977⁵⁸. Cependant, à cause de sa violente réaction avec l'eau, il est difficile de contrôler la réaction d'hydrolyse et donc la formation des sols de titane^{58,59}. La famille des alcoxydes de titane est aujourd'hui la plus utilisée dont trois particulièrement que sont l'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$)⁶⁰⁻⁷⁷, le butoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OiBu})_4$)^{70,78-80} et l'éthoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OiEt})_4$)^{71,81-83}.

Le choix du précurseur est déterminant pour la synthèse car il peut influencer sur les proportions de phase anatase et de phase rutile. Behnajady et al. ont montré qu'ils n'obtenaient pas la même proportion de phases avec l'isopropoxyde de titane et le butoxyde de titane⁷⁰.

4.2.2 Choix du solvant

L'étape d'hydrolyse et de polycondensation du précurseur peut être réalisée à partir d'un solvant de type alcool (butanol^{59,71,74,78,84-86}, éthanol^{59,61,64,65,68,70,71,73,74,80-83,87-90}, isopropanol^{59,60,70-72,74,91} ou encore méthanol^{70,77}), de type acide (acide chlorhydrique^{58,69,75} ou nitrique^{66,76}) ou avec de l'eau^{67,71}.

Selon la polarité du solvant, la proportion des phases anatase et rutile n'est pas la même. Plus le solvant est polaire, plus la formation de la phase anatase est favorisée⁷⁰.

Dans le cas du dépôt de TiO_2 sur un support, la viscosité des solvants a un effet sur l'épaisseur des films obtenus, une faible viscosité permettant d'obtenir des couches minces plus fines⁷¹.

Le rapport entre la quantité de matière de solvant utilisé et la quantité de matière du précurseur est appelé le ratio solvant / précurseur ($n_{\text{solvant}}/n_{\text{précurseur}}$). Il est très variable selon les synthèses ; un ratio égal à 15 est optimal pour Valencia et al.³¹, tandis que pour Behnajady et al., il doit être égal à 1 pour obtenir les meilleures propriétés photocatalytiques. Plus celui-ci est élevé, plus la taille des cristallites augmente⁶⁶.

4.2.3 Temps d'agitation des sols

Le temps d'agitation des sols varie énormément selon les publications car il dépend du solvant et du précurseur utilisé. Il doit être assez long pour permettre aux nanoparticules de se disperser et former une suspension stable. Cette étape de stabilisation est assimilée à la peptisation des suspensions ou émulsions colloïdales.

Dans le cas des sols de TiO_2 , cette stabilité est visible à l'œil nu : la solution trouble et opaque devient limpide et transparente. Dans le cas d'un solvant de type acide, le temps d'agitation est compris entre 1 et 5 h, selon la concentration de l'acide^{61,66,67,73,78,85,88}.

4.2.4 Ajout d'un catalyseur, stabilisant ou tensioactif

Afin d'améliorer les propriétés des suspensions, lors de leur synthèse des adjuvants peuvent être ajoutés sous forme de catalyseurs, de stabilisants ou encore de tensioactifs.

- **Les catalyseurs acides** les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique^{58-60,65,66,72,75,78,87,89,91}, acétique^{61,71,73,74,77,84,86,87} ou nitrique^{76,88}. Leur ajout permet de réduire le temps d'agitation grâce au pH acide, favorisant l'hydrolyse et permettant donc d'atteindre plus rapidement la peptisation. Le pH acide a aussi un effet sur la taille des cristallites, cette dernière diminuant avec l'acidité du pH^{66,67}.
- **Les stabilisants** peuvent aussi être ajoutés à la solution de nanoparticules de TiO₂. L'utilisation de l'acétylacétone^{65,71,73} ou de l'acide acétique^{66,71} permet une stabilisation stérique du dioxyde de titane en augmentant son nombre de coordination et donc contribue à augmenter la stabilité de la suspension⁷¹.
- **Les tensioactifs** de la même manière que les stabilisants améliorent la stabilité des dispersions et ils permettent d'augmenter la tenue mécanique des couches minces ou films synthétisés. Leurs propriétés jouent également un rôle sur l'évolution de la taille des particules et des pores permettant d'augmenter la surface spécifique des matériaux et de créer des mésostructures par effet d'empreinte lors de leur départ au cours du traitement thermique. Les tensioactifs les plus utilisés sont le polyéthylène glycol^{65,73,90}, l'hydroxypropyle de cellulose^{63,82,83} ou encore les Pluronic F127 ou P123^{69,75,92}.

4.2.5 Dépôts de couches minces

Une fois la suspension de nanoparticules synthétisée et stabilisée, celle-ci peut soit être mise à sécher pour obtenir une poudre soit être déposée sur un support pour obtenir une couche ou un film mince.

Il existe deux principaux types de dépôt en voie humide : le revêtement par centrifugation (*spin coating*) et le revêtement par immersion (*dip coating*).

Dans le cas d'un **revêtement par centrifugation**, la solution est déposée sur un substrat qui lors de sa mise en rotation et grâce aux forces centrifuges, va permettre le dépôt de la solution de manière uniforme sur l'intégralité du substrat. La vitesse de rotation et l'accélération du dispositif, la quantité de matière déposée et la viscosité de la solution sont les paramètres qui vont permettre de maîtriser l'épaisseur des films.

Lors d'un **dépôt par immersion**, le substrat est plongé dans la solution et son retrait à une vitesse constante et sous atmosphère contrôlée va permettre à la solution de recouvrir de manière homogène la surface du substrat. Le temps d'immersion, la viscosité du sol ainsi que la vitesse de retrait sont les paramètres qui vont permettre de contrôler l'épaisseur des films.

Ces deux techniques sont représentées sur la Figure 18 ; elles sont toutes les deux simples, fiables, peu coûteuses et reproductibles. Dans les deux cas, après l'enduction du substrat par la solution, l'étape de séchage va permettre l'élimination des solvants volatils pour obtenir une couche mince.

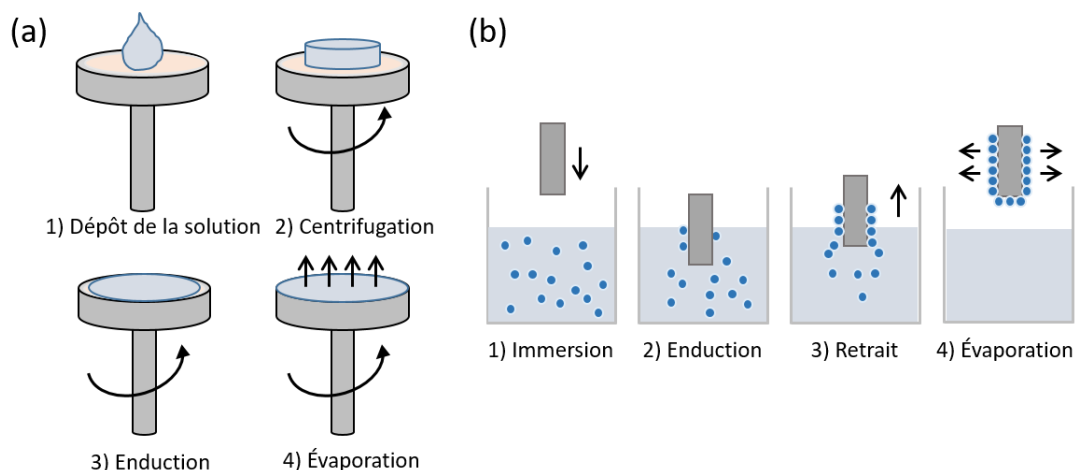


Figure 18. Techniques de dépôts de couches minces : (a) revêtement par centrifugation et (b) revêtement par immersion.

4.2.6 Séchage

Les conditions de séchage décrites dans la littérature varient énormément avec des températures pouvant aller de 70°C à 200°C pour des durées de séchage de 5 minutes à plusieurs jours. Les conditions d'hygrométrie sont aussi très importantes pour éviter les phénomènes de retrait conduisant à la formation de fissures dans le cas de dépôts sous forme de couches minces^{58,132}.

4.2.7 Calcination

L'étape de calcination permet de passer du dioxyde de titane amorphe au dioxyde de titane cristallin. Comme nous l'avons dit, la structure cristalline de la brookite étant difficile à obtenir, nous ne parlerons ici que de la phase anatase et de la phase rutile.

Selon les conditions de synthèse énumérées au préalable, la température d'obtention de ces phases cristallines varie. Cependant, une tendance montre qu'à partir de 350-400°C, un mélange de phase anatase et de phase rutile est obtenu avec la phase anatase majoritaire^{59,60,65,72,74,77,79,84,86,88,90}. La phase rutile étant une transformation de la phase anatase inhérente à une augmentation de la température de calcination, la phase rutile deviendra donc majoritaire à son tour ($\approx 500^\circ\text{C}$) puis l'unique phase en présence (à 800°C)^{61,72,77,87} avec l'augmentation de la température.

La température de calcination a aussi une influence sur la taille des cristallites et l'épaisseur des films. Plus celle-ci augmente, plus la taille des cristallites augmente^{62,68,69,93} et plus l'épaisseur des films diminue^{74,77}.

L'augmentation de la durée de calcination a le même effet qu'une augmentation de la température : elle induit une diminution de l'épaisseur des films et une augmentation de la taille des cristallites⁶⁵.

5. Amélioration des propriétés du TiO_2 par la formation d'hétérojonctions

La synthèse par voie sol-gel et le choix des paramètres pour les différentes étapes permettent le contrôle de la structure cristalline, de la taille des cristallites, de la porosité et de la surface spécifique afin améliorer les propriétés photo-électrocatalytiques du TiO_2 . Cependant, pour améliorer l'absorption des photons dans le visible et ralentir la recombinaison des paires électron-trou, un dopage, un co-dopage ou la création d'une hétérojonction s'avère nécessaire. Pour l'amélioration de l'absorption dans le visible, le dopage ou co-dopage du TiO_2 par voie sol-gel par l'azote⁹⁴⁻⁹⁶, le carbone^{96,97}, le fer ou encore les lanthanides⁹⁸⁻¹⁰⁰ ont montré leur efficacité. Un dopage au nickel¹⁰¹ ou au fer^{102,103} montre aussi un ralentissement de la recombinaison des paires électron-trou.

Dans cette étude, nous nous sommes plutôt intéressés aux hétérojonctions. Une hétérojonction est une jonction entre deux semi-conducteurs ou entre un semi-conducteur et un métal qui va permettre de ralentir la recombinaison des paires électron-trou tout en étendant l'absorption de la lumière dans le domaine du visible.

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord les types d'hétérojonctions existants et les mécanismes qui en résultent. Puis nous montrerons l'intérêt d'une hétérojonction interne entre les phases anatase et rutile du TiO_2 . Ensuite, nous nous focaliserons sur le choix de l'oxyde de cobalt comme semi-conducteur de type p afin de créer une hétérojonction n|p avec l'oxyde de titane.

5.1 Différents types d'hétérojonctions

Les hétérojonctions dites classiques ou traditionnelles sont, dans un premier temps, présentées dans cette partie, puis nous présenterons l'hétérojonction particulière n|p.

5.1.1 Hétérojonctions classiques

Les hétérojonctions classiques sont classées en trois types I, II et III selon la position de bandes des semi-conducteurs ; elles sont représentées sur la Figure 19.

- Dans une **hétérojonction de type I**, les bandes du semi-conducteur 1 (SC1) englobent celles du semi-conducteur 2 (SC2), c'est-à-dire que la bande de conduction du semi-conducteur 1 (BC_1) est supérieure à celle du semi-conducteur 2 (BC_2) et la bande de valence du semi-conducteur 1 (BV_1) est inférieure à celle du semi-conducteur 2 (BV_2). Autrement dit, le SC1

a une bande interdite plus grande que le SC2. Cela entraîne un transfert des électrons de la BC_1 vers la BC_2 et des trous de la BV_1 vers la BV_2 . Une accumulation de charges se produit donc dans le semi-conducteur 2 ce qui ne permet pas de ralentir la recombinaison des charges car l'oxydation et la réduction se font à la surface d'un même semi-conducteur.

- **L'hétérojonction de type II** est la configuration la plus avantageuse pour diminuer la recombinaison des charges. De par les positions des bandes des semi-conducteurs 1 et 2, les électrons sont déplacés de la BC_1 vers la BC_2 tandis que les trous circulent dans le sens inverse de la BV_2 vers la BV_1 . Dans ce cas la séparation des charges est efficace, et les lieux d'oxydation et de réduction sont répartis sur les deux semi-conducteurs.
- Pour finir, **l'hétérojonction de type III** est un cas particulier du type II dans lequel il n'y a plus de chevauchement des bandes interdites. De ce fait, ce type III est aussi appelé type II décalé. Les électrons et les trous circulent donc de la même façon que dans le type II mais de manière plus prononcée. Ces hétérojonctions sont utilisées pour fabriquer des détecteurs infrarouges^{104,105}.

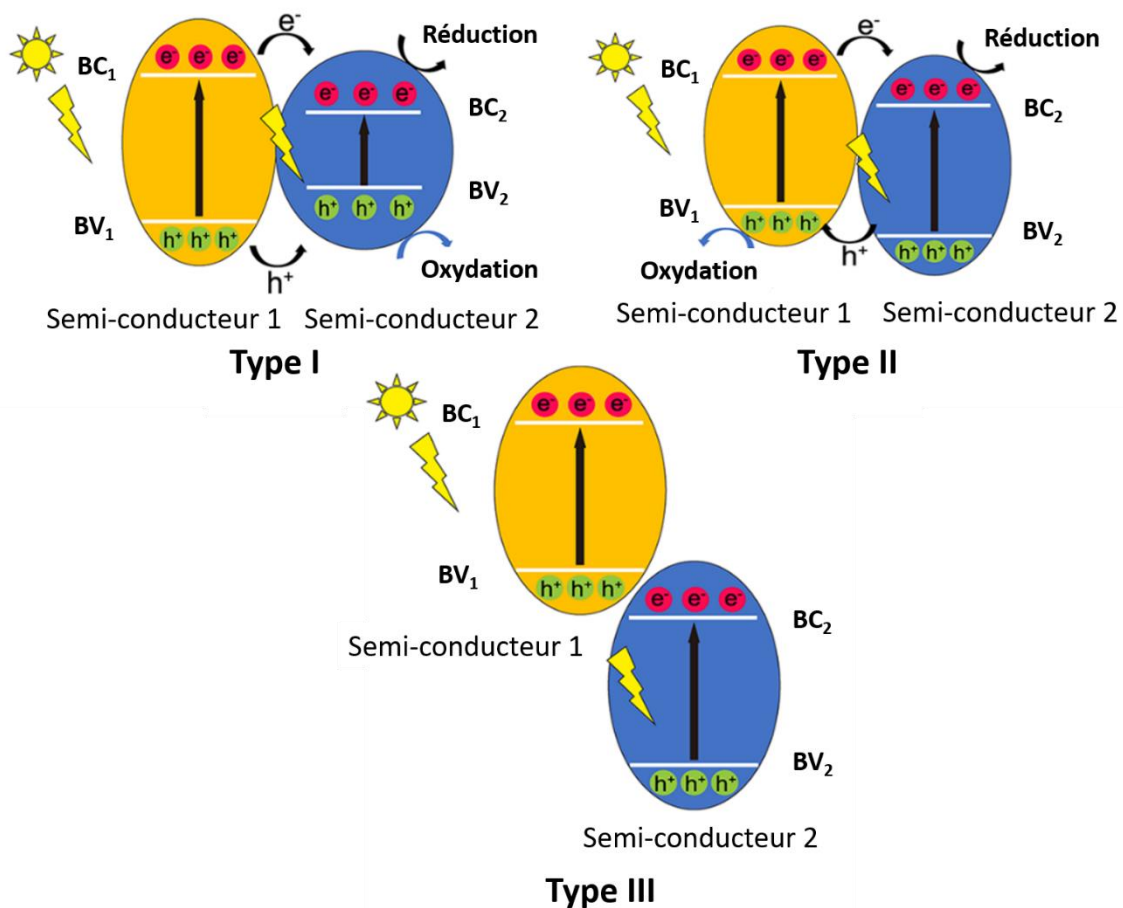


Figure 19. Représentations schématisques des hétérojonctions de type I, II et III¹⁰⁶.

5.1.2 Hétérojonction $n|p$

La jonction entre un semi-conducteur de type p (SC-p) et un semi-conducteur de type n (SC-n) crée une hétérojonction $n|p$ comparable au type II vu précédemment.

Lors de leur mise en contact, les niveaux de Fermi des semi-conducteurs vont s'aligner générant un champ électrique interne et une circulation des charges. Le niveau de Fermi du SC-p étant plus bas de par son caractère « dopé p » que celui du SC-n, lors de l'irradiation par les photons, la bande de conduction du SC-p est alors supérieure à celle du SC-n. De fait, les électrons circulent de la BC-p vers la BC-n et les trous font le chemin inverse de la BV-n vers la BV-p (Figure 20).

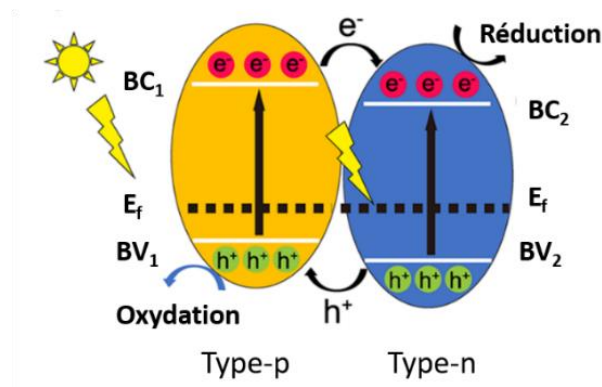


Figure 20. Représentation schématique d'une hétérojonction $n-p$ ¹⁰⁶.

De la même manière que pour le type II, cette configuration permet de ralentir la recombinaison des paires électron-trou.

5.2 Hétérojonction anatase | rutile

Lors d'un mélange de phases anatase/rutile, il se crée une hétérojonction intrinsèque améliorant les propriétés photo-électrocatalytiques. Cette amélioration serait en partie due à un ralentissement de la recombinaison des paires électron-trou mais aujourd'hui ce mécanisme est encore en débat mettant en balance plusieurs hypothèses possibles.

La phase anatase et la phase rutile ne possédant pas les mêmes bandes interdites, les phases ne réagissent donc pas de la même manière sous l'effet de la lumière. Selon la source de lumière, le ralentissement de la recombinaison des charges peut être expliqué de deux manières :

- Sous irradiation avec de la lumière UV (Figure 21.a), la phase anatase ayant une bande interdite plus large (3,2 eV) va être excitée et comme sa bande de conduction (BC_A) est plus élevée que celle de la phase rutile (BC_R), un électron de la BC_A va être transféré vers la BC_R ^{107,108}.

- Sous irradiation avec de la lumière visible (Figure 21.b), cette fois la phase rutile ayant une bande interdite plus faible (3 eV) va être excitée, les électrons de la BC_R vont être dirigés vers les sites de piégeage du réseau de la phase anatase^{109,110}.

La proportion de la lumière visible étant largement supérieure à celle de la lumière UV dans le spectre solaire, nous pouvons penser que la deuxième explication semble la plus probable sous irradiation solaire.

Les facteurs morphologiques (dimensionnalité, face exposée...) ainsi que la proportion des phases anatase/rutile sont aussi des critères qui permettent d'envisager une amélioration des propriétés photo-électrocatalytiques dans un mélange de phases anatase/rutile.

L'exposition des facettes {110} et {101} respectivement des nanoparticules de rutile et d'anatase a montré une amélioration de l'activité photocatalytique pour le TiO_2 comparé au TiO_2 P25 Degussa (poudre commerciale de référence) qui ne présente aucune face préférentiellement exposée de par sa forme pulvérulente¹¹¹.

Dans leurs travaux, Cao et al. ont synthétisé des hétérojonctions d'anatase | rutile de TiO_2 2D-1D sous forme de films et de nanotubes. Dans cette étude ils comparent deux configurations : film de rutile | nanotubes d'anatase (RA) et film d'anatase | nanotubes de rutile (AR) ; les auteurs jouent donc à la fois sur la dimension des matériaux et l'exposition des phases pour améliorer les propriétés du TiO_2 . Ils démontrent que le choix de la phase cristalline exposée est primordial et dans leur cas la configuration AR est largement bénéfique comparativement à celle de RA¹¹².

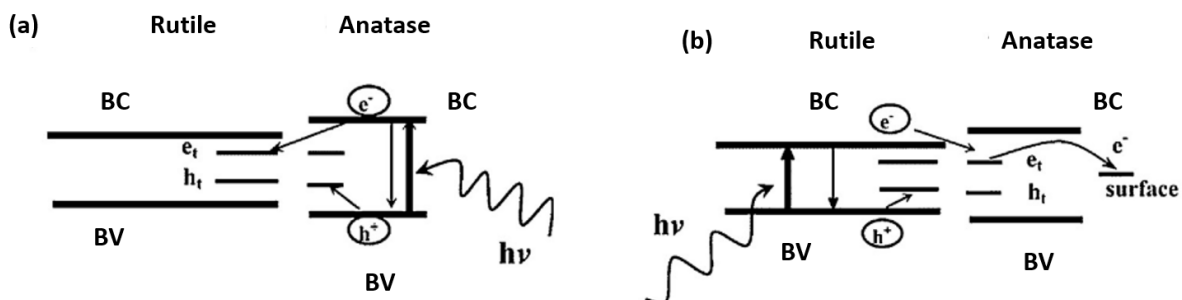


Figure 21. Mécanismes de transferts des charges dans une hétérojonction anatase | rutile (a) sous irradiation UV (b) sous irradiation visible¹¹³.

Au contraire, Sutiono et al. montrent qu'une irradiation de la phase anatase est préférable mais leur matériau est une hétérojonction sous la forme de nanotubes de rutilés recouverts par des nanoparticules d'anatase¹¹⁴.

Ces études prouvent que la morphologie et la dimensionnalité des matériaux sont des facteurs influençant leurs performances photo-électrocatalytiques.

5.3 Hétérojonction n-TiO₂ | p-Co₃O₄

L'oxyde de cobalt ayant déjà fait ses preuves dans le dopage du TiO₂ pour l'amélioration de l'absorption dans le visible, nous avons choisi ce semi-conducteur de type p pour réaliser une hétérojonction de type n | p.

5.3.1 Choix de l'oxyde de cobalt (II, III)

Les oxydes de cobalt sont abondants, bon marché et ils ont une bonne compatibilité environnementale. Il existe quatre types d'oxyde de cobalt : l'oxyde de cobalt (II) le CoO, l'oxyde de cobalt (III) le Co₂O₃, l'oxyde de cobalt (IV) le CoO₂ et l'oxyde de cobalt (II,III) le Co₃O₄. Le CoO et le Co₃O₄ sont les plus communs car ils possèdent une bonne stabilité thermique ainsi que des propriétés chimiques et physiques intéressantes¹¹⁵.

L'oxyde de cobalt (II,III) a une structure cristalline cubique faces centrées appelée spinelle, dont les sites tétraédriques sont occupés par des Co²⁺ et les sites octaédriques par les Co³⁺ (Figure 22).

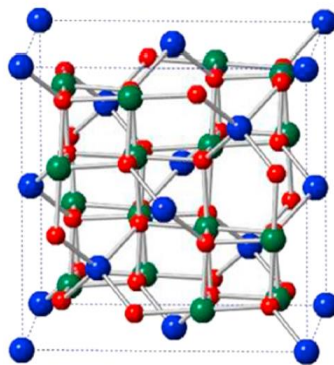


Figure 22. Structure cristalline spinelle de l'oxyde de cobalt (II,III)¹¹⁵.

C'est un semi-conducteur de type p, qui est un candidat intéressant pour remplacer le platine, grâce à sa forte activité catalytique, son faible coût, sa stabilité dans des environnements neutres et alcalins et sa capacité à être utilisé comme électrodes bifonctionnelles (c'est-à-dire anode et cathode)^{116,117}. Il possède de bonnes propriétés électroniques, ce qui est un atout pour notre application¹¹⁸. Cependant il est difficile de discuter de la structure de ses bandes car la nature et la taille de la bande interdite font débat, même s'il y a un consensus sur le fait qu'il possède une bande interdite directe avec une largeur comprise entre 1,5 et 2,5 eV^{37,38}.

Les applications industrielles du Co₃O₄ sont principalement dans les capteurs de gaz, les batteries ou la catalyse (hydrogénation de l'éthylène et oxydation du monoxyde de carbone). Le Co₃O₄ est la forme la plus stable à température ambiante mais son utilisation dans les domaines précités, montre qu'il est également résistant dans des conditions extrêmes.

Il présente également une grande activité catalytique et une stabilité mécanique élevée^{115,119,120}.

5.3.2 Hétérojonction $n\text{-TiO}_2|p\text{-Co}_3\text{O}_4$

La construction d'une hétérojonction est une stratégie prometteuse pour améliorer les propriétés photo-électrocatalytiques des nanomatériaux à base de TiO_2 . Une jonction $n|p$ bien définie facilite le transfert de charges et réduit la recombinaison des électrons et des trous photogénérés améliorant la stabilité et l'activité^{40,121}.

Dans l'hétérojonction $n\text{-TiO}_2|p\text{-Co}_3\text{O}_4$, les électrons de la bande de conduction de l'oxyde de cobalt circulent vers celle de l'oxyde de titane et les trous vont de la bande de valence de l'oxyde de titane vers celle de l'oxyde de cobalt (Figure 23). Avec les deux bandes interdites différentes, une large pour le TiO_2 (entre 3 et 3,2 eV) et une plus réduite pour le Co_3O_4 (entre 1,5 et 2,5 eV), un plus grand domaine spectral est utilisable. De plus, l'ajout de l'oxyde cobalt pourra permettre d'améliorer les propriétés électroniques du TiO_2 ¹²² ainsi que son activité catalytique¹²³.

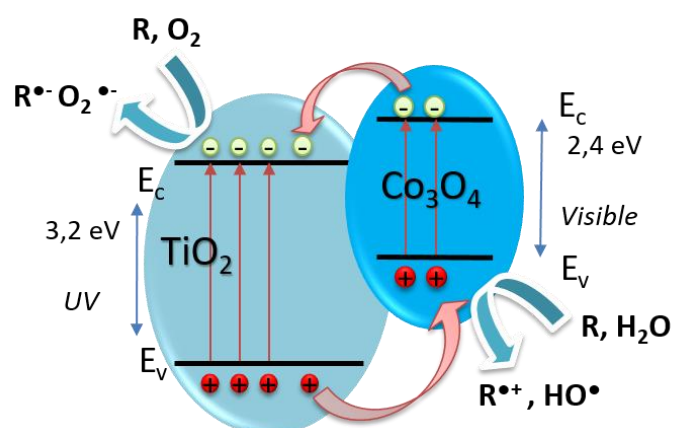


Figure 23. Schéma de la structure de bandes d'une hétérojonction $n\text{-TiO}_2|p\text{-Co}_3\text{O}_4$ ¹²⁴.

L'étude de cette hétérojonction est récente et donc peu détaillée dans la littérature. L'intérêt de cette hétérojonction fait débat, car certains travaux montrent un effet positif^{124–127} sur l'activité photo-électrocatalytique et la production d'hydrogène et d'autres un effet négatif^{44,128}.

Les voies de synthèse de cette hétérojonction sont variées (voie hydrothermale^{126,129}, anodisation¹²⁵, dépôt de couche atomique¹²⁴, MOCVD⁴⁴, imprégnation¹³⁰). Concernant la synthèse par voie sol gel, il est rare que ce soit la seule voie de synthèse utilisée pour des matériaux $n|p$; elle est souvent couplée avec d'autres voies de synthèses. La synthèse de la jonction est alors faite en deux étapes, tout d'abord la synthèse du dioxyde de titane par une voie de synthèse puis celle de l'oxyde de cobalt par une autre voie et enfin la jonction entre les deux pour d'obtenir le matériau final.

Concernant l'hétérojonction n-TiO₂|p-Co₃O₄, la littérature rapporte deux études. Dans leur étude, Zhang et al. ont synthétisé des nanoparticules d'oxyde de cobalt à partir de nitrate de cobalt assisté par le carbone tandis que celles d'oxyde de titane ont été obtenues par voie sol-gel (à partir du TBOT). Ils observent par ce biais, une amélioration de 25% de la production d'hydrogène par rapport au Co₃O₄ seul avec un taux de 8,16 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ¹²⁷.

Wang et al., de leur côté, ont synthétisé par voie sol-gel non aqueuse des nanocomposites CoO_x/TiO₂ à partir de tétrachlorure de titane (TiCl₄) et d'acétylacétonate de cobalt (Co(acac)₃). Un travail sur le ratio Co/Ti est effectué pour voir quelles proportions sont les plus adaptées. Les auteurs obtiennent une production d'hydrogène de 2,17 $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour un ratio de 2,9 comparativement à un taux de 0,02 $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour le TiO₂ P25 Degussa¹³¹.

En formant une hétérojonction de type n|p comme c'est le cas pour n-TiO₂|p-Co₃O₄, il est possible de ralentir la recombinaison des charges, d'agrandir l'absorption dans le domaine du visible et également d'améliorer la conductivité électronique des matériaux ce qui n'est pas le cas pour l'hétérojonction anatase|rutile.

6. Conclusion sur l'étude bibliographique

Les enjeux énergétiques et environnementaux actuels nous obligent à trouver des solutions pour remédier à la pollution atmosphérique et ralentir le réchauffement climatique. L'utilisation de l'hydrogène dit « vert » comme vecteur énergétique est une des solutions.

L'utilisation d'une cellule photo-électrochimique au croisement entre l'électrolyse de l'eau et la photocatalyse apparaît comme une solution prometteuse pour la production d'hydrogène « vert ». De plus, l'utilisation d'une eau partiellement polluée comme ressource de cette cellule permettrait le couplage entre production d'hydrogène vert et dépollution de l'eau. Pour cela, une connaissance accrue et un travail sur ses composants, plus précisément sur les semi-conducteurs comme matériaux de photo-électrodes, sont primordiaux pour rendre une telle cellule compétitive.

Notre travail se concentre sur un matériau photo-anodique à base d'oxyde de titane (TiO₂), semi-conducteur déjà bien connu dans la littérature mais qui nécessite des améliorations. Grâce à la synthèse de matériaux contenant un mélange de phases anatase/rutile, la formation d'une hétérojonction intrinsèque est possible et elle représente une option intéressante pour ralentir la recombinaison des charges. La création d'une hétérojonction n|p avec l'oxyde de cobalt permettrait quant à elle d'augmenter l'absorption dans le visible du matériau, de réduire la recombinaison des paires électron-trou et d'améliorer la conductivité électronique du matériau permettant ainsi d'augmenter la production d'hydrogène. Ce matériau photo-anodique TiO₂-Co₃O₄ est synthétisé par voie sol-gel qui est une voie de chimie douce.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons à la synthèse de ces matériaux et leur caractérisations structurales. Nous verrons que dans l'étape de synthèse nous avons étudié l'ajout de trois tensioactifs biosourcés différents pour améliorer les propriétés structurales et morphologiques des matériaux créant ainsi trois familles distinctes de matériaux. Comme dans la littérature, nous avons aussi fait varier le ratio Co/Ti afin de trouver la proportion optimale pour notre matériau final et son application.

Le chapitre 3 sera dédié aux caractérisations optique, électronique et électrochimique des matériaux photo-anodiques dans le but de produire de l'hydrogène, et pour finir le chapitre 4 présentera les propriétés photocatalytiques et électrochimiques en présence d'un polluant modèle, dans le but d'initier l'étude d'une production d'hydrogène dans une eau polluée.

Chapitre 2 : Élaboration et caractérisations physico-chimiques des matériaux photoanodiques

Ce chapitre est dédié à l'élaboration et à la caractérisation structurale et texturale des matériaux photo-anodiques. Trois familles sont étudiées ; elles seront par la suite référencées **TiO₂**, **TiO₂-CoN_{0,25}** et **TiO₂-CoN_{0,5}**. Pour chacune d'elles nous avons fait varier la nature du tensioactif biosourcé et la quantité d'oxyde de cobalt en vue de préparer une gamme de matériaux suffisamment large pour pouvoir d'une part, mener une étude paramétrique pertinente (c'est-à-dire conduisant à des corrélations structure/propriétés intéressantes) et d'autre part, tenter d'atteindre des performances photo-électrocatalytiques adéquates pour l'application cible.

Pour chaque condition de synthèse, nous avons préparé deux types d'échantillons solides : des poudres et des couches minces. Les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) suivi d'un affinement Rietveld puis par absorption de gaz (BET, BJH). Les couches minces ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM) puis analysées par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS). Pour finir des mesures d'angle de contact ont été réalisées avec les électrolytes qui seront utilisés dans les chapitres suivants lors des caractérisations électroniques et électrochimiques.

Il est question dans ce chapitre de discuter des corrélations entre les conditions de synthèse, la composition des échantillons et les caractéristiques morphologiques et structurales induites.

1. Synthèse des poudres et des couches minces

La synthèse des matériaux à base de TiO_2 a été faite à partir des travaux de thèse de Florence Bosc¹³². La voie de synthèse sol-gel a été choisie car c'est une méthode de chimie douce, économique et simple à mettre en œuvre. Le procédé sol-gel utilise des composés organiques, inorganiques et métalliques comme matières premières. Dans des solvants aqueux ou organiques, deux processus sont impliqués : l'hydrolyse et la polycondensation, qui forment des liaisons M-O-M conduisant à des hydroxydes ou des oxydes métalliques. Cette voie permet d'obtenir des matériaux de haute pureté avec une morphologie contrôlée, ce qui est un avantage pour notre application^{56,57}.

Pour améliorer le contrôle de la morphologie, il est assez courant de combiner la chimie sol-gel avec l'utilisation d'empreintes inorganiques, organiques ou biologiques permettant de contrôler la taille, la forme et l'architecture des pores^{92,133–136}. Dans une optique de réduction des impacts de notre procédé de synthèse sur l'environnement, l'utilisation de tensioactifs biosourcés comme agents porogènes semble pertinente.

Les tensioactifs biosourcés sont des composés amphiphiles produits par des structures vivantes, notamment d'origine animale ou végétale. Ils sont peu coûteux, biocompatibles et abondants. Ils sont répartis en fonction de leur structure chimique et de leur origine microbienne. Les principales classes de tensioactifs biosourcés sont les glycolipides, les phospholipides, les polymères et les lipopeptides^{137,138}. Ils sont divers, multidimensionnels et donnent différentes structures aux matériaux synthétisés dont les propriétés optiques et photocatalytiques peuvent ainsi être largement modulées permettant de fait leur optimisation^{139–144}.

Dans cette thèse, trois différents types de tensioactifs polymères biosourcés ont été sélectionnés pour la préparation des matériaux TiO_2 .

1.1 Protocole de synthèse des suspensions de nanoparticules d'oxydes métalliques

1.1.1 Suspension de nanoparticules de TiO_2

Pour réaliser la suspension de nanoparticules de TiO_2 , 10 mL d'isopropoxyde de titane (TTIP, 97%, Sigma Aldrich) et de 16,85 mL d'acide nitrique (HNO_3 , 70%, Sigma Aldrich) concentré à 2 mol.L^{-1} ont été utilisés.

Pour ces travaux de thèse, l'acide chlorhydrique initialement envisagé a été rapidement remplacé par de l'acide nitrique afin d'éviter la présence de chlorures dans le matériau final, nuisible à l'activité photocatalytique du matériau.

La quantité d' HNO_3 ajouté permet d'obtenir un mélange équimolaire. L'ajout d'eau avec une quantité contrôlée d' HNO_3 permet l'hydrolyse du TTIP, un précipité blanc se forme alors, la

solution est donc mise sous agitation jusqu'à complète disparition du précipité. La transparence de la solution indique la présence de nanoparticules stables de titane en suspension ; pour cela une durée minimale de 3h est requise (à une température de 25°C).

Comme expliqué précédemment, les copolymères classiquement utilisés, le *Pluronic® F127* et le *Pluronic® P123* respectivement $(EO)_{106}(PO)_{70}(EO)_{106}$ et $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ ont été remplacés par des tensioactifs biosourcés. Les trois tensioactifs sélectionnés sont : le *Lansperse BIO868* (Bio-Loop Technology, Lankem), le *GBAC18:1* et le *GBACoco* (respectivement lot PF345 et lot PF339, Surfactgreen). Pour des questions de confidentialité, les entreprises ne nous ont fourni que très peu d'informations sur ces tensioactifs ; nous ne pourrions donc pas discuter de la composition à proprement parler de ces tensioactifs.

Une fois la suspension stable, l'ajout du tensioactif (1 g) est opéré puis est à nouveau mise sous agitation jusqu'à dissolution totale du tensioactif. La suspension de nanoparticules de TiO_2 peut alors être utilisée pour obtenir les poudres ou les couches minces de ce même oxyde, qui constituent la première famille de matériaux étudiés dans ce manuscrit.

1.1.2 Suspension de nanoparticules de $TiO_2-Co_3O_4$

Pour la suspension de nanoparticules de $TiO_2-Co_3O_4$, une étape supplémentaire est nécessaire, à savoir l'ajout de nitrate de cobalt hexahydraté $(Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O, \geq 98\%, \text{Sigma Aldrich})$. Cette étape intervient juste après la stabilisation des nanoparticules de TiO_2 (paragraphe 1.1.1). Le nitrate de cobalt a été ajouté avec deux rapports molaires différents $HNO_3/TTIP/Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = 1/1/0,25$ et $1/1/0,5$ créant les deux autres familles de matériaux étudiés dans ces travaux de thèse. Une fois le nitrate de cobalt dissous, les tensioactifs sont ajoutés de la même manière que précédemment.

1.1.3 Récapitulatif des suspensions de nanoparticules étudiées

Les différentes suspensions sont répertoriées dans le Tableau 2 ci-après. Elles sont réparties en trois familles différentes, les **TiO_2** (uniquement à base d'une suspension de dioxyde de titane), les **$TiO_2-CoNO,25$** (à base d'une suspension de $TiO_2-Co_3O_4$ avec un ratio $HNO_3/TTIP/Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = 1/1/0,25$) et les **$TiO_2-CoNO,5$** (à base d'une suspension de $TiO_2-Co_3O_4$ avec un ratio $HNO_3/TTIP/Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = 1/1/0,5$).

Chaque famille regroupe trois échantillons différents correspondant aux trois tensioactifs biosourcés. Nous nous intéressons donc dans ces travaux de thèse, à neuf échantillons différents issus de l'ensemble des préparations.

Par la suite, à partir de ces solutions, deux types de solides sont obtenus : sous forme de poudre pour les caractérisations structurales/morphologiques et sous forme de couches minces pour les caractérisations morphologiques, de compositions chimiques et fonctionnelles.

Tableau 2. Matériaux étudiés dans ces travaux de thèse.

Nom de l'échantillon	Tensioactif	Masse de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (g)	Rapport molaire $\text{HNO}_3/\text{TTIP}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
TiO_2 -GC	GBACoco		1/1/0
TiO_2 -GB	GBAC18:1		1/1/0
TiO_2 -BIO	Lansperse BIO868		1/1/0
TiO_2 -CoNO _{0,25} -GC	GBACoco	2,4	1/1/0,25
TiO_2 -CoNO _{0,25} -GCB	GBAC18:1	2,4	1/1/0,25
TiO_2 -CoNO _{0,25} -BIO	Lansperse BIO868	2,4	1/1/0,25
TiO_2 -CoNO _{0,5} -GC	GBACoco	4,8	1/1/0,5
TiO_2 -CoNO _{0,5} -GB	GBAC18:1	4,8	1/1/0,5
TiO_2 -CoNO _{0,5} -BIO	Lansperse BIO868	4,8	1/1/0,5

1.2 Protocole de mise en forme des échantillons solides

Pour l'obtention des poudres, deux étapes sont nécessaires, l'étape de séchage et l'étape de calcination. Les couches minces sont mises en forme par dip-coating, avant de subir les mêmes étapes de séchage et de calcination que pour les poudres.

1.2.1 Protocole de dépôt des couches minces

Le dip-coating ou enduction par immersion est une méthode simple, peu coûteuse, fiable et reproductible. Le dépôt se fait en immergeant le substrat dans la suspension de nanoparticules, suivi d'un retrait à une vitesse constante et sous atmosphère contrôlée permettant la formation d'un film liquide homogène à la surface du substrat.

Le support utilisé pour le dépôt des couches minces est un substrat revêtu d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) de l'entreprise KINTEC. La configuration du substrat est la suivante : verre / tampon SiO_2 (≈ 23 nm) / ITO (≈ 125 nm). La transmission optique du support est supérieure à 85 % pour une longueur d'onde de 555 nm.

La Figure 24 regroupe les caractérisations réalisées sur le support vierge : une photo du support (Figure 24.a), un cliché MEB de la surface (Figure 24.b) et un spectre de transmittance (Figure 24.c).

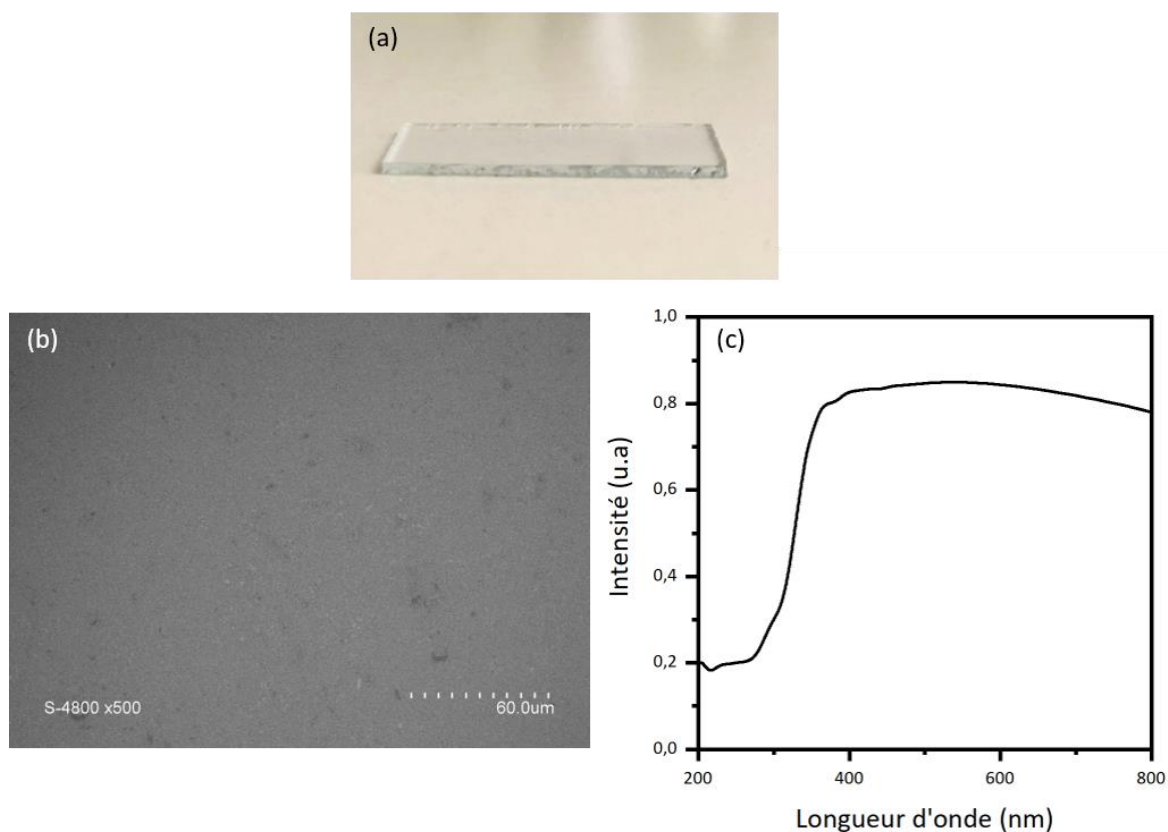


Figure 24. Caractérisations du support utilisé dans cette étude : (a) photo d'un support d'ITO (b) cliché MEB de la surface de l'ITO (c) spectre de transmittance du support.

Les supports ($1 \times 3 \text{ cm}^2$) sont déposés dans le dip-coater (Dip Master 201, Chemat Technology, INC) ; le temps d'immersion dans la solution de nanoparticules est de 99 secondes et la vitesse de tirage est de $5,08 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Le choix de ces deux conditions a été fait après une étude d'optimisation en début de thèse que nous ne présenterons pas ici.

1.2.2 Séchage des couches minces

L'étape de séchage se fait dans l'enceinte du dip-coater à température ambiante et humidité relative élevée ($\approx 80\%$). Un taux d'humidité élevé permet une évaporation contrôlée du solvant, et l'obtention d'une couche lisse et homogène. Cette étape dure 6 jours, ce qui correspond à la durée de séchage optimale. La qualité de la couche mince dépend en effet fortement du temps de séchage : un séchage trop rapide peut engendrer une évaporation brutale du solvant conduisant à des craquelures observables sur la couche mince, possiblement néfastes aux propriétés fonctionnelles visées.

1.2.3 Calcination des matériaux

L'étape de calcination est réalisée dans un four tubulaire (Eurotherm, UK) sous un flux d'air pendant 14 h à 450°C . Le programme de calcination est détaillé sur la Figure 25.

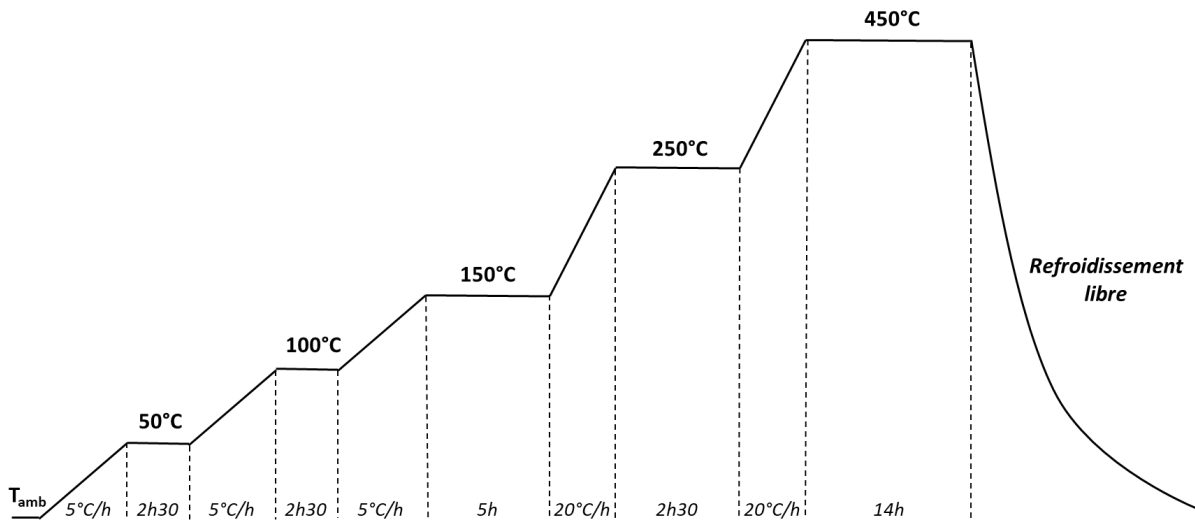


Figure 25. Programme détaillé de la calcination des échantillons.

La montée en température comporte de nombreuses étapes afin de permettre au tensioactif de se dégrader doucement dans le but de conserver son empreinte et ainsi créer un réseau inorganique¹³². La température de la calcination a été choisie à 450°C pour pouvoir obtenir un mélange de phase anatase et de phase rutile^{66,70}.

2. Caractérisations structurales et texturales des poudres

2.1 Diffraction des rayons X

2.1.1 Mode opératoire

La structure cristalline des matériaux a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudre (DRX). Cette technique non destructive est la plus adaptée pour déterminer les phases cristallines en présence. Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre X'pert Pro de Pan Analytical, la géométrie utilisée est Bragg-Brentano avec un montage θ/θ . Une anticathode en cuivre Cu est utilisée avec des raies $K_{\alpha 1} = 1,5405980 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2} = 1,5444260 \text{ \AA}$ et un rapport de raies $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 1,05$. Nous retiendrons la valeur de $1,5406 \text{ \AA}$ pour les exploitations. L'acquisition est faite de 20° à 60° , avec un pas de $0,0083556^\circ$, un temps par pas de 80,10 secondes et une vitesse de balayage $0,013263^\circ.s^{-1}$.

La taille des cristallites est déterminée par la formule de Scherrer :

$$d = \frac{K \times \lambda}{HW \times \cos \theta} = \frac{0,9 \times 0,15406}{HW \times \cos \theta} \text{ (nm)} \quad (17)$$

avec K le facteur de forme (valeur prise de 0,9 correspondant à une forme sphérique de cristallites), λ la longueur d'onde CuK_{α} (nm), HW la largeur à mi-hauteur (radians) et θ l'angle de diffraction correspondant (radians). L'erreur relative pour ces calculs est de $\pm 0,25 \text{ nm}$.

2.1.2 Poudres de type TiO_2

La Figure 26 montre les diffractogrammes sur poudres des trois échantillons de TiO_2 en présence de tensioactif ainsi qu'une poudre référence sans tensioactif, synthétisée dans les mêmes conditions expérimentales afin de pouvoir étudier l'effet des tensioactifs sur la structure cristalline des poudres.

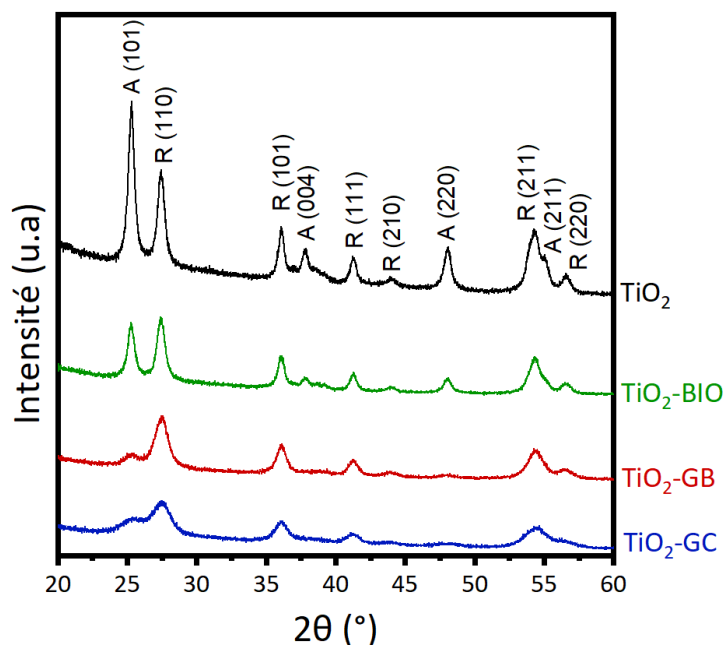


Figure 26. Diffractogrammes sur poudres des TiO_2 obtenus à partir des trois tensioactifs différents (A et R font respectivement référence aux pics caractéristiques des phases anatase et rutile).

On note la présence des deux pics caractéristiques les plus intenses des phases anatase et rutile respectivement situés à $25,4^\circ$ et $27,5^\circ$ pour l'ensemble des échantillons¹⁴⁵. L'intensité de ces pics varie selon les échantillons. Sans tensioactif, la poudre de TiO_2 montre un pic prédominant pour la phase anatase, ce qui n'est plus le cas lors de l'ajout des tensioactifs. Pour $\text{TiO}_2\text{-BIO}$, il y a un équilibre entre les deux pics, tandis que le pic du rutile est plus important pour les poudres de $\text{TiO}_2\text{-GB}$ et $\text{TiO}_2\text{-GC}$. Cela montre que les tensioactifs, selon leur nature, jouent un rôle dans la proportion des phases anatase et rutile.

Selon le précurseur de titane, le solvant ou encore l'ajout de tensioactif/stabilisant/catalyseur, la température à partir de laquelle la phase anatase est observable varie, impliquant également une variation dans la température d'apparition de la phase rutile. La littérature rapporte un mélange anatase/rutile à partir de 350°C et jusqu'à 500°C ; au-delà de cette température, la phase anatase est complètement transformée en phase rutile^{59-61,65,66,72,74,77,86}.

Les diffractogrammes sont donc en accord avec la littérature ; en effet, pour une température de calcination de 450°C, nous avons un mélange anatase/rutile. Pour ce qui est de la prédominance de la phase anatase ou de la phase rutile, cela s'explique par la présence des tensioactifs. En effet, il a été démontré que la présence de tensioactifs avait tendance à modifier la formation et la stabilité de la phase anatase, ce qui explique les ratio anatase/rutile observés avec les 3 types de tensioactifs utilisés dans ce travail^{63,65,73,90,92}. C'est pour cela que pour la même température de calcination, nous pouvons obtenir des échantillons avec différents ratio anatase/rutile. Ces ratios seront calculés plus loin par le biais de l'affinement de Rietveld.

Dans le Tableau 3, les tailles des cristallites pour les différents échantillons, calculées grâce à la formule Debye-Scherrer, sont reportées. Pour chaque échantillon, la taille est à l'échelle nanométrique ce qui est corroboré par l'aspect des pics de diffraction, des pics larges tels que ceux figurant sur la Figure 26 indiquant des petites tailles de cristallites.

Tableau 3. Tailles des cristallites des poudres de TiO₂ obtenues.

Nom de l'échantillon	Phase anatase (nm)	Phase rutile (nm)
TiO ₂	16,1	14,2
TiO ₂ -GC	4,1	5,7
TiO ₂ -GB	6,4	7,7
TiO ₂ -BIO	14,3	12,0

La présence des tensioactifs implique un retard à la croissance des cristallites durant le processus de calcination, ce qui se traduit par des tailles plus petites passant de 16,1 nm (sans tensioactif) à 4,1 nm minimum (avec tensioactif) pour la phase anatase et de 14,2 nm (sans tensioactif) à 5,7 nm minimum (avec tensioactif) pour la phase rutile. Un lien entre la diminution de la taille des cristallites et la proportion anatase/rutile semble se profiler ; nous en discuterons de manière approfondie lors de la quantification des phases des échantillons.

2.1.3 Poudres de type TiO₂-Co₃O₄

Les diffractogrammes sur poudres issues de la synthèse de TiO₂-Co₃O₄ sont représentés sur la Figure 27 et classés par tensioactif ; les poudres de TiO₂ correspondantes sont aussi présentées pour comparaison.

Les poudres contenant le mélange de phases des deux oxydes TiO₂-Co₃O₄ montrent toujours la présence des pics de la phase anatase et de la phase rutile du TiO₂ et on voit en plus apparaître, surtout pour les échantillons du type TiO₂-CoN_{0,5}, un pic caractéristique de la phase spinelle du Co₃O₄ à 31,3° (noté S)¹⁴⁶.

En raison de l'absorption dans le visible de Co_3O_4 , l'intensité des pics diffractés pour les poudres de $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ est perturbée ; ceci est dû à une interaction entre les rayons X et la matière et c'est pour cela qu'il est difficile d'observer les pics liés à la phase spinelle.

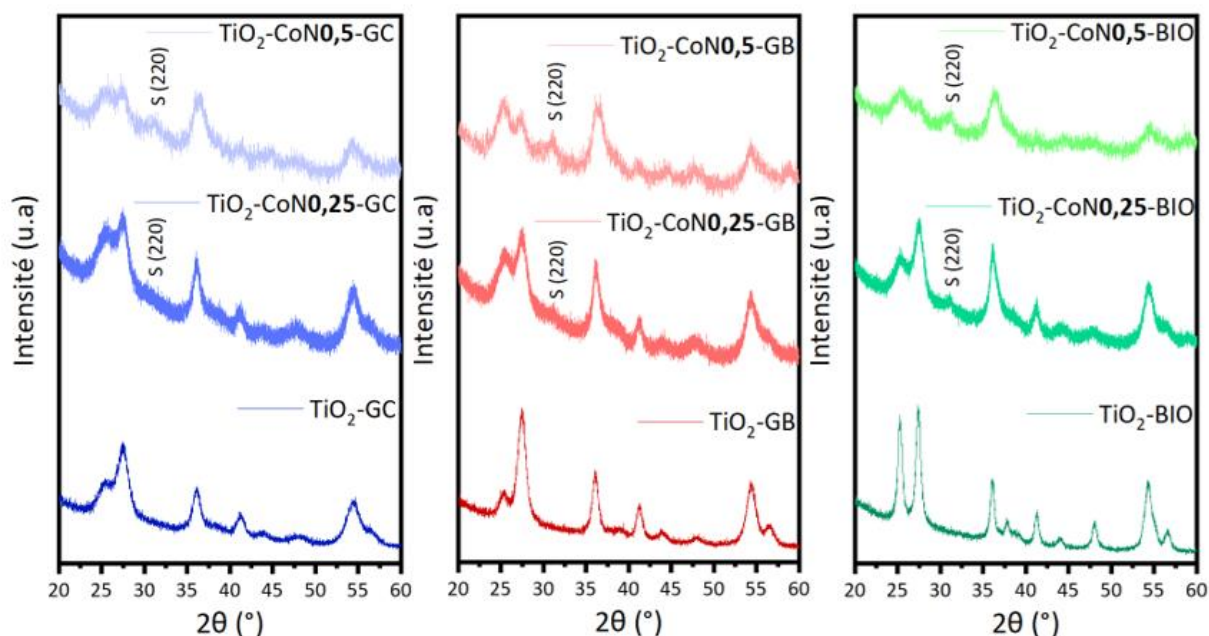


Figure 27. Diffractogrammes des 9 poudres obtenues, réparties par type de tensioactif (S fait référence au pic caractéristique de la phase spinelle).

Nous pouvons voir que l'ajout de Co_3O_4 n'influence pas la position des pics diffractés du TiO_2 mais semble avoir un effet sur le rapport des phases anatase/rutile. Pour les échantillons de poudres mixtes $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, les données liées à la taille des cristallites pour les trois phases présentes (anatase, rutile et spinelle) sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Tailles des cristallites des poudres mixtes obtenues.

Échantillon	Phase anatase (nm)	Phase rutile (nm)	Phase spinelle (nm)
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-}\textcolor{blue}{\text{GC}}$	3,4	5,5	10,9
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-}\textcolor{blue}{\text{GC}}$	3,6	5,6	5,5
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-}\textcolor{red}{\text{GB}}$	4,1	6,0	10,3
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-}\textcolor{red}{\text{GB}}$	4,4	6,7	6,4
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-}\textcolor{green}{\text{BIO}}$	4,2	6,8	7,2
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-}\textcolor{green}{\text{BIO}}$	3,8	5,5	5,8

Pour une meilleure lisibilité et exploitation, des histogrammes ont été réalisés (Figure 28) montrant l'évolution de la taille des cristallites pour la phase anatase (à gauche) et pour la phase rutile (à droite) selon les familles de tensioactifs et le ratio $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$.

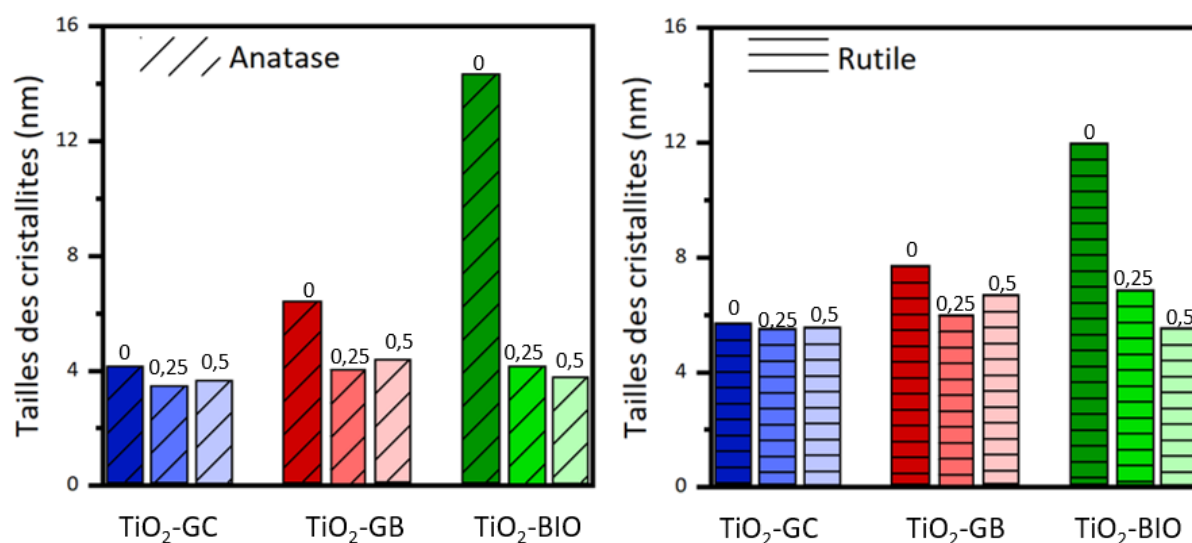


Figure 28. Évolution de la taille des cristallites pour les phases anatase et rutile du TiO_2 avec l'ajout d'oxyde de cobalt.

Ces histogrammes nous montrent qu'avec l'ajout de l'oxyde de cobalt la taille des cristallites diminue (et ce d'autant plus que cette taille était importante avant l'ajout d'oxyde de cobalt) et qu'elle devient indépendante du tensioactif utilisé avec des valeurs centrées autour de 4 nm pour la phase anatase et de 6 nm pour la phase rutile, indépendamment du type de tensioactif.

La quantité d'oxyde de cobalt ne semble pas avoir d'influence car les deux ratios de $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ induisent des valeurs de tailles de cristallites similaires. Pour le tensioactif GC, la variation de la taille avec l'augmentation de la proportion de précurseur à base de cobalt est négligeable car elle est dans la fourchette de l'erreur relative (+0,1 à +0,2 nm) ; pour GB, on note une légère augmentation de cette taille (+0,3 nm à +0,7 nm) et pour BIO une légère diminution (-0,4 nm à -1,3 nm). Nous pouvons conclure que la formation du composé contenant le mélange de phases $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ permet un lissage de la taille des cristallites des différentes phases du TiO_2 .

En ce qui concerne la taille des cristallites de la phase spinelle de l'oxyde de cobalt (Tableau 4), dans le cas des tensioactifs GC et GB, les cristallites sont plus grandes (approximativement 10 nm de diamètre) que celles des phases de l'oxyde de titane pour les échantillons $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ (ratio $\text{TTIP}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 0,25$) et diminuent en taille lorsque le ratio $\text{TTIP}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ augmente à 0,5, devenant équivalentes à celle de la phase rutile. Dans le cas du tensioactif BIO, le ratio $\text{TTIP}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ n'a pas d'effet car

les tailles de cristallites de la phase spinelle sont similaires à celle de la phase rutile quelle que soit la valeur de ce ratio.

Pour les échantillons mixtes de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$, nous obtenons donc des matériaux avec des tailles de cristallites équivalentes à celles du TiO_2 seul. Pour les matériaux de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$, nous avons deux tendances différentes selon la nature du tensioactif, à savoir des tailles de cristallites de l'oxyde de cobalt deux fois supérieures à celles de l'oxyde de titane pour les tensioactifs GC et GB et des tailles similaires pour le tensioactif BIO.

2.2 Affinement par la méthode Rietveld sur les résultats DRX

Pour déterminer les caractéristiques des pics de Bragg, il faudrait réaliser une déconvolution complète de tout le diffractogramme. Cependant, sauf pour des cas simples, cette méthode est longue, imprécise et conduit à des valeurs erronées. Dans un affinement de profil, un diagramme modèle est généré et va permettre d'affiner les paramètres avec les données expérimentales. Il existe deux principales méthodes d'affinement de profil, la méthode LeBail¹⁴⁷ et la méthode Rietveld¹⁴⁸. Pour obtenir la proportion de phase dans un mélange, nous devons utiliser la méthode Rietveld car elle permet de connaître, en plus de la position, de la largeur et de la forme des pics, leur intensité, contrairement à la méthode LeBail.

2.2.1 Mode opératoire

Les affinements sont réalisés à l'aide du logiciel FullProf avec les fichiers ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) pour la phase anatase (CollCode 92363 – Weirich T.E – 2000), pour la phase rutile (CollCode 93097 – Ballirano P – 2001) et pour la phase spinelle (CollCode 290720 – Meena P.L – 2013).

Tous les échantillons sont ensuite affinés de la même manière avec, dans l'ordre, l'ajustement des paramètres suivants : décalage du zéro, paramètres de maille, résolution, microstructure et intensité des pics. Un nouveau diffractogramme est alors généré (Figure 29) ; il contient le diffractogramme observé (initial) ainsi que le diffractogramme calculé grâce à l'affinement.

Les positions de Bragg des différentes phases affinées sont représentées par les bâtons verts et la ligne bleue montre la différence entre les intensités observées et calculées. Plus la ligne bleue est horizontale, moins il y a de différences entre le diffractogramme observé et calculé et donc meilleur est l'affinement.

Pour savoir plus précisément la qualité de l'affinement, il existe des facteurs d'accord pour le profil (Rwp) et pour la structure (R-Bragg). Ces facteurs ainsi que les proportions des phases sont discutés par la suite.

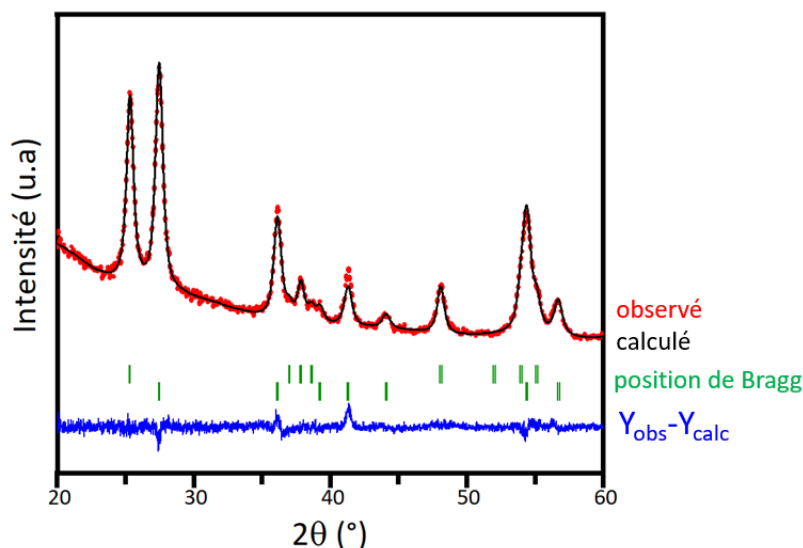


Figure 29. Exemple d'un diffractogramme après affinement Rietveld.

2.2.2 Résultats des affinements pour l'ensemble des poudres

L'affinement Rietveld des diffractogrammes des poudres obtenues nous permet de quantifier les phases présentes dans les différents échantillons. Le Tableau 5 regroupe les pourcentages pour les phases anatase, rutile et spinelle des poudres obtenues dans notre étude.

Tableau 5. Pourcentage de phases des poudres obtenues selon l'affinement Rietveld.

Échantillon	Phase anatase (%)	Phase rutile (%)	Phase spinelle (%)
TiO ₂ -GC	22,4	77,6	
TiO ₂ -CoN0,25-GC	47,2	46,7	6,1
TiO ₂ -CoN0,5-GC	37,2	32,9	29,9
TiO ₂ -GB	10,3	89,7	
TiO ₂ -CoN0,25-GB	40,8	50,0	9,2
TiO ₂ -CoN0,5-GB	42,8	25,3	31,9
TiO ₂ -BIO	38,5	61,5	
TiO ₂ -CoN0,25-BIO	33,1	52,0	14,9
TiO ₂ -CoN0,5-BIO	41,7	23,0	35,3

Pour les trois poudres de TiO₂, comme les diffractogrammes le prédisaient, le pourcentage de la phase rutile est plus important que celui de la phase anatase. En revanche les proportions sont différentes selon le tensioactif utilisé. Le rapport anatase/rutile est de 0,28 pour GC, de

0,11 pour GB et de 0,62 pour BIO. Nous verrons par la suite si la variation de ce rapport, somme toute significative, a une influence sur les propriétés fonctionnelles des matériaux.

Comme nous l'avons vu avec la taille des cristallites, l'addition de l'oxyde de cobalt, pour former le mélange d'oxydes, a un effet direct sur les proportions des phases anatase et rutile de l'oxyde de titane. Ainsi, on observe que l'ajout d'oxyde de cobalt induit une nette diminution de la proportion de phase rutile au profit de la phase anatase, qui devient même prédominante dans certains cas. Dans le cas du tensioactif GC, l'inversion de prédominance entre le rutile et l'anatase est déjà visible sur l'échantillon synthétisé à un ratio $\text{TTIP}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \bullet 6 \text{H}_2\text{O}$ de 0,25 et se trouve exacerbée avec l'augmentation de la teneur en oxyde de cobalt. Pour les tensioactifs GB et BIO, seul le ratio de 0,5 permet cette inversion. Dans tous les cas, le ratio rutile/anatase est d'autant moins marqué que l'ajout de cobalt est important. Nous pouvons donc conclure que la formation du mélange de phase par l'ajout de Co_3O_4 inhibe l'effet du tensioactif sur la formation et la stabilité de la phase anatase.

En ce qui concerne le pourcentage de la phase spinelle, il augmente logiquement avec le ratio $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Néanmoins, pour les échantillons de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$, nous ne retrouvons pas le ratio de 0,25 correspondant aux proportions relatives des précurseurs de dépôt, puisque nous obtenons un ratio de 0,06 pour GC, 0,1 pour GB et 0,17 pour BIO. Alors que pour les échantillons de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$, les ratios sont proches de 0,5 (0,43 pour GC, 0,47 pour GB et 0,55 pour BIO).

Pour discuter de la qualité des affinements Rietveld, l'annexe 1 regroupe les facteurs d'accord Rwp et R-Bragg. Ceux-ci sont tous inférieurs à 10, ce qui atteste de la validité des quantifications issues de ces affinements.

2.3 Adsorption de gaz sur les matériaux

L'analyse par adsorption de gaz est une technique permettant de déterminer entre autres, la surface spécifique et la distribution de la taille des pores de matériaux solides poreux. Ces paramètres sont importants car certainement déterminants sur les propriétés photo-électrocatalytiques d'intérêt dans ces travaux. En effet, une plus grande surface spécifique et/ou une plus grande taille de pores devrai(en)t permettre une meilleure accessibilité des photons issus de l'irradiation et des molécules réactives adsorbées au contact des matériaux, ce qui devrait conduire à une meilleure activité photocatalytique^{149,150}, mais en contrepartie pourrait diminuer la densité des matériaux et donc amoindrir leur conduction électronique¹⁵¹.

2.3.1 Principes

Deux modèles sont classiquement utilisés en adsorption de gaz pour déterminer les deux grandeurs désirées : la surface spécifique et la distribution en taille des pores. Il s'agit du modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller) pour la première grandeur et du modèle BJH (Barrett, Joyner et Halenda) pour la seconde. Les mesures sont réalisées sur un analyseur

Micromeritics ASAP-2010 ; le diazote est le gaz utilisé avec une température de dégazage de l'échantillon à 200°C.

Le modèle BET sert à déterminer la surface spécifique du matériau, qui est calculée à partir de la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche, en utilisant l'équation BET^{152,153}. Le modèle BJH permet de déterminer le volume des pores et la distribution de la taille des pores. La pression du gaz est augmentée progressivement jusqu'à ce que tous les pores soient remplis, puis la pression de gaz est réduite progressivement, évaporant le gaz condensé du système. Grâce aux isothermes d'adsorption et de désorption, le calcul BJH révèle des informations sur le volume et la distribution de la taille des pores³⁷.

Aucune incertitude n'est donnée pour ce type de mesure. L'erreur d'ajustement est généralement donnée pour le diamètre calculé par les théories fonctionnelles de la densité NLDFT (non-local) ou QSDFT (quench solid).

2.3.2 Poudres de type TiO_2

Sur la Figure 30 sont présentées les isothermes d'adsorption pour les poudres de TiO_2 . On peut noter la présence de deux types de porosité différents : la microporosité et la mésoporosité¹⁵⁴.

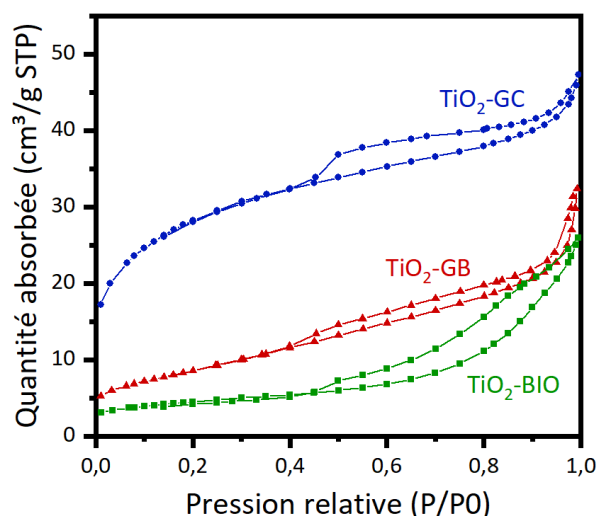


Figure 30. Isothermes d'adsorption des poudres de TiO_2 .

L'échantillon TiO_2 -GC présente ces deux types de porosités. En effet, on peut voir sur l'isotherme correspondant que le volume de gaz adsorbé pour des faibles valeurs de P/P_0 ($< 0,2$) est important signifiant la présence de micropores et qu'il y a présence d'une hystérèse pour des valeurs plus élevées de P/P_0 ($> 0,4$) indiquant la présence de mésopores.

Les échantillons de TiO₂-GB et TiO₂-BIO ne présentent quant à eux pas de microporosité, tandis que la présence de l'hystérésis témoigne comme pour GC de l'existence d'une mésoporosité.

Les tailles moyennes de pores des poudres de TiO₂ présentées dans le Tableau 6 montrent une grande différence entre les tensioactifs, GC présentant les pores les plus petits de taille moyenne 2,66 nm, tandis que les tailles moyennes de pores obtenues à partir de GB et BIO sont notablement plus élevées, respectivement égales à 4,95 nm et 8,77 nm. Les surfaces spécifiques, également présentées dans le Tableau 6, semblent en accord avec la hiérarchie des tailles de pores, une taille de pores plus petite entraînant généralement une surface spécifique plus élevée.

Tableau 6. Résultats des analyses BET et BJH pour les poudres de TiO₂.

�chantillon	Surface spécifique (m ² /g)	Taille moyenne des pores d'adsorption (nm)	Distribution de la taille des pores
TiO ₂ -GC	101	2,66	Bimodale 4 nm - 11 nm
TiO ₂ -GB	31	4,95	Bimodale 4 nm - 60 nm
TiO ₂ -BIO	16	8,77	Bimodale 3 nm - 9 nm

Ainsi l'échantillon TiO₂-GC, ayant les plus petits pores, possède logiquement la surface spécifique la plus élevée égale à 101 m²/g, alors que les échantillons TiO₂-GB et TiO₂-BIO présentent des surfaces spécifiques nettement plus faibles, respectivement égales à 31 et 16 m²/g.

En outre, la distribution de tailles des pores (annexe 2) n'est pas similaire pour les trois échantillons. Pour l'échantillon TiO₂-GC, nous avons une distribution monodisperse et bimodale, centrée autour de 4 et 11 nm. TiO₂-BIO présente aussi une distribution bimodale ; elle est monodisperse pour les micropores centrés autour de 3 nm et polydisperse pour les mésopores centrée autour de 9 nm. Enfin, TiO₂-GB présente une distribution bimodale ; elle est monodisperse centrée autour de 4 nm pour les micropores et polydisperse pour les mésopores centrée autour de 60 nm. Les trois tensioactifs n'ont donc pas le même effet sur la structuration et la distribution de la taille des pores. Nous pourrions donc discuter dans la suite de nos travaux de l'effet de ces différentes caractéristiques sur les caractérisations fonctionnelles et des meilleures conditions de préparation des matériaux pour notre application.

La substitution des tensioactifs classiques de type *Pluronic*® *P123* et *F127* par les trois tensioactifs sélectionnés dans ces travaux ne semble a priori pas très concluante à ce stade de l'étude. En effet, les tensioactifs biosourcés ne rivalisent pas d'un point de vue de l'obtention d'une grande surface spécifique (globalement inférieure à 100 m²/g contre des valeurs de l'ordre de 200 à 300 m²/g pour les tensioactifs traditionnels).

En outre, la distribution des tailles des pores semble aléatoire d'un tensioactif biosourcé à l'autre, alors qu'elle est systématiquement monomodale et monodisperse pour les tensioactifs traditionnels. Ainsi, l'obtention de matériaux avec une porosité ordonnée, telle que nous pouvions l'espérer au démarrage de ces travaux, s'est révélée inaccessible. Néanmoins, les matériaux obtenus pourraient présenter des propriétés fonctionnelles intéressantes, ce que nous étudierons dans le chapitre suivant.

2.3.3 Poudres de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$

Pour étudier l'effet de l'ajout de l'oxyde de cobalt sur la morphologie des poudres de TiO_2 , les isothermes des différents échantillons sont représentés sur la Figure 31 par famille de tensioactifs. Les trois types d'échantillons sont présentés : TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoN0,5}$.

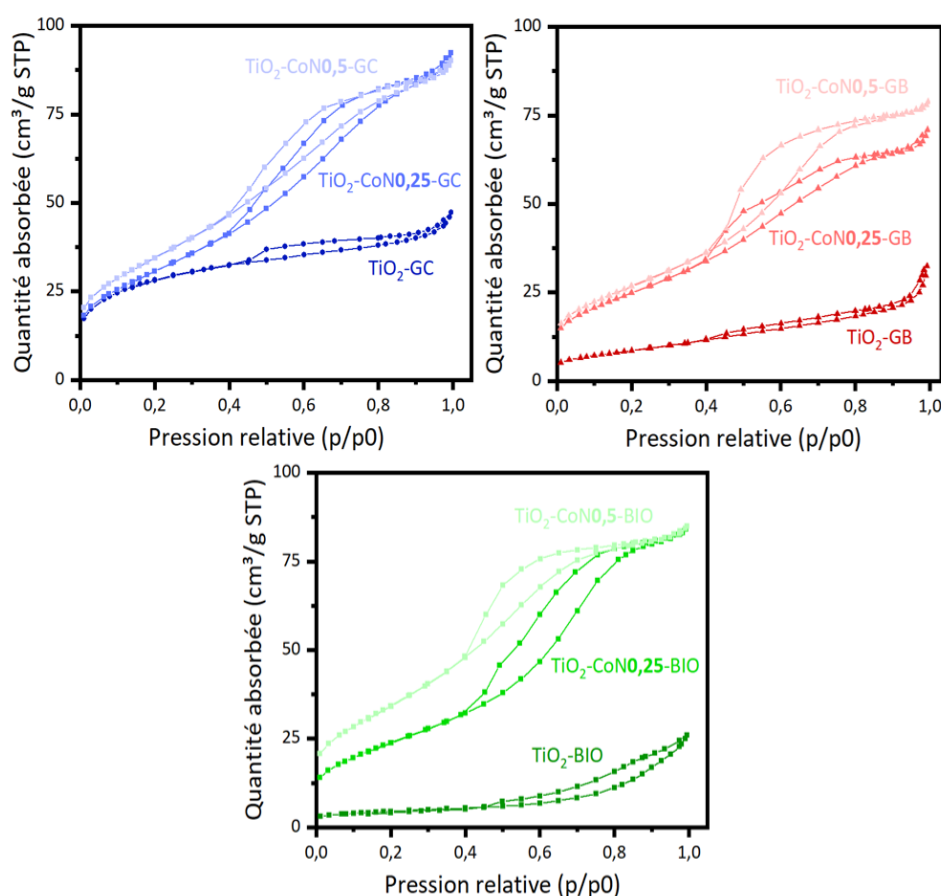


Figure 31. Isothermes d'adsorption des 9 échantillons obtenus, regroupés par familles de tensioactifs.

Malgré les différences précédemment observées entre les trois isothermes de TiO_2 seul, les isothermes relatives aux matériaux mixtes montrent la même allure, indiquant la double présence de microporosité et mésoporosité comme c'était le cas pour $\text{TiO}_2\text{-GC}$.

La quantité de gaz absorbée par les matériaux formés par les deux oxydes est supérieure à celle des poudres de TiO_2 , et elle croît avec la quantité d'oxyde de cobalt. Nous retrouvons en effet la hiérarchie suivante : $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5} > \text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25} > \text{TiO}_2$.

Le Tableau 7 présente les surfaces spécifiques, les tailles moyennes et la distribution des pores (annexes 3 et 4) pour les matériaux de $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ obtenus. Les surfaces spécifiques des mélanges d'oxydes corroborent la hiérarchie visible sur les isothermes : plus la teneur en oxyde de cobalt est importante, plus la surface spécifique augmente. Ce gain est particulièrement remarquable pour GB et BIO atteignant des surfaces spécifiques respectivement égales à 97 et 126 m^2/g pour le ratio $\text{TTIP}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ le plus grand (0,5). Pour GC, dont la surface spécifique sans cobalt était, de loin, la plus élevée, l'augmentation est moindre mais le seuil de 126 m^2/g est atteint pour le même ratio $\text{TTIP}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 0,5$.

Tableau 7. Résultats des analyses BET et BJH pour les matériaux $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$.

Échantillon	Surface spécifique (m^2/g)	Taille moyenne des pores d'adsorption (nm)	Distribution de la taille des pores (nm)
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$	112	4,85	Bimodale 3,5 nm – 5 nm
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$	126	4,27	Unimodale 3,5 nm
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$	91	4,56	Bimodale 3,5 nm – 5 nm
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$	97	4,86	Unimodale 3,5 nm
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$	88	5,82	Bimodale 3,5 nm – 5 nm
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$	126	4,07	Unimodale 3 nm

Cependant, la taille moyenne des pores des matériaux mixtes ne varie pas beaucoup entre les différents échantillons, ce qui rend délicate la corrélation avec la surface spécifique. Nous avons l'impression que comme pour la taille des cristallites précédemment, la taille des pores s'homogénéise avec l'ajout de cobalt pour l'ensemble des matériaux $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ avec une valeur moyenne autour de 4,7 nm. La différence au niveau des surfaces spécifiques malgré

une taille de pore quasi identique pourrait s'expliquer par une différence de taille des agrégats « mixtes ».

Pour mettre en évidence l'existence d'agrégats, nous avons réalisé une caractérisation au microscope électronique à transmission (TEM) mais les images n'étaient malheureusement pas exploitables et nous n'avons aucune autre technique à disposition pour nous permettre d'élucider cette question, laissée en suspens donc.

La distribution de la taille des pores pour les matériaux de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ est similaire. Les trois échantillons présentent une distribution bimodale centrée autour de 3,5 nm et 5 nm. On observe une monodispersité en taille de pores de 3,5 nm et une polydispersité pour celle de 5 nm. Le même constat peut être fait pour les matériaux de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$, les plus chargés en cobalt. Les trois échantillons présentent le même type de distribution. On observe cette fois-ci une distribution unimodale et monodisperse centrée autour de 3,5 nm pour GC et GB et plutôt à 3 nm pour BIO. Au travers de la distribution de la taille des pores, nous retrouvons encore une fois un effet d'homogénéisation des propriétés des échantillons dû à l'ajout de l'oxyde de cobalt.

2.4 Conclusion sur les propriétés structurales et texturales

La présence d'un mélange de phases anatase et rutile dans les poudres de TiO_2 a été mise en évidence par diffraction des rayons X. Pour les poudres de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, l'apparition de la phase spinelle prouve que la synthèse des poudres mixtes a fonctionné.

L'affinement Rietveld a montré une inversion de la dominance des phases anatase et rutile dans l'oxyde de titane ; avant l'ajout d'oxyde de cobalt la phase rutile est majoritaire alors qu'elle devient minoritaire au profit de la phase anatase après l'ajout. Ceci peut s'expliquer par l'influence de l'oxyde de cobalt sur les tensioactifs, annulant l'effet d'abaissement de la température de formation de la phase anatase.

L'étude de la taille des cristallites de ces poudres a montré une homogénéisation de la taille des cristallites suite à l'ajout de l'oxyde de cobalt.

Nous retrouvons cet effet lors de l'étude de la taille des pores des matériaux effectués par BET. L'adsorption des gaz a par ailleurs montré la présence de microporosité et de mésoporosité dans les matériaux, ainsi que la nette augmentation de la surface spécifique dans les matériaux $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ par rapport aux matériaux TiO_2 exempts de spinelle.

3. Caractérisations morphologiques et de composition chimique des couches minces

Dans la suite de ce chapitre, après avoir caractérisé les poudres, nous caractérisons les couches minces obtenues, par le biais d'une étude de leur morphologie par microscopie

électronique à balayage et de leur composition chimique par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie et par spectroscopie photo-électronique à rayons X.

3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Pour connaître l'aspect de surface des couches minces et leurs épaisseurs, le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé. Une étude semi-quantitative de la composition des surfaces est aussi réalisée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

3.1.1 Mode opératoire

Les échantillons sont observés de deux manières différentes ; une vue de coupe de la couche mince permet de connaître l'épaisseur de celle-ci et une vue de la surface nous informe sur la morphologie superficielle de la couche mince et nous permet en outre de réaliser les analyses EDX. Ces clichés sont réalisés sur un microscope HITACHI FlexSEM 1000 II avec spectromètre dispersif en énergie AztecOne.

3.1.2 Observations MEB des couches minces de type TiO_2

La Figure 32 montre les clichés MEB des couches minces de TiO_2 ; à gauche nous observons une vue de la surface et à droite une vue de la coupe. Les clichés des coupes montrent des couches craquées ; ceci est dû aux contraintes mécaniques induites par la préparation des échantillons pour l'observation au microscope.

Les clichés des surfaces des trois échantillons de TiO_2 (Figure 32 - photos de gauche) montrent des couches homogènes contenant quelques imperfections. Les couches de TiO_2 -GC et TiO_2 -BIO (Figure 32.a et c respectivement) sont plus lisses que TiO_2 -GB (Figure 32.b) qui possède une texture différente avec des irrégularités réparties de manière homogène sur sa surface. Nous pouvons donc penser que la rugosité des couches varie selon le tensioactif utilisé.

Les clichés en coupe des couches minces (Figure 32 - photos de droite) montrent des épaisseurs différentes pour chaque échantillon : TiO_2 -GC (Figure 32.a) possède l'épaisseur la plus importante avec 945 ± 100 nm suivie de TiO_2 -BIO (Figure 32.c) avec une épaisseur de 750 ± 50 nm et enfin de TiO_2 -GB (Figure 32.b) avec l'épaisseur la plus petite égale à 610 ± 35 nm.

Concernant la rugosité, nous observons qu'elle est bien plus importante pour la couche mince TiO_2 -BiO que pour TiO_2 -GB et TiO_2 -GC donnant une impression d'épaisseur bien plus importante. Effectivement si nous comparons TiO_2 -BIO et TiO_2 -GB, seulement une centaine de nanomètres sépare leurs épaisseurs, alors que la couche mince TiO_2 -BIO semble faire le double d'épaisseur de TiO_2 -GB. En revanche les irrégularités que nous avons observées pour TiO_2 -GB sur le cliché de surface ne sont pas visibles en coupe ; nous pouvons imaginer que ces irrégularités ont créé des points de faiblesse et que c'est à ces endroits que les couches minces

ont « craqué » lors de la préparation des échantillons. Dans cette étude, nous ne nous focalisons pas davantage sur la présence de ces craquelures car le support d'ITO n'est pas le support final pour l'application visée.

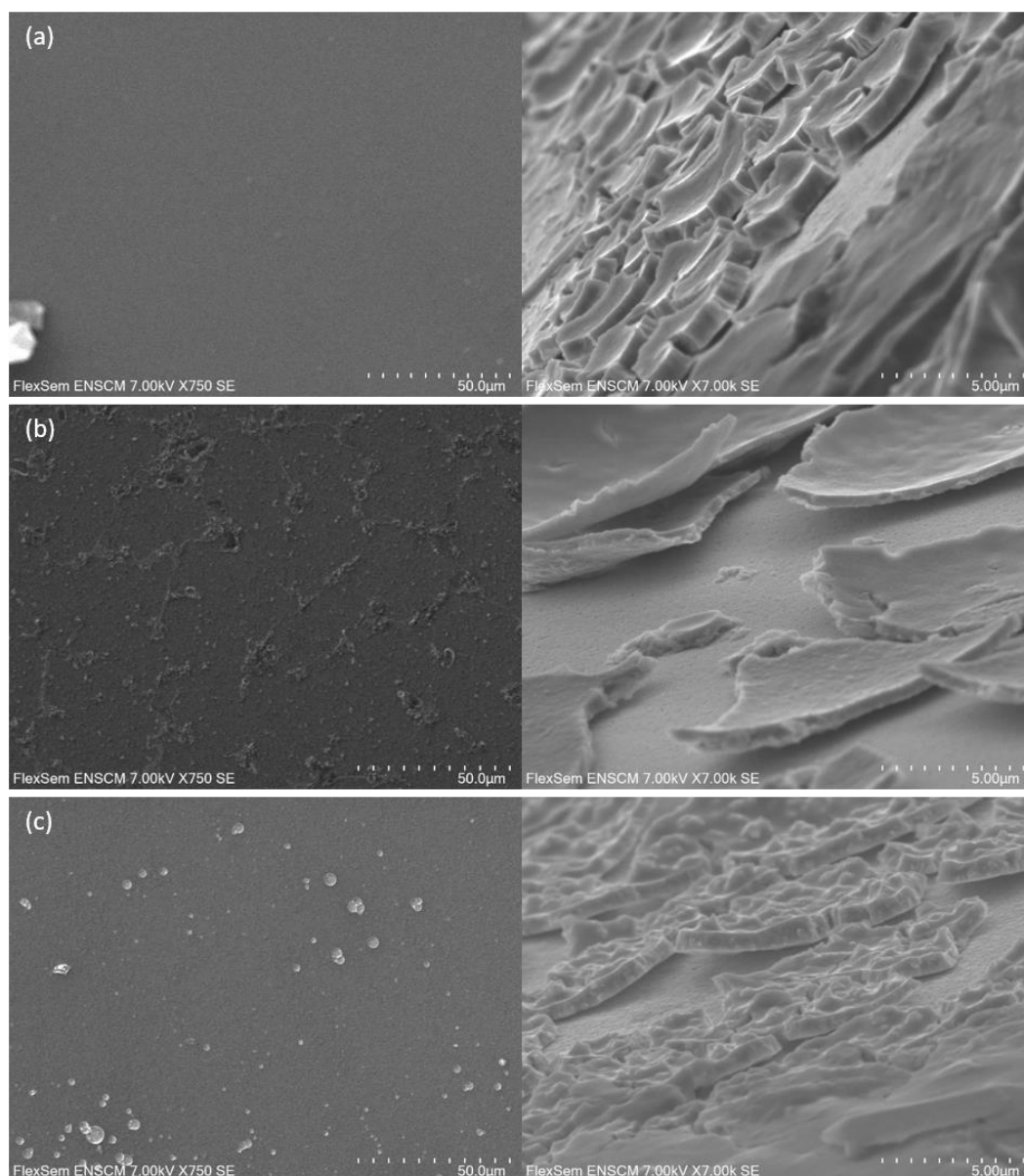


Figure 32. Clichés MEB des couches de TiO₂ : (a) TiO₂-GC, (b) TiO₂-GB et (c) TiO₂-BIO.

Dans la partie suivante, nous allons observer l'effet de l'oxyde de cobalt sur la surface et l'épaisseur des couches de TiO₂. Nous ne montrerons pas les clichés des coupes des couches minces car elles n'apportent aucune information supplémentaire.

3.1.3 Observations MEB des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$

3.1.3.1 Couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$: surface

Les clichés des surfaces des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ sont représentés sur la Figure 33. Nous observons que l'ajout d'oxyde de cobalt a perturbé la surface des couches, les rendant globalement moins homogènes.

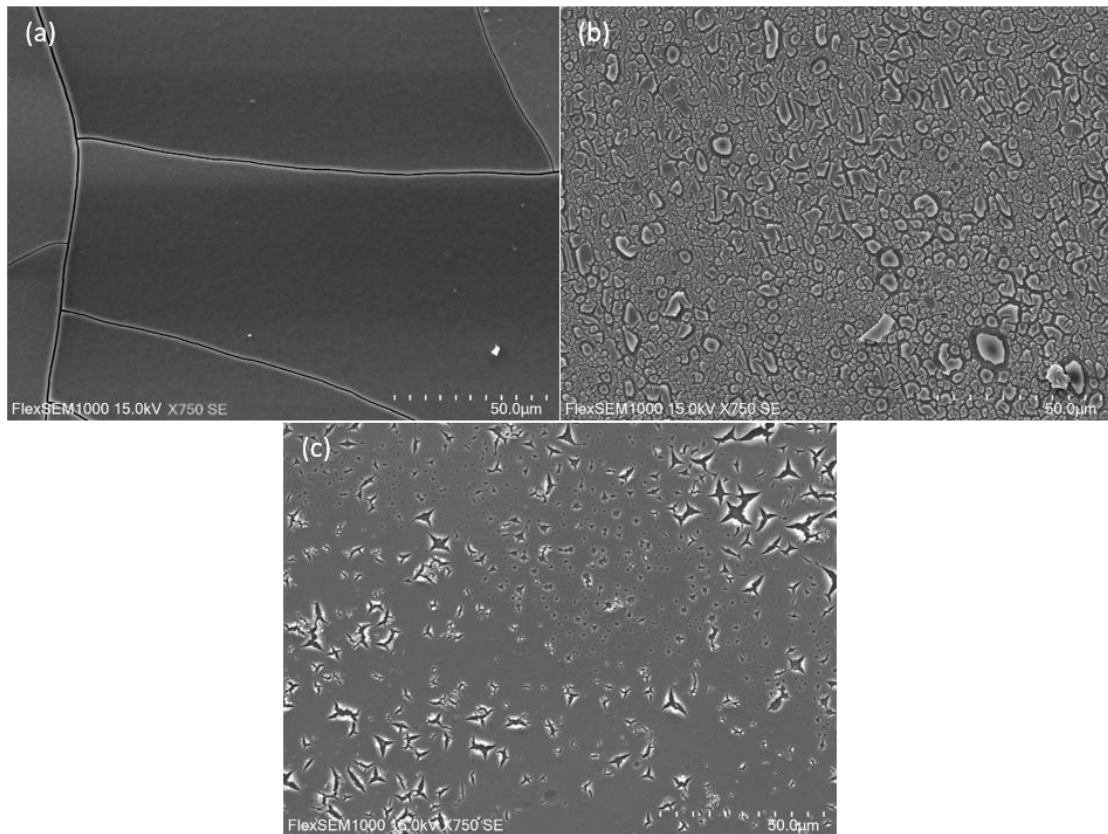


Figure 33. Clichés MEB de la surface des couches de $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$: (a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$.

La couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$ (Figure 33.a) est celle qui a été le moins impactée par l'ajout de cobalt ; nous observons effectivement quelques failles en surface mais la couche reste d'aspect lisse. Au contraire, $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ (Figure 33.b) est la couche qui a subi le plus de modifications, montrant de nombreuses fissures réparties sur l'ensemble de sa surface. Pour finir, $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$ (Figure 33.c) laisse apparaître quelques craquelures mais la densité de défauts est moindre que pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$.

En comparant les couches de TiO_2 (Figure 32) et celle de $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ nous remarquons que les couches les plus lisses sans oxyde de cobalt ($\text{TiO}_2\text{-GC} > \text{TiO}_2\text{-BIO} > \text{TiO}_2\text{-GB}$) sont celles qui possèdent le moins de défauts une fois cet oxyde ajouté ($\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC} > \text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO} > \text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$).

3.1.3.2 Couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$: surface

Pour la surface des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$ (Figure 34), nous observons des surfaces différentes de précédemment. Pour l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ (Figure 34.a), l'aspect lisse des précédentes couches a complètement disparu avec l'augmentation de la quantité d'oxyde de cobalt, laissant place à une surface composée d'agrégats eux-mêmes constitués d'un mélange de nanoparticules de TiO_2 et Co_3O_4 répartis de manière aléatoire.

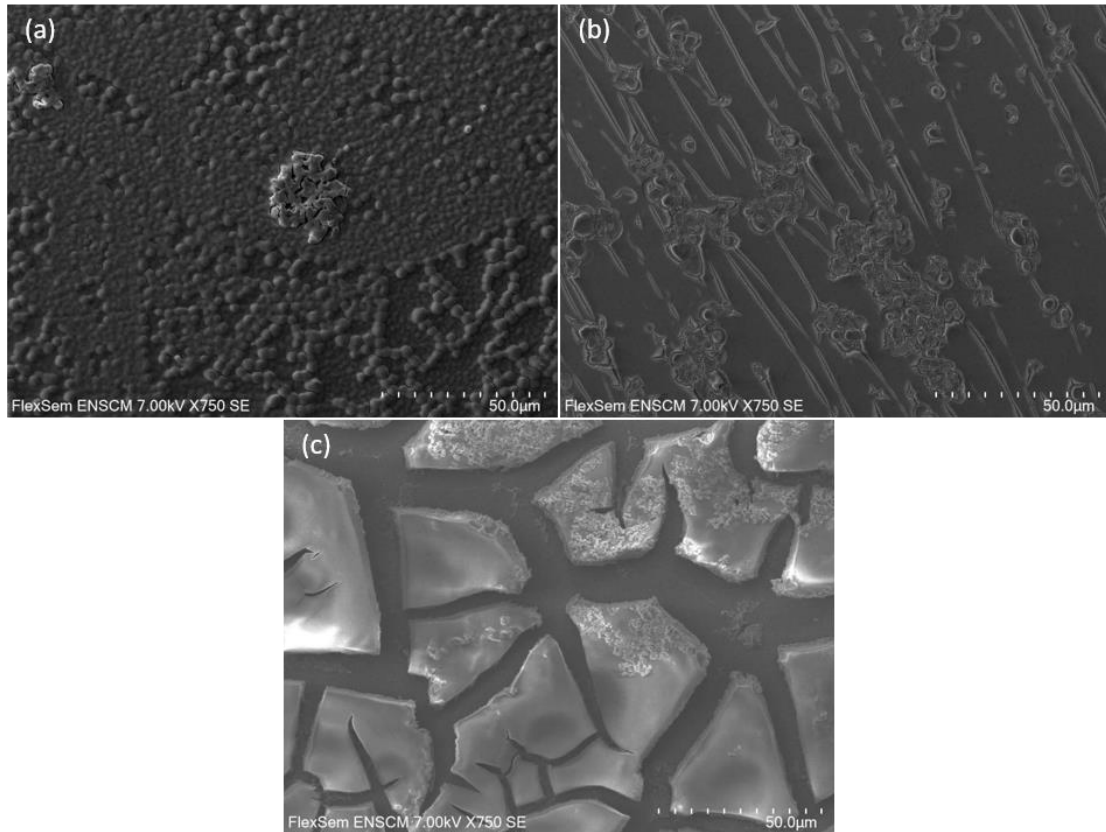


Figure 34. Clichés MEB de la surface des couches de $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$: (a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$.

Cependant nous n'observons pas de défauts liés à la présence de l'oxyde de cobalt tels que ceux observés précédemment.

Pour l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ (Figure 34.b), la surface montre une couche différente que pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ avec la disparition des nombreuses fissures mais avec l'apparition de failles et quelques éclats qui pourraient correspondre à des endroits où la tension de surface est trop importante à cause de la présence des nanoparticules d'oxyde de cobalt. Cette surface se rapproche de celle de la couche $\text{TiO}_2\text{-GB}$ qui ne contenait pas d'oxyde de cobalt. La surface de l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$ (Figure 34.c) semble présenter les mêmes effets de surface liés à l'ajout de cobalt que nous avons vu précédemment avec $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ mais de manière accentuée ; les craquelures ont grandi faisant apparaître des écailles de couches minces.

Nous pouvons conclure que l'ajout de l'oxyde de cobalt perturbe la formation des couches minces de TiO_2 en modifiant les tensions de surface des couches de TiO_2 , induisant des points de fragilités qui après l'étape de séchage et de calcination se révèlent sous la forme de craquelures ou de failles. Seuls les échantillons synthétisés avec le tensioactif GC sont épargnés, nous laissant penser que dans ces conditions de synthèse, il est le tensioactif le plus adapté pour maintenir une tension superficielle adéquate peu importe la composition de la couche mince. Ceci permet d'obtenir des couches minces sans aucun défaut de surface.

3.1.3.3 Couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$: épaisseur

L'ensemble des épaisseurs des couches minces est regroupé dans le Tableau 8. Comme nous l'avons vu avec les couches de TiO_2 , les épaisseurs des couches sont différentes selon le tensioactif utilisé. Nous discuterons donc ici des effets de l'oxyde de cobalt sur les épaisseurs des couches minces de TiO_2 par famille de tensioactif.

Tableau 8. Épaisseur des couches minces obtenues à partir des clichés MEB.

Échantillon	Épaisseur de la couche mince (nm)
$\text{TiO}_2\text{-GC}$	945 ± 100
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$	1180 ± 380
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$	1185 ± 60
$\text{TiO}_2\text{-GB}$	610 ± 135
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$	1205 ± 320
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$	610 ± 50
$\text{TiO}_2\text{-BIO}$	770 ± 50
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$	1060 ± 120
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$	2545 ± 320

Pour les échantillons avec le tensioactif GC, les épaisseurs de l'ordre de 1100 ± 175 nm sont indépendantes de la quantité de précurseur de cobalt que cette dernière soit nulle (couche de TiO_2) ou variable (couches de $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$). Il semblerait que GC permette une bonne homogénéisation entre l'oxyde de titane et l'oxyde de cobalt ce qui permet de garder une épaisseur constante quelle que soit la composition des différentes couches minces. Nous retrouvons donc la même conclusion que pour la surface des couches minces, le tensioactif GC permet d'obtenir des couches homogènes autant en surface que dans leur épaisseur.

Pour le tensioactif GB, les couches minces $\text{TiO}_2\text{-GB}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ ont des épaisseurs semblables tandis que la couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ est plus épaisse. On observe que c'est pour le ratio $\text{TTIP/Co(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ le plus grand, égal à 0,5, que le tensioactif GB peut agir de

manière similaire sur les nanoparticules d'oxyde de titane et d'oxyde de cobalt donnant une épaisseur de couche comparable à celle de $\text{TiO}_2\text{-GB}$ (sans cobalt).

Cette spécificité se recoupe avec celle relative à l'observation de la surface de ces couches minces où nous observons une amélioration de la surface par la disparition des importantes craquelures de la couche mince pour l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-GB}$ comparativement à $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-GB}$.

Pour le tensioactif BIO, l'épaisseur de la couche mince ne cesse d'augmenter avec l'ajout d'oxyde de cobalt, pour obtenir pour $\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-BIO}$ la couche la plus épaisse ($\approx 2545 \pm 320$ nm) de tous les échantillons. Nous remarquons donc que l'augmentation de la quantité de cobalt a un impact à la fois sur l'aspect des surfaces des couches minces à base de BIO, celles-ci montrant de plus en plus de défauts et sur l'augmentation de l'épaisseur des couches minces.

3.1.4 Analyses EDX des couches minces de $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$

Grâce à une étude semi-quantitative faite par EDX, les rapports de composition élémentaire Co/Ti ont pu être déterminés ; ils sont reportés dans le Tableau 9 afin de pouvoir les comparer aux rapports des quantités de précurseurs utilisées lors de la synthèse des suspensions de nanoparticules (que nous appellerons rapports initiaux). Les rapports EDX sont à prendre en compte avec une erreur relative de 10% à 20%.

Tableau 9. Rapports Co/Ti d'après les pourcentages atomiques relevés par EDX sur les couches minces obtenues.

Échantillon	Rapport Co/Ti
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-GB}$	0,27
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-GB}$	0,59
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-BIO}$	0,25
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-BIO}$	0,48
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-GB}$	0,44
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-GB}$	0,56

Les rapports EDX obtenus pour l'ensemble des échantillons sont globalement en accord avec les rapports initiaux. Seul le rapport EDX de l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-BIO}$ est bien au-dessus de 0,25 mais nous avons déjà vu lors de la quantification par affinement Rietveld que cet échantillon possédait plus de phase spinelle du Co_3O_4 que les autres échantillons de type $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25}$ (ceux à base des tensioactifs GC et GB), ceci n'est donc pas très étonnant. Le

tensioactif BIO possède peut-être une meilleure affinité avec l'oxyde de cobalt permettant de mieux « intégrer » les nanoparticules de Co_3O_4 .

Les analyses EDX ont aussi permis d'observer la répartition des éléments de titane (Ti) et de cobalt (Co) sur la surface des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$. Les résultats de la cartographie de surface de l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ (comme exemple représentatif de l'ensemble des échantillons) sont présentés sur la Figure 35.

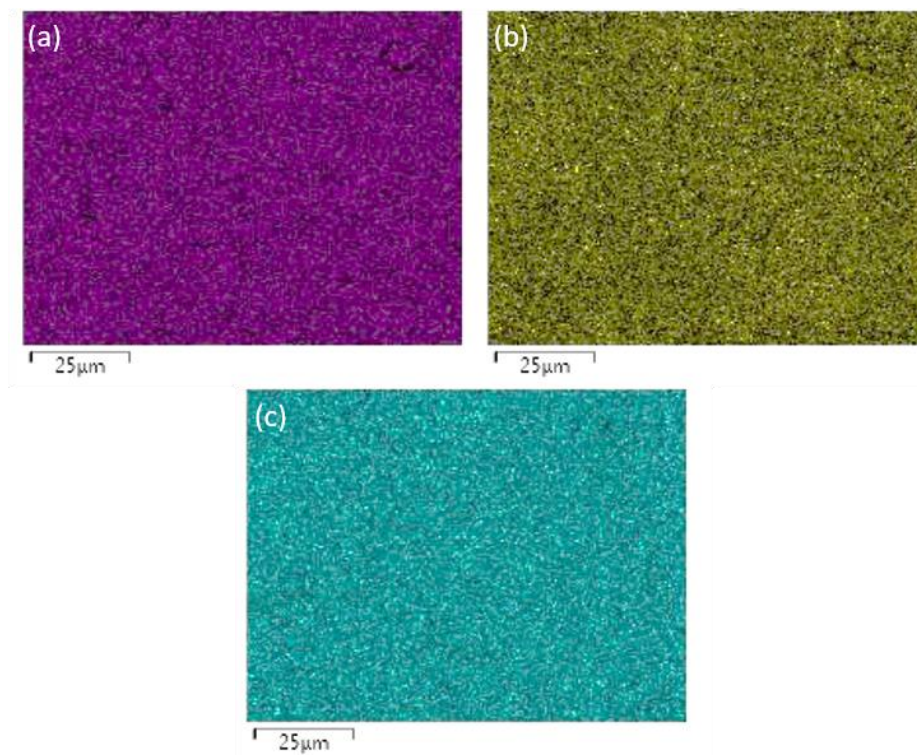


Figure 35. Cartographies de surface de la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ par EDX avec en rose (a) la répartition de l'élément Ti, en jaune (b) celle de l'élément Co et en bleu (c) celle de l'élément O.

Nous pouvons observer que les trois éléments Ti, Co et O sont répartis de manière homogène sur l'ensemble de la surface de la couche mince. C'est également le cas pour les autres échantillons non représentés ici.

3.2 Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS)

La composition chimique des couches minces est analysée par XPS. La mesure des énergies cinétiques des électrons de cœurs des éléments présents à la surface du matériau, permet de remonter aux énergies de liaisons des éléments associés et ainsi de connaître l'environnement chimique du matériau. L'XPS est une analyse de surface, la sonde pénétrant à environ 10 nm de profondeur.

3.2.1 Mode opératoire

Les analyses sont réalisées sur un appareil ESCALAB 250 de Thermo Electron avec une source monochromatique raie Al K α (1486,6 eV) comme source d'excitation. La surface analysée a un diamètre de 500 μm , les spectres photo-électroniques sont calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie de la composante C-C à 284,8 eV. La charge est compensée par un faisceau d'électrons de faible énergie (-2 eV).

3.2.2 Spectres des couches minces de type TiO_2

Les spectres XPS des couches minces de type TiO_2 présentés sur la Figure 36 montrent les énergies de liaisons présentes de 0 à 800 eV. Ce large balayage permet d'identifier cinq éléments chimiques différents : le carbone (C 1s), l'étain (Sn 3d), l'indium (In 3p et 3d), l'oxygène (O 1s) et le titane (Ti 2s, 2p, 3s et 3p).

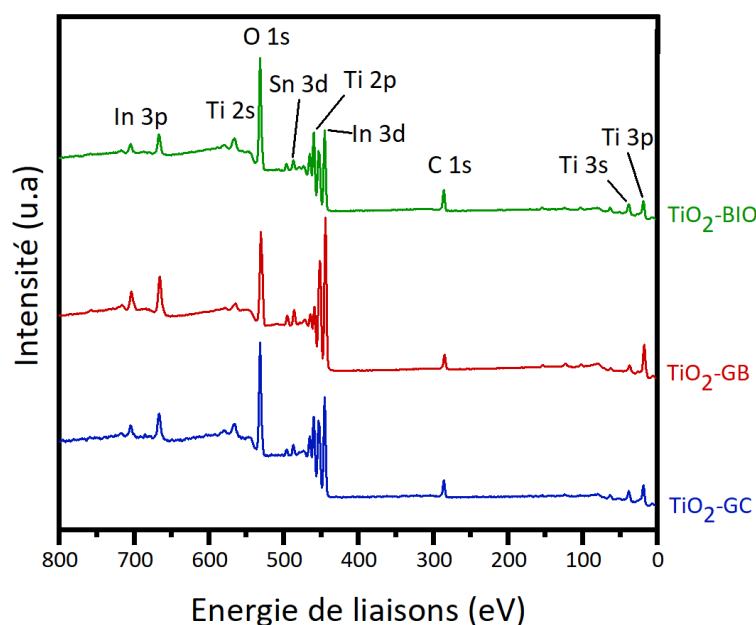


Figure 36. Spectres XPS des couches minces de TiO_2 .

La présence de l'indium et de l'étain est due au support utilisé dont le revêtement est de l'oxyde d'indium et d'étain recouvrant la lame de silice. Nous pouvons voir que les trois couches minces possèdent exactement le même environnement chimique. Pour en savoir plus, une déconvolution à haute résolution des pics correspondants au carbone, à l'oxygène et au titane a été réalisée. La Figure 37 montre les spectres de déconvolution pour l'échantillon TiO_2 -GC, représentatif de l'ensemble des échantillons (dont les spectres complets sont disponibles en annexe 5).

La Figure 37.a relative aux photoélectrons C 1s montre trois types de liaisons différentes qui sont reliées à la contribution des résidus carbonés du tensioactif après calcination : des liaisons C-C à 284,8 eV, des liaisons C=O à 289,1 eV et des liaisons C-O à 286,2 eV.

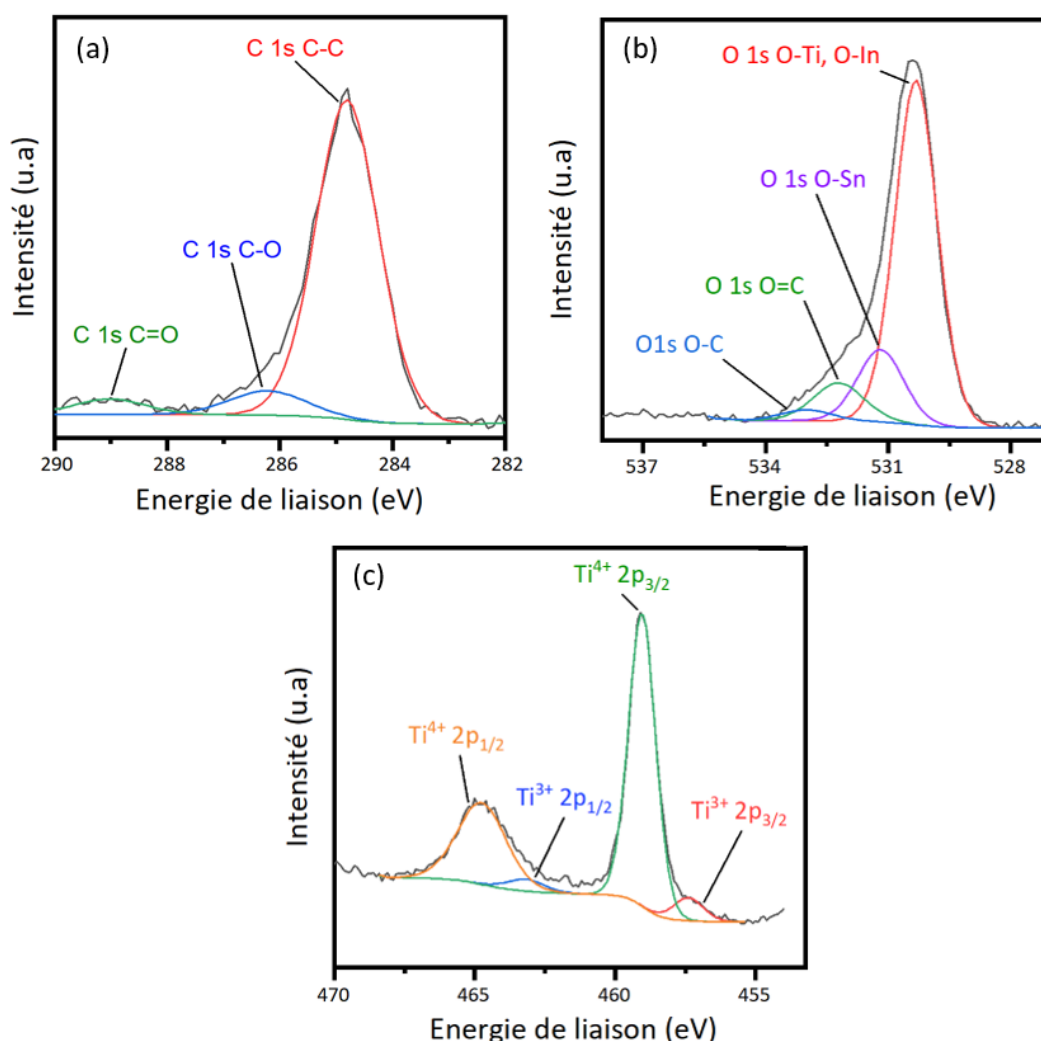


Figure 37. Spectres de déconvolution (a) du C 1s, (b) du O 1s et (c) du Ti 2p, pour l'échantillon TiO₂-GC caractéristique de l'ensemble des échantillons à base de TiO₂.

Pour le pic de l'oxygène O 1s, il est plus difficile de définir les liaisons car le pic en question a une forme non symétrique. Néanmoins, quatre types de liaisons peuvent être identifiés. Le pic principal sur la Figure 37.b à 530,3 eV correspond à la liaison O-In du support et à la liaison O-Ti de l'oxyde de titane ; celui à 531,2 eV est aussi lié au support avec une liaison O-Sn. Et nous retrouvons enfin les deux pics déjà observés sur le spectre du C 1s, à savoir ceux relatifs aux liaisons O-C à 533,0 eV et O=C à 532,2 eV.

En ce qui concerne le spectre du titane présenté sur la Figure 37.c, la liaison principale correspond au Ti⁴⁺ 2p_{3/2} à 459,0 eV et nous observons aussi la liaison du Ti⁴⁺ 2p_{1/2} à 464,7 eV.

L'écart entre ces deux liaisons correspond à 5,7 eV ce qui prouve la présence d'oxyde de titane¹⁵⁵.

En effet, le TiO_2 est essentiellement présent dans un état d'oxydation Ti^{4+} mais on observe aussi sur le spectre la présence d'un état d'oxydation de Ti^{3+} à 457,4 eV et 463,2 eV respectivement pour les contributions de $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$. Cet état d'oxydation +3 est dû à l'élimination de la couche de contamination par le canon à photoélectrons, ce qui est à l'origine d'une érosion superficielle de la couche mince.

3.2.3 Spectres des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$

Pour les matériaux mixtes, le spectre total de l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$ est présenté comme exemple sur la Figure 38 ; comme précédemment nous ne présentons qu'un échantillon car ils sont tous identiques indépendamment du type de tensioactif et de la teneur en cobalt (toutefois, l'ensemble des spectres est en annexe 5). Sur le spectre total, nous observons la présence des mêmes éléments chimiques que pour les couches minces de TiO_2 (C, Sn, In, O et Ti) et on voit apparaître en plus, à des énergies de liaisons élevées, le cobalt Co 2p.

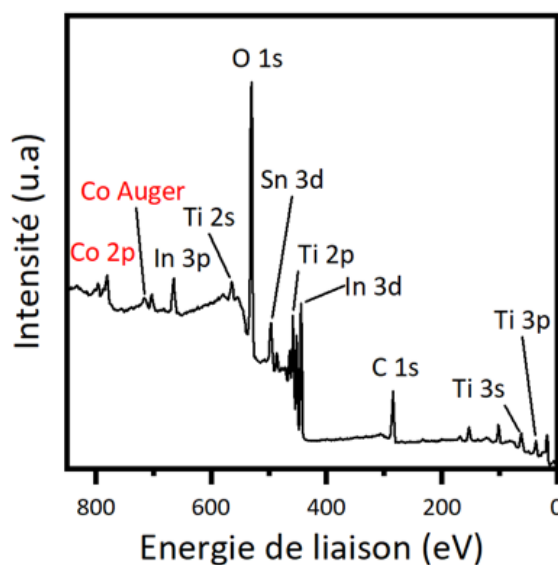


Figure 38. Spectre XPS total de $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$ comme exemple représentatif de l'ensemble des matériaux mixtes.

Le pic Co Auger correspond à l'émission d'un électron (dit d'Auger) lors de la désexcitation de l'atome de Co. Le Ti et l'O émettent également des électrons d'Auger mais à des énergies de liaisons encore plus élevées (aux alentours de 1000-1100 eV) ; pour ne pas surcharger les spectres, nous avons choisi de ne pas les montrer.

Afin de vérifier la nature du cobalt à la surface des couches minces, nous avons réalisé une déconvolution à haute résolution du spectre du Co 2p (Figure 39.a). Un pic principal lié au

$\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$ à 780,54 eV et son pic satellite à 786,04 eV sont identifiables. La présence d'un pic satellite est due à la source d'excitation ; ainsi, dans notre cas, la raie Al K α non parfaitement monochromatique induit l'apparition d'un pic satellite.

Nous savons que l'oxyde de cobalt Co_3O_4 est un composé à valence mixte, ce qui veut dire que le cobalt est présent sous deux états d'oxydation : Co^{2+} et Co^{3+} . Or sur le spectre de Figure 39 la présence du Co^{3+} n'est pas visible ; il n'est donc pas présent dans les couches (tout au moins en surface) ou alors en trop faible quantité pour être détecté.

D'après la littérature¹⁵⁶ et la position du pic du $\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$, nous pouvons conclure que nous sommes en présence du cobalt sous la forme de $\text{Co}(\text{OH})_2$ et que le cobalt est présent seulement à son état d'oxydation +2. L'XPS donnant accès à une mesure d'extrême surface, nous pensons que l'oxyde de cobalt a adsorbé des molécules d'eau induisant la création de liaisons Co-O, l'oxygène provenant des molécules d'eau.

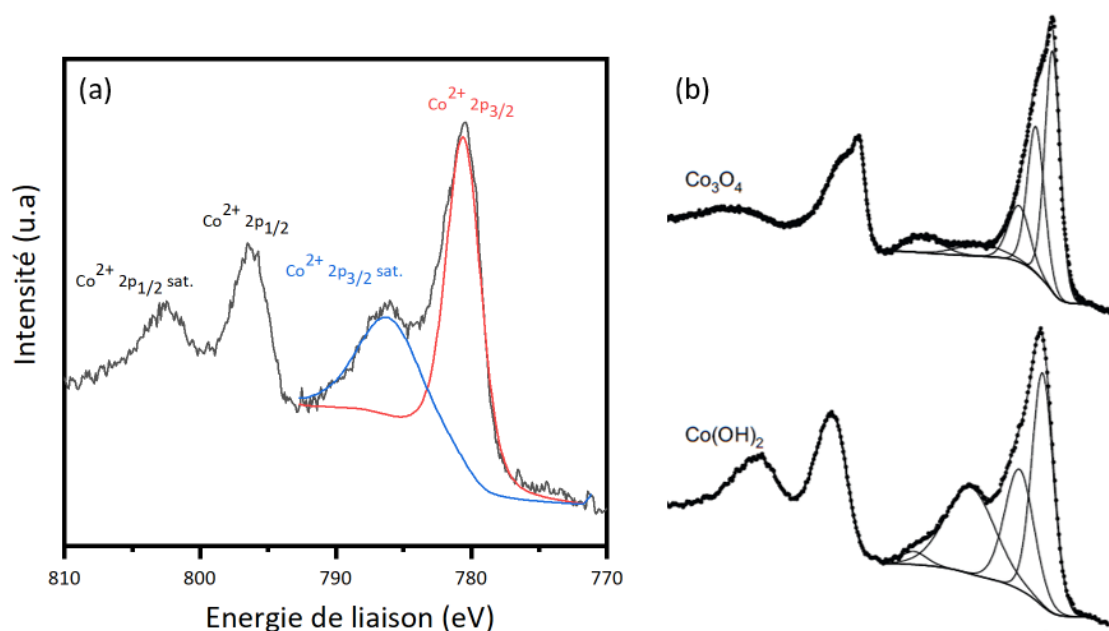


Figure 39. Spectres de déconvolution (a) du Co 2p pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ et (b) du Co 2p tirés de la littérature¹⁵⁶.

Pour appuyer cette conjecture, nous présentons sur la Figure 39.b le spectre Co 2p tiré de la littérature ; nous pouvons voir d'après la forme des pics que nous ne sommes pas en présence de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 mais bien de l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Cette forme hydroxyde en surface des matériaux concerne l'ensemble des échantillons contenant du cobalt. Il est possible que la présence de cette phase joue un rôle sur les propriétés photo-électrocatalytiques des couches.

Pour terminer avec l'exploitation des spectres d'XPS et afin d'évaluer l'effet de l'ajout de l'oxyde de cobalt sur l'oxyde de titane, nous présentons sur la Figure 40 les spectres du Ti 2p pour les trois échantillons synthétisés à partir du tensioactif BIO comme exemple.

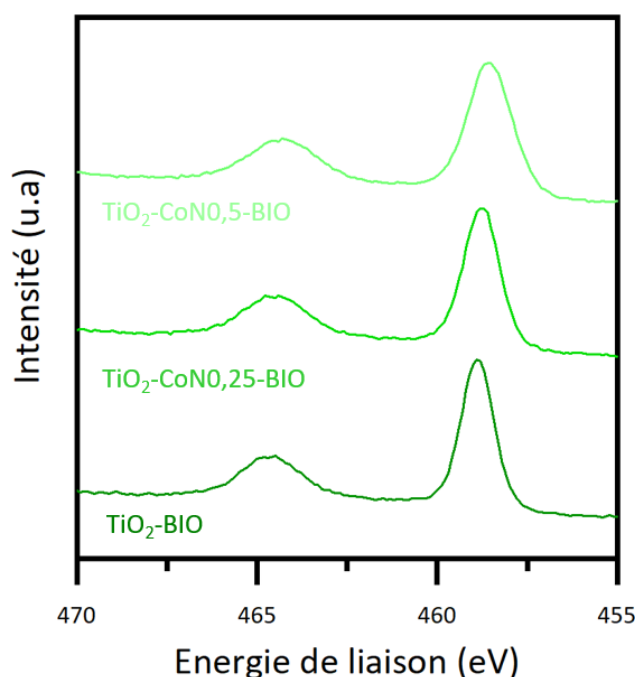


Figure 40. Superposition des spectres XPS du Ti 2p pour les échantillons synthétisés avec le tensioactif BIO.

Nous pouvons voir que la position du pic du $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ ne varie pas d'un échantillon à l'autre, peu importe la présence du cobalt et sa quantité. Nous pouvons donc conclure que l'addition du cobalt n'a pas d'impact sur l'environnement chimique du titane. Il en est de même pour les deux autres familles d'échantillons (GC et GB).

3.3 Topographie des couches minces par microscopie à force atomique (AFM)

3.3.1 Mode opératoire

Les mesures ont été réalisées au sein du laboratoire LAPLACE à Toulouse par Christina Villeneuve-Faure. Le dispositif utilisé est un AFM Bruker Multimode 8 équipé d'une pointe en silicium (rayon de courbure $R_c = 5$ nm et constante de ressort $k \approx 42$ N/m). L'AFM est utilisé en mode tapping permettant la détermination de la rugosité. Cette analyse est faite avec une pointe Tespa V2 sur une surface de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

3.3.2 Rugosité des couches minces

Pour discuter de la topographie des couches minces, nous étudions la rugosité de celles-ci en comparant la rugosité arithmétique (R_a) et la rugosité quadratique (R_q) des couches minces. Ces deux caractéristiques nous donnent des informations sur l'amplitude de la rugosité du

profil, R_a est défini par la moyenne arithmétique des écarts à la ligne moyenne et R_q des écarts au carré par rapport à la ligne moyenne. R_q fournit une information qui est corrélée avec R_a mais pour des R_a équivalents. R_q permet de donner plus de poids aux grands pics et creux. Ces rugosités sont présentées sur la Figure 41.

On constate que les valeurs de R_a et R_q sont tout à fait corrélées et que les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,25}$ sont de loin les plus rugueuses pour les trois tensioactifs avec comme hiérarchie $\text{GC} < \text{GB} < \text{BIO}$.

Pour les couches minces de TiO_2 , la rugosité arithmétique (Figure 41.a) ne suffit pas à départager $\text{TiO}_2\text{-GC}$ et $\text{TiO}_2\text{-GB}$ mais, en regardant la rugosité quadratique (Figure 41.b), nous pouvons voir que nous avons la même hiérarchie que pour les échantillons de type $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,25}$ soit $\text{GC} < \text{GB} < \text{BIO}$. Une rugosité plus importante pour $\text{TiO}_2\text{-BIO}$ avait déjà été remarquée lors de l'exploitation des clichés des coupes des couches minces réalisés au MEB dans le chapitre 2 (section 3.1.2) ; les résultats AFM appuient donc nos précédentes conclusions.

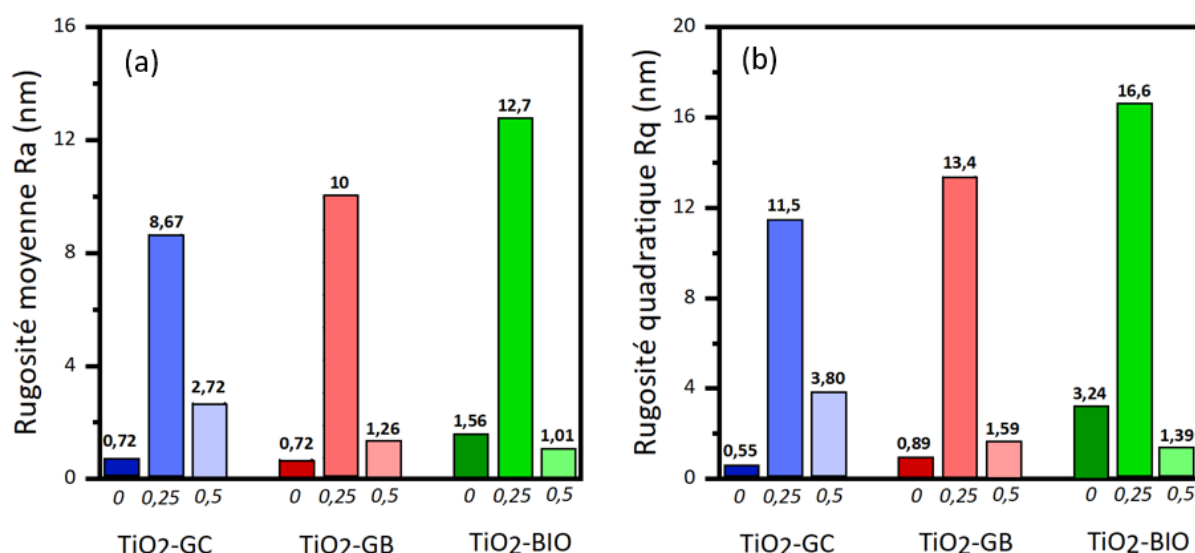


Figure 41. Rugosité arithmétique R_a (a) et rugosité quadratique R_q (b) des différentes couches minces, réparties par famille de tensioactif.

En revanche avec les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}$, cette hiérarchie s'inverse complètement, $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-GC}$ devient alors le plus rugueux suivi par $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-GB}$ puis $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-BIO}$.

3.4 Mesures d'angle de contact avec les électrolytes standard et pollué

Afin de connaître l'affinité et la compatibilité des couches minces avec les électrolytes utilisés dans les caractérisations électrochimiques des chapitres suivants, des mesures d'angles de contact ont été réalisées sur l'ensemble des couches.

3.4.1 Mode opératoire

Avant d'être caractérisées, les couches minces sont conservées dans un dessiccateur à l'abri de la lumière afin de ne pas être perturbées par l'environnement (absorption d'eau et/ou de lumière).

Les mesures sont ensuite effectuées deux fois pour chaque couche mince sous l'illumination du dispositif. Pour chaque mesure, un volume constant égal à 6 μL est déposé sur la couche mince puis la photo est prise immédiatement grâce au logiciel Amcap.

Les angles de contacts θ sont par la suite calculés à partir du logiciel ImageJ et de la relation de Young-Dupré (équation 18) :

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} \quad (18)$$

où γ_{SG} , γ_{SL} et γ_{LG} représentent les tensions superficielles des interfaces solide/gaz, solide/liquide et liquide/gaz, respectivement. L'angle de contact θ est mesuré au point triple c'est-à-dire où les trois interfaces se rencontrent de part et d'autre de la goutte. Chaque mesure donne lieu à un angle sur la gauche et un angle sur la droite de la goutte. Deux mesures étant faites par échantillon, l'angle contact moyen est déterminé par la moyenne des quatre valeurs relevées à l'issue des deux mesures.

Les deux électrolytes utilisés sont : un électrolyte standard usuellement utilisé pour les études de production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau, et un électrolyte pollué correspondant aux conditions de production d'hydrogène en présence d'une eau polluée.

L'électrolyte standard est une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et de sulfate de sodium (Na_2SO_4) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'électrolyte pollué contient les mêmes sels de sodium auxquels est rajouté de l'acide orange 7 concentré à 20 ppm, considéré comme polluant modèle.

3.4.2 Mesures d'angle de contact pour l'ensemble des couches minces avec l'électrolyte standard

En fonction de l'écoulement de la goutte sur la surface étudiée, on définit trois types de surface :

- une surface mouillable et hydrophile si l'angle de goutte est compris entre 0° et 90° ,
- une surface non mouillable et hydrophobe si l'angle est compris entre 90° et 180° ,
- une surface ultra-hydrophobe si l'angle est supérieur à 180° ; La surface est alors complètement imperméable aux liquides ; on appelle ça l'effet lotus.

Les photos des angles de contact avec l'électrolyte standard sont consultables en annexes (annexes 6, 7 et 8) pour l'ensemble des couches minces. Les valeurs des angles de contact moyens (θ) correspondants sont regroupées dans le Tableau 10 suivant.

Tableau 10. Angles de contact moyens dans l'électrolyte standard et l'électrolyte pollué pour l'ensemble des couches minces.

Échantillon	Angle de contact moyen θ dans l'électrolyte standard (°)	Angle de contact moyen θ dans l'électrolyte pollué (°)
TiO ₂ -GC	14,9 ± 2,4	22,3 ± 1,6
TiO ₂ -CoN0,25-GC	11,6 ± 0,7	20,5 ± 2,7
TiO ₂ -CoN0,5-GC	10,3 ± 0,8	26,4 ± 1,1
TiO ₂ -GB	25,7 ± 2,5	26,9 ± 3,5
TiO ₂ -CoN0,25-GB	15,3 ± 1,0	30,4 ± 1,3
TiO ₂ -CoN0,5-GB	11,1 ± 2,5	38,8 ± 2,0
TiO ₂ -BIO	19,5 ± 1,4	29,0 ± 1,6
TiO ₂ -CoN0,25-BIO	≈ 0	19,6 ± 5,7
TiO ₂ -CoN0,5-BIO	≈ 0	≈ 0

Toutes les valeurs d'angles sont inférieures à 90° ce qui nous indique que pour l'ensemble des couches minces, la surface est mouillable et hydrophile ce qui garantit une utilisation adéquate de ces couches en solution aqueuse.

Pour les trois types de tensioactifs, on observe une diminution de l'angle de contact moyen lors de l'ajout de l'oxyde de cobalt, et ce d'autant plus que la teneur en cobalt est importante. Nous avons vu lors des mesures d'XPS que cet ajout faisait apparaître en surface l'hydroxyde de cobalt Co(OH)₂ ; la présence de ce composé modifie la chimie de surface des couches minces de TiO₂ améliorant ainsi leur mouillabilité.

3.4.3 Mesures d'angle de contact pour l'ensemble des couches minces avec l'électrolyte pollué

Les photos des angles de contact avec l'électrolyte pollué sont disponibles en annexes 9, 10 et 11 pour l'ensemble des couches minces. Les valeurs des angles de contact moyens (θ) correspondants sont répertoriées dans le Tableau 10. L'ajout de l'acide orange 7 comme polluant ne change pas le caractère mouillable de la surface des couches minces car comme précédemment avec l'électrolyte standard les angles de contacts moyens sont inférieurs à 90° ; les surfaces sont donc hydrophiles et parfaitement compatibles pour une utilisation dans l'électrolyte pollué.

Les valeurs des angles θ des couches minces à base du tensioactif BIO diminuent avec l'augmentation de la teneur en cobalt comme c'était le cas dans l'électrolyte standard.

En revanche, ce n'est pas le cas pour les matériaux à base des tensioactifs GC et GB pour lesquels on remarque plutôt une augmentation des angles de contact consécutivement à

l'ajout du cobalt. Il est difficile d'expliquer de tels résultats, si ce n'est de considérer que les couches minces adsorbent possiblement sur leur surface de l'AO7 qui vient modifier l'affinité de la surface des couches avec la solution électrolytique. Au vu des angles mesurés en présence d'AO7, ce phénomène d'adsorption concernerait surtout les couches à base du tensioactif GB pour lesquelles l'augmentation de l'angle avec la teneur en cobalt est la plus marquée. Cela dit, la composition chimique de surface des couches déterminée par XPS est identique d'un tensioactif à l'autre et peut difficilement appuyer l'hypothèse d'une différenciation de phénomènes d'adsorption selon la nature du tensioactif. A moins que les rugosités de surface (montrées par AFM – cf. chapitre 3) jouent un rôle dans ces évolutions d'angles de goutte. Mais là encore, il s'avère difficile de corréliser les évolutions de rugosités et celles des angles de goutte selon les familles de couches.

3.5 Conclusion sur les propriétés morphologiques et de composition chimique

Les observations au MEB des surfaces des couches minces ont montré des couches de TiO_2 lisses et homogènes malgré quelques imperfections. L'ajout de l'oxyde de cobalt pour la formation des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ impacte la qualité de la morphologie de surface des couches minces de TiO_2 dans le cas des tensioactifs GB et BIO. Il semble influencer sur les tensions de surface de ces couches induisant des points de fragilité qui, après les étapes de séchage et de calcination, se révèlent sous la forme de craquelures ou de fissures. Les échantillons à base du tensioactif GC sont épargnés par ce phénomène. Le support ITO n'étant pas le support final pour l'application en PEC, ces imperfections morphologiques, à supposer qu'elles sont inhérentes au support ITO, ne sont pas forcément problématiques. Par l'observation de la coupe des couches minces, leurs épaisseurs ont été calculées. Nous avons remarqué que l'influence de la nature du tensioactif sur les épaisseurs est la même que sur la morphologie de surface des échantillons. En effet, avec les tensioactifs GB et BIO, l'ajout du cobalt induit une modification de l'épaisseur des couches, alors qu'avec le tensioactif GC, les couches de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$ ont des épaisseurs comparables ; ces couches minces sont donc homogènes aussi bien en épaisseur qu'en état de surface. Il ressort de ces observations que le tensioactif GC semble être le plus adapté dans les conditions de synthèse choisies pour s'affranchir de tensions mécaniques dans les couches lors de l'ajout de cobalt, et ainsi permettre d'obtenir des couches minces homogènes quelles que soient leurs compositions.

Les analyses EDX ont révélé une répartition homogène des éléments de Ti et Co dans les couches minces pour l'ensemble des échantillons. Les ratios Co/Ti correspondent aux ratios initiaux pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$ sauf pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$ qui possède un ratio plus élevé que l'initial. L'analyse EDX, de caractère semi-quantitatif, pousse néanmoins à une certaine prudence dans l'interprétation des résultats.

L'analyse de surface par XPS des couches minces de TiO_2 a mis en évidence l'environnement chimique de l'oxyde de titane ainsi que les liaisons correspondantes à des résidus de

tensioactifs. Nous avons observé que l'ajout d'un tensioactif différent n'influe pas sur l'environnement chimique en surface des couches minces car les spectres sont identiques pour l'ensemble des échantillons TiO_2 . Dans les couches minces intégrant du cobalt, de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$, nous retrouvons les mêmes éléments que dans les couches de TiO_2 , ainsi qu'en surface la forme Co(OH)_2 de l'oxyde de cobalt hydraté. Nous pensons que cette forme de cobalt est présente à cause de l'adsorption de molécules d'eau à la surface des couches minces. La topographie des couches minces, déterminée par AFM, a montré des rugosités semblables pour les couches de type TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$; en revanche, elle est plus élevée pour le ratio 0,25 et ce pour les trois tensioactifs.

Par le biais des mesures d'angles de contact, nous avons vu que, pour l'ensemble des couches et dans les deux types d'électrolytes standard et pollué, nous obtenons des surfaces mouillables et hydrophiles qui permettent de garantir une bonne compatibilité de ces matériaux avec les solutions aqueuses d'intérêt dans cette étude.

4. Conclusion du chapitre 2

La synthèse de trois familles de matériaux a été réalisée à partir de trois tensioactifs différents (GC, GB et BIO). Les matériaux ont été synthétisés par voie sol-gel pour obtenir des poudres et des couches de TiO_2 et de $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$. Le ratio initial Co/Ti, correspondant au rapport des quantités des précurseurs à base de Ti et Co en présence, a été varié pour obtenir des matériaux du type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$. Nous avons donc obtenu 9 échantillons différents dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 2 en page 46.

La diffraction des rayons X sur poudres a permis de mettre en évidence la présence des phases anatase et rutile pour les poudres de TiO_2 ainsi que la phase spinelle du Co_3O_4 pour les poudres de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$. Une quantification de ces phases par affinement Rietveld a montré une inversion de la dominance des phases anatase et rutile dans les poudres de TiO_2 avant et après l'ajout d'oxyde de cobalt (phase rutile dominante puis phase anatase).

Concernant la taille des cristallites, une homogénéisation est visible suite à l'ajout d'oxyde de cobalt et il en est de même pour la taille des pores calculées par le modèle BET. L'adsorption de gaz a par ailleurs montré la présence de microporosité et mésoporosité dans les matériaux ainsi qu'une nette augmentation de la surface spécifique pour les poudres de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ grâce à la présence de l'oxyde de cobalt.

Les observations au microscope électronique à balayage des surfaces et des épaisseurs des couches minces à base de GB et BIO ont montré une perturbation dû à l'ajout d'oxyde de cobalt de la qualité de surface et des épaisseurs des couches de TiO_2 . Les échantillons synthétisés avec le tensioactif GC sont les seuls qui ne subissent pas cette perturbation. L'analyse par EDX a montré une répartition homogène des éléments sur la surface des couches pour l'ensemble des échantillons. La topographie des couches minces, déterminée par AFM,

a montré des rugosités semblables pour les couches de type TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}$; en revanche celle-ci est plus élevée pour le ratio 0,25 et ceux pour les trois tensioactifs.

L'étude de l'environnement chimique des couches minces par XPS a montré que les spectres étaient identiques peu importe le tensioactif utilisé ; il n'influe donc pas sur les liaisons chimiques. L'environnement propre à l'oxyde de titane a bien été identifié, ainsi que la présence de groupements hydroxyles Co(OH)_2 pour les échantillons contenant de l'oxyde de cobalt sûrement dû à une absorption de molécules d'eau en surface des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$.

Pour finir les mesures d'angles de goutte ont montré des surfaces mouillables et hydrophiles ($\theta < 90^\circ$) pour l'ensemble des couches et avec les deux électrolytes, standard et pollué.

Dans le chapitre suivant, nous caractériserons les propriétés optiques, électroniques et électrochimiques des couches minces afin de dresser des corrélations entre propriétés structurales, morphologiques et fonctionnelles. Nous verrons, dans quelle mesure, les différences structurales et texturales entre les couches influent sur leurs propriétés fonctionnelles et identifierons lequel des échantillons pourrait être le plus adapté pour la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau.

Chapitre 3 : Production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau dans un électrolyte standard

Ce chapitre est consacré aux caractérisations optique, électronique et électrochimique des matériaux sous forme de couches minces. Les propriétés optiques des couches minces sont déterminées par spectroscopie UV-visible-NIR. Les propriétés de conduction électronique des couches minces sont caractérisées à l'échelle nanométrique par microscopie à force atomique à conduction (C-AFM) et à l'échelle macroscopique par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les propriétés photo-électrocatalytiques (voltamétrie cyclique, chronoampérométrie) et le rendement faradique (production d'hydrogène) sont déterminées à ce stade de l'étude dans un électrolyte standard.

Des liens entre les différentes propriétés étudiées dans ce chapitre ainsi qu'avec les caractéristiques physico-chimiques déterminées dans le chapitre précédent seront établis et commentés.

1. Caractérisation optique des couches minces par spectroscopie UV-visible-NIR

1.1 Mode opératoire

L'absorbance des couches minces de TiO_2 dans l'UV-visible-NIR est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-570 à sphère d'intégration au sein de l'Institut Européen des Membranes (IEM). Pour les couches minces de $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, les analyses sont effectuées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV 3600 à sphère d'intégration (le spectromètre de l'IEM étant tombé en panne).

Les mesures sont réalisées dans une gamme de longueur d'onde de 250 à 800 nm pour l'ensemble des échantillons.

1.2 Absorption des couches minces de type TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$

La spectroscopie UV-visible-NIR permet de déterminer l'absorbance des couches minces dans le spectre lumineux considéré, ici le spectre solaire. A priori, nous savons que le TiO_2 est un oxyde qui absorbe majoritairement dans le domaine UV (de 100 à 400 nm) tandis que le Co_3O_4 absorbe dans le domaine du visible (de 400 à 780 nm). Nous allons voir au travers des mesures d'absorbance si le choix du Co_3O_4 est bien judicieux dans l'optique de décalage des propriétés d'absorbance des matériaux vers le visible, le but étant de couvrir au mieux le spectre solaire.

La Figure 42 montre les spectres d'absorption des échantillons, regroupés par type de tensioactif. Pour les couches minces de type TiO_2 , le spectre est caractéristique du TiO_2 avec une absorption pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm¹⁵⁷⁻¹⁵⁹. Le tensioactif utilisé n'a aucune influence sur l'absorption des couches minces, les spectres étant quasi-similaires pour les trois échantillons : $\text{TiO}_2\text{-GC}$, $\text{TiO}_2\text{-GB}$ et $\text{TiO}_2\text{-BIO}$.

Avec l'ajout d'une faible teneur en oxyde de cobalt, nous observons globalement pour les trois échantillons de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ un décalage de l'absorption vers le domaine du visible ainsi qu'une augmentation de l'absorbance, par rapport aux mêmes échantillons exempt de cobalt. Néanmoins, ces phénomènes ne sont pas de la même ampleur pour les trois tensioactifs. Pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$, on observe une augmentation progressive de l'absorption avec la diminution de la longueur d'onde dans le domaine du visible et un plateau de niveau d'absorbance nettement plus élevé dans le domaine UV. Pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$, l'augmentation de l'absorbance dans le domaine du visible est homogène indépendamment de la longueur d'onde ; le plateau d'absorbance dans l'UV étant similaire au cas de GC. Enfin, pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$, nous retrouvons la même allure que pour GB avec une augmentation de l'absorbance de moindre importance.

L'observation des spectres d'absorbance des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$ montre que les couches minces au taux de cobalt le plus haut présentent un niveau d'absorbance

globalement plus élevé que les autres couches et progressivement croissant avec la diminution de la longueur d'onde sur la totalité du spectre étudié soit de 800 nm à 250 nm.

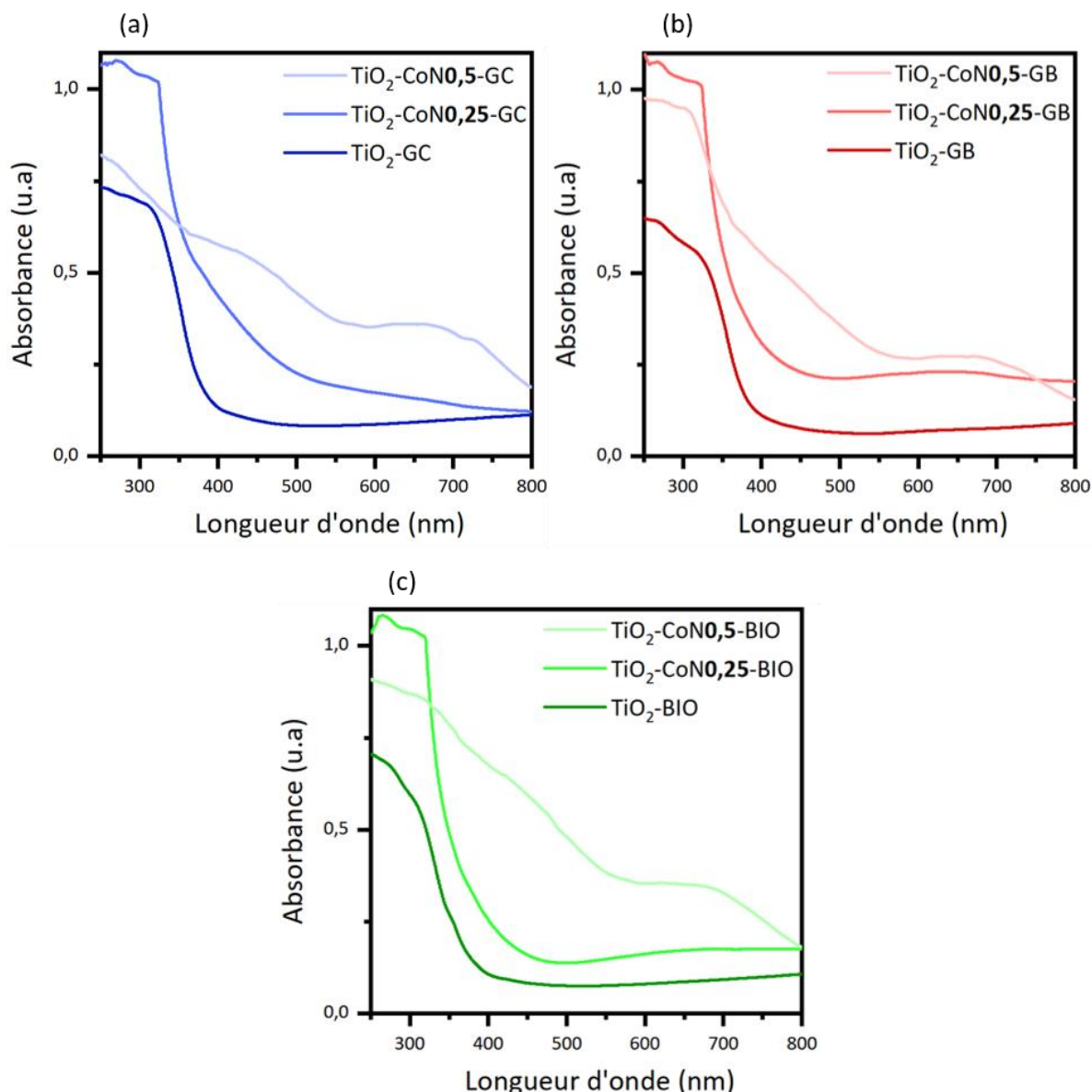


Figure 42. Spectres d'absorbance des couches minces de type TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$: (a) échantillons obtenus en utilisant le tensioactif GC, (b) le tensioactif GB ou (c) le tensioactif BIO.

Nous pouvons donc conclure d'après les spectres d'absorption que l'ajout d'oxyde de cobalt a l'effet escompté induisant une augmentation de l'absorption dans le domaine du visible pour les échantillons de type $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoN0,5}$, soit indépendamment de la teneur en cobalt.

Afin de comparer les spectres d'absorption des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoN0,5}$ avec un spectre d'absorption d'oxyde de cobalt, nous avons synthétisé une

suspension d'oxyde de cobalt (mélange équimolaire de $\text{HNO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ comme pour une suspension de TiO_2) puis nous avons mis en forme une couche mince de Co_3O_4 dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les autres couches minces (cf. chapitre 1, section 1.2). Nous pouvons observer sur la Figure 43 que le profil d'absorbance de l'oxyde de cobalt est similaire à celui précédemment mis en évidence pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$, montrant ainsi que les propriétés optiques de l'oxyde de cobalt influencent largement celles des matériaux mixtes.

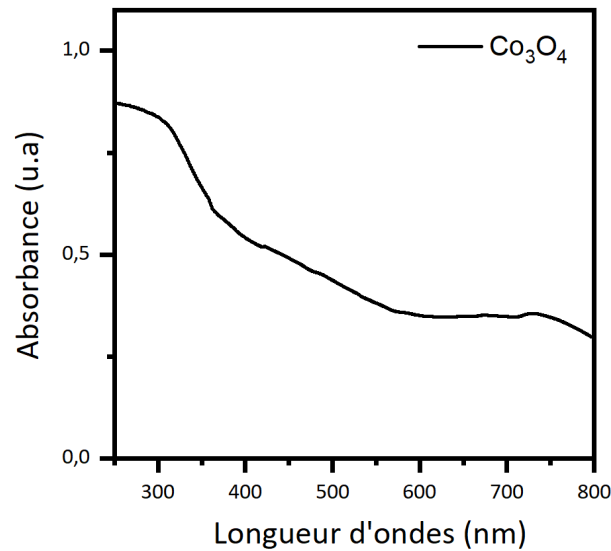


Figure 43. Spectre d'absorbance d'une couche mince de Co_3O_4 .

Pour aller plus loin dans les propriétés optiques, nous avons effectué les tracés de Tauc sur l'ensemble des couches minces afin de pouvoir discuter de l'effet de l'ajout de l'oxyde de cobalt sur les bandes interdites des matériaux obtenus.

1.3 Calcul des bandes interdites à partir du tracé de Tauc

Pour déterminer la bande interdite des couches minces, le diagramme de Tauc est réalisé en traçant le coefficient $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie E en eV. La valeur de la bande interdite est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe, à l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses¹⁶⁰.

Le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) et la fréquence ν (Hz) peuvent être déterminés à partir des équations (19) et (20) avec A représentant l'absorbance, e l'épaisseur de la couche mince (cm), c la célérité de la lumière (m.s^{-1}), et λ la longueur d'onde (m).

$$\alpha = A/100 \times 1/e \quad (19)$$

$$\nu = c/\lambda \quad (20)$$

Le coefficient n est lié à la nature de la bande interdite, à savoir $n = 0,5$ pour une bande interdite indirecte (phase anatase) ou $n = 2$ pour une bande interdite directe (phases rutile et spinelle)⁴⁴.

L'énergie E , exprimée en électron volt (eV), peut être déterminée à l'aide de l'équation (21) avec e la charge élémentaire ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C) et h la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s) :

$$E = h\nu/c_e = hc/\lambda c_e \quad (21)$$

Les valeurs théoriques des bandes interdites de l'oxyde de titane et de l'oxyde de cobalt ont été présentées dans le chapitre bibliographique. La bande interdite de la phase anatase est égale à 3,2 eV et celle de la phase rutile est de 3,0 eV. Pour l'oxyde de cobalt, une plage de valeurs entre 1,5 et 2,5 eV semble faire consensus. Nous allons pouvoir comparer ces valeurs théoriques aux valeurs expérimentales déterminées par le tracé de Tauc et présentées dans le Tableau 11 en distinguant les bandes interdites de type indirect et de type direct.

Tableau 11. Valeurs des bandes interdites des 9 échantillons élaborés, obtenues par le tracé de Tauc, dans le cas de bandes interdites indirecte et directe.

Échantillon	Bande interdite indirecte (eV)	Bande interdite directe (eV)
TiO ₂ -GC	2,87	3,37
TiO ₂ -CoN0,25-GC	2,70	2,73 - 3,54
TiO ₂ -CoN0,5-GC		3,11
TiO ₂ -GB	2,81	3,86
TiO ₂ -CoN0,25-GB	2,83	2,89 – 3,57
TiO ₂ -CoN0,5-GB		2,99 – 3,25
TiO ₂ -BIO	2,75	3,69
TiO ₂ -CoN0,25-BIO	3,06	2,60 – 3,67
TiO ₂ -CoN0,5-BIO		2,66

Pour les couches minces de type TiO₂, nous obtenons des bandes interdites indirectes plus faibles que celle de la phase anatase quelle que soit la nature du tensioactif : 2,87 eV pour TiO₂-GC, 2,81 eV pour TiO₂-GB et 2,75 eV pour TiO₂-BIO. Au vu de la part minoritaire de la phase cristalline anatase dans les composés (entre 10 et 40%), cet écart entre valeurs expérimentales et théorique n'est pas surprenant. En termes de bandes interdites directes, les valeurs expérimentales (3,37 eV pour TiO₂-GC, 3,86 eV pour TiO₂-GB et 3,69 eV pour TiO₂-BIO) sont cette fois supérieures à la valeur théorique pour la phase rutile mais avec un écart moindre, du fait probablement de la part majoritaire de la phase rutile dans les couches minces.

Pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$, la bande interdite indirecte présente des valeurs proches de celles des bandes interdites indirectes des couches TiO_2 avec néanmoins une légère diminution pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$ et une augmentation notable pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$ qui se rapproche le plus de la valeur théorique de la phase anatase.

Pour la bande interdite directe, nous avons l'apparition de deux niveaux d'énergies pour chacun des échantillons, avec des valeurs du même ordre de grandeur quel que soit le tensioactif. Le premier niveau d'énergie (2,73 eV, 2,89 eV et 2,60 eV pour GC, GB et BIO respectivement) se rapproche de la valeur de la bande interdite de l'oxyde de cobalt tandis que le second niveau d'énergie (3,54 eV, 3,57 eV et 3,67 eV pour GC, GB et BIO respectivement) est équivalent aux valeurs recensées pour les couches TiO_2 , soit proche de la valeur théorique pour la phase rutile. Il semble donc que, pour ces couches minces, nous observons les bandes interdites des trois phases cristallines présentes.

La Figure 44 regroupe les diagrammes de Tauc pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$ dans le cas d'une bande interdite directe (phases rutile et spinelle). Nous avons choisi de présenter les tracés intégraux et non seulement les valeurs de bandes pour ces couches au fort taux de cobalt car cette fois les comportements sont différents selon les tensioactifs.

Pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$, la valeur de la bande interdite que nous trouvons (3,11 eV) est proche de celle de la phase rutile qui n'est pourtant pas la phase prédominante dans ce matériau (A : 37,2% - R : 32,9% - S : 29,9%). Il est donc difficile d'accorder cette valeur à une des deux phases rutile ou spinelle. Cependant, au vu des précédentes valeurs trouvées pour la phase rutile (3,37 eV et 3,54 eV) et pour la phase spinelle (2,73 eV), nous pouvons imaginer que la valeur de 3,11 eV est un entre-deux effectivement représentatif de la bande interdite de ce matériau.

La couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$ ne montre aussi qu'une seule valeur de bande interdite (2,66 eV). Cette valeur est plus proche de la valeur théorique de la bande interdite de la phase spinelle de l'oxyde de cobalt ce qui pourrait s'expliquer par la prédominance de cette phase par rapport à la phase rutile (R : 23,0 % - S : 35,3 %) dans ce matériau.

Pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$, le comportement est le même qu'à plus faible teneur de cobalt ($\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$) avec la présence de deux valeurs de bandes interdites. Cependant, les valeurs semblent vouloir s'accorder sur une valeur moyenne, car celle que nous avons attribuée à la phase spinelle a augmenté (2,89 à 2,99 eV) alors que celle accordée à la phase rutile a diminué (3,57 à 3,25 eV).

Dans ce type de couches minces (à teneur élevée en cobalt), nous n'avons pas réussi à déterminer de valeurs fiables pour la bande interdite indirecte de la phase anatase.

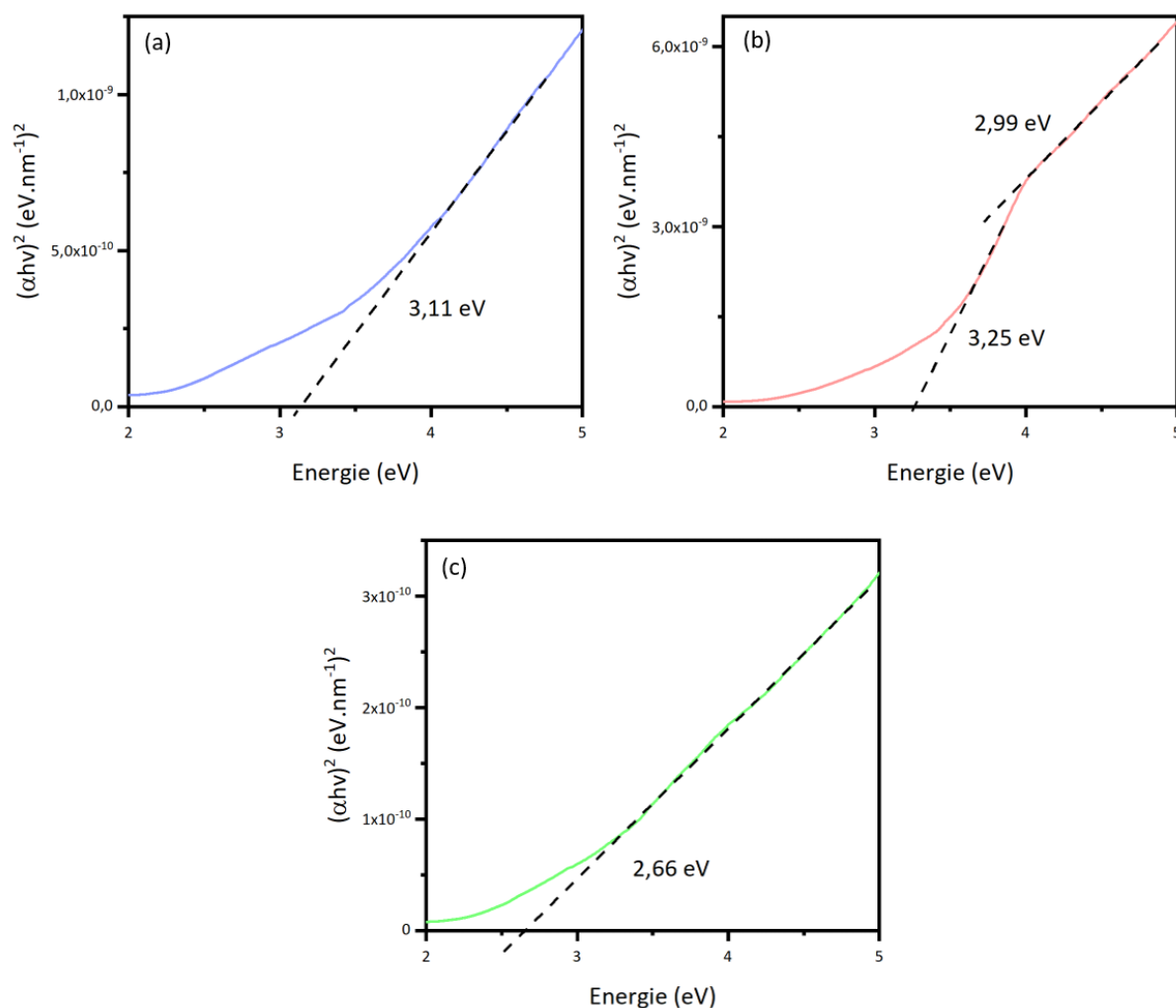


Figure 44. Diagrammes de Tauc pour les échantillons de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$ dans le cas d'une bande interdite directe : (a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$.

1.4 Conclusion sur les propriétés optiques

L'ajout de l'oxyde de cobalt a permis d'augmenter l'absorption dans le visible des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$ de manière croissante avec l'augmentation du ratio Co/Ti.

Les calculs des valeurs de bandes interdites à partir des diagrammes de Tauc semblent montrer la présence des différentes phases cristallines ainsi que l'effet de l'oxyde de cobalt : l'ajout d'oxyde de cobalt dans les matériaux permettrait d'abaisser l'énergie de la bande interdite et donc de décaler l'absorption des matériaux dans le domaine du visible. Nous verrons par la suite si cet effet impacte les propriétés photo-électrochimiques des matériaux.

2. Propriétés de conduction électronique des couches minces

2.1 Microscopie à force atomique à conduction (C-AFM)

2.1.1 Mode opératoire

Afin de caractériser les propriétés de conduction des matériaux à l'échelle nanométrique, des mesures de courant transversal à l'échelle nanométrique par C-AFM ont été réalisées par Christina Villeneuve-Faure (du fait de son expertise en AFM déjà mentionnée dans le chapitre 2).

En mode AFM conducteur (C-AFM), la pointe conductrice est en contact avec l'échantillon et une différence de potentiel est appliquée afin de récolter le courant traversant la couche mince. Nous obtenons alors des cartes de courant pour localiser les zones conductrices et des courbes de courant en fonction de la tension appliquée afin de déterminer les propriétés de conceptions locales des matériaux.

Pour corrélérer ces cartes de courants à la structure des matériaux, nous présentons les cartes topographiques associées.

2.1.2 Propriétés conductrices des couches minces à l'échelle nanométrique

Afin de comparer la conductivité électronique des couches minces à l'échelle nanométrique, des mesures de courant ont été réalisées à des tensions négatives. Pour un semi-conducteur de type n comme le TiO_2 , le courant circule mieux sous tension négative, et à l'inverse pour un semi-conducteur de type p comme le Co_3O_4 c'est sous une tension positive qu'il circule le mieux. Mais la position des niveaux d'énergie de la structure de bande du semi-conducteur par rapport au niveau de Fermi du métal constituant la pointe (ici du siliciure de platine PtSi) a aussi une influence sur le courant collecté. Le choix d'une tension négative ou positive ne définit donc pas forcément la nature des porteurs de charges majoritaires, n ou p. Dans notre cas, comme nous sommes en majorité en présence de TiO_2 , nous avons choisi de présenter les résultats pour une tension négative.

Les résultats d'analyse C-AFM sont généralement présentés par des cartographies de topographie et de courant ainsi que par des diagrammes d'occurrence. Les diagrammes d'occurrence permettent de voir la répartition statistique du courant et le pourcentage de surface conductrice à une tension donnée.

Nous discuterons également du champ électrique E_{elec} (V.m^{-1}) qui dépend de la tension appliquée U (V) et de l'épaisseur de la couche mince e (m) comme le montre l'équation (22) :

$$E_{\text{elec}} = U/e \quad (22)$$

En comparant les courants associés à des champs électriques proches, nous pouvons ainsi comparer entre elles les couches minces en prenant en compte l'épaisseur de chacune préalablement évaluée par microscopie électronique à balayage.

2.1.2.1 Couches minces de type TiO_2

Pour les couches minces de TiO_2 , seuls les résultats des échantillons TiO_2 -GC et TiO_2 -BIO sont présentés car aucun courant n'a pu être relevé pour TiO_2 -GB même à une tension maximale de -10 V.

La Figure 45 montre les diagrammes d'occurrence de TiO_2 -GC avec une tension de -5 V et de TiO_2 -BIO avec une tension de -10 V. Les tensions correspondent aux tensions minimales devant être appliquées afin de récupérer un courant ; autrement dit pour TiO_2 -BIO il est impossible de récolter un courant pour une tension inférieure à -10 V. A ces tensions, le pourcentage de surface conductrice est de respectivement 20% pour TiO_2 -GC et 93% pour TiO_2 -BIO.

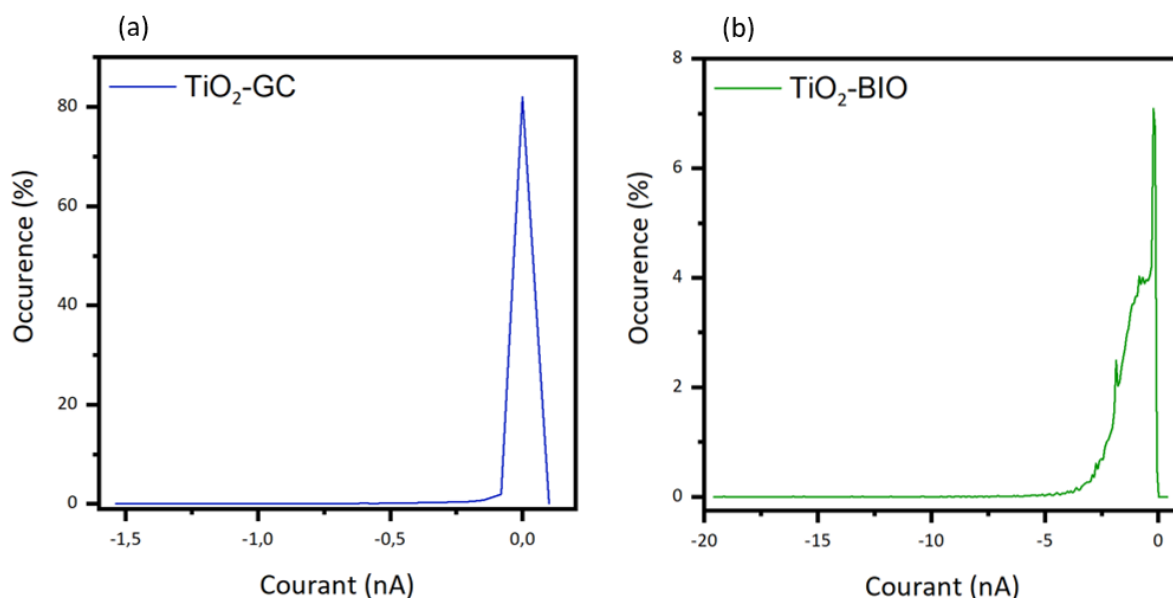


Figure 45. Diagrammes d'occurrence pour TiO_2 -GC pour une tension de -5 V (a) et pour TiO_2 -BIO pour une tension de -10 V (b).

Sur ces diagrammes nous observons que les courants récoltés (en abscisse) pour les deux couches minces sont très différents, TiO_2 -BIO récoltant un courant en moyenne 10 fois supérieur à celui de TiO_2 -GC (-1,1 nA et -0,15 nA respectivement). Ceci ne paraît pas si étonnant car la tension appliquée à TiO_2 -BIO est le double de celle appliquée à TiO_2 -GC.

Pour réellement comparer les courants récoltés, nous devons donc les exprimer en fonction du champ électrique (imposés au plus proche l'un de l'autre pour la comparaison la plus fiable possible) des différentes couches minces : pour un champ égal à $-9,52 \cdot 10^6 \text{ V.m}^{-1}$, TiO_2 -GC

récolte un courant moyen égal à -1 nA et pour un champ électrique égal à $-1,3 \cdot 10^7$ V.m⁻¹, TiO₂-BIO récolte un courant moyen de $-1,1$ nA.

Afin de mieux observer la répartition du courant au sein des couches minces, des cartes topographiques et de courants associés sont représentées sur la Figure 46. La tension appliquée est la même que pour les diagrammes d'occurrence soit -5 V pour TiO₂-GC et -10 V pour TiO₂-BIO.

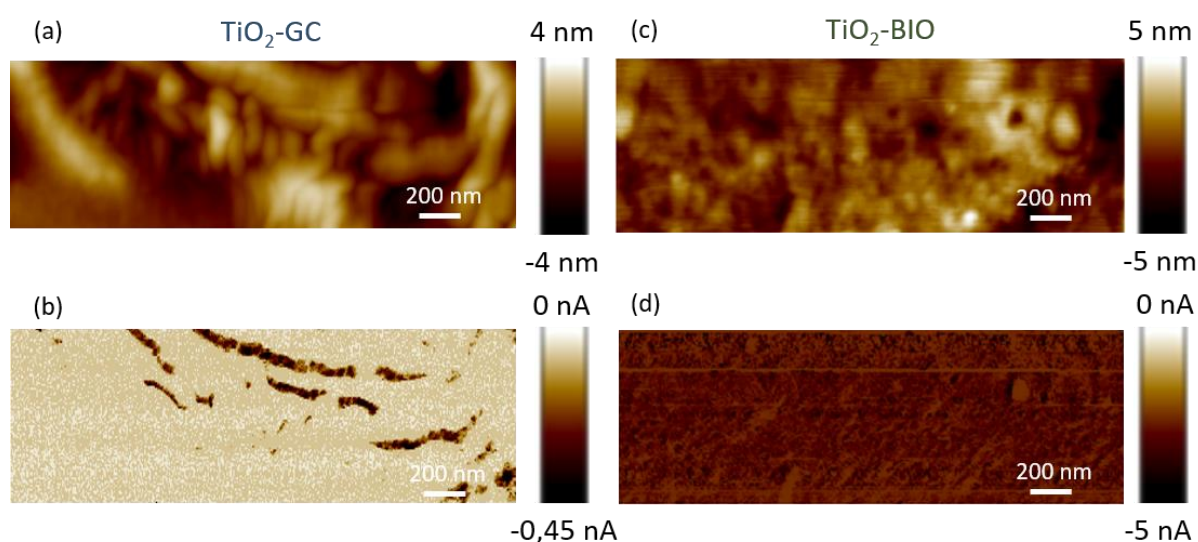


Figure 46. Cartes topographiques en haut (a et c) et de courant pour les zones associées en bas (b et d), respectivement pour les échantillons TiO₂-GC à une tension de -5 V et TiO₂-BIO à une tension de -10 V.

Nous observons une répartition homogène du courant sur la surface pour la couche de TiO₂-BIO contrairement à la couche de TiO₂-GC qui présente une répartition hétérogène du courant, ce qui corrobore l'aspect des pics des diagrammes d'occurrence. Il est difficile de discuter plus sur la topographie des couches minces, car nous ne voyons pas vraiment d'agrégats ou de nanoparticules à cette échelle.

Au vu de ces résultats, nous pouvons dire que la couche mince TiO₂-BIO est celle qui possède les meilleures propriétés électroniques à l'échelle nanométrique. Nous obtenons ainsi la hiérarchie suivante pour les couches minces de type TiO₂ : BIO > GC > GB.

2.1.2.2 Couches minces de type TiO₂-CoN_{0,25}

Pour les couches minces de type TiO₂-CoN_{0,25}, les trois échantillons ont pu être caractérisés et des courants ont pu être mesurés pour des tensions plus faibles que pour TiO₂ seul, à savoir à partir de -4 V pour TiO₂-CoN_{0,25}-GC, de -3 V pour TiO₂-CoN_{0,25}-GB et de -5 V pour TiO₂-CoN_{0,25}-BIO. Ceci montre d'ores et déjà que l'ajout du cobalt a un effet positif sur la

conductivité électronique à l'échelle nanométrique et de manière déterminante pour la couche mince à base de tensioactif GB qui n'avait pas permis de récolter de courant sans l'ajout d'oxyde de cobalt.

Pour discuter plus en détail de ces résultats, les diagrammes d'occurrence sont représentés sur la Figure 47 pour une tension de -9 V pour les trois échantillons. Cette tension a été choisie car elle permet d'obtenir le meilleur compromis de résultats pour les trois couches minces, que nous pouvons ainsi comparer plus facilement.

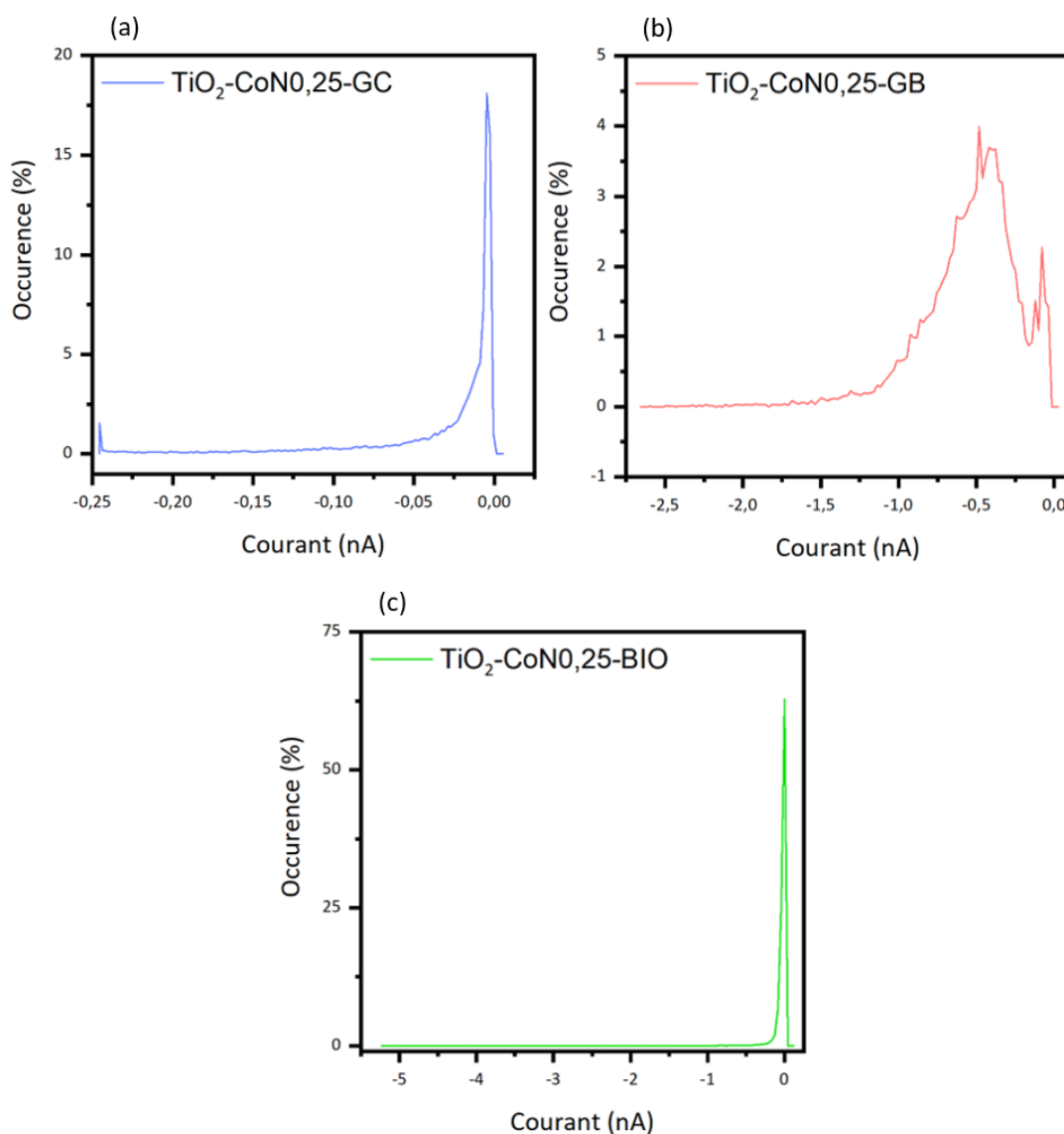


Figure 47. Diagrammes d'occurrence pour une tension de -9 V : (a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$.

Sur les diagrammes de la Figure 47, nous remarquons que pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$ la répartition des courants est inhomogène avec des pics proches de 0 nA, alors que pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ nous observons un pic plus large centré à -0,5 nA et un pic de

plus fiable intensité proche de zéro, ce qui montre une répartition plus homogène des lignes de courant.

En ce qui concerne le pourcentage de surface conductrice, il est de 85% pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$, 96% pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ et 42% pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$. Par ailleurs, les courants récoltés à la tension de -9 V sont de -0,035 nA pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$, -0,48 nA pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ et -0,030 nA pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$. Au vu des épaisseurs similaires déterminées à partir des clichés MEB du chapitre 2 et de la tension appliquée identique, nous obtenons des champs électriques équivalents pour les trois échantillons (Tableau 12, paragraphe 2.1.3) ; il est donc plus facile de les comparer.

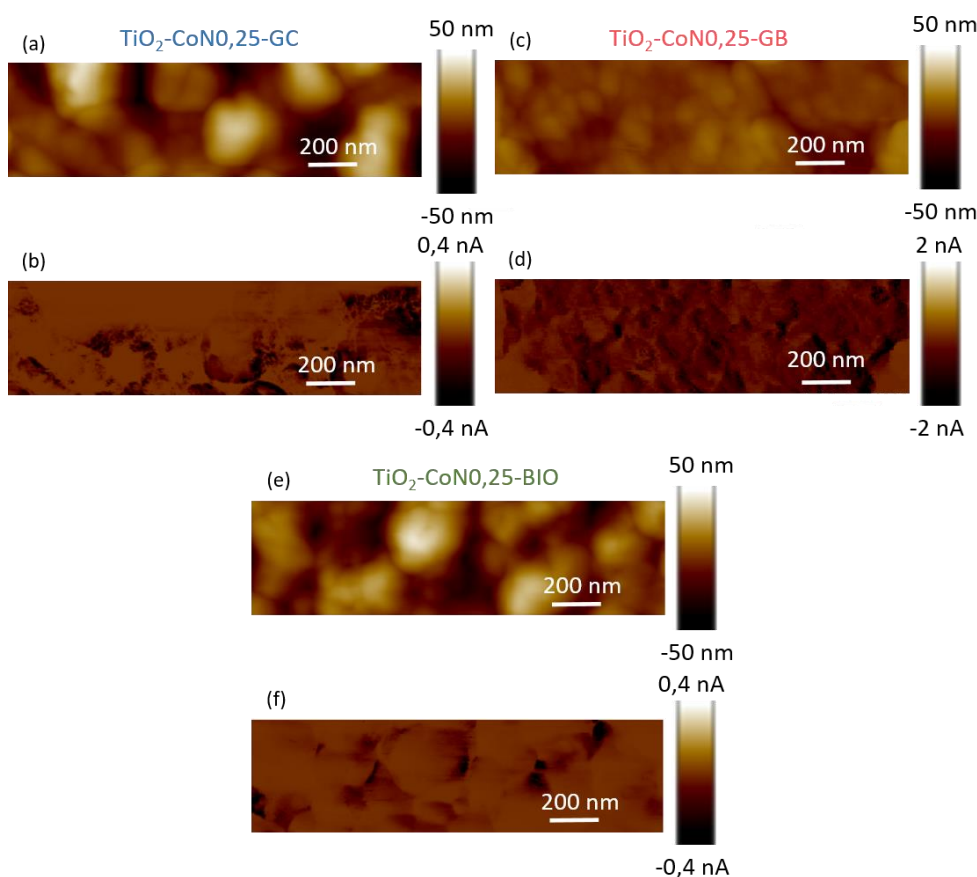


Figure 48. Cartes topographiques en haut (a, c et e) et de courant pour les zones associées en bas (b, d et f), respectivement pour les échantillons $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$, $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$ à une tension de -9 V.

Concernant la répartition du courant, les cartes topographiques et de courant sont présentées sur la Figure 48. Nous pouvons y observer des agrégats de nanoparticules plus importants pour les échantillons à base de GC et BIO comparativement à GB, ce qui pourrait expliquer leur moindre conductivité électronique à l'échelle nanométrique.

Ainsi, nous pouvons conclure que la couche mince de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ la plus conductrice est $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ car pour un champ électrique équivalent elle permet de récolter un

courant quasiment 10 fois supérieur aux deux autres et en plus sur la quasi-totalité (96%) de sa surface. La hiérarchie pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,25}$ est donc $\text{GB} > \text{GC} > \text{BIO}$, complètement inversée par rapport à celle de TiO_2 . L'ajout de l'oxyde de cobalt a donc bien un effet sur la conductivité électrique à l'échelle nanométrique.

2.1.2.3 Couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}$

Comme pour les couches minces précédentes, les mesures de courant sur celles de type $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}$ sont toutes exploitables. La Figure 49 montre les diagrammes d'occurrence des trois différentes couches minces. Deux tensions différentes ont été utilisées : pour $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-BIO}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-GB}$ aucun courant n'a pu être récolté avant d'atteindre la tension maximale de -10 V alors que pour $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-GC}$ la tension appliquée est de -9 V.

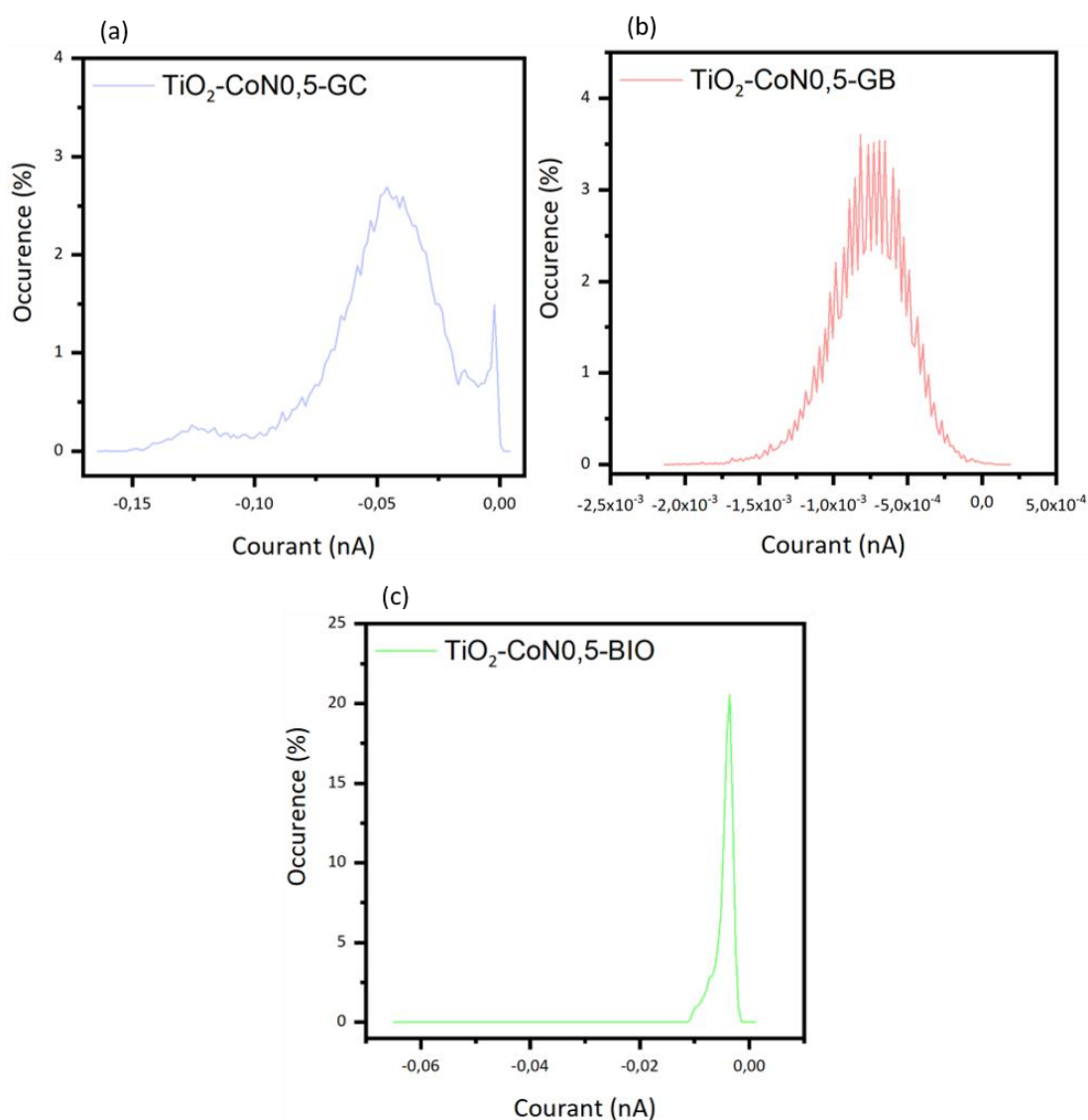


Figure 49. Diagrammes d'occurrence pour une tension de -9 V pour (a) $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-GC}$ et pour une tension de -10 V pour (b) $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-BIO}$.

Concernant les courants associés à ces tensions, ils sont répartis de manière homogène pour les couches obtenues à partir des tensioactifs BIO et GB. La couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ montre, de son côté, deux pics : un large à -0,05 nA et un pic fin de faible intensité à 0 nA.

Les pourcentages de surface conductrice associés à ces tensions sont de 98% pour GC et de 100% pour GB et BIO. Nous pouvons donc dire que la totalité des surfaces sont conductrices pour les trois couches minces contenant la plus grande teneur en oxyde de cobalt. Celui-ci permet donc d'améliorer le pourcentage de surface conductrice.

Concernant les champs électriques, il a été difficile pour ces échantillons de trouver des valeurs proches ; il sera donc un peu plus compliqué de comparer les courants récoltés associés. Pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$, avec un champ électrique de $-3,93.10^6 \text{ V.m}^{-1}$, nous obtenons un courant égal à -0,0035 nA. Pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ il est de -0,0006 nA avec un champ électrique de $-1,64.10^7 \text{ V.m}^{-1}$ et pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ deux courants ont été relevés, un à -0,045 nA et l'autre à -0,122 nA avec un champ électrique de $-7,59.10^6 \text{ V.m}^{-1}$. De ce point de vue, la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ est la moins performante car pour le champ électrique le plus élevé, c'est celle qui présente le courant associé le plus faible. Par ailleurs, au vu de la nette supériorité des courants récoltés pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ (10 à quasiment 100 fois supérieurs à ceux de $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$), il est évident que $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ conduit mieux à l'échelle nanométrique que $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$ (indépendamment de la hiérarchie des champs électriques appliqués pour ces deux échantillons).

Concernant la répartition de courant pour les échantillons à plus haute teneur en cobalt, nous pouvons voir sur la Figure 50 les cartes topographiques et de courants associés concernées.

Pour l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$, la répartition est hétérogène et nous distinguons bien les deux différentes intensités de courants relevés à cette tension. Il est difficile cependant de relier cette répartition de courant à la topographie car nous n'observons pas vraiment de zones distinctes en surface de cet échantillon par AFM. Il se pourrait donc que nous soyons en présence d'un gros agrégat de nanoparticules de TiO_2 et Co_3O_4 avec les zones les plus conductrices associées à l'oxyde de cobalt qui est connu pour posséder une meilleure conductivité électrique que l'oxyde de titane.

Pour les deux autres couches minces, nous observons des courants homogènes comme les diagrammes d'occurrence l'indiquaient avec des tailles d'agrégats beaucoup plus petites que pour les couches minces du ratio 0,25 précédent, ce qui expliquerait l'augmentation du pourcentage de surface conductrice qui serait donc due à une meilleure homogénéisation des deux oxydes.

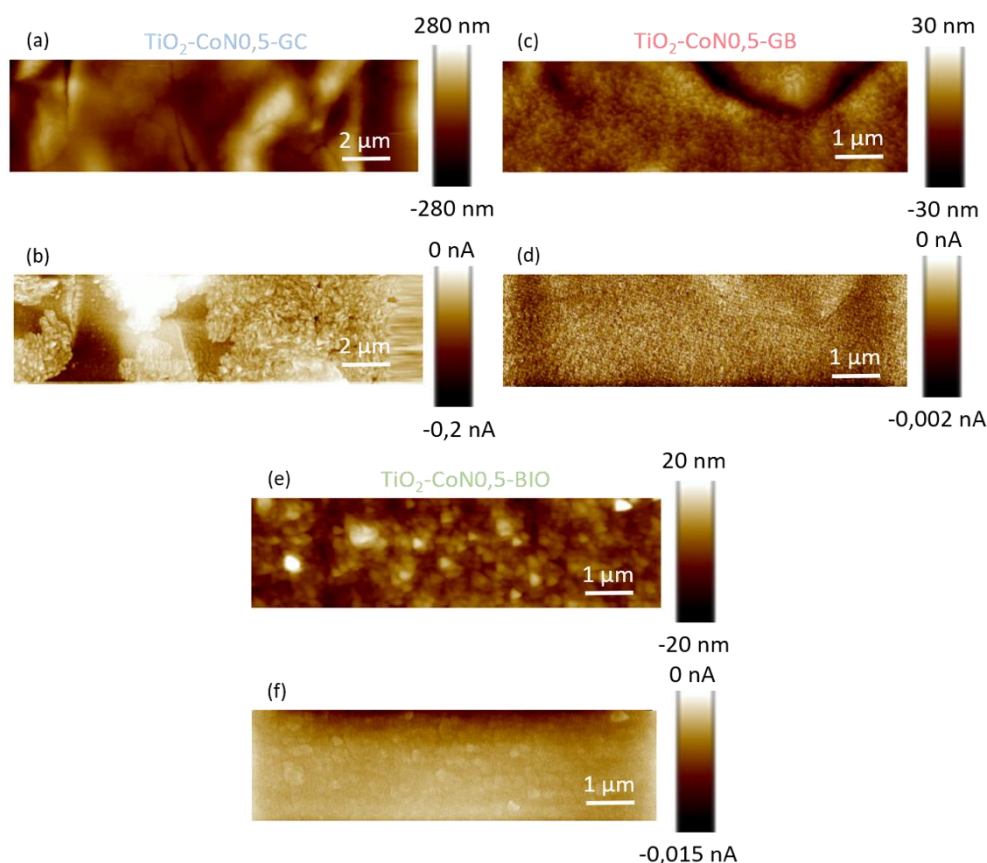


Figure 50. Cartes topographiques en haut (a, c et e) et de courant pour les zones associées en bas (b, d et f), respectivement pour les échantillons $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-GC}$ à -9V, $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-GB}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-BIO}$ à -10V.

Pour conclure, nous avons donc pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}$, la hiérarchie de conductivité électronique à l'échelle nanométrique suivante : $\text{GC} > \text{BIO} > \text{GB}$.

2.1.3 Conclusion sur les mesures de C-AFM

La caractérisation par C-AFM a permis d'étudier à l'échelle nanométrique la conductivité électronique des couches minces élaborées. L'ensemble des valeurs exploitées lors de cette analyse est regroupé dans le Tableau 12.

Pour les matériaux élaborés à l'aide du tensioactif GC, l'ajout de l'oxyde de cobalt a comme seul effet positif net l'augmentation du pourcentage de surface conductrice ; au contraire, les courants observés diminuent consécutivement à cet ajout.

Pour les matériaux élaborés à l'aide du tensioactif GB, l'ajout du cobalt avec un ratio de 0,25 a un effet notablement positif car aucun courant n'est observable en l'absence de cobalt. Cependant tout comme pour le tensioactif GC, un ratio trop important (0,5) induit une nette diminution du courant collecté. Du point de vue de la part de surface conductrice, l'ajout de cobalt est nettement bénéfique quel que soit le ratio.

Tableau 12. Récapitulatif des valeurs déterminées par la caractérisation par C-AFM pour toutes les couches minces élaborées.

Échantillon	Champ électrique (10^6 V.m^{-1})	Courant associé au champ électrique (nA)	Surface conductrice (%)	Tension associée à la surface conductrice (V)
TiO ₂ -GC	-9,52	-1	20	-5
TiO ₂ -CoNO _{0,25} -GC	-7,63	-0,035	85	-9
TiO ₂ -CoNO _{0,5} -GC	-7,59	-0,045 / -0,122	98	-9
TiO ₂ -GB				
TiO ₂ -CoNO _{0,25} -GB	-7,47	-0,48	96	-9
TiO ₂ -CoNO _{0,5} -GB	-16,4	-0,0006	100	-10
TiO ₂ -BIO	-13	-1,1	93	-10
TiO ₂ -CoNO _{0,25} -BIO	-8,49	-0,030	42	-9
TiO ₂ -CoNO _{0,5} -BIO	-3,93	-0,0035	100	-10

Pour les matériaux élaborés à l'aide du tensioactif BIO, les conclusions sont moins évidentes que pour les deux autres tensioactifs. Les courants ne cessent de diminuer de manière beaucoup plus importante que le champ électrique associé (perte de -5.10^6 V.m^{-1} pour un facteur 100 puis 10 pour le courant) lors de l'ajout de l'oxyde de cobalt. La proportion de surface conductrice diminue de moitié pour le ratio 0,25 avant d'augmenter à nouveau à 100% pour le ratio 0,5. L'oxyde de cobalt ne semble donc pas avoir un effet positif sur les propriétés de conduction électrique à l'échelle nanométrique pour les couches minces à base du tensioactif BIO.

On remarque que la présence de l'oxyde de cobalt n'agit pas de la manière escomptée sur les conductivités électroniques d'un point de vue nanométrique. En effet le Co₃O₄ possède une conductivité intrinsèque supérieure à celle du TiO₂^{118,122}. Pourtant si on regarde les courants électroniques locaux relevés comme c'est le cas ici, nous n'observons pas une amélioration de la conductivité électronique (hormis pour TiO₂-CoNO_{0,25}-GB qui apparait comme une exception de ce point de vue). Cependant la présence de l'oxyde de cobalt permet l'augmentation de la proportion de surface conductrice des couches minces (hormis pour la couche TiO₂-CoNO_{0,25}-BIO).

À l'échelle nanométrique, la présence du Co₃O₄ permet donc l'amélioration de la conductivité électrique globalement et non localement. Néanmoins, nous pensons que la proportion, la nature et l'arrangement des agrégats sont les facteurs qui contrôlent majoritairement la conductivité électronique des couches minces à l'échelle nanométrique.

2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

2.2.1 Mode opératoire

Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique sont réalisées sur une interface électrochimique Solartron SI 1287 avec un analyseur d'impédance/gain-phase Solartron, SI 1260 dans une cellule photoélectrochimique équipée d'une fenêtre en quartz de Pine Research Co, Durham, NC, USA.

L'électrolyte standard utilisé est le même que lors mesures d'angles de contact soit une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et de sulfate de sodium (Na_2SO_4) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'électrode de référence est de type Ag/AgCl saturé en KCl et la contre électrode constituée de carbone vitreux. Un gaz inerte est nécessaire pour chasser l'air présent et ainsi permettre des mesures sous atmosphère contrôlée ; les mesures sont donc réalisées sous flux d'argon. La Figure 51 représente le schéma de la cellule photo-électrochimique contenant les électrodes.

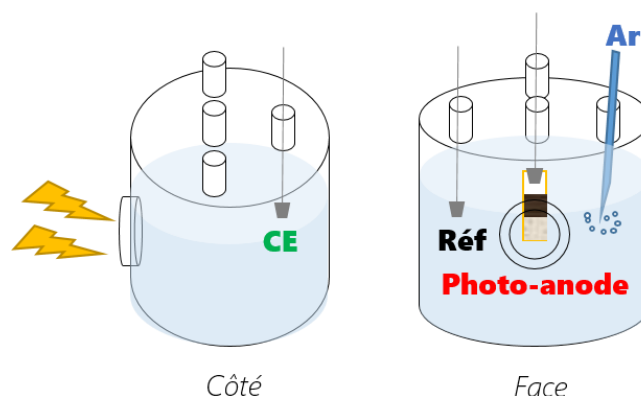


Figure 51. Schéma de la cellule photo-électrochimique et des électrodes.

Les mesures sont réalisées au potentiel onset sur la plage de fréquence de $0,01 \text{ Hz}$ à 10^7 Hz en utilisant une tension alternative de 10 mV d'amplitude. Le potentiel onset est le potentiel minimal nécessaire pour que la réaction d'électrolyse de l'eau débute. Comme nous l'avons dit dans le chapitre bibliographique, le potentiel onset est théoriquement égal à $1,23 \text{ V}$ mais en pratique (du fait des surtensions anodique, cathodique et des pertes ohmiques), ce potentiel est plutôt compris entre $1,8 \text{ V}$ et $2,7 \text{ V}$. Les valeurs des potentiels onset choisies dans cette étude sont déduites des courbes de voltamétrie cyclique présentées plus loin dans ce chapitre. Trois mesures sont faites par échantillon, une dans le noir, une sous lampe xénon (75 W LOT Quantum Design, gamme longueur d'onde $250\text{-}2700 \text{ nm}$) et une sous lampe UV (75 W Eurosolar, rapport UV-B/UV-A $1,2\%$, gamme de longueur d'onde $280\text{-}400 \text{ nm}$). La distance entre les lampes et la fenêtre de quartz est égale à 13 cm , ce qui induit des densités de puissance des lampes respectivement égales à 7 mW.cm^{-2} et à 3 mW.cm^{-2} pour la lampe UV et la lampe xénon. Pour plus de réalisme, nous présentons sur la Figure 52, les photos du

dispositif électrochimique avec la lampe xénon comme exemple. Les caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique permettent de connaître les résistances de transfert de charge de réactions redox se produisant à la surface de matériaux électroactifs.

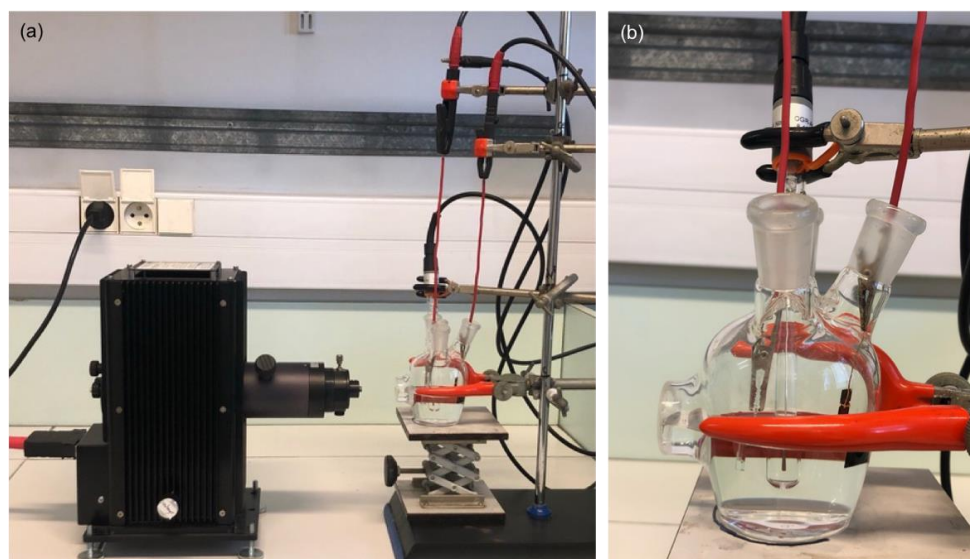


Figure 52. (a) Photo du dispositif d'électrochimie avec la lampe xénon irradiant la fenêtre de quartz de la cellule photo-électrochimique, (b) zoom sur la cellule contenant les trois électrodes.

2.2.2 Modèle électrique équivalent, composants électriques et affinements des diagrammes de Nyquist

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est définie comme un nombre complexe qui s'exprime de la manière suivante (équation 23) :

$$Z(\omega) = ReZ + ImZ \quad (23)$$

Pour l'interprétation des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, un affinement des diagrammes de Nyquist est réalisé pour l'ensemble des échantillons. Un tracé de Nyquist est la représentation graphique de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance ($-ImZ$) en fonction de la partie réelle de celle-ci (ReZ).

D'autres représentations des impédances existent comme la représentation de Bode, ou encore de Black, mais la représentation de Nyquist est préférée dans ces travaux car elle est la plus utilisée en électrochimie.

Pour effectuer les affinements des diagrammes de Nyquist, un modèle électrique équivalent doit être défini. Le modèle électrique équivalent est caractérisé par deux types de composants différents : une résistance (R) qui représente la résistance de transfert de charge du matériau étudié et un élément à phase constante (CPE) représentant l'interface matériau-électrolyte soit une double couche, c'est-à-dire un condensateur imparfait.

Le CPE est défini par deux composantes CPE-T et CPE-P correspondant respectivement au paramètre contenant l'information sur la capacité et à une constante empirique liée au demi-cercle du tracé de Nyquist, allant de 0 à 1. Lorsque CPE-P = 1, le condensateur se comporte comme un condensateur pur, alors que lorsque qu'il est égal à 0, il se comporte comme une résistance pure. Lorsque la valeur de CPE-P est comprise entre 0 et 1, il s'agit d'un pseudo-condensateur également appelé élément de Warburg, ce qui est le cas pour l'ensemble de nos échantillons. Nous ne parlerons donc pas plus de ces composantes dans ce chapitre.

Dans notre cas, le modèle électrique équivalent à notre système est constitué d'une résistance R_s mise en série avec deux couples résistance-CPE ($R_{p-1}/CPE-p-1$ et $R_{p-2}/CPE-p-2$) en parallèle¹⁶¹⁻¹⁶⁶. La résistance R_s est caractéristique de l'électrolyte et les deux couples $R_{p-1}/CPE-p-1$ et $R_{p-2}/CPE-p-2$ correspondent respectivement au support d'ITO et à la couche mince élaborée. Ces grandeurs sont représentées sur la Figure 53 à partir d'un exemple d'un tracé de Nyquist que nous rencontrerons par la suite.

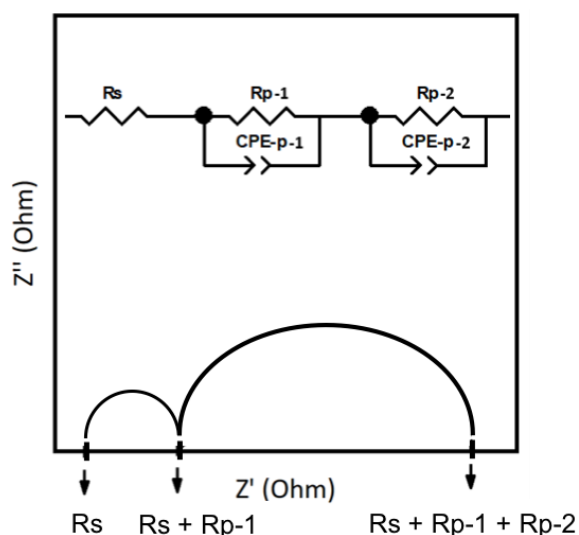


Figure 53. Exemple d'un tracé de Nyquist et illustration du modèle de circuit équivalent utilisé dans le cadre de notre étude ; $Z' = \text{Re}Z$ et $Z'' = -\text{Im}Z$.

Les résistances de transfert de charge de l'électrolyte (R_s) et à l'interface du support ITO (R_{p-1}) ne sont pas censées être différentes d'un échantillon à l'autre car l'électrolyte et le support ITO utilisés sont les mêmes pour toutes les couches minces. Néanmoins l'interface ITO/couche mince peut possiblement influencer quelque peu la valeur de R_{p-1} selon la nature de la couche mince en question. Les valeurs de R_s et R_{p-1} obtenues à partir des tracés de Nyquist dans le noir (Figures 53 à 55) sont recensées dans le tableau de l'annexe 12. On voit effectivement des différences sur ces valeurs selon la nature de la couche mince étudiée, sans que nous puissions les expliquer. Les mêmes comportements troublants sont observables sous irradiation. Nous n'approfondirons pas plus l'argumentaire autour de ces résistances.

Dans cette étude, nous discutons essentiellement de la résistance de transfert de charge à l'interface couche mince/électrolyte (R_{p-2}) et de son évolution sous l'effet de la lumière et selon la nature des couches minces. Plus la résistance R_{p-2} est faible, plus le transfert des électrons à l'interface matériau/électrolyte est facilité, ce qui est généralement propice à un meilleur transfert électronique dans l'ensemble de la cellule électrochimique, pour un rendement faradique accru.

2.2.2.1 Couches minces de type TiO_2

La Figure 54 montre les tracés de Nyquist pour les couches minces de TiO_2 dans le noir (trait plein), sous irradiation xénon (trait discontinu) et sous irradiation UV (trait point).

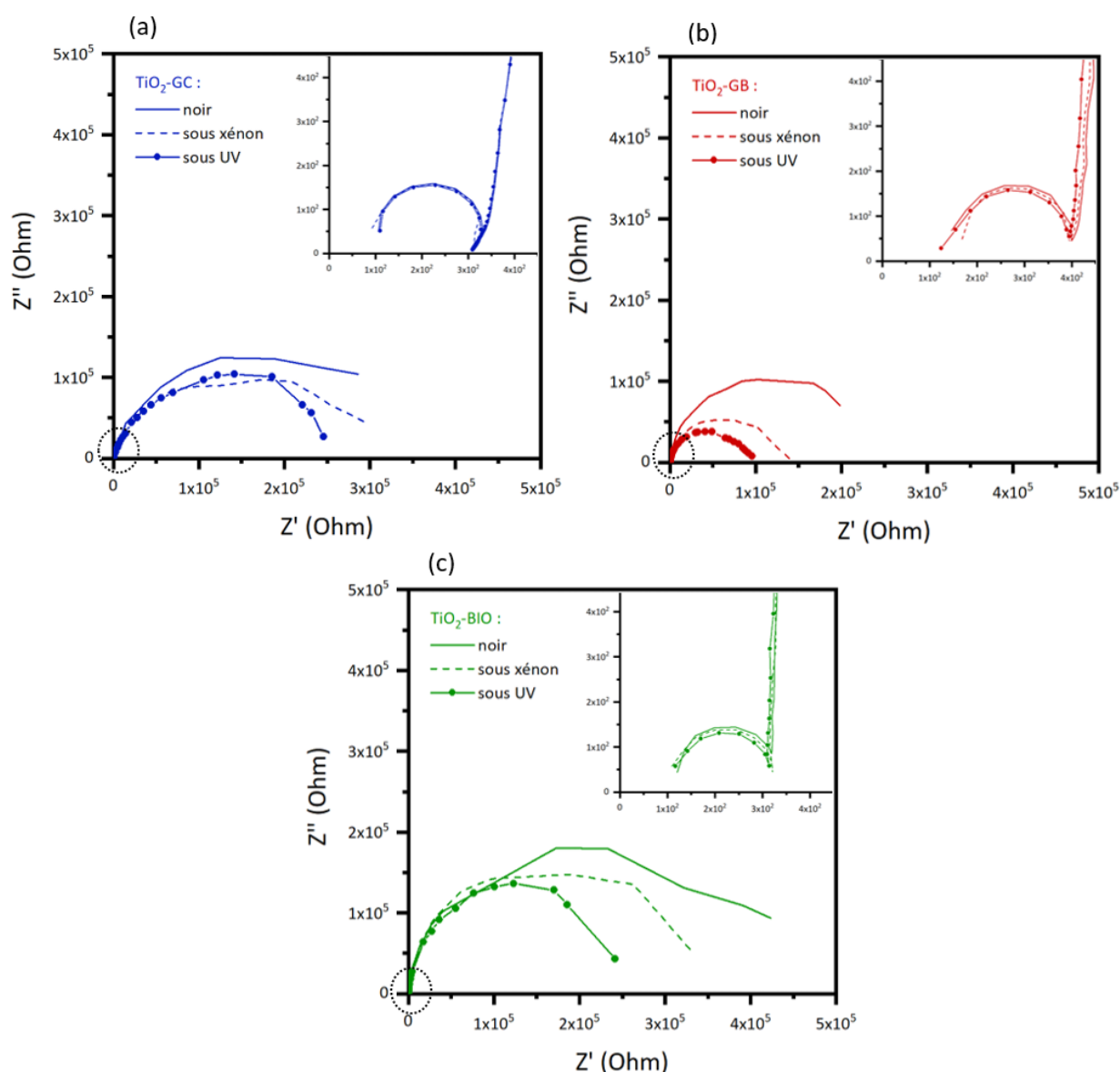


Figure 54. Tracé de Nyquist dans le noir, sous irradiation xénon et UV pour les couches minces de type TiO_2 : (a) TiO_2 -GC, (b) TiO_2 -GB et (c) TiO_2 -BIO. Le zoom permet d'observer les résistances R_s et R_s+R_{p-1} .

Nous observons que pour les trois couches minces, $\text{TiO}_2\text{-GC}$, $\text{TiO}_2\text{-GB}$ et $\text{TiO}_2\text{-BIO}$, la résistance de transfert de charges (R_{p-2}) des couches minces dans le noir est supérieure à celle sous lumière xénon qui est elle-même supérieure à celle sous lumière UV.

Un effet de la lumière sur la résistance de transfert de charge des couches minces de TiO_2 est donc mis en évidence. Il semblerait que l'illumination crée un surplus de charges électroniques à l'interface de la couche mince avec l'électrolyte du fait du caractère photoactif de celle-ci, rendant ainsi un plus grand nombre de charges disponibles au transport et facilitant de ce fait le transfert de charges, d'où la diminution de R_{p-2} . Les valeurs des résistances de transfert de charges R_{p-2} sont répertoriées dans le Tableau 13 suivant.

La couche mince $\text{TiO}_2\text{-GB}$ est le matériau qui présente la résistance de transfert de charge la plus petite avec 208 321 Ω , suivi de $\text{TiO}_2\text{-GC}$ avec 306 771 Ω , puis de $\text{TiO}_2\text{-BIO}$ avec 402 387 Ω , mesurées dans le noir. La hiérarchie obtenue est donc $R_{p-2\text{TiO}_2\text{-GB}} < R_{p-2\text{TiO}_2\text{-GC}} < R_{p-2\text{TiO}_2\text{-BIO}}$; elle est la même sous irradiation. Cette hiérarchie met en évidence la suprématie de l'échantillon à base du tensioactif GB en termes de capacité de transfert de charge.

Tableau 13. Résistances de transfert de charge des couches minces mesurées dans le noir dans l'électrolyte standard.

Échantillon	R_{p-2} (Ω)
$\text{TiO}_2\text{-GC}$	306 771
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-GC}$	954
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-GC}$	332
$\text{TiO}_2\text{-GB}$	208 321
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-GB}$	422
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-GB}$	555
$\text{TiO}_2\text{-BIO}$	402 387
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-BIO}$	958
$\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-BIO}$	897

2.2.2.2 Couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25}$

De la même manière que pour les couches minces de TiO_2 , la Figure 55 représente les tracés de Nyquist pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25}$ sans et avec irradiations lumineuses. On observe, pour ce type d'échantillon contenant une faible teneur en cobalt, un effet inverse de l'irradiation lumineuse par rapport à celui observé sur les couches minces de TiO_2 , à savoir $R_{p-2\text{noir}} < R_{p-2\text{xénon}} < R_{p-2\text{UV}}$, cet effet étant plus net pour l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-BIO}$ que pour les deux autres. Cet effet signifierait qu'une quantité moins importante

d'électrons serait donc disponible sous irradiation, ce qui induirait une augmentation de la résistance de transfert de charge de la couche mince. Cela semble étonnant.

Par ailleurs, on observe que les résistances R_{p-2} des couches minces $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ (Tableau 13) sont très nettement plus faibles (d'un facteur 1000 environ) que celles des couches exemptes de cobalt. Concernant la hiérarchie, celle-ci reste inchangée par rapport à celle des couches de type TiO_2 : $R_{p-2\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}} < R_{p-2\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}} < R_{p-2\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}}$ avec des résistances de transfert de charge respectivement égales à 422 Ω , 954 Ω et 958 Ω , mesurées dans le noir (Tableau 13). Cette hiérarchie est similaire sous irradiation.

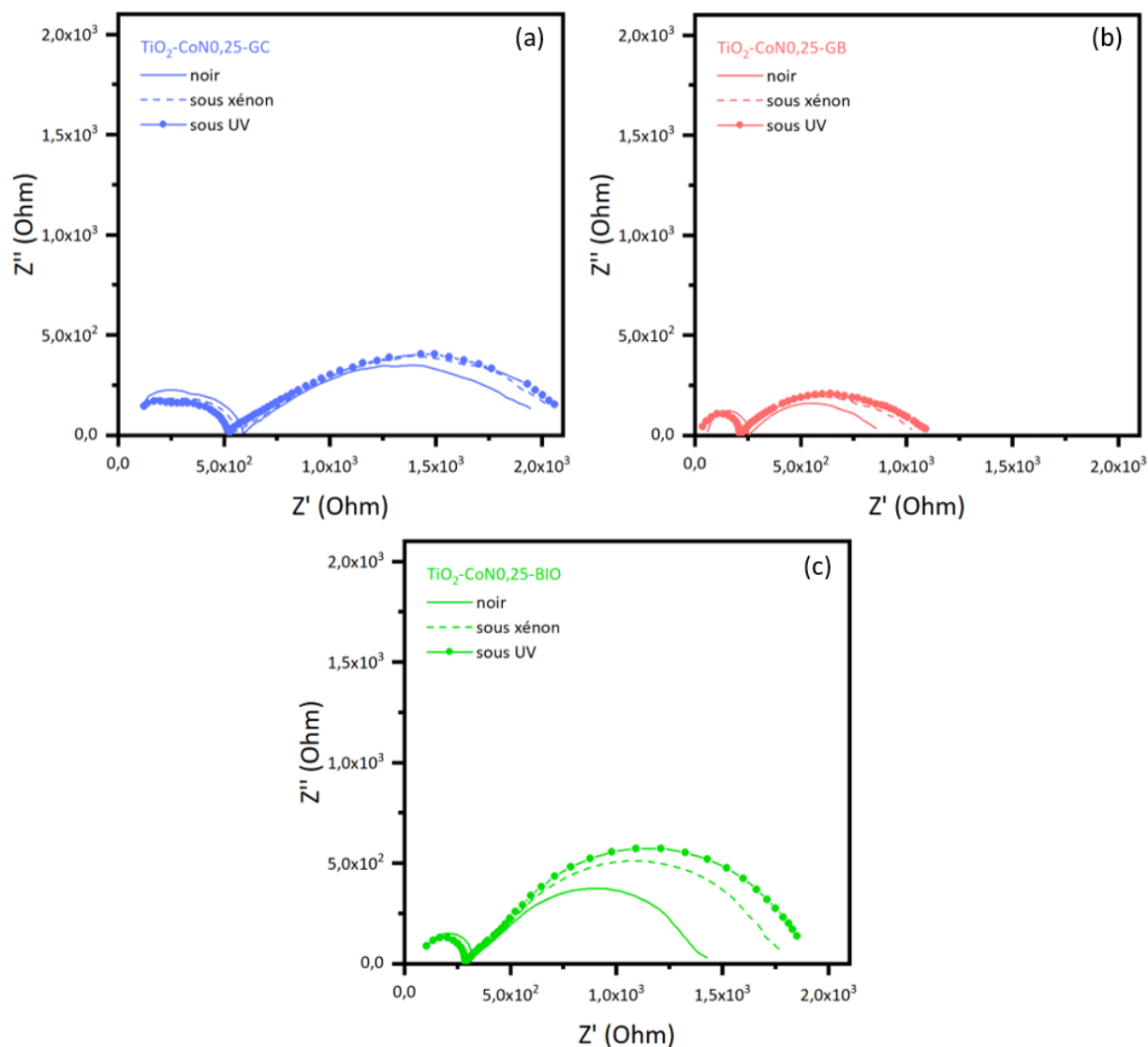


Figure 55. Tracé de Nyquist dans le noir, sous irradiation xénon et UV pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$: (a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$.

L'ajout de l'oxyde de cobalt et la présence de sa forme hydroxyde $\text{Co}(\text{OH})_2$ en surface améliore considérablement le transfert de charges à l'interface de la couche mince avec l'électrolyte.

Nous retrouvons ici l'effet escompté : l'oxyde de cobalt étant plus conducteur que le dioxyde de titane, il permet une nette amélioration du niveau de conduction électronique en surface.

2.2.2.3 Couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$

Pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$ à plus forte teneur en cobalt, on observe un effet soit positif soit négatif de l'illumination sur les résistances R_{p-2} selon le tensioactif utilisé. Pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ (Figure 56.a) et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$ (Figure 56.c), l'effet est négatif, tout comme il l'était pour l'ensemble des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$.

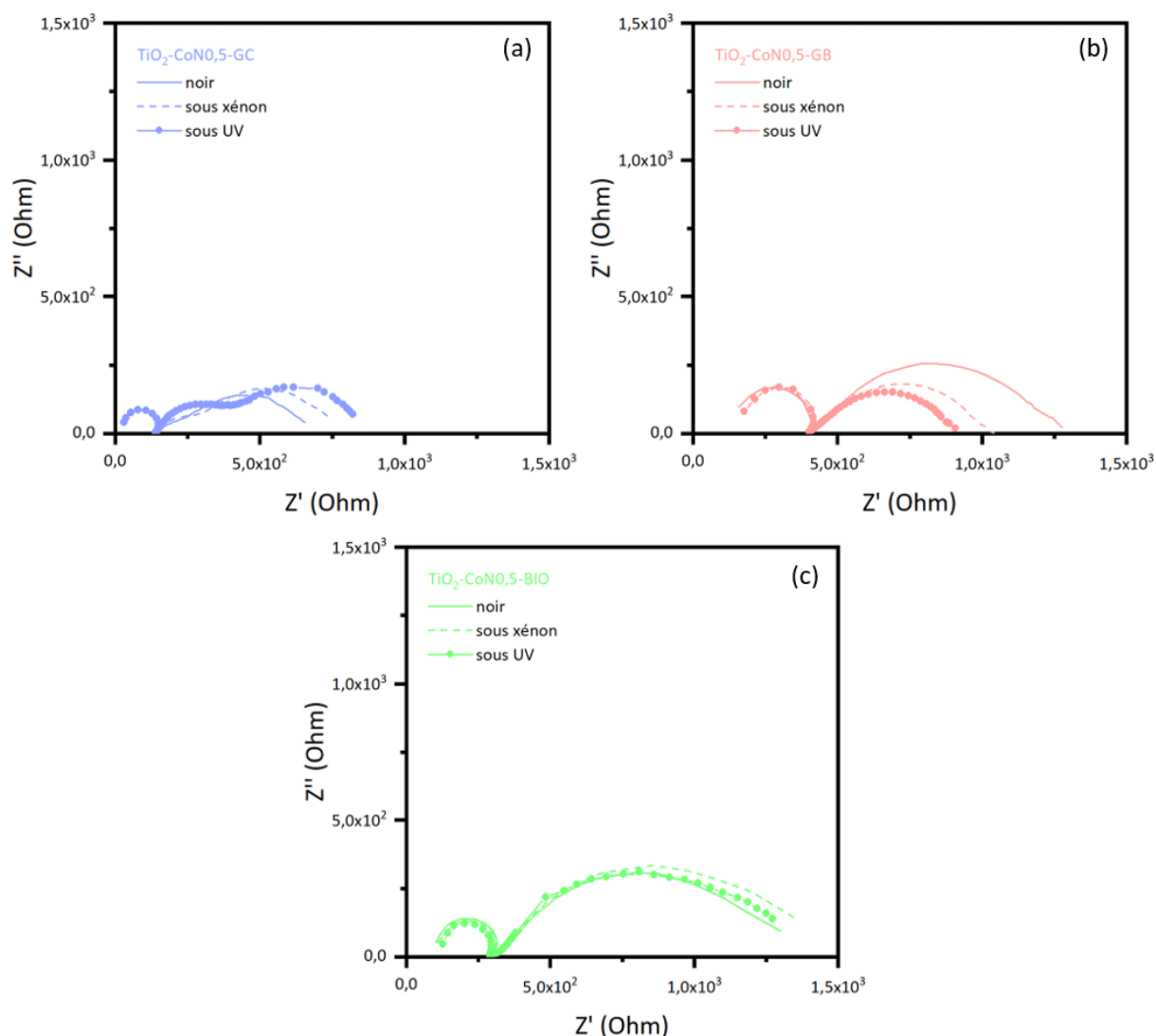


Figure 56. Tracé de Nyquist dans le noir, sous irradiation xénon et UV pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$: (a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$.

L'irradiation sous lumière xénon ou UV ne permettrait pas l'obtention d'un surplus de charges à l'interface de ces couches minces qui verraient donc leurs résistances R_{p-2} inchangées voire même augmentées (dans le cas de GC). Pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ (Figure 56.b), l'effet de la

lumière est positif, ce qui était aussi le cas pour les couches minces de TiO_2 ; pour cette couche, l'excédent de charges à l'interface de la couche mince permettrait d'améliorer le transfert de charges électroniques et donc de réduire sa résistances R_{p-2} . Néanmoins il est très difficile de comprendre l'origine de ces effets contradictoires de la lumière selon la nature du matériau.

En comparant les valeurs des résistances R_{p-2} (Tableau 13) suite à l'augmentation du ratio Co/Ti , une diminution est observable pour les couches minces à base de GC et dans une moindre mesure pour celles à base de BIO avec des valeurs respectives de 332 Ω pour $\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-GC}$ (contre 958 Ω pour $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-GC}$) et 897 Ω pour $\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-BIO}$ (contre 954 Ω pour $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-BIO}$), mesurées dans le noir. Au contraire, on observe une augmentation de R_{p-2} avec la teneur en cobalt pour la couche mince à base de GB, avec 555 Ω pour $\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-GB}$ (contre 422 Ω pour $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-GB}$).

Finalement la hiérarchie suivante est observée pour les fortes teneurs en cobalt dans le noir : $R_{p-2\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-GC}} < R_{p-2\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-GB}} < R_{p-2\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-BIO}}$.

2.2.3 Conclusion sur l'analyse EIS

La Figure 57 permet de comparer avec une représentation bien lisible les résistances de transfert de charge R_{p-2} dans le noir des différentes couches minces élaborées dans cette étude.

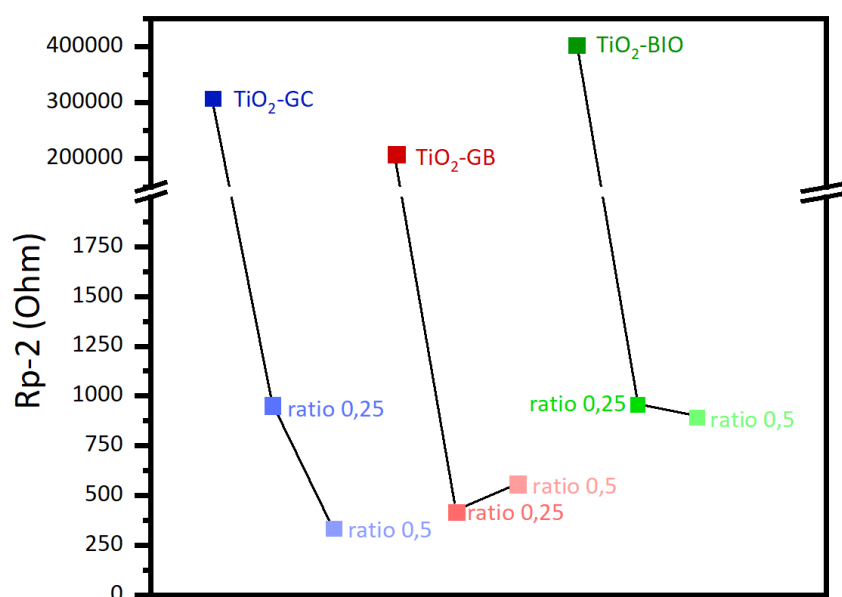


Figure 57. Comparaison des résistances R_{p-2} à l'interface de la couche mince avec l'électrolyte standard dans le noir pour l'ensemble des couches minces.

On voit bien que la présence de l'oxyde de cobalt améliore grandement le transfert de charges à l'interface de la couche mince avec l'électrolyte pour l'ensemble des familles. Cet effet notable est certainement lié à la bonne conductivité électronique de la phase à base de cobalt.

Cependant, alors que la teneur en cobalt la plus élevée (ratio initial Co/Ti égal à 0,5) apparaît nettement comme la plus propice au transfert de charges pour le tensioactif GC, l'influence de la teneur en cobalt est bien moins marquée pour les tensioactifs BIO et GB, avec un effet légèrement positif dans le cas de BIO et au contraire légèrement négatif dans le cas de GB.

En termes de conduction électronique, on ne retrouve pas ici les hiérarchies mises en évidence par C-AFM, ce qui n'est pas anormal étant donné que nous ne sondons ni les mêmes éléments de l'échantillon (surface par EIS, volume par C-AFM), ni aux mêmes échelles (macroscopique pour la EIS, et nanométrique pour la C-AFM).

Néanmoins, la suprématie des échantillons $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ en termes de conduction électronique est confirmée par les deux techniques d'analyse.

3. Caractérisations photo-électrocatalytiques des couches minces

3.1 Voltamétrie cyclique dans un électrolyte standard

Dans la suite de ce paragraphe, nous présentons les résultats des voltamétries cycliques des couches minces dans l'électrolyte $\text{NaOH-Na}_2\text{SO}_4$ considéré comme l'électrolyte standard.

3.1.1 Mode opératoire

Les mesures de voltamétries cycliques sont effectuées sur une interface électrochimique Solartron SI 1287 dans une cellule photoélectrochimique équipée d'une fenêtre en quartz de Pine Research Co, Durham, NC, USA. Le dispositif est identique à celui montré précédemment pour les mesures de spectroscopie d'impédance, y compris s'agissant de l'électrolyte et des électrodes de référence et auxiliaire.

Les analyses sont faites de 0,0 V vs RHE à 2,0 V vs RHE avec une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} . Trois cycles sont réalisés et le dernier est retenu et étudié. Comme pour les mesures d'impédances, les mesures sont faites dans le noir, sous irradiations xénon et UV.

3.1.2 Interprétation des voltamogrammes dans l'électrolyte standard

La Figure 58 est un exemple de voltamogramme des couches minces de type TiO_2 , ils sont exploités selon trois critères quantitatifs illustrés sur la Figure 58.a : le courant maximal (J_{max}) mesuré à 2,0 V vs RHE, le potentiel onset (E_{onset}) déterminé par régression linéaire sur la partie supérieure du cycle du voltamogramme ainsi que le courant onset associé (J_{onset}).

En considérant les courants (au potentiel maximal ou au potentiel onset), nous pouvons calculer les rendements faradiques théoriques d'après la Loi de Faraday. Plus le courant mesuré est élevé, plus le rendement faradique théorique est grand, c'est-à-dire plus la production d'hydrogène à la contre-électrode est a priori importante. Le potentiel onset indique quant à lui la tension minimale nécessaire pour amorcer la production d'hydrogène. Moins celui-ci est élevé, moins d'énergie est alors nécessaire pour produire de l'hydrogène.

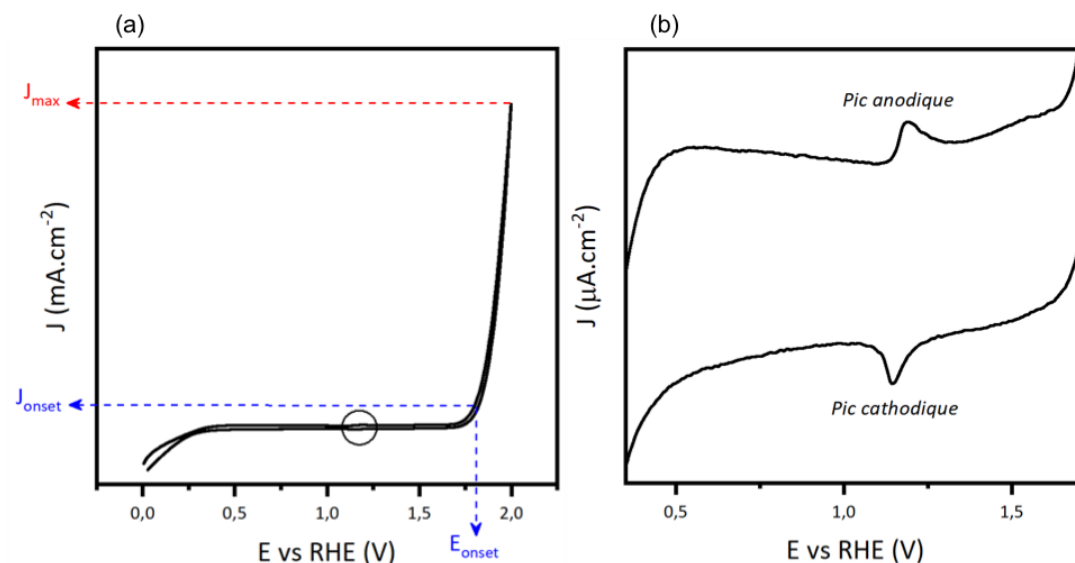


Figure 58. (a) Exemple d'un voltamogramme pour les couches de type TiO_2 et (b) zoom sur les transitions redox correspondantes.

L'exploitation qualitative de ces voltamogrammes montre deux transitions redox observables sur la Figure 58.b par un pic anodique à $\approx 1,19$ V et un pic cathodique à $\approx 1,15$ V. Le pic anodique correspondant à la présence de lacunes d'oxygènes et de titane Ti^{3+} interstitiel dû à des défauts ponctuels de surface. La présence de lacune d'oxygène provient du départ d'un atome d'oxygène du réseau ce qui génère une réduction de la surface du TiO_2 et ainsi induit la présence de Ti^{3+} interstitiel. Les lacunes d'oxygènes et les titanes interstitiels forment des niveaux donneurs dans le diagramme d'énergie du TiO_2 . Le pic cathodique quant à lui correspond à des lacunes de titane Ti^{4+} ; leur formation joue un rôle majeur dans la compensation de charge créant ainsi des sites actifs de type accepteur dans le TiO_2 ^{167,168}.

En ce qui concerne les voltamogrammes pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, la Figure 59.a en montre un exemple où l'on voit apparaître un nouveau pic cathodique propre à la présence de Co_3O_4 car non présent sur les précédents voltamogrammes. Sur le zoom de ce voltamogramme (Figure 59.b), le pic cathodique est visible à $\approx 1,45$ V ; celui-ci correspond à la réduction du Co^{4+} en Co^{3+} . Pour les deux autres pics visibles, il est difficile de dire s'ils correspondent aux deux pics du TiO_2 vu précédemment ou s'ils correspondent à l'oxydation $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ et à la réduction $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ ^{169,170}. Dans le premier cas, ils seraient alors moins intenses et à des valeurs de potentiels plus faibles sûrement à cause de la présence de l'oxyde de cobalt ($\approx 1,05$ V pour le pic anodique et $\approx 1,10$ V pour le pic cathodique).

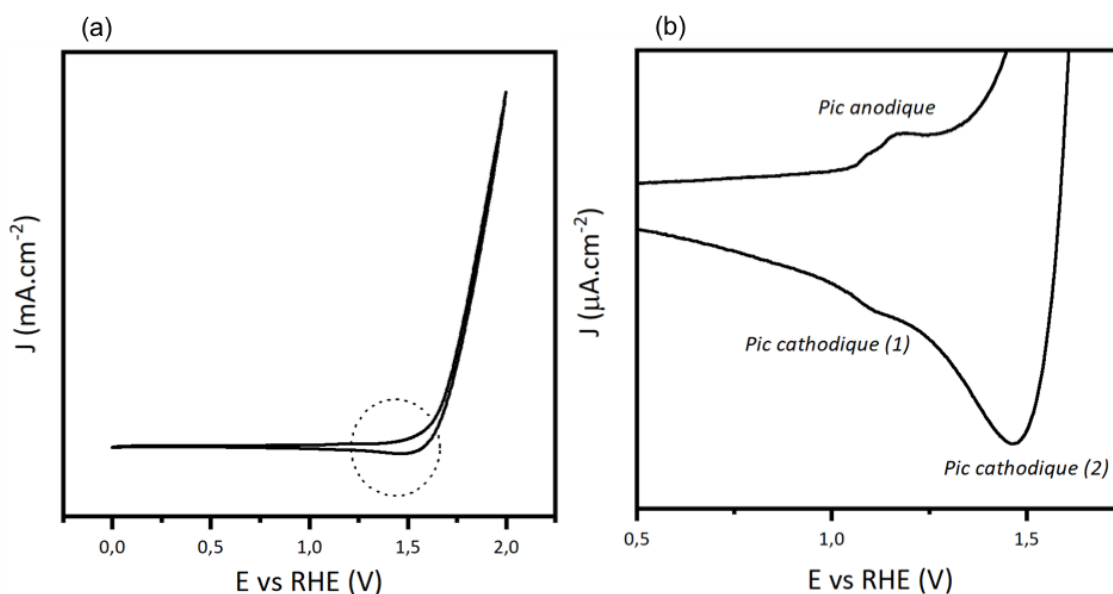


Figure 59. (a) Exemple d'un voltamogramme pour les couches de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ et (b) zoom sur les transitions redox correspondantes.

3.1.2.1 Couches minces de type TiO_2

Les voltamogrammes des couches minces de TiO_2 sont représentés sur les Figure 60 et Figure 61. Pour chaque échantillon, trois voltamogrammes sont présentés sur la Figure 60 : celui effectué dans le noir (ligne noire), celui effectué sous irradiation xénon (ligne rouge) et UV (ligne bleue). La Figure 61 quant à elle rassemble les voltamogrammes des trois échantillons sous illumination UV uniquement.

Nous observons trois phénomènes différents sur les voltamogrammes. Aux plus bas potentiels (inférieurs au potentiel de bande plate), l'apparition d'une couche d'accumulation provenant de l'excès d'électrons se traduit par la création d'une zone de charge et d'une flexion de bande vers le bas. L'étendue de la zone de potentiels concernés varie légèrement selon les tensioactifs utilisés, allant de 0,0 V à 0,25 V environ pour $\text{TiO}_2\text{-GC}$ et $\text{TiO}_2\text{-BIO}$ et quasi-insignifiante pour $\text{TiO}_2\text{-GB}$. Au-delà de ces plages de potentiel, le potentiel est suffisant pour que la concentration des charges du volume et de la surface soient identiques au niveau de Fermi du TiO_2 , les bandes ne subissant alors aucune perturbation jusqu'à atteindre le potentiel onset. Nous observons alors une couche d'inversion ; les électrons passent alors vers le circuit externe créant à nouveau une zone de charge se traduisant cette fois par une flexion de bande vers le haut. C'est donc à partir du potentiel onset que le potentiel est supérieur à celui du potentiel de bande plate. On verra par la suite que ces phénomènes sont observés de manière plus ou moins prononcée pour l'ensemble des couches minces (y compris celles contenant du cobalt).

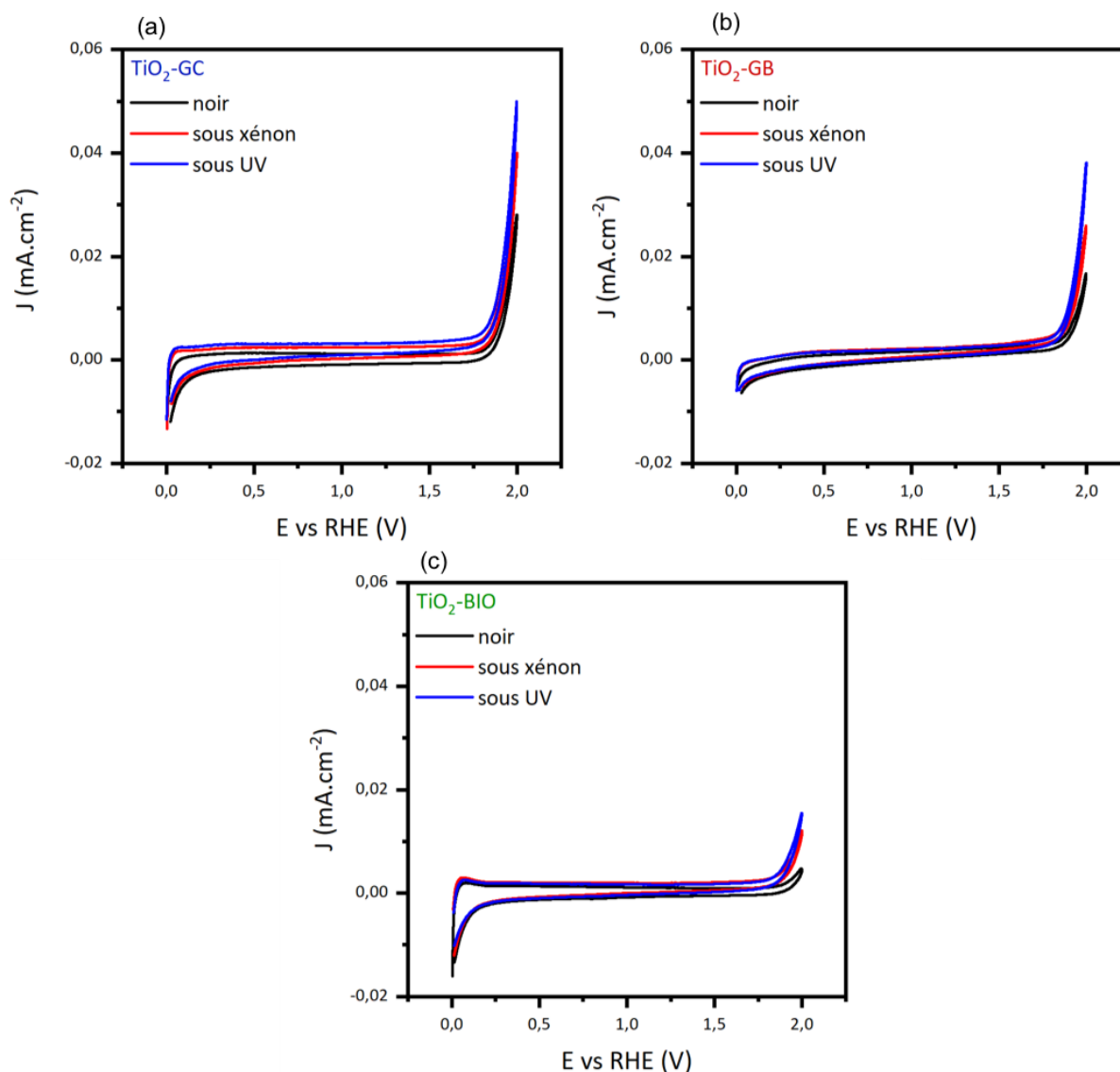


Figure 60. Voltammogrammes des couches minces de TiO_2 dans le noir et sous irradiation UV pour (a) TiO_2 -GC, (b) TiO_2 -GB et (c) TiO_2 -BIO.

Pour les trois familles (Figure 61), nous observons un courant résiduel dans le noir, preuve d'une activité électrocatalytique des couches minces de TiO_2 (indépendamment de l'illumination), dont nous verrons plus loin que l'effet est accru suite à l'ajout de l'oxyde de cobalt. Nous observons surtout un effet positif de la lumière sur l'intensité des courants mesurés, l'irradiation sous lampe UV et sous lampe xénon permettant d'accroître les courants par rapport aux conditions dans le noir. La différence entre le courant relevé sous irradiation et dans le noir est appelé photocourant (J_{ph}). Celui-ci semble similaire pour les couches TiO_2 -GC (Figure 60.a) et TiO_2 -GB (Figure 60.b) et supérieur à celui de la couche TiO_2 -BIO (Figure 60.c).

Les couches $\text{TiO}_2\text{-GC}$ et $\text{TiO}_2\text{-GB}$ auraient donc une photoactivité supérieure à celle de $\text{TiO}_2\text{-BIO}$, ce qui est corrélé avec la surface spécifique des matériaux ($S_{\text{TiO}_2\text{-GC}} > S_{\text{TiO}_2\text{-GB}} > S_{\text{TiO}_2\text{-BIO}}$).

Les courants sous irradiation UV sont supérieurs à ceux sous irradiation xénon, ce qui est logique étant donné l'absorption du TiO_2 dans le domaine UV. C'est pour cela que pour ce type de couche nous discuterons principalement des courants sous irradiation UV, l'ensemble des données étant tout de même regroupé dans le Tableau 14.

Les valeurs des courants et des potentiels onset issus des figures 61 et 62 sont regroupées dans le Tableau 14. Les potentiels onset, égaux à 1,84 V pour $\text{TiO}_2\text{-GC}$ et $\text{TiO}_2\text{-GB}$ et à 1,85 V pour $\text{TiO}_2\text{-BIO}$, sont bien dans la gamme des potentiels onset recensés dans la littérature (entre 1,8 et 2,7 V).

Les courants au potentiel onset dans le noir sont tous équivalents (autour de 1 à 3 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) quel que soit l'échantillon. Concernant les courants onset sous UV, ils sont croissants dans l'ordre suivant : $\text{TiO}_2\text{-BIO}$ (3 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), $\text{TiO}_2\text{-GB}$ (6 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), $\text{TiO}_2\text{-GC}$ (7 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ainsi $\text{TiO}_2\text{-GC}$ serait la couche la plus intéressante des trois, car caractérisée par le couple potentiel onset/courant le plus propice à l'amorce d'une production d'hydrogène avec le plus grand rendement et le moins d'énergie à fournir.

Tableau 14. Données provenant de l'interprétation des voltamogrammes réalisés sur les couches minces de TiO_2 dans l'électrolyte standard.

Échantillon	E_{onset} (V)	J_{onset} noir (mA/cm^2)	J_{onset} xénon (mA/cm^2)	J_{onset} UV (mA/cm^2)	J_{max} noir (mA/cm^2)	J_{max} xénon (mA/cm^2)	J_{max} UV (mA/cm^2)
$\text{TiO}_2\text{-GC}$	1,84	0,003	0,005	0,007	0,029	0,041	0,051
$\text{TiO}_2\text{-GB}$	1,84	0,003	0,005	0,006	0,017	0,026	0,038
$\text{TiO}_2\text{-BIO}$	1,85	0,001	0,003	0,003	0,005	0,012	0,016

Si on compare maintenant les courants maximums (mesurés à 2,0 V), que ce soit dans le noir ou sous irradiation, c'est la couche mince $\text{TiO}_2\text{-GC}$ qui produit le plus de courant avec des densités de courant respectivement égales à 29 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 41 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 51 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans le noir, sous xénon et sous UV. C'est également la couche mince qui possède le photocourant (J_{ph}) le plus élevé c'est-à-dire celle caractérisée par le plus grand écart entre le courant mesuré dans le noir et sous lumière UV. La couche $\text{TiO}_2\text{-GB}$ présente de ce point de vue des performances intermédiaires mais relativement proches de celle de $\text{TiO}_2\text{-GC}$ tandis que la couche $\text{TiO}_2\text{-BIO}$ est la moins performante.

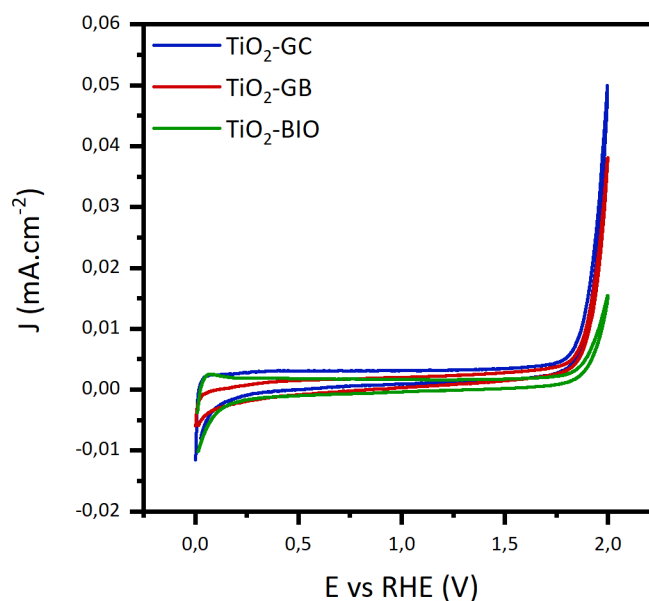


Figure 61. Voltamogrammes des couches minces de TiO_2 sous irradiation UV.

Donc finalement, il apparaît clairement que les couches TiO_2 -GC et TiO_2 -GB présentent de meilleures propriétés photo-électrocatalytiques que la couche TiO_2 -BIO.

Dans le cas des couches de type TiO_2 , l'activité photo-électrocatalytique semble donc être plus contrôlée par la photoactivité des couches ($J_{\text{ph-GC}} > J_{\text{ph-GB}} > J_{\text{ph-BIO}}$) et de ce fait par leur surface spécifique ($S_{\text{TiO}_2\text{-GC}} > S_{\text{TiO}_2\text{-GB}} > S_{\text{TiO}_2\text{-BIO}}$) que par leur capacité de transfert de charge ($R_{\text{p-2GB}} < R_{\text{p-2GC}} < R_{\text{p-2BIO}}$), même si les deux paramètres vont dans le sens de l'infériorité de la couche obtenue à partir de BIO.

3.1.2.2 Couches minces de type TiO_2 -CoN0,25

La Figure 62 représente les voltamogrammes pour la couche mince TiO_2 -CoN0,25-GC dans le noir (ligne noire), sous irradiation xénon (ligne rouge) et sous irradiation UV (ligne bleue).

Il est très difficile de distinguer les trois différents profils, ce qui est la preuve de l'absence d'un net effet de la lumière sur les propriétés fonctionnelles de cette couche. Cela est plus flagrant pour les couches à base de GB et BIO contenant une faible teneur en cobalt, dont les profils (totalement superposables quelles que soient les conditions d'illumination) sont présentés en annexe 13. La couche mince TiO_2 -GC est la seule qui produit un photocourant ; celui-ci est cependant très faible comparé aux valeurs de courant induites par cette couche ($J_{\text{pH xénon}} = 25 \mu\text{A.cm}^{-2}$ et $J_{\text{pH UV}} = 35 \mu\text{A.cm}^{-2}$).

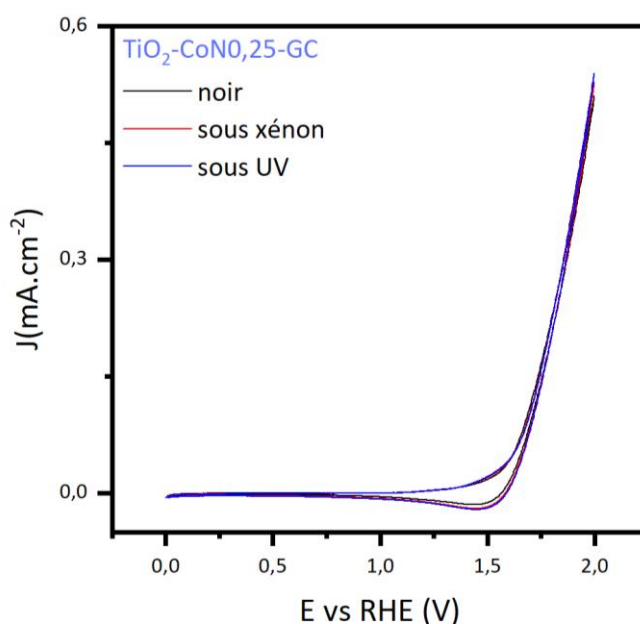


Figure 62. Voltammogrammes de la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$ dans le noir, sous irradiation xénon et sous irradiation UV.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 15, les valeurs des potentiels onset et des courants pour l'ensemble des couches contenant de faibles teneurs en cobalt (ratio 0,25).

Concernant les potentiels onset, ils sont pour ainsi dire tous équivalents (compris entre 1,62 et 1,67 V) quelle que soit la couche. Et ils sont surtout nettement inférieurs ($\sim 0,2$ V environ) à ceux des couches sans cobalt présentées précédemment. Cela signifie que l'ajout de l'oxyde de cobalt permet de faciliter l'activité (photo-)électrocatalytique* des couches vis-à-vis de l'oxydation de l'eau d'un point de vue thermodynamique.

Tableau 15. Données provenant de l'interprétation des voltammogrammes des couches minces de $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ dans l'électrolyte standard.

Échantillon	E_{onset} (V)	J_{onset} noir (mA/cm ²)	J_{onset} xénon (mA/cm ²)	J_{onset} UV (mA/cm ²)	J_{max} noir (mA/cm ²)	J_{max} xénon (mA/cm ²)	J_{max} UV (mA/cm ²)
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$	1,62	0,052	0,050	0,050	0,504	0,529	0,539
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$	1,64	0,082	0,085	0,077	1,051	1,036	0,988
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$	1,67	0,056	0,041	0,033	0,614	0,579	0,557

* À ce stade du manuscrit et pour la suite, la mise entre parenthèses du terme « photo- » fait référence à la production de courant sans effet photoinduit avéré.

Le deuxième effet notablement positif de l'ajout du cobalt est la nette augmentation des intensités de courants récoltés ; ceux-ci ont été globalement multipliés par 10 pour les courants au potentiel onset et par 100 pour les courants maximums, par rapport à ceux des couches minces exemptes de cobalt.

Ainsi l'ajout de l'oxyde de cobalt permet une importante amélioration de l'activité (photo-)électrocatalytique des couches vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'eau également d'un point de vue cinétique. Cette amélioration de l'activité (photo-)électrocatalytique des points de vue thermodynamique et cinétique, totalement indépendante des conditions d'illumination, pourrait s'expliquer par le gain en capacité de transfert de charges apporté par l'oxyde de cobalt (comme montré précédemment par EIS).

Cette fois-ci, nous choisissons de discuter principalement des courants mesurés sous irradiation xénon. Nous privilégions cette irradiation car elle propose une plus large gamme spectrale contenant le domaine du visible où l'oxyde de cobalt absorbe. La Figure 63 compare les trois voltamogrammes des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ sous irradiation xénon.

Nous pouvons voir que la couche obtenue avec le tensioactif GB produit beaucoup plus de courant (différentiel d'un facteur 1,5 à 2,3) que les deux autres types de couches, et ce quel que soit le potentiel de référence (onset ou 2,0 V) et les conditions d'illumination. C'était déjà le cas pour cette même couche exempte de cobalt aux forts potentiels.

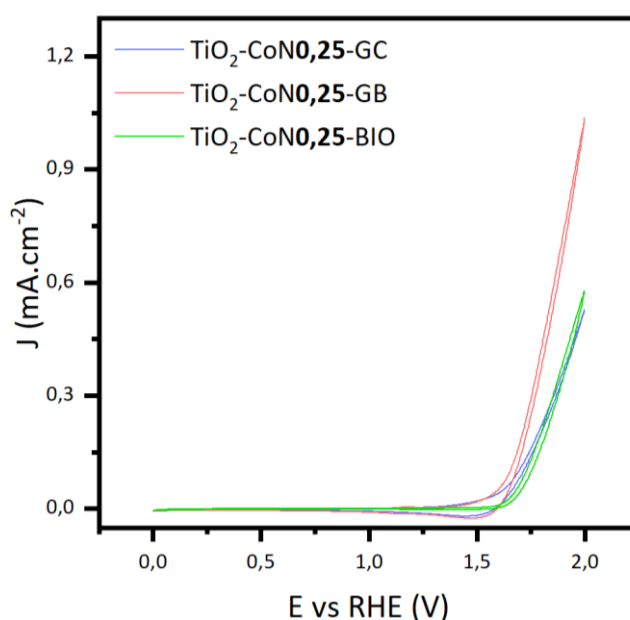


Figure 63. Voltamogrammes des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ sous irradiation xénon.

Étant donné une quasi inexistence de la photoactivité des couches minces (J_{ph} uniquement pour la couche $TiO_2-CoNO_{0,25}-GC$), nous voyons ici que les propriétés (photo-)électrocatalytiques des couches minces à faible teneur en cobalt sont contrôlées par la conduction électronique. La hiérarchie mise en évidence par voltamétrie cyclique selon la nature du tensioactif est en effet la même que celles montrées par C-AFM ($TiO_2-CoNO_{0,25}-GB \gg TiO_2-CoNO_{0,25}-GC \approx TiO_2-CoNO_{0,25}-BIO$) et par spectroscopie d'impédance ($Rp-2_{GB} < Rp-2_{GC} \approx Rp-2_{BIO}$).

3.1.2.3 Couches minces de type $TiO_2-CoNO_{0,5}$

La Figure 64 représente les voltamogrammes pour la couche mince $TiO_2-CoNO_{0,5}-GB$ dans le noir (ligne noire), sous irradiation xénon (ligne rouge) et sous irradiation UV (ligne bleue). Il n'y a que pour cette couche à base de GB que l'effet de la lumière est visible ; les profils de courant sous illumination étant plus intenses que celui dans le noir, un photocourant est mesurable. Il est d'autant plus important sous UV que sous xénon ($J_{pH \text{ xénon}} = 129 \mu A.cm^{-2}$ et $J_{pH \text{ UV}} = 172 \mu A.cm^{-2}$), ce qui met en avant la photoactivité du TiO_2 . Pour les couches à base de GC ou BIO (voir annexe 13) comme pour toutes celles contenant moins de cobalt (étudiées dans la partie précédente), l'effet de la lumière est quasi-insignifiant.

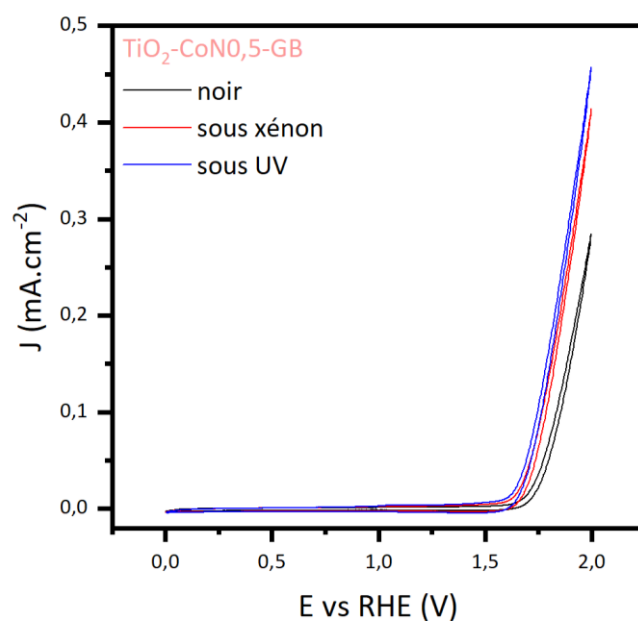


Figure 64. Voltamogrammes de la couche mince $TiO_2-CoNO_{0,5}-GB$ dans le noir, sous irradiation xénon et sous irradiation UV.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 16 les valeurs des potentiels onset et des courants pour l'ensemble des couches contenant une forte teneur en cobalt (ratio 0,5).

Concernant les potentiels onset, ils sont équivalents à ceux calculés précédemment pour le ratio de cobalt 0,25 dans le cas des couches à base de GC et BIO (1,61-1,62 V) et plus élevé pour la couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ (1,74 V) dont le comportement thermodynamique semble se rapprocher de la couche TiO_2 exempte de cobalt.

En termes de courants, on retrouve ici pour un ratio initial en cobalt de 0,5 (comme pour celui de 0,25) un fort gain par rapport aux couches minces exemptes de cobalt, ce qui confirme la nette amélioration de l'activité (photo-)électrocatalytique sous l'effet de l'ajout de cobalt, probablement liée à l'augmentation de la conductivité électronique des matériaux comme déjà évoquée précédemment.

Plus précisément, il apparaît que l'augmentation de la teneur en cobalt (comparaison des courants recensés dans les tableaux 14 et 15) induit une augmentation des courants (jusqu'à un facteur 3 dans certaines conditions d'illumination ou de potentiel) pour les couches à base de GC et BIO, tandis que l'effet s'avère au contraire négatif (jusqu'à un facteur 2 dans certaines conditions) pour la couche à base de GB.

Tableau 16. Données provenant de l'interprétation des voltamogrammes des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$.

Échantillon	E_{onset} (V)	J_{onset} noir (mA/cm ²)	J_{onset} xénon (mA/cm ²)	J_{onset} UV (mA/cm ²)	J_{max} noir (mA/cm ²)	J_{max} xénon (mA/cm ²)	J_{max} UV (mA/cm ²)
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$	1,62	0,139	0,115	0,110	1,566	1,570	1,544
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$	1,74	0,031	0,073	0,098	0,285	0,414	0,457
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$	1,61	0,079	0,072	0,077	0,841	0,824	0,848

Ces évolutions sont totalement corrélées avec celles des résistances de transfert de charge mesurées par EIS (diminution des R_{p-2} pour GC et BIO et augmentation pour GB), ce qui va encore une fois dans le sens d'un contrôle des propriétés (photo-)électrocatalytiques par la conductivité électronique des matériaux.

Ainsi le meilleur matériau de la famille à forte teneur en cobalt est $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ (comme mis en évidence sur la Figure 65 dans le cas de l'irradiation Xénon), suivi de celui à base de BIO, puis de celui à base de GB. Malgré une très bonne photoactivité de la couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ (J_{ph} élevé), cette hiérarchie met une nouvelle fois en évidence, que pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, c'est la conduction électronique (en C-AFM, $GC > BIO > GB$ et en EIS, $R_{p-2_{GC}} < R_{p-2_{GB}} < R_{p-2_{BIO}}$) qui contrôle les propriétés (photo-)électrocatalytiques.

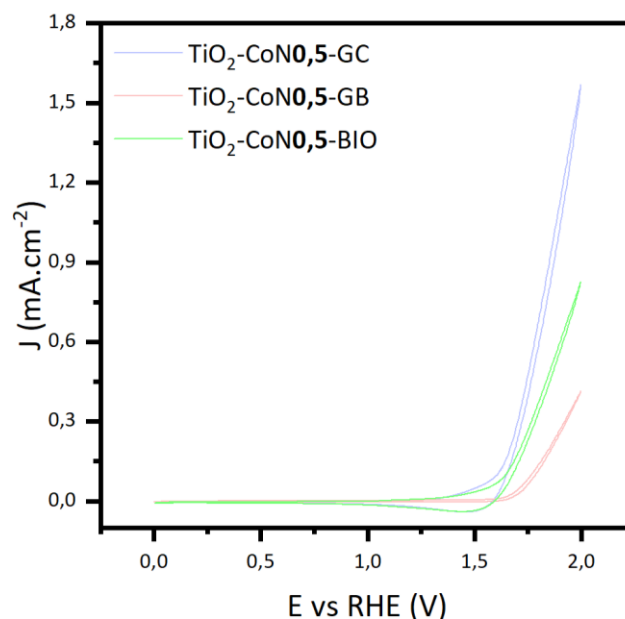


Figure 65. Voltammogrammes des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}$ sous irradiation xénon.

3.1.2.4 Comparaison des voltammogrammes par famille de tensioactifs

Sous un angle de vue différent, la Figure 66 compare par famille de tensioactifs, les voltammogrammes sous irradiation xénon de l'ensemble des couches minces.

Pour le tensioactif GC (Figure 66.a), nous pouvons voir que plus la quantité d'oxyde de cobalt est importante plus les intensités de courants sont grandes. Le meilleur échantillon est donc $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-GC}$ avec un courant maximal de $1,570 \text{ mA.cm}^{-2}$ à $2,0 \text{ V}$.

Pour le tensioactif GB (Figure 66.b), l'ajout de l'oxyde de cobalt a un effet positif à faible teneur (ratio initial de 0,25) mais devient néfaste en trop grande quantité (ratio initial de 0,5). Pour ce tensioactif c'est donc la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,25}\text{-GB}$ qui est la plus performante avec un courant maximal de $1,036 \text{ mA.cm}^{-2}$ à $2,0 \text{ V}$.

Enfin, pour le tensioactif BIO, nous avons la même hiérarchie que pour GC. L'ajout de l'oxyde de cobalt est positif : plus cet ajout est important, plus les courants le sont également. C'est donc $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-BIO}$ qui donne le meilleur courant maximal avec $0,824 \text{ mA.cm}^{-2}$ à $2,0 \text{ V}$.

On retrouve la hiérarchie précédemment évoquée pour les matériaux contenant du cobalt, directement liée aux propriétés de conduction électronique des matériaux.

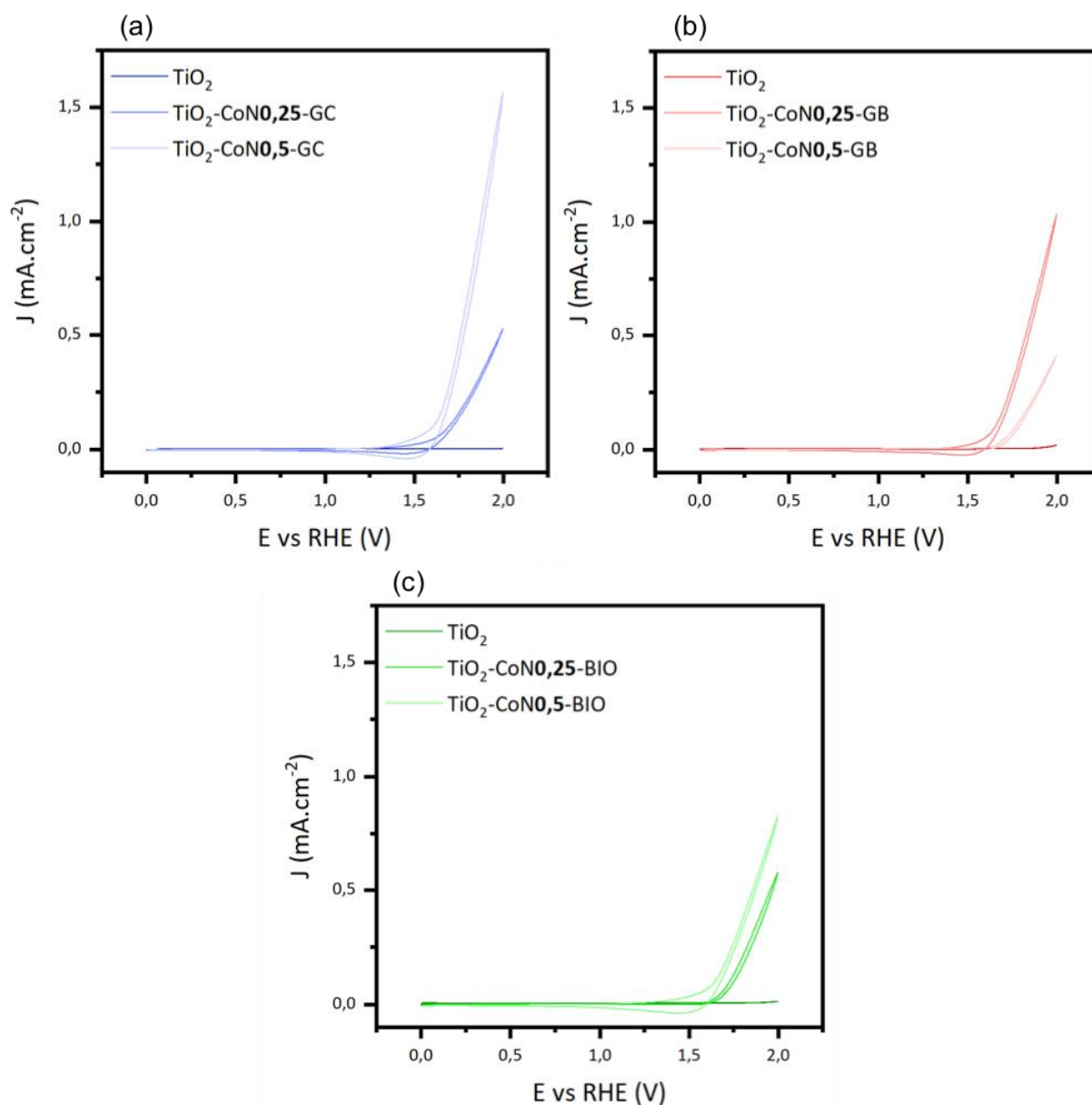


Figure 66. Voltammogrammes des couches minces sous irradiation xénon pour le tensioactif (a) GC, (b) GB et (c) BIO.

Par ailleurs, si l'on faisait le même bilan sous irradiation UV, on constaterait également que l'ajout de cobalt favorise l'activité (photo-)électrocatalytique, ce qui prouve finalement que la gamme spectrale influence peu les corrélations structure/propriétés, contrairement à ce qu'on aurait pu croire du fait des énergies de bandes des deux oxydes mis en jeu dans les matériaux étudiés.

3.2 Stabilité en courant et production d'hydrogène des couches minces dans l'électrolyte standard

Par manque de temps, seules les couches synthétisées avec le tensioactif GC ont pu être caractérisées plus en avant.

Pour évaluer la stabilité en courant des couches minces à base de GC, nous avons choisi de réaliser des mesures de chronoampérométrie. Puis, des premières mesures de production effective d'hydrogène ont été faites par micro chromatographie en phase gazeuse (μ -GC).

3.2.1 Mesures de chronoampérométrie dans l'électrolyte standard des couches minces synthétisées à partir du tensioactif GC

3.2.1.1 Mode opératoire

Les mesures de chronoampérométrie sont réalisées sur les mêmes couches que celles des mesures de voltamétrie cyclique mais le dispositif électrochimique change au niveau de la cellule. La cellule utilisée ici est celle pour la production d'hydrogène ; elle est dotée d'une sortie de gaz et peut donc être reliée à la μ -GC que nous utiliserons par la suite. Avant de démarrer la mesure, la couche est irradiée avec la source de lumière choisie et mise sous flux d'argon pendant 15 min. Les analyses sont faites au potentiel onset rehaussé de 0,2 V pour chaque couche mince pendant une durée de 3h sous irradiation UV ou xénon. Le rehaussement du potentiel est fait pour assurer une production d'hydrogène notable et de fait quantifiable.

3.2.1.2 Interprétation des mesures de chronoampérométrie

Les profils de chronoampérométrie sous UV des couches minces synthétisées avec le tensioactif GC sont présentés sur la Figure 67.

À leur potentiel onset respectif rehaussé de 2,0 V, les couches minces montrent le même comportement d'un point de vue de la stabilité du courant mesuré. Nous pouvons voir que ce courant est globalement stable malgré quelques fluctuations surement relatives à la mesure en elle-même. La chute de courant notable au début de l'analyse est peut-être due soit au temps nécessaire au potentiostat pour évaluer la bonne gamme de courant, soit liée à une relaxation dans le cheminement des électrons.

Comme nous l'avons vu par voltamétrie cyclique, les courants des couches de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ sont supérieurs à ceux de la couche exempte de cobalt alors que le potentiel appliqué est plus faible. Cela conforte le fait que l'ajout d'oxyde de cobalt permet d'améliorer la réaction d'oxydation de l'eau des points de vue thermodynamique et cinétique. La hiérarchie des propriétés (photo-)électrocatalytiques reste donc inchangée dans le temps (par rapport aux résultats instantanés issus de la voltamétrie) : $\text{TiO}_2\text{-GC} < \text{TiO}_2\text{-CoNO}_{25}\text{-GC} < \text{TiO}_2\text{-CoNO}_{5}\text{-GC}$.

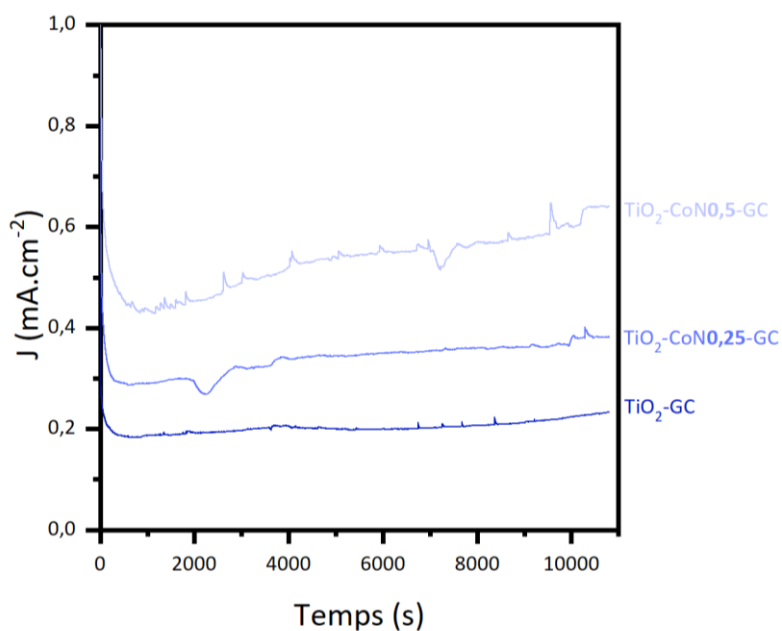


Figure 67. Profils de chronoampérométrie sous irradiation UV pour les couches minces avec le tensioactif GC dans l'électrolyte standard.

Notre souhait étant d'accroître l'absorption des couches minces dans le domaine du visible, nous comparons sur la Figure 68, les mesures de chronoampérométrie de la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-GC}$ sous irradiation xénon (ligne rouge) et UV (ligne bleue). Seule cette couche a été caractérisée par manque de temps ; c'est la meilleure de celles obtenues à partir du tensioactif GC. D'un point de vue de la stabilité en courant, la couche mince présente une bonne stabilité sous les deux irradiations.

En ce qui concerne les courants mesurés, lors de la comparaison des irradiations en voltamétrie cyclique, la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-GC}$ avait montré une légère baisse de courant lors du passage de la lampe xénon à la lampe UV. Or ici, en chronoampérométrie, les courants induits sous UV sont environ égaux au double de ceux sous xénon. La mesure ponctuelle faite par voltamétrie cyclique ne semblait pas pouvoir mettre en évidence cet écart notable entre les deux irradiations, tandis qu'en chronoampérométrie, en laissant la couche mince se « charger » grâce aux photons (15 min d'irradiation avant la prise de mesure), on peut nettement observer cet effet.

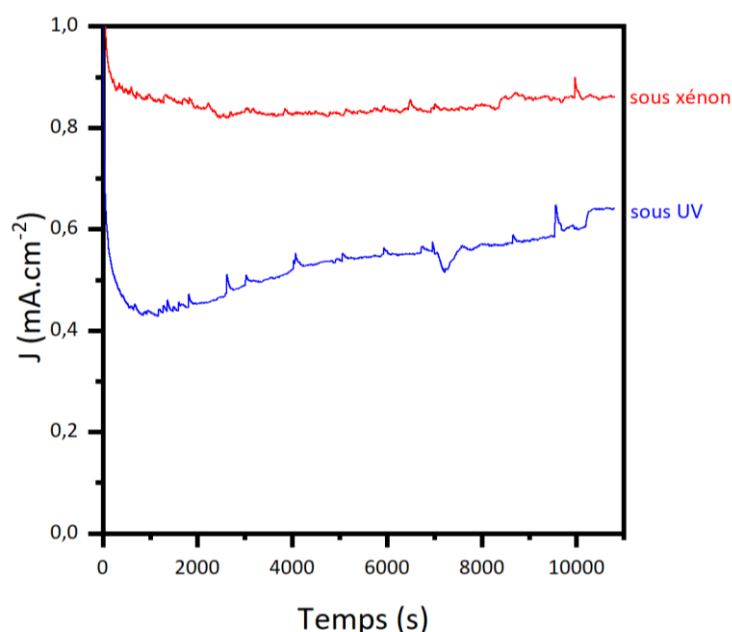


Figure 68. Profils de chronoampérométrie de la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ sous irradiations xénon et UV dans l'électrolyte standard.

Cette différence entre les profils de chronoampérométrie nous montre que la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ présente les meilleures propriétés (photo-)électrocatalytiques dans une gamme spectrale étendue au domaine du visible grâce à l'oxyde de cobalt.

3.2.2 Production d'hydrogène dans l'électrolyte standard pour les couches synthétisées avec le tensioactif GC

3.2.2.1 Mode opératoire

Le dispositif électrochimique ainsi que les conditions d'analyses sont les mêmes que lors des mesures de chronoampérométrie. La mesure de la production effective d'hydrogène est réalisée à l'aide d'une micro GC 990 avec une colonne MS5A SS. La $\mu\text{-GC}$ permet de ponctionner un volume défini du nuage gazeux de la cellule puis grâce à la colonne MS5A SS les gaz présents dans celui-ci sont identifiés. Le temps d'injection est de 200 ms avec une température d'injecteur de 90°C et de colonne de 145°C pour une pression de 28 Psi. La durée de l'analyse est de 60 secondes, le nuage gazeux étant ponctionné toutes les 30 minutes sur une durée de 3h.

3.2.2.2 Production d'hydrogène par les couches minces synthétisées à partir du tensioactif GC dans l'électrolyte standard

L'analyse par $\mu\text{-GC}$ permet l'obtention d'un chromatogramme (Figure 69) indiquant les pics relatifs aux différents gaz identifiés par la colonne. Nous observons de l'hydrogène, du dioxygène et du diazote. Ces gaz sont caractérisés par des temps de rétention respectivement égaux à 36,88 s pour l' H_2 , 40,89 s pour l' O_2 et 43,43 s pour le N_2 .

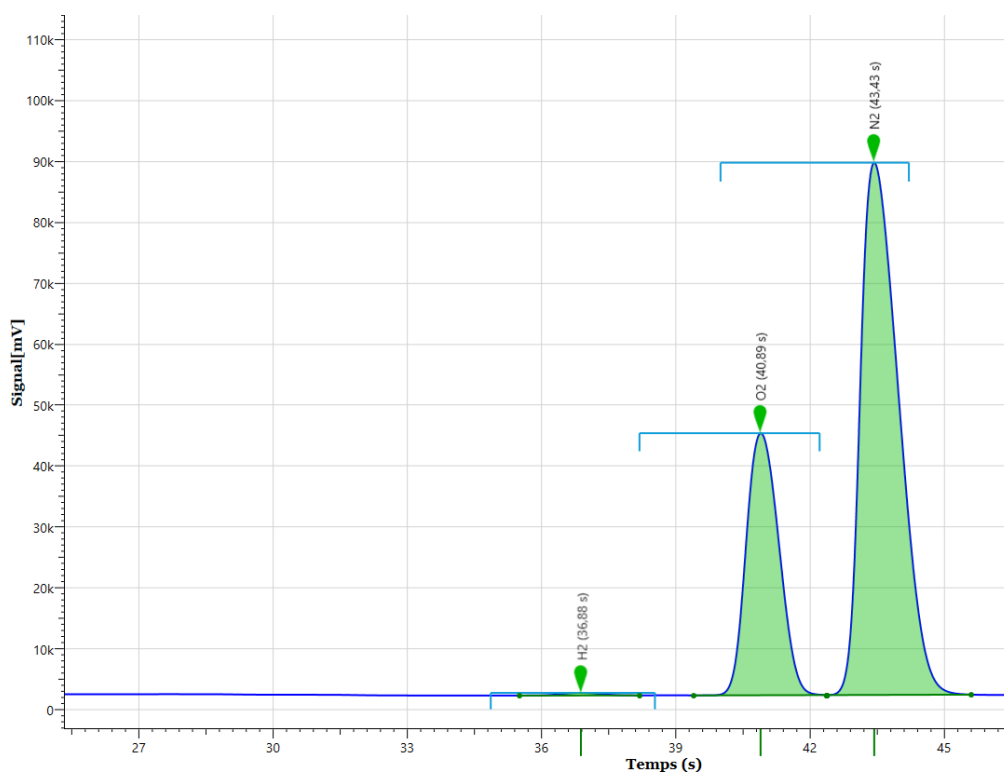


Figure 69. Exemple d'un chromatogramme obtenu lors de l'analyse par micro GC.

Grâce à une courbe d'étalonnage, nous pouvons déterminer le pourcentage volumique de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote présents dans le volume gazeux ponctionné. Les mesures propres à l'hydrogène sont présentées par la suite, celle relatives à l'oxygène et l'azote ne seront pas présentés dans ces travaux. La Figure 70 montre le pourcentage volumique de l'hydrogène produit sous irradiation UV par les trois couches obtenues à partir du tensioactif GC.

On observe un retard dans le temps de la production d'hydrogène d'autant plus faible que les couches contiennent du cobalt. Ainsi, la couche TiO₂-GC commence à produire de l'hydrogène à partir de 2 heures (ou tout au moins la quantité d'hydrogène n'est détectable qu'à partir de cette durée d'analyse), TiO₂-CoN0,25-GC à partir d'une heure et TiO₂-CoN0,5-GC à partir de 30 minutes. En régime permanent, les couches minces à base de cobalt, TiO₂-CoN0,25-GC et TiO₂-CoN0,5-GC, montrent une production d'hydrogène linéaire ce qui semble moins vrai pour la couche TiO₂-GC (néanmoins de profil peu fiable car caractérisé par seulement trois points).

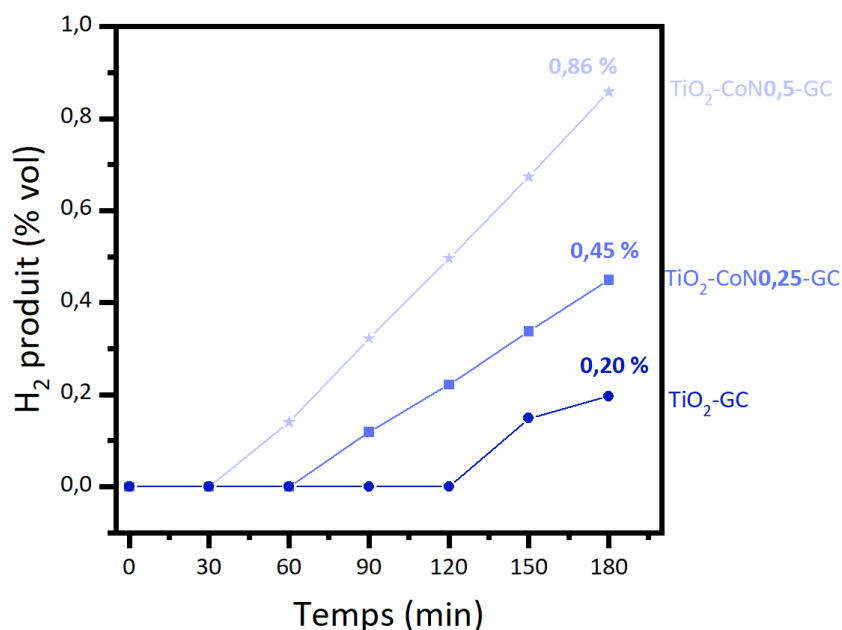


Figure 70. Production d'hydrogène sous irradiation UV avec les couches minces élaborées à partir du tensioactif GC.

En outre, nous pouvons voir que le taux d'hydrogène produit (en %volumique) au bout de 3h augmente avec la quantité d'oxyde de cobalt contenue dans les couches. Ainsi, la couche mince qui produit le plus de H₂ est TiO₂-CoN0,5-GC avec 0,86%vol suivi par TiO₂-CoN0,25-GC avec 0,45%vol puis par TiO₂-GC avec 0,20%vol. Ces % volumiques ne sont pas transposables en taux de production en mol.h⁻¹ dans nos conditions d'analyses[†].

Néanmoins, nous pouvons remarquer le fait que la hiérarchie du taux d'hydrogène produit en % volumique est conforme aux résultats issus de la voltamétrie cyclique et de la chronoampérométrie, mettant en évidence la suprématie de l'échantillon TiO₂-CoN0,5-GC en termes de densité de courant dans cette famille de matériaux.

3.2.2.3 Production d'hydrogène par la couche mince de TiO₂-CoN0,5-GC sous irradiation xénon et UV dans l'électrolyte standard

Pour terminer ce chapitre et de la même manière que lors des mesures de chronoampérométrie, nous avons réalisé les mesures de production d'hydrogène sur la couche TiO₂-CoN0,5-GC sous irradiation xénon pour comparer ces résultats à ceux sous irradiation UV présentés précédemment (Figure 70).

[†] Nous n'avons pas les données du constructeur sur la μ -GC pour pouvoir estimer le volume prélevé et donc pouvoir évaluer des débits molaires de production d'hydrogène.

Sur la Figure 71, nous pouvons voir que le % volumique d'hydrogène produit sous irradiation xénon (ligne étoilée rouge) est deux fois plus important que celui sous irradiation UV (ligne étoilée bleue) avec 1,64%vol et 0,86%vol respectivement.

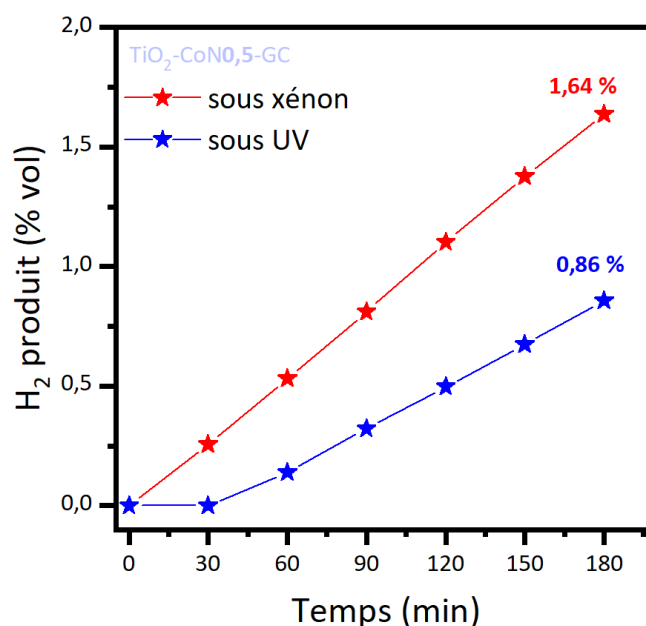


Figure 71. Production d'hydrogène pour la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ sous irradiation xénon et UV.

Ces résultats sont cohérents avec ceux issus des mesures de chronoampérométrie pour la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ qui montre des densités de courants au bout de 3 h d'analyse plus importants sous irradiation xénon (de l'ordre de $0,9 \text{ mA/cm}^2$) que sous irradiation UV (de l'ordre de $0,6 \text{ mA/cm}^2$).

4. Conclusion du chapitre 3

La caractérisation optique par spectroscopie UV-visible-NIR a montré une augmentation de l'absorption des couches minces dans le visible grâce à l'ajout de l'oxyde de cobalt, de manière croissante selon l'augmentation du ratio Co/Ti. Les calculs des valeurs de bandes interdites à partir des diagrammes de Tauc montrent la présence des différentes phases cristallines.

Les propriétés électroniques des couches minces ont été caractérisées de deux manières différentes, par C-AFM (échelle nanométrique et analyse en volume) et par EIS (échelle macroscopique et analyse de surface). Les mesures de courants par C-AFM montrent un effet négatif de la présence de l'oxyde de cobalt, les courants diminuant avec l'augmentation de la teneur en cobalt pour les couches minces. Seule la couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ présente une exception car l'ajout de cobalt rend la détection de courant possible, alors qu'aucun courant n'était collecté sans cobalt. En revanche, la proportion de surface conductrice des couches

minces a augmenté avec l'ajout de l'oxyde de cobalt (à l'exception près de la couche de $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$) afin d'atteindre 100% pour le ratio 0,5.

D'un autre côté, à l'échelle macroscopique, nous avons constaté une influence positive de l'oxyde de cobalt sur les mesures des résistances de transfert de charge des couches minces ($R_p\text{-2}$) par EIS. On observe une nette diminution de la résistance $R_p\text{-2}$ due à la présence de l'oxyde de cobalt améliorant ainsi le transfert de charges à l'interface de la couche mince avec l'électrolyte pour l'ensemble des tensioactifs.

Concernant les propriétés photo-électrocatalytiques étudiées par voltamétrie cyclique, celles-ci ne sont pas influencées de la même manière selon le type de couche mince. Pour celles de type TiO_2 , une photoactivité importante (J_{ph}) confère aux matériaux une meilleure production de courant (la couche $\text{TiO}_2\text{-GC}$ étant la meilleure parmi les trois tensioactifs) ce qui se corrèle avec la bonne activité photocatalytique du TiO_2 . Tandis que pour les couches de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, une bonne conduction électronique (directement liée à la présence de l'oxyde de cobalt) permet de montrer les meilleures propriétés (photo-)électrocatalytiques. Il semblerait donc que les propriétés (essentiellement de conductivité électronique) de l'oxyde de cobalt aient une influence plus importante que celles de l'oxyde de titane sur l'activité (photo-)électrocatalytique, malgré une plus faible teneur dans les couches de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$.

Pour finir, des mesures de chronoampérométrie et de production de courant ont été réalisées sur les couches de la famille du tensioactif GC. Les résultats ont montré des couches stables en courant dans le temps produisant de l'hydrogène de manière d'autant plus importante que le ratio Co/Ti augmente. Par ailleurs, la comparaison entre l'irradiation xénon et UV a montré que l'absorption dans le domaine spectral a bien été décalée vers le domaine du visible car la production d'hydrogène sous xénon est plus importante que sous UV pour la couche à base de cobalt sélectionnée pour cette mesure ($\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$).

Le chapitre 4 suivant va permettre de sonder les mêmes propriétés photo-électrochimiques non pas dans un électrolyte standard, mais dans un électrolyte pollué, pour s'approcher de conditions inhérentes au traitement de l'eau (envisagé en couplage avec la production d'hydrogène dans de futurs travaux).

Chapitre 4 : Production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau dans un électrolyte pollué

Dans ce chapitre, la caractérisation photocatalytique des poudres via l'étude de la photodégradation de l'acide orange 7 (polluant organique modèle) a pour objectif d'investiguer l'intérêt des matériaux élaborés pour le traitement de l'eau. Les caractérisations photo-électroélectrochimiques du chapitre précédent ont permis de mettre en évidence la capacité des couches minces à produire de l'hydrogène en milieu électrolyte standard. Dans ce chapitre, les mêmes caractérisations (EIS, voltamétrie cyclique et mesure de chronoampérométrie) ainsi que les mesures de production d'hydrogène sont réalisées dans le même électrolyte mais en présence d'AO7 (considéré comme un électrolyte pollué) afin d'étudier si la production d'hydrogène dans un électrolyte pollué par les couches minces synthétisées dans ces travaux de thèse est possible.

Les différentes propriétés seront étudiées de la même manière que dans le chapitre précédent, dans le but de trouver des liens avec les propriétés structurales/texturales des matériaux. En complément, une comparaison entre les résultats obtenus dans l'électrolyte standard et ceux obtenus dans l'électrolyte pollué sera également faite pour répondre à l'objectif principal de ce chapitre.

1. Caractérisation photocatalytique des poudres

1.1 Photodégradation de l'acide orange 7

1.1.1 Mode opératoire

L'acide orange 7 (AO7) est choisi comme polluant modèle (Figure 72) car c'est un colorant qui est bien connu de la littérature et donc souvent utilisé dans les études préliminaires de photodégradation sur de nouveaux matériaux en développement. Sa dégradation est observable à l'œil nu car la cassure de son groupement diazo ($R_2C=N_2$) provoque une décoloration de la solution. Grâce à la loi de Beer-Lambert, nous pourrions étudier sa dégradation dans le temps.

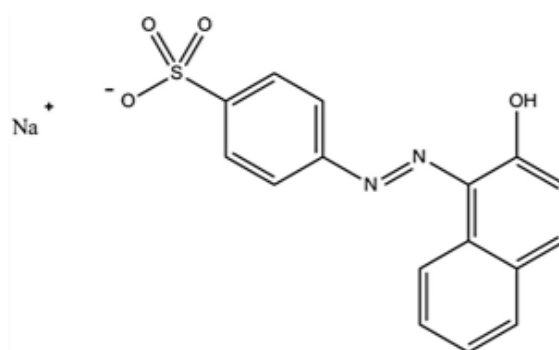


Figure 72. Structure chimique de l'acide orange 7.

La concentration de poudres de matériaux est de 1 mg.mL^{-1} dans 50 mL de solution d'acide orange 7 ($C_0 = 20 \text{ ppm}$). Une distance de 20 cm sépare l'irradiation xénon ou UV de la solution. La durée de suivi de la photodégradation est de 7 h. L'absorbance est relevée à la longueur d'onde maximale de l'acide orange 7 ($\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}$) grâce à un spectrophotomètre UV-Vis (JENWAY 7315 Spectrophotometer) toutes les 15 minutes jusqu'à 1h30 puis toutes les 30 minutes.

1.1.2 Photodégradation de l'AO7 avec les poudres de type TiO_2

La Figure 73 reporte pour les trois poudres de type TiO_2 le rapport entre la concentration C en AO7 et la concentration initiale C_0 en AO7 (20 ppm) en fonction du temps afin d'observer l'évolution de la concentration au cours du temps sous irradiation UV. La ligne noire représente l'évolution de la concentration de la solution d'acide orange 7 témoin ; on constate qu'il n'y a pas de photolyse de l'AO7 sous irradiation UV.

Nous pouvons constater que la poudre TiO_2 -GB est celle qui dégrade le plus l'acide orange 7 avec 84% de taux de dégradation au bout de 7 h, contre 75% pour TiO_2 -BIO et 70% pour TiO_2 -GC.

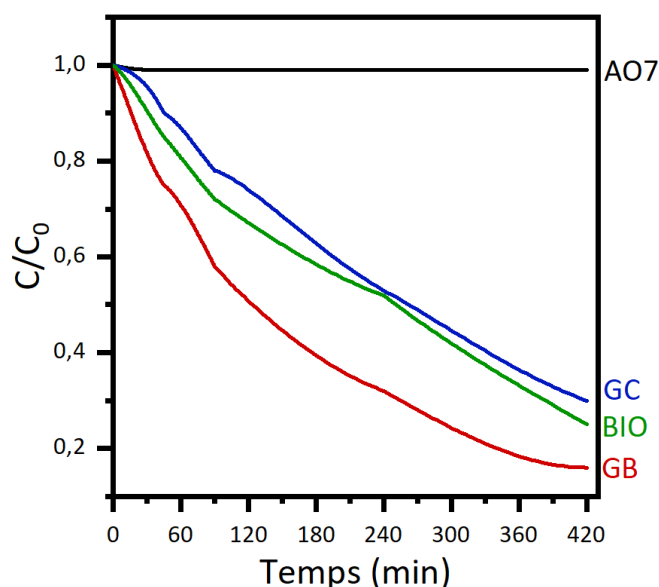


Figure 73. Dégradation de l'acide orange 7 en fonction du temps, avec les poudres de type TiO_2 sous irradiation UV.

Cette hiérarchie est quelque peu surprenante car nous pensions retrouver la même que pour la surface spécifique, car une surface spécifique élevée permet normalement de dégrader de manière plus efficace un polluant du fait d'une plus grande surface de contact. Or ici la poudre TiO_2 -GC, qui possède la plus grande surface spécifique ($101 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), est celle qui dégrade le moins l'AO7, alors que la poudre TiO_2 -GB ($31 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), qui présente une surface spécifique intermédiaire entre TiO_2 -GC et TiO_2 -BIO ($16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), est la plus efficace vis-à-vis de la photodégradation de l'acide orange 7 dans ces conditions expérimentales. Nous supposons que cette moins bonne activité photocatalytique pour le matériau de TiO_2 -GC provient de la porosité de celui-ci ; en effet, cet échantillon est le seul à avoir montré la présence d'une microporosité avec une taille moyenne de pores de 2,6 nm. Or la taille de la molécule d'AO7 est de $\approx 1,4 \text{ nm}$. Cette taille étant forcément plus grande avec sa sphère d'hydratation, on peut supposer que la molécule d'AO7 est possiblement difficilement adsorbée sur le matériau TiO_2 -GC ce qui réduit son activité photocatalytique¹⁷¹.

Concernant la photodégradation sous irradiation xénon (Figure 74), nous pouvons voir que l'irradiation xénon réduit les capacités de photodégradation des poudres de type TiO_2 , comparativement à l'UV, et ce quel que soit le type de tensioactif utilisé lors de la synthèse. La photodégradation de la solution d'acide orange 7 témoin (ligne noire) est toujours nulle sous irradiation xénon.

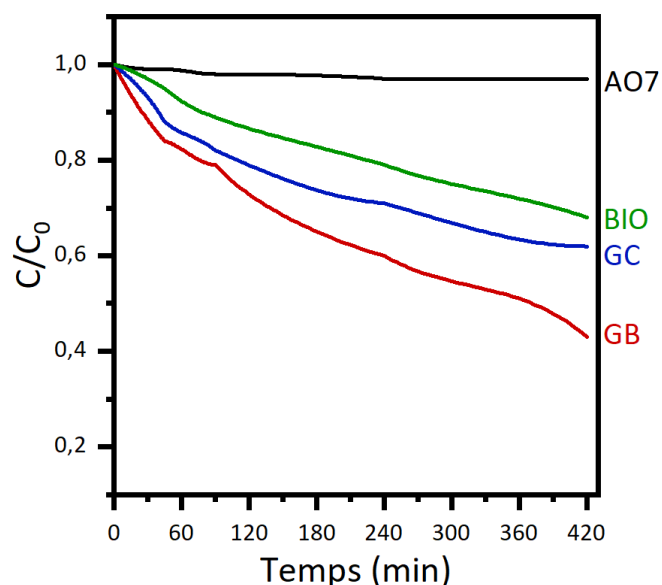


Figure 74. Dégradation de l'acide orange 7 en fonction du temps, avec les poudres de type TiO_2 sous irradiation xénon.

Indépendamment du type d'irradiation, la poudre TiO_2 -GB est plus performante que les deux autres poudres. Nous allons voir, par la suite, si cela s'avère toujours vrai en présence d'oxyde de cobalt.

1.1.3 Photodégradation des poudres de type TiO_2 - Co_3O_4

Pour étudier l'effet de l'oxyde de cobalt sous irradiation UV, la Figure 75 présente la photodégradation de l'AO7 avec les poudres élaborées pour les différentes familles de tensioactifs et aux différentes teneurs en cobalt.

Pour les poudres à base du tensioactif GC (Figure 75.a), nous pouvons voir que l'ajout d'oxyde de cobalt est néfaste à la photodégradation de l'acide orange 7 sous UV. Plus la quantité de cobalt augmente, moins la poudre dégrade le polluant.

En effet, on a les valeurs de taux de dégradation suivantes au bout de 7 h de suivi analytique : 70% pour TiO_2 -GC, 45% pour TiO_2 -CoN0,25-GC et seulement 36% pour TiO_2 -CoN0,5-GC. On constate le même effet sur les poudres à base de BIO (Figure 75.c), avec TiO_2 -CoN0,25-BIO qui dégrade 39% de l'acide orange 7 et TiO_2 -CoN0,5-BIO seulement 29%, contre 75% pour TiO_2 -BIO.

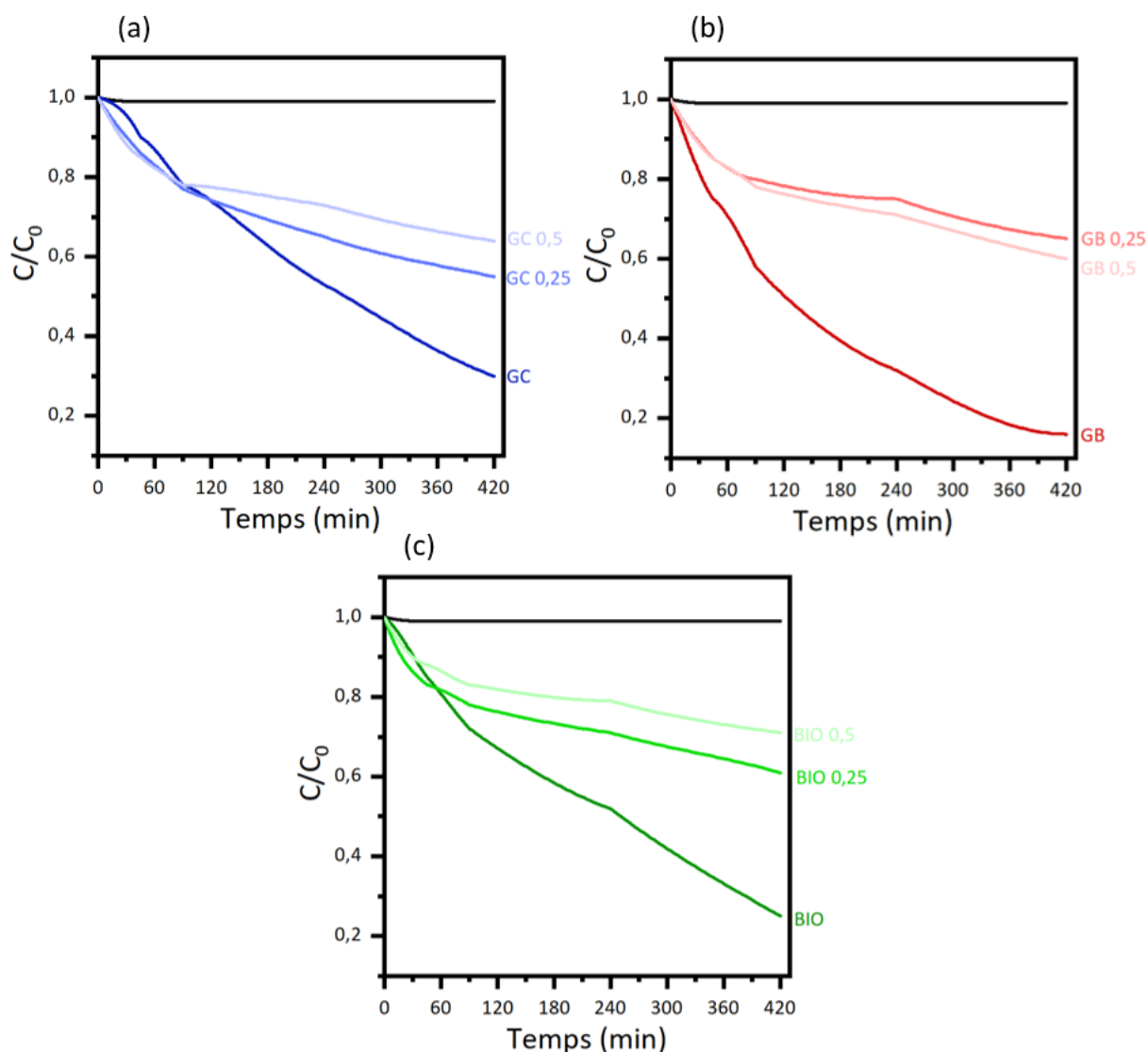


Figure 75. Dégradation de l'acide orange 7 en fonction du temps, avec l'ensemble des poudres sous irradiation UV pour les différents tensioactifs utilisés : (a) GC, (b) GB et (c) BIO.

En revanche pour la famille de tensioactif GB, c'est la poudre $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ qui présente la moins bonne activité, avec une photodégradation de 35%. On observe une légère amélioration lors de l'augmentation du ratio de cobalt à 0,5, avec 40% de dégradation (contre 84% pour l'échantillon exempt de cobalt, référencé $\text{TiO}_2\text{-GB}$).

L'ensemble des taux de photodégradation sous irradiation UV est regroupé dans le Tableau 17. Globalement, l'ajout de l'oxyde de cobalt fait diminuer l'activité photocatalytique des poudres de TiO_2 d'environ de moitié sous irradiation UV.

Nous n'avons pas trouvé d'explications lors de l'exploitation de la structure des matériaux (aucun lien notable avec la surface spécifique et/ou la présence des phases anatase, rutile ou spinelle). Nous pensons donc que cela est dû au manque d'activité photocatalytique de l'oxyde de cobalt en lui-même.

Tableau 17. Dégradation de l'acide orange 7 sous irradiation UV pour l'ensemble des poudres élaborées dans cette étude.

Échantillon	Taux de dégradation à 7 h sous UV (%)
TiO ₂ -GC	70
TiO ₂ -CoN0,25-GC	45
TiO ₂ -CoN0,5-GC	36
TiO ₂ -GB	84
TiO ₂ -CoN0,25-GB	35
TiO ₂ -CoN0,5-GB	40
TiO ₂ -BIO	75
TiO ₂ -CoN0,25-BIO	39
TiO ₂ -CoN0,5-BIO	29

Pour les résultats de photodégradation de l'AO7 sous xénon avec les couches de type TiO₂-Co₃O₄ (Figure 76), l'effet de l'oxyde de cobalt est différent selon le tensioactif présent dans les poudres. Les valeurs du pourcentage de photodégradation sous xénon sont présentées dans le Tableau 18.

Avec le tensioactif GC (Figure 76.a), on observe la même activité photocatalytique pour TiO₂-CoN0,25-GC que pour TiO₂-GC sous xénon soit 38% de dégradation de l'AO7, et une valeur moindre de ce taux de dégradation, soit 26%, pour TiO₂-CoN0,5-GC.

Pour les poudres à base de tensioactif GB (Figure 76.b), cette fois-ci, plus la poudre contient de l'oxyde de cobalt moins celle-ci dégrade l'AO7 ; nous avons donc la même hiérarchie que pour les poudres à base de GC et BIO sous irradiation UV soit 57% de dégradation de l'AO7 avec TiO₂-GB > TiO₂-CoN0,25-GB (45%) > TiO₂-CoN0,5-GB (21%).

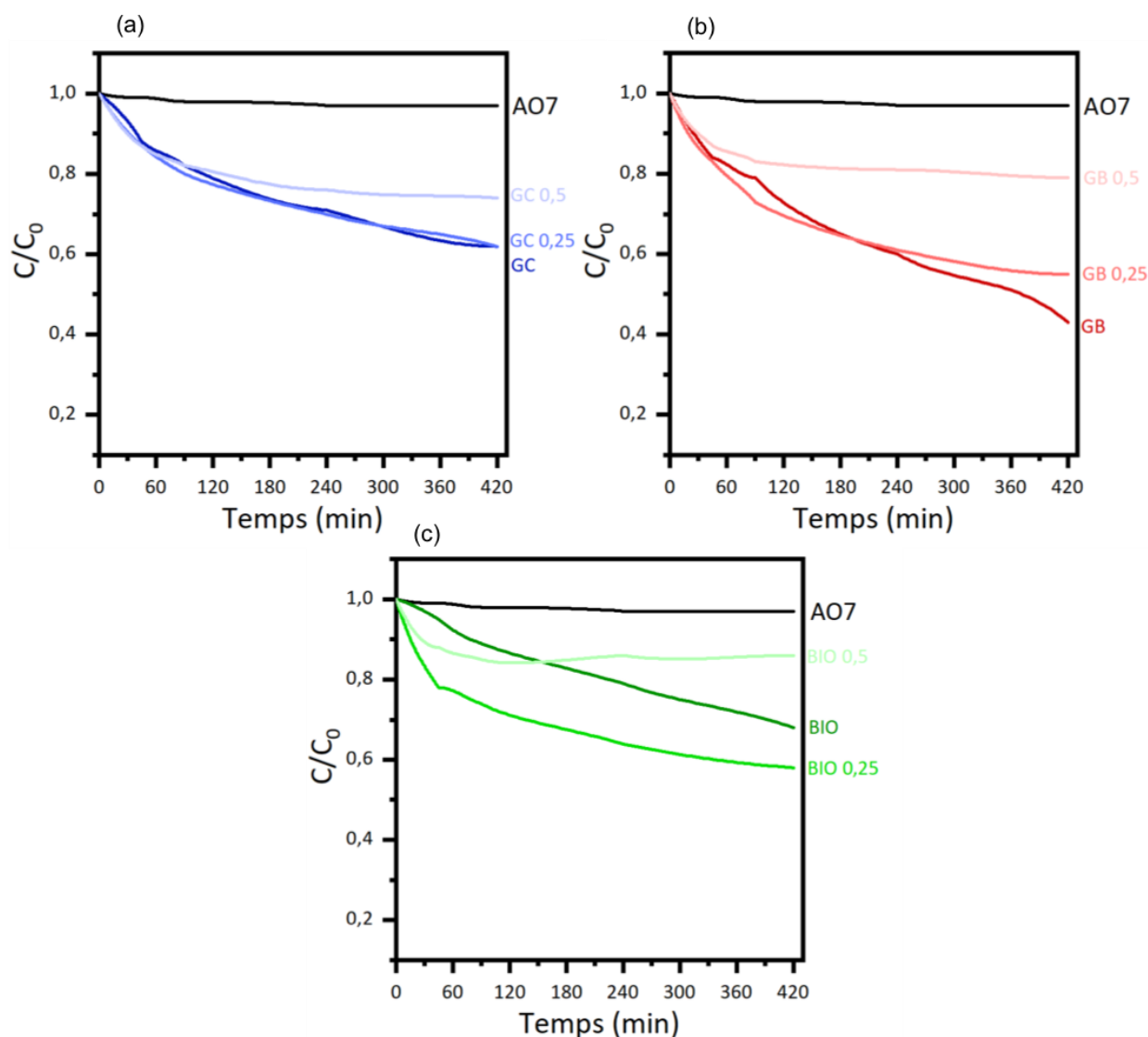


Figure 76. Dégradation de l'acide orange 7 en fonction du temps, avec l'ensemble des poudres sous xénon pour les différents tensioactifs utilisés : (a) GC, (b) GB et (c) BIO.

Enfin, les poudres avec le tensioactif BIO sous irradiation xénon (Figure 76.c) montrent un résultat bien différent avec une meilleure activité pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$ (42% de dégradation de l'AO7) que pour $\text{TiO}_2\text{-BIO}$ (32%) et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$ (14%). C'est le seul cas dans notre étude où une poudre mixte $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ présente une meilleure activité photocatalytique que la poudre de TiO_2 . Nous pouvons supposer que cela vient de la nette diminution de l'activité photocatalytique de la couche de $\text{TiO}_2\text{-BIO}$ sous irradiation xénon comme nous l'avons vu précédemment.

Tableau 18. Dégradation de l'acide orange 7 sous xénon pour l'ensemble des poudres élaborées lors de cette étude.

Échantillon	Taux de dégradation à 7 h sous xénon (%)
TiO ₂ -GC	38
TiO ₂ -CoN0,25-GC	38
TiO ₂ -CoN0,5-GC	26
TiO ₂ -GB	57
TiO ₂ -CoN0,25-GB	45
TiO ₂ -CoN0,5-GB	21
TiO ₂ -BIO	32
TiO ₂ -CoN0,25-BIO	42
TiO ₂ -CoN0,5-BIO	14

Si on compare enfin les activités photocatalytiques des poudres mixtes sous irradiation UV et xénon, on peut voir que pour les poudres TiO₂-CoN0,25-GC et TiO₂-CoN0,5-GC l'activité diminue de 7 et 10 points respectivement en passant de l'UV au xénon.

Pour la poudre TiO₂-CoN0,25-GB l'activité est améliorée de 10 points sous irradiation xénon tandis qu'elle diminue de 19 points pour TiO₂-CoN0,5-GB.

Pour les poudres à base de BIO, les observations sont les mêmes qu'avec GB : on a une légère augmentation de l'activité de TiO₂-CoN0,25-BIO sous irradiation xénon (+3 points) et une diminution notable (-15 points) pour TiO₂-CoN0,5-BIO.

1.2 Conclusion sur la photodégradation de l'AO7

La photodégradation de l'AO7 par des poudres de type TiO₂ a montré de bons résultats pour l'ensemble des poudres sous irradiation UV (70%, 84% et 75% respectivement pour GC, GB et BIO) avec une meilleure activité pour la poudre TiO₂-GB. On observe une grande diminution de l'activité photocatalytique sous irradiation xénon (perte de 32, 27 et 43 points pour GC, GB et BIO respectivement), ce qui s'explique logiquement par l'activité du TiO₂ reconnue comme effective dans le domaine de l'UV. Les propriétés photocatalytiques des poudres ne montrent aucun lien direct avec la structure/texteure des matériaux mais une surface spécifique modeste (poudre de TiO₂-GB) aux alentours de 30 m².g⁻¹ semble plus propice pour la photodégradation de l'acide orange 7 dans notre cas.

Pour les poudres mixtes, l'ajout de l'oxyde de cobalt est globalement néfaste à la dégradation de l'acide orange 7. Seule la poudre TiO₂-CoN0,25-BIO montre une amélioration par rapport à TiO₂-BIO sous irradiation xénon mais avec un taux de dégradation qui reste honorable (42%).

Un effet positif de la présence de l'oxyde de cobalt sur l'absorption dans le visible est avéré pour les poudres $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$ qui voient leur activité photocatalytique légèrement s'améliorer sous irradiation xénon comparativement à l'UV. Le cobalt n'étant pas connu pour ses qualités de photocatalyseur, nous ne nous étonnons cependant pas de son effet négatif sur l'activité photocatalytique des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$.

2. Propriétés de conduction électronique des couches minces

2.1 Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) sont réalisées dans les mêmes conditions que dans la section 2.2 du chapitre 3 à une exception près : l'électrolyte utilisé qui est ici l'électrolyte pollué.

Nous avons donc réalisé pour chaque couche mince une mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique au potentiel onset dans le noir, sous irradiation xénon et sous irradiation UV.

Les résultats sont traités de la même manière que ceux réalisés dans l'électrolyte standard. Nous discuterons donc de l'effet de la lumière sur les résistances de transfert de charge de la couche mince ($R_p\text{-2}$). Puis nous comparerons les couches minces entre elles selon les valeurs des résistances dans le noir (annexe 14). Enfin, nous comparerons les résultats avec ceux du chapitre 3 réalisés dans l'électrolyte standard non pollué.

2.1.1 Couches minces de type TiO_2

La représentation des tracés de Nyquist pour les couches minces de TiO_2 dans l'électrolyte pollué sont présentées dans le noir (ligne pleine), sous irradiation xénon (ligne discontinue) et sous irradiation UV (ligne point) pour chaque tensioactif sur la Figure 77.

Dans l'électrolyte standard, nous observons un effet de la lumière sur la résistance de transfert de charge des couches minces de TiO_2 ($R_p\text{-2}$), la lumière permettant de diminuer la résistance. Ce même effet est observé dans l'électrolyte pollué pour les couches minces $\text{TiO}_2\text{-GC}$ et $\text{TiO}_2\text{-GB}$; l'irradiation sous xénon ou sous UV réduit en effet la résistance de transfert de charge ($R_p\text{-2}$) pour ces deux couches minces. Cet effet est d'autant plus flagrant pour le tensioactif GB (Figure 77.b).

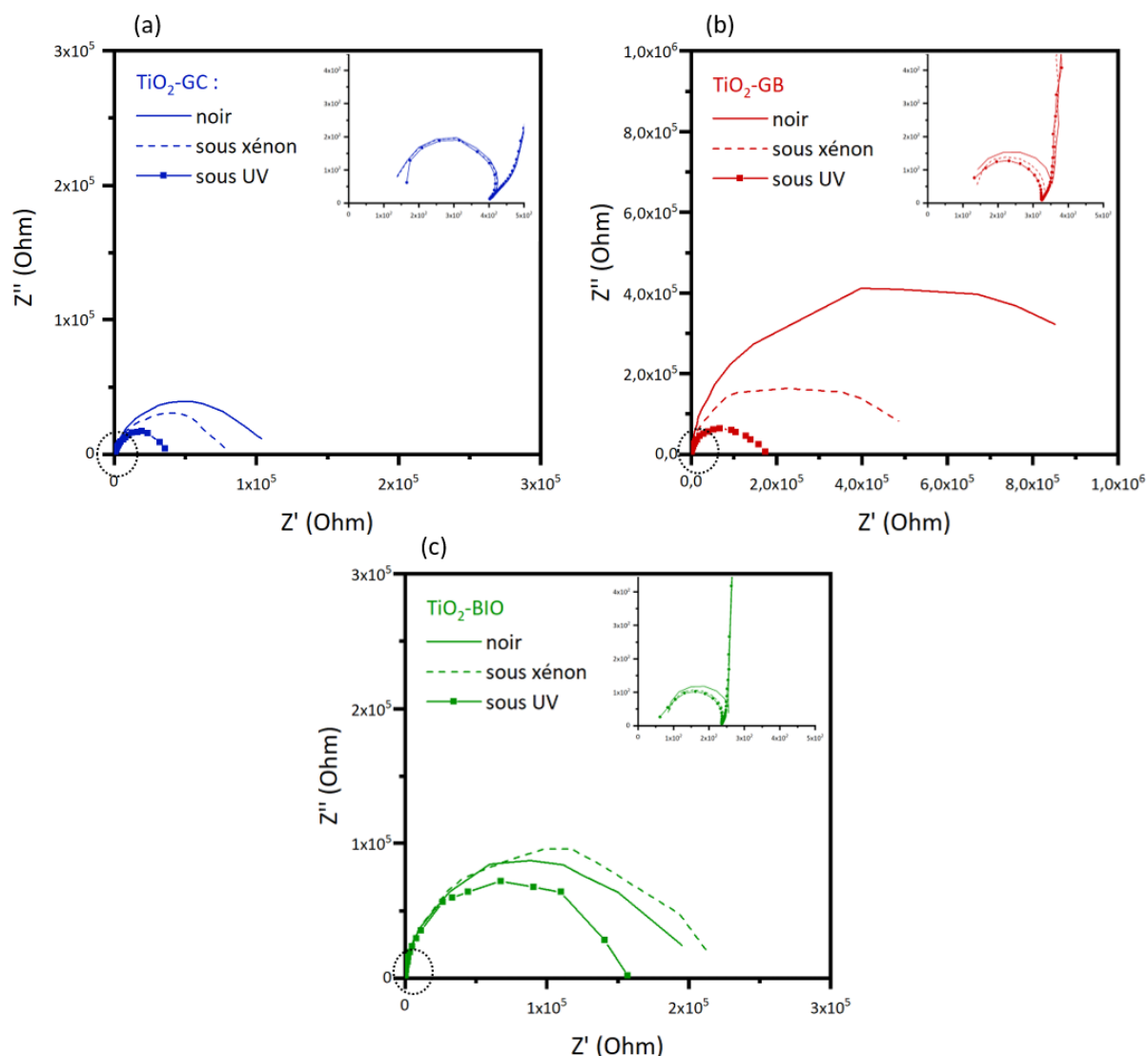


Figure 77. Tracé de Nyquist dans le noir, sous irradiations xénon et UV en présence de l'électrolyte pollué pour les couches minces de type TiO_2 : (a) $\text{TiO}_2\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-BIO}$.

En revanche pour la couche mince $\text{TiO}_2\text{-BIO}$, on constate comparativement au noir une augmentation de la résistance R_{p-2} sous irradiation xénon et une diminution sous irradiation UV (la résistance devient inférieure à celle dans le noir). Cela signifierait qu'une moins grande quantité d'électrons est disponible lors de l'irradiation sous xénon augmentant ainsi la résistance. Cet effet négatif de la lumière xénon n'étant pas visible dans l'électrolyte standard pour cette couche mince, nous supposons que le mécanisme de photodégradation inhérent à la présence de l'AO7 vient perturber le transfert de charge à l'interface couche mince / électrolyte sous xénon.

Tableau 19. Résistances de transfert de charge des couches minces mesurées dans le noir dans l'électrolyte pollué.

Échantillon	Rp-2 (Ω)
TiO ₂ -GC	98 243
TiO ₂ -CoN0,25-GC	563
TiO ₂ -CoN0,5-GC	396
TiO ₂ -GB	920 238
TiO ₂ -CoN0,25-GB	390
TiO ₂ -CoN0,5-GB	547
TiO ₂ -BIO	182 519
TiO ₂ -CoN0,25-BIO	620
TiO ₂ -CoN0,5-BIO	1 102

Concernant les valeurs des résistances Rp-2 (Tableau 19), la couche mince TiO₂-GC possède la plus petite résistance avec 98 243 Ω suivie par TiO₂-BIO avec 182 519 Ω et enfin TiO₂-GB avec 920 238 Ω , mesurées dans le noir. La couche TiO₂-GB montre donc une résistance de transfert de charge largement supérieure aux deux autres couches minces. Nous remarquons que la hiérarchie coïncide avec les résultats de photodégradation sous irradiations UV et xénon (section 1.1.2) : TiO₂-GB est la couche qui possède la plus grande activité photocatalytique et aussi celle qui a la résistance Rp-2 la plus élevée ; ceci est peut-être dû à la perturbation évoquée précédemment engendrée par le mécanisme de photodégradation sur le transfert de charge.

2.1.2 Couches minces de type TiO₂-CoN0,25

Pour les couches minces de type TiO₂-CoN0,25, l'ensemble des tracés de Nyquist est représenté sur la Figure 78. On observe une nouvelle fois des comportements différents selon les couches minces, alors que dans l'électrolyte standard les trois couches minces montraient le même comportement sous l'effet de la lumière engendrant une diminution des résistances. Pour les couches minces TiO₂-CoN0,25-GC et TiO₂-CoN0,25-BIO, la lumière n'a pas d'effet sur la résistance Rp-2. Alors que pour la couche mince TiO₂-CoN0,25-GB, l'irradiation ralentit le transfert de charge (augmentation de Rp-2) sous irradiation xénon et sous UV, comme c'était le cas pour les trois couches minces dans l'électrolyte standard. Ainsi, la hiérarchie des Rp-2 entre les trois différentes couches de type TiO₂-CoN0,25 dans le noir et sous illumination n'est pas la même.

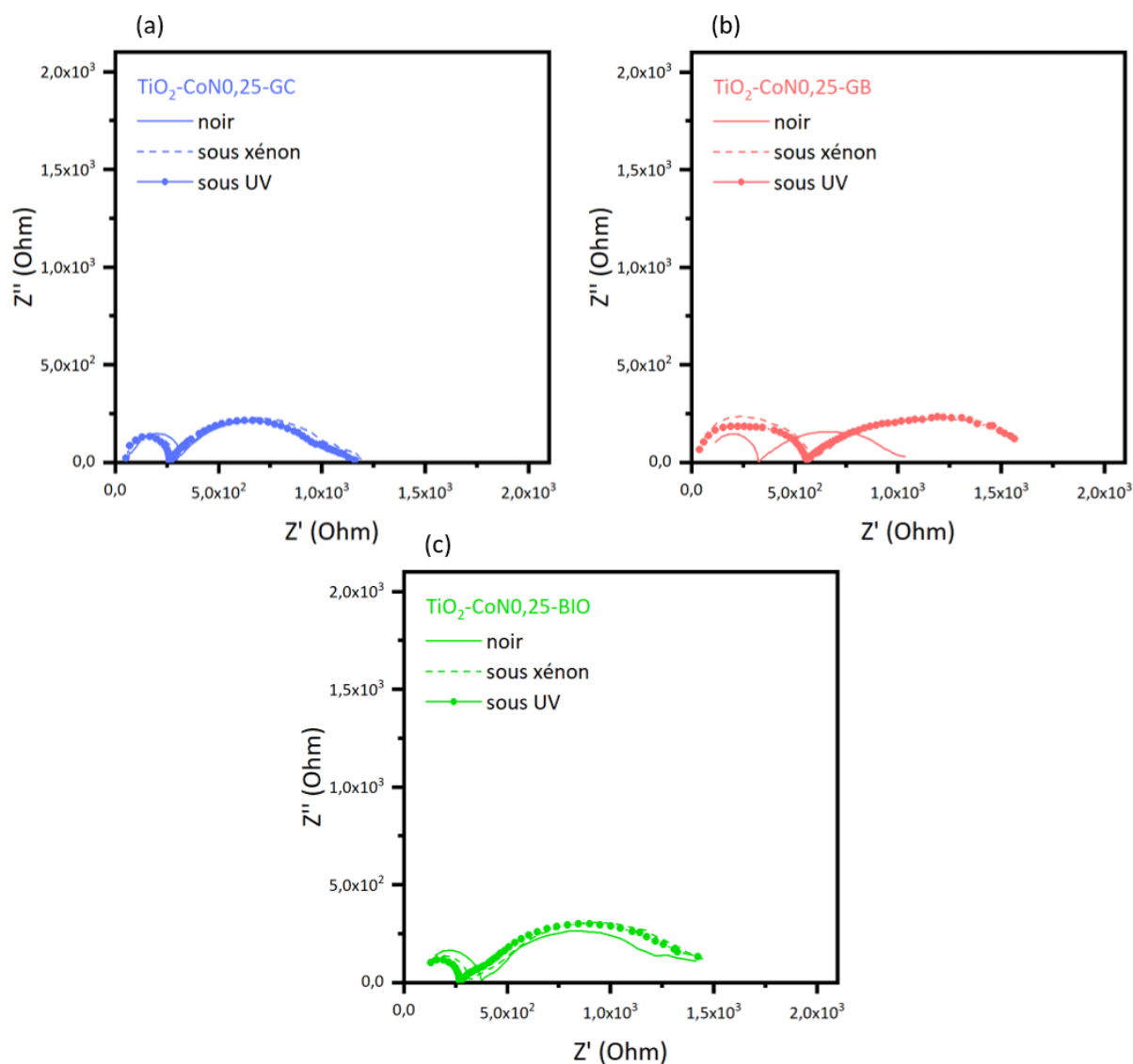


Figure 78. Tracé de Nyquist dans le noir, sous irradiations xénon et UV en présence de l'électrolyte pollué pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$: (a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$.

Concernant les résistances R_{p-2} des couches $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ dans le noir (Tableau 19), elles sont nettement inférieures à celles des couches exemptes de cobalt indépendamment du type de tensioactif, comme cela était déjà le cas dans l'électrolyte standard.

Dans le noir, avec des valeurs respectivement égales à 390 Ω , 563 Ω et 620 Ω , on obtient finalement la hiérarchie suivante : $R_{p-2\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}} < R_{p-2\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}} < R_{p-2\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}}$. Sous illumination, cette hiérarchie voit la résistance $R_{p-2\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}}$ devenir la plus élevée.

2.1.3 Couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$

De la même manière que pour les autres types de couches, l'ensemble des tracés de Nyquist sont représentés sur la Figure 79. On observe à nouveau des différences sous l'effet de la lumière entre les tensioactifs.

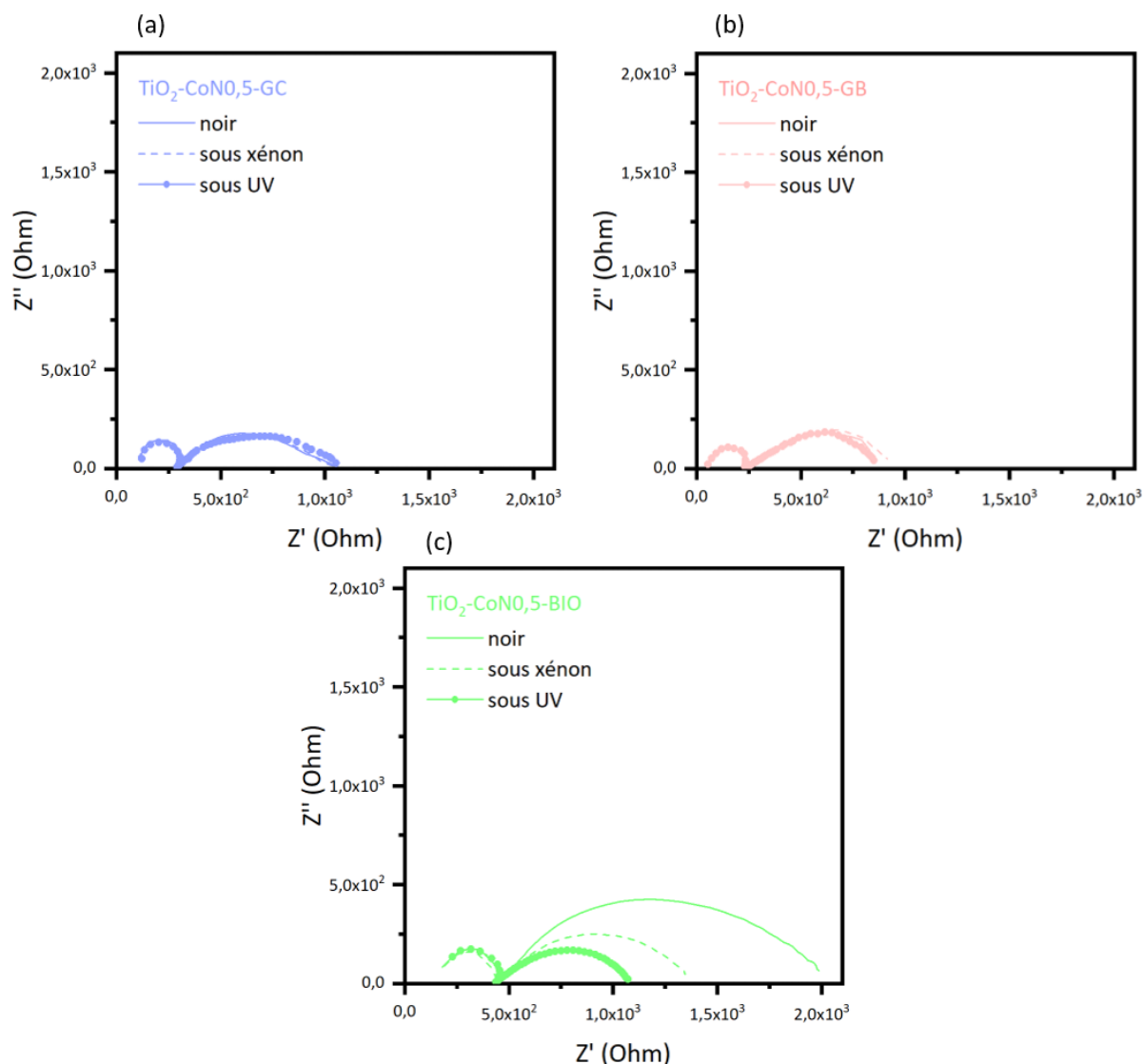


Figure 79. Tracé de Nyquist dans le noir, sous irradiations xénon et UV en présence de l'électrolyte pollué pour les couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$: (a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$.

Cette fois-ci les couches minces $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ ne montrent aucune répercussion de la présence d'AO7 sur les résistances de transfert de charge sous irradiation alors que la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$ voit sa résistance R_{p-2} diminuer.

Les résistances R_{p-2} (Tableau 19) restent globalement du même ordre de grandeur que celles des couches $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ (présentant une teneur en cobalt moindre), avec néanmoins une

augmentation notable pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ (comme c'était le cas dans l'électrolyte standard) et pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$.

Malgré l'effet de la lumière, différent selon le tensioactif, la hiérarchie est la même dans le noir et sous irradiation : $R_{p-2\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}} < R_{p-2\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}} < R_{p-2\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}}$. Nous remarquons que cette hiérarchie est la même que dans l'électrolyte standard. Ainsi une forte teneur en oxyde de cobalt permettrait d'induire un meilleur niveau de conduction électronique malgré la perturbation du mécanisme de transfert de charge par la présence de l'AO7 précédemment évoquée.

2.1.4 Conclusion sur l'analyse EIS en présence d'AO7

Afin de conclure sur les résultats de l'analyse EIS en présence d'AO7, nous présentons sur la Figure 80 un récapitulatif des résistances de transfert de charge R_{p-2} pour l'ensemble des couches minces dans l'électrolyte pollué.

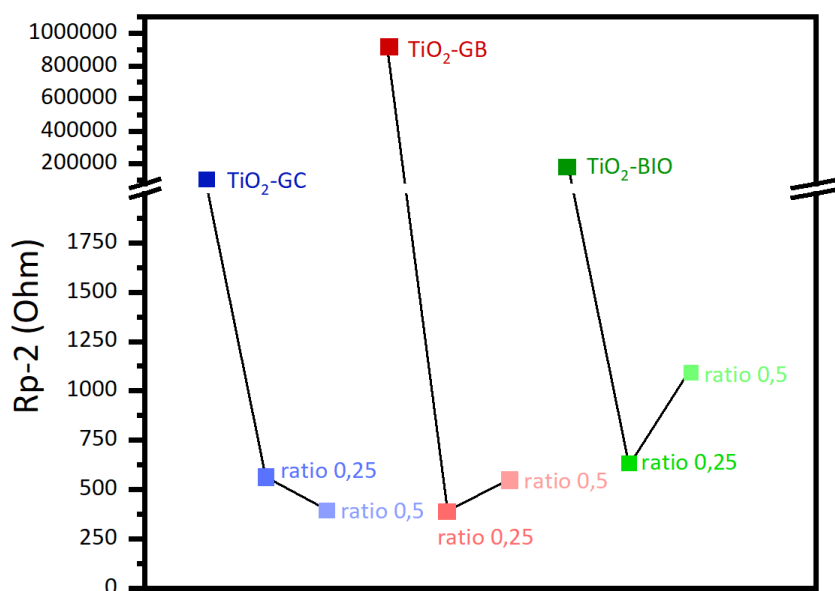


Figure 80. Comparaison des résistances R_{p-2} à l'interface de la couche mince avec l'électrolyte pollué dans le noir pour l'ensemble des couches minces.

Comme nous l'avons déjà remarqué dans l'électrolyte standard, la présence de l'oxyde de cobalt améliore nettement le transfert de charge (diminution de la valeur R_{p-2} , de manière considérable pour $\text{TiO}_2\text{-GB}$). Ceci est aussi vrai sous illumination que dans le noir. L'augmentation du ratio Co/Ti permet d'accentuer cette amélioration pour la couche de $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ ce qui n'est pas le cas pour les deux autres tensioactifs (alors que cet effet contraire n'était observé que pour GB dans l'électrolyte standard). Nous pouvons dire que la présence du polluant ne semble donc pas notablement perturber le mécanisme de transfert de charge des couches minces dans le noir. Cependant, sous l'effet de la lumière, les

résistances de transfert de charge sont globalement plus élevées, ce qui pourrait être lié à un effet perturbateur de la photodégradation de l'AO7 sur le mécanisme de transfert de charge.

3. Caractérisations photo-électrocatalytiques des couches minces en milieu pollué

3.1 Voltamétrie cyclique dans l'électrolyte pollué

3.1.1 Mode opératoire

Les mesures de voltamètre cyclique sont réalisées dans les mêmes conditions que dans la section 3.1 du chapitre 3 à la différence près que l'électrolyte utilisé ici est celui contenant l'AO7. L'objectif est d'étudier non seulement l'influence de la nature du tensioactif et de la teneur en cobalt sur les propriétés photo-électrocatalytiques des couches minces en présence d'AO7, mais également de comparer les performances avec ou sans AO7.

3.1.2 Interprétation des voltamogrammes dans l'électrolyte pollué

3.1.2.1 Couches minces de type TiO_2

Les voltamogrammes des couches minces de type TiO_2 en présence d'AO7 sont présentés sur la

Figure 81. La ligne noire indique le voltamogramme dans le noir, la ligne rouge sous irradiation xénon et la ligne bleu sous irradiation UV.

Dans l'électrolyte pollué, on observe à l'évidence que les trois couches minces réagissent de la même manière sous irradiation ; une production de photocourant est à peine observable pour les trois couches, ce qui n'était pas le cas dans l'électrolyte standard. La présence du polluant semble donc systématiquement empêcher l'effet positif de la lumière sur la production de courant (du fait très probablement de l'existence du mécanisme de photodégradation de l'AO7), et ce d'autant plus que les couches présentent de faibles surfaces spécifiques (phénomène plus marqué pour BIO, puis GB puis GC).

Les phénomènes de position des bandes discutés lors de l'interprétation des voltamogrammes dans l'électrolyte standard (section 3.1.2.1 du chapitre 3) sont les mêmes ici : lorsque le potentiel augmente, une couche d'accumulation est visible car le potentiel est inférieur à celui du potentiel de bande plate (excès d'électrons, flexion vers le bas) puis le potentiel atteint est identique à celui de potentiel de bande plate (aucune perturbation) et le potentiel devient supérieur à celui de bande plate créant une couche d'inversion (circulation des électrons, flexion vers le haut). Nous visualiserons dans cette partie ces phénomènes sur l'ensemble des voltamogrammes, de manière plus ou moins accentuée selon la teneur en cobalt ou le type de tensioactif, comme c'était le cas dans l'électrolyte standard.

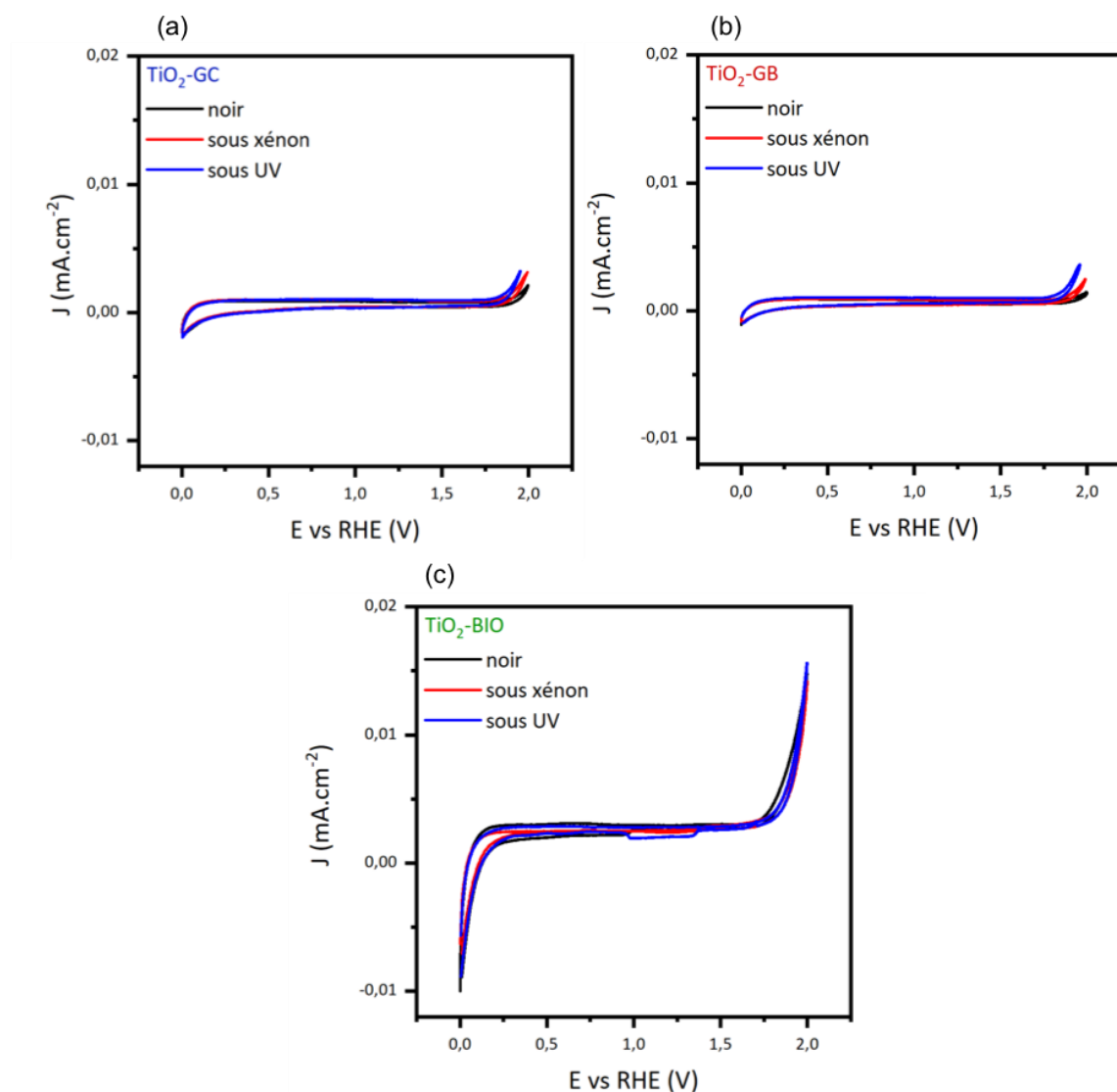


Figure 81. Voltamogrammes des couches minces de TiO_2 dans le noir et sous irradiation UV en présence de l'électrolyte pollué avec (a) $\text{TiO}_2\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-BIO}$.

Concernant les potentiels onset des couches minces (rassemblés dans le Tableau 20), ils ont été calculés de la même manière que dans le chapitre précédent par régression linéaire sur la portion de courbe correspondant à la vague de polarisation relative à l'oxydation de l'eau. Pour les couches $\text{TiO}_2\text{-GB}$ et $\text{TiO}_2\text{-GC}$ ces potentiels sont identiques et égaux à 1,86 V ; pour la couche $\text{TiO}_2\text{-BIO}$ le potentiel est plus faible avec une valeur de 1,76 V. D'après ces valeurs nous pouvons donc dire que le tensioactif BIO dans l'électrolyte pollué permet de diminuer l'énergie requise pour l'amorce de la réaction d'électrolyse de l'eau par rapport aux deux autres tensioactifs.

Tableau 20. Récapitulatif des données provenant de l'interprétation des voltamogrammes des couches minces de TiO_2 dans l'électrolyte pollué.

Échantillon	E_{onset} (V)	J_{onset} noir (mA/cm^2)	J_{onset} xénon (mA/cm^2)	J_{onset} UV (mA/cm^2)	J_{max} noir (mA/cm^2)	J_{max} xénon (mA/cm^2)	J_{max} UV (mA/cm^2)
TiO_2 -GC	1,86	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,004
TiO_2 -GB	1,86	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,004
TiO_2 -BIO	1,76	0,004	0,004	0,004	0,014	0,014	0,016

Pour comparer l'efficacité des couches minces de type TiO_2 d'un point de vue cinétique, autrement dit au niveau des intensités des courants récoltés, nous privilégions tout comme dans l'électrolyte standard l'irradiation UV, correspondant au domaine spectral propre au TiO_2 .

Les voltamogrammes sous irradiation UV des trois couches minces sont présentés sur la Figure 82 et les valeurs de densités de courant mesurées aux potentiels onset et de 2,0 V recensées dans le Tableau 20. Nous remarquons que malgré une photoactivité insignifiante, la couche mince TiO_2 -BIO est celle qui produit le plus de courant que ce soit au potentiel onset ($0,004 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) ou au potentiel maximal de 2,0 V ($0,016 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les couches minces TiO_2 -GB et de TiO_2 -GC présentent pratiquement les mêmes courants onset et maximaux, bien plus faibles que ceux de TiO_2 -BIO.

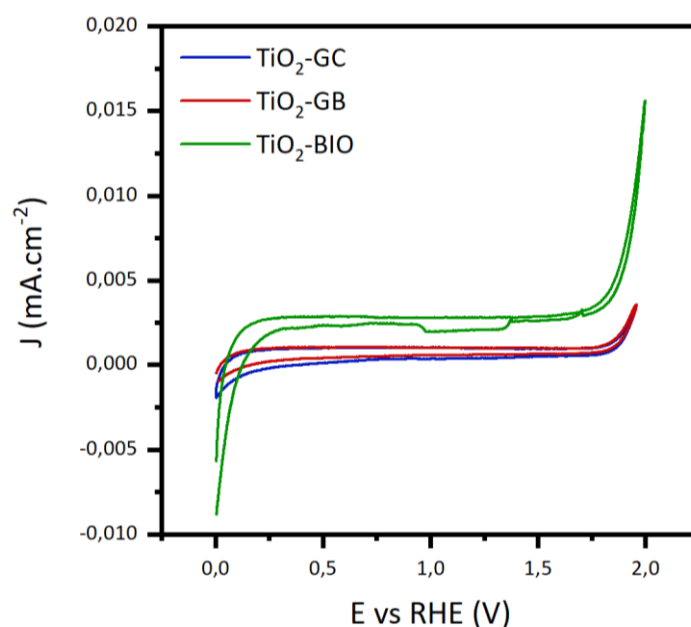


Figure 82. Voltamogrammes des couches minces de TiO_2 sous irradiation UV en présence de l'électrolyte pollué.

Des points de vue thermodynamique et cinétique, nous obtenons donc la hiérarchie suivante dans l'électrolyte pollué sous UV : $\text{TiO}_2\text{-BIO} > \text{TiO}_2\text{-GC} \approx \text{TiO}_2\text{-GB}$.

La couche $\text{TiO}_2\text{-BIO}$ possède une photoactivité faible (J_{ph} quasi inexistant) et une conduction électronique moyenne ($\text{Rp-2}_{\text{GC}} < \text{Rp-2}_{\text{BIO}} < \text{Rp-2}_{\text{GB}}$) comparativement aux deux autres couches. C'est pourtant celle induisant les plus forts courants. Il est donc difficile de dire dans l'électrolyte pollué pour les couches minces de type TiO_2 , quelles propriétés (photoactivité ou conductivité électronique) contrôlent les performances photo-électrocatalytiques.

Sur la Figure 83, nous comparons les voltamogrammes effectués dans l'électrolyte standard et dans l'électrolyte pollué sous irradiation UV afin de discuter de l'effet du polluant sur les propriétés photo-électrocatalytiques des couches minces de type TiO_2 .

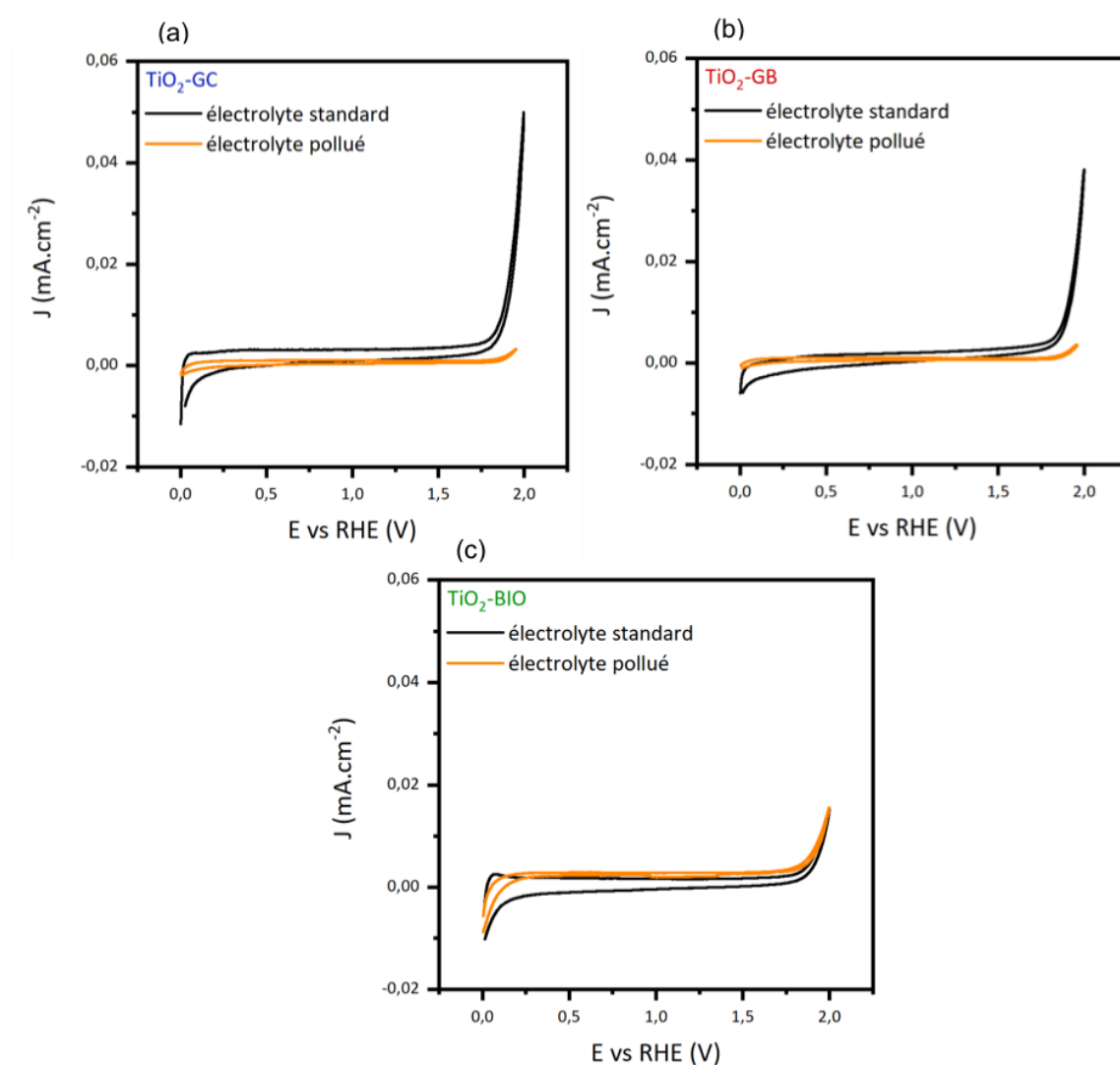


Figure 83. Voltamogrammes des couches minces sous irradiation UV dans les électrolytes standard (ligne noire) et pollué (ligne orange) pour (a) $\text{TiO}_2\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-BIO}$.

On observe deux comportements différents de la part des tensioactifs vis-à-vis du polluant. Les couches minces $\text{TiO}_2\text{-GC}$ et $\text{TiO}_2\text{-GB}$ voient leurs intensités de courant ainsi que les phénomènes de bande diminuer par la présence de l'acide orange 7. La couche mince $\text{TiO}_2\text{-BIO}$ est, elle, peu impactée par l'ajout de l'AO7, mais des intensités de courants plus élevés sont tout de même notables sur l'ensemble du voltamogramme. La présence de l'acide orange 7 impacte donc négativement la réaction d'oxydation de l'eau d'un point de vue cinétique pour les couches de $\text{TiO}_2\text{-GC}$ et $\text{TiO}_2\text{-GB}$ tandis que la cinétique pour la couche de $\text{TiO}_2\text{-BIO}$ est légèrement améliorée. D'un point de vue thermodynamique, le même constat est fait ; les couches $\text{TiO}_2\text{-GC}$ et $\text{TiO}_2\text{-GB}$ souffrent de l'ajout de l'AO7 (augmentation de E_{onset}) alors que cet ajout est bénéfique pour la couche $\text{TiO}_2\text{-BIO}$ (diminution de E_{onset}).

3.1.2.2 Couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$

La caractérisation par voltamétrie cyclique des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ est réalisée dans le noir (ligne noire), sous irradiations xénon (ligne rouge) et UV (ligne bleue) pour l'ensemble d'entre elles (Figure 84).

Comme c'était le cas dans l'électrolyte standard, seule la couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$ produit un photocourant ($J_{\text{ph xénon}} = 3 \mu\text{A.cm}^{-2}$ et $J_{\text{ph UV}} = 66 \mu\text{A.cm}^{-2}$) en présence d'AO7. Pour les couches $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$, aucun effet photoactif n'est détecté (voir les voltamogrammes de ces couches en annexe 15). Comme nous l'avons vu pour les couches de type TiO_2 , la surface spécifique plus élevée pour $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$ ($88 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ contre $91 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour BIO, et $112 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour GB) semble être lui être favorable quant à l'effet positif de la lumière.

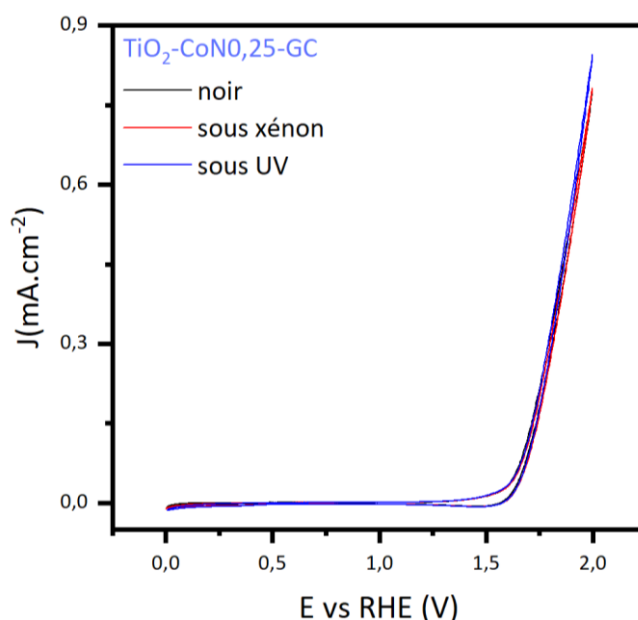


Figure 84. Voltamogramme de la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$ dans le noir, sous irradiation xénon et sous irradiation UV dans l'électrolyte pollué.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 21, les valeurs des potentiels onset et des courants pour l'ensemble des couches contenant de faibles teneurs en cobalt (ratio 0,25).

Concernant les potentiels onset, ils sont pour ainsi dire tous équivalents (compris entre 1,63 et 1,66 V) quelle que soit la couche. Et ils sont surtout nettement inférieurs (-0,1 à -0,2 V environ) à ceux des couches sans cobalt présentées précédemment. Cela signifie que l'ajout de l'oxyde de cobalt permet de faciliter l'activité (photo-)électrocatalytique des couches vis-à-vis de l'oxydation de l'eau d'un point de vue thermodynamique ce qui était également le cas en absence d'AO7 (section 3.1.2.2, chapitre 3).

Le deuxième effet notablement positif de l'ajout du cobalt est la nette augmentation des intensités de courants récoltés ; ceux-ci ont été globalement augmentés de plusieurs ordres de grandeur par rapport à ceux des couches minces exemptes de cobalt, comme c'était le cas en absence d'AO7 (section 3.1.2.2, chapitre 3).

Tableau 21. Récapitulatif des données provenant de l'interprétation des voltamogrammes des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ dans l'électrolyte pollué.

Échantillon	E_{onset} (V)	J_{onset} noir (mA/cm ²)	J_{onset} xénon (mA/cm ²)	J_{onset} UV (mA/cm ²)	J_{max} noir (mA/cm ²)	J_{max} xénon (mA/cm ²)	J_{max} UV (mA/cm ²)
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$	1,66	0,077	0,068	0,074	0,779	0,781	0,845
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$	1,64	0,109	0,073	0,075	0,991	0,533	0,593
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$	1,65	0,077	0,060	0,056	0,672	0,633	0,665

Comme avec l'électrolyte standard, nous choisissons de présenter préférentiellement les voltamogrammes sous irradiation xénon (plutôt que sous UV) car le domaine spectral de la lampe xénon s'étend au domaine du visible (domaine d'absorption du Co_3O_4). La comparaison des courants produits par les trois couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$ est illustrée sur la Figure 85 par les voltamogrammes de ces couches sous irradiation xénon.

La couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$, identifiée précédemment comme la plus photoactive, est celle produisant le plus de courant maximal, les courants onsets étant globalement similaires pour les trois couches.

Contrairement à ce que nous observons dans l'électrolyte standard, les propriétés (photo-)électrocatalytiques ne semblent pas contrôlées par la conductivité électronique des couches minces ($R_p-2_{GB} < R_p-2_{GC} < R_p-2_{BIO}$) mais plutôt par la capacité de la couche à concilier le mécanisme de photodégradation de l'AO7 et le transfert de charge. Une meilleure capacité est donc observable pour la couche $TiO_2-CoNO_{0,25}-GC$, peut-être due à sa plus grande surface spécifique.

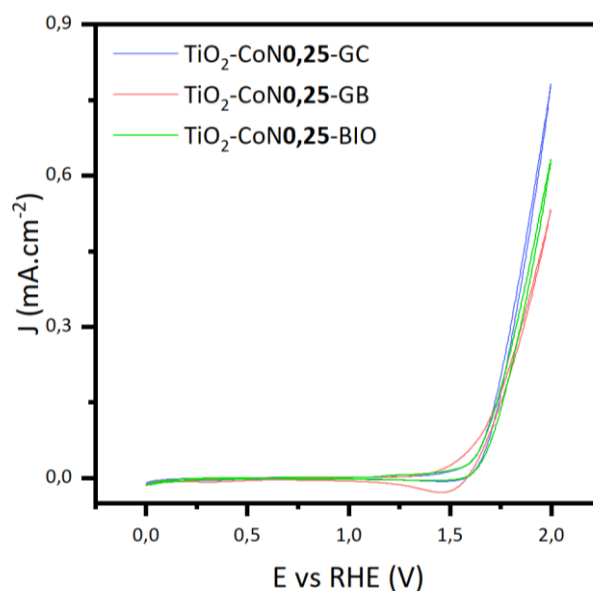


Figure 85. Voltamogrammes des couches minces de type $TiO_2-CoNO_{0,25}$ sous irradiation xénon dans l'électrolyte pollué.

La présence du polluant est étudiée de la même manière que précédemment, en comparant les voltamogrammes des couches $TiO_2-CoNO_{0,25}$ dans les électrolytes standard et pollué sous irradiation xénon (Figure 86).

En dépit de l'ajout d'oxyde de cobalt, l'acide orange 7 impacte quasiment de la même manière les propriétés (photo-)électrocatalytiques des couches minces (par rapport aux couches exemptes de cobalt). Positivement des points de vue thermodynamique et cinétique pour le tensioactif BIO (diminution de E_{onset} et augmentation des courants), de manière mitigée pour le tensioactif GC (augmentation de E_{onset} et augmentation des courants) et négativement pour le tensioactif GB (E_{onset} égaux mais diminution nette des courants).

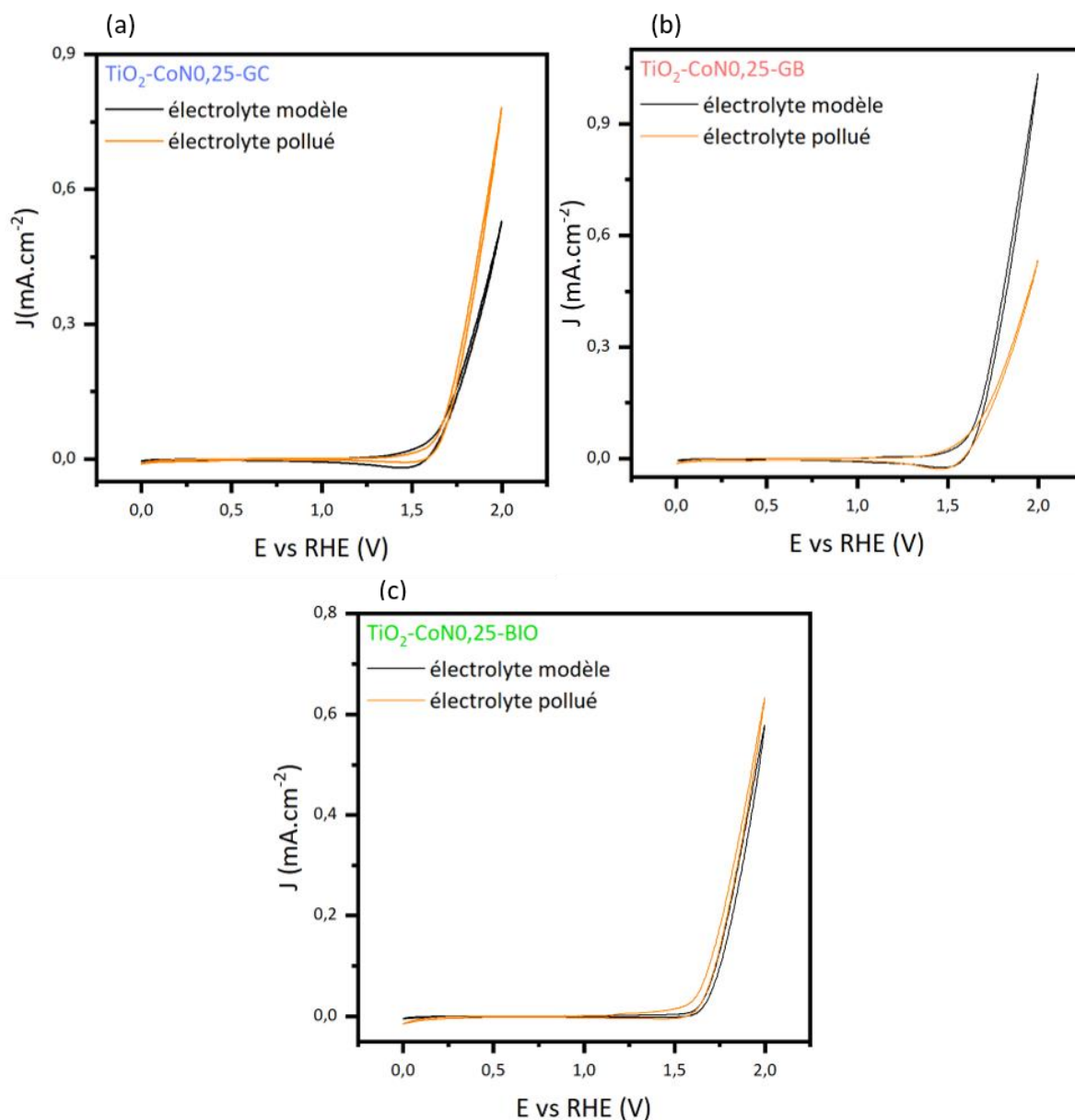


Figure 86. Voltamogrammes des couches minces sous irradiation xénon dans l'électrolyte standard (ligne noire) et pollué (ligne orange) pour (a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$.

3.1.2.3 Couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$

Pour les couches $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$, les voltamogrammes présentés sont ceux de la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$ (Figure 87) ; c'est celle qui montre la plus nette augmentation des intensités de courants sous l'effet de la lumière en présence d'AO7 ($J_{\text{ph xénon}} = 77 \mu\text{A.cm}^{-2}$ et $J_{\text{ph UV}} = 121 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Néanmoins, la couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ présente aussi une production de photocourant ($J_{\text{ph xénon}} = 46 \mu\text{A.cm}^{-2}$ et $J_{\text{ph UV}} = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Les voltamogrammes des couches $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ sont en annexe 15.

Ces valeurs, ainsi que celles relatives aux autres couches à forte teneur en cobalt, sont répertoriées dans le Tableau 22. Ces résultats sur ce type de couche mince viennent appuyer nos remarques précédentes car une fois encore les couches minces qui présentent un photocourant élevé sont celles qui possèdent les surfaces spécifiques les plus élevées (126 m².g⁻¹ pour GC et BIO et 97 m².g⁻¹ pour GB).

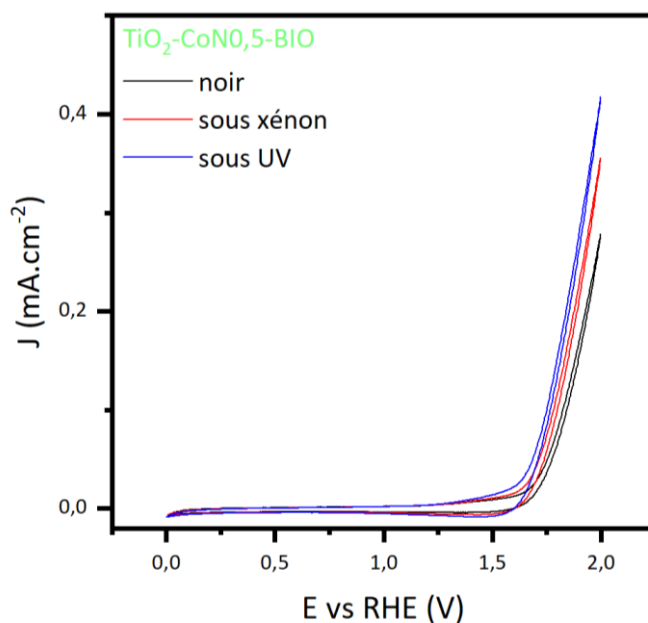


Figure 87. Voltamogrammes de la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-BIO}$ dans le noir, sous irradiation xénon et sous irradiation UV dans l'électrolyte pollué.

Concernant les potentiels onset, ils sont légèrement différents de ceux calculés précédemment pour le ratio de cobalt 0,25 sans que les écarts soient très significatifs.

En termes de courants, et comme pour l'électrolyte standard, on retrouve ici pour un ratio initial en cobalt de 0,5 (comme pour le ratio de 0,25) un fort gain par rapport aux couches minces exemptes de cobalt, ce qui confirme la nette amélioration de l'activité (photo-)électrocatalytique sous l'effet de l'ajout de cobalt, probablement liée à l'augmentation de la conductivité électronique des matériaux comme déjà évoquée précédemment.

Néanmoins l'augmentation de la teneur en cobalt (comparaison des courants recensés dans les Tableau 21 et Tableau 22) qui avait dans l'électrolyte standard montré des effets francs sur les courants, induit ici des effets plus équivoques car très différents selon le tensioactif, le potentiel et le type d'irradiation. La présence d'A07 semble donc perturber les phénomènes impliqués dans les mécanismes (photo-)électrocatalytiques en particulier pour la plus forte teneur en cobalt.

Tableau 22. Récapitulatif des données provenant de l'interprétation des voltamogrammes des couches minces de $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$ dans l'électrolyte pollué.

Échantillon	E_{onset} (V)	J_{onset} noir (mA/cm ²)	J_{onset} xénon (mA/cm ²)	J_{onset} UV (mA/cm ²)	J_{max} noir (mA/cm ²)	J_{max} xénon (mA/cm ²)	J_{max} UV (mA/cm ²)
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$	1,72	0,166	0,179	0,171	0,746	0,792	0,796
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$	1,63	0,122	0,121	0,128	1,066	1,020	1,045
$\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$	1,72	0,035	0,054	0,075	0,279	0,356	0,400

D'après les valeurs des courants onset, c'est la couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ qui produit le plus de courant que ce soit dans le noir ou sous irradiation xénon et UV. En revanche au point maximal, c'est la couche de $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ qui est la meilleure comme l'attestent les voltamogrammes sous irradiation xénon présentés sur la Figure 88.

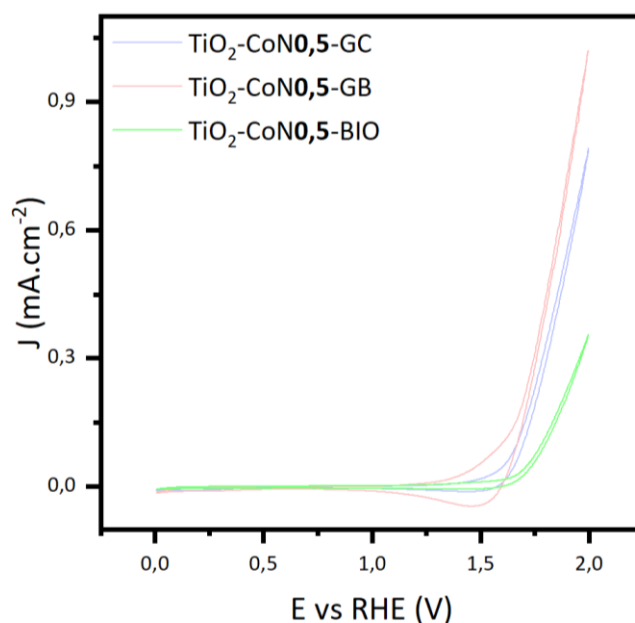


Figure 88. Voltamogrammes des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$ sous irradiation xénon dans l'électrolyte pollué.

La hiérarchie des propriétés (photo)-électrocatalytiques des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$, à savoir $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB} > \text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC} > \text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$, ne coïncide pas avec les propriétés de photodégradation ou électroniques des matériaux. Ceci était déjà le cas pour les matériaux de type TiO_2 . La meilleure couche est la seule qui ne montre pas de photoactivité et qui possède la surface spécifique la plus faible.

Et concernant les propriétés électroniques, c'est celle qui possède la résistance de transfert de charge intermédiaire ($R_{p-2_{GC}} < R_{p-2_{GB}} < R_{p-2_{BIO}}$).

Tout comme à faible teneur en cobalt, il est donc difficile de dire quelles propriétés contrôlent les performances (photo-)électrocatalytiques des matériaux de type $TiO_2-CoNO_{0,5}$.

Pour visualiser l'impact du polluant sur les performances des couches minces à forte teneur en cobalt, la Figure 89 compare les voltamogrammes des couches minces dans les électrolyte standard et pollué sous irradiation xénon.

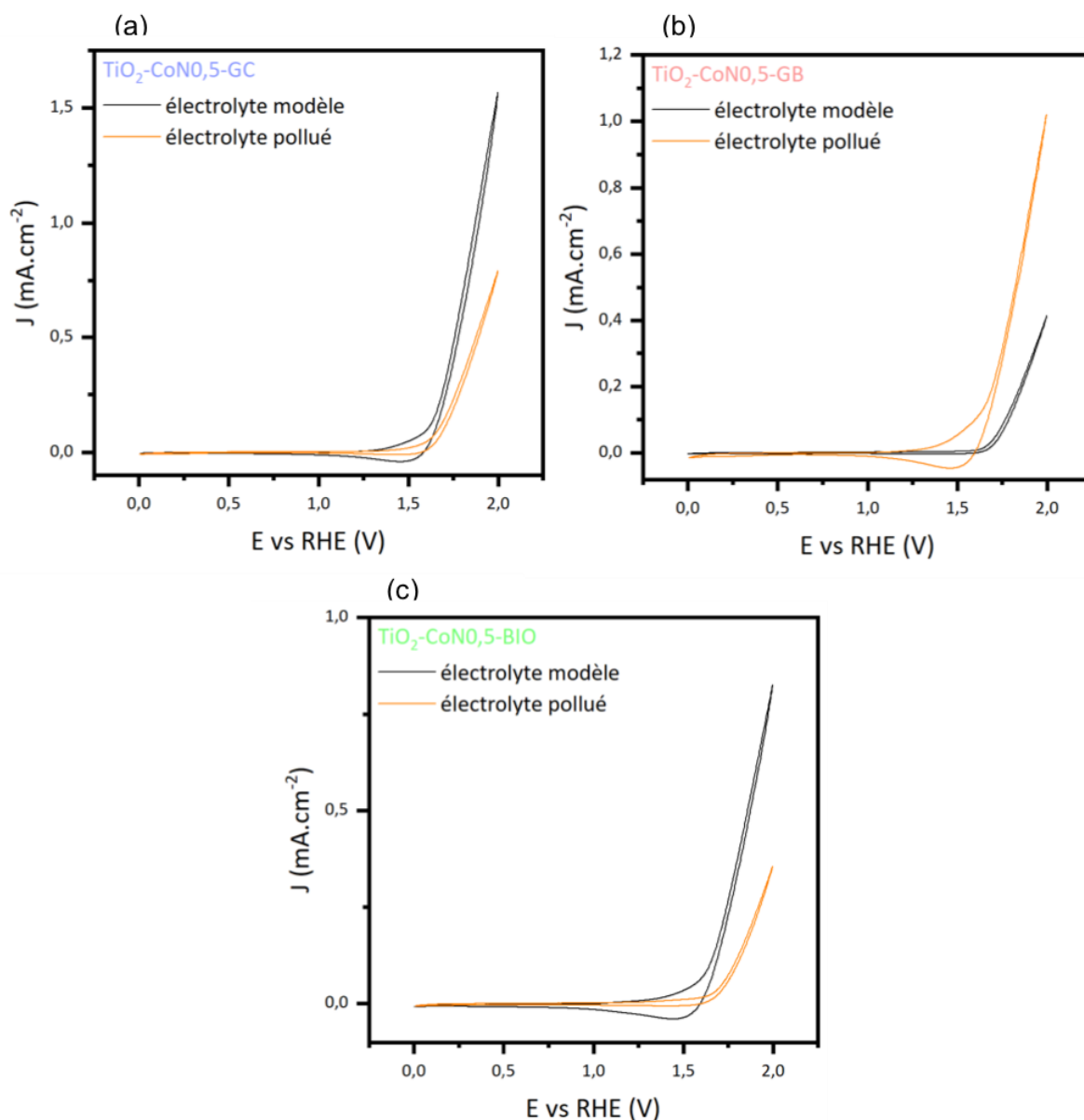


Figure 89. Voltamogrammes des couches minces sous irradiation xénon dans les électrolytes standard (ligne noire) et pollué (ligne orange) pour (a) $TiO_2-CoNO_{0,5}-GC$, (b) $TiO_2-CoNO_{0,5}-GB$ et (c) $TiO_2-CoNO_{0,5}-BIO$.

Pour les couches à forte teneur en cobalt, on constate un effet inverse de l'AO7 sur les couches à base de GB et BIO comparativement aux couches de type TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$. Effectivement les performances de la couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ sont améliorées des points de vue thermodynamique et cinétique (diminution de E_{onset} et augmentation des courants), ce qui était totalement le contraire pour les deux autres types de couches minces ($\text{TiO}_2\text{-GB}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$) et les performances de $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$ sont dégradées (augmentation de E_{onset} et diminution des courants) alors que l'AO7 avait un effet positif sur les deux autres couches minces ($\text{TiO}_2\text{-BIO}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$). Pour la couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$, l'acide orange 7 impacte négativement les propriétés (photo-)électrocatalytiques (augmentation de E_{onset} et diminution des courants) ce qui est globalement le cas pour l'ensemble des couches minces à base de GC.

3.1.2.4 Comparaison des voltamogrammes par famille de tensioactifs

D'un point de vue différent, et afin de mieux visualiser l'évolution des intensités de courants en fonction du type de couche mince, la Figure 90 présente les voltamogrammes des couches par famille de tensioactifs sous irradiation xénon dans l'électrolyte pollué.

Pour le tensioactif GC (Figure 90.a), il est difficile de distinguer une différence entre les ratios 0,25 et 0,5 mais l'amélioration grâce à l'oxyde de cobalt est notable.

Concernant le tensioactif GB, les performances de la couche mince augmentent avec la teneur en oxyde de cobalt (Figure 90.b). La couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ produit le meilleur courant maximal de l'étude dans l'électrolyte pollué égal à $1,020 \text{ mA.cm}^{-2}$ à 2,0 V.

Enfin, le tensioactif BIO montre des intensités plus importantes pour les couches minces à base d'oxyde de cobalt que la couche mince exempte de cobalt. Le ratio 0,25 est celui qui conduit au meilleur courant pour cette famille de tensioactif avec $0,533 \text{ mA.cm}^{-2}$ à 2,0 V.

Contrairement aux résultats dans l'électrolyte standard, nous ne retrouvons en présence d'AO7 ni de corrélations avec les propriétés de conduction électronique des matériaux ni même avec les propriétés de photodégradation.

Pour conclure en prenant du recul, nous pouvons dire que dans l'électrolyte pollué, les phénomènes (photo-)électrocatalytiques en lien avec le type d'irradiation, les conditions de potentiel et les propriétés structurales/texturales des matériaux sont plus compliqués à élucider que dans l'électrolyte standard non pollué, du fait des interactions entre les matériaux et le polluant, dont nous n'avons pas appréhendé les mécanismes dans cette étude.

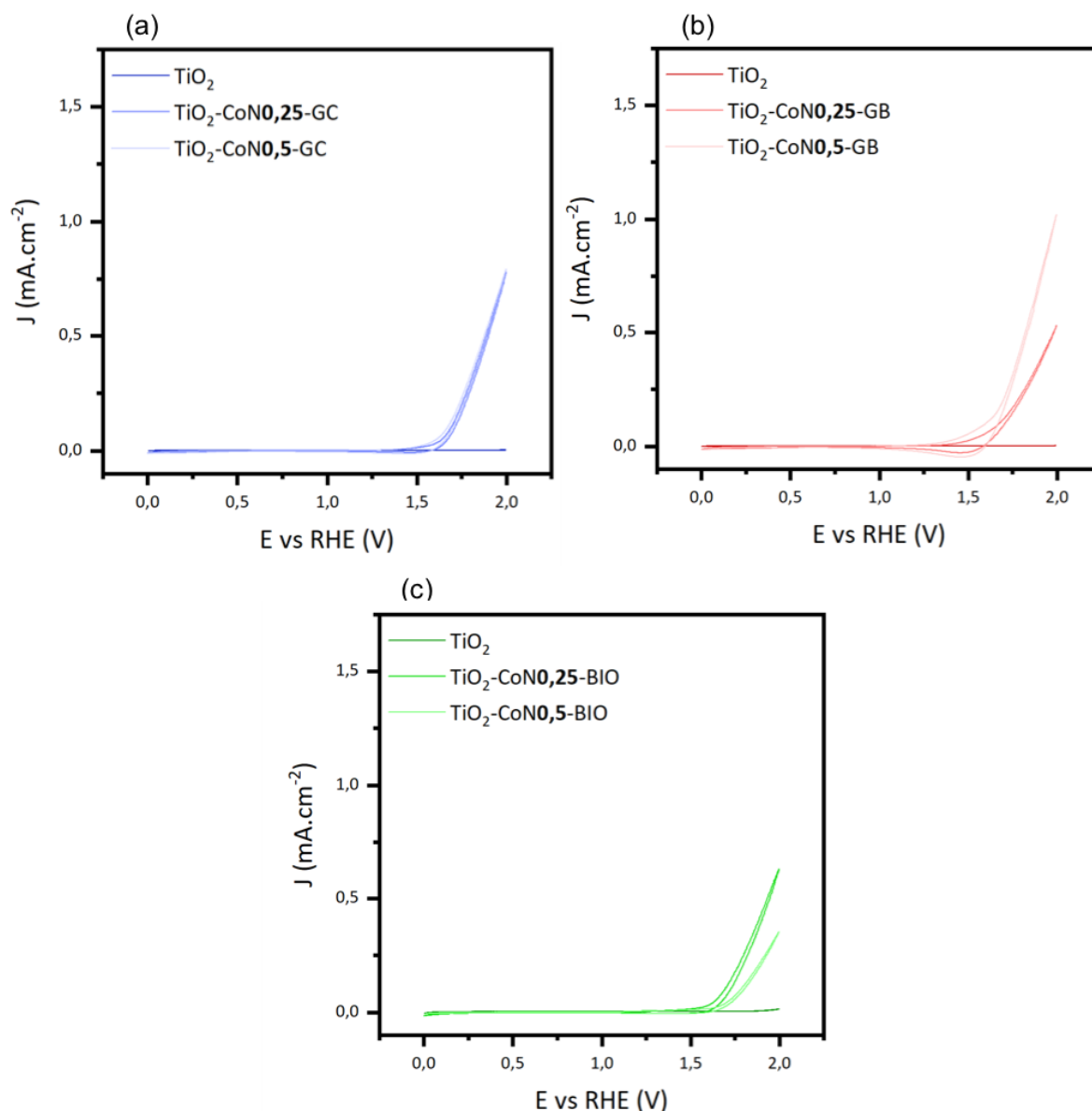


Figure 90. Voltammogrammes des couches minces sous irradiation xénon dans l'électrolyte pollué pour les tensioactifs (a) GC, (b) GB et (c) BIO.

3.2 Stabilité en courant et production d'hydrogène des couches minces dans l'électrolyte pollué

Dans les mêmes conditions que dans le chapitre 3 (section 3.2.1), la stabilité en courant des couches minces est évaluée dans l'électrolyte pollué. Des mesures de chronoampérométrie et de production d'hydrogène sous irradiations xénon et UV pour la famille de tensioactif GC sont réalisées. Après l'exploitation de ces résultats, nous les comparerons à ceux réalisés dans l'électrolyte standard.

3.2.1 Mesures de chronoampérométrie dans l'électrolyte pollué des couches minces synthétisées à partir du tensioactif GC

Les profils de chronoampérométrie sous irradiation UV dans l'électrolyte pollué des couches minces synthétisées avec le tensioactif GC sont présentés sur la Figure 91.

Les mesures de courant au $E_{\text{onset}} + 2,0$ V des couches minces montrent une augmentation progressive des intensités de courant dans le temps. Cette tendance était à peine observable dans l'électrolyte standard (Figure 67) ; la présence de l'acide orange 7 semble donc nettement accroître cet effet. Pourtant la photoactivité des couches minces s'était avérée insignifiante par voltamétrie cyclique ; il semblerait donc que l'augmentation du courant sous l'effet de la lumière soit représentative d'un temps de relaxation nécessaire au matériau pour qu'il puisse produire un photocourant.

Concernant la hiérarchie entre les couches minces, la couche exempte de cobalt produit moins de courant que celles de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ et les courants propres aux ratios 0,25 et 0,5 sont équivalents en début de l'analyse chronoampérométrique comme nous l'observons lors des mesures de voltamétrie cyclique. En revanche, l'augmentation du courant dans le temps permet à la couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ de finalement dominer les deux autres avec de meilleures performances (photo-)électrocatalytiques dès le régime permanent atteint.

On obtient alors la même hiérarchie que dans l'électrolyte standard soit $\text{TiO}_2\text{-GC} < \text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC} < \text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$.

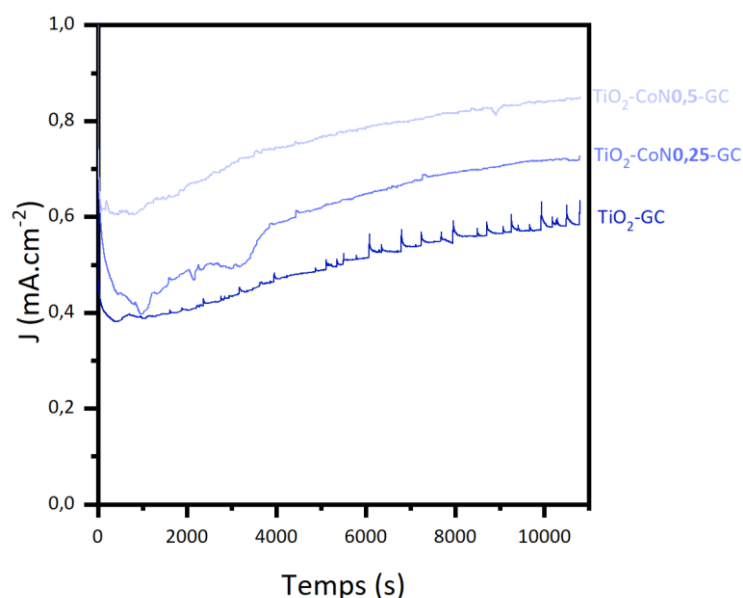


Figure 91. Profils de chronoampérométrie sous irradiation UV pour les couches minces obtenues avec le tensioactif GC dans l'électrolyte pollué.

Pour comparer la stabilité des couches minces sous irradiations xénon et UV dans l'électrolyte pollué, nous avons sélectionné la couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ (comme c'était le cas dans l'électrolyte standard) ; la Figure 92 montre ses deux profils de chronoampérométrie.

La stabilité en courant des deux profils est différente ; nous n'observons pas une augmentation du courant sous xénon comme sous UV. La couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ est donc plus stable en courant sous irradiation xénon même si elle présente de ce fait une intensité de courant moins importante sous xénon que sous UV à partir de 1,5 h de fonctionnement.

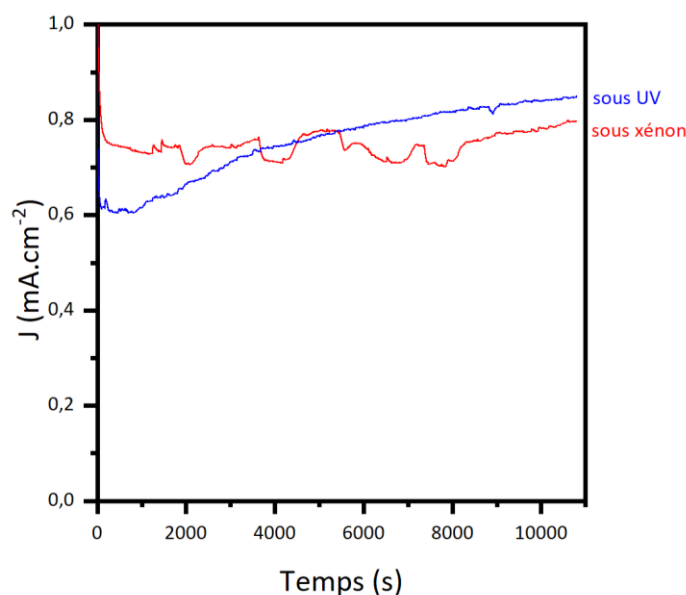


Figure 92. Profils de chronoampérométrie de la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ sous irradiations xénon et UV dans l'électrolyte pollué.

3.2.2 Comparaison entre les mesures de chronoampérométrie dans l'électrolyte standard et dans l'électrolyte pollué

La comparaison des mesures de chronoampérométrie des couches minces $\text{TiO}_2\text{-GC}$ dans les électrolytes standard et pollué sous irradiation UV est présentée sur les Figures 93.a,b,c. On constate le même effet pour les trois couches minces : les intensités de courants dans l'électrolyte pollué sont plus élevées que dans l'électrolyte standard. La différence entre les deux électrolytes est similaire et indépendante de la composition de la couche mince ; en effet, une amélioration d'environ $0,2$ à $0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ des courants dans l'électrolyte pollué est visible quelle que soit la couche (sans ou avec quelconque teneur en cobalt). La stabilité en courant ne varie pas de manière significative entre les électrolytes standard et pollué ; on conserve en effet une bonne stabilité du courant dans le temps même en présence du polluant.

En revanche lorsqu'on change d'irradiation, passant de la lampe UV à xénon, on observe que la présence du polluant perturbe les intensités de courants de la couche mince $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ (Figure 93.d). La stabilité en courant reste, elle, inchangée peu importe le type d'irradiation choisi.

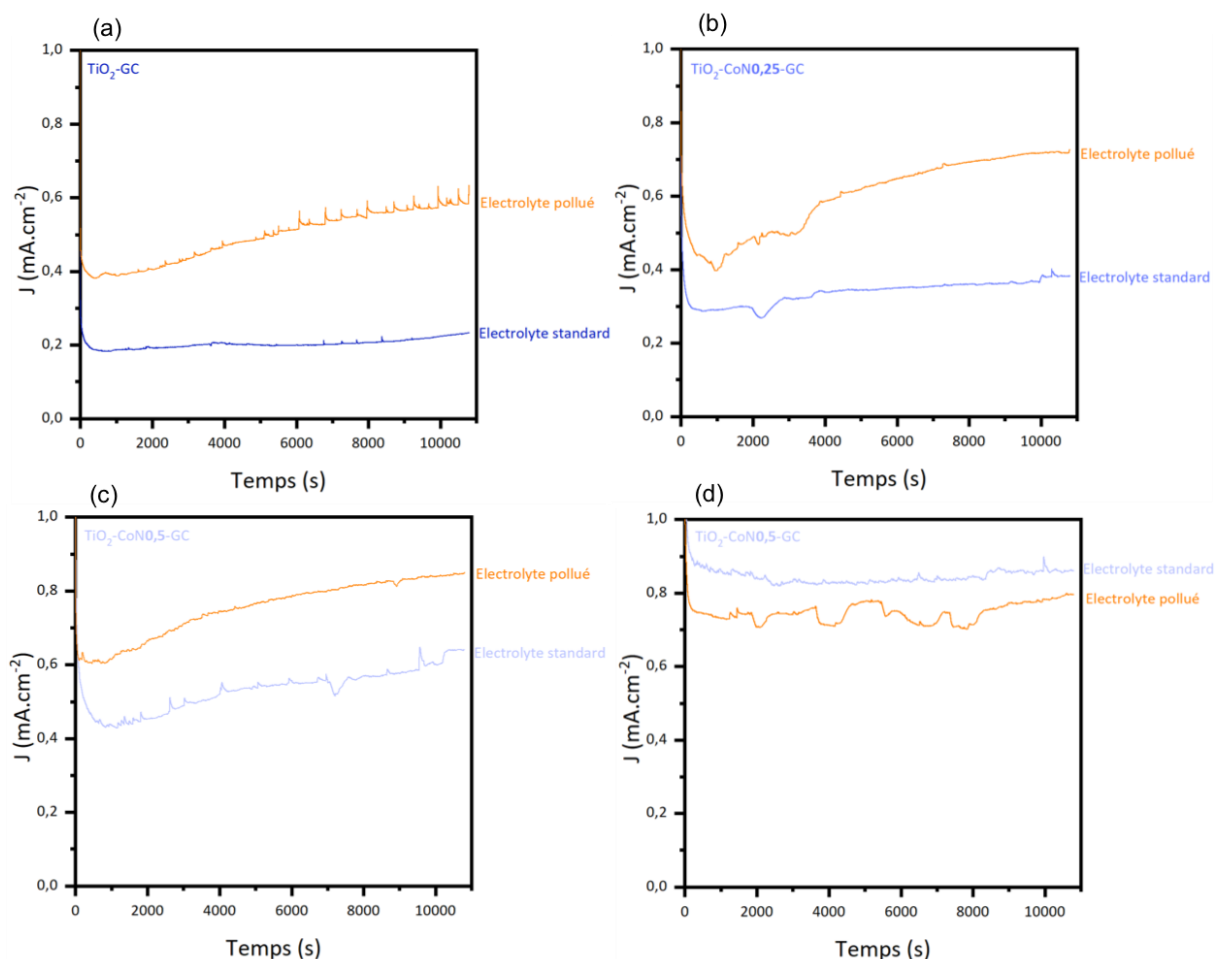


Figure 93. Mesures de chronoampérométrie dans les électrolytes standard (ligne bleue) et pollué (ligne orange) pour (a) $\text{TiO}_2\text{-GC}$ sous irradiation UV, (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$ sous irradiation UV, (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ sous irradiation UV et (d) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ sous irradiation xénon.

3.2.3 Production d'hydrogène dans l'électrolyte pollué pour les couches minces synthétisées à partir du tensioactif GC

Pour clore le chapitre de caractérisations photo-électrocatalytiques des couches minces en milieu pollué, nous avons réalisé sur les couches minces étudiées en chronoampérométrie des mesures de production d'hydrogène avec le même dispositif que celui décrit dans le chapitre 3 (section 3.2.2).

3.2.3.1 Production d'hydrogène par les couches minces synthétisées à partir du tensioactif GC dans l'électrolyte pollué

La Figure 94 présente le taux de production de l'hydrogène en %volumique sur une durée de 3 h sous irradiation UV pour les trois couches minces synthétisées avec le tensioactif GC dans l'électrolyte pollué.

La quantité d'hydrogène produite semble être suffisante pour que sa détection se fasse au temps t_0 pour la couche au ratio 0,5 et au temps $t_{30\text{min}}$ pour les deux autres. La hiérarchie obtenue lors des mesures de chronoampérométrie est conservée ; ainsi la production d'hydrogène évolue avec la teneur en cobalt dans l'ordre : $\text{TiO}_2\text{-GC}$ (0,75 %vol) < $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$ (0,95 %vol) < $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ (1,46 %vol). Ainsi l'ajout de l'oxyde de cobalt permet de produire plus d'hydrogène même en présence d'un polluant, tel que l'acide orange 7.

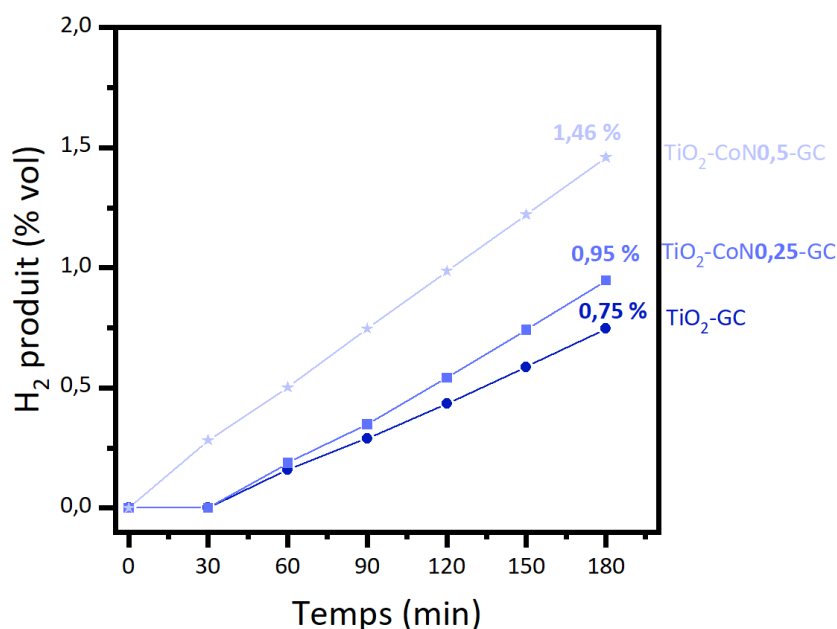


Figure 94. Production d'hydrogène pour les couches minces avec le tensioactif GC sous irradiation UV pendant 3 h dans l'électrolyte pollué.

La comparaison de production d'hydrogène de la couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ sous les deux types d'irradiation est présentée sur la Figure 95. On observe cette fois-ci (comme en chronoampérométrie) que la couche mince produit plus d'hydrogène sous lampe UV que sous lampe xénon malgré la haute teneur en cobalt. La différence entre les deux irradiations est cependant plus modérée que dans l'électrolyte standard ; on voit en effet un %vol d' H_2 sous UV augmenter de 0,21 point par rapport à l'irradiation xénon tandis que dans l'électrolyte standard le %vol d' H_2 sous xénon était supérieur de 0,78 point par rapport à celui mesuré sous UV.

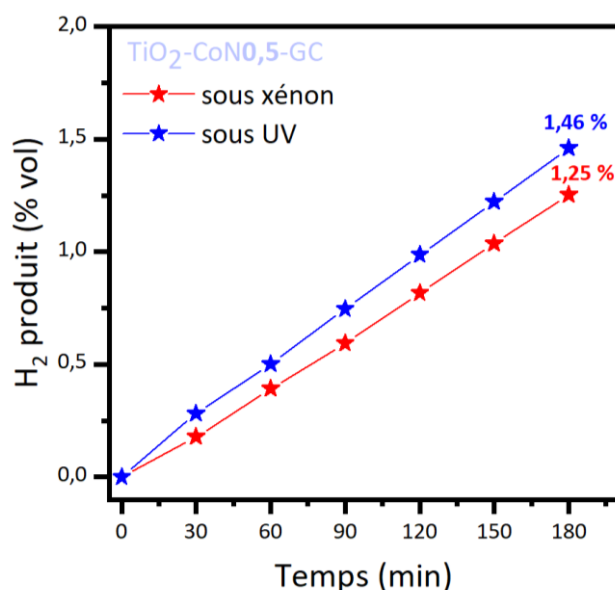


Figure 95. Production d'hydrogène pour la couche mince de $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-GC}$ sous irradiations xénon et UV dans l'électrolyte pollué.

Ces résultats montrent que l'irradiation UV semble être bénéfique en présence d'acide orange 7, celui-ci jouant peut-être un rôle d'agent sacrificiel dans la gamme spectrale en question, permettant ainsi de ralentir la recombinaison de charges et d'augmenter les performances (photo)-électrocatalytiques et la production d'hydrogène.

3.2.3.2 Comparaison de la production d'hydrogène dans l'électrolyte standard et l'électrolyte pollué

Pour comparer l'effet de l'acide orange 7 sur la production d'hydrogène, nous comparons les mesures faites dans l'électrolyte standard (ligne bleue) et pollué (ligne orange) pour les trois types de couches minces (Figure 96) sous irradiation UV.

Nous remarquons que peu importe la couche mince, la production d'hydrogène dans l'électrolyte pollué est meilleure que dans l'électrolyte standard. Une augmentation de 0,75 point pour la couche de $\text{TiO}_2\text{-GC}$, de 0,5 point pour le $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,25}\text{-GC}$ et de 0,6 point pour celle de $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}\text{-GC}$ est en effet observée. La quantité d'hydrogène étant plus importante, on constate que la détection de ce gaz est possible au bout d'un temps moins long dans l'électrolyte pollué que standard. Le retard en question ne serait donc pas lié à un phénomène de relaxation mais à la sensibilité de la mesure elle-même.

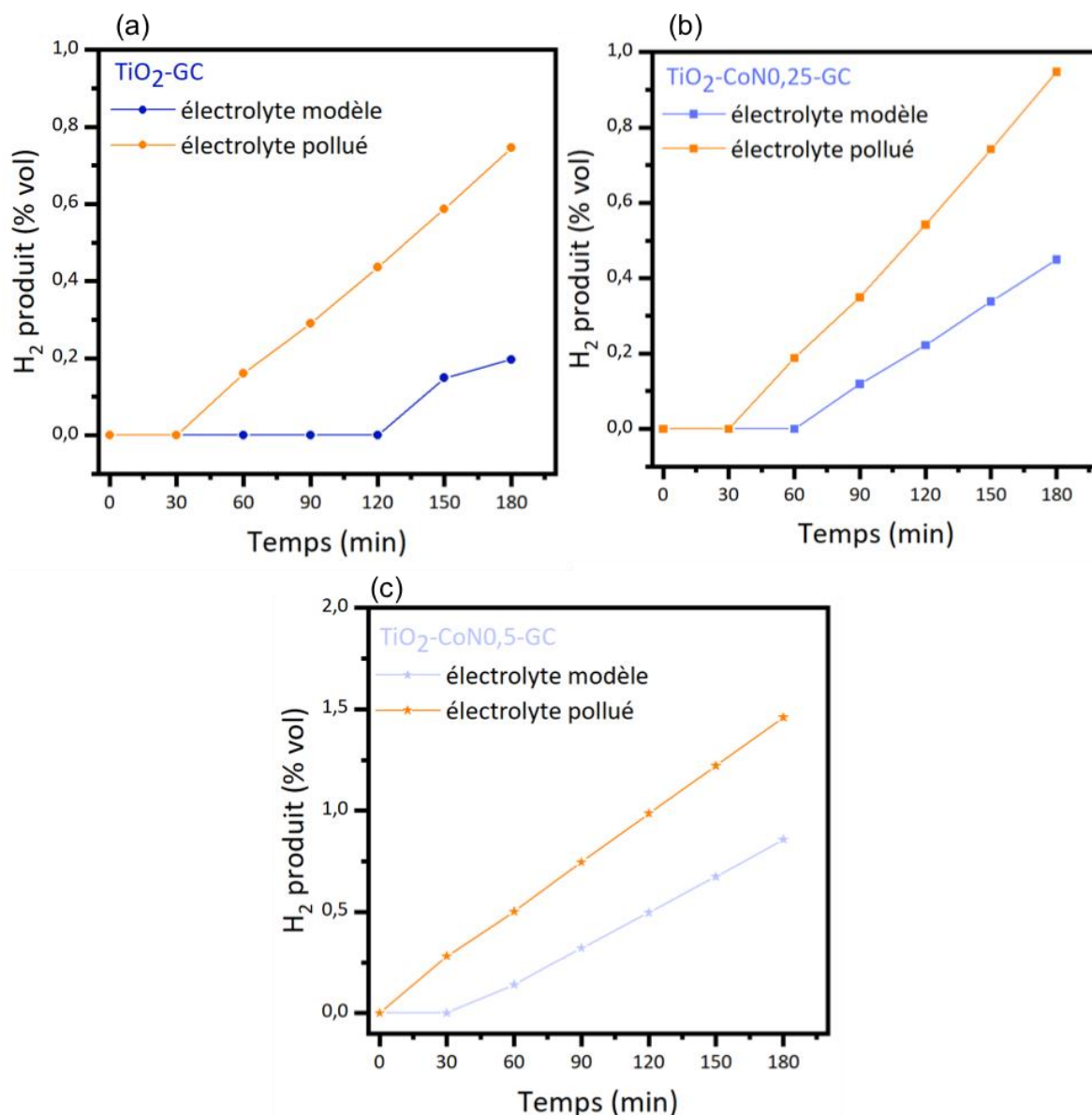


Figure 96. Production d'hydrogène pour les couches minces TiO_2 -GC sous irradiation UV dans les électrolytes standard et pollué.

Enfin, nous comparons pour la couche à la plus haute teneur en cobalt (ratio 0,5) les productions d'hydrogène selon le type d'électrolyte sous lampe UV et sous lampe xénon (Figure 97).

On remarque que sous irradiation xénon l'effet du polluant est négatif, la production étant plus importante dans l'électrolyte standard que dans l'électrolyte pollué (+0,39 point). Cette différence est cependant plus faible que celle sous irradiation UV.

La couche mince TiO_2 -CoN0,5-GC est donc bien celle qui produit le plus d'hydrogène, l'irradiation la plus favorable étant l'irradiation UV dans l'électrolyte pollué.

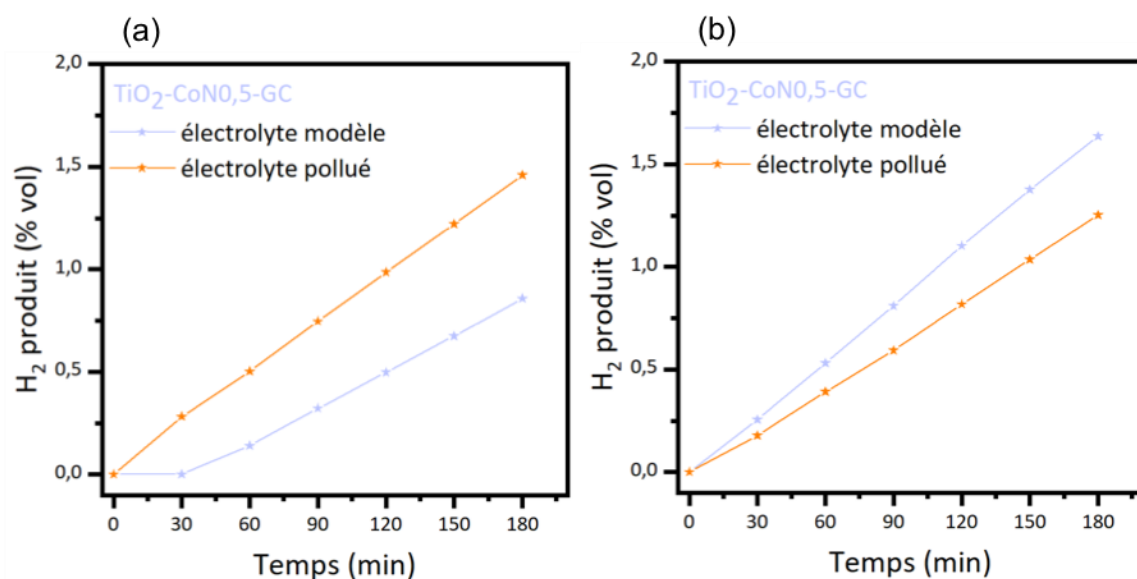


Figure 97. Production d'hydrogène pour la couche mince TiO₂-CoN_{0,5}-GC dans les électrolytes standard et pollué sous irradiations UV (a) et xénon (b).

4. Conclusion du chapitre 4

L'étude de la photodégradation de l'acide orange 7 par les poudres de type TiO₂ a montré de bons résultats au bout de 7 h avec des taux de dégradation sous UV allant de 70 à 84%. Cependant l'activité photocatalytique diminue nettement sous irradiation xénon, ce qui n'est pas surprenant car le domaine d'absorption du TiO₂ est le domaine UV. L'oxyde de cobalt a un effet négatif sur l'activité photocatalytique des couches minces pour la dégradation de l'AO7, d'autant plus que sa teneur est élevée et ce sous irradiations xénon et UV (à l'exception des couches TiO₂-CoN_{0,5}-GB et TiO₂-CoN_{0,25}-BIO).

Concernant les propriétés électroniques, comme il était déjà notable dans l'électrolyte standard, la présence de l'oxyde de cobalt améliore nettement la résistance de transfert de charge (diminution de la valeur Rp-2) en présence d'AO7. L'augmentation de la teneur en oxyde de cobalt maintient une amélioration seulement pour TiO₂-CoN_{0,5}-GC. Les résistances les plus faibles pour les tensioactifs GB et BIO sont celles au ratio de 0,25. La présence du polluant ne semble pas perturber la conductivité électronique des couches minces.

Concernant les mesures de voltamétrie cyclique, aucune corrélation entre les propriétés électroniques et photocatalytiques des couches minces ne permet de dire quelle propriété contrôle le plus les performances (photo-)électrocatalytiques contrairement aux résultats dans l'électrolyte standard. La présence du polluant complique les mécanismes mis en jeu, nous empêchant de bien comprendre les liens entre les différentes propriétés fonctionnelles.

On observe sous irradiation UV, une augmentation du taux d'hydrogène avec la teneur en oxyde de cobalt comme cela été déjà le cas dans l'électrolyte standard. En comparant les deux irradiations pour la couche $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ (couche privilégiée pour la mesure de production d'hydrogène dans cette étude), on remarque qu'en présence du polluant, la production d'hydrogène est meilleure sous lampe UV que sous lampe xénon (alors qu'on observait l'inverse dans l'électrolyte standard). Ce résultat troublant (car contre-intuitif vis-à-vis du domaine de photoactivité de la phase à base de cobalt) pourrait éventuellement être expliqué par un rôle d'agent sacrificiel de l'AO7 dans le domaine spectral des UV spécifiquement.

On montre dans ce chapitre que la production d'hydrogène sous irradiation UV pour la famille des couches à base du tensioactif GC est meilleure dans l'électrolyte pollué que dans l'électrolyte standard ce qui est positif pour l'usage de nos matériaux dans des PEC alimentées en eau polluée. En revanche lorsqu'on étend le domaine spectral vers le visible en utilisant l'irradiation xénon, la production d'hydrogène est meilleure en absence de polluant.

Conclusion générale

Parmi les solutions pour diminuer la pollution atmosphérique et ainsi ralentir le réchauffement climatique actuel, l'utilisation de l'hydrogène « vert » comme vecteur énergétique est attrayante. Grâce à l'utilisation d'une cellule photo-électrochimique au croisement entre l'électrolyse de l'eau et la photocatalyse, l'hydrogène peut être produit sans émission de gaz à effets de serre. De plus, l'emploi d'une eau partiellement polluée comme ressource de cette cellule permettrait le couplage entre production d'hydrogène vert et dépollution de l'eau. Mais pour cela, un travail sur les composants de cette cellule, plus précisément sur les photo-électrodes, est primordial pour rendre une telle cellule compétitive.

Dans ce contexte, notre travail s'est concentré sur un matériau photo-anodique à base d'oxyde de titane (TiO_2), semi-conducteur déjà bien connu dans la littérature mais qui nécessite des améliorations pour être réellement compétitif. Nous souhaitons par la formation d'hétérojonctions ralentir la recombinaison des charges, augmenter l'absorption dans le visible du matériau et améliorer la conductivité électronique. Pour cela, trois familles de matériaux photo-anodiques ont été réalisées à partir de trois tensioactifs différents (GC, GB et BIO) dans le but de moduler les propriétés texturales des matériaux. Les matériaux ont été synthétisés par voie sol-gel, voie de chimie douce, pour obtenir des poudres et des couches minces de type TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$. Le ratio initial Co/Ti (contrôlé par le rapport entre les quantités respectives des précurseurs à base de cobalt et de titane) a été modifié pour obtenir des matériaux de composition chimique variable, du type TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,25}$ et $\text{TiO}_2\text{-CoN}_{0,5}$, relatifs à des ratios initiaux égaux à 0 (sans cobalt), 0,25 et 0,5, respectivement. Nous avons donc synthétisé 9 types d'échantillons différents, issus de l'ensemble des combinaisons possibles associant les trois tensioactifs et les trois ratios de composition chimique, dont les caractérisations physico-chimiques et fonctionnelles ont été largement étudiées.

Ces caractérisations ont permis de mettre en avant l'effet de l'oxyde de cobalt sur les propriétés structurales des matériaux de type TiO_2 . On a observé une inversion de la dominance des phases anatase et rutile dans les poudres de TiO_2 avant et après l'ajout d'oxyde de cobalt : phase rutile dominante en absence de cobalt, phase anatase dominante en présence de cobalt. Une homogénéisation de la taille des cristallites et des pores ainsi qu'une augmentation de la surface spécifique pour les poudres de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ ont également été mises en évidence.

Concernant la morphologie des couches minces, des perturbations dues à l'ajout d'oxyde de cobalt de la qualité de surface et des épaisseurs des couches de TiO_2 ont été observées à l'exception des couches synthétisés avec le tensioactif GC. L'étude de l'environnement chimique des couches minces par XPS a montré une composition chimique de surface indépendante du tensioactif utilisé. La présence de groupements hydroxyles de type Co(OH)_2

en surface des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, surement dû à une absorption de molécules d'eau en surface, font de ces matériaux mixtes des matériaux hétérogènes.

Grâce à la caractérisation optique des couches minces par spectroscopie UV-visible-NIR, il a été démontré qu'une augmentation de l'absorption des couches minces dans le visible grâce à l'ajout de l'oxyde de cobalt était possible et de manière croissante avec l'augmentation du ratio Co/Ti.

Les propriétés électroniques des couches minces ont été caractérisées de deux manières différentes : par C-AFM (à l'échelle nanométrique pour l'analyse en volume) et par EIS (à l'échelle macroscopique pour l'analyse de surface). Ces analyses ont confirmé l'hétérogénéité des propriétés électriques des couches minces de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ quant à l'effet de l'incorporation de l'oxyde cobalt. La présence de cet oxyde induit une baisse du niveau des courants récoltés à l'échelle nanométrique pour l'ensemble des couches minces à l'exception de $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$, alors qu'elle permet d'améliorer la proportion de surface conductrice des couches minces et de réduire les résistances de transfert de charge. Ce constat est le même dans les électrolytes standard et pollué (contenant de l'acide orange 7) montrant donc que la présence du polluant AO7 ne semble pas perturber la conduction électronique des couches minces.

L'étude de la photodégradation de l'AO7 montre que l'oxyde de cobalt perturbe l'activité photocatalytique des matériaux de type TiO_2 avec de meilleurs taux de dégradation pour les couches de type TiO_2 que pour celles de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ et ce sous irradiations UV et xénon. Dans le contexte du couplage entre la production d'hydrogène et la photodégradation d'un polluant, cette diminution d'activité par l'ajout d'oxyde de cobalt pourrait être handicapante. Néanmoins ce n'est pas le cas pour une production d'hydrogène classique (sans polluant).

Les mesures de voltamétrie cyclique dans l'électrolyte standard ont également mis en évidence des comportements différents pour les deux types de matériaux, contenant ou pas de l'oxyde de cobalt. Les couches minces de type TiO_2 génèrent des densités de courant d'autant plus importantes que leurs photoactivités (propres au TiO_2) sont grandes, avec l'échantillon à base de GB meilleur que ceux à base de GC et BIO. Alors que, pour les couches de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, c'est le niveau de conduction électronique (essentiellement lié à la présence de la phase à base de cobalt) qui semble contrôler les propriétés (photo)-électrocatalytiques, le matériau à base de GC et de ratio initial 0,5 se détachant positivement des autres. Concernant les mesures de voltamétrie cyclique dans l'électrolyte pollué, aucune corrélation n'a pu être faite entre les résultats obtenus et les paramètres de synthèse des matériaux, la présence du polluant compliquant certainement les mécanismes fonctionnels mis en jeu. Cependant on peut avancer que de manière générale, indépendamment de la nature de l'électrolyte, la présence de l'oxyde de cobalt permet d'améliorer la réaction d'oxydation de l'eau des points de vue thermodynamique et cinétique.

En complément, des mesures de chronoampérométrie et de production de courant ont été réalisées sur les couches de la famille du tensioactif GC. Les résultats ont montré des couches

stables en courant dans le temps dans les deux électrolytes, produisant de l'hydrogène en quantité d'autant plus importante plus le ratio Co/Ti augmente. La comparaison entre les irradiations xénon et UV a montré que l'absorption dans le domaine spectral a bien été décalée vers le domaine du visible car la production d'hydrogène sous xénon est plus importante que sous UV dans l'électrolyte standard. Néanmoins la présence du polluant met à mal cette conclusion, car en sa présence, c'est sous irradiation UV que la couche mince a montré une plus grande production d'hydrogène. Nous associons ce résultat étonnant au possible rôle d'agent sacrificiel de l'AO7 dans le domaine spectral des UV spécifiquement.

En bilan, nous avons démontré dans ces travaux de thèse qu'une production d'hydrogène en présence d'un électrolyte pollué était possible et que la formation d'une hétérojonction de type $n\text{-TiO}_2 | p\text{-Co}_3\text{O}_4$ permettait d'améliorer cette production, ce qui est un atout pour l'usage de nos matériaux dans des PEC alimentées en eau polluée.

En perspective de ces travaux, nous envisageons tout d'abord de continuer les études de chronoampérométrie et de production d'hydrogène sur les couches que nous n'avons pas eu le temps d'étudier en amont de la rédaction de ce manuscrit. Au-delà de cette priorité, d'un point de vue synthèse, le travail sur la variation de la quantité de cobalt et le contrôle de la composition chimique en surface doit être approfondi ; d'autres types d'hétérojonction (associant par exemple le BiVO_4 , actuellement prisé dans la littérature¹⁷²⁻¹⁷⁴) peuvent également être envisagées. S'agissant des caractérisations fonctionnelles, nous souhaiterions approfondir l'interprétation des résultats de production d'hydrogène par micro GC afin de pouvoir calculer des rendements faradiques expérimentaux (à comparer aux rendements théoriques). Puis il serait intéressant d'étendre la gamme des caractérisations électrochimiques des couches minces afin de pouvoir calculer des rendements du type EQE et IPCE, permettant de faire un pas vers la compréhension des mécanismes photo-électrocatalytiques mis en jeu. Pour justement pouvoir aborder ces mécanismes en présence de polluant notamment, le dosage des espèces en solution doit être envisagé, en complément des analyses des produits gazeux par $\mu\text{-GC}$. Du point de vue photodégradation, l'étude avec un autre polluant réellement présent dans les eaux usées (paracétamol par exemple) serait intéressante pour permettre d'approcher de réelles conditions de traitement. La perspective la plus aboutie consisterait en l'étude de la production d'hydrogène couplée à un traitement tertiaire de dépollution de l'eau, à partir d'un effluent réel en sortie de station d'épuration. En parallèle de ces approches, la conception d'une cellule photo-électrochimique « tout solide » destinée à des applications embarquées et intégrant des (photo-)électrodes et un électrolyte membranaire est déjà à l'étude à l'IEM. Une telle cellule nécessite le choix d'un support pour la photo-anode, positionné entre les sources de lumière et d'eau et l'assemblage membrane-électrodes. La compatibilité de ce support, a priori de type verre poreux, avec la photo-anode doit être étudiée. On peut espérer que l'état morphologique des couches minces préparées dans cette thèse (avéré peu satisfaisant sur support ITO) se voit améliorer sur ce nouveau support.

Références bibliographiques

1. International Energy Agency. *Key World Energy Statistics 2021*.
2. Steffen, R. *et al.* Early Holocene Greenland-ice mass loss likely triggered earthquakes and tsunamis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **546**, 116443 (2020).
3. Baude, M., Colin, A., Duvernoy, J. & Foussard, A. *Chiffres clés du climat France, Europe et Monde*. (2021).
4. International Energy Agency. *World Energy Outlook 2021*. (2021).
5. I. Hore-Lacy. *Nuclear Energy in the 21st Century: The World Nuclear University Primer*. (2011).
6. Debiais, L. & P.Malbrunot. *Production et consommation de l'hydrogène - Mémento de l'Hydrogène Fiche 1.3*. (2020).
7. IFP Energies Nouvelles. *Tout savoir sur l'hydrogène*. (2020).
8. P.Malbrunot. *L'hydrogène renouvelable - Mémento de l'hydrogène - Fiche 3.5*. (2021).
9. P.Malbrunot. *L'énergie et l'hydrogène - Mémento de l'hydrogène - Fiche 0.1*. (2021).
10. International Energy Agency. *World Energy Investment Outlook 2021*. (2021).
11. Shiva Kumar, S. & Himabindu, V. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2**, 442–454 (2019).
12. Harrison, K. & Levene, J. I. Electrolysis of water. *Sol. Hydrog. Gener. Toward a Renew. Energy Futur.* 41–63 (2008). doi:10.1007/978-0-387-72810-0_3
13. Dingenen, F. & Verbruggen, S. W. Tapping hydrogen fuel from the ocean: A review on photocatalytic, photoelectrochemical and electrolytic splitting of seawater. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **142**, 110866 (2021).
14. FUJISHIMA, A. & HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
15. Bhatt, M. D. & Lee, J. S. Recent theoretical progress in the development of photoanode materials for solar water splitting photoelectrochemical cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 10632–10659 (2015).
16. Krol, R. va de & Grätzel, M. *Photoelectro - chemical Hydrogen Production*. (2012).
17. Ahmed, M. & Dincer, I. A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 2474–2507 (2019).
18. Cheng, W. H., De La Calle, A., Atwater, H. A., Stechel, E. B. & Xiang, C. Hydrogen from Sunlight and Water: A Side-by-Side Comparison between Photoelectrochemical and Solar Thermochemical Water-Splitting. *ACS Energy Lett.* **6**, 3096–3113 (2021).

19. Chiu, Y. H., Lai, T. H., Kuo, M. Y., Hsieh, P. Y. & Hsu, Y. J. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Challenges and opportunities. *APL Mater.* **7**, (2019).
20. Arunachalam, P. & Al Mayouf, A. M. *Photoelectrochemical Water Splitting. Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles: Fundamentals and Applications* (2018). doi:10.1016/B978-0-12-814134-2.00028-0
21. Joy, J., Mathew, J. & George, S. C. Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 4804–4817 (2018).
22. Patsoura, A., Kondarides, D. I. & Verykios, X. E. Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catal. Today* **124**, 94–102 (2007).
23. Rajput, H. *et al.* Photoelectrocatalysis as a high-efficiency platform for pulping wastewater treatment and energy production. *Chem. Eng. J.* **412**, 128612 (2021).
24. Divyapriya, G. *et al.* Treatment of real wastewater by photoelectrochemical methods: An overview. *Chemosphere* **276**, 130188 (2021).
25. Li, F. *et al.* Organic Dye-Sensitized Tandem Photoelectrochemical Cell for Light Driven Total Water Splitting. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 9153–9159 (2015).
26. Rioja-Cabanillas, A., Valdesueiro, D., Fernández-Ibáñez, P. & Byrne, J. A. Hydrogen from wastewater by photocatalytic and photoelectrochemical treatment. *J Phys Energy* **3**, (2021).
27. Pop, L. C., Tantis, I. & Lianos, P. Photoelectrocatalytic hydrogen production using nitrogen containing water soluble wastes. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 8304–8310 (2015).
28. Wang, G. *et al.* Solar driven hydrogen releasing from urea and human urine. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8215–8219 (2012).
29. Wang, G. *et al.* A mechanistic study into the catalytic effect of Ni(OH)₂ on hematite for photoelectrochemical water oxidation. *Nanoscale* **5**, 4129–4133 (2013).
30. Antoniadou, M., Bouras, P., Strataki, N. & Lianos, P. Hydrogen and electricity generation by photoelectrochemical decomposition of ethanol over nanocrystalline titania. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 5045–5051 (2008).
31. Mohapatra, S. K., Raja, K. S., Mahajan, V. K. & Misra, M. Efficient photoelectrolysis of water using TiO₂ nanotube arrays by minimizing recombination losses with organic additives. *J. Phys. Chem. C* **112**, 11007–11012 (2008).
32. Walter, M. G. *et al.* Solar water splitting cells. *Chem. Rev.* **110**, 6446–6473 (2010).
33. Jiang, C., Moniz, S. J. A., Wang, A., Zhang, T. & Tang, J. Photoelectrochemical devices for solar water splitting-materials and challenges. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4645–4660 (2017).
34. Sun, G. Intersubband approach to silicon based lasers—circumventing the indirect bandgap limitation. *Adv. Opt. Photonics* **3**, 53 (2011).

35. Matsumoto, H. Photoelectrochemical Cells. *Electrochem. Asp. Ion. Liq. Second Ed.* **414**, 221–234 (2011).
36. Mastouri, W. Caractérisation croisée de la double couche électrique se développant à l'interface solide/liquide (304L/NaCl) pour différents états de surface. (2019). doi:tel-01981561
37. Wei, X. *et al.* Recent advances in the design of semiconductor hollow microspheres for enhanced photocatalytic water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **46**, 27974–27996 (2021).
38. Govind Rajan, A., Martinez, J. M. P. & Carter, E. A. Why Do We Use the Materials and Operating Conditions We Use for Heterogeneous (Photo)Electrochemical Water Splitting? *ACS Catal.* **10**, (2020).
39. Le, A. T., Samsuddin, N. S. B., Chiam, S. L. & Pung, S. Y. Synergistic effect of pH solution and photocorrosion of ZnO particles on the photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Bull. Mater. Sci.* **44**, (2021).
40. Wen, J. *et al.* Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **36**, 2049–2070 (2015).
41. Pessoa, R. S., Fraga, M. A., Santos, L. V., Massi, M. & Maciel, H. S. Nanostructured thin films based on TiO₂ and/or SiC for use in photoelectrochemical cells: A review of the material characteristics, synthesis and recent applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **29**, 56–68 (2015).
42. Zhang, J., Zhou, P., Liu, J. & Yu, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 20382–20386 (2014).
43. Wold, A. Photocatalytic Properties of TiO₂. *Chem. Mater.* **5**, 280–283 (1993).
44. Miquelot, A. Propriétés structurales, optiques et électriques d'hétérojonctions Co₃O₄/TiO₂ déposées par MOCVD pour l'étude de la production de H₂ par dissociation photocatalytique de l'eau. (Université de Toulouse, 2019).
45. Wen, J. *et al.* Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. *Chinese J. Catal.* **36**, 2049–2070 (2015).
46. Chen, Z. *et al.* Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols. *J. Mater. Res.* **25**, 3–16 (2010).
47. Ma, Z. *et al.* Semi-transparent quaternary oxynitride photoanodes on GaN underlayers. *Chem. Commun.* **56**, 13193–13196 (2020).
48. Pozzo, R. L., Brandi, R. J., Giombi, J. L., Cassano, A. E. & Baltanás, M. A. Fluidized bed photoreactors using composites of titania CVD-coated onto quartz sand as photocatalyst: Assessment of photochemical efficiency. *Chem. Eng. J.* **118**, 153–159 (2006).

49. Kim, G. H., Kim, S. D. & Park, S. H. Plasma enhanced chemical vapor deposition of TiO₂ films on silica gel powders at atmospheric pressure in a circulating fluidized bed reactor. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **48**, 1135–1139 (2009).
50. Miquelot, A. *et al.* TiO₂ nanotree films for the production of green H₂ by solar water splitting: From microstructural and optical characteristics to the photocatalytic properties. *Appl. Surf. Sci.* **494**, 1127–1137 (2019).
51. Hong, K. J. & Kim, S. O. Atomic layer deposition assisted sacrificial template synthesis of mesoporous TiO₂ electrode for high performance lithium ion battery anodes. *Energy Storage Mater.* **2**, 27–34 (2016).
52. Bagga, S., Akhtar, J. & Mishra, S. Synthesis and applications of ZnO nanowire: A review. *AIP Conf. Proc.* **1989**, (2018).
53. Malekshahi Byranvand, M., Kharat, A. N., Fatholahi, L. & Beiranvand, Z. M. Malekshahi Byranvand, M., Kharat, A. N., Fatholahi, L., & Beiranvand, Z. M. (2013). A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Differ. *Jns* **3**, 1–9 (2013).
54. Nakata, K. & Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **13**, 169–189 (2012).
55. Nasr, M., Eid, C., Habchi, R., Miele, P. & Bechelany, M. Recent Progress on Titanium Dioxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications. *ChemSusChem* **11**, 3023–3047 (2018).
56. Singh, R. & Dutta, S. A review on H₂ production through photocatalytic reactions using TiO₂/TiO₂-assisted catalysts. *Fuel* **220**, 607–620 (2018).
57. Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J. & Ashley, C. S. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films* **201**, 97–108 (1991).
58. Matijević, E., Budnik, M. & Meites, L. Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution. *J. Colloid Interface Sci.* **61**, 302–311 (1977).
59. Zhu, Y., Zhang, L. I., Gao, C. & Cao, L. The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor. *J. Mater. Sci.* **35**, 4049–4054 (2000).
60. Elfanaoui, A. *et al.* Optical and structural properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel spin coating. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 4130–4133 (2011).
61. Senthil, T. S., Muthukumarasamy, N., Agilan, S., Thambidurai, M. & Balasundaraprabhu, R. Preparation and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films. *Mater. Sci. Eng. B* **174**, 102–104 (2010).
62. Antonelli, D. M. & Ying, J. Y. Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **34**, 2014–2017 (1995).
63. Gotić, M. *et al.* Microstructure of nanosized TiO₂ obtained by sol-gel synthesis. *Mater. Lett.* **28**, 225–229 (1996).

64. Lakshmi, B. B., Dorhout, P. K. & Martin, C. R. Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Nanostructures. *Chem. Mater.* **9**, 857–862 (1997).
65. Arconada, N. *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol-gel. *Appl. Catal. B Environ.* **86**, 1–7 (2009).
66. Wang, C.-C. & Ying, J. Y. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. *Chem. Mater.* **11**, 3113–3120 (1999).
67. Sugimoto, T., Zhou, X. & Muramatsu, A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method. *J. Colloid Interface Sci.* **259**, 43–52 (2003).
68. Sasani Ghamsari, M. & Bahramian, A. R. High transparent sol-gel derived nanostructured TiO₂ thin film. *Mater. Lett.* **62**, 361–364 (2008).
69. Bosc, F., Ayral, A., Albouy, P.-A. & Guizard, C. A Simple Route for Low-Temperature Synthesis of Mesoporous and Nanocrystalline Anatase Thin Films. *Chem. Mater.* **15**, 2463–2468 (2003).
70. Behnajady, M. A., Eskandarloo, H., Modirshahla, N. & Shokri, M. Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. *Desalination* **278**, 10–17 (2011).
71. Guillard, C. *et al.* Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂-films prepared by sol-gel methods. *Appl. Catal. B Environ.* **39**, 331–342 (2002).
72. Lee, H. J., Hahn, S. H., Kim, E. J. & You, Y. Z. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ -SiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *J. Mater. Sci.* **39**, 3683–3688 (2004).
73. Šegota, S. *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films. *Ceram. Int.* **37**, 1153–1160 (2011).
74. Phadke, S., Sorge, J. D., Hachtmann, S. & Birnie, D. P. Broad band optical characterization of sol-gel TiO₂ thin film microstructure evolution with temperature. *Thin Solid Films* **518**, 5467–5470 (2010).
75. Bosc, F., Ayral, A., Albouy, P.-A., Datas, L. & Guizard, C. Mesostructure of Anatase Thin Films Prepared by Mesophase Templating. *Chem. Mater.* **16**, 2208–2214 (2004).
76. Cot, F., Larbot, A., Nabias, G. & Cot, L. Preparation and characterization of colloidal solution derived crystallized titania powder. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 2175–2181 (1998).
77. Ben Naceur, J., Gaidi, M., Bousbih, F., Mechiakh, R. & Chtourou, R. Annealing effects on microstructural and optical properties of Nanostructured-TiO₂ thin films prepared by sol-gel technique. *Curr. Appl. Phys.* **12**, 422–428 (2012).
78. Haimi, E. *et al.* Optical and structural properties of nanocrystalline anatase (TiO₂) thin films prepared by non-aqueous sol-gel dip-coating. *Thin Solid Films* **519**, 5882–5886 (2011).

79. Wang, Z., Helmersson, U. & Käll, P.-O. Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature. *Thin Solid Films* **405**, 50–54 (2002).
80. Yu, J., Zhao, X. & Zhao, Q. Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method. *Mater. Chem. Phys.* **69**, 25–29 (2001).
81. Oguri, Y., Riman, R. E. & Bowen, H. K. Processing of anatase prepared from hydrothermally treated alkoxy-derived hydrous titania. *J. Mater. Sci.* **23**, 2897–2904 (1988).
82. Nagpal, V. J., Davis, R. M. & Desu, S. B. Novel thin films of titanium dioxide particles synthesized by a sol-gel process. *J. Mater. Res.* **10**, 3068–3078 (1995).
83. Garzella, C., Comini, E., Tempesti, E., Frigeri, C. & Sberveglieri, G. TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications. *Sensors Actuators B Chem.* **68**, 189–196 (2000).
84. Mechiakh, R., Sedrine, N. Ben, Naceur, J. Ben & Chtourou, R. Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip-coating. *Surf. Coatings Technol.* **206**, 243–249 (2011).
85. Mechiakh, R., Sedrine, N. Ben, Chtourou, R. & Bensaha, R. Correlation between microstructure and optical properties of nano-crystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 670–676 (2010).
86. Mechiakh, R. & Bensaha, R. Variation of the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films with different treatment temperatures. *Comptes Rendus Phys.* **7**, 464–470 (2006).
87. Lopez, T., Sanchez, E., Bosch, P., Meas, Y. & Gomez, R. FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of TiO₂ sol-gel. *Mater. Chem. Phys.* **32**, 141–152 (1992).
88. Biju, K. P. & Jain, M. K. Effect of crystallization on humidity sensing properties of sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ thin films. *Thin Solid Films* **516**, 2175–2180 (2008).
89. Wen, T., Gao, J., Shen, J. & Zhou, Z. Preparation and characterization of TiO₂ thin films by the sol-gel process. *J. Mater. Sci.* **36**, 5923–5926 (2001).
90. Yu, J., Zhao, X. & Zhao, Q. Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films* **379**, 7–14 (2000).
91. Valencia, S., Marin, J. M. & Restrepo, G. Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment. *Open Mater. Sci. J.* **4**, 9–14 (2010).
92. Bosc, F., Lacroix-Desmazes, P. & Ayral, A. TiO₂ anatase-based membranes with hierarchical porosity and photocatalytic properties. *J. Colloid Interface Sci.* **304**, 545–548 (2006).

93. Rouessac, F. Synthesis and characterization of photocatalytic thin layers and mesostructured membranes based on TiO₂ anatase. (2004).
94. Jagadale, T. C. *et al.* N-doped TiO₂ nanoparticle based visible light photocatalyst by modified peroxide sol-gel method. *J. Phys. Chem. C* **112**, 14595–14602 (2008).
95. Nolan, N. T. *et al.* Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO₂. *J. Hazard. Mater.* **211–212**, 88–94 (2012).
96. Chen, D., Jiang, Z., Geng, J., Wang, Q. & Yang, D. Carbon and Nitrogen Co-doped TiO₂ with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 2741–2746 (2007).
97. Mai, L., Huang, C., Wang, D., Zhang, Z. & Wang, Y. Effect of C doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 9285–9289 (2009).
98. Sibin, C. P., Kumar, S. R., Mukundan, P. & Warriar, K. G. K. Structural modifications and associated properties of lanthanum oxide doped sol-gel nanosized titanium oxide. *Chem. Mater.* **14**, 2876–2881 (2002).
99. Gartner, M., Parlog, C. & Osiceanu, P. Spectroellipsometric characterization of lanthanide-doped TiO₂ films obtained via the sol-gel technique. *Thin Solid Films* **234**, 561–565 (1993).
100. Fan, C., Xue, P. & Sun, Y. Preparation of Nano-TiO₂ doped with cerium and its photocatalytic activity. *J. Rare Earths* **24**, 309–313 (2006).
101. Sharma, S. D. *et al.* Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photo-catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **314**, 40–46 (2006).
102. Ranjit, K. T. & Viswanathan, B. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **108**, 79–84 (1997).
103. Luu, C. L., Nguyen, Q. T. & Ho, S. T. Synthesis and characterization of Fe-doped TiO₂ photocatalyst by the sol-gel method. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **1**, (2010).
104. Gérard, L. Structures de semi-conducteurs II-IV à alignement de bandes de type UU pour le photovoltaïque. (2014).
105. Marschall, R. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2421–2440 (2014).
106. Djurišić, A. B., He, Y. & Ng, A. M. C. Visible-light photocatalysts: Prospects and challenges. *APL Mater.* **8**, (2020).
107. Shen, S., Wang, X., Chen, T., Feng, Z. & Li, C. Transfer of photoinduced electrons in anatase-rutile TiO₂ determined by time-resolved mid-infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **118**, 12661–12668 (2014).
108. Cho, H.-W., Liao, K.-L., Yang, J.-S. & Wu, J.-J. Revelation of rutile phase by Raman scattering for enhanced photoelectrochemical performance of hydrothermally-grown anatase TiO₂ film. *Appl. Surf. Sci.* **440**, 125–132 (2018).

109. Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T. & Thurnauer, M. C. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *J. Phys. Chem. B* **107**, 4545–4549 (2003).
110. Scanlon, D. O. *et al.* Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nat. Mater.* **12**, 798–801 (2013).
111. He, J. *et al.* Facile Formation of Anatase/Rutile TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Molecules* **24**, 2996 (2019).
112. Cao, F. *et al.* Enhanced Photoelectrochemical Performance from Rationally Designed Anatase/Rutile TiO₂ Heterostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 12239–12245 (2016).
113. Kumar, S. G. & Rao, K. S. R. K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). *Appl. Surf. Sci.* **391**, 124–148 (2017).
114. Sutiono, H. *et al.* Facile synthesis of [101]-oriented rutile TiO₂ nanorod array on FTO substrate with a tunable anatase-rutile heterojunction for efficient solar water splitting. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 5963–5971 (2016).
115. Mei, J., Liao, T., Ayoko, G. A., Bell, J. & Sun, Z. Cobalt oxide-based nanoarchitectures for electrochemical energy applications. *Prog. Mater. Sci.* **103**, 596–677 (2019).
116. Ma, J. *et al.* Application of Co₃O₄-based materials in electrocatalytic hydrogen evolution reaction: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 21205–21220 (2020).
117. Colbeau-justin, C. OXYGEN EVOLUTION REACTION AT COBALT OXIDES / WATER INTERFACES : heterogeneous electrocatalysis by DFT-MD simulations & metadynamics Fabrizio Creazzo. (2020).
118. Cheng, C. S., Serizawa, M., Sakata, H. & Hirayama, T. Electrical conductivity of Co₃O₄ films prepared by chemical vapour deposition. *Mater. Chem. Phys.* **53**, 225–230 (1998).
119. Petitto, S. C. & Langell, M. A. Surface composition and structure of Co₃O₄(110) and the effect of impurity segregation. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **22**, 1690–1696 (2004).
120. Kormondy, K. J. *et al.* Epitaxy of polar semiconductor Co₃O₄ (110): Growth, structure, and characterization. *J. Appl. Phys.* **115**, (2014).
121. Dai, G., Liu, S., Liang, Y. & Luo, T. Synthesis and enhanced photoelectrocatalytic activity of p-n junction Co₃O₄/TiO₂ nanotube arrays. *Appl. Surf. Sci.* **264**, 157–161 (2013).
122. Yildiz, A., Lisesivdin, S. B., Kasap, M. & Mardare, D. Electrical properties of TiO₂ thin films. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 4944–4947 (2008).
123. Chen, J. & Selloni, A. Electronic states and magnetic structure at the Co₃O₄ (110) surface: A first-principles study. *Phys. Rev. B* **85**, 085306 (2012).

124. Zhao, X.-R. *et al.* Photocatalytic Properties of Co₃O₄-Coated TiO₂ Powders Prepared by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 497 (2017).
125. Dai, G., Liu, S., Liang, Y. & Luo, T. Synthesis and enhanced photoelectrocatalytic activity of p-n junction Co₃O₄/TiO₂ nanotube arrays. *Appl. Surf. Sci.* **264**, 157–161 (2013).
126. Liu, J. *et al.* Co₃O₄ quantum dots/TiO₂ nanobelt hybrids for highly efficient photocatalytic overall water splitting. *Appl. Catal. B Environ.* **236**, 396–403 (2018).
127. Zhang, Q. *et al.* Synthesis of p-Co₃O₄/n-TiO₂ Nanoparticles for Overall Water Splitting under Visible Light Irradiation. *Nanomaterials* **6**, 138 (2016).
128. Chowdhury, M., Kapinga, S., Cummings, F. & Fester, V. Co₃O₄/TiO₂ hetero-structure for methyl orange dye degradation. *Water Sci. Technol.* **79**, 947–957 (2019).
129. Wang, Y. *et al.* 0D/2D Co₃O₄/TiO₂ Z-Scheme heterojunction for boosted photocatalytic degradation and mechanism investigation. *Appl. Catal. B Environ.* **278**, 119298 (2020).
130. Saeed, M. *et al.* Enhanced photo catalytic degradation of methyl orange using p-n Co₃O₄-TiO₂ hetero-junction as catalyst. *Int. J. Chem. React. Eng.* **18**, (2020).
131. Wang, Y., Hsieh, M., Lee, J. & Yang, C. Nonaqueous synthesis of CoO_x/TiO₂ nanocomposites showing high photocatalytic activity of hydrogen generation. *Appl. Catal. B Environ.* **142–143**, 626–632 (2013).
132. Bosc, F. Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO₂ anatase. (2007).
133. Belleville, P. Functional coatings: The sol-gel approach. *Comptes Rendus Chim.* **13**, 97–105 (2010).
134. Ren, T.-Z., Yuan, Z.-Y. & Su, B.-L. Surfactant-assisted preparation of hollow microspheres of mesoporous TiO₂. *Chem. Phys. Lett.* **374**, 170–175 (2003).
135. Yun, H., Miyazawa, K., Zhou, H., Honna, I. & Kuwabara, M. Synthesis of mesoporous Thin TiO₂ Films with hexagonal pore structures using triblock copolymer templates. *Adv. Mater.* **13**, 1377–1380 (2001).
136. Estrada-Flores, S., Martínez-Luévanos, A., Perez-Berumen, C. M., García-Cerda, L. A. & Flores-Guía, T. E. Relationship between morphology, porosity, and the photocatalytic activity of TiO₂ obtained by sol-gel method assisted with ionic and nonionic surfactants. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* (2019). doi:10.1016/j.bsecv.2019.10.003
137. Md, F. Biosurfactant: Production and Application. *J. Pet. Environ. Biotechnol.* **03**, (2012).
138. Wu, Q., Zhao, L., Song, R. & Ma, A. Research progress of surfactant biodegradation. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **227**, 052023 (2019).
139. Najafidoust, A., Allahyari, S., Rahemi, N. & Tasbihi, M. Uniform coating of TiO₂ nanoparticles using biotemplates for photocatalytic wastewater treatment. *Ceram. Int.* **46**, 4707–4719 (2020).

140. Cui, J., He, W., Liu, H., Liao, S. & Yue, Y. Ordered hierarchical mesoporous anatase TiO₂ from yeast biotemplates. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **74**, 274–278 (2009).
141. Li, J., Shi, J., Li, Y., Ding, Z. & Huang, J. A biotemplate synthesized hierarchical Sn-doped TiO₂ with superior photocatalytic capacity under simulated solar light. *Ceram. Int.* **47**, 8218–8227 (2021).
142. Li, X. *et al.* Enhanced light-harvesting and photocatalytic properties in morph-TiO₂ from green-leaf biotemplates. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 45–56 (2009).
143. Mohamed, M. A. *et al.* Carbon as amorphous shell and interstitial dopant in mesoporous rutile TiO₂: Bio-template assisted sol-gel synthesis and photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* **393**, 46–59 (2017).
144. Bao, R. *et al.* Biotemplated synthesis of 3D rare earth-doped TiO₂ hollow spheres for photocatalytic application. *J. Phys. Chem. Solids* **126**, 78–84 (2019).
145. Thamaphat, K., Limsuwan, P. & Ngotawornchai, B. Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM. *Kasetsart J. (Nat. Sci.)* **42**, 357–361 (2008).
146. Itteboina, R. & Sau, T. K. Sol-gel synthesis and characterizations of morphology-controlled Co₃O₄ particles. *Mater. Today Proc.* **9**, 458–467 (2019).
147. A. Le Bail, H. Duroy, J. L. F. Dat, a analysis. *Mat. Res. Bull.* **23**, 447–452 (1988).
148. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71 (1969).
149. Allen, N. S., Mahdjoub, N., Vishnyakov, V., Kelly, P. J. & Kriek, R. J. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂). *Polym. Degrad. Stab.* **150**, 31–36 (2018).
150. Kim, H. J., Shul, Y. G. & Han, H. Photocatalytic properties of silica-supported TiO₂. *Top. Catal.* **35**, 287–293 (2005).
151. Zhu, K., Kopidakis, N., Neale, N. R., Van De Lagemaat, J. & Frank, A. J. Influence of surface area on charge transport and recombination in dye-sensitized TiO₂ solar cells. *J. Phys. Chem. B* **110**, 25174–25180 (2006).
152. Bardestani, R., Patience, G. S. & Kaliaguine, S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *Can. J. Chem. Eng.* **97**, 2781–2791 (2019).
153. Fagerlund, G. Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux Constr.* **6**, 239–245 (1973).
154. Storck, S., Bretinger, H. & Maier, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Appl. Catal. A Gen.* **174**, 137–146 (1998).

155. Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R. & Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 887–898 (2010).
156. Biesinger, M. C. *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2717–2730 (2011).
157. Essalhi, Z., Hartiti, B., Lfakir, A., Siadat, M. & Thevenin, P. Optical properties of TiO₂ Thin films prepared by Sol Gel method. *J. Mater. Environ. Sci.* **7**, 1328–1333 (2016).
158. Ismail, A. A. Facile synthesis of mesoporous Ag-loaded TiO₂ thin film and its photocatalytic properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **149**, 69–75 (2012).
159. Sonawane, R. S., Kale, B. B. & Dongare, M. K. Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Mater. Chem. Phys.* **85**, 52–57 (2004).
160. Makuła, P., Pacia, M. & Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6814–6817 (2018).
161. Jovic, V. D. Jovic: Determination of the correct value of Cdl... - Google Scholar. *Res. Solut. Resour.* 9–11 (2003).
162. Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C. & West, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Adv. Mater.* **2**, 132–138 (1990).
163. Kim, C. H. *et al.* Persistent photoexcitation effect on the poly (3-hexylthiophene) film : Impedance measurement and modeling To cite this version : HAL Id : hal-00670274 measurement and modeling. (2012).
164. Gönüllü, Y., Kelm, K., Mathur, S. & Saruhan, B. Equivalent circuit models for determination of the relation between the sensing behavior and properties of undoped/Cr doped TiO₂ NTs. *Chemosensors* **2**, 69–84 (2014).
165. Chang, B. Y. Conversion of a constant phase element to an equivalent capacitor. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **11**, 318–321 (2020).
166. Bredar, A. R. C., Chown, A. L., Burton, A. R. & Farnum, B. H. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications. *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 66–98 (2020).
167. Pu, P. PHOTO ELECTROCHIMIQUE DES MODES DE CONDUCTION DANS LES FILMS DE TiO₂ Peng Pu To cite this version : (2013).
168. Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M. K. & Sheppard, L. R. TiO₂ surface active sites for water splitting. *J. Phys. Chem. B* **110**, 18492–18495 (2006).
169. Huang, J. *et al.* Modifying redox properties and local bonding of Co₃O₄ by CeO₂ enhances oxygen evolution catalysis in acid. *Nat. Commun.* **12**, (2021).

170. Wang, Y. *et al.* Reduced mesoporous Co₃O₄ nanowires as efficient water oxidation electrocatalysts and supercapacitor electrodes. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–7 (2014).
171. Gu, Y., Sun, S., Liu, Y., Dong, M. & Yang, Q. Solvent Effect on the Solvothermal Synthesis of Mesoporous NiO Catalysts for Activation of Peroxymonosulfate to Degrade Organic Dyes. *ACS Omega* **4**, 17672–17683 (2019).
172. Karathuparathottathil, D. & Synthesis, D. Synthesis and photocatalytic properties of TiO₂/BiVO₄ nanocomposites and heterostructures To cite this version : HAL Id : tel-03279530. (2021).
173. Liu, C. *et al.* Activating a TiO₂/BiVO₄ Film for Photoelectrochemical Water Splitting by Constructing a Heterojunction Interface with a Uniform Crystal Plane Orientation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 2316–2325 (2022).
174. Samsudin, M. F. R. *et al.* Enhancement of hydrogen production over screen-printed TiO₂/BiVO₄ thin film in the photoelectrochemical cells. *Mater. Lett.* **211**, 13–16 (2018).

Liste des abréviations

AFM : Atomic Force Microscopy

ALD : Atomic Layer Deposition

AO7 : Acide Orange 7

APS : Announced Pledges Scenario

AWE : Alkaline Water Electrolyser

BC : Bande de Conduction

BET : Brunauer, Emmett et Teller

BIO : Lansperse BIO868

BV : Bande de Valence

C-AFM : Conductive Atomic Force Microscopy

CBM : Conduction Band Minimum

CCNUCC : Convention-Cadre des Nations Unis sur le Changement Climatique

COP : Conférence des Parties

CPE : Constant Phase Element

CVD : Chemical Vapor deposition

DRX : Diffraction des Rayons X

EDX : Energy Dispersive X-Ray analysis

EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy

EQE : External Quantum Efficiency

GB : GBAC18:1

GC : GBAC Coco

GES : Gaz à Effet de Serre

GIEC : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

HER : Hydrogen Evolution Reaction

IPCE : Incident Photon-to-Current Efficiency

ITO : Indium Tin Oxide

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MOCVD : Metal Organic Chemical Vapor phase Deposition

NIR : Near Infrared

NLDFT : Nonlocal Density Functional Theory

NZE : Net Zero Emissions by 2050 scenario

OER : Oxygen Evolution Reaction

PàC : Pile à combustible

PEC : Photo-Electrochemical Cell

PECVD : Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

PEMWE : Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyser

PFSA : PerFluoroSulfonic Acid

PV : PhotoVoltaïque

QSDFT : Quench Solid Density Functional Theory method

Ra : Rugosité moyenne arithmétique

RHE : Reversible Hydrogen Electrode

Rq : Rugosité moyenne quadratique

SC : Semi-Conducteur

SDS : Sustainable Development Scenario

SOE : Solid Oxide Electrolyser

STEPS : State Policies Scenario

STH : Solar To Hydrogen

TEM : Transmission Electron Microscopy

TTIP : Titanium Tetra Isopropoxyde

UV : Ultra-Violet

VBM : Valence Band Minimum

WEO : World Emission Outlook

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

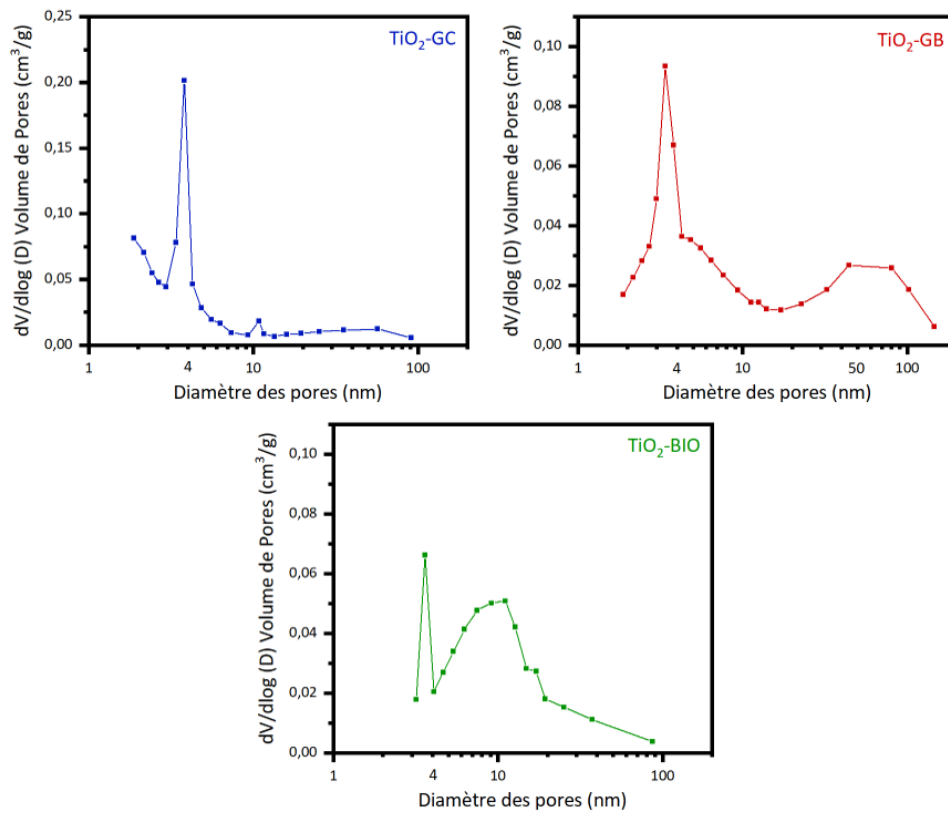
μ-GC : Micro Gas Chromatography

Annexes

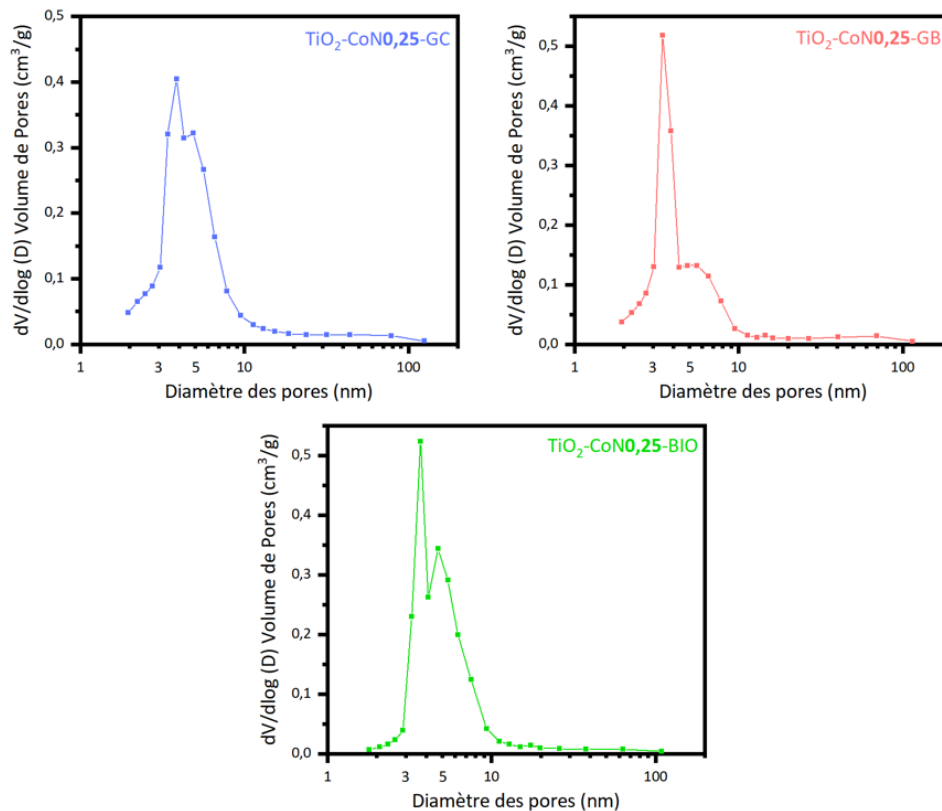
Annexe 1. Résultats de l'affinement Rietveld des 9 poudres obtenues réparties par type de couches minces.

Échantillon	Anatase (%)	Bragg R-factor anatase	Rutile (%)	Bragg R-factor rutile	Spinelle (%)	Bragg R-factor spinelle	Rwp
TiO ₂ -GC	22,4	3,70	77,6	2,74			6,50
TiO ₂ -GB	10,3	3,75	89,7	2,75			6,01
TiO ₂ -BIO	38,5	2,04	61,5	2,92			5,98
TiO ₂ -CoN 0,25 -GC	47,2	1,63	46,7	2,19	6,1	5,9	1,76
TiO ₂ -CoN 0,25 -GB	40,8	1,98	50,0	2,40	9,2	5,83	1,87
TiO ₂ -CoN 0,25 -BIO	33,1	1,99	52,0	2,54	14,9	2,48	1,85
TiO ₂ -CoN 0,5 -GC	37,2	1,26	32,9	2,31	29,9	1,46	1,60
TiO ₂ -CoN 0,5 -GB	42,8	1,73	25,3	3,84	31,9	1,95	1,65
TiO ₂ -CoN 0,5 -BIO	41,7	1,55	23,0	2,71	35,3	1,89	1,69

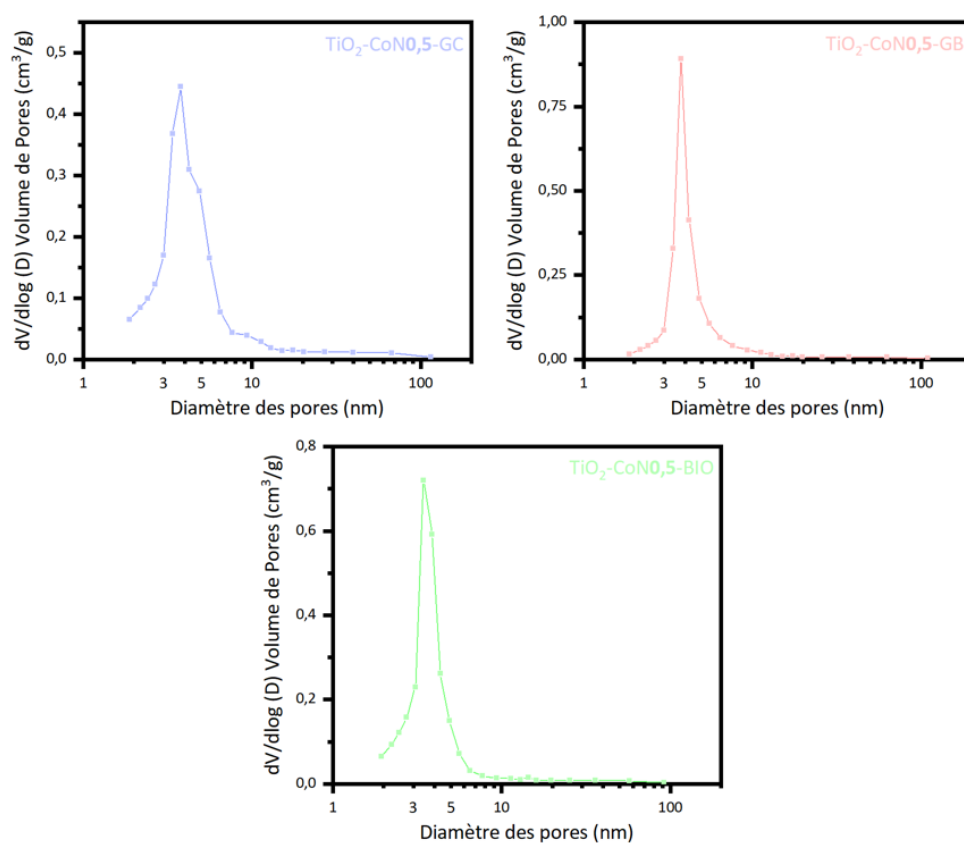
Annexe 2. Distribution de la taille des pores des poudres de type TiO_2



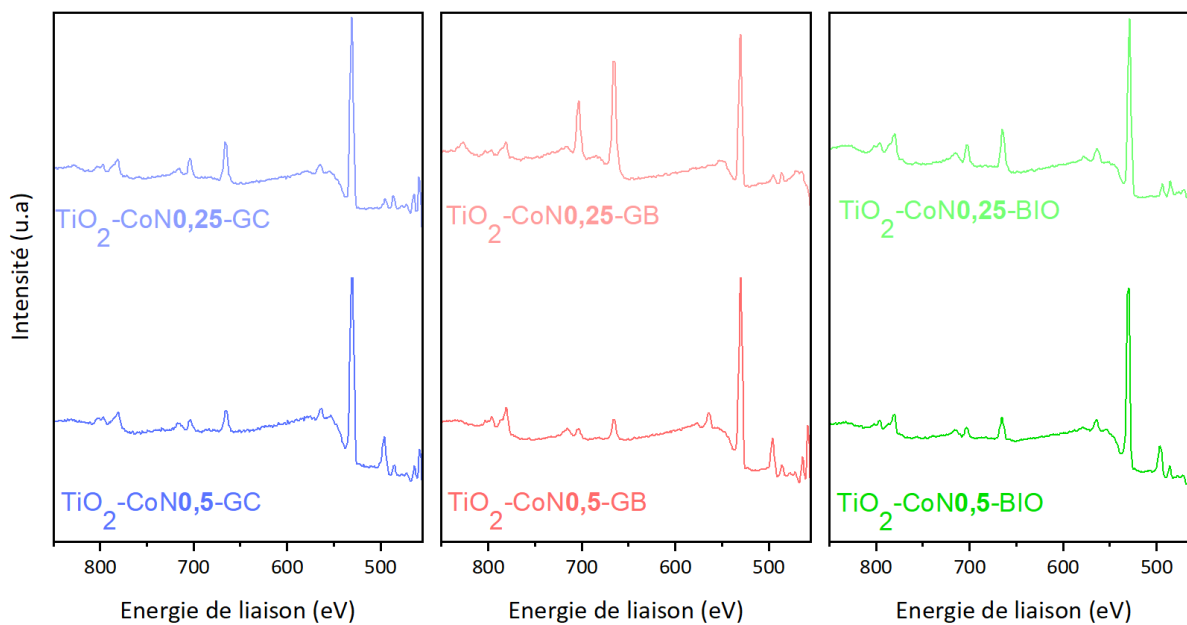
Annexe 3. Distribution de la taille des pores des poudres de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}$



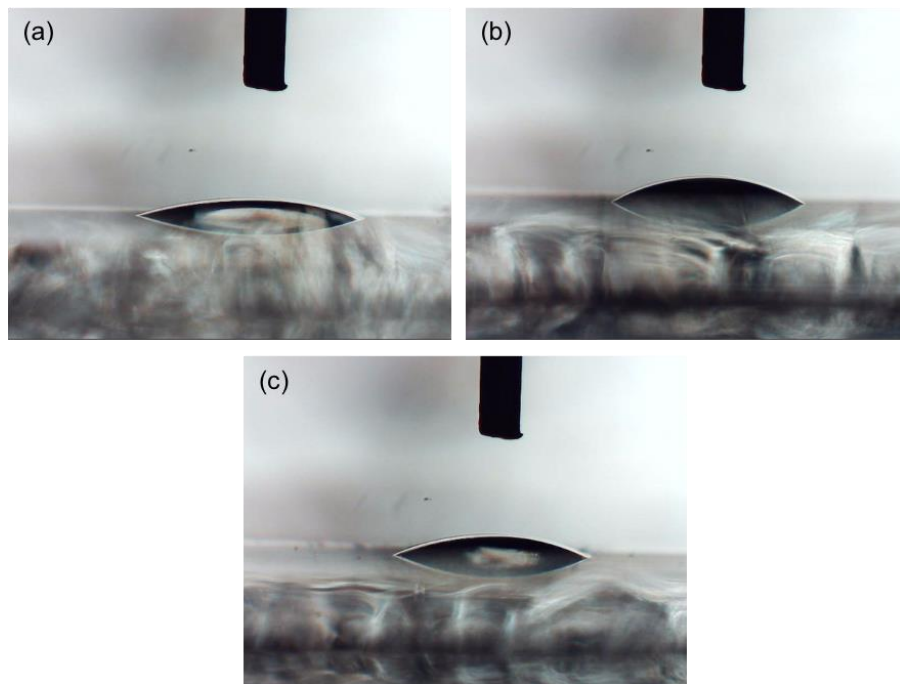
Annexe 4. Distribution de la taille des pores des poudres de type $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}$



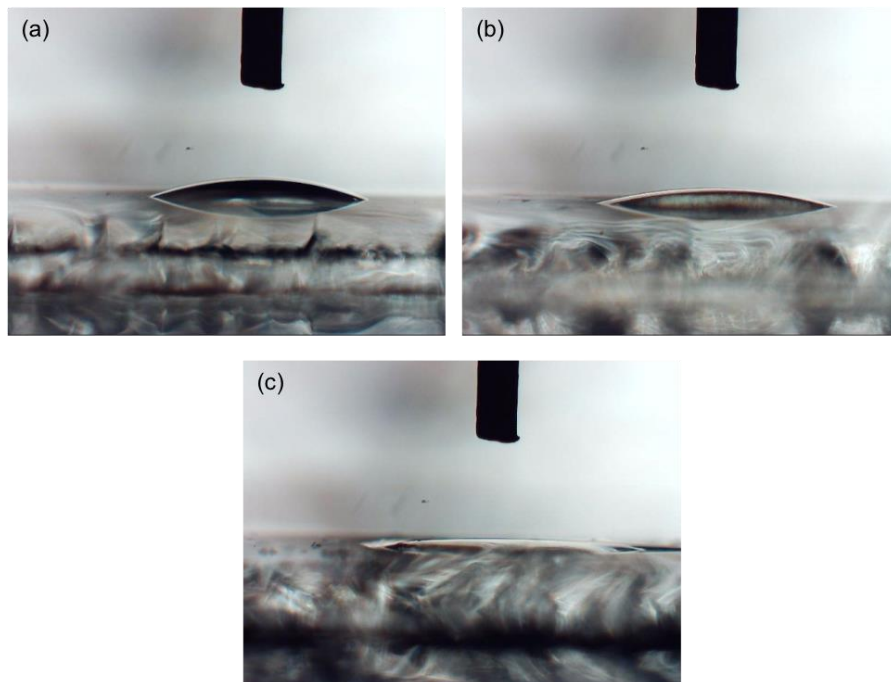
Annexe 5. Spectres XPS des 6 matériaux mixtes de type $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ synthétisés.



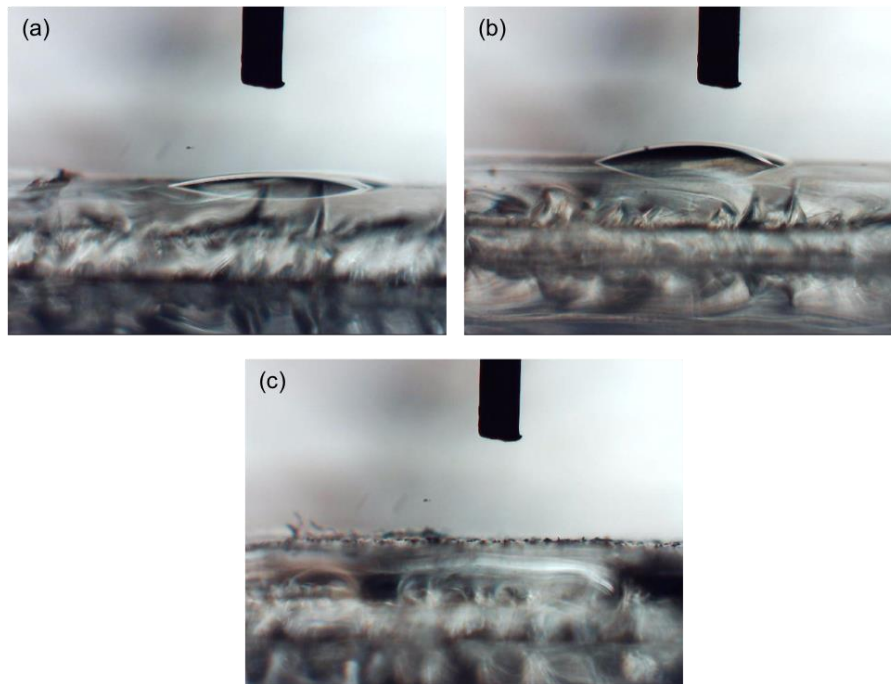
Annexe 6. Angles de contact des couches minces avec l'électrolyte standard : (a) $\text{TiO}_2\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-BIO}$.



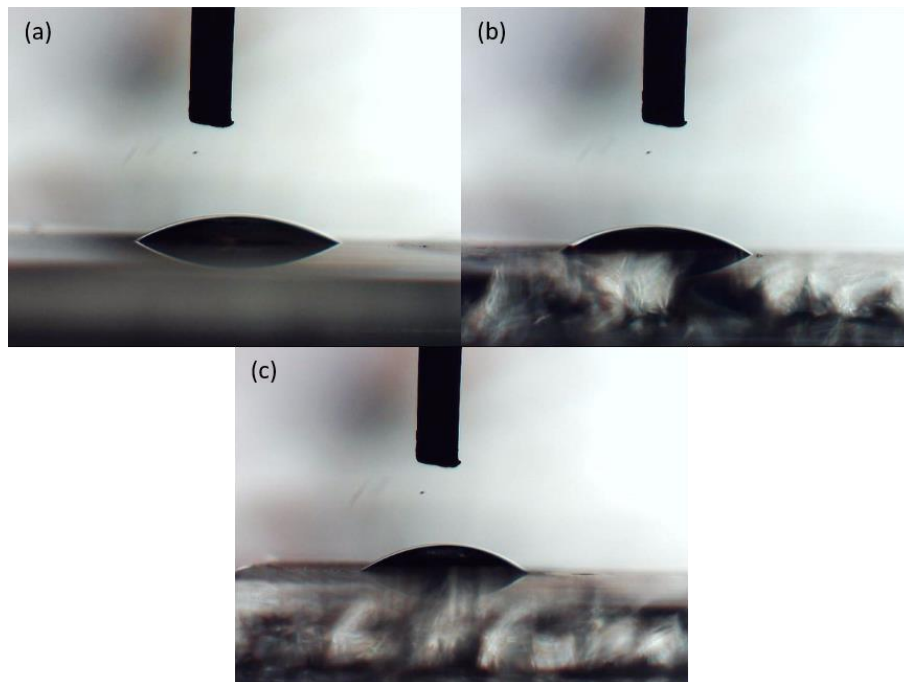
Annexe 7. Angles de contact des couches minces avec l'électrolyte standard : (a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$.



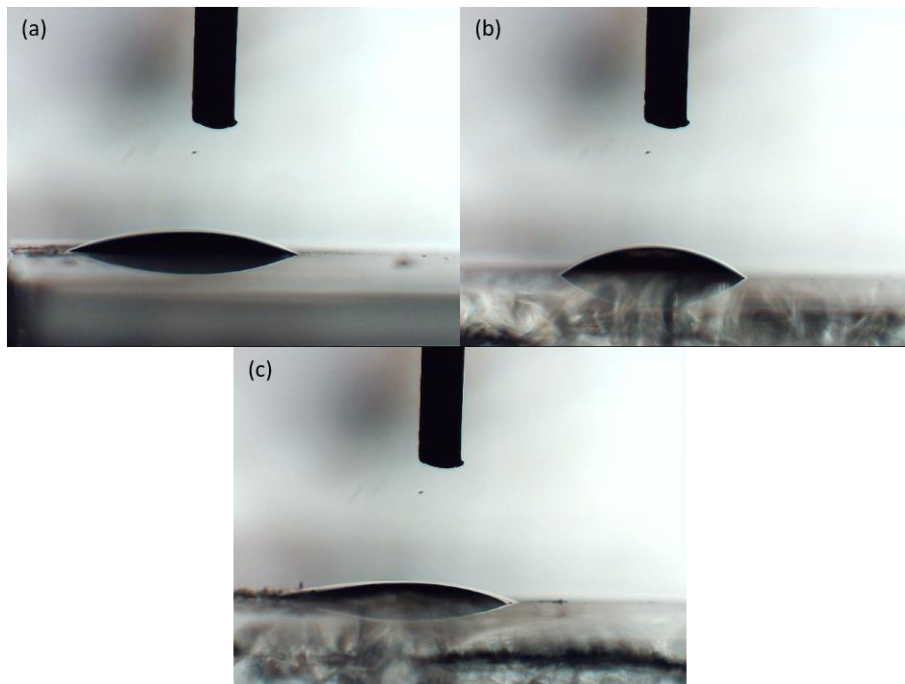
Annexe 8. Angles de contact des couches minces avec l'électrolyte standard : (a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$.



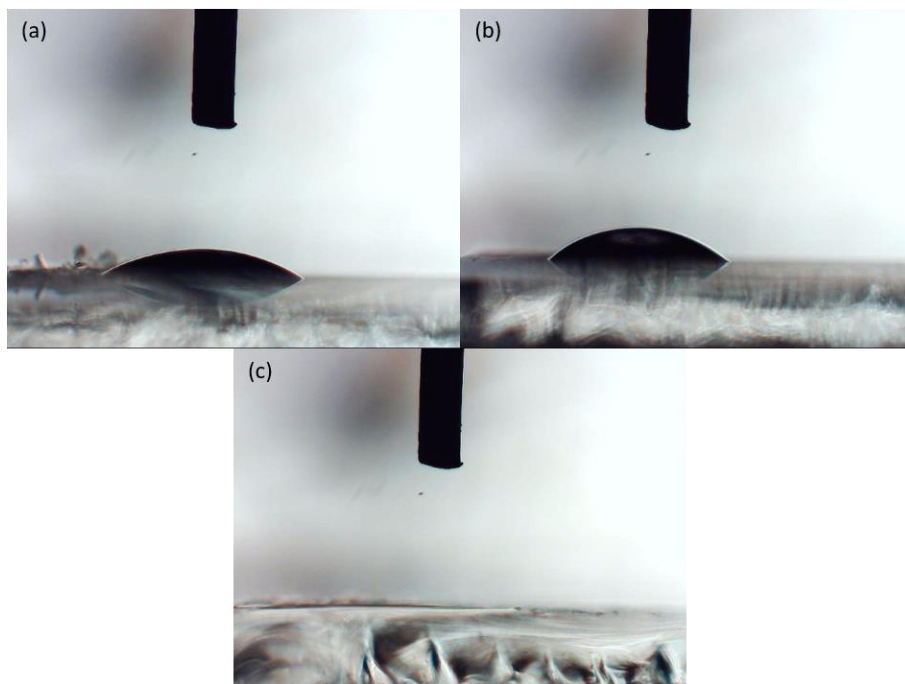
Annexe 9. Angles de contact des couches minces avec l'électrolyte pollué : (a) $\text{TiO}_2\text{-GC}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-BIO}$.



Annexe 10. Angle de contact des couches minces avec l'électrolyte pollué :
(a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GC}$ (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$.



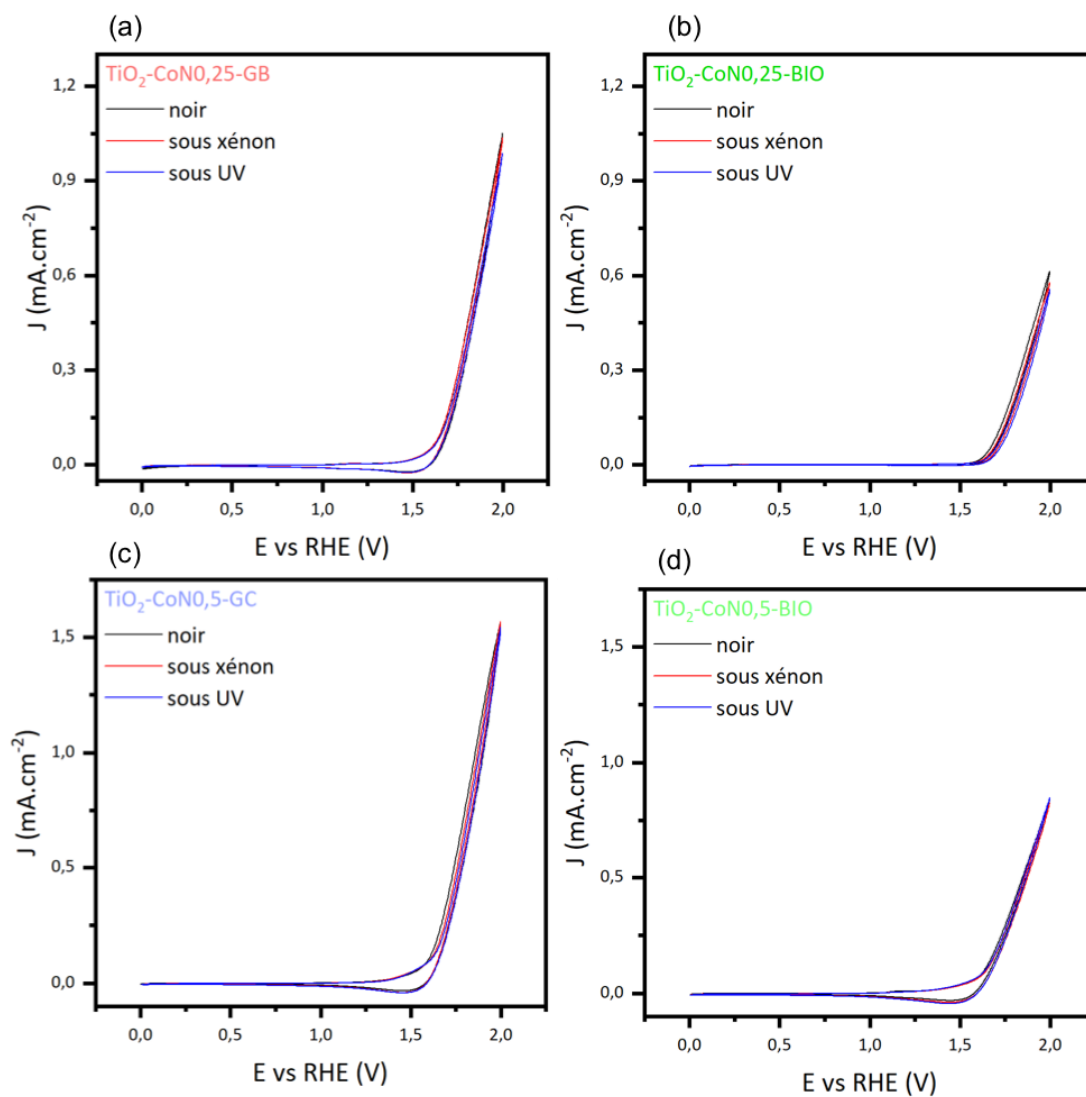
Annexe 11. Angle de contact des couches minces avec l'électrolyte pollué :
(a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$ et (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-BIO}$



Annexe 12. Données provenant des affinements des tracés de Nyquist dans le noir des différentes couches minces réparties par familles de tensioactifs dans l'électrolyte standard.

Échantillon	R_s (Ω)	$R_s + R_{p-1}$ (Ω)	R_{p-1} (Ω)	$R_s + R_{p-1} + R_{p-2}$ (Ω)
TiO ₂ -GC	117,6	199,4	81,8	306 970
TiO ₂ -CoN 0,25 -GC	69,76	529,2	459,44	1 483
TiO ₂ -CoN 0,5 -GC	32,91	110,6	77,69	443
TiO ₂ -GB	179,1	199,4	20,3	208 520
TiO ₂ -CoN 0,25 -GB	65,63	182,7	117,07	604,6
TiO ₂ -CoN 0,5 -GB	159,2	238,4	79,2	793,5
TiO ₂ -BIO	142,6	162,7	20,1	402 550
TiO ₂ -CoN 0,25 -BIO	109,2	196,9	87,7	1 155
TiO ₂ -CoN 0,5 -BIO	125	176	51	1 073

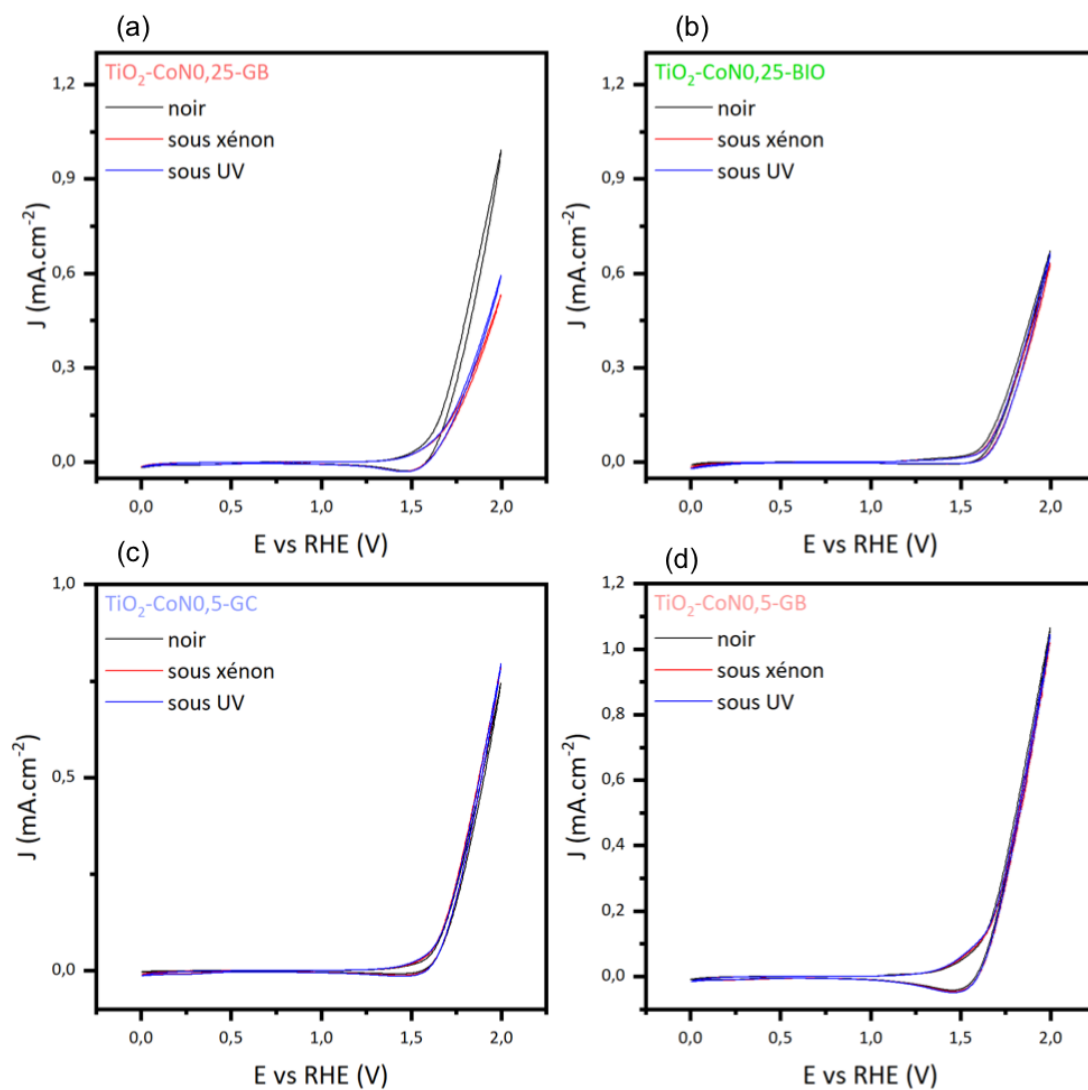
Annexe 13. Voltamogrammes sous irradiation xénon et dans l'électrolyte standard pour (a) $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-GB}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CoN0,25-BIO}$, (c) $\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-GC}$ et (d) $\text{TiO}_2\text{-CoN0,5-BIO}$.



Annexe 14. Données provenant des affinements des tracés de Nyquist dans le noir des différentes couches minces réparties par familles de tensioactifs dans l'électrolyte pollué.

Échantillon	R_s (Ω)	$R_s + R_{p-1}$ (Ω)	R_{p-1} (Ω)	$R_s + R_{p-1} + R_{p-2}$ (Ω)
TiO ₂ -GC	163,2	448	284,8	98 691
TiO ₂ -CoN 0,25 -GC	103,7	279	175,3	841,6
TiO ₂ -CoN 0,5 -GC	127,6	301,1	173,5	697
TiO ₂ -GB	142,4	351,9	209,5	920 590
TiO ₂ -CoN 0,25 -GB	84,28	326,1	241,82	716,3
TiO ₂ -CoN 0,5 -GB	77,02	249,6	172,58	796,1
TiO ₂ -BIO	102,5	251,1	148,6	182 770
TiO ₂ -CoN 0,25 -BIO	81,42	395,3	313,88	1015
TiO ₂ -CoN 0,5 -BIO	205	451,7	246,7	1554

Annexe 15. Voltamogrammes sous irradiation xénon et dans l'électrolyte pollué pour (a) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-GB}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,25}\text{-BIO}$, (c) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GC}$ et (d) $\text{TiO}_2\text{-CoNO}_{0,5}\text{-GB}$.



Résumé

Parmi les solutions pour diminuer la pollution atmosphérique et ainsi ralentir le réchauffement climatique actuel, l'utilisation de l'hydrogène « vert » comme vecteur énergétique est attrayante. Grâce à l'utilisation d'une cellule photo-électrochimique au croisement entre l'électrolyse de l'eau et la photocatalyse, l'hydrogène peut être produit sans émission de gaz à effet de serre. De plus, l'emploi d'une eau partiellement polluée comme ressource de cette cellule permettrait le couplage entre production d'hydrogène vert et traitement tertiaire de l'eau. Dans cette optique, un travail sur les composants de cette cellule, plus précisément sur les photo-anodes, est primordial pour rendre un tel système compétitif.

Dans ce travail nous avons développé par voie sol-gel des matériaux photo-anodiques à base d'oxydes de titane et de cobalt, mis en forme à partir de différents tensioactifs bio-sourcés. Des techniques de caractérisations physico-chimiques et fonctionnelles variées ont permis de mettre en avant l'effet de l'oxyde de cobalt (sous forme de phase spinelle dans le volume et d'hydroxyde $\text{Co}(\text{OH})_2$, plutôt que d'oxyde, en surface) sur les propriétés structurales, optiques et photo-électrocatalytiques des matériaux essentiellement composés de TiO_2 sous formes anatase et rutile. En milieu aqueux standard ou pollué et sous irradiation xénon, les matériaux mixtes présentent de meilleures propriétés (photo-)électrocatalytiques et produisent plus d'hydrogène que les couches exemptes de cobalt, et cette amélioration liée à la présence du cobalt s'accroît avec l'augmentation de la teneur en cobalt. Ces résultats ouvrent la voie au couplage entre la production d'hydrogène et la dépollution de l'eau sous lumière solaire, avéré possible avec les matériaux développés dans ce travail de thèse.

Mots clé : oxydes de titane et de cobalt, photo-anode, tensioactifs biosourcés, production d'hydrogène, traitement de l'eau, voie solaire

Abstract

Among the solutions for reducing atmospheric pollution and thus slowing down the current global warming, the use of "green" hydrogen as an energy carrier is attractive. Thanks to the use of a photoelectrochemical cell at the crossroads between water electrolysis and photocatalysis, hydrogen can be produced without greenhouse gas emissions. Moreover, the use of partially polluted water as a resource for this cell would allow the coupling between green hydrogen production and tertiary water treatment. In order to do this, work on the components of this cell, more precisely on the photo-anodes, is essential to make such a system competitive.

In this work, we developed sol-gel photo-anodic materials based on titanium and cobalt oxides, formed from various bio-sourced surfactants. Different physico-chemical and functional characterization techniques were used to highlight the effect of cobalt oxide (as a spinel phase in the bulk and as a $\text{Co}(\text{OH})_2$ hydroxide, rather than as an oxide, on the surface) on the structural, optical and photoelectrocatalytic properties of the materials, which are essentially composed of TiO_2 in the anatase and rutile forms. In standard or polluted aqueous medium and under xenon irradiation, the mixed materials show better (photo)electrocatalytic properties and produce more hydrogen than the cobalt-free layers, and this cobalt-related improvement increases with increasing cobalt content. These results pave the way for the coupling of hydrogen production and water purification under sunlight, which has been shown to be possible with the materials developed in this thesis.

Keywords: titanium and cobalt oxides, photoanode, biosourced surfactants, hydrogen production, water treatment, solar light