

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Par :

BENYOUB El-Bachir

DAOUDI Mohammed

THEME

***Caractérisation photo-électrochimique des oxydes formés sur un
alliage de titane***

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr.SAIDAT Boubakeur	Prof.	Président
Mr.HAMDI Ahmed	MCA	Examineur
Mr.DOULACHE Merzak	MCA	Promoteur

Année Universitaire 2021/2022

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes chers parents qui m'ont toujours

apporté leur

Soutien, et qui m'ont donné la chance

d'étudier, et qui

M'ont aidé et soutenu pendant toute ma vie.

A mes chers frères et à tous les membres de la famille

Ben Ayoub et Hamoudin.

Et à ma fiancée.

A tous mes collègues de l'université AMMAR Thelidji

en particulier les étudiants de la 2^{ème} année

Master chimie inorganique et organique **2021 – 2022**

El Bachir Benyoub

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce travail à :

*A mes chers parents qui m'ont toujours
apporté leur*

*Soutien, et qui m'ont donné la chance
d'étudier, et qui*

M'ont aidé et soutenu pendant toute ma vie.

A mes chers frères et toute ma famille.

A tous mes collègues de l'université AMMAR

Thelidji

en particulier les étudiants de la 2^{ème} année

Master chimie inorganique et organique 2021 –

2022

DAOUDI Mohammed

Remerciements

Nos remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé, le courage et la patience qu'il nous a donnée pour accomplir ce travail.

*Un remerciement spécial pour nos promoteur **Mr. Doulache Merzak** de m'avoir donné la chance de bénéficier de ses connaissances scientifiques et ses conseils*

*Nous remercions vivement **Mr. Saidat Boubakeur**, Professeur à l'Université de Laghouat, qui nous fait l'honneur de présider ce jury de ce mémoire.*

*Nous remercions vivement **Mr. Hamdi Ahmed**, MCA à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté de faire partie d'examiner ce travail.*

Je remercie également toute l'équipe pédagogique du département de sciences de la matière pour leur aide administrative ou technique durant ma maîtrise.

Enfin, nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis et collègues de la promotion de chimie inorganique et organique 2022 et à toute personne qui a participé de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Table des matières	5
List des figures	I
List des tableaux	III
Liste des abréviations	IV
Introduction :	1
Référence bibliographiques	3
Partie I : Etude bibliographique.	4
<i>I.1. Principe de la photo catalyse hétérogène</i>	5
I.1.1. Photo catalyse homogène versus photo catalyse hétérogène	5
I.1.2 Les applications de la photo catalyse hétérogène	5
<i>I.2. Généralités sur les semi-conducteurs</i>	6
I.2.1. Définition :	6
I.2.2. Niveau de Fermi	7
I.2.3. Absorption optique d'un semi-conducteur :	8
I.2.4. Comportement des semi-conducteurs sous lumière	8
<i>I.3. Propriétés physico-chimiques du titane et du cuivre :</i>	10
I.3.1. le titane	10
I.3.2. le cuivre	11
I.3.3. Diagramme de Pourbaix du système titane-eau	11
I.3.4. Diagrammes de Pourbaix du système cuivre-eau	12
<i>I.4. Anodisation du titane</i>	13
I.4.1. Principe	13
I.4.2. Mécanisme de croissance des NTs de TiO ₂	14
Référence bibliographiques	17
Partie II : Partie expérimentale et résultats	19
<i>II.1. Produits chimiques et appareillages utilisés</i>	20
II.1.1. Produits chimiques	20
II.1.2. Appareillage et montage électrochimique	20
<i>II.2. Préparation des échantillons</i>	21
II.2.1. Electrode de travail (Alliage de titane)	21
II.2.2. Traitement de surface	22
II.2.3. Anodisation électrochimique de Ti ₆₀ Cu ₄₀	22
II.2.4.1 Préparation de tampon Britton-Robinson (0.04 M)	23
II.2.4.2 Préparation de tampon phosphate (0.1 M)	23
<i>II.3. Techniques d'études électrochimiques et photo électrochimiques</i>	23
II.3.1. Voltammétries Linéaire et Cycliques (LV et CV)	23
II.3.2. Potentiel en circuit ouvert (OCV)	24
II.3.3. Mesure de la photo courant sous illumination hachée	25
II.3.4. L'analyse de Mott-Schottky	26
II.3.5. Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE)	27
<i>II.4. Résultats et discussion</i>	29
II.4.1. Mesures photo-électrochimiques	29
II.4.2. Caractérisation par chronoampérométrie sous lumière hachée (ON/OFF)	30
II.4.3. Caractérisation par OCV sous lumière hachée (ON/OFF)	31

II.4.4. Mesures de capacitances	32
II.4.5. Paramètre influençant sur le photo-courant.....	33
II.4.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	34
II.4.7. Application : Etude de la photo réduction de chrome (VI) sur l'électrode $Ti_{60}Cu_{40}$ anodisée	35
Conclusion générale	39
Référence bibliographiques	41

List des figures

Figure I. 1 : La classification des matériaux solides a) conducteur b) semi-conducteur c) isolant selon la structure de leur bande électronique	7
Figure I. 2: Représentation schématique illustrant la différence entre les 3 types de semi-conducteurs : a) intrinsèque b) type n et c) type p.	8
Figure I. 3 : Mécanisme général de la photo-catalyse hétérogène pour un semi-conducteur type n.	10
Figure I. 4: Diagramme d'équilibre E-pH du système titane-eau, à 25 °C ; les oxydes Ti ₂ O ₃ et TiO ₂ à l'état anhydre (a) à l'état hydraté (b)	12
Figure I. 5: Diagramme d'équilibre E-pH du système cuivre-eau, à 25 °C	13
Figure I. 6: Dispositif expérimental pour la synthèse de nanotubes de TiO ₂ par anodisation du titane. Adapté de la référence	14
Figure I. 7: Mécanisme de formation des nanotubes de TiO ₂ . (a) Schéma des étapes de croissance des NTs et structure finale, (b) Observations MEB en coupe et schémas au niveau du haut, du milieu et du bas des nanotubes, (c)(d) Migration des espèces chargées lors de l'anodisation, respectivement sans et avec fluorures, (e) Courbe courant-temps caractéristique de l'anodisation avec et sans fluorures.....	16
Figure II. 1 : photographie de la chaine de mesures électrochimiques.....	20
Figure II. 2: Lampe UV utilisé pour l'étude phot électrochimique.	21
Figure II. 3: Schéma de l'électrode de travail.	22
Figure II. 4: Montage utilisé pour réaliser l'anodisation électrochimique.....	23
Figure II. 5 : Représentations schématiques de la jonction surface-électrolyte (a) réelle et (b) simulée au potentiel de circuit ouvert pour un semi-conducteur de type n.	24
Figure II. 6 : Exemple de la mesure de la photo courant (CLA)	25
Figure II. 7 : Exemple de circuit équivalent utilisé pour la modélisation de l'interface électrode semi-conductrice/électrolyte	26
Figure II. 8: Exemple d'un graphique résultant d'une analyse de Mott-Schottky (MS)	27
Figure II. 9 : a) Diagramme de Nyquist pour un système faradique b) Circuit équivalent d'une cellule électrochimique schéma de Randles.	28

Figure II. 10: Comportement photo électrochimique de l'électrode anodisée (Ti ₆₀ Cu ₄₀) dans PBS 0.1M à pH 7.0 sans et avec illumination.	29
Figure II. 11: Chronoampérgrammes relatifs au TiCu anodisée en présence et en absence de l'illumination UV 365 nm à potentiel 1.0 V/ECS.....	31
Figure II. 12 : Evaluation du potentiel à circuit ouvert (ECO) de l'électrode Ti ₆₀ Cu ₄₀ anodisée, dans 0,1 M PBS pH 7.0, sous illumination UV-Vis hachée.....	31
Figure II. 13 : Courbe Mott-Schottky relative de TiCu anodisée dans 0.1 M PBS à pH 7.0.....	32
Figure II. 14 : Mesures de « chopped light » en fonction du temps à potentiel constant V = 1 V vs. ECS à différents pH b) évolution de photo-courant en fonction du pH.....	33
Figure II. 15 : Réponse chronoampérogrammes enregistrés à différents potentiels imposés sous illumination UV-Vis hachée sur l'électrode Ti ₆₀ Cu ₄₀ anodisée. b) évolution de photo-courant en fonction du E _{app}	33
Figure II. 16 : Spectre d'impédance électrochimique de l'électrode Ti ₆₀ Cu ₄₀ anodisée sans et avec illumination UV.	35
Figure II. 17: Domaine de prédominance des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25 °C.	37

List des tableaux

Tableau I. 1: caractéristiques du titane	10
Tableau I. 2: Propriétés physiques du cuivre	11
Tableau II. 1 : liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.	20
Tableau II. 2: Valeurs des paramètres électrochimiques de l'électrode $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ anodisée sans et avec illumination UV.	34

Liste des abréviations

A	Absorbance
BC	Bande de conduction.
BF	Basses fréquences.
BRB	Tampon Britton-Robinson.
BV	Bande de valence.
C_{dl}	Capacité de double couche.
CE	Contre électrode.
C_{SC}	Capacitance d'un semi-conductrice.
C_T	Capacitance totale.
CV	Voltammétrie cyclique
C_H	la capacité de Helmholtz.
<i>ECO</i>	<i>potentiel à circuit ouvert</i>
ECS	électrode de référence au calomel saturé.
E_{eq}	Abaissement maximal du niveau.
E_{FB}	Potentiel de bande plate.
E_i	Niveau d'énergie de Fermi.
F	Facteur de croissance.
k_B	Constante de Boltzmann.
LV	Voltammétrie linéaire
<i>MS</i>	<i>Mott-Schottky</i>
N_D	Densité de porteurs de charge.
OCV	Potentiel en circuit ouvert
RCS	Région de la charge d'espace
R_{ct}	Résistance de transfert de charge

R_s	Résistance due à la chute ohmique
R_F	la résistance de Faraday causée par le transfert d'électrons.
SC	Semi-conducteur.
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.
T	la température absolue.
UV	Ultraviolet.
V	le potentiel appliqué.
V_{bp}	Potentiel de la bande plate.
V_{oc}	Open Circuit Voltage.
Z	l'impédance (Ω).
ZW	Impédance de Warburg.
e	Charge élémentaire
ϵ_0	est la permittivité du vide.
Λ	Longueur d'onde

Introduction

Introduction :

Bien que la photo-électrochimie n'ait pris un certain essor que très récemment, les premières observations dans ce domaine sont déjà anciennes. Cependant, seul le développement de la physique du solide a permis l'épanouissement de l'étude des propriétés électrochimiques des semi-conducteurs, d'abord comme méthode d'étude de ces matériaux puis pour elles-mêmes. Dans ce contexte, le transfert électronique entre la solution et l'électrode a été l'objet d'une attention particulière, que l'illumination du système électrode semi-conductrice/solution électrolytique provoque l'excitation du semi-conducteur ou celle d'une espèce en solution [1].

En fait, jusqu'aux travaux de HONDA et collaborateurs, les études de photo-électrochimie ont été essentiellement de nature fondamentale. Bien qu'il ait été observé auparavant que l'illumination d'un semi-conducteur tel que TiO_2 ou Ta_2O_5 produisait un dégagement d'oxygène [2] et que des travaux antérieurs aient laissé entrevoir cette possibilité, il fallut attendre 1969 pour que Fujishima et al. [3] en montrent clairement les applications pour la conversion de l'énergie solaire et son stockage. Ces auteurs proposèrent en effet de l'utiliser pour réaliser la photo-électrolyse de l'eau [4], l'hydrogène produit étant considéré comme un possible vecteur de l'énergie.

D'autres utilisations ont été proposées : il est en effet possible d'utiliser les phénomènes de photo-électrochimie pour réaliser la synthèse de substances chimiques (la première utilisation de ce type fut bien entendu l'obtention d'hydrogène par photo-électrolyse [5]). On peut citer en outre la réduction de CO_2 sur TiO_2 [6] la réduction de l'azote [7], la formation d' H_2O_2 par réduction de l'oxygène [8], l'élimination de sels mercuriques [9] ou de chrome VI [10] par réduction à partir de solutions les contenant, la fabrication de photodiodes [11] ainsi que la réalisation de dispositifs pour l'électronique [12].

Le titane et ses alliages ont la particularité de se recouvrir par des couches passives protectrices leur conférant une bonne résistance à la corrosion. Ces couches superficielles sont des oxydes dont la structure et la stœchiométrie dépendent à la fois du substrat métallique, des traitements de surface et des conditions de formation. Il convient de rappeler que le système constitué par le métal ou l'alliage passivé en contact avec l'électrolyte est caractérisé par la présence de deux interfaces, l'interface métal/film et l'interface film/électrolyte. Il a été montré que le comportement électrochimique des matériaux métalliques à l'état passif est comparable à celui des semi-conducteurs [13]. Par conséquent, les concepts de l'électrochimie des semi-conducteurs sont utilisés pour décrire les propriétés semi-conductrices des films passifs en termes de structure de bandes.

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier le comportement photo-électrochimique des oxydes formés sur l'alliage de titane ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$). La synthèse de film d'oxydes a été réalisée par anodisation électrochimique de l'alliage de titane à 30 V pendant 30 mn dans 0.5% (V/V) d'HF. L'efficacité des propriétés photo catalytique de ce matériau est vérifiée par son application à la photo-réduction sous la lumière solaire d'un polluant minérale (chrome hexa valent).

Le manuscrit comporte deux parties :

Ainsi la première partie du travail sera consacrée à une synthèse bibliographique qui englobe des généralités sur la photo catalyse hétérogène, la théorie des semi-conducteurs, les propriétés physico-chimiques du titane et du cuivre finissant par une étude bibliographique concernant l'anodisation du titane.

Dans une seconde partie nous décrirons les techniques et les appareillages utilisés au cours de notre étude. Ensuite nous présenterons les résultats obtenus et leur interprétation.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus durant ce travail et les perspectives.

Référence bibliographiques

- [1] A.W. Copland, O.D. Black A.B. Garrett, *Chem. Rev.*, 31 (1942) 177.
- [2] G. Kruger, *Electrochim. Acta*, 13 (1968) 1389.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi* (1969) 72, 108
- [4] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [5] J.G. Mavroides, D.I. Tchernev, J.A. Kafalas, D.F. Kolesar, *Mâter. Res. Bull.*, 10 (1975) 1023.
- [6] T. Inoue, A. Fujichima, S. Konichi, K. Honda, *Nature*, 277 (1979) 637.
- [7] C.N. Schrauzer, T.D. Guth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7189.
- [8] B. Parkinson, F. Decker, J.F. Juliao, M. Abramovitch, B.C. Chagas, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 521.
- [9] J. Aurelle, Thèse 3ème cycle, Lyon 1980.
- [10] H. Yoneyama, Y. Yanashita, H. Tanura, *Nature*, 282 (1979) 817.
- [11] A.J. Nozik, *Appi. Phys. Lett.*, 30 (1977) 567.
- [12] C.R. Elliott, J.C. Regnault, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980), 1557
- [13] C. O.B. Garrett et W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, 99 (1955) 376.

Partie I : Etude bibliographique.

Partie I : Etude bibliographique.

I.1. Principe de la photo catalyse hétérogène

I.1.1. Photo catalyse homogène versus photo catalyse hétérogène

La photo catalyse est une réaction de catalyse, où le catalyseur est activé par la lumière, nommé photo catalyseur. Celui-ci a comme responsabilité d'accélérer la photo réaction, sans être ni consommé ni modifié [1]. Il existe deux catégories de photo catalyse : la photo catalyse homogène et la photo catalyse hétérogène.

a) La photo catalyse homogène : a lieu lorsque le catalyseur est de la même phase que les réactifs, généralement retrouvé sous forme de liquide [2]. Les catalyseurs homogènes sont généralement des complexes métalliques solubles, des ions métalliques, des complexes organométalliques, etc.

b) La photo catalyse hétérogène : a lieu lorsque le catalyseur est d'une phase différente que les réactifs, généralement retrouvé sous forme solide et les réactifs sous forme liquide. Les catalyseurs hétérogènes sont généralement des semi-conducteurs et très souvent des oxydes métalliques [3].

Les catalyseurs hétérogènes présentent des avantages tels qu'une séparation des réactifs facile puisqu'ils se retrouvent dans deux phases distinctes tandis que cette séparation est compliquée pour les catalyseurs homogènes. Ainsi, le recyclage des catalyseurs hétérogènes est simple et pas dispendieux que le recyclage des catalyseurs homogènes.

I.1.2 Les applications de la photo catalyse hétérogène

La photo catalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement par exemple la destruction des polluants aqueux [4], la purification de l'air [5], récupération des métaux [6], et surtout, plus récemment, l'obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées [7].

Les applications photo catalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade de pilote industriel. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle ont déjà été réalisés [8].

Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée 5% par le TiO_2 , des procédés solaires ont été mis en place [9].

En phase aqueuse, la dégradation photo catalytique de plus de 360 composés organiques a été étudiée [10] à l'exception du cycle 2, 4,6- tri hydroxy- 1, 3,5-triazobenzène (acide cyanurique) [11] et de l'acide trifluoroacétique, tous ces composés ayant été déjà étudiés pour leur minéralisation [12].

Partie I : Etude bibliographique.

La dégradation d'une grande quantité de composés organiques dans l'eau a été étudiée par de nombreuses équipes de recherche depuis les premières expériences de la photocatalyse en oxydation.

Dans notre étude, le chrome hexa-valent (Cr^{VI}) est utilisé comme polluant inorganique à éliminer par photo catalyse hétérogène.

I.2. Généralités sur les semi-conducteurs

I.2.1. Définition :

Les matériaux solides sont classifiés selon leurs différentes propriétés électriques et à l'aide de leurs bandes électroniques. Il existe trois groupes de matériaux solides que sont les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants (**Figure. I.1**) [13].

a) Semi-conducteur : Un semi-conducteur SC est un matériau caractérisé par une résistivité (ρ) intermédiaire entre celle des métaux ($< 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) et celle des isolants ($> 10^{+6} \Omega \text{ cm}$) [14]. Contrairement aux métaux, ρ diminue avec l'augmentation de la température et tend vers une valeur finie quand T tend vers 0 K. Il est caractérisé par une bande de valence (BV) saturée et une bande de conduction (BC) vacante séparées par une bande interdite (E_g) qui s'étend de 0,1 à 3,5 eV. Pour des valeurs supérieures, le composé devient isolant. Le gap (E_g) est un paramètre fondamental pour les propriétés électroniques et optiques d'un semi-conducteur.

b) conducteurs : Dans les matériaux conducteurs, les bandes de conduction et de valence se chevauchent ($E_g = 0$) ce qui facilite la conduction électronique. A titre d'exemple, les résistivités des métaux sont : $\rho_{\text{Ag}} = 1,6 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$, $\rho_{\text{Cu}} = 2,8 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$.

c) isolants : Dans les isolants, la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vacante, avec un gap supérieur à 4 eV et une résistivité de $10^{12} \Omega \text{ m}$, à titre d'exemple, celle du mica varie entre $10^{10} \Omega \text{ m}$ et $10^{15} \Omega \text{ m}$, le schéma ci-dessous illustre les bandes énergétiques des différents types de matériaux.

Partie I : Etude bibliographique.

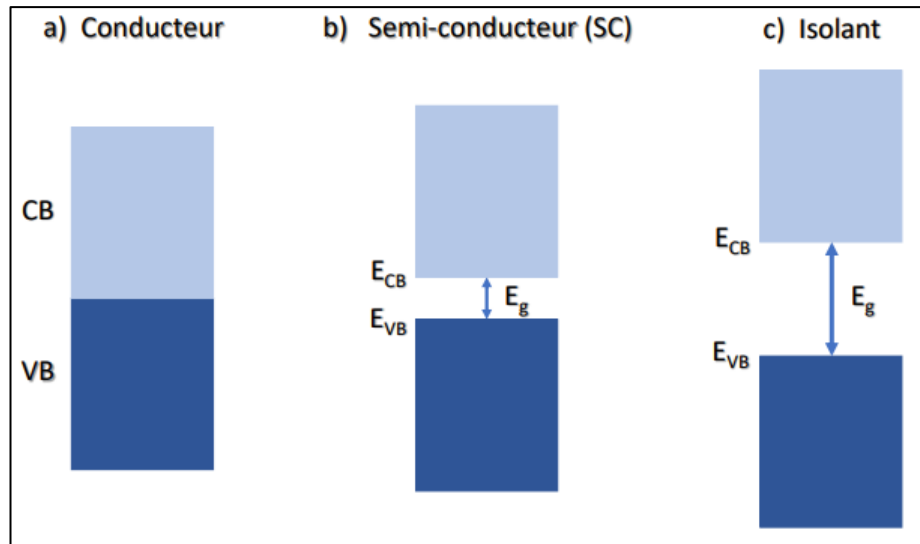


Figure I. 1 : La classification des matériaux solides a) conducteur b) semi-conducteur c) isolant selon la structure de leur bande électronique [15].

I.2.2. Niveau de Fermi

On définit le niveau de Fermi comme le dernier niveau d'énergie occupé par les électrons. Dans un semi-conducteur, il se situe dans la bande interdite.

Lorsque le niveau de Fermi est situé exactement au milieu de la bande interdite, c'est-à-dire qu'il y a autant d'électrons dans la bande de conduction, que de trous dans la bande de valence (**Figure. I.2**). Ce semi-conducteur est dit intrinsèque quand le semi-conducteur est pur. Ces matériaux peuvent être dopés en semi-conducteur de type n ou de type p.

Le dopage de type n est assuré par l'introduction de défauts de type donneur dans la structure du matériau (lacune, atomes de valence supérieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de conduction.

Le dopage de type P est assuré par l'introduction de défauts de type accepteur dans la structure du matériau (lacunes, atomes de valence inférieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de valence [16].

Partie I : Etude bibliographique.

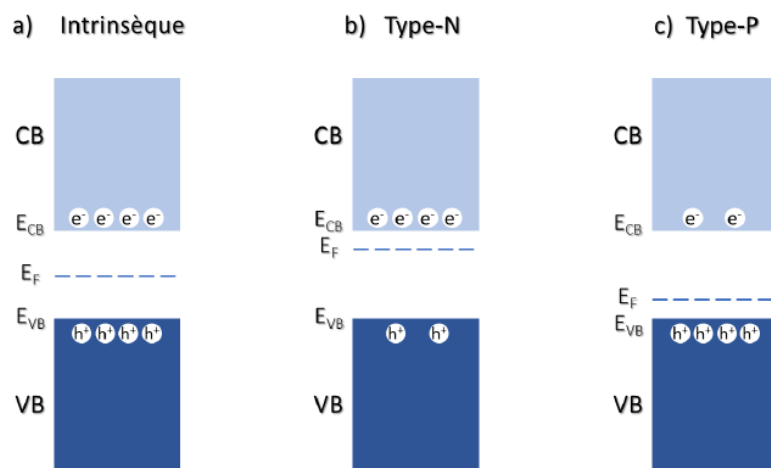


Figure I. 2: Représentation schématisée illustrant la différence entre les 3 types de semi-conducteurs : a) intrinsèque b) type n et c) type p. [17]

I.2.3. Absorption optique d'un semi-conducteur :

Lorsque un semi-conducteur est soumis à l'action d'un faisceau lumineux de photo d'énergie $h\nu(>E_g)$, un électron est excité de la bande de valence à la bande de conduction. Une paire électron-trou (e^-/h^+) est alors générée dans la région où se produit l'absorption de rayonnement. La longueur d'onde λ de la lumière excitatrice doit être inférieure à la longueur d'onde seuil λ_s :

$$\lambda \text{ (nm)} = 1240/E_g \text{ (eV)}$$

Les radiations dont la longueur d'onde λ est supérieure à λ_s , traversent le semi-conducteur sans générer de paires (e^-/h^+), autrement dit le semi-conducteur est transparent à ces radiations.

Il est utile de mentionner que les matériaux semi-conducteur dont la largeur de la bande interdite est inférieure à 3 eV absorbent dans le domaine du visible et sont par conséquent colorés. Ceux dont la largeur de la bande interdite est supérieure à 3 eV absorbent uniquement dans l'ultraviolet UV, citons comme par exemple TiO_2 , SnO_2 et BaTiO_3 .

I.2.4. Comportement des semi-conducteurs sous lumière

L'étude photo électrochimique nous permet :

- D'étudier les courbes intensités potentiel (I-E)
- reconnaitre le type de matériau semi-conducteur (p ou n) et de positionner leur bandes BV et BC à partir du potentiel de la bande plate V_{bp} . Ce dernier correspond à la séparation des courbes (I-E) sous lumière et dans le noir. V_{bp} est caractéristique du matériau et correspond au début de

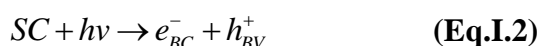
Partie I : Etude bibliographique.

manifestation de la photo courant I_{ph} proportionnel au flux lumineux et peut être exprimé par [18] :

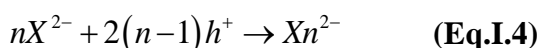
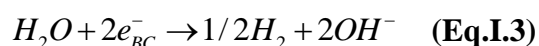
$$I_{ph} = Cst(V_{bp} - V) \quad (\text{Eq.I.1})$$

Après mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec un couple redox, un équilibre électrochimique s'établit, le niveau de Fermi E_F au sein du SC et son équivalent dans la solution (potentiel électrochimique) s'égalisent. Un champ électrique de jonction ΔU résulte d'un transfert de charges entre le SC et le couple redox sous forme d'un pliage des bandes. Sous illumination, les réactions photo-électrochimiques entre les paires photo-générées sont séparées par le champ ΔU dans la région de la charge d'espace (RCS) du semi-conducteur conduisant aux réactions redox suivantes :

Électrode (E) :



Contre électrode (CE) :



Les électrons sont excités par des photons d'énergie adéquate ($h\nu > E_g$). L'irradiation d'un SC de type n (resp. type p) entraîne l'apparition d'un photo-courant anodique (resp. cathodique) avec un pliage de bandes dirigé vers le haut (resp. vers le bas). Au niveau de la contre électrode, les électrons excités dans la bande BC suivent le circuit extérieur pour réduire l'eau en hydrogène. Les trous se déplacent en sens opposé vers l'interface (semi-conducteur/électrolyte) pour oxyder les espèces réductrices (capteur de trous), ceci pour éviter le phénomène de photo-corrosion et augmenter aussi la durée de vie du matériau. Le capteur de trous permet de favoriser la séparation des charges. Le schéma ci-dessous illustre le processus du transfert de charges pour un matériau SC de type n (**Figure I. 3**) :

Partie I : Etude bibliographique.

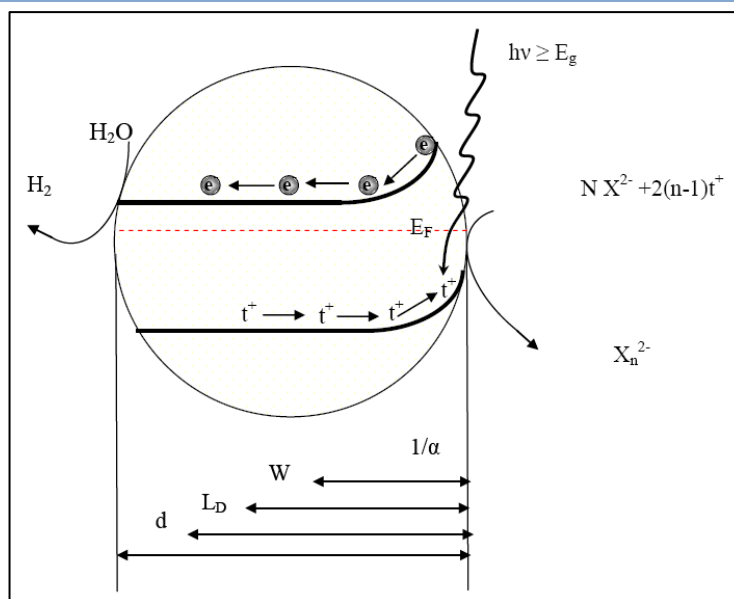


Figure I. 3 : Mécanisme général de la photo-catalyse hétérogène pour un semi-conducteur type n [19].

I.3. Propriétés physico-chimiques du titane et du cuivre :

I.3.1. le titane

Le titane est découvert en 1791 par W. Gregor. Le tableau I.1 regroupe les caractéristiques importantes du titane.

Tableau I. 1: caractéristiques du titane [20].

Caractéristiques	valeurs
Couleur	argentée
Masse atomique	47.867
Gravité spécifique	4.54 à 20°C
Point de fusion	1668°C
Point d'ébullition	3287°
Valence	0.2.3.4.6
Nombre atomique	22
Forme (T<882°C)	hexagonal compact (α)
Forme (T>882°C)	cubique centré (β)
Résistivité électrique	39.10-8 Ω .m à 20°C
Masse volumique	4.51 gcm ⁻³ à 25°C

Partie I : Etude bibliographique.

I.3.2. le cuivre

Le cuivre est un métal très utilisé en raison de sa bonne résistance à la corrosion sa malléabilité mécanique, ses excellentes conductivités électrique et thermique [21] et sa grande aptitude au soudage [22] et à la brasure. Les propriétés physiques du cuivre sont regroupées dans le tableau (I.2).

Tableau I. 2: Propriétés physiques du cuivre [23].

Caractéristiques	Valeurs
Couleur	Rouge
Masse atomique	63.54
Point de fusion	1084,62°C
Point d'ébullition	2562°C
Valence	-1.0.2.3.4
Nombre atomique	29
Résistivité électrique	1.72 $\mu\Omega/\text{cm}^2 \cdot \text{cm}$. à 20°C
Masse volumique	8.96 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à 25°C

I.3.3. Diagramme de Pourbaix du système titane-eau

Deux diagrammes d'équilibres potentiel-pH du système titane-eau ont été tracés. A la figure I.4, on a considéré notamment les oxydes Ti_2O_3 et TiO_2 à l'état anhydre ; à la figure (I.4) on a considéré ces oxydes à l'état hydraté.

Partie I : Etude bibliographique.

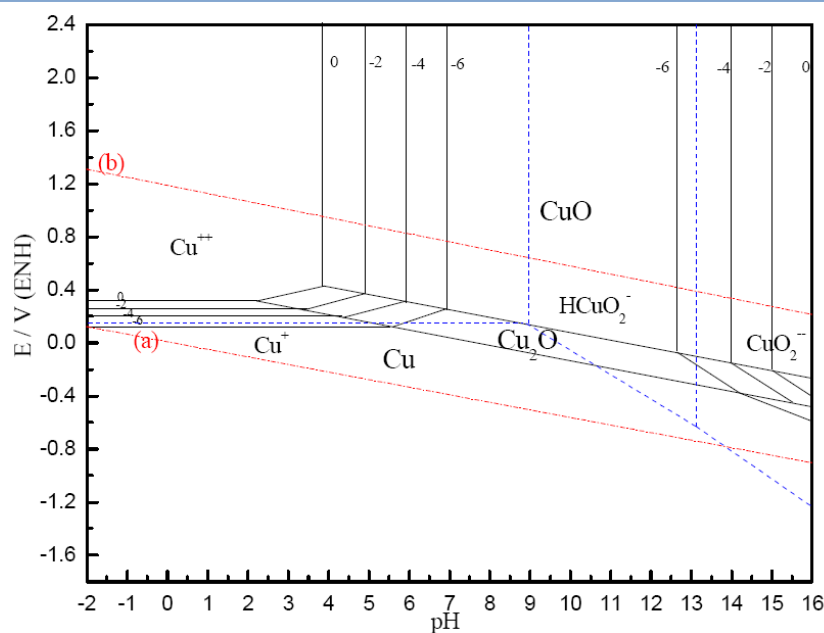


Figure I. 5: Diagramme d'équilibre E-pH du système cuivre-eau, à 25 °C [25].

I.4. Anodisation du titane

I.4.1. Principe

L'anodisation est une technique électrochimique vieille d'un siècle utilisée à l'origine dans l'industrie pour faire croître des couches compactes et épaisses d'oxyde à la surface de métaux. Dans le cas du titane, l'anodisation est historiquement employée en bijouterie pour la coloration de la surface ; phénomène résultant d'un effet d'interférence optique dépendant de l'épaisseur de la couche d'oxyde (quelques centaines de nm) [26]. L'électrolyte est classiquement une solution aqueuse d'acide sulfurique, phosphorique ou acétique [26].

Cependant, dans certaines conditions d'anodisation (composition de l'électrolyte, tension appliquée, temps d'anodisation...), la couche anodisée peut être poreuse voire nano-tubulaire. Initialement, ce phénomène a été reporté dans le cas de l'anodisation de l'aluminium et a ensuite été étendu au cas du titane et de ses alliages. Les travaux considérés comme pionniers en matière de couches de TiO_2 poreuses/nano-tubulaires anodisées sont ceux d'Assefpour-Dezfuly *et al.* [27] en 1984, puis Zwilling *et al.* [28] en 1999 et enfin Gong *et al.* [29] en 2001.

Classiquement, le dispositif expérimental consiste en un montage à deux électrodes immergées dans un électrolyte et reliées hors de la solution par une alimentation électrique, comme illustré sur la Figure I.6. L'électrode de travail, reliée à la borne positive de l'alimentation, est la pièce à anodiser (ici le titane). La contre-électrode, reliée à la borne négative de l'alimentation, est un métal inerte (présentant une grande surface), typiquement du platine (ou du carbone). L'électrolyte est une solution aqueuse, pouvant contenir des ions fluorures F^- dans le cas des synthèses de couches poreuses.

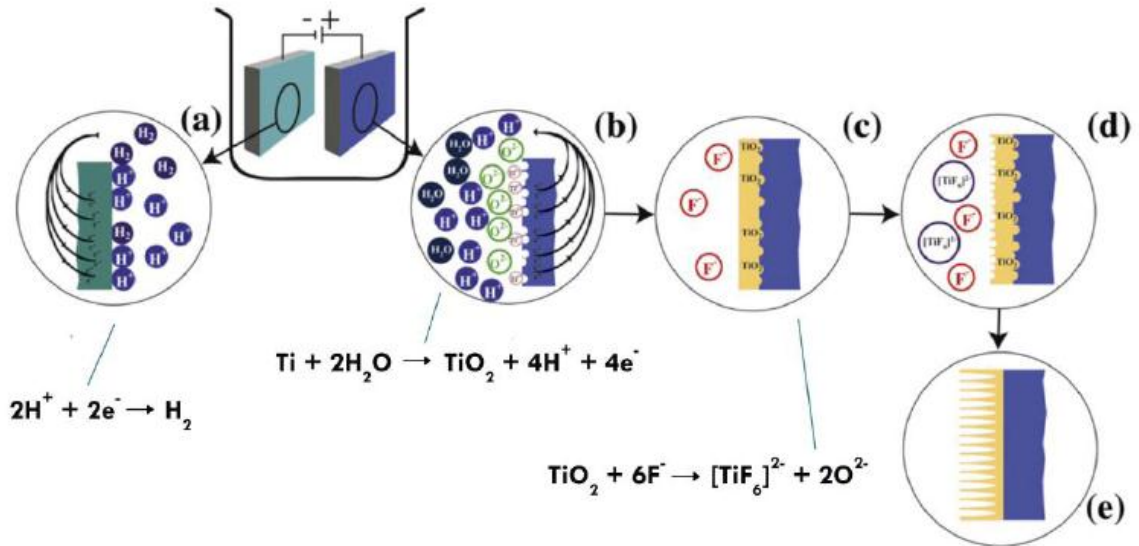


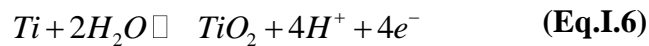
Figure I. 6: Dispositif expérimental pour la synthèse de nanotubes de TiO₂ par anodisation du titane. Adapté de la référence [30].

I.4.2. Mécanisme de croissance des NTs de TiO₂

Lorsqu'une assez haute tension est appliquée (quelques dizaines de volts), la contre-électrode (cathode) est le lieu de la réaction de réduction des protons en dihydrogène (Figure I.6a) alors qu'à l'électrode de travail (anode), le métal est oxydé, selon l'équation (Eq.I.5) [31] :



Le métal oxydé peut alors être solvate et dissous dans l'électrolyte (Eq.I.5) ou bien former un oxyde, selon l'équation (Eq.I.6) [31] :



Dans le cas de l'anodisation du titane, le phénomène prépondérant est la formation d'un oxyde en surface, comme illustré sur la Figure I.6b.

La croissance de ce film est régit par la loi suivante [31] :

$$I = Ae^{(B \cdot \Delta U / d)} \quad (\text{Eq.I.7})$$

Où I est le courant, ΔU est la différence de potentiel à travers l'oxyde, d est l'épaisseur de la couche et A et B sont des constantes expérimentales.

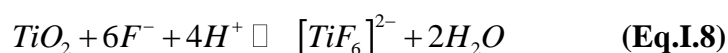
C'est-à-dire que lorsqu'une tension constante est appliquée, le courant décroît exponentiellement à mesure que le film s'épaissit. La croissance de ce film repose sur la migration, sous l'action du champ électrique, des espèces Ti⁴⁺ et O²⁻ (issu de la déprotonation de H₂O), comme illustré sur la Figure I.6c. Ainsi, après la formation d'une couche d'oxyde initiale sur le substrat Ti, les ions

Partie I : Etude bibliographique.

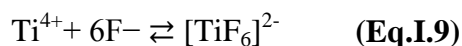
O^{2-} migrent à travers l'oxyde jusqu'à l'interface *métal|oxyde* pour réagir avec Ti et Ti^{4+} et former une couche dense et stable de TiO_2 . L'ion Ti^{4+} quant à lui migre vers l'interface *oxyde|électrolyte*, soit pour être solvate, soit pour former un oxyde de titane hydraté et poreux à la surface [32].

Le processus décrit ci-dessus est autolimité. En effet, comme l'oxyde de titane n'est pas très conducteur, lorsque le film atteint une certaine épaisseur, le champ électrique devient trop faible pour assurer la migration des espèces. La couche d'oxyde atteint alors son épaisseur maximale. L'épaisseur finale dépend de la tension appliquée. Pour de nombreux métaux de transition, elle peut être estimée par la relation $d = f.U$, où f est appelé facteur de croissance (typiquement de 2-4 nm V^{-1}) [33].

Cependant, si l'oxyde formé est soluble dans l'électrolyte, ce qui est le cas du TiO_2 en présence d'ions fluorures (Figure I.6c), il s'établit un équilibre entre la réaction de formation du film (Equation. (Eq.I.6)) et sa dissolution (Figure I.6d), selon l'équation suivante [32] :



Le complexe ainsi formé est soluble dans l'eau. D'autre part, les ions Ti^{4+} qui migrent vers la surface peuvent également être complexés par les ions fluorures :



A migration des espèces dans le cas où l'électrolyte contient des F^- est schématisée dans la Figure I.7d.

Partie I : Etude bibliographique.

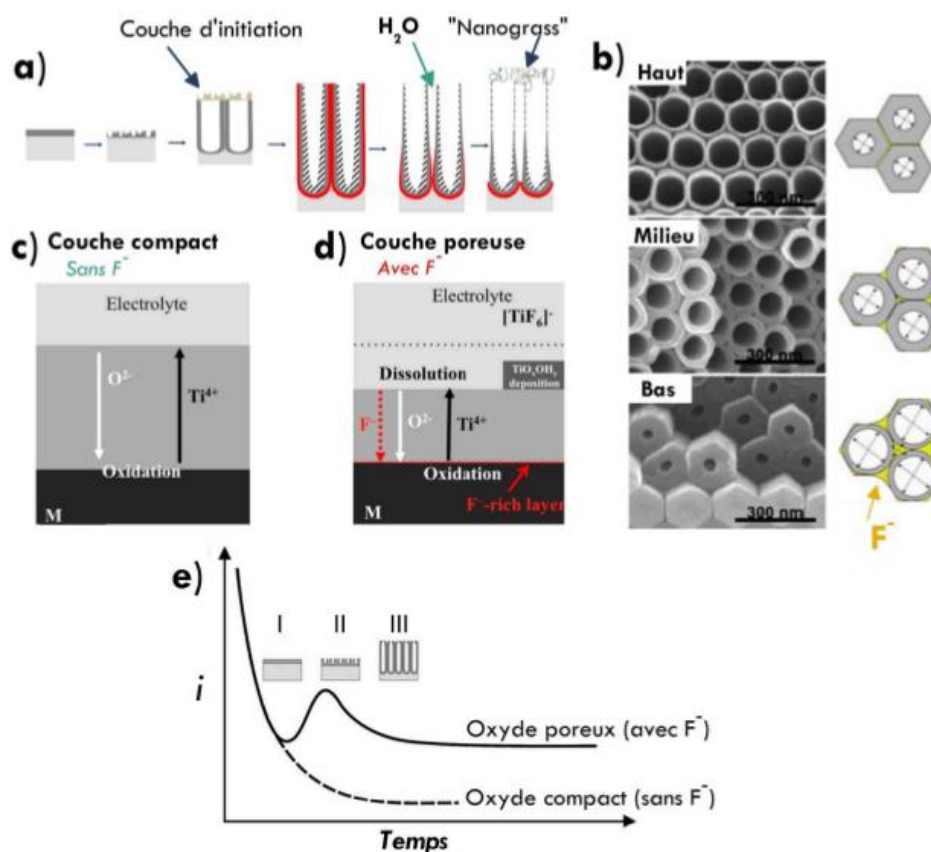


Figure I. 7: Mécanisme de formation des nanotubes de TiO₂. (a) Schéma des étapes de croissance des NTs et structure finale, (b) Observations MEB en coupe et schémas au niveau du haut, du milieu et du bas des nanotubes, (c)(d) Migration des espèces chargées lors de l'anodisation, respectivement sans et avec fluorures, (e) Courbe courant-temps caractéristique de l'anodisation avec et sans fluorures [32].

La compétition entre la formation de l'oxyde et sa dissolution conduit à la formation de nanotubes de TiO₂ ordonnés et verticalement alignés par rapport à la surface du substrat Ti (**Figure I.6 (e)**).

Les allures des courbes i-t (suivi du courant, ou densité de courant, en fonction du temps d'anodisation) correspondant à des anodisations en présence ou en l'absence d'ions F⁻, sont schématisées sur la Figure I.7 (e).

En l'absence de F⁻ dans l'électrolyte, le courant décroît exponentiellement à mesure que la couche d'oxyde s'épaissit. En revanche, lorsque l'électrolyte contient des espèces capables de dissoudre la couche d'oxyde anodisée (F⁻), la courbe i-t présente trois régions caractéristiques, dénommées I, II et III sur la Figure I.7 (e).

Référence bibliographiques

- [1] H. Chen, L. Shao, Q. Li, J. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 2679.
- [2] S. Veziroglu, M. Ullrich, M. Hussain, J. Drewes, J. Shondo, T. Strunskus, J. Adam, F. Faupel,; C. Aktas, *Surf. Coat. Technol.* 389 (2020) 125613.
- [3] J. Zhang, X. Jin, X. Yu, Y. Sang, L. Razzari, H. Liu, J. Claverie, *Part .Part .Syst .Charac.*, 35 (2018)1700297.
- [4] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 8074.
- [5] L. Zhang, H. Zhang, Y. Tian, Z. Chen, L. Han, *Desalin. Water Treat*, 47 (2012) 31.
- [6] R. Singh: Synthetic Dye: heterocyclic dyes, Metal Publications, India, 1st Edition (2002)
- [7] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 250.
- [8] Mohd. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad, *J. Hazard. Mater* 177 (2010) 70.
- [9] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam, *J. Quantum Inf. Sci*, 1 (2011) 69.
- [10] P. Barriot, V. Danel : Intoxications aiguës en réanimation, Groupe liaisons S.A, 2ème édition (1999)
- [11] N. boualla, F. H. saad, B. hadj hassan, Z. derrich Et A. benziane, *Science lib editions mersenne*, 4 (2012) 2111.
- [12] H.E. Marr, j.M. Stewart, *Commun. Chem*, (1971) 131.
- [13] X. Yu, J. Zhang, Z. Zhao, W. Guo, J. Qiu, X. Mou, A. Li, J.P. Claverie, H. Liu, *Nano Energy*, 16(2015) 207.
- [14] C. Kittel, Physique de l'état Solide, Dunod Université, 5ème édition (1988).
- [15] R. Sellappan, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 15 (2013) 15528.
- [16] G. Rey, Physique de composantes Actifs à Semi-Conducteurs, Paris (1978).
- [17] U. I. Gaya, *SSBM*, (2014)1.
- [18] D.E. Scaif, *Sol. Energy*, 25 (1980) 41.
- [23] A. Reinholdt, R. Pecenka, A. Pinchuk, S. Runte, A.L. Stepanov, T.E. Weirich, U. Kreibig, *Eur. Phys. J. D*, 31 (2004) 69.
- [20] DAVID R. LIDE, *Handbook of Chemistry and Physics*, Editor-in-Chief, 85(2002-2003).
- [21] S. Ramesh, S. Rajeswari, *Corrosion Science* 47 (2005) 151.
- [22] C. Chaussin, G. Hilly, Métallurgie TI, *Alliages Métalliques*, Dunod, dixième édition, (1976).

- [23] D.R. Lide, *Handbook of chemistry and physics* 78th Edition (1997-1998).
- [24] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd edition, NACE, Houston, Texas, (1974).
- [25] H. Strandberg, L.G. Johansson, *J. electrochem. Soc.*, 145 (1998) 1094.
- [26] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* , 74 (2013) 377.
- [27] M. Assefpour-Dezfuly, C. Vlachos, E.H. Andrews, *J. Mater. Sci.*, 19 (1984) 3626.
- [28] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, *Surf. Interface Anal.*, 27 (1999) 629.
- [29] D. Gong, C. a. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.*, 16 (2001) 3331.
- [30] S. Minagar, C.C. Berndt, J. Wang, E. Ivanova, C. Wen, *Acta Biomater.*, 8 (2012) 88.
- [31] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 9385.
- [32] K. Huo, B. Gao, J. Fu, L. Zhao, P.K. Chu, *RSC Adv.*, 4 (2014) 17300.
- [33] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 50 (2011) 39.

Partie II : Partie expérimentale et résultats

Partie II : Partie expérimentale et résultats

II.1. Produits chimiques et appareillages utilisés

II.1.1. Produits chimiques

Les produits que nous avons utilisés dans notre étude sont listés dans le (tableau II-1) ci-dessous :

Tableau II. 1 : liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Nom du produit	Formule brute	Producteur
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄ 0.5 % (99%)	SIGMA
Acide acétique	CH ₃ COOH (99.5%)	SIGMA-ALDRICH
Acide fluorhydrique	HF (35%)	FULKA
Acide borique	H ₃ BO ₃ (99.5%)	FULKA
Hydroxyde de sodium	NaOH (100%)	FULKA
Bichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇ (99.5%)	Merck
Dihydrogenophosphate de sodium	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O (99%)	Merck
Hydrogenophosphate de sodium	Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O (98%)	Merck

II.1.2. Appareillage et montage électrochimique

La cellule électrochimique est couplée à l'appareil potentiostat-galvanostat de type PGZ 402, équipé du logiciel Voltmaster 4 (**figure II.1**). Elle est formée par une électrode de travail (Ti₆₀Cu₄₀ anodisée), une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et une contre-électrode en platine. Tout l'ensemble est plongé dans la cellule contenant l'électrolyte (0.1 M PBS de pH 7.0).

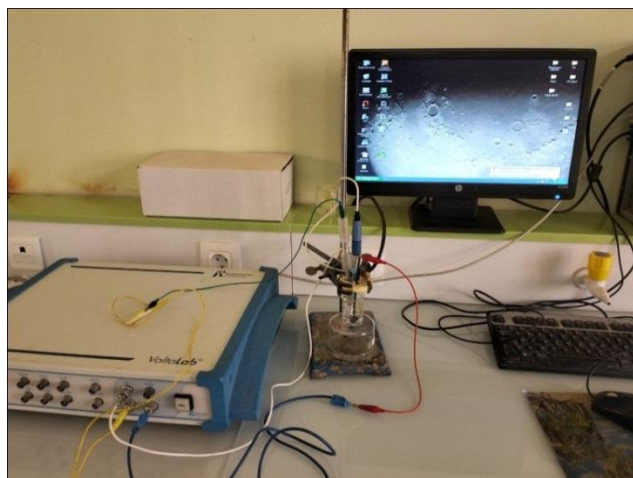


Figure II. 1 : photographie de la chaîne de mesures électrochimiques.

Partie II : Partie expérimentale et résultats

L'étude photo électrochimique est réalisée au moyen d'une lampe UV (ultraviolet). Cette lampe UV utilisée est de marque ROTH, ayant une puissance électrique de 18 Watt, et émettant deux lumières 254 nm et 366 nm (figure II.2). La lampe a une forme de tube avec une longueur de 20 cm et un diamètre de 2 cm.

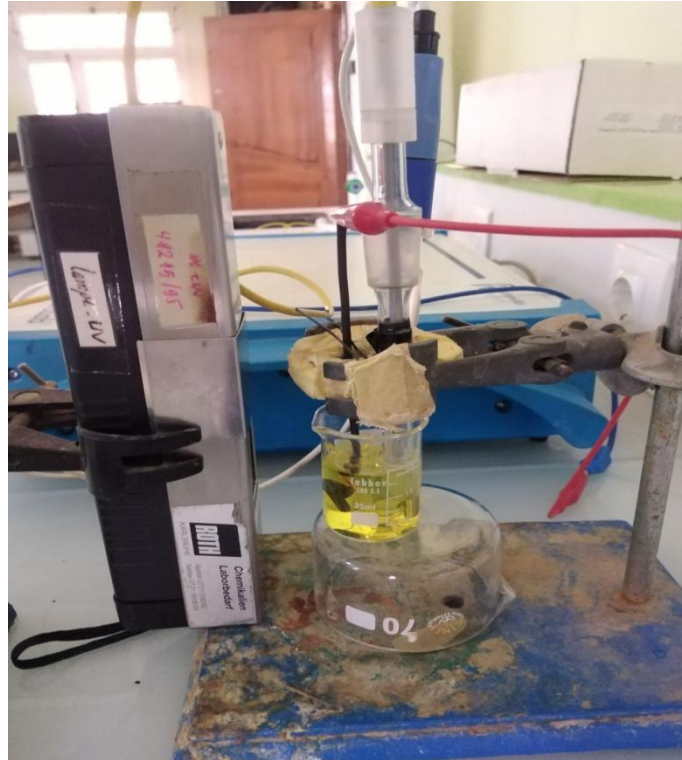


Figure II. 2: Lampe UV utilisé pour l'étude phot électrochimique.

II.2. Préparation des échantillons

I.2.1. Electrode de travail (Alliage de titane)

a. Composition

Le matériau étudié est un alliage binaire $Ti_{60at\%}Cu_{40at\%}$ (1.54 cm^2). L'alliage a été élaboré dans un four à arc, type Bühler-Mami, sous atmosphère d'argon, par l'équipe de Métallurgie structurale de la Faculté de chimie (USTHB). Le titane est d'une pureté de 99.99% (Aldrich) et le cuivre à une pureté de 99.5% (Panreac).

b. Mise en forme de l'électrode de travail

Le contact électrique entre l'interface métal/solution et le potentiostat est assuré par le soudage à l'étain d'un fil de cuivre, recouvert d'une gaine isolante, à la face arrière de l'échantillon ; ce dernier est ensuite enrobé dans une résine à froid, de manière à ne laisser exposer au milieu corrosif que la surface de la section droite de l'échantillon. (figure II.3)

Partie II : Partie expérimentale et résultats

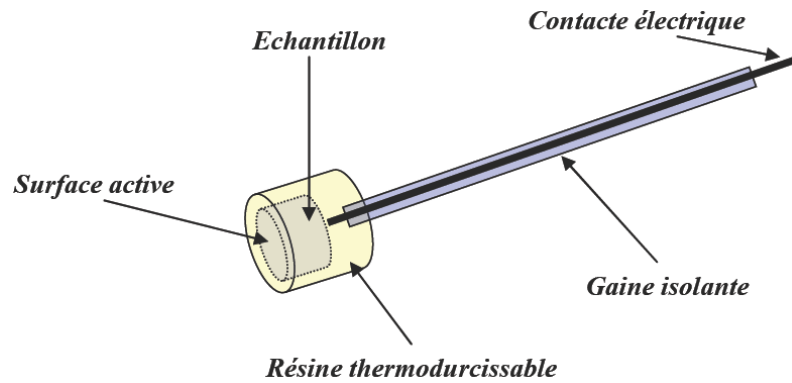


Figure II. 3: Schéma de l'électrode de travail.

II.2.2. Traitement de surface

L'alliage de titane que nous avons utilisé pour l'anodisation se présente comme une électrode ronde de surface active égale à 1.54 cm^2 . Le traitement de surface est une étape nécessaire pour que l'alliage soit prêt à être traité. L'échantillon a été soumis à un polissage mécanique sous eau avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissantes allant de 1200 jusqu'à 1800. Enfin cette électrode a été rincée à l'eau distillée puis séchés à température ambiante.

II.2.3. Anodisation électrochimique de $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$

La synthèse de semi-conducteur a été réalisée par anodisation électrochimique de l'alliage $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ dans une cellule d'électrolyse constituée d'une électrode de travail ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) et d'une contre électrode en platine. L'échantillon à anodiser est connecté à la borne positive d'un générateur de tension continue, il sert d'anode et l'électrode en platine sert de cathode. Le principe consiste à appliquer un potentiel constant égal à 30 V pendant 30 mn entre l'électrode de travail et la contre électrode. L'oxydation se déroule en milieu aéré à température ambiante dans 0.5% (V/V) de HF. Le montage suivant (figure II.4) a été utilisé pour réaliser l'anodisation électrochimique. L'échantillon anodisé a subi un recuit à 450°C pendant 2h dans un four de marque « Nabertherm ».

Partie II : Partie expérimentale et résultats

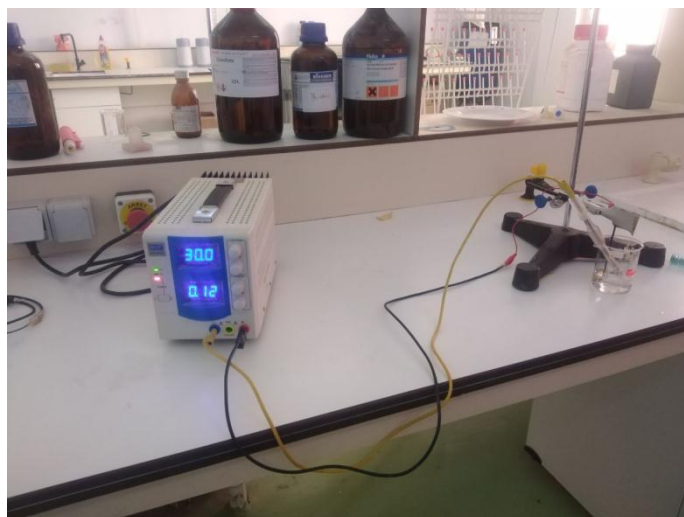


Figure II. 4: Montage utilisé pour réaliser l'anodisation électrochimique.

II.2.4.1 Préparation de tampon Britton-Robinson (0.04 M)

Le tampon Britton-Robinson (BRB) de 0.04 M est préparé en mélangeant 2.94 mL d'acide phosphorique, 1.148 mL d'acide éthanóïque et 1.24g d'acide borique sont mélangés et complétés à 500 ml avec de l'eau distillée. Cinq solutions tampon de pH 2, 3, 4, 5 et 6 ont été préparées en ajustant la solution (BRB) par 5 N de NaOH à l'aide d'un pH-mètre (Inolab-PH7310).

II.2.4.2 Préparation de tampon phosphate (0.1 M)

Le tampon phosphate (PBS) de 0.1 M est préparé en mélangeant 3.52g d'hydrogénophosphate de sodium et 4.49g de dihydrogénophosphate de sodium sont mélangés et complétés à 250 ml avec de l'eau distillée. On obtient une solution tampon de pH 7.

II.3. Techniques d'études électrochimiques et photo électrochimiques

II.3.1. Voltammétries Linéaire et Cycliques (LV et CV)

La voltammétrie cyclique repose sur l'application, d'une façon répétitive à l'électrode de travail, d'une tension E variant linéairement dans le temps entre deux bornes de potentiel. Les courbes intensité-potential ainsi enregistrées sont appelées voltammogrammes [1].

Plusieurs informations peuvent être tirées d'un voltammogramme cyclique comme la surface réelle de l'électrode, les paramètres des réactions électrochimiques et les coefficients de transfert dans le système. De plus, la voltammétrie cyclique peut donner une idée sur la stabilité de l'électrode après plusieurs cycles intensité-potential.

Dans ce travail, la voltammétrie linéaire a été effectuée à une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1} dans le noir et sous lumière UV. La gamme de potentiel est choisie de -0,5 V à 1.6 V.

II.3.2. Potentiel en circuit ouvert (OCV)

La définition du potentiel en circuit ouvert (ou OCV : Open Circuit Voltage) d'un système photo-électrochimique est le potentiel à l'équilibre sans application d'un courant externe. Selon la référence [2], lorsque la surface d'un semi-conducteur est en contact avec l'électrolyte liquide, une jonction est formée. Cette jonction, pour un semi-conducteur de type n comme est le cas du TiO₂ normalement, est schématisée sur (la figure II.5).

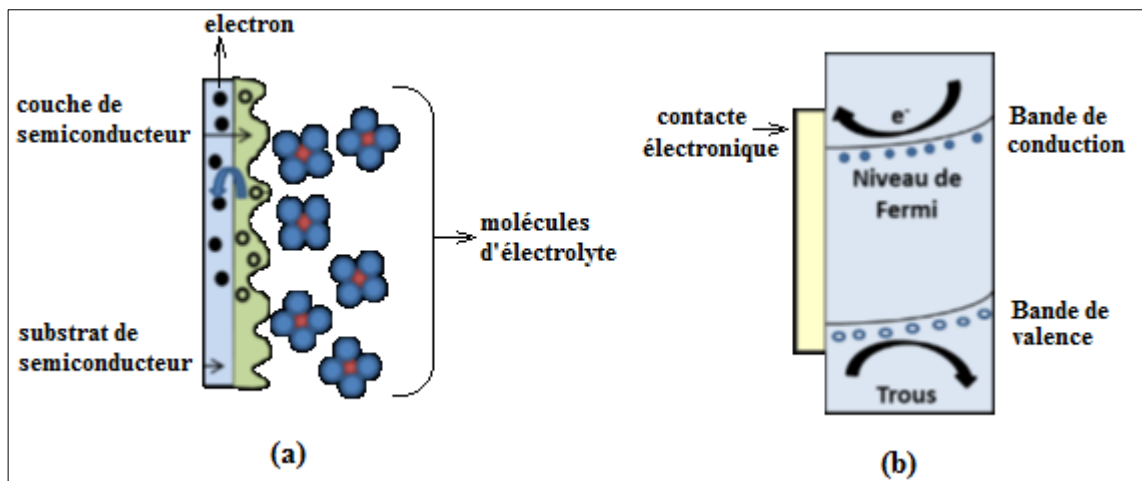


Figure II. 5 : Représentations schématiques de la jonction surface-électrolyte (a) réelle et (b) simulée au potentiel de circuit ouvert pour un semi-conducteur de type n.

En réalité (figure II.5.a), dans le cas d'un semi-conducteur de type n (comme pour TiO₂), l'irradiation provoque une séparation électron-trou et la polarisation appliquée transporte les électrons à travers le circuit externe vers la cathode (site de réduction) tandis que les trous sont amenés à la surface de l'anode (oxydation des molécules d'électrolyte).

Dans les conditions OCV (état d'équilibre où aucun courant n'est appliqué), lorsque le semi-conducteur supposé de type n est irradié, il se produit une séparation électron-trou. Au contact de l'électrolyte, les bandes au sein de ce type de semi-conducteur se déforment (courbure appelée 'déplétion de bandes') et les électrons se déplacent vers le contact ohmique alors que les trous migrent vers la surface de l'électrode puis de là vers l'interface électrode-électrolyte [3]. Ainsi, sous irradiation, le niveau de Fermi du semi-conducteur de type n, basculant vers le potentiel redox de l'électrolyte défini comme un champ électrique, est donné par l'équation (**Eq.II.1**) [4]:

$$eV_{oc} = E_i(\text{Fermi}) - E_{eq}(\text{vs. potentiel redox de l'électrolyte}) \quad (\mathbf{Eq.II.1})$$

Partie II : Partie expérimentale et résultats

Où e est la charge élémentaire, V_{oc} est l'OCV, E_i (Fermi) est le niveau d'énergie de Fermi et E_{eq} est l'abaissement maximal du niveau lorsque l'anode est en contact avec l'électrolyte.

Lorsque le matériau est irradié, E_{Fermi} se rapproche du niveau redox de l'électrolyte; V_{oc} diminue alors (puisque e , la charge élémentaire, est constante). Lorsque la lumière est éteinte, un phénomène de relaxation se produit et V_{oc} augmente à nouveau.

II.3.3. Mesure de la photo courant sous illumination hachée

La mesure de la photo courant (*en anglais : chopped light amperometry*) est la mesure de la photo courant (I) mesuré en ampères (A) en fonction du temps (généralement en secondes) sous une illumination hachée. Il est important de noter que cette analyse peut être aussi présentée par la densité du courant (J) mesuré en A/cm^2 en fonction du temps (s). L'échantillon est soumis à une illumination hachée nommée *en anglais chopped light*. Ceci signifie que l'échantillon est illuminé pendant plusieurs secondes (par exemple : 10 s) suivies par un certain temps sans illumination. Ce processus d'illumination hachée est répété plusieurs fois pendant un temps total de plusieurs minutes (par exemple : 10 minutes). Un exemple tiré de la littérature de la mesure de la photo courant est présenté dans la (figure II.6), ci-dessous. Cette analyse permet l'observation et la comparaison de la photo courant produit de façon instantanée par le semi-conducteur à l'aide de l'illumination à un certain potentiel.

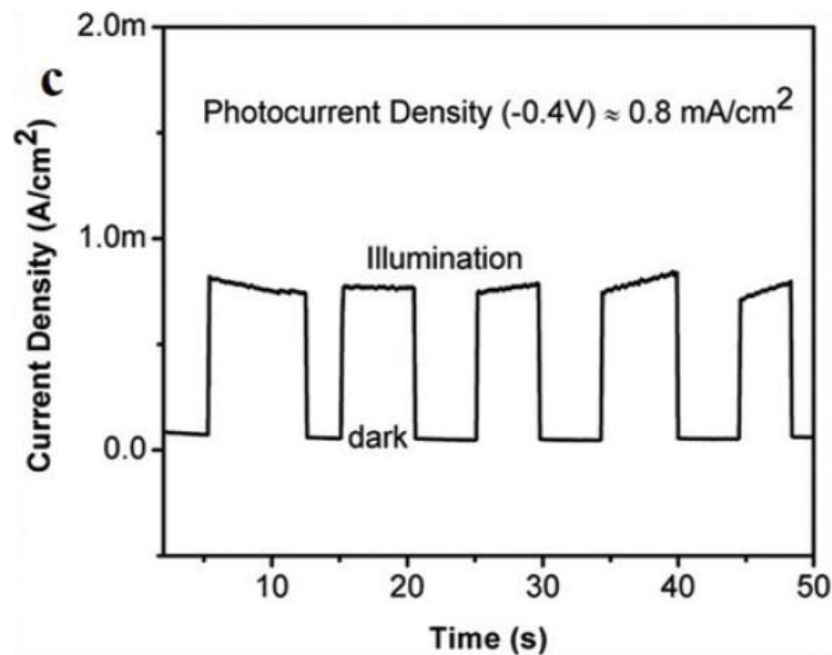


Figure II. 6 : Exemple de la mesure de la photo courant (CLA) [5].

Partie II : Partie expérimentale et résultats

Sans illumination, il est normal d'observer une photo courant égale à ou très proche de zéro puisque le photo catalyseur n'est pas actif et il n'y a pas d'excitation des électrons. Cette expérience comporte plusieurs paramètres qui peuvent être modifiés selon l'application recherchée telle que : le temps d'illumination, le temps total de l'expérience, la puissance et le type d'illumination (c.-à-d. lumière monochromatique, lumière blanche, etc.) ainsi que le potentiel appliqué par rapport à l'électrode de référence.

II.3.4. L'analyse de Mott-Schottky

Une méthode souvent utilisée en littérature pour la caractérisation des semi-conducteurs est l'analyse de Mott-Schottky. Cette analyse permet de mesurer le potentiel de bande plate (E_{FB}) d'un semi-conducteur ainsi que sa densité de charge (N_D) à l'interface semi-conducteurice/électrolyte [6,7]. La capacitance de la zone de déplétion varie en fonction du potentiel appliqué à l'interface solide/liquide qui permet de déterminer le positionnement des bandes soit la C_B , la V_B et le E_{FB} . La modélisation de cette interface peut être représentée par un circuit équivalent tel qu'observé à (figure II.7) où C_{SC} représente la capacité de la zone de déplétion dans le semi-conducteur, C_H la capacité de la double couche de Helmholtz et R_F la résistance de Faraday causée par le transfert d'électrons.

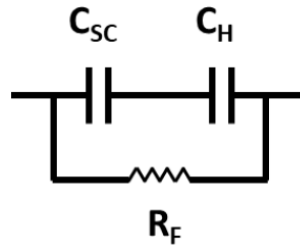


Figure II. 7 : Exemple de circuit équivalent utilisé pour la modélisation de l'interface électrode semi-conductrice/électrolyte [8].

La capacitance totale mesurée est calculée selon l'équation (Eq.II.2) :

$$1/C_T = 1/C_{SC} + 1/C_H \quad (\text{Eq.II.2})$$

La capacitance totale mesurée peut être écrite selon la relation de Mott-Schottky laquelle est représentée par (l'équation II.3) ci-dessous. [9]

$$1/C^2 = (2/\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D) (V - V_{FB} - k_B T/e) \quad (\text{Eq.II.3})$$

Où A et C représentent la surface et la capacitance interfaciale respectivement, ϵ la constante diélectrique du semi-conducteur, ϵ_0 est la permittivité du vide, N_D est la densité de porteurs de charge, V le potentiel appliqué, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue et e la

Partie II : Partie expérimentale et résultats

charge élémentaire. À partir de ce calcul, l'analyse de Mott-Schottky est présentée sous forme de graphique soit $1/C^2$ en fonction du potentiel V appliqué ayant l'allure d'une droite.

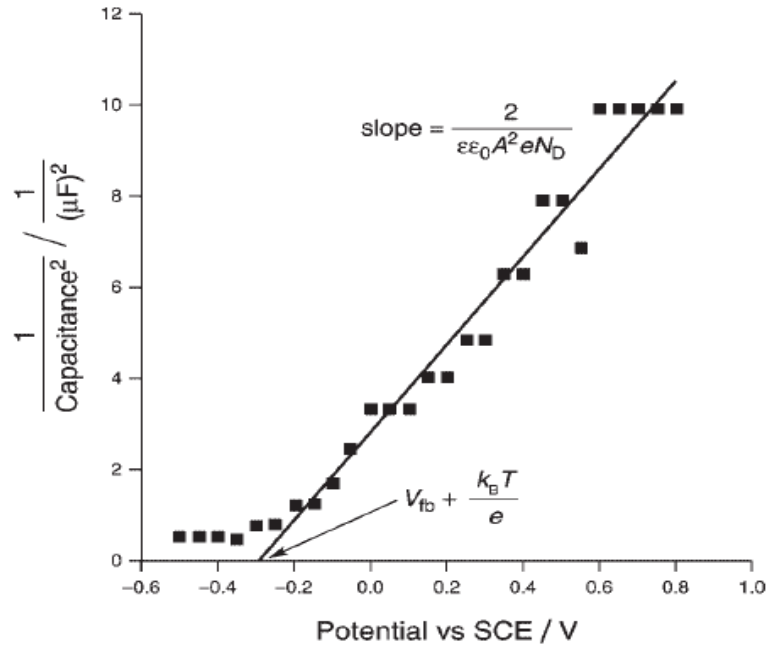


Figure II. 8: Exemple d'un graphique résultant d'une analyse de Mott-Schottky (MS) [9].

La valeur de E_{FB} peut être trouvée à partir de l'abscisse à l'origine tandis que la valeur de N_D est obtenue à partir de la pente. De plus, il est possible de déterminer le type de semi-conducteur (c.-à-d. type-n ou type-p) à partir de la pente. Une pente positive (tel qu'observé à la (figure II.8) indique un semi-conducteur de type-n tandis qu'une pente négative représente un semi-conducteur de type-p.

II.3.5. Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE)

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) est une technique adaptée à l'étude des interfaces électrodes-électrolyte [10].

Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacités et inductances) d'un circuit électrique équivalent, afin de vérifier un mécanisme électrochimique. D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif, en fonction de sa fréquence. Etant donné que selon la loi d'Ohm, l'impédance (Z) s'exprime en Ohm (Ω). La résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant). En courant alternatif, cette résistance s'appelle impédance et peut être décomposée en plusieurs facteurs. Compte-tenu du

Partie II : Partie expérimentale et résultats

cas de la cellule électrochimique, on pourrait alors en déduire que la cinétique de transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode, constituent de minimes phénomènes résistifs dont dépend l'impédance totale du système.

Prenons comme exemple le circuit électrique équivalent le plus souvent utilisé pour les systèmes électrochimiques, le circuit de Randles [11]. Il se compose généralement de quatre éléments : une résistance représentant la résistance due à la chute ohmique, R_s , un condensateur représentant la capacité de double couche, C_{dl} , une résistance de transfert de charge, R_{ct} , et l'impédance de Warburg, Z_w , représentant le phénomène de diffusion des espèces redox. La forme générale du circuit équivalent est présentée sur la (figure II.9).

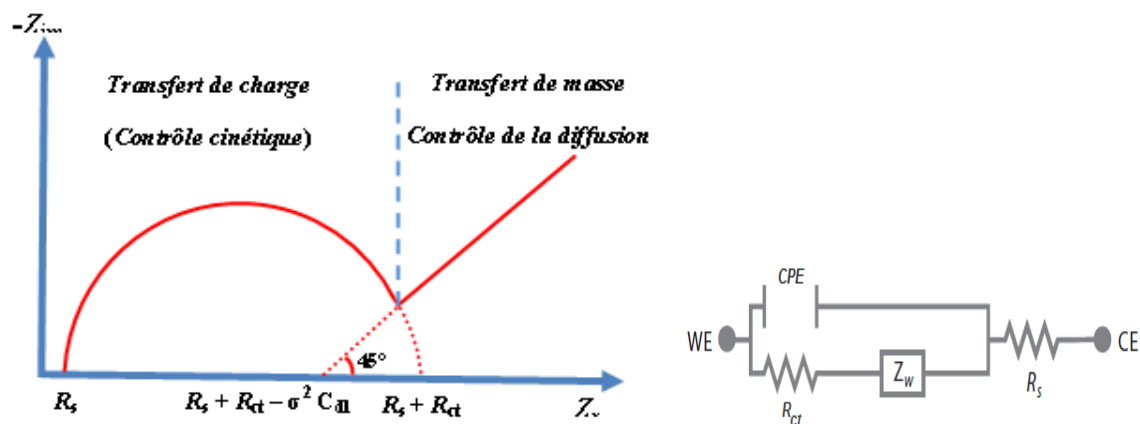


Figure II. 9 : a) Diagramme de Nyquist pour un système faradique b) Circuit équivalent d'une cellule électrochimique schéma de Randles.

Dans cette étude, le paramètre majeur tiré de la courbe de SEI est la résistance de transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte. Elle permet de renseigner sur l'évolution de la mobilité de porteurs de charge suite à l'irradiation.

Partie II : Partie expérimentale et résultats

II.4. Résultats et discussion

II.4.1. Mesures photo-électrochimiques

Dans le but de déterminer le type de conduction des semi-conducteurs étudié. Une étude de la réponse photo-électrochimique a été réalisée sur leurs comportements électrochimiques à l'obscurité et sous illumination ultraviolette (figure II.10). Cette étude permet aussi de déterminer le potentiel du début de la photo courant V_{on} (photo onsetpotential).

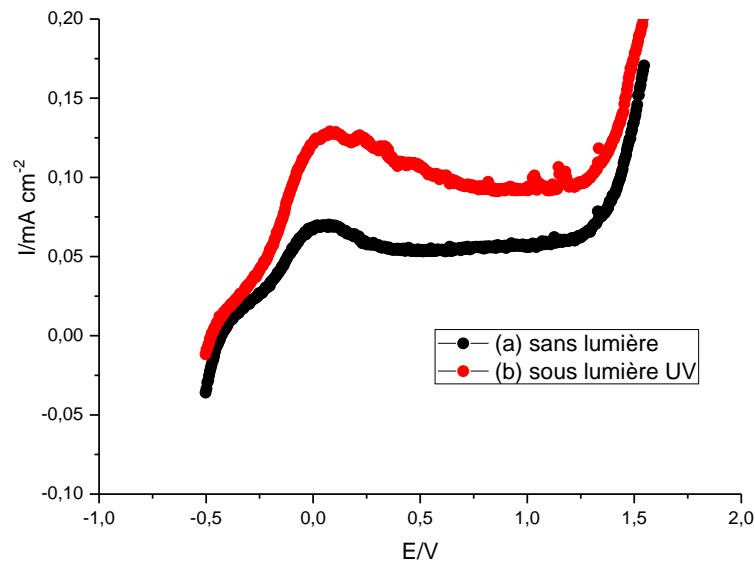


Figure II. 10: Comportement photo électrochimique de l'électrode anodisée (Ti60Cu40) dans PBS 0.1M à pH 7.0 sans et avec illumination.

Dans une première expérience nous avons étudié, le comportement électrochimique sans illumination, de l'électrode ($Ti_{60}Cu_{40}$) recouverte de ses oxydes.

Le voltammogramme linéaire obtenu est représenté par la courbe (a).

Le voltammogramme se présente en 3 zones distinctes.

Une zone cathodique représentative du dégagement de l'hydrogène ; nous ne distinguons pas un palier de réduction de l'oxygène dans ce domaine cathodique.

La branche anodique présente un pic de passivation très remarquable au potentiel 0,02 V/E.C.S sous d'un palier de passivation qui couvre le domaine s'étendant du potentiel 0,02 V/ECS à 1,2 V/ECS. Au-delà de 1,2 Volt/ECS, on observe une brusque augmentation de courant, dûe à la dépassivation et probablement au dégagement de l'oxygène par oxydation de l'eau.

Partie II : Partie expérimentale et résultats

La courbe (b) représente les résultats obtenus, lorsque l'électrode est illuminée par une lampe de 18 Watts (lumière UV). Tous les paramètres expérimentaux sont identiques à ceux de l'expérience précédente. La superposition des 2 voltammogrammes (avec et sans illumination) montre que :

Dans le domaine cathodique, le comportement cathodique de l'électrode ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) anodisée est similaire à celui observé dans l'obscurité.

Dans le domaine anodique, on observe un léger déplacement du potentiel du pic de passivation vers les valeurs plus positives lorsque l'électrode est illuminée.

Le domaine dépassivation a légèrement diminué et le courant anodique devient beaucoup plus important.

Ce résultat indique que l'effet de l'illumination sur l'électrode est très significatif dans le domaine anodique ; l'électrode est devenue plus active ; alors que dans le domaine cathodique, sa réactivité est stable. La combinaison des deux courbes fait apparaître un photo courant à -0.36 V, qui correspond au potentiel V_{on} . Ces résultats permettent de conclure que l'électrode ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) anodisée est un semi-conducteur du type n.

II.4.2. Caractérisation par chronoampérométrie sous lumière hachée (ON/OFF)

La (figure II.11) illustre la réponse de la densité du photo courant en fonction du temps à potentiel imposé de 1.0 V/(ECS) dans une solution 0.1M PBS (pH 7.0) enregistré sous illumination-obscurité successivement (chopped light). Elle nous permet de voir la réponse de la photo activité de l'électrode étudiée. L'allure de la courbe obtenue ressemble à la même allure des courbes de la décharge des piles. Avec deux portions de réponse du courant en fonction de temps différentes, une portion montrant la réponse sous éclaircissement qui exprime la migration des photos porteurs minoritaires (h^+ dans ce cas) vers l'interface en produisant une photo courant. En même temps, les porteurs photo générés majoritaires (e^-) migrent en sens opposé vers l'intérieur de l'électrode. L'autre portion représente la réponse à l'obscurité, avec une descente brusque du courant une fois l'illumination stoppée jusqu'à l'atteinte d'un courant presque nul, montrant le fait du rétablissement de l'état d'équilibre de l'électrode, et qu'il en découle une absence d'électrons près de la surface du semi-conducteur. D'une manière générale, le semi-conducteur type n ne permet donc d'observer qu'un courant anodique ; tandis que le courant cathodique est presque nul.

Si on éclaire une deuxième fois, on observe une augmentation brusque du courant et ce dernier revient à la même valeur de la première portion, ceci confirme bien le fait que l'électrode obtenue est photo active et à caractère semi-conducteur type n.

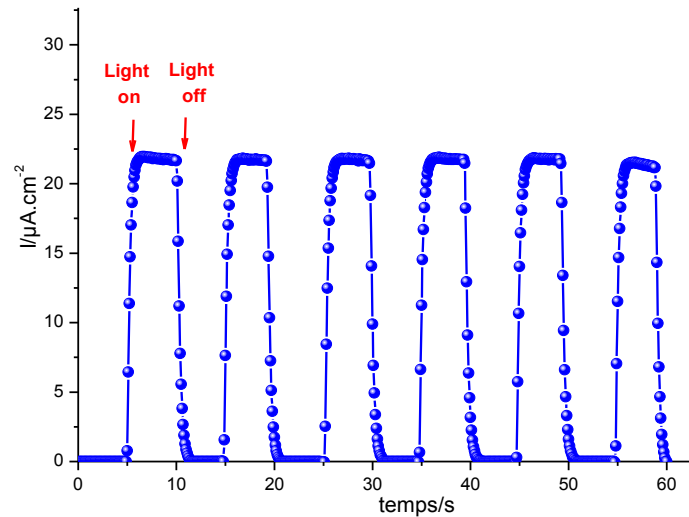


Figure II. 11: Chronoampérgrammes relatifs au ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) anodisée en présence et en absence de l'illumination UV 365 nm à potentiel 1.0 V/ECS.

II.4.3. Caractérisation par OCV sous lumière hachée (ON/OFF)

Sur la (figure II.12) illustrant le suivi du Potentiel en Circuit Ouvert (ou OCV : Open Circuit Voltage) sous illumination UV-Vis hachée « On-Off » sur l'électrode ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) anodisée, en milieu 0.1 PBS (pH 7.0).

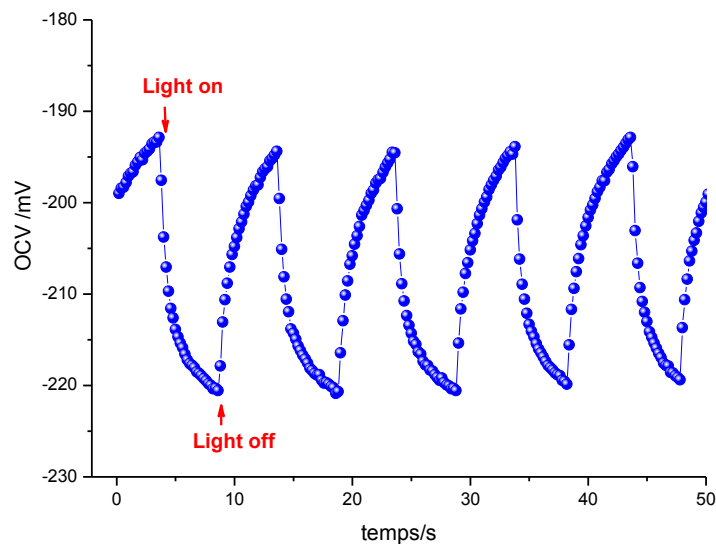


Figure II. 12 : Evaluation du potentiel à circuit ouvert (ECO) de l'électrode ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) anodisée, dans 0,1 M PBS pH 7.0, sous illumination UV-Vis hachée.

Il est clair que les oxydes formés sur l'électrode ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) anodisée présentent un comportement semi-conducteur de type n puisque le OCV augmente lorsque la lumière est éteinte et diminue à

Partie II : Partie expérimentale et résultats

nouveau sous l'éclairage. Nous remarquons aussi que les potentiels sous irradiation sont plus faibles que ceux dans le noir. La diminution du potentiel, après irradiation, est attribuée à la polarisation cathodique par transfert de photoélectrons de l'anode vers la cathode [12].

II.4.4. Mesures de capacitances

Lors d'un contact neutre du semi-conducteur avec un métal ou un électrolyte conduisant à une charge nulle de la couche de charge d'espace du semi-conducteur on n'observe ni ancrage dans les bords des niveaux d'énergies ni courbures des bandes. Cet état est appelé bandes plates et le potentiel des bandes plates est un facteur très important dans l'étude électrochimique des semi-conducteurs. Grâce à une représentation de la variation de l'inverse de la capacité de double couche carré en fonction du potentiel appliqué donnée par Mott-Schottky [6,7] on a pu déterminer le potentiel des bandes plates et par là confirmer une fois de plus le type de semi-conducteur de nos dépôts.

Le graphe de Mott-Schottky relatif à nos dépôts représente une droite ne passant pas par l'origine avec une pente positive. Cette pente positive confirme que les couches d'oxydes du ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) sont de type n. Ainsi nous pouvons estimer une valeur de $-0.82 \text{ V}/(\text{ECS})$ pour le potentiel des bandes plates V_{Bp} par l'extrapolation de la droite et l'intersection avec l'axe du potentiel.

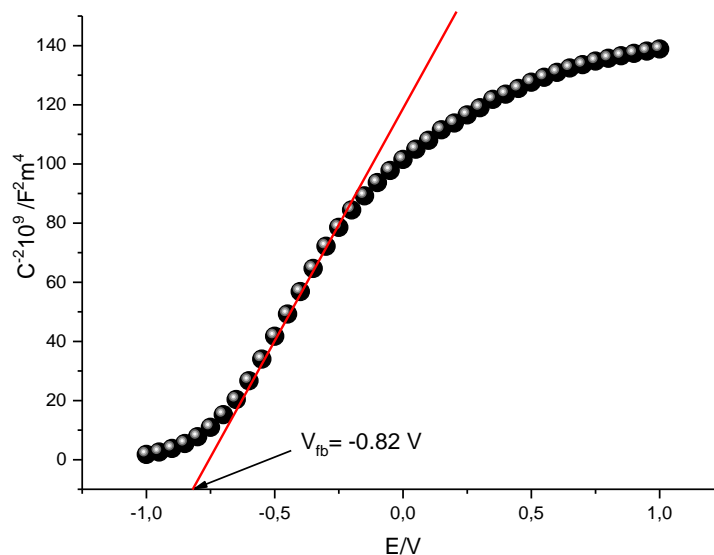


Figure II. 13 : Courbe Mott-Schottky relative de ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) anodisée dans 0.1 M PBS à pH 7.0.

Partie II : Partie expérimentale et résultats

II.4.5. Paramètre influençant sur le photo-courant

a) Effet de pH

Des mesures de photo-électrochimie en lumière hachée ou « *chopped light* » ont été effectuées avec le semi-conducteur ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) à différents pH (pH = 2, 3, 4, 5, 6 et 7) (Figure II.14). Nous pouvons remarquer que la valeur de photo-courant la plus haute est obtenue au pH 5.0.

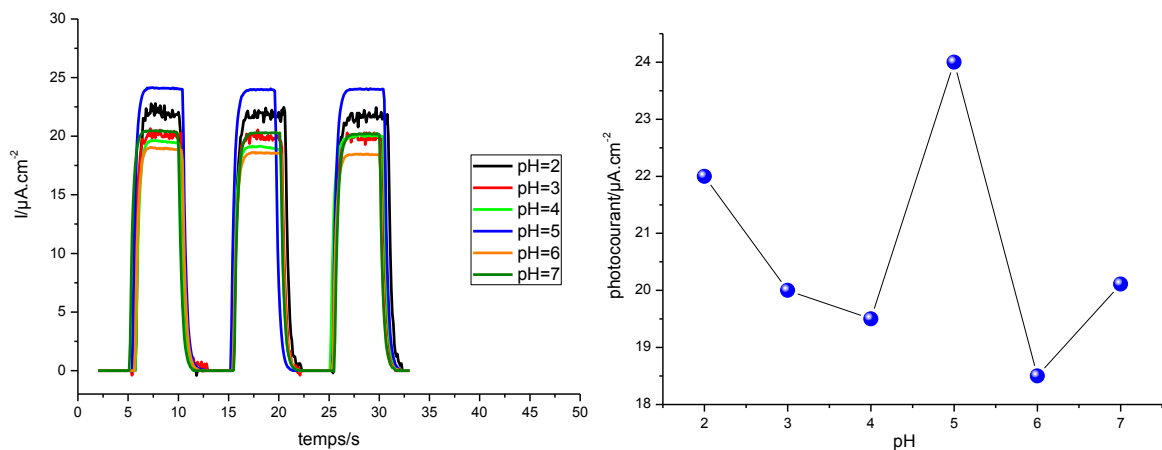


Figure II. 14 : Mesures de « chopped light » en fonction du temps à potentiel constant $V = 1 \text{ V}$ vs. ECS à différents pH b) évolution de photo-courant en fonction du pH.

b) Effet de potentiel appliqué

La figure (II.15(a)) illustre les réponses chronoampérogrammes de l'électrode ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) anodisée enregistrés à différents potentiels imposés (0.0 V, 0.2 V, 0.4 V, 0.6 V, 1.0 V, 1.2 V et 1.4 V) sous illumination UV-Vis hachée « On-Off » en milieu PBS (0.1 M ; pH 7.0).

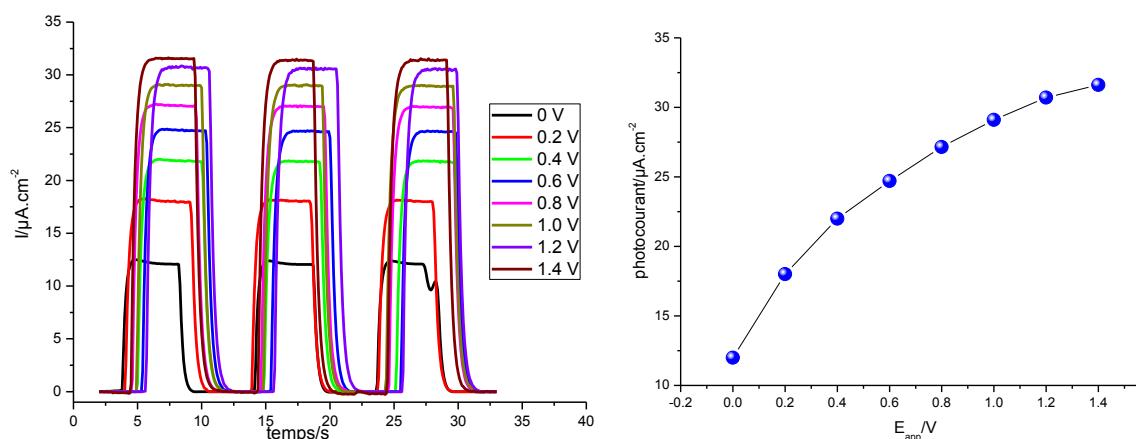


Figure II. 15 : Réponse chronoampérogrammes enregistrés à différents potentiels imposés sous illumination UV-Vis hachée sur l'électrode ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) anodisée. b) évolution de photo-courant en fonction du E_{app} .

Partie II : Partie expérimentale et résultats

Logiquement (figure II.15 (b)), la photo courant augmente au fur et à mesure que le potentiel de l'électrode de travail devient plus oxydant. Ce comportement est similaire à celui observé par R. Ojani et al. [13] ces derniers décrivent un comportement électrochimique de semi-conducteur type n de TiO_2 .

II.4.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Afin de mieux comprendre le comportement à l'interface du semi-conducteur, l'étude de l'impédance électrochimique a été réalisée dans une solution 0.1 M PBS (pH 7.0), Les courbes d'impédance sont présentées sur la figure II.16 selon la représentation de Nyquist. Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, avec une amplitude de 10 mV.

Dans les deux cas, les courbes présentées un demi-cercle (boucle capacitive (HF)), suivie par un droite aux basses fréquences (BF), qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un processus de diffusion. Nous observons dans les deux expériences que le diamètre est divisé pratiquement par 15 sous illumination. Les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir de circuit équivalent sont regroupées dans le (tableau II.2).

Tableau II. 2: Valeurs des paramètres électrochimiques de l'électrode ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) anodisée sans et avec illumination UV.

	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{ct} ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)
Light off	16.32	37.92	16.26
Light on	35.22	2.49	21.34

A travers le tableau II.2, on remarque que la résistance de transfert de charge de l'électrode sans illumination est plus élevée par rapport à l'électrode irradiée par lumière UV.

Cela signifie que le transfert de charges (électrons ou trous) à l'interface de l'électrode est amélioré. L'évolution de la résistance de de transfert de charge est tout à fait en accord avec celle du photo courant. Sous irradiation UV, ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) anodisée a plus d'électrons accumulés sur l'électrode et cela diminue sa résistance, permettant un plus facile transfert de charges.

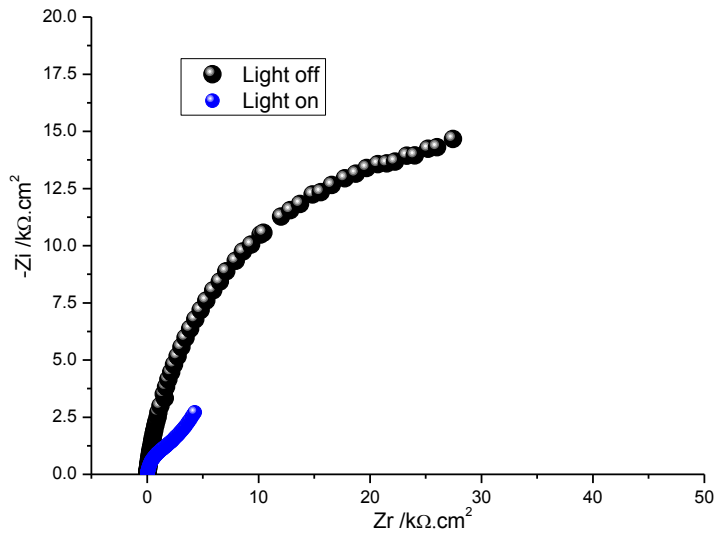


Figure II. 16 : Spectre d'impédance électrochimique de l'électrode ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) anodisée sans et avec illumination UV.

II.4.7. Application : Etude de la photo réduction de chrome (VI) sur l'électrode ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) anodisée

II.4.7.1. Introduction

Le Cr (VI) est un polluant très toxique ayant des effets cancérigène, mutagènes sur les organismes spécifiques. Et la concentration maximale autorisée dans l'eau potable en Chine est limitée à 0.05 mg / L. En revanche, le Cr (III), a beaucoup moins de toxicité que celle de Cr (VI) et peut être facilement précipité sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dans des solutions neutre ou alcaline. Les sources industrielles telles que le chromage, électronique, métallurgie, transformation du bois et de tannage du cuir industries libèrent le Cr (VI) dans les effluents. Ces effluents doivent être traités avant le rejet dans les eaux de surface. Les méthodes généralement utilisées pour traiter les eaux usées contenant du chrome hexa valent sont l'adsorption, l'échange d'ions et la réduction par des méthodes chimiques suivies par coagulation-précipitation [14]. Il s'avère que même après le traitement les eaux sortent des stations d'épuration avec des faibles concentrations en Cr(VI).

Plusieurs procédés ont été utilisés pour éliminer le Cr(VI) :

- Procédés membranaires [15,16]
- Extraction par solvant [17]
- Procédés d'échange d'ions [18]
- Electrocoagulation [19]
- Précipitation chimique [20]
- Précipitation électrochimique [21]

Partie II : Partie expérimentale et résultats

- Bio- réduction par les bactéries et les champignons [22]
- Bio-sorption et Bio-remédiation [23, 24]
- Adsorption [25]

La plupart de ces techniques sont parfois difficile à mettre en œuvre, d'où notre choix sur le procédé photo-catalytique pour l'élimination du Cr(VI). En effet, l'énergie solaire utilisée est gratuite, abondante et décentralisée.

II.4.7.2. Etude de la photo réduction des chromates

Récemment, la réduction photo-catalytique de Cr (VI) à Cr (III) utilisant la technologie de photo-catalyse à semi-conducteurs a reçu une attention considérable [50]. De tous les semi-conducteurs, le TiO_2 est le photo-catalyseur le plus utilisé en raison de son produit chimique favorable, haute stabilité et coût relativement faible [51]. Electron (e^-) et Trou (h^+) sont générés pendant la transformation de la photolyse de TiO_2 .

a) La photo réduction de Cr (VI) sur l'électrode $\text{Ti}_{40}\text{Cu}_{60}$ oxydée sous lumière solaire

L'expérience a été réalisée dans une journée ensoleillée entre 11h et 17h au mois de juin. Le réacteur contenant la solution de chromate à concentration 20 ppm est exposé à la lumière solaire. L'échantillon prélevé est analysé par un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau (Specord 200 plus) à 350 nm. Le pourcentage de réduction de Cr (VI) est déterminé par la relation :

$$\% = (A_0 - A_t) * 100 / A_0 \quad (\text{Eq.II.4})$$

A_0 est A_t sont respectivement l'absorbance avant l'irradiation et à l'instant t.

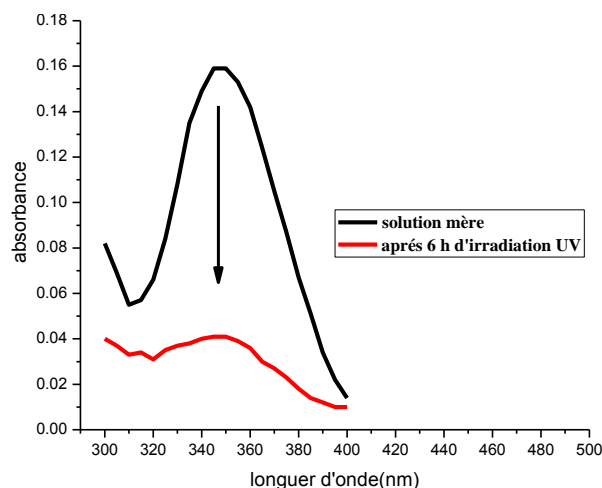


Figure II.17 : les spectres photométriques UV de 20 ppm Cr (VI) avant et après 6 h d'exposition sous la lumière solaire en milieu acide (pH =3).

On a fait l'expérience à pH 5 en obtenant un rendement très faible égale 20 %, ces résultats nous ont amenés à changer le pH à 3, alors le taux de rendement est élevé à 75 %.

Partie II : Partie expérimentale et résultats

A la (figure II.17) on observe la diminution du pic d'absorption caractéristique du Cr (VI). Après 6h d'exposition sous la lumière solaire le chrome hexa valent est réduit en Cr(III) avec rendement de conversion de 75%.

b) Les réactions redox envisageables

D'après le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH (figure II.18) [28], HCrO_4^- est l'espèce prédominante en milieu acide donc $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se dissocie sous forme ionique HCrO_4^- selon l'équation suivante :

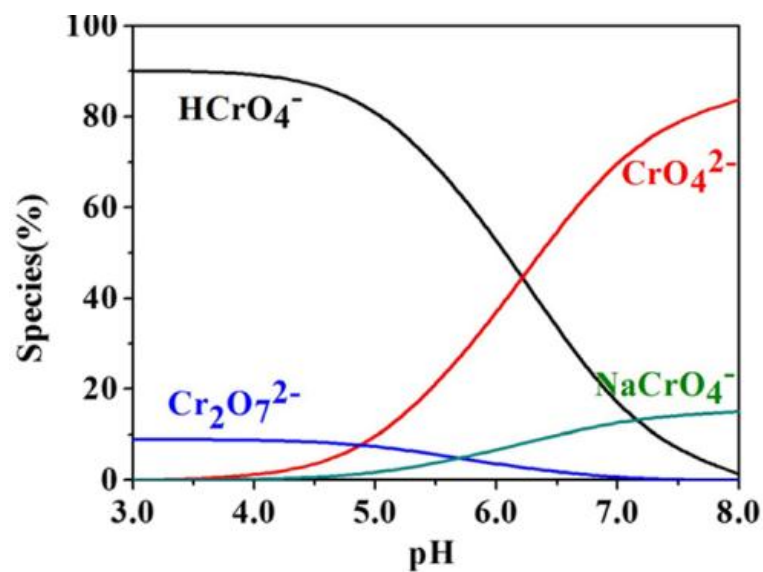
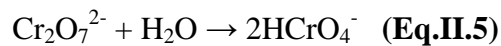
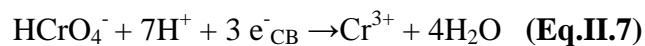
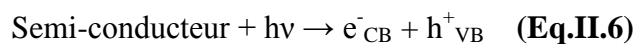


Figure II. 17: Domaine de prédominance des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25 °C.

D'après la littérature [29], Le mécanisme de réduction de chrome hexa valent par le photo-catalyseur proposé sous illumination est le suivant :



Lors de la photo réduction de Cr (VI), les trous photo générés (h^+) oxydent l'eau selon la réaction suivante [30] :



Conclusion générale

Conclusion générale

Les couches d'oxydes formés sur l'alliage ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$) sont le sujet d'étude de ce mémoire. Dans une première étape, nous avons élaboré des couches minces d'oxydes préparées par oxydation anodique d'un alliage du titane à 30 V en milieu HF 0.5% (V/V).

L'objectif de cette étude est basé sur la caractérisation photo-électrochimique de l'électrode anodisée afin de déterminer leurs performances photo-catalytiques. Pour cet objectif, l'étude a été réalisée en présence et en absence de lumière UV en utilisant des techniques purement électrochimiques, à savoir la voltammétrie linéaire et Cyclique, le potentiel en circuit ouvert, la chronoampérométrie, l'analyse de Mott-Schottky et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus montrent que :

La combinaison des courbes voltammétriques tracées dans l'obscurité et sous illumination ultraviolet nous a permis d'une part de déterminer le caractère type n de SC et d'autre part de déterminer le potentiel du début du photo courant V_{on} (-0.36 V).

Les résultats chrono-ampérométriques sous lumière hachée montrent un photo-courant anodique confirmant le caractère de type n. Ce photo courant est important à pH 5.0 ($22.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), qui est associé à une meilleure efficacité de séparation des paires e^-/h^+ photo-générés.

Les mesures de l'OCV montrent une diminution du potentiel, après irradiation UV, et a été attribuée à la polarisation cathodique par transfert de photoélectrons de l'anode vers la cathode. Cette diminution est une autre preuve de l'absorbance de la lumière UV et sa diffusion dans le matériau.

L'analyse de l'interface film/solution par la technique de Mott-Schottky permet également d'accéder à un certain nombre de propriétés physiques du film passif formé sur l'alliage ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$), comme le type n de semi conductivité (pente positive) et le potentiel de bande plate ($V_{Bp} = -0.82 \text{ V}$).

Les résultats de EIS ont montré que l'exposition de l'électrode à la lumière UV fait diminuer la résistance de transfert de charges et contribue à l'amélioration des courants de réactions électrochimiques.

L'efficacité des propriétés photo catalytique de ce matériau d'électrode est vérifiée par son application à la photo-réduction sous la lumière solaire d'un polluant minérale (chrome hexa valent).

Comme perspectives à ce travail de mémoire, plusieurs techniques de caractérisations de dépôt formé sur ($\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$), qui n'ont pas été abordées dans ce travail, devront être approfondies. Ces techniques sont notamment l'DRX permettant d'identifier des principales phases cristallines de la photo catalyseur ainsi que les tailles des particules de dépôt et le MEB pour la caractérisation morphologique. En outre, les analyses effectuées par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) permettant d'identifier les différents éléments formant la photo catalyseur. Des études seront aussi consacrées à l'approfondissement des connaissances sur les propriétés optiques (mesure de gap optique E_g), électriques (mesure de la constante diélectrique ϵ et la conductivité électrique) et photo-électrolytiques des couches. Ces informations sont nécessaires pour l'établissement du diagramme énergétique de semi-conducteur.

Référence bibliographiques

- [1] E. Belgsir, M. Hachkar, Y. Duhirel, G. Juhel, and B. Kokoh, "Initiation aux expériences de voltammétrie," Cours DEA Université de Poitiers, **2000**.
- [2] M. Rahul, Thèse de l'Université de Shivaji (**2010**).
- [3] M. Muhibbullah , A. Abdel Haleem, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, 40 (**2015**). 252
- [4] M. Muhibbullah, M. Golam Mowla Choudhury, S. M. Mominuzzaman, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, 37(2012)408.
- [5] S. Mandati, B. V. Sarada , S. R. Dey, S. V. Joshi, Pulsed Electrochemical Deposition of CuInSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂ Semiconductor Thin Films. In *Semiconductors: Growth and Characterization*; Inguanta, R., Sunseri, C., Eds.; InTech, 2018; pp 109–132.
- [6] G .Natu, P. Hasin, Z .Huang, Z .Ji, M. He, Y .Wu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*,4 (**2012**) 5929.
- [7] A.Adán-Más, T. M. Silva, L. Guerlou-Demourgues, M. F .Montemor, *Electrochim. Acta* , 289(**2018**)55.
- [8] D.Vanmaekelbergh, F. Cardon, *Electrochim. Acta.* , 37(**1992**)846.
- [9] K.Gelderman, L. Lee, S. W .Donne , *J. Chem. Educ* , 84(**2007**) 685.
- [10] J. B. Jorcin, Thèse de l'INP-Université de Toulouse, (**2007**).
- [11] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Method: Fundamental and Applications*, second ed., Wiley, New York, 2001, pp. 231.
- [12] H. Li, X. Wang, Q. Wei, X. Liu, Z. Qian, B. Hou, *Nanotechnology*, 28(**2017**)37
- [13] R. Ojani, J.B. Raoof, E. Zarei, *Talanta*, 99 (**2012**) 282.
- [14] S.Chakrabarti, B. Chaudhuri, S. Bhattacharjee, A. K.Ray, B. K. Dutta, *Chem. Eng. J*, 153 (**2009**) 93
- [15] J. Yoon, G. Amy, J. Chung, J. Sohn, Y. Yoon, *Chemosph*, 77 (2009) 235.
- [16] S. Bouzaiane, Thèse de doctorat, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis (**2005**).
- [17] A. Agrawal, P. Chandana, K.K. Sahu, *J. Hazard, Mater*, 159 (**2008**) 464.
- [18] S. Edeballi, E. Pehlivan, *Chem. Eng. J*. 161 (**2010**) 166.
- [19] T. Ölmez, *J. Hazard. Mater.*, 162 (**2009**)1378.
- [20] P. Chowdhury, *J. Macromol, Sc. Part. A.*, 46 (**2009**) 1038.
- [21] L.E. Eary, A. Davis, *App. Geochem.*, 22 (**2007**) 369.
- [22] M.E. Losi, C. Amrhien, Jr.W.T. Frankenberger, *Enviro. Toxi. Chem*, 13 (**1994**)1735.
- [23] H.M. Massara, N. Catherine, J. Hadjinicolaou., *Soil Sediment Contam: An Intern. J.*, 16 (**2007**) 1.

- [24] J. Dong, F. Wu, R. Huang, G. Zang, *J. Intern. Phytorem*, 9 (2007) 179.
- [25] M. Kebir, M. Chabani, N. Nasrallah, A. Bensmaili, M. Trari, *Desalination*, 270 (2011) 173.
- [26] R. Outemzabet, M. Doulache, M. Trari, *Applied Physics*, 119 (2015) 596.
- [27] H. Lahmar, M. Kebir, N. Nasrallah, M. Trari, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 353 (2012) 79.
- [28] O. Spinu . *Chem. J. Mold*, 9(2014)25.
- [29] G. Velasco , S. Gutiérrez-Granados , C. Ponce de León , A. Alatorre, F.C. Walsh , *J. Environ. Chem. Eng*, 4(2016)3617.
- [30] Yi. Zhang, Qi. Wang, Ji. Lu, Qi. Wang, Y. Cong, *Chemosphere* 162 (2016) 63

ملخص :

خلال هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص الكهروكيميائية الضوئية لطبقة رقيقة من الاكاسيد و التي تم تشكيلها بالاكسدة الكهربية لسبيكة من معدن التيتانيوم ($Ti_{60}Cu_{40}$). الطبقة الرقيقة تم تشكيلها بتطبيق فرق جهد يساوي 30 فولت لمدة 30 دقيقة في محلول حمض الفلور تركيزه (0.5%). السلوك الكهروضوئي للقطب المؤكسد تم دراسته باستعمال التقنيات الكهروكيميائية التالية: قياس المسح الجهد الحلقي، قياس الجهد للدائرة المفتوحة، قياس التيار الكهربائي الزمني، قياس السعة الكهربائية و قياس الممانعة الكهروكيميائية. النتائج المتحصل عليها بينت ان للطبقة الرقيقة المشكلة لها خصائص اشباه النواقل من النوع n . الطبقة الرقيقة المشكلة تم استعمالها كمحفز ضوئي لإرجاع شوارد الكروم السداسي إلى شوارد الكروم الثلاثي.

كلمات مفتاحية: سبيكة التيتانيوم، طبقة رقيقة، الأكسدة الكهربائية، الخصائص الكهروكيميائية الضوئية، التحفيز الضوئي.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces d'oxydes préparées par oxydation anodique d'un alliage du titane ($Ti_{60}Cu_{40}$) à 30 V en milieu HF 0.5% (V/V). L'objectif de cette étude est basé sur la caractérisation photo-électrochimique de l'électrode anodisée en présence et en absence de lumière UV en utilisant des techniques purement électrochimiques, à savoir la voltammétrie linéaire et Cyclique, le potentiel en circuit ouvert, la chronoampérométrie, l'analyse de Mott-Schottky et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus montrent un caractère type n de semi-conducteur avec un photo-courant maximal à pH 5. L'efficacité des propriétés photo catalytique de ce matériau d'électrode est vérifiée par son application à la photo-réduction sous la lumière solaire d'un polluant minérale (chrome hexa valent).

Mots clé : alliage du titane, couche mince d'oxydes, anodisation, photo-électrochimique, photocatalyse.

Abstract:

In this work, we investigate the photo-electrochemical properties of passive film formed on titanium alloy ($Ti_{60}Cu_{40}$). The passive film was formed by anodization process of $Ti_{60}Cu_{40}$ at fixed potential of 30 V during 30 mn in HF 0.5% (V/V). The photo-electrochemical behavior of the anodized electrode was studied by electrochemical techniques: Linear and Cyclic Voltammetry (LV, CV), Open Circuit Voltage (OCV), chrono-Amperometry (ChAm), Mott-Schottky measurement (MS) and Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) performed under UV irradiation. The results showed that the anodized electrode has the character of type n semiconductor and the maximum of photocurrent is observed at pH of 5. Furthermore, this photo-electrode has a good photocatalytic activity towards the Cr(VI) reduction, which offers a promising application in elimination of Cr(VI).

Keywords: titanium alloys, anodization, passive thin film, photo-electrochemical properties, photocatalysis application.