

INRS – Centre Énergie Matériaux Télécommunications

Université de Montpellier – Institut Européen des membranes

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES D'OXYDES
METALLIQUES DEPOSEES PAR ABLATION LASER POUR LE
COUPLAGE PHOTOPRODUCTION DE DIHYDROGENE /
PHOTODEGRADATION DE POLLUANT AQUEUX**

Par Raphaël Costes

Mémoire présenté pour obtenir le grade de Maître ès Sciences, M. Sc.

en sciences de l'énergie et des matériaux de l'INRS

Jury d'évaluation

Présidente du jury et examinatrice externe

Professeur Brigitte Caussat

École Nationale Supérieure des Ingénieurs
en Art Chimique et Technologique

Directeur de recherche

Professeur Mohamed Chaker

Institut National de la Recherche Scientifique

Co-Directrice de recherche

Docteur Stéphanie Roualdès

Université de Montpellier

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont pu contribuer de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Je remercie le Professeur Mohamed Chaker de m'avoir permis de vivre cette riche expérience qu'est la maîtrise bi-diplômante UPS-INRS en m'acceptant dans son laboratoire canadien. Je remercie Madame Stéphanie Roualdès pour son investissement, sa disponibilité et son accueil à l'IEM.

Je remercie l'ensemble des membres de l'INRS et de l'IEM qui m'ont aidé dans mon parcours que ce soit scientifiquement ou humainement et tout particulièrement Amir.

Je remercie chaleureusement mes trois compagnons de route Benny, Killian et Joan avec qui j'ai partagé d'incroyables moments tout au long de cette belle aventure.

Enfin, un énorme merci à mes ami(e)s et à ma famille qui m'ont toujours soutenu malgré l'éloignement et qui l'ont même bravé pour venir me voir. Sans vous, rien n'aurait été possible.

RESUME

Le vanadate de bismuth est un matériau prometteur pour l'oxydation photo-électrochimique de l'eau en raison de la position de ses bandes et de sa bonne absorption de la lumière mais il souffre d'un transport et d'une utilisation médiocres des charges. Les inconvénients du BiVO_4 ont été réduits par le dopage au molybdène. Les conditions de dépôt par ablation laser pulsé ont été optimisées pour maximiser la densité de photo-courant du Mo-BiVO_4 . Ensuite, une couche de dioxyde de vanadium a été déposée entre le Mo-BiVO_4 et le FTO, agissant comme une couche de blocage des trous. Les résultats ont montré une amélioration d'environ 40 % de la densité de photo-courant avec un film de VO_2 de 25 nm. Les rapports de décalage de bande entre VO_2 et Mo-BiVO_4 ont été mesurés. Les résultats ont montré un décalage de la BV qui induit une barrière de transfert des trous et réduit le taux de recombinaison interfacial des porteurs de charge.

Enfin, ce travail s'est concentré sur la caractérisation fonctionnelle des photo-anodes. La production de dihydrogène pour le $\text{VO}_2/\text{Mo-BiVO}_4$ est de $30\mu\text{mol}(\text{H}_2).\text{cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ dans un électrolyte pur et pollué. Une dégradation de 70% de l'AO7 en 4 heures est réalisée par l'électrode de Mo-BiVO_4 .

Mots-clés : Hydrogène ; Mo-BiVO_4 ; Photoélectrochimie ; VO_2 ; couche bloqueuse de trous ; Photodégradation de polluants

ABSTRACT

Bismuth vanadate is a promising material for the photoelectrochemical oxidation of water due to its band position and good light absorption, but it suffers from poor charge transport and utilization. The disadvantages of BiVO_4 have been reduced by molybdenum doping. Pulsed laser ablation deposition conditions were optimized to maximize the photo-current density of Mo-BiVO_4 . Next, a layer of vanadium dioxide was deposited between the Mo-BiVO_4 and the FTO, acting as a hole-blocking layer. The results showed an improvement of around 40% in photo-current density with a 25 nm VO_2 film. The band offset ratios between VO_2 and Mo-BiVO_4 were measured. The results showed a BV shift that induces a hole transfer barrier and reduces the interfacial recombination rate of charge carriers.

Finally, this work focused on the functional characterization of the photoanodes. Dihydrogen production for $\text{VO}_2/\text{Mo-BiVO}_4$ is $30\mu\text{mol}(\text{H}_2).\text{cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ in a pure and a polluted electrolyte. The Mo-BiVO_4 electrode achieves 70% degradation of AO7 in 4 hours.

Keywords: Hydrogen ; Mo-BiVO_4 ; Photoelectrochemistry ; VO_2 ; Hole-blocking layer ; Photodegradation of pollutants

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-------------|
| Résumé | iv |
| Abstract | v |
| Liste des tableaux | viii |
| Liste des figures | viii |
| Chapitre 1 : Introduction générale, étude bibliographique et état de l'art | 13 |
| 1 – Contexte de la production d'hydrogène par fractionnement de l'eau | 13 |
| 1 - <i>Énergies renouvelables</i> | 14 |
| 2 - <i>Le dihydrogène comme combustible alternatif</i> | 15 |
| 3 - <i>Production de dihydrogène</i> | 16 |
| 2 – Contexte du traitement de l'eau | 18 |
| 1 – <i>Le traitement de l'eau conventionnel</i> | 18 |
| 2 – <i>Les polluants organiques persistants</i> | 19 |
| 3 – <i>La photo-électrocatalyse comme procédé d'oxydation avancé</i> | 20 |
| 3 - Fonctionnement des systèmes photo-électrochimiques | 20 |
| 1 - <i>Principe de fonctionnement</i> | 20 |
| 2 - <i>Choix du semi-conducteur pour la photo-électrode</i> | 24 |
| 3 - <i>Principe d'une couche bloqueuse de porteurs de charges</i> | 25 |
| 4 - Vanadate de Bismuth | 26 |
| 5 - Dioxyde de Vanadium..... | 30 |
| 6 – De l'état de l'art à mon travail..... | 32 |
| Chapitre 2 : méthodes expérimentales | 37 |
| 1 - Ablation laser pulsé (PLD) | 37 |
| 1 - <i>Principe de fonctionnement</i> | 37 |
| 2 - <i>Interaction laser / matière</i> | 39 |
| 3 - <i>Modes de croissance</i> | 40 |
| 2 - Techniques de caractérisations des couches minces | 41 |

| | |
|--|------------|
| 1 - Diffraction de Rayons X..... | 41 |
| 2 - Spectroscopie UV-Visible..... | 42 |
| 3 - Microscopie Électronique à balayage..... | 43 |
| 4 - Spectroscopie de photoélectrons induit par rayons X..... | 45 |
| 3 - Mesures photo-électrochimiques | 46 |
| 1 – Installations et méthodes expérimentales..... | 46 |
| 2 - Voltampérométrie..... | 48 |
| 3 - Spectroscopie d'impédance électrochimique..... | 49 |
| 4 - Méthode de Mott-Schottky | 52 |
| 4 – Techniques d'analyses des espèces en phase gazeuse et liquide..... | 54 |
| 1 - Chromatographie en phase gazeuse..... | 54 |
| 2 - Chromatographie en phase liquide haute performance | 55 |
| Chapitre 3 : Synthèse et caractérisations intrinsèques de photo-anodes | 57 |
| 1 - Procédé de fabrication et d'analyse d'une photo-anode..... | 57 |
| 2 - Les problématiques liées à l'utilisation de BiVO ₄ et les solutions apportées..... | 58 |
| 3 - Optimisation du dépôt de Mo-BiVO ₄ par voltampérométrie | 60 |
| 4 – Études de la couche optimisée de Mo-BiVO ₄ par diverses autres techniques | 75 |
| 5 - Insertion d'une couche ultra-mince de VO ₂ bloqueuse de porteurs de charges positifs..... | 81 |
| Chapitre 4 : Caractérisations fonctionnelles des photo-anodes..... | 90 |
| 1 - Photo-production de dihydrogène | 90 |
| 2 - Photo-dégradation d'un polluant aqueux..... | 93 |
| 3 - Couplage photo-production de dihydrogène / photo-dégradation de polluants aqueux | 98 |
| Conclusion..... | 102 |
| Bibliographie | 104 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 1.1 : Liste des performances de dégradation de polluants aqueux déjà atteintes par des matériaux à base de BiVO ₄ | 34 |
| Tableau 3.1 : Tableau des paramètres fixés lors de l'étude de l'énergie et leurs valeurs.. | 61 |
| Tableau 3.2 : Tableau des paramètres fixés lors de l'étude de la fluence et leurs valeurs | 62 |
| Tableau 3.3 : Correspondance des spectres XRD des différentes fluences avec les phases monoclinique et tétragonale..... | 65 |
| Tableau 3.4 : Tableau des paramètres fixés lors de l'étude de la pression de O ₂ et leurs valeurs | 66 |
| Tableau 3.5 : Correspondance des spectres XRD des différentes pression d'O ₂ avec les phases monoclinique et tétragonale..... | 69 |
| Tableau 3.6 : Tableau des paramètres fixés lors de l'étude de la température et leurs valeurs | 70 |
| Tableau 3.7 : Correspondance des spectres XRD des différentes températures de substrat avec les phases monoclinique et tétragonale..... | 72 |
| Tableau 3.8 : Tableau des paramètres fixés lors de l'étude de l'épaisseur et leurs valeurs | 73 |
| Tableau 3.9 : Tableau des paramètres optimisés..... | 75 |
| Tableau 3.10 : Valeurs des composants du circuit équivalents à une électrode référence de Mo-BiVO ₄ | 77 |
| Tableau 3.11 : Tableau des concentrations atomiques de chaque élément dans un échantillon référence de Mo-BiVO ₄ | 79 |
| Tableau 3.12 : Valeurs des composants du circuit équivalents aux électrodes de VO ₂ /Mo-BiVO ₄ pour plusieurs épaisseurs de VO ₂ | 84 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1.1 : Répartition de la production mondiale d'énergie primaire en 2017 | 14 |
| Figure 1.2 : Schéma de la répartition des différents modes de production de dihydrogène | 16 |
| Figure 1.3 : Différents systèmes d'électrolyse de l'eau utilisant de l'énergie solaire : (a) photo-catalyse, (b) photo-électrocatalyse, (c) électrolyse photovoltaïque | 17 |
| Figure 1.4 : Différents procédés d'oxydation avancés | 20 |
| Figure 1.5 : Principe général d'un processus photo-électrochimique [1] | 21 |
| Figure 1.6 : Schéma de fonctionnement d'une cellule photo-électrochimique utilisant un semi-conducteur de type-n comme anode et une cathode en platine [2] | 22 |
| Figure 1.7 : Modifications des bandes à l'interface électrode/électrolyte lors d'un processus photo-électrochimique | 23 |

| | |
|---|----|
| Figure 1.8 : Position des bandes énergétiques de plusieurs semi-conducteurs à pH=0 [4] | 24 |
| Figure 1.9 : Schéma explicatif du principe de couche mince ultra-mince sélectionneuse de porteurs de charges positives..... | 26 |
| Figure 1.10 : (a, b) Structures cristallines de BiVO_4 ; (a) tétragonale (scheelite) et (b) tétragonale (zircon). La structure monoclinique (scheelite) est très similaire à ce qui est montré en (a) à l'exception des changements dans les positions atomiques de Bi, V et O. (c-e) Coordination des ions V et Bi dans les structures (c) tétragonale (scheelite) ; (d) monoclinique (scheelite) et (e) la structure tétragonale (zircon) avec des longueurs de liaisons indiquées en Å. Rouge : V ; violet : Bi et gris : O [27]..... | 27 |
| Figure 1.11 : Schéma des structures de bandes du BiVO_4 de type zircon à gauche et monoclinique à droite [6]..... | 28 |
| Figure 1.12 : Représentations des structures cristallines du VO_2 dans sa phase tétragonale (a) et monoclinique (b), les sphères rouges et bleues représentent respectivement les atomes de vanadium et les atomes d'oxygène | 31 |
| Figure 1.13 : Diagramme de bande du VO_2 dans sa phase tétragonale(a) et monoclinique(b) [46]..... | 32 |
| Figure 1.14 : Schéma du plan de la photo-anode étudiée dans ce mémoire..... | 35 |
| Figure 2.1 : Schéma d'une chambre à PLD et du processus de PLD | 38 |
| Figure 2.2 : Représentation schématique des différents modes de croissance d'un film sur un substrat..... | 40 |
| Figure 2.3 : Schéma d'une mesure XRD en configuration Θ - 2Θ [66]..... | 42 |
| Figure 2.4 : Schéma de spectromètre UV-Visible et de son principe de fonctionnement .. | 42 |
| Figure 2.5 : Schéma d'un microscope à balayage électronique [67] | 44 |
| Figure 2.6 : Schéma du principe d'un XPS | 45 |
| Figure 2.7 : Schéma d'une cellule photo-électrochimique en configuration à trois électrodes (illustration dans le cas de la PEC à l'INRS). | 46 |
| Figure 2.8 : Photographie de l'installation expérimentale utilisée à l'IEM..... | 47 |
| Figure 2.9 : Diagramme de bande d'une photoanode de type n au : (a) potentiel de bande plate, (b) potentiel suffisant pour séparer les porteurs de charges et conduire un courant, et (c) grand potentiel indirect suffisant pour saturer la réponse de photocourant. La courbe hypothétique de voltampérométrie correspondante est montrée sur la droite [71]..... | 49 |
| Figure 2.10 : Mesure voltampérométrique d'un échantillon de BiVO_4 dopé au Mo sous illumination, dans le noir et de façon hachée..... | 49 |
| Figure 2.11 : Variation de $E(t)$ et de $I(t)$ lors d'une mesure de spectroscopie d'impédance | 50 |
| Figure 2.12 : Schéma électrique équivalent d'une interface électrochimique | 51 |
| Figure 2.13 : Diagramme de Nyquist (à gauche) et de Bode (à droite) du circuit équivalent de la Figure 2.12 et de l'équation 7 | 52 |
| Figure 2.14 : Zone d'appauvrissement (W_D), couche de Helmholtz (d), et sur-potentiel (η_a) causé par la courbure de bande du semi-conducteur au contact de l'électrolyte [54] | 53 |

| | |
|--|-----------|
| Figure 2.15 : Schéma des différents éléments composant un chromatographe pour phase gazeuse [74]..... | 54 |
| Figure 2.16 : Exemple d'un pic de dihydrogène extrait d'un chromatogramme | 55 |
| Figure 3.1 : Photo d'un échantillon de BiVO_4 couvert d'époxy pour les mesures photo-électrochimiques. La partie haute et transparente de l'échantillon est le FTO laissé à nu ; la partie centrale non-couverte est la partie de la couche mince de BiVO_4 qui est exposée au rayonnement lumineux | 58 |
| Figure 3.2 : Mesures voltampérométriques d'un échantillon de vanadate dans différentes conditions d'éclairiment : (noir) éclairiment avant, (rouge) éclairiment arrière, (bleue) sans éclairiment | 59 |
| Figure 3.3 : Schéma du mécanisme de création de porteurs de charges dans une électrode de BiVO_4 dans le cas d'un éclairiment arrière (à gauche) ou avant (à droite) [27] | 59 |
| Figure 3.4 : Mesures voltampérométriques de deux échantillons de Mo-BiVO_4 en illumination avant à paramètres fixés pour deux énergies de laser différentes lors du dépôt | 61 |
| Figure 3.5 : Mesures voltampérométriques de cinq échantillons de Mo-BiVO_4 en illumination avant à paramètres fixés pour cinq fluences différentes lors du dépôt | 62 |
| Figure 3.6 : Images de tranches d'échantillons de Mo-BiVO_4 réalisées par microscopie électronique à balayage..... | 63 |
| Figure 3.7 : Spectres XRD d'échantillons de Mo-BiVO_4 pour différentes fluences de dépôt | 64 |
| Figure 3.8 : Mesures voltampérométriques de trois échantillons de Mo-BiVO_4 en illumination avant à paramètres fixés pour trois pressions de dioxygène différentes lors du dépôt | 66 |
| Figure 3.9 : Spectres XRD d'échantillons de Mo-BiVO_4 pour différentes pressions de dépôt | 68 |
| Figure 3.10 : Mesures voltampérométriques de cinq échantillons de Mo-BiVO_4 en illumination avant à paramètres fixés pour cinq températures de substrat différentes lors du dépôt..... | 70 |
| Figure 3.11 : Spectres XRD d'échantillons de Mo-BiVO_4 pour différentes températures de dépôt | 71 |
| Figure 3.12 : Mesures voltampérométriques de quatre échantillons de Mo-BiVO_4 en illumination avant à paramètres fixés pour quatre nombres de pulses différents lors du dépôt | 73 |
| Figure 3.13 : Images de tranches d'échantillons de Mo-BiVO_4 réalisées par microscopie électronique à balayage..... | 74 |
| Figure 3.14 : Mesures voltampérométriques d'un échantillon de Mo-BiVO_4 en illumination continu, haché et dans le noir sur sa face avant | 75 |
| Figure 3.15 : Diagramme de Nyquist d'une électrode référence de Mo-BiVO_4..... | 76 |
| Figure 3.16 : Circuit équivalent d'une électrode référence de Mo-BiVO_4 (à gauche) et tracé de son diagramme de Nyquist pour comparer le modèle et la mesure (à droite)..... | 77 |

| | |
|---|----|
| Figure 3.17 : Survol et déconvolution des différents éléments d'un échantillon référence de Mo-BiVO ₄ | 78 |
| Figure 3.18 : Circuit équivalent d'une électrode référence de Mo-BiVO ₄ (à gauche) et tracé de son diagramme de Nyquist pour comparer le modèle et la mesure (à droite)..... | 80 |
| Figure 3.19 : Spectre XPS de la bande de valence de la couche photo-active de vanadate de bismuth dopé au molybdène..... | 80 |
| Figure 3.20 : Spectre d'absorption d'un échantillon référence de MoBiVO ₄ et lecture de la valeur du band-gap de cet échantillon..... | 81 |
| Figure 3.21 : Densité de photocourant en fonction du potentiel appliqué pour différentes épaisseurs de VO ₂ | 82 |
| Figure 3.22 : Diagramme de Nyquist d'une électrode référence de Mo-BiVO ₄ et d'électrodes multicouches VO ₂ /Mo-BiVO ₄ pour différentes épaisseurs de VO ₂ | 83 |
| Figure 3.23 : Circuit équivalent des électrodes VO ₂ /Mo-BiVO ₄ (à gauche) et tracés de leurs diagrammes de Nyquist pour comparer les modèles et les mesures (à droite) | 84 |
| Figure 3.24 : Courbes de Mott Schottky de la couche de VO ₂ à 500 et 750 Hz mesurées dans l'électrolyte de travail à pH neutre, pour déterminer le niveau du potentiel de bande plate (à gauche), spectre XPS de la bande de valence du VO ₂ (au milieu), spectre UV-Visible de la couche de VO ₂ pour en déterminer le band-gap. | 86 |
| Figure 3.25 : Schéma illustrant les rapports de bandes de la photoanode multicouche ... | 86 |
| Figure 3.26 : Imagerie de surface (à gauche) et mesure de potentiel (à droite) réalisées par sonde de Kelvin à la surface d'une électrode référence de MoBiVO ₄ (en haut), et Imagerie de surface et mesure de potentiel réalisées par sonde de Kelvin à la surface d'une électrode VO ₂ /MoBiVO ₄ (en bas)..... | 87 |
| Figure 3.27 : Positions des bords des bandes et du travail d'extraction (WF) (à gauche) et courbure de bande à l'interface entre le FTO et le VO ₂ /Mo-BiVO ₄ | 88 |
| Figure 4.1 : Photo-courant généré par une électrode de Mo-BiVO ₄ au cours du temps pour un potentiel appliqué de 1,43V vs E _{RHE} (à gauche) et quantité de dihydrogène produite en µmol/cm ² au cours du temps (à droite)..... | 91 |
| Figure 4.2 : Photo-courant généré par une électrode de VO ₂ /Mo-BiVO ₄ au cours du temps pour un potentiel appliqué de 1,43V vs E _{RHE} (à gauche) et quantité de dihydrogène produite en µmol/cm ² au cours du temps (à droite)..... | 92 |
| Figure 4.3 : Production de dihydrogène au cours du temps pour une électrode avec une couche bloqueuse en VO ₂ (en rouge) ou sans (en noir)..... | 93 |
| Figure 4.4 : Structure de la molécule d'acide orange 7 | 94 |
| Figure 4.5 : Suivi par spectroscopie UV-Visible à 486 nm de la dégradation de l'AO7 au cours du temps pour différentes techniques de dégradation avec une photo-anode Mo-BiVO ₄ | 95 |
| Figure 4.6 : Suivi par spectroscopie UV-Visible à 486 nm de la dégradation de l'AO7 au cours du temps pour différentes techniques de dégradation avec une électrode VO ₂ /Mo-BiVO ₄ | 96 |
| Figure 4.7 : Comparaison de la dégradation photo-électrocatalytique de l'AO7 des deux photo-anodes (à gauche) et mesure chronoampérométrique effectuée aux cours de dégradations..... | 97 |

| | |
|---|------------|
| Figure 4.8 : Structure de la molécule de paracétamol | 98 |
| Figure 4.9 : Exemple de chromatogramme obtenu lors du suivi de la dégradation du paracétamol par HPLC | 99 |
| Figure 4.10 : Photo-production de dihydrogène en fonction du temps d'une électrode Mo-BiVO₄ et d'une électrode VO₂/Mo-BiVO₄ | 100 |
| Figure 4.11 : Comparaison des différents mécanismes de dégradation pour le suivi de la dégradation du paracétamol avec une électrode de Mo-BiVO₄ (à gauche), avec une électrode de VO₂/Mo-BiVO₄ (à droite)..... | 100 |

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE, ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET ETAT DE L'ART

Ce projet s'inscrit dans le cadre de la maîtrise bi-diplômante France-Québec. Il s'est déroulé en deux parties. Une première période de neuf mois s'est déroulée au Québec à l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS) dans le centre énergie matériaux et télécommunication de Varennes et plus précisément, dans le Laboratoire de Micro et Nano-fabrication (LMN) sous la supervision du Professeur Mohamed Chaker. Une seconde partie, de cinq mois, s'est déroulée en France à Montpellier, dans l'Institut Européen des Membranes (IEM) sous la supervision de Madame Stéphanie Roualdès.

Ce projet de maîtrise s'insère dans un plus vaste projet qui est celui du groupe de recherche fractionnement de l'eau qui est un des groupes de recherche sous la supervision du Professeur Chaker. Depuis quelques années maintenant, le domaine de la photo-électrochimie (PEC) est en plein essor. Cette équipe comme celle de Madame Roualdès travaille dans les domaines de l'électrochimie et l'illumination de semi-conducteur (effet photovoltaïque). Leurs travaux s'orientent vers le développement et la conception de nouvelles électrodes permettant la photo-dissociation de l'eau en dioxygène et en dihydrogène. Mon travail dans l'équipe a consisté en l'optimisation d'une couche mince de Vanadate de Bismuth. Cette couche mince constituera un des éléments de l'électrode finale envisagée par le groupe Water Splitting. Cette optimisation consiste à déposer puis caractériser cette couche mince et enfin à l'insérer dans le concept final de l'électrode.

1 – Contexte de la production d'hydrogène par fractionnement de l'eau

À cause de son incapacité à se satisfaire de choses simples et de sa perpétuelle soif de croissance, de progrès et de confort, les besoins énergétiques de l'humanité ne cessent d'augmenter. Cependant, les limites physiques de la planète (Stocks de matière premières non renouvelable) sur laquelle nous vivons vont et sont en train d'être atteintes. En effet, pour en arriver là où nous en sommes, durant les 150 dernières années, le principal vecteur énergétique utilisé a été l'énergie fossile (pétrole, charbon, gaz naturel...). Or lors de leur combustion ces formes d'énergies émettent du CO₂, ce dernier est principalement stocké dans l'atmosphère. Or bien que le CO₂ soit une molécule originellement présente dans notre atmosphère et utile à de nombreux mécanismes naturels (photosynthèse, respiration), les émissions d'origine humaine ont

été suffisantes pour déséquilibrer les mécanismes complexes prenant place dans l'atmosphère. Ce phénomène tend à s'intensifier avec l'augmentation de la population humaine. Pour tenter de diminuer notre impact ou bien de renverser la vapeur, il faudrait augmenter la part d'énergie propre produite (sans émission de gaz à effet de serre). Pour le moment, seulement 10% de l'énergie primaire produite dans le monde est de l'énergie issue d'une source renouvelable (hydroélectricité, solaire, éolien, géothermie) comme le montre le graphe de la Figure 1.1.[1]

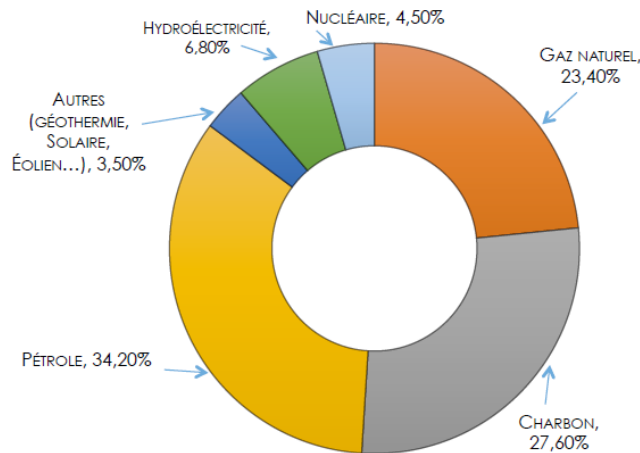


Figure 1.1 : Répartition de la production mondiale d'énergie primaire en 2017

Bien que les énergies renouvelables ne soient pas parfaites et présentent certains défauts comme l'intermittence ou des problèmes de recyclage pour certaines sources d'énergies, les crises pétrolières et l'épuisement des stocks d'énergie fossile ont fait leur œuvre pour qu'il devienne raisonnable d'établir une transition énergétique vers une ère post pétrolière.

1 - Énergies renouvelables

Comme nous l'avons établi plus tôt, l'évolution et le développement d'énergie renouvelable est crucial pour un avenir durable. Les énergies renouvelables actuellement développées sont : l'énergie éolienne, l'énergie solaire, l'énergie hydroélectrique et la biomasse. Malheureusement, bien qu'elles soient toutes renouvelables et prometteuses chacune de ces sources d'énergies pose un ou plusieurs problèmes. Pour le solaire et l'éolien, bien que ces sources soient très prometteuses, la principale contrainte provient du caractère intermittent de ces deux sources. En effet sans vent ou la nuit, il est impossible d'utiliser ces sources d'énergies. Il faudrait donc être capable de les stocker quand elles sont disponibles. Bien que les batteries électriques soient

connues depuis longtemps et évoluent vite, on parle ici de quantité de stockage qui dépasse de loin nos capacités actuelles. Pour l'hydroélectrique, bien que cette énergie soit très développée, propre et stockable par l'accumulation du volume d'eau, elle pose des problèmes environnementaux et sociaux. Afin de mettre en place un barrage hydroélectrique, il faut inonder un vaste espace, ce qui implique le déplacement de populations humaines et animales et la perte d'espaces naturels et/ou cultivables. Enfin pour la biomasse, la production d'énergie à partir de cette source nécessite de grandes quantités de matière organique végétale. Or cultiver des plantes pour produire de l'énergie diminue l'espace disponible pour cultiver des plantes pour nourrir des humains ou du bétail. Cela pose alors un problème sociétal.

L'énergie solaire n'est donc pas parfaite comme toutes les autres sources d'énergies renouvelables. Cependant, étant donné son caractère infini et sa quantité disponible à l'échelle humaine, l'énergie solaire figure parmi les plus prometteuses. Cette source d'énergie est gratuite et disponible partout sur Terre, elle provient des réactions thermonucléaires qui ont lieu en permanence dans des proportions phénoménales à chaque seconde, au centre de notre étoile : le soleil. Ce dernier envoie en moyenne annuellement à la terre 7000 fois la consommation énergétique annuelle mondiale.[2] Si l'on était capable de disposer à volonté ne serait-ce que d'une fraction de cette énergie, la production d'énergie ne serait plus un problème quelle que soit notre consommation. Cependant, comme énoncé précédemment le caractère intermittent de cette énergie nous force à la stocker. On parle alors de stockage de l'ordre du Gigawatt pour certaines mégapoles ce qui est loin d'être réalisable. Une autre solution possible est celle de la conversion de l'énergie solaire en combustible chimique. Ce dernier, riche en énergie, est beaucoup plus facile à stocker et à conserver que l'électricité.

2 - Le dihydrogène comme combustible alternatif

Le dihydrogène est un combustible chimique qui peut être utilisé pour la production d'électricité dans une pile à combustible. Il peut être stocké sous forme liquide ou gazeuse et devenir un nouveau vecteur énergétique en remplacement du pétrole. Il est la source d'énergie alternative la plus prometteuse. En effet, il possède une grande densité énergétique, la combustion d'un kilo d' H_2 produit 120 MJ, soit trois fois plus d'énergie que la combustion d'un kilo d'essence qui produit 45 MJ.kg^{-1} . De plus, sa combustion est non-carbonée, c'est un carburant léger constitué du premier élément du tableau périodique, il n'est pas toxique. Bien que l'hydrogène atomique soit l'élément le plus abondant de l'univers, sa présence sous forme de gaz H_2 sur Terre est très rare. La difficulté avec le dihydrogène réside alors dans sa production, son

transport, son stockage et sa conversion en une énergie utilisable. Actuellement le principal frein à son utilisation est le coût de production qui est assez élevé.

3 - Production de dihydrogène

La production de l'hydrogène est une question cruciale quand on se questionne sur la viabilité écologique de ce nouveau potentiel vecteur énergétique. Actuellement environ 95% de la production d'H₂ provient de sources fossiles et du bois et seulement 5% de la dissociation de l'eau (voir Figure 1.2).[3] [4]

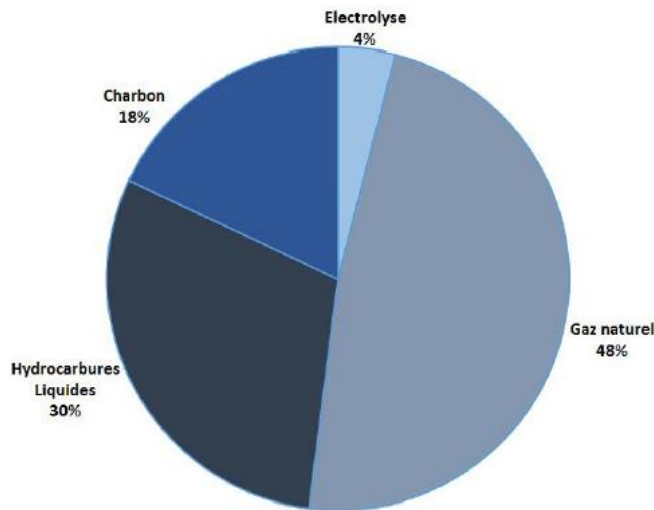
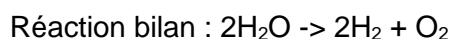
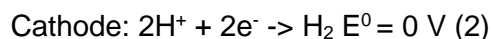
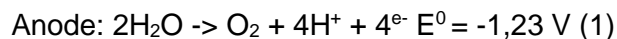


Figure 1.2 : Schéma de la répartition des différents modes de production de dihydrogène

Autrement dit, dans l'état actuel des choses, l'hydrogène n'est absolument pas le vecteur énergétique propre et renouvelable dont on a et aura besoin. Il n'est d'ailleurs quasiment pas utilisé comme tel, il est pour le moment utilisé pour la synthèse de carburant et d'engrais chimique.

La production d'hydrogène à partir de l'eau a quant à elle de l'avenir. L'électrolyse de l'eau a été démontrée pour la première fois dans les années 1800 par Nicholson et Carlisle.[5] Cette technique consiste à appliquer un courant entre deux électrodes immergées dans un électrolyte. Si ce dernier est neutre ou acide, les réactions qui se produisent aux électrodes sont décrites par les réactions (1) et (2). À l'anode, l'eau est oxydée en dioxygène et à la cathode les protons sont réduits en dihydrogène.



L'électrolyse de l'eau a un rendement variant de 50 à 90% en fonction de la source d'énergie.[6] [7] Elle coûte quatre fois plus cher que la production de dihydrogène à partir d'une source fossile.[8] Mais même dans le cas où l'hydrogène est produit par électrolyse à partir d'électricité, cet hydrogène est propre à condition que la production d'électricité soit décarbonée. La combinaison de l'énergie solaire et de l'électrolyse de l'eau pour produire du dihydrogène est alors une combinaison très prometteuse.

Plusieurs systèmes utilisant cette combinaison sont à l'étude. On peut noter trois technologies principales (voir Figure 1.3) [9] :

- La photocatalyse (PC) utilise des poudres de particules photo-actives qui sont dispersées dans un milieu aqueux et qui réalisent l'oxydation et la réduction de l'eau.
- La photo-électrocatalyse (PEC) utilise des matériaux photo-actifs comme électrode (photoanode et/ou photocathode) pour réaliser les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau dans une cellule électrochimique.
- L'électrolyse photovoltaïque utilise une unité photovoltaïque pour générer la puissance nécessaire qui est ensuite envoyée à deux électrodes classiques qui vont réaliser les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau.

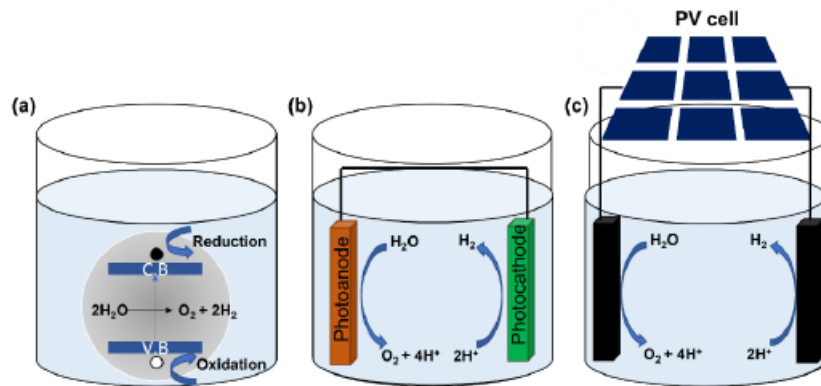


Figure 1.3 : Différents systèmes d'électrolyse de l'eau utilisant de l'énergie solaire : (a) photo-catalyse, (b) photo-électrocatalyse, (c) électrolyse photovoltaïque

La technique d'électrolyse photovoltaïque de l'eau bien qu'elle soit la plus efficace est également la plus chère. Celle de photocatalyse est la moins efficace. La photo-électrocatalyse est donc la technique la plus viable.

2 – Contexte du traitement de l'eau

1 – Le traitement de l'eau conventionnel

L'eau potable est une ressource primordiale pour tout être vivant. Dans les pays développés et en cours de développement, l'eau utilisée est en grande majorité traitée et assainie avant d'être rejetée dans la nature. Cependant, dans certains pays de telles normes ne sont pas appliquées. Cela entraîne une pollution des ressources d'eau par de la matière fécale par exemple. Ces eaux usées contiennent alors dans la majeure partie des cas des agents pathogènes responsables de maladies telles que : le choléra, la diarrhée, l'hépatite A, la fièvre typhoïde et d'autres. De ce fait, d'après l'Organisation mondiale de la santé (OMS), chaque année 829 000 personnes meurent de diarrhée à la suite de la consommation d'une eau potable contaminée du manque d'assainissement et d'hygiène. [10]

La potabilisation de l'eau est donc un sujet sérieux qui doit respecter des normes physico-chimiques et bactériologiques qui dépendent de la zone géographique où l'eau est traitée. Le type de traitement à apporter à une eau pour la rendre potable dépend de la composition de cette dernière. On retrouve majoritairement trois éléments à éliminer dans une eau usée : la matière en suspension, les substances dissoutes et les micro-organismes. Ces derniers ont généralement l'effet néfaste à court terme le plus important pour la santé humaine. Ainsi, l'étape de désinfection est la plus importante du processus de potabilisation. Généralement cette étape est réalisée par chloration c'est une technique très efficace pour l'élimination des micro-organismes. Toutefois, le chlore peut réagir avec la matière organique présente dans l'eau et former des sous-produits toxiques pour l'homme. De ce fait il est nécessaire d'éliminer la présence de matière organique avant l'étape de désinfection.

En réalité, la potabilisation de l'eau se déroule de la façon suivante : dans un premier temps, les matières en suspension sont éliminées par coagulation chimique. Un coagulant et une matrice organique sont employés pour faire précipiter cette matière qui est ensuite éliminée par flottation ou décantation. Dans un second temps une étape d'oxydation chimique permet d'éliminer les substances organiques et inorganiques dissoutes. Cette étape peut être réalisée avec un traitement à l'ozone. Enfin, la chloration élimine les micro-organismes. Il est également possible d'utiliser des procédés membranaires mais ces derniers sont bien plus coûteux et donc moins développés.

Les processus de potabilisation de l'eau avant sa consommation et de traitement après avoir été consommée sont identiques à l'exception près de la chloration qui n'est pas réalisée dans le traitement de l'eau afin de ne pas rejeter de composés chlorés dangereux pour l'environnement dans la nature. Le principal défaut actuel des systèmes de traitements des eaux est que de nombreux composés organiques persistants ne sont pas éliminés.

2 – Les polluants organiques persistants

Les polluants organiques persistants sont des polluants apparus avec l'ère industrielle (pesticides, engrais, médicaments, colorants, hormones ...) qui sont résistants aux méthodes de traitements des stations d'épuration. Les polluants organiques persistants sont répertoriés par la convention de Stockholm, une convention signée par 151 pays, rentrée en vigueur le 17 mai 2004 afin de protéger l'homme et l'environnement. Cette liste de polluant organiques persistants est régulièrement mise à jour et elle ne cesse de s'allonger. Ce type de polluant est un risque pour la santé et pour l'environnement car ces composés ont tendances à s'accumuler dans les tissus des êtres vivants et leur concentration augmente donc au fur et à mesure que l'on remonte la chaîne alimentaire. Il s'agit du phénomène appelé bioaccumulation. De plus, parmi les polluants organiques persistants, on retrouve une catégorie de polluant particulièrement problématique appelés perturbateurs endocriniens. Il s'agit d'après la définition de l'OMS « d'une substance chimique d'origine naturelle ou synthétique, étrangère à l'organisme et susceptible d'interférer avec le fonctionnement du système endocrinien, c'est-à-dire des cellules et organes impliqués dans la production des hormones. Ils dérèglent le fonctionnement hormonal des organismes vivants, et on a ainsi des effets néfastes sur l'environnement et sur la santé humaine. » [11] La présence de perturbateurs endocriniens a déjà été mise en évidence sur plusieurs espèces animales dont l'humain.

Les usines de traitements actuelles ne permettant pas de solutionner le problème des polluants organiques persistants, de nombreuses études sont menées pour essayer de trouver des systèmes permettant de produire l'oxydant le plus puissant à savoir le radical hydroxyl. On parle alors de procédés d'oxydations avancés.

3 – La photo-électrocatalyse comme procédé d'oxydation avancé

L'objectif des procédés d'oxydation avancés sont la production du radical hydroxyl OH. Un radical est une espèce très réactive non sélective pouvant réagir rapidement avec une majorité des polluants organiques récalcitrants. Le radical hydroxyl, possédant le potentiel rédox le plus élevé, cela fait de lui le meilleur oxydant utilisé en traitement de l'eau pour minéraliser ou décomposer les polluants organiques persistants. Il existe différentes techniques permettant de synthétiser le radical OH[•] (voir Figure 1.4). [12]

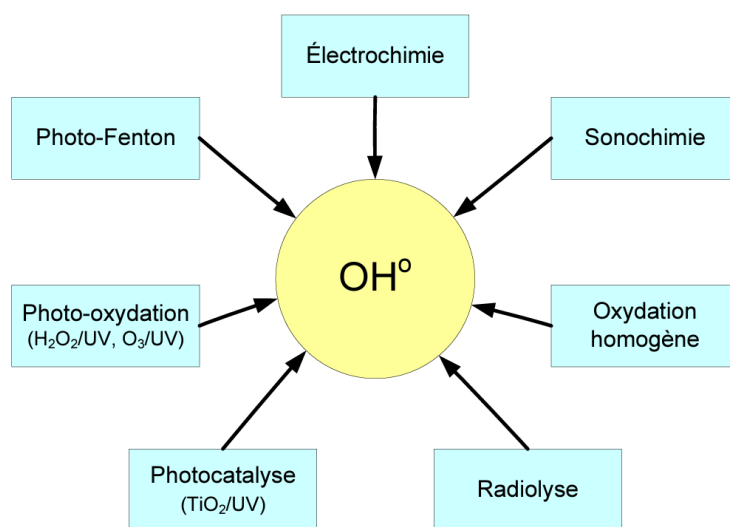


Figure 1.4 : Différents procédés d'oxydation avancés

Parmi ces techniques de synthèse, la photo(électro)catalyse présente deux avantages notables : il n'est pas nécessaire d'ajouter de réactifs pour produire le radical, ce dernier étant le produit de la réaction d'une molécule d'eau avec un trou. D'autres part, elle permettrait d'utiliser l'énergie solaire (gratuite et illimitée) pour activer le processus de dégradation. Le détail du fonctionnement d'un système photoélectrochimique comme procédé d'oxydation avancé est détaillé dans la fin de la partie 3.1 de ce chapitre.

3 - Fonctionnement des systèmes photo-électrochimiques

1 - Principe de fonctionnement

La photo-électrolyse est une technique photo-électrochimique qui consiste à dissocier de l'eau en dioxygène et en dihydrogène en utilisant un rayonnement lumineux, donc de l'énergie

solaires. Le principe fondamental de ce processus est décrit dans la Figure 1.5. Cette technique repose sur l'utilisation de semi-conducteur comme photo-électrode. Lors de son éclairage, le semi-conducteur va alors absorber un photon d'une énergie supérieure ou égale à l'énergie de son band-gap, c'est-à-dire, la différence d'énergie entre sa bande de valence et sa bande de conduction. Il va alors y avoir génération d'une paire électron/trou ; plus précisément, un électron va passer de la bande de valence à la bande de conduction laissant derrière lui une lacune électronique aussi appelé un trou sur la bande de valence. Ces porteurs de charges vont par la suite être séparés et transportés pour être utilisés à l'interface électrodes/électrolytes pour les réactions d'oxydo-réduction de l'eau. Tous les porteurs de charges photo-générés ne vont pas participer aux réactions redox. En effet, un plus ou moins grand nombre d'entre eux va se recombinier en volume ou en surface. Les défauts ou les impuretés présentes dans le cristal sont des sites favorisant ces recombinaisons. Ils défavorisent donc le processus photo-électrochimique.[13]

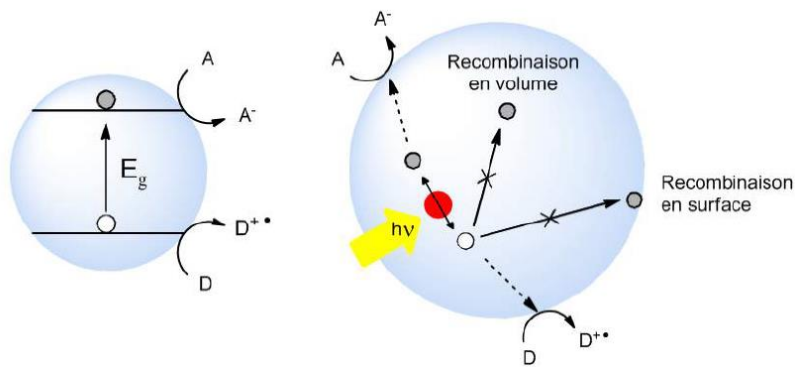


Figure 1.5 : Principe général d'un processus photo-électrochimique [1]

Nous allons maintenant nous attarder plus particulièrement sur notre cas d'étude, c'est-à-dire l'étude d'une cellule photo-électrochimique constituée d'une photo-anode de type n et d'une cathode métallique non-photo-active. Un matériau de type n est un semi-conducteur dont la conductivité est assurée par des électrons supplémentaires présents dans sa bande de conduction étant donné sa constitution ou son dopage (à contrario un matériau de type p est un semi-conducteur dont la conductivité est assurée par des trous excédentaires présents dans sa bande de valence étant donné sa constitution ou son dopage). Le principe d'une réaction photo-électrochimique appliqué à notre cas d'étude est présenté sur la figure suivante (Figure 1.6).

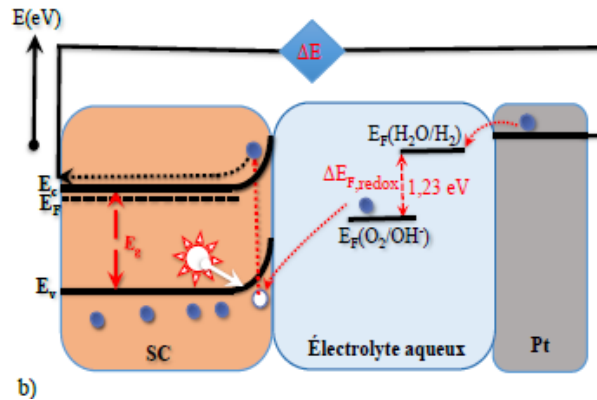


Figure 1.6 : Schéma de fonctionnement d'une cellule photo-électrochimique utilisant un semi-conducteur de type-n comme anode et une cathode en platine [2]

Pour une photoanode semi-conductrice de type n, une fois immergée dans l'électrolyte, si le niveau de Fermi du semi-conducteur est plus négatif que le potentiel redox de l'électrolyte, alors les électrons du semi-conducteur vont être consommés par l'électrolyte jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse (voir figures 1.7(a) et (b)). On dit alors qu'une zone de charge d'espace (ZCE) s'établit. Cette zone est appauvrie en porteurs de charge majoritaire, ici les électrons. Il s'établit alors, à la suite de ce transfert de charge, un potentiel de surface qui équilibre le niveau de Fermi et le potentiel redox de la solution électrolytique. On peut donc observer une courbure de bande à l'interface électrode/électrolyte (voir Figure 1.7).[14] Ce potentiel de surface induit par la ZCE est primordial car c'est grâce à lui que les porteurs de charges photo-générés vont pouvoir être séparés. Les trous vont être envoyés à l'interface semi-conducteur/électrolyte et les électrons vont être envoyés dans le semi-conducteur, puis dans le substrat collecteur pour aller ensuite dans la cathode. Si cette zone n'existait pas, les paires électrons/trous se recombineraient immédiatement après avoir été formées, elles ne pourraient donc pas participer aux réactions d'oxydo-réduction.

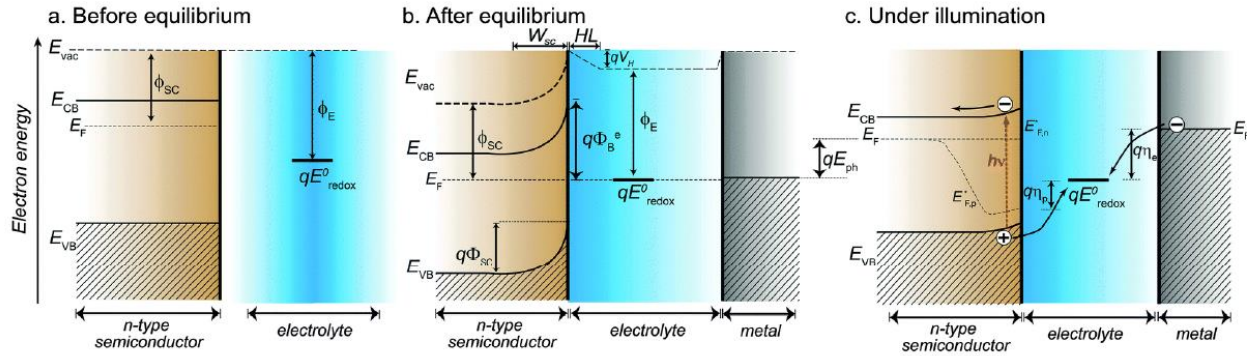


Figure 1.7 : Modifications des bandes à l'interface électrode/électrolyte lors d'un processus photo-électrochimique

On peut donc noter toutes les réactions ayant lieu lors de ce processus de photo-dissociation de l'eau comme ci-après :

- Absorption d'un photon par le semi-conducteur : $SC + hv \rightarrow e^-_{\text{bande de conduction}} + h^+_{\text{bande de valence}}$
- Photo-oxydation de l'eau à l'anode (OER) : $2H_2O + 4h^+_{\text{bande de valence}} \rightarrow O_2 + 4H^+$
- Photo-réduction de proton à la cathode (HER) : $2H^+ + 2e^-_{\text{bande de conduction}} \rightarrow H_2$
- Photo-réaction globale : $SC + 4hv + 2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2$

Avec SC un matériau semi-conducteur photo-actif, h la constante de Planck, ν la fréquence du photon absorbé, e^- les électrons dans la bande de conduction, h^+ les trous dans la bande de valence.

Pour un processus photo-électrochimique, plusieurs paramètres sont cruciaux, tels que la collecte de photons par le semi-conducteur et sa capacité à les convertir en paires électrons-trou, la capacité de séparation des porteurs de charges photo-générés, la capacité de transport des porteurs de charges et pour finir la capacité d'échange des porteurs de charges aux interfaces électrodes/électrolyte. [15]

Dans le cas du traitement de l'eau, le système photo-électrochimique fonctionne de la même manière que pour la formation du dihydrogène. Le système PEC permet la dégradation de polluants récalcitrants de deux façons différentes. La première est par formation du radical OH^\bullet par oxydation du groupe hydroxyles. La seconde est par oxydation directe du contaminant absorbé à la surface du semi-conducteur. La dégradation du polluant récalcitrant peut donc se faire directement à la surface du semi-conducteur ou indirectement en réagissant avec les radicaux hydroxyles (cette seconde voie de dégradation est prédominante).

2 - Choix du semi-conducteur pour la photo-électrode

Pour que le processus de photo-électrocatalyse (PEC) puisse avoir lieu, le semi-conducteur photo-actif doit remplir plusieurs conditions et critères. Tout d'abord il doit avoir un band-gap convenable. Le band-gap ou bande interdite du matériau va déterminer plusieurs paramètres : i) sa capacité ou non à dissocier l'eau, pour cela le band-gap doit être supérieur ou égal à 1,23 eV. Cela provient de la différence de niveau d'énergie entre les deux demi-réactions rédox de l'eau ; ii) l'absorption spectrale du matériau soit sa capacité à récolter et convertir efficacement les photons d'une certaine région du spectre électro-magnétique en paire électrons/trous ; iii) la résistance du semi-conducteur à la photo-corrosion, bien que le band-gap ne soit pas le seul paramètre déterminant pour la photo-corrosion. Généralement plus le band-gap diminue, plus la vulnérabilité à la photo-corrosion augmente. [16] [17] En outre, la position des bandes de valence et de conduction du matériau doit être satisfaisante par rapport au niveau d'énergie de la réaction d'intérêt. En effet, le haut de la bande de valence doit être supérieur au potentiel rédox de la réaction d'évolution de l'oxygène (en anglais OER) et le bas de la bande de conduction doit être inférieur au potentiel rédox de la réaction d'évolution de l'hydrogène (en anglais HER) par rapport à l'électrode à hydrogène normale (voir Figure 1.8).

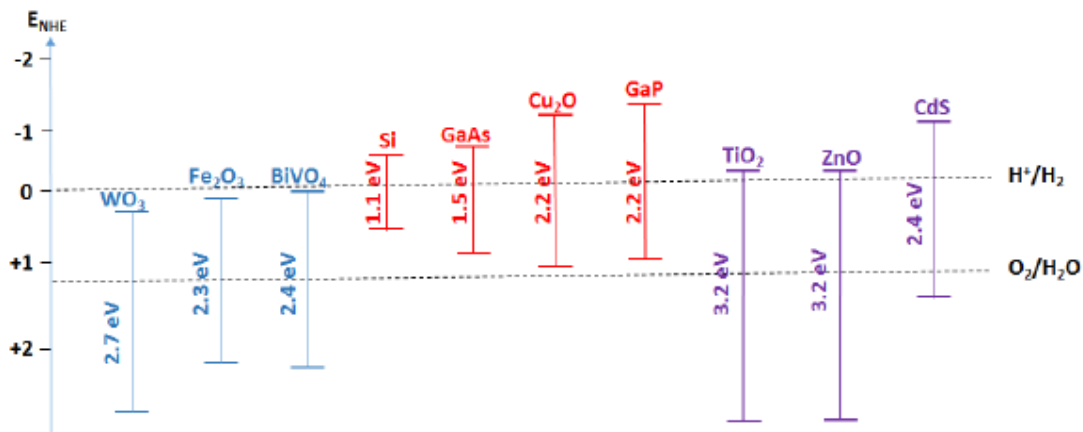


Figure 1.8 : Position des bandes énergétiques de plusieurs semi-conducteurs à pH=0 [4]

Dans notre cas, puisque on ne s'intéresse qu'à la réaction d'oxydation de l'eau, on ne regardera que la position de la bande de valence.

D'un point de vue cristallin, le semi-conducteur doit minimiser les défauts afin de minimiser les potentiels sites de recombinaison des paires électrons/trous. Il doit aussi présenter une résistance contre la corrosion dans les milieux électrolytiques aqueux.

Enfin, le dernier paramètre à prendre en considération bien qu'il soit moins important d'un point de vue technique est la compétitivité en termes de coût de fabrication. En effet, afin de générer de l'hydrogène en utilisant cette technique et pour la développer, il faut que le coût de production de la photo-anode soit le plus bas possible et que la photo-anode soit constituée de matériaux relativement abondants.

3 - Principe d'une couche bloqueuse de porteurs de charges

Afin de limiter les phénomènes de recombinaison des porteurs de charges dans la photo-anode, une des possibilités est d'insérer une couche ultra-mince d'un matériau semi-conducteur dont le band-gap et la position des bandes de valence et de conduction permet le passage de seulement un des deux porteurs de charges. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n utilisé comme photo-anode, une couche bloqueuse de trous pourrait être insérée entre le matériau photo-actif et son substrat. De ce fait, seul les électrons photo-générés dans le semi-conducteur pourraient accéder au substrat conducteur. Cela annihilerait le phénomène de recombinaison à l'interface semi-conducteur/substrat puisque les porteurs de charges positifs ne pourraient plus accéder à cette interface. L'idée d'une couche ultra-mince bloqueuse de porteurs de charges repose donc sur la position de ses bandes par rapport à celles du semi-conducteur. [18] Il faut noter que dans le cas d'une hétéro-jonction entre deux semi-conducteurs, le transfert de charges s'effectue sans encombre si et seulement si la position des bandes est dite en « cascade » descendante pour les électrons et montante pour les trous (voir Figure 1.9).

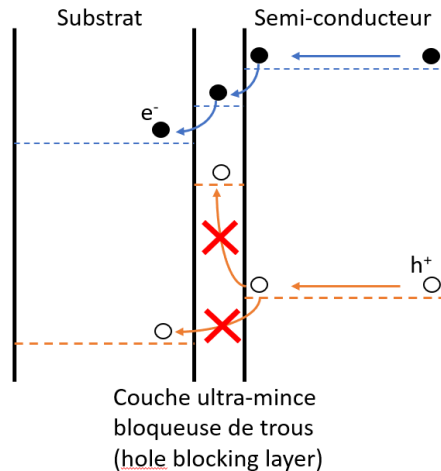


Figure 1.9 : Schéma explicatif du principe de couche mince ultra-mince sélectionneuse de porteurs de charges positives

Typiquement ce genre de couche mince possède une épaisseur de quelques couches atomiques. Son efficacité dépend du rapport de décalage de bandes. Plus l'écart entre les bandes de valence est important entre le semi-conducteur et la couche bloqueeuse moins les porteurs de charges pourront passer.

4 - Vanadate de Bismuth

Le vanadate de bismuth est un semi-conducteur oxyde métallique prometteur pour la photo-dissociation de l'eau.[19] En effet le BiVO_4 est un semi-conducteur de type n qui peut donc être utilisé comme photo-anode. Il est également un matériau photo-actif possédant un band-gap suffisamment petit de 2,4 eV pour absorber une grande partie du spectre de la lumière visible.[20] De plus, la position de ses bandes de valence et de conduction est relativement bien positionnée pour l'oxydation de l'eau. En effet, la bande de valence du vanadate de bismuth est positionnée au-dessus du potentiel rédox du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et sa bande de conduction est située juste au-dessous du potentiel rédox du couple H^+/H_2 (voir Figure 1.8). On peut également noter que c'est un matériau constitué d'éléments relativement présents sur Terre, qu'il est non toxique [21] et qu'il présente une résistance correcte à la corrosion en milieu aqueux.[22] Pour toutes ces raisons le BiVO_4 est un matériau très connu et étudié par la communauté scientifique concernée.[23]

En général, les oxydes semi-conducteurs ont un band-gap trop grand pour pouvoir être utilisé en photocatalyse car un large band-gap est synonyme d'une faible absorption de la lumière visible.[24] [25] Cela est dû au fait que la bande de valence des oxydes semi-conducteurs est à

caractère O 2p et qu'elle est positionnée à un potentiel très positif. Pour le vanadate de bismuth ce n'est pas le cas car le Bi^{3+} du BiVO_4 se trouve dans l'état $6s^2$ rempli. En effet, d'après Walsh et al., l'introduction de cations avec des orbitales occupées de faible énergie de liaison s aurait pour effet de réduire le band-gap d'un oxyde semi-conducteur. Ils ont montré par des calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) que le band-gap assez faible du vanadate de bismuth s'explique par l'hybridation de l'état 6s du Bi et 2p de l'O de la bande de valence. Cela est vrai pour la structure monoclinique (scheelite) du BiVO_4 . Cette structure est l'une des trois principales pour ce matériau avec la tétragonale (scheelite) et la tétragonale (zircon) [26] (voir Figure 1.10).

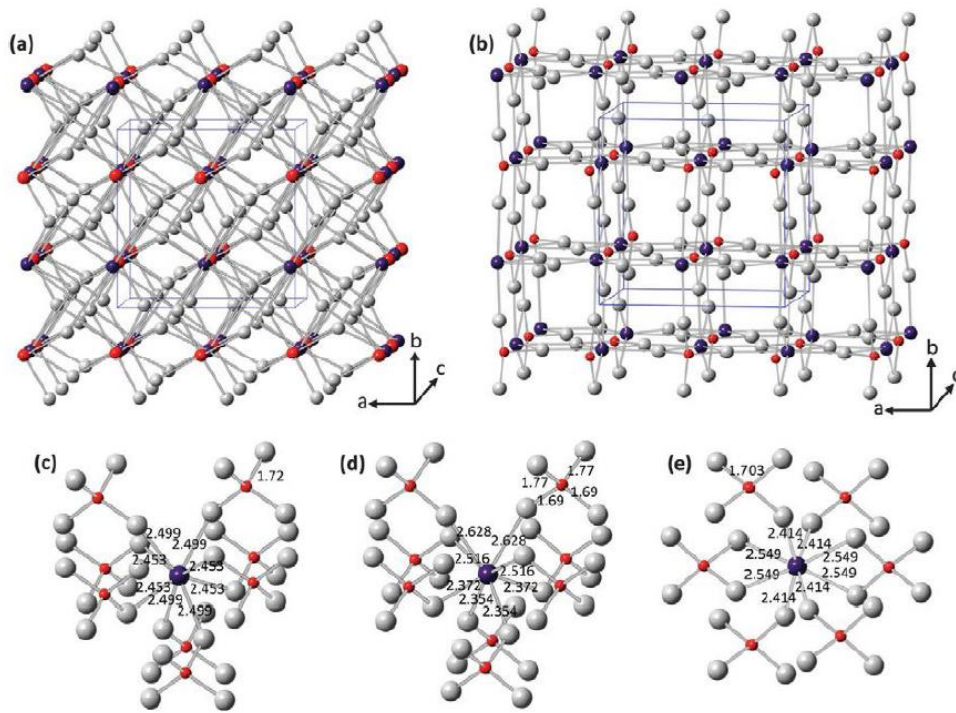


Figure 1.10 : (a, b) Structures cristallines de BiVO_4 ; (a) tétragonale (scheelite) et (b) tétragonale (zircon). La structure monoclinique (scheelite) est très similaire à ce qui est montré en (a) à l'exception des changements dans les positions atomiques de Bi, V et O. (c-e) Coordination des ions V et Bi dans les structures (c) tétragonale (scheelite) ; (d) monoclinique (scheelite) et (e) la structure tétragonale (zircon) avec des longueurs de liaisons indiquées en Å. Rouge : V ; violet : Bi et gris : O [27]

La structure cristallographique du vanadate de bismuth dépend de la technique et des conditions de dépôt utilisées pour l'obtenir. Parmi les paramètres importants pour obtenir préférentiellement une structure plutôt qu'une autre, on peut noter la température. [27]

D'un point de vue photo-catalytique et photo-électrochimique, la structure cristallographique que l'on va essayer d'avoir en majorité est la monoclinique. Cela est dû au fait que le polymère Bi-O est plus déformé dans le vanadate de bismuth monoclinique scheelite par la présence d'une orbital isolée 6 s² de Bi³⁺. [28] La présence de cette bande est responsable de la réduction du band-gap en phase monoclinique par l'augmentation du niveau de la bande de valence. Le BiVO₄ tétragonal possède un band-gap de 2,9 eV et absorbe donc principalement dans l'ultra-violet. Le BiVO₄ monoclinique scheelite possède un band-gap de 2,4 eV ; il absorbe ainsi dans l'ultra-violet mais également et surtout dans le visible (voir Figure 1.11). D'autre part, la déformation du composé Bi-O a aussi pour effet d'augmenter l'efficacité de séparation des porteurs de charges créés sous illumination. [28]

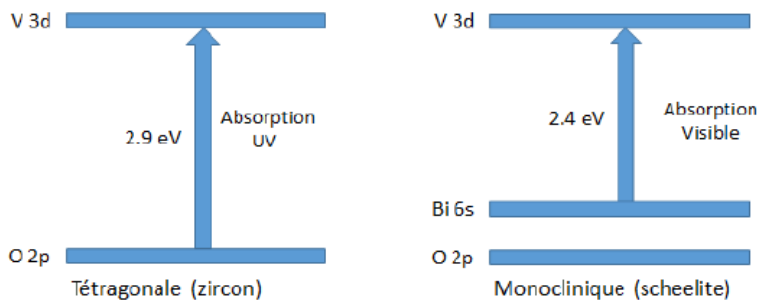


Figure 1.11 : Schéma des structures de bandes du BiVO₄ de type zircon à gauche et monoclinique à droite [6]

Applications

Le vanadate de bismuth est utilisé dans plusieurs domaines. En 1998, Kudo et al. [19] l'ont utilisé pour la première fois pour l'oxydation de l'eau car le type de dopage et le niveau de la bande de conduction ne permettent pas d'en faire la réduction. Plus récemment, de nombreuses études se sont intéressées au BiVO₄ pour l'utiliser comme photo-anode pour des cellules photo-électrochimiques. Le BiVO₄ grâce à sa composition en éléments relativement disponibles, sa non-toxicité, son band-gap de 2,4 eV, son bon rendement théorique de photon à hydrogène et son photo-potentiel élevé, [29] est un matériau très prometteur pour la photo-oxydation de l'eau. [30] [31] Le vanadate de bismuth est également étudié pour être utilisé pour la photo-dégradation de composés organiques et de polluants. En plus de cela, le BiVO₄ est prometteur en termes de détection photo-électrochimique. [32] Des études sont faites pour l'utiliser comme photo-capteur de nitrites (espèces dangereuses pour la santé humaine), [33] comme capteurs de glucose non

enzymatiques pour lutter contre le diabète,[34] ou bien encore comme capteur de H_2O_2 , composé qui à dosage excessif peut engendrer de nombreuses maladies.[35] Pour finir, le vanadate de bismuth présente un intérêt non négligeable dans le domaine des batteries de type lithium-ion comme tous les matériaux constitués de vanadium. Mais le $BiVO_4$ tire surtout son épingle du jeu par le fait que le bismuth est bien connu pour réaliser l'alliage Bi-Li.[36] Il présente donc dans ce domaine de très bons résultats.

Stratégie d'amélioration

Afin d'améliorer le vanadate de bismuth ou de diminuer ses limitations, plusieurs stratégies peuvent être appliquées.

Premièrement, il est possible d'utiliser un revêtement co-catalytique à la surface du vanadate de bismuth. Cela va avoir plusieurs effets. Parmi ceux-ci on peut noter l'amélioration notable de la production d'oxygène donc de l'OER ainsi que l'amélioration de la durabilité de l'électrode.[37] Le principe de l'utilisation d'un co-catalyseur est le suivant : le co-catalyseur va fournir des sites spécifiques auxquels vont pouvoir s'échanger les trous nécessaires à l'oxydation de l'eau. Le co-catalyseur va donc améliorer le transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte, cela va se traduire par une amélioration de la cinétique de l'OER. Le co-catalyseur le plus communément utilisé avec le $BiVO_4$ et ses dérivés est le phosphate de cobalt (Co-Pi).[27] D'autres co-catalyseurs sont à l'étude, parmi eux, on peut noter le $FeOOH$, qui, photo-déposé correctement, faciliterait grandement l'oxydation de l'eau en dioxygène et supprimerait la photo-corrosion de $BiVO_4$. [27]

Deuxièmement, pour améliorer les performances photo-électrochimiques du vanadate de bismuth, il est possible d'utiliser le dopage. Qu'il soit métallique ou non, le dopage consiste en l'introduction d'un nouvel élément dans un matériau. Il existe plusieurs types de dopages. Par exemple le dopage d'insertion consiste à insérer de petits éléments dans les sites interstitiels de la maille du matériau dopé. Le dopage de substitution quant à lui consiste à remplacer un élément de la maille du matériau par un autre élément. Quel qu'il soit, le dopage d'un matériau va engendrer une modification de ses propriétés (électrique et/ou optique).[38] Le dopage du $BiVO_4$ peut être effectué dans plusieurs buts : l'amélioration de la conductivité électrique du semi-conducteur afin d'éviter ou de réduire les recombinaisons en volumes des porteurs de charges, le changement de la valeur du band-gap par l'ajout de bande de transition, l'amélioration de la surface active du photo-catalyseur en ajoutant de nouveaux sites donneurs d'électrons, ou en

augmentant la capacité de séparation des porteurs de charges. Pour le BiVO_4 plusieurs dopages peuvent être envisagés. La substitution des ions Bi^{3+} par les ions La^{3+} et $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ va modifier la structure monoclinique du BiVO_4 et ajouter des sites donneurs d'électrons et donc améliorer les performances photo-électrochimiques de la photo-anode.[39] La substitution des ions V^{5+} par l'ion Mo^{6+} va augmenter la conductivité électronique par une modification cristallographique de la structure du BiVO_4 et donc améliorer la séparation et la mobilité des porteurs de charges.[40] Il est toutefois bon de noter que le dopage n'est favorable à l'amélioration des propriétés photo-électrochimiques que dans des quantités très précises. En effet, l'incorporation d'une quantité trop importante d'impureté dans le matériau risque d'avoir l'effet inverse de l'effet souhaité, c'est-à-dire une diminution des capacités photo-électrochimiques du semi-conducteur. Enfin troisièmement, la formation d'hétéro-jonction peut aussi être une manière d'améliorer les capacités du vanadate de bismuth en tant que photo-anode. Une hétéro-jonction, est la combinaison de deux semi-conducteurs de type n/n ou n/p avec des positions de bande appropriées pour permettre un transfert de porteurs de charges (électrons et trou) en cascade, [41] c'est-à-dire de la bande de conduction supérieure à la bande de conduction inférieure en direction du substrat conducteur et inversement pour les trous. Plusieurs semi-conducteurs peuvent être associés au BiVO_4 pour former une hétéro-jonction comme : WO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 et d'autres. La mise en place d'une telle jonction permet de combiner plusieurs matériaux photo-actifs qui peuvent avoir des domaines d'absorption de la lumière différents et donc collecter plus de lumière. Elle permet aussi de pouvoir faire circuler un porteur de charge préférentiellement à un autre et donc forcer ces derniers à se diriger à une interface plutôt qu'une autre et donc limiter les recombinaisons. Enfin, dans le cas d'une hétéro-jonction de type n/p, un champ de charge d'espace est établi à la jonction ce qui augmente l'efficacité de séparation des porteurs de charges.

5 - Dioxyde de Vanadium

Le dioxyde de vanadium est un oxyde de métal et comme eux, il possède des caractéristiques thermochromes. Cela signifie qu'il passe d'une phase semi-conductrice à une phase isolante en fonction de la température. Cette transition de phase est rapide et réversible. Pour le dioxyde de vanadium VO_2 , cette transition a lieu à environ 68°C . [42] [43] [44] Chacune des deux phases du VO_2 possède des propriétés optiques et électriques différentes. Ce comportement à différentes températures fait du dioxyde de vanadium un matériau très intéressant. Il a donc de nombreuses applications et une grande quantité de ces dernières

nécessite de l'avoir sous forme de couche mince. Pour ce faire, le dépôt par ablation laser pulsé (PLD, Pulse Laser Deposition) est principalement utilisé pour obtenir du VO₂ en couches minces stœchiométriques et de bonnes qualités. Le VO₂ peut être déposé sur de nombreux substrats en fonction des propriétés de ce dernier que l'on veut exploiter.

Transition de phase

En dessous de la température seuil, le VO₂ est monoclinique, il a un comportement électrique isolant, son band-gap est d'environ 0,6 eV. Optiquement parlant, dans cette phase, le VO₂ est transparent dans le visible comme dans l'infrarouge. En dessus de 68°C, sa température de transition de phase, le VO₂ passe en phase tétragonale. Il devient alors conducteur, et absorbe et réfléchit l'infrarouge. Il reste cependant transparent au rayonnement visible (voir Figure 1.12). Électriquement parlant, la transition de phase du VO₂ présente une hystérésis.

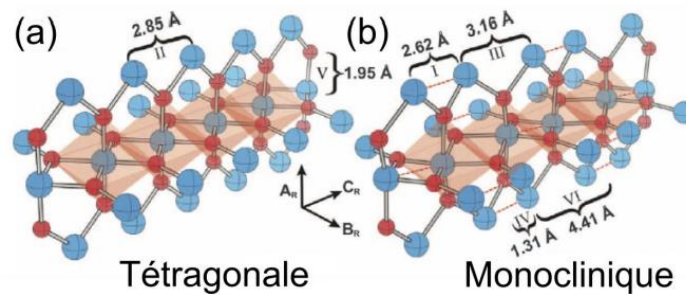


Figure 1.12 : Représentations des structures cristallines du VO₂ dans sa phase tétragonale (a) et monoclinique (b), les sphères rouges et bleues représentent respectivement les atomes de vanadium et les atomes d'oxygène

Cette transition de phase bien qu'étudiée n'est pas parfaitement comprise. En effet deux théories existent pour expliquer ce comportement thermochrome et le mécanisme responsable de la transition :

- La première théorie est basée sur une transition de type Peierls, soit l'interaction électron-phonon. En chauffant, la structure monoclinique deviendrait tétragonale. Ce changement de structure cristalline entraînant un éloignement et un rapprochement de certains atomes induirait une modification des niveaux électroniques et donc une différence énergétique des orbitales liantes et non-liantes.[45] Ceci expliquerait le changement de comportement électrique du dioxyde de vanadium (voir Figure 1.13).

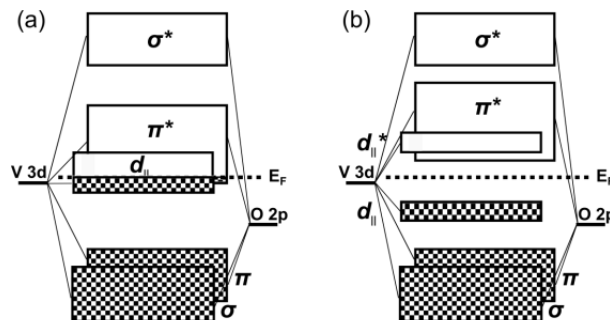


Figure 1.13 : Diagramme de bande du VO_2 dans sa phase tétragonale(a) et monoclinique(b) [46]

- La seconde théorie est basée sur une transition de type Mott soit, sur l'interaction électron-électron. Cette théorie s'explique par le fait que dans la phase monoclinique, la disposition des atomes induit une forte densité d'électrons. La forte répulsion coulombienne qui existe entre les électrons limiterait le transport des charges dans cette phase.[47]

Applications

Les applications pour le dioxyde de vanadium sont nombreuses. Si on ajoute à cela le fait que l'on peut contrôler sa température de transition de phase par le dopage, il devient alors un matériau thermochrome modulable très intéressant. Il est étudié dans les domaines de l'électronique, des sciences des matériaux (par exemple pour des batteries lithium-ion),[48] [49] ou bien encore comme revêtement pour des « fenêtres intelligentes ».[50] [51]

À ma connaissance, le dioxyde de vanadium n'a jamais été utilisé comme couche bloqueuse de charges positives.

6 – De l'état de l'art à mon travail

La démonstration du potentiel de la photo-électrochimie pour la production de dihydrogène grâce à un rayonnement a été réalisée en 1970 par Honda et Fujishima.[52] Dans leurs travaux, Honda et Fujishima ont utilisé une photoanode de type-n en dioxyde de titane. Depuis les années

1970, et encore aujourd'hui, un très grand nombre de recherches se sont axées sur l'utilisation du TiO_2 ou de matériaux à base de TiO_2 (dopage, hétérojonction, co-catalyseur...) pour produire du dihydrogène à partir d'énergie solaire. Ce matériau possède les avantages d'être peu coûteux car abondant dans la croûte terrestre, non-toxique, stable sous illumination et également de présenter un faible taux de recombinaison pour les paires électrons/trous. Cependant, la grande largeur de sa bande interdite (3,2 eV) limite son efficacité sous illumination solaire. [53] En effet, pour faire franchir une telle bande énergétique à un électron, il faut que ce dernier absorbe un photon très énergétique, autrement dit un photon ultra-violet. Or ce type de rayonnement est grandement absorbé par l'atmosphère de notre planète et n'est donc que très peu disponible au niveau du sol.

Afin de solutionner ce problème, le TiO_2 peut être dopé. En effet un dopage cationique va former des niveaux donneurs d'électrons intermédiaire. Ces niveaux d'énergie intermédiaires qui se situent à l'intérieur du band gap du dioxyde de titane vont permettre une absorption du semi-conducteur dans le visible. Parmi les dopages du TiO_2 intéressant, on peut noter le dopage aux ions Ag^+ ou le co-dopage aux ions $\text{Cr}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$, [54] ou bien le dopage non-métallique à l'azote qui a permis dans cet article [55] l'implémentation d'un champ électrique interne afin d'améliorer le déplacement des porteurs de charges dans le semi-conducteur. Cependant, même si ces matériaux absorbent dans le visible grâce au dopage, leurs niveaux d'énergies sont insuffisants pour permettre le fractionnement direct de l'eau.

C'est pourquoi, depuis les années 1990-2000, de nouveaux semi-conducteurs de type-n sont étudiés pour pouvoir être utilisés comme photoanode dans des systèmes photo-électrochimiques. Parmi eux, se trouve le vanadate de bismuth. Comme détaillé dans la sous-partie 3 de ce chapitre, le vanadate de bismuth possède plusieurs avantages qui font de lui un très bon candidat pour la photo-production de dihydrogène. Notamment, entre autres, la taille idéale de son bandgap, la très bonne position de sa bande de valence par rapport au potentiel de l'OER, sa non-toxicité et sa bonne stabilité sous illumination. Cependant, ce matériau souffre d'une mauvaise cinétique de surface et d'un taux de recombinaison élevé à cause de la mauvaise mobilité des porteurs de charges photo-générés.

Pour solutionner ces problèmes, différentes solutions ont été étudiées. Par exemple, le dopage. Dans le cas du vanadate de bismuth, l'introduction d'éléments métalliques ou non métalliques dans sa structure cristalline, peut augmenter la densité des porteurs de charges et/ou modifier la structure de bande du BiVO_4 donc augmenter ces performances photo-électrochimiques. Par exemple un dopage à l'azote réalisé par Eo et al [56] a permis une

augmentation de 56% du photocourant à 1.23V vs E_{RHE} comparé à une photoanode de vanadate de bismuth non dopé. De même un dopage substitutionnel du vanadium par du molybdène qui contient plus d'électrons de valence (Mo^{6+} contre V^{5+}) a été réalisé dans une étude et a permis l'obtention d'un photocourant de 1.9 mA/cm² à 1.23V vs E_{RHE} ce qui n'avait jamais été atteint auparavant. [57] Autres solution que le dopage, la formation d'hétérojonctions est aussi une technique innovante permettant par exemple de pouvoir s'affranchir de certaines problématiques du BiVO₄. Ye et al ont par exemple réalisé une hétérojonction de type p-n en utilisant le semi-conducteur BiOI, cela leur a permis de réduire les problématiques de transferts de charges ainsi que de ne plus avoir à considérer la faible cinétique du BiVO₄ car le BiOI était déposé par-dessus le vanadate de bismuth. Ce dernier n'était donc plus présent à l'interface électrode électrolyte. Avec cette méthode, ils ont significativement augmenté la densité de photocourant de 1.23 à 3.27 mA/cm². [58] Le dépôt de BiVO₄ sur des nano-bâtonnets de WO₃ a aussi été étudié pour former l'hétérojonction BiVO₄/WO₃, cette hétérojonction a démontré une excellentes activité photo-électrochimique en atteignant une densité de photocourant de 4.55 mA/cm². [59] Pour finir d'autres méthodes telles que la modification de substrat, la modification de défauts ou bien le contrôle de la morphologie de la couche mince ont été étudiées jusqu'à aujourd'hui. [60]

Les mêmes méthodes (dopage, hétérojonction, modification de surface, emploi de co-catalyseur...) ont été testées pour améliorer les performances de traitements de l'eau photoélectrochimique en utilisant des électrodes à base de vanadate de bismuth. Quelques performances de photo-dégradation de polluants aqueux déjà atteintes par ces électrodes sont présentées dans le tableau suivant pour se rendre compte des ordres de grandeurs de ces performances :

Tableau 1.1 : Liste des performances de dégradation de polluants aqueux déjà atteintes par des matériaux à base de BiVO₄

| Matériaux | Polluants | Temps d'expositions (min) | Pourcentage de dégradation | Référence |
|-------------------------------------|--------------------|---------------------------|----------------------------|-----------|
| Ni-BiVO ₄ | Ibuprofène | 90 | 80 | [61] |
| TiO ₂ /BiVO ₄ | Bleue de méthylène | 150 | 89 | [62] |
| BiVO ₄ | Glyphosate | 180 | ~55 | [63] |

Dans les études portant sur les matériaux à base de BiVO_4 , de nombreuses techniques de dépôts sont utilisées : électrodéposition, dépôt par bain chimique, sol-gel, dépôt métal-organique... La méthode utilisée dans l'équipe du professeur Chaker pour la synthèse de couches minces de vanadate de bismuth est le dépôt par ablation laser pulsé (PLD). Cette technique (décrite plus en détail dans la partie 1 du Chapitre 2) permet non seulement d'obtenir des dépôts denses, continus et uniformes de BiVO_4 , mais aussi et surtout de disposer d'une flexibilité de synthèse très importante. En effet, il est possible de faire varier de très nombreux paramètres de synthèse pour optimiser la couche mince synthétisée. De plus cette méthode de dépôt est simple, rapide et propre.

L'équipe du professeur Chaker en collaboration avec Madame Roualdès a déjà développé plusieurs photo-électrodes déposées par PLD notamment à base de TiO_2 . [64] Mon travail s'inscrit dans la continuité de leurs. Cette collaboration a pour but la conception et la fonctionnalisation d'une photo-anode multicouche constituée de deux matériaux photo-actifs. Le vanadate de bismuth et le dioxyde de titane. Une utilisation judicieuse de ces matériaux permettra d'augmenter considérablement la quantité du rayonnement solaire convertible en charges photo générées. Ma contribution à ce travail est représentée sur la figure 1.14. Je me suis donc concentré sur l'étude de la couche de vanadate de bismuth, sur son dopage au molybdène afin d'améliorer la mobilité des porteurs de charges et sur l'utilisation du dioxyde de vanadium comme bloqueur de trous.

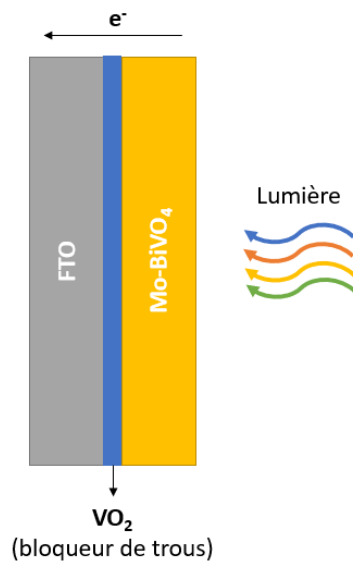


Figure 1.14 : Schéma du plan de la photo-anode étudiée dans ce mémoire

La photo-anode est bâtie sur un substrat de FTO (Fluorine Tin Oxide). Concrètement il s'agit de verre sur lequel est déposé une couche mince de Fluor dopé à l'oxyde d'étain ; cela fait de ce substrat un matériau transparent et bon conducteur. Ce substrat est commercial (Xop Glass/Xop Física SL) et présente d'après le constructeur une résistivité de $15 \Omega/\text{cm}^2$. La photo-anode est constituée d'une couche photo-actives de vanadate de bismuth, un matériau très prometteur en termes de photo-électrochimie comme mentionné dans le chapitre 1. Mon travail a consisté à optimiser cette couche active en utilisant un dopage au molybdène pour atténuer le problème de recombinaison des paires électrons/trous. Dans un second temps l'étude du dioxyde de vanadium comme couche minces bloqueuse de porteurs de charges positifs a été réalisée. L'insertion de ce type de matériaux bloqueurs permet de limiter les recombinaisons interfaciales entre la couche photo-active et le substrat.

Dans la suite de ce mémoire, le chapitre 2 est consacré aux différentes techniques et méthodes de synthèse ou de caractérisation qui ont été utilisées pour mener ce travail à bien. J'y détaille notamment en détail le fonctionnement de l'ablation par laser pulsé ainsi que celui de la technique de voltampérométrie qui a été une technique de caractérisation centrale dans mon travail. Le Chapitre 3 traite de la synthèse des photoanodes et plus particulièrement du choix du dopage du BiVO_4 au molybdène pour obtenir une densité de photocourant maximale en face avant ; de l'optimisation du dépôt de cette couche mince puis dans un dernier temps de l'ajout de la couche ultra-mince de dioxyde de vanadium utilisée comme couche sélectrice de porteurs de charges et des performances de cette couche. Enfin, le chapitre 4 aborde la caractérisation fonctionnelle des électrodes Mo-BiVO_4 et $\text{VO}_2/\text{Mo-BiVO}_4$ pour la photo-production d' H_2 , la photo-dégradation de polluants aqueux (acide orange 7 et paracétamol) et le couplage de ces deux mécanismes.

CHAPITRE 2 : METHODES EXPERIMENTALES

1 - Ablation laser pulsé (PLD)

Pour réaliser notre photo-anode, nous avons choisi d'utiliser la technique d'ablation laser pulsé ou PLD (pour pulsed laser deposition en anglais) pour déposer des couches minces de BiVO_4 puis plus tard de VO_2 . C'est une méthode de dépôt connue et beaucoup étudiée depuis sa première utilisation dans les années 60. Nous allons maintenant nous attarder sur son fonctionnement et ses caractéristiques.

1 - Principe de fonctionnement

Le dépôt par ablation laser ou PLD est une technique de dépôt qui permet de réaliser le dépôt de films minces de différentes natures, notamment des oxydes métalliques ce qui va nous intéresser. Le PLD possède plusieurs avantages notables par rapport aux autres procédés de dépôt de couche mince. Parmi ces avantages on peut noter la simplicité de mise en place ou bien encore le fait de pouvoir modifier la stœchiométrie d'un dépôt à l'autre. Cela fait de la PLD une technique très utilisée dans le domaine de la recherche.

Le principe de fonctionnement est le suivant. Dans une enceinte sous vide, un laser à haute densité énergétique et à courte impulsion (de l'ordre de la nanoseconde) est envoyé sur une cible à ablater constituée des éléments que l'on souhaite déposer. Au contact du faisceau laser, une petite quantité de matière de la cible est ablatée ou vaporisée. Cette quantité de matière éjectée de la cible est alors en phase plasma dans une « plume » perpendiculaire à celle-ci. La plume rentre alors en contact avec le substrat qui est chauffé et une partie de la matière ablatée est alors déposée. Cette opération est répétée à une fréquence de l'ordre de la dizaine de Hertz jusqu'à l'obtention d'une couche mince (voir Figure 2.1).[65] La cible est en rotation et translation permanente, cela permet l'interaction avec une grande surface de la cible et donc évite la détérioration précoce de la cible qui en fonction de sa composition peut être plus ou moins fragile. Une usure importante de la cible va avoir pour conséquence de déformer la plume de plasma émise et donc de modifier le dépôt réalisé. Le porte substrat et lui aussi en rotation afin d'homogénéiser le dépôt.

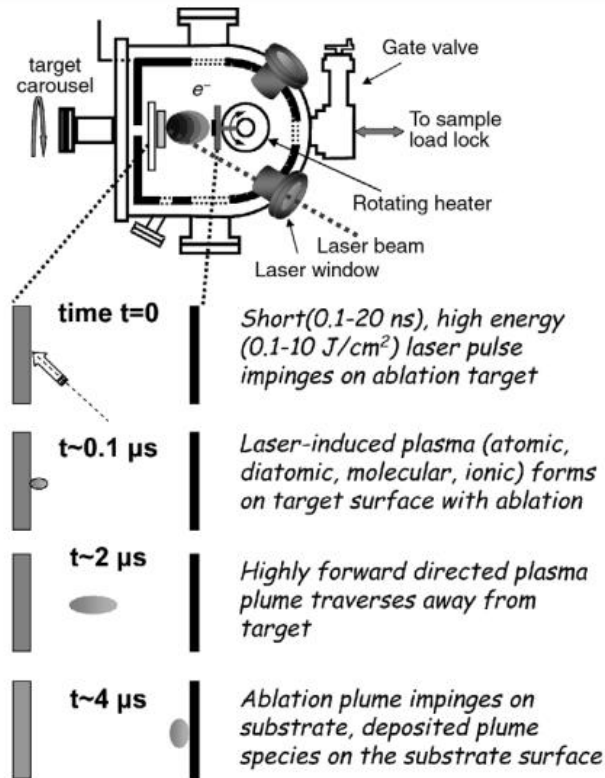


Figure 2.1 : Schéma d'une chambre à PLD et du processus de PLD

Il y a de nombreux paramètres clés lors de ce procédé : la composition de la cible, l'énergie du laser, la fréquence d'impulsion, la température du substrat, la distance cible/substrat, la nature et la pression du gaz de fond présent dans l'enceinte. Ces paramètres vont eux-mêmes influencer sur d'autres paramètres tel que l'énergie des particules ablatées, la présence ou l'absence de gouttelettes. L'énergie des particules va principalement changer la stœchiométrie et le mode de croissance de la couche mince dont nous parlerons plus tard. La présence de gouttelettes provient de la présence de microstructures de surface sur la cible. Si la fréquence ou la durée des pulses sont trop longs, un second mode d'ablation dit thermique va entrer en jeu. En frappant trop longtemps au même endroit de la cible, le faisceau va faire chauffer cette dernière. Des gouttelettes de matériaux sont alors projetées hors de la cible sous l'effet de cette augmentation soudaine de température. Ces gouttelettes nuisent à la qualité de surface du film et augmentent sa rugosité de surface. Pour y remédier il est possible de passer dans une configuration d'ablation par laser pulsé double faisceaux. Cette technique du fait de sa conception rend impossible la formation de gouttelettes à la surface du film. Cependant, la rugosité de surface n'est pas un

paramètre fondamental pour une photo-électrode. Il a donc été fait le choix de réaliser nos expérimentations en simple faisceau.

2 - Interaction laser / matière

L'impulsion laser qui frappe la cible sur une zone très focalisée va causer une excitation électronique qui va se convertir en vibration du réseau cristallin et en énergie thermique. Le passage du laser sur une zone de la cible va donc faire augmenter l'énergie globale des atomes présents dans cette zone. Si l'énergie des atomes dépasse l'énergie de liaison de ces derniers, alors la condition d'ablation est remplie et une petite partie de matière de la cible est ablatée dans un panache appelé plume de plasma. Il existe plusieurs types d'ablations [65] :

- L'ablation électrostatique, pour laquelle les électrons de la surface absorbent l'énergie du pulse laser. Cette énergie est en partie transmise aux atomes par collisions mais l'énergie perdue par collisions ou par conduction thermique est négligeable. L'énergie acquise par les électrons est suffisante pour leur permettre de s'échapper du solide, il y a donc ionisation. En s'échappant du solide, les électrons qui sont très énergétiques vont induire un champ électrique qui va attirer et donc extraire du solide les ions de la surface. La puissance du champ électrique dépend de l'énergie cinétique des électrons et du gradient de densité électronique. De cette façon le panache de plasma se crée. Ce mécanisme d'ablation est extrêmement rapide, typiquement plus court que la durée d'un pulse laser.

- L'ablation hors équilibre thermique et à l'équilibre thermique. Ces modes d'ablations sont quant à eux bien plus longs que l'ablation électrostatique. L'établissement d'un mécanisme d'ablation à l'équilibre thermodynamique est très long (à l'échelle de l'ablation) car il nécessite plusieurs étapes de transfert d'énergie et donc un très grand nombre de collisions : l'énergie des électrons doit être transmise aux ions par collisions (collisions très peu efficaces à cause de la différence de masse des deux particules), puis les collisions entre ions doivent avoir lieu jusqu'à l'établissement de l'équilibre. La mise en place de cet équilibre est possible seulement si le taux d'ablation est inférieur à la vitesse thermique des ions. Si le taux d'ablation est supérieur au taux d'équilibre, alors l'ablation ou l'évaporation a lieu hors équilibre. Sinon, lorsque l'équilibre est atteint, on peut considérer le processus d'évaporation comme étant stationnaire. Lors d'un processus d'ablation, plusieurs modes d'ablations peuvent entrer en jeu simultanément. Souvent, lors d'un pulse, l'ablation électrostatique a lieu ce qui a pour conséquence de créer un panache

de plasma hors équilibre. À la suite de cette première ablation, il est tout à fait probable que la cible ait été suffisamment chauffée pour que de l'évaporation ait lieu, pouvant être considérée comme une ablation à l'équilibre thermodynamique. D'autre part, il est intéressant de noter qu'il est plus facile d'ablater dans l'air que dans le vide car dans l'air, le seuil d'ablation est plus petit, l'équilibre thermodynamique étant établi plus rapidement.

3 - Modes de croissance

Dépendamment des paramètres du dépôt (température, pression nature et composition de la cible, paramètres du laser), le dépôt va s'effectuer de différentes manières. A l'équilibre thermodynamique, pour avoir une nucléation, que l'on peut traduire par un début de cristallisation, il faut une phase gazeuse super-saturée (avec une certaine densité) et une fluctuation locale de l'équilibre thermodynamique. Alors, la phase gazeuse va passer en phase solide et la nucléation va commencer. Dans cette approche à l'équilibre, l'énergie libre de surface du film, celle du substrat et celle de l'interface entre les deux sont utilisées pour déterminer la morphologie du film.

Si la somme de l'énergie libre de surface du dépôt ajoutée à celle de l'interface dépôt/substrat est inférieure à l'énergie libre de surface du substrat, alors le mode de croissance sera en couche par couche et on pourra constater de fortes liaisons entre le dépôt et le substrat (Figure 2.2a). Cependant, si la somme de l'énergie libre de surface du dépôt sommée à celle de l'interface dépôt/substrat est supérieure à l'énergie libre de surface du substrat, alors on constate la formation d'îlots en 3D (Figure 2.2b). En effet, il n'y a pas de liaison forte entre le dépôt et le substrat car cela entraînerait une augmentation de l'énergie totale de surface et cette dernière tendrait toujours à être minimale. Or en pratique, la croissance du dépôt n'a pas lieu à l'équilibre thermodynamique, il faut donc prendre en compte l'aspect cinétique. [65]

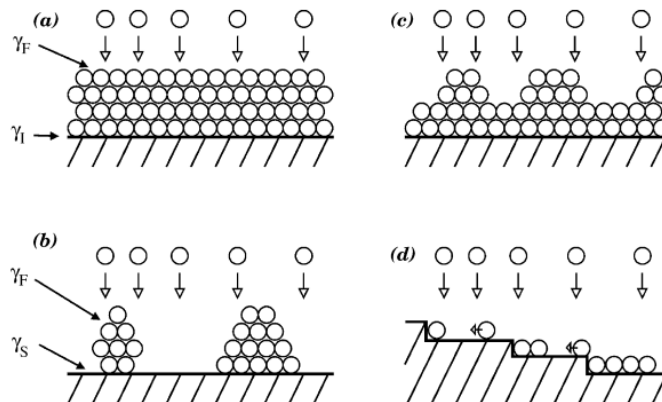


Figure 2.2 : Représentation schématique des différents modes de croissance d'un film sur un substrat

Dans notre cas, le système utilisé est appelé IPEX ; il se compose d'un laser Kr-F d'une longueur d'onde de 248 nm et d'une chambre à vide pouvant atteindre des pressions comprises entre 10^{-5} et 10^1 Torr. La chambre à vide est équipée d'un porte cible mouvant et d'un porte échantillon rotatif et chauffant pouvant aller à des températures supérieures à 600°C.

2 - Techniques de caractérisations des couches minces

1 - Diffraction de Rayons X

La cristallographie aux rayons X ou XRD (pour X-Ray Diffraction) est une technique de caractérisation non destructrice permettant d'étudier la cristallinité d'une couche mince. Le principe de cette caractérisation est le suivant : un rayon X possède une longueur d'onde du même ordre de grandeur que la distance entre deux atomes d'un même cristal. Ainsi, un phénomène de diffraction va pouvoir être observé lorsqu'un rayon X sera envoyé sur un cristal et un détecteur va pouvoir imager le diagramme de diffraction du réseau cristallin que l'on caractérise. Il sera donc possible de déterminer la nature et les paramètres de mailles de notre échantillon.

En pratique un photon X est absorbé par le nuage électronique d'un atome du cristal, cette absorption entraîne un déplacement du nuage électronique par rapport au centre du noyau de l'atome, ce déplacement de barycentre de charges négatives par rapport au barycentre des charges positives va entraîner la réémission du photon absorbé à la même fréquence (voir Figure 2.3). La direction de réémission du photon diffracté peut-être calculée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{équation 2.1})$$

Avec n l'ordre de diffraction, θ l'angle d'incidence, d la distance entre deux plans cristallins et λ la longueur d'onde du rayon X.

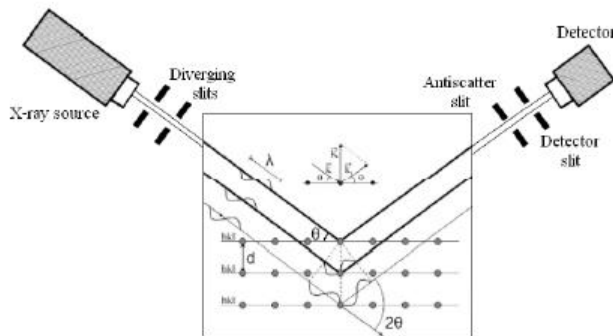


Figure 2.3 : Schéma d'une mesure XRD en configuration Θ - 2Θ [66]

Nos spectres XRD ont été obtenus à l'aide du système Panalytical X-Pert PRO RMD qui utilise l'excitation α du cuivre pour produire des photons X de 0,15406 nm de longueur d'onde, et les résultats ont été traités avec le logiciel High Score. Le diagramme de diffraction représente l'intensité des photons diffractés en fonction de l'angle 2Θ . Les pics observés sur le spectre dépendent de la nature cristalline de l'échantillon. En comparant le spectre à une base de données, il est possible d'identifier cette nature.

2 - Spectroscopie UV-Visible

La mesure spectroscopique UV-Visible est une technique de caractérisation non destructrice qui permet d'obtenir la proportion de lumière absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde en bombardant l'échantillon d'ondes électromagnétiques ultra-violettes et visibles (voir Figure 2.4). L'échantillon peut être sous forme liquide ou sous forme de couche mince.

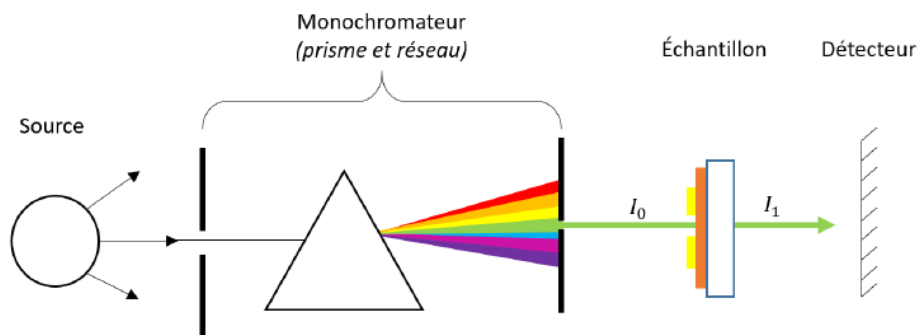


Figure 2.4 : Schéma de spectromètre UV-Visible et de son principe de fonctionnement

Le spectromètre va mesurer la transmittance (T) comme étant le rapport de l'intensité du faisceau incident sur celle du faisceau transmis. L'absorbance d'un échantillon à une longueur d'onde est ensuite calculée par le logiciel du spectromètre avec la formule suivante :

$$A(\lambda) = \log(T(\lambda)) \quad (\text{équation 2.2})$$

Lorsque l'échantillon est liquide, par exemple dans le cas d'un électrolyte pollué, il est possible de réaliser un suivi de la concentration du polluant par spectroscopie UV-Visible si le polluant absorbe une ou plusieurs longueurs d'onde comprises dans les domaines de l'ultra-violet ou du visible. Pour cela on utilise la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times C \quad (\text{équation 2.3})$$

Avec A l'absorbance de la solution, ε le coefficient d'extinction molaire, l le trajet optique que le faisceau parcourt dans la solution et C la concentration de l'espèce absorbante.

Dans les faits, l'énergie lumineuse envoyée sur l'échantillon permet une transition électronique d'un état stable à un état excité, la longueur d'onde absorbée est égale à la différence des niveaux d'énergies de ces deux états. Pour les semi-conducteurs, l'excitation électronique se fait de la bande de valence à la bande de conduction. Il est alors possible de déterminer la valeur de l'énergie de sa bande interdite (E_g) à l'aide de la théorie de Tauc-Davis-Mott :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{équation 2.4})$$

Avec α le coefficient d'absorption du matériau, $h\nu$ l'énergie du photon incident, E_g la bande interdite (différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction), n un indice déterminé par le type de transition optique et A une constante. En pratique pour déterminer la valeur de la bande interdite d'un semi-conducteur en couche mince, il suffit d'extrapoler la partie linéaire de la courbe de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ et de lire sa valeur quand elle est égale à 0.

3 - Microscopie Électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) est un outil de caractérisation permettant d'imager avec une très forte résolution la surface d'un échantillon, son schéma explicatif est représenté sur la Figure 2.5. Son principe de fonctionnement est basé sur l'interaction électrons-matière ; en effet, en pratique un faisceau d'électron est accéléré et condensé sur la surface que l'on souhaite observer. Au contact de l'échantillon plusieurs types de particules sont émises : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger ou bien encore des rayons X. Chaque type d'émission nous renseigne sur différents

éléments de l'échantillon. Pour observer la surface et caractériser la morphologie de l'échantillon, il faut s'intéresser aux électrons secondaires. Ces particules de faibles énergies sont émises par les couches supérieures de l'échantillon et leur intensité lors de leur collecte dépend de la topographie de ce dernier. En effectuant un balayage de l'échantillon, on obtient la cartographie de surface de ce dernier.

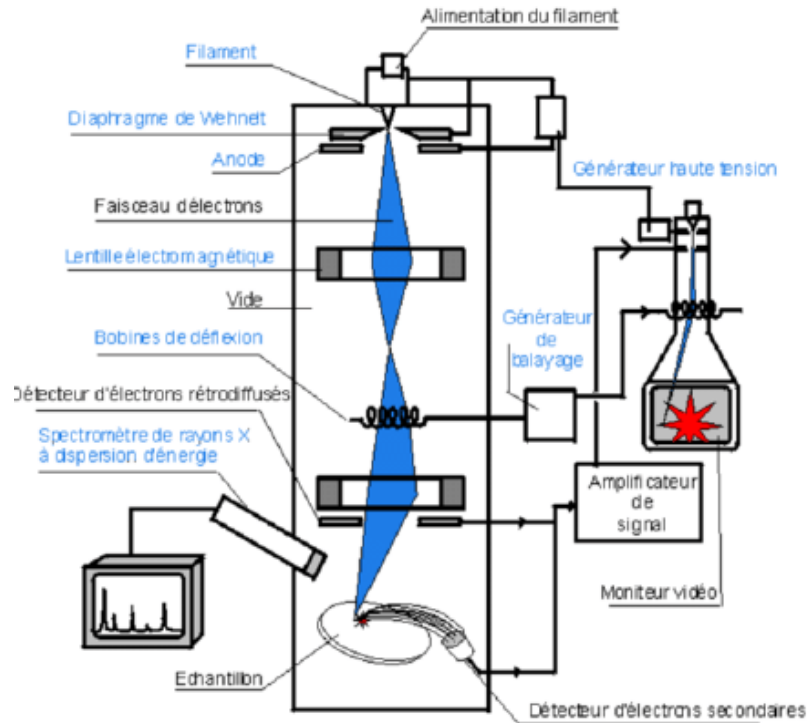


Figure 2.5 : Schéma d'un microscope à balayage électronique [67]

L'appareil utilisé est le Joel JSM7401F, cet appareil fonctionne sous vide plus ou moins poussé, il permet comme expliqué plus haut d'imager la surface d'un échantillon mais également sa tranche. Il est donc possible grâce à cet outil de déterminer l'épaisseur d'une couche mince. Cependant pour que ces observations soient possibles, il faut que l'échantillon à observer soit très conducteur. En pratique les échantillons sont donc recouverts d'une fine pellicule d'or pour accroître leur conductivité, cette opération est destructrice pour les échantillons.

4 - Spectroscopie de photoélectrons induit par rayons X

La spectrométrie de photoélectrons induit par rayons X (en anglais XPS) est une technique de caractérisation non destructrice permettant de connaître entre autres la composition et la stœchiométrie d'un échantillon. Le principe de cette méthode se base sur le bombardement par des rayons X d'une certaine longueur d'onde d'un échantillon dont les atomes de surfaces (jusqu'à 10 nm de profondeur) vont être ionisés par l'absorption de ce rayonnement. Lors de cette absorption, les atomes vont alors émettre un photoélectron ayant une certaine énergie cinétique qui va être détectée et mesurée (voir Figure 2.6).

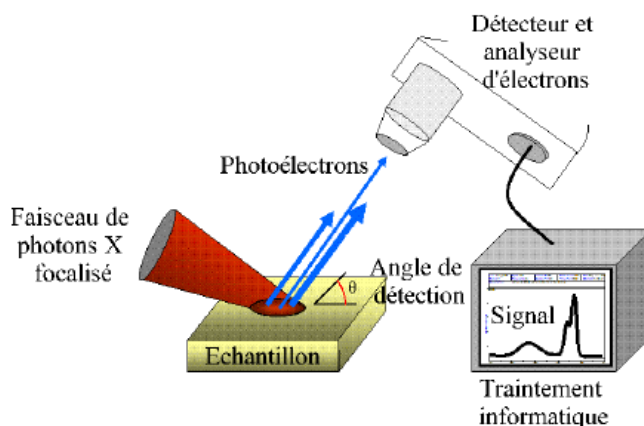


Figure 2.6 : Schéma du principe d'un XPS

Les photoélectrons ont une énergie qui dépend de l'élément qui les a émis. Ainsi d'après la relation d'Einstein il est possible de remonter à cette énergie :

$$E_L = h\nu - E_C \quad (\text{équation 2.5})$$

Avec E_L l'énergie de liaison de l'atome émetteur, E_C l'énergie cinétique du photoélectron, h la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde électromagnétique du photoélectron.

Les énergies de liaisons étant propre à chaque élément, il est donc possible de déterminer la composition chimique, l'état d'oxydation et l'environnement (atomes voisins) des espèces à la surface d'un échantillon. Il est également possible à l'aide de ce type de caractérisation de déterminer le maximum de la bande de valence d'un échantillon.[68]

3 - Mesures photo-électrochimiques

1 – Installations et méthodes expérimentales

Les mesures photo-électrochimiques ont toutes été réalisées dans les mêmes conditions à savoir : la configuration à trois électrodes (voir Figure 2.7).

La configuration à trois électrodes est la configuration la plus courante pour des mesures photo-électrochimiques car elle fournit des informations sur les propriétés du matériau et de l'interface.[69] [70] Dans cette configuration, la mesure de l'électrode de travail se fait par rapport à l'électrode de référence. Pour passer du potentiel de l'électrode de référence (Ag/AgCl dans notre cas) au potentiel de l'électrode réversible à hydrogène (RHE), il faut utiliser l'équation suivante :

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.059 * pH + E_{Ag/AgCl}^0 \quad (\text{équation 2.6})$$

Dans la partie canadienne de ma maîtrise, à l'INRS, l'installation expérimentale était la suivante : l'électrode de travail est la photo-anode, la contre électrode est une électrode de platine et l'électrode de référence est une électrode au chlorure d'argent. L'électrolyte utilisé est une solution de 100 mL de sulfate de sodium concentrée à 0,5 molaire. A cet électrolyte est souvent ajouté un capteur de trous (hole scavenger) ; ce rôle est joué ici par le sulfite de sodium à la même concentration que l'électrolyte. La préparation du milieu aqueux d'étude se termine par une purge de 15 minutes au diazote gazeux pour extraire toute trace de dioxygène.

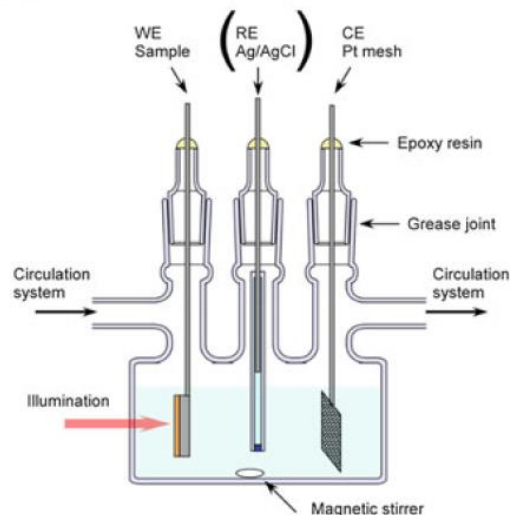


Figure 2.7 : Schéma d'une cellule photo-électrochimique en configuration à trois électrodes (illustration dans le cas de la PEC à l'INRS).

La photo-anode présentée dans la partie précédente voit ses bords ainsi qu'une partie de sa surface couverte d'époxy afin de ne pas avoir de pertes d'électrons dans l'électrolyte et pour obtenir une surface d'éclairement définie et précisément mesurable (voir Figure 3.1). Celle-ci varie entre 0,4 et 0,6 cm². Ensuite, la photo-anode est reliée au circuit par contact entre une borne en platine et la partie de FTO du substrat qui n'a pas été recouvert. Toutes les électrodes sont reliées à un potentiostat (CHI 660E electrochemical workstation). Le simulateur de soleil utilisé est un simulateur de classe AAA (modèle SLB-300A de Sciencetech Inc.) ; il utilise comme source une lampe à xénon de 300 W, qui est filtrée par un filtre AM 1,5G. Une calibration est effectuée après 30 minutes de chauffage de l'appareil avant d'effectuer une mesure photo-électrochimique. Le simulateur de soleil est réglé à 1,02 soleil. Toutes les électrodes et l'électrolyte sont introduites dans une cellule photo-électrochimique. Il s'agit d'une cellule photoélectrochimique avec trois cols (un pour chaque électrode), possédant sur une de ces faces une fenêtre en quartz afin de limiter l'absorption du spectre solaire par la verrerie. Dans la partie française de ma maîtrise, à l'IEM, quelques éléments de l'installation expérimentale ont changé. L'installation expérimentale que j'ai utilisée est représentée sur la Figure 2.8.

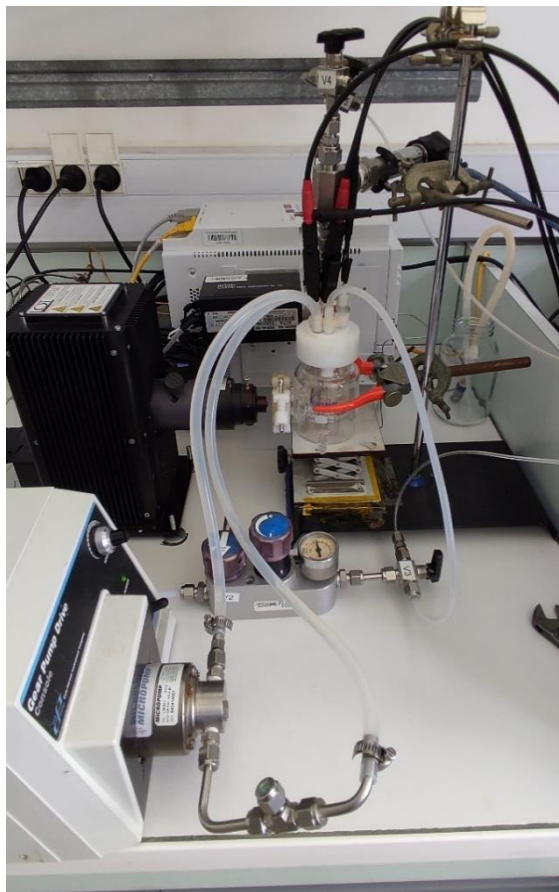


Figure 2.8 : Photographie de l'installation expérimentale utilisée à l'IEM

Cette installation est composée d'une cellule photo-électrochimique étanche équipée d'une fenêtre en quartz permettant de ne pas absorber la partie ultra-violette du rayonnement et donc permettant un éclairage similaire à un éclairage solaire réel. La cellule est éclairée par une lampe Xénon dont l'irradiance a été réglée pour être similaire à celle utilisée au Canada soit environ l'irradiance d'un soleil c'est-à-dire environ 100 mW/cm^2 . La cellule est reliée à un potentiostat (Solartron SI 1260) et possède une configuration à trois électrodes (l'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl et la contre électrode est en carbone vitreux). Elle est également reliée à micro-chromatographe gazeux. Elle possède donc une arrivée et une sortie de gaz. Enfin l'installation est équipée d'un système de mise en circulation de l'électrolyte via une pompe externe ; il est donc possible de réaliser des prélèvements d'électrolyte sans perturber le siège des réactions photo-électrochimiques ni l'étanchéité globale de la cellule qui constitue un paramètre important si l'on veut quantifier rigoureusement les volumes de gaz produits par nos électrodes.

2 - Voltampérométrie

La voltampérométrie cyclique à balayage (ou Linear sweep Voltarimetry LSV en anglais) est une technique de caractérisation électrochimique qui mesure la densité de courant en fonction du potentiel. Il est possible de tirer de cette mesure le maximum de photocourant ainsi que le potentiel de départ de génération d'un photocourant (onset potential). Un potentiel direct donc opposé à la génération de photocourant est tout d'abord appliqué pour aller progressivement durant la mesure vers une polarisation indirecte favorisant donc la génération de photocourant. Au fur et à mesure que le potentiel indirect appliqué augmente, le champ électrique dans la région de charge d'espace augmente ce qui a pour conséquence d'augmenter le photocourant généré (voir Figure 2.9).

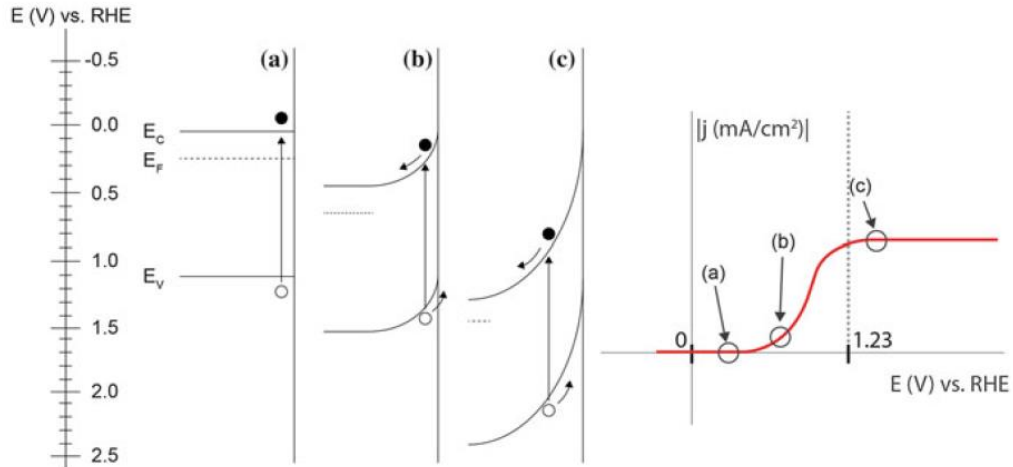


Figure 2.9 : Diagramme de bande d'une photoanode de type n au : (a) potentiel de bande plate, (b) potentiel suffisant pour séparer les porteurs de charges et conduire un courant, et (c) grand potentiel indirect suffisant pour saturer la réponse de photocourant. La courbe hypothétique de voltampérométrie correspondante est montrée sur la droite [71]

La mesure de voltampérométrie est généralement effectuée sous illumination, dans le noir et de façon hachée (Figure 2.10).

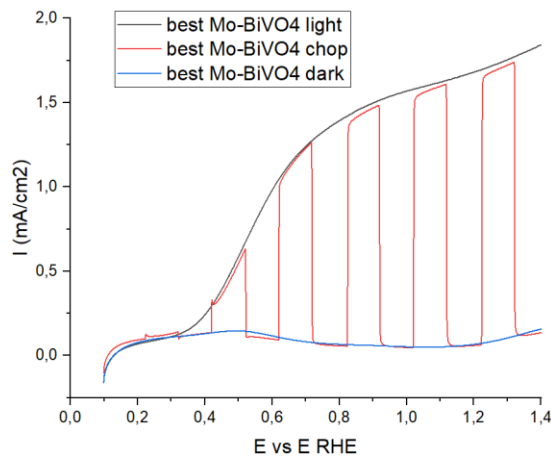


Figure 2.10 : Mesure voltampérométrie d'un échantillon de BiVO₄ dopé au Mo sous illumination, dans le noir et de façon hachée

3 - Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE ou EIS en anglais (pour Electrochemical impedance spectroscopy), est une technique de caractérisation électrochimique

qui nous renseigne sur la dynamique des porteurs de charges (diffusion, recombinaison aux interfaces ...). Plusieurs informations concernant les transferts de charges à l'intérieur du semi-conducteur, à l'interface entre deux semi-conducteurs ou à l'interface semi-conducteur électrolyte peuvent être déterminées à partir d'une mesure SIE.[72] Cette technique consiste à appliquer à la photo-anode un potentiel constant à l'électrode de travail et d'y superposer une tension sinusoïdale de fréquence variable et de faible amplitude E. (équation 2)

$$E = V \times \sin(\omega t) \quad (\text{équation 2.7})$$

Avec E la tension sinusoïdale du signal perturbateur en volt, V l'Amplitude du signal en volt, ω la fréquence angulaire en radian et t le temps en seconde.

Il faut alors analyser la réponse de l'électrode de travail à qui on applique cette perturbation électrique. Cette réponse prend la forme d'un courant sinusoïdal I dont voici la formule :

$$I = I_a \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{équation 2.8})$$

Avec I le courant de réponse sinusoïdal en ampère, I_a l'amplitude en ampère, ω la fréquence angulaire en radian, φ le déphasage en radian et t le temps en seconde (voir Figure 2.11).

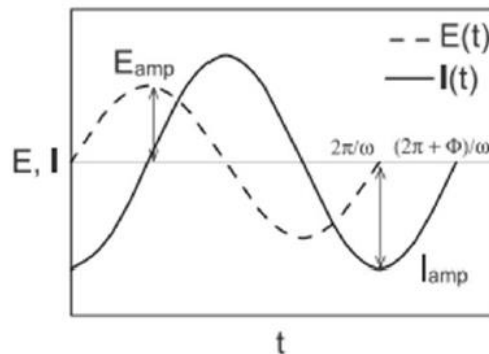


Figure 2.11 : Variation de E(t) et de I (t) lors d'une mesure de spectroscopie d'impédance

Le module de Z est défini comme étant le rapport du potentiel appliqué sur le courant de réponse (équation 4). Il représente le module de l'impédance totale du système. Il s'agit d'une grandeur complexe.

$$|Z| = \frac{|E|}{|I|} = Z_r + jZ_i \quad (\text{équation 2.9})$$

Le module de l'impédance du système est donné par :

$$|Z| = \sqrt{(Z_r)^2 + (Z_i)^2} \quad (\text{équation 2.10})$$

Avec Z_r la partie réelle et Z_i la partie imaginaire de Z avec $j^2=-1$

Il est possible de représenter le résultat d'une spectroscopie d'impédance électrochimique de plusieurs façons :

- Un diagramme de Nyquist représentant la partie imaginaire du module de l'impédance tracée en fonction de la partie réelle du module de l'impédance.

- Ou bien un diagramme de Bode qui est constitué de deux tracés en échelles logarithmiques, le module de l'impédance $|Z|$ en fonction de la fréquence et le déphasage φ en fonction de la fréquence.

L'analyse des diagrammes d'impédance donne accès aux constantes cinétiques de transferts de charge. De plus, une interface électrochimique peut être assimilée à un circuit électrique équivalent.

Prenons l'exemple d'une réaction de transfert de charge mono-électronique et réversible entre deux espèces, une oxydante et une réductrice à une interface métal électrolyte (ce cas de figure est étudié et connu).[73] Dans ce cas, l'impédance complète de l'interface électrochimique est identique au circuit équivalent suivant (Figure 2.12).

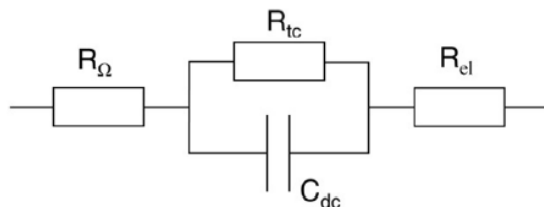


Figure 2.12 : Schéma électrique équivalent d'une interface électrochimique

Sur la Figure 2.12, R_Ω représente la résistance des câbles de l'électrode et de la couche catalytique, R_{tc} représente la résistance que rencontrent les porteurs de charges dans le volume (bulk) du semi-conducteur, C_{dc} est la capacité associée à la double couche électrochimique et R_{el} désigne la résistance de l'électrolyte. Les résistances sont exprimées en Ω/cm^2 et la capacité est exprimée en F/cm^2 .

L'impédance de ce circuit peut se traduire par l'équation suivante :

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_{tc}}{(1 + \omega C_{dc} R_{tc})^2} - j \frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{(1 + \omega C_{dc} R_{tc})^2} + R_{el} \quad (\text{équation 2.11})$$

Le tracé de cette impédance est représenté sur la Figure 2.13.

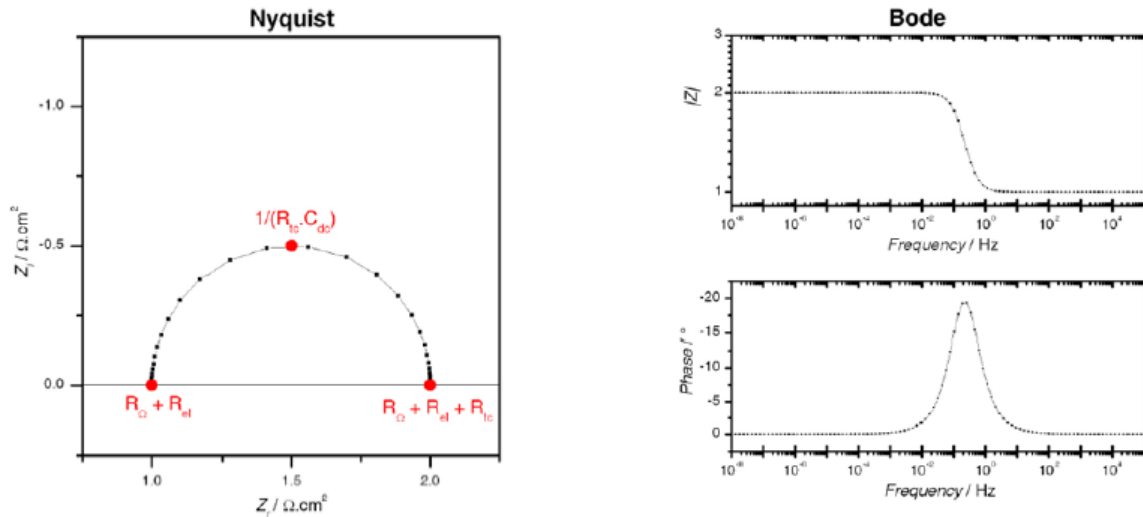


Figure 2.13 : Diagramme de Nyquist (à gauche) et de Bode (à droite) du circuit équivalent de la Figure 2.12 et de l'équation 7

La spectroscopie d'impédance électrochimique est un outil puissant qui permet l'analyse poussée de la dynamique des porteurs de charges. Il est également possible d'établir un modèle en se basant sur un circuit équivalent pour essayer de se rapprocher le plus possible d'une mesure de spectroscopie d'impédance et donc d'en quantifier les composants (du circuit équivalent). De plus, cette technique de caractérisation permet de déterminer la résistivité des différents éléments composant un système électrochimique.

4 - Méthode de Mott-Schottky

À l'interface électrode-électrolyte (comme expliqué dans la partie 2.1), on observe une courbure des bandes d'énergies du semi-conducteur dû à son contact avec l'électrolyte et à l'apparition d'une ZCE (zone de charge d'espace). À la surface de l'électrode, d'une épaisseur d'environ d'un angström, se crée une couche appelé la couche de Helmholtz. (Voir Figure 2.14)

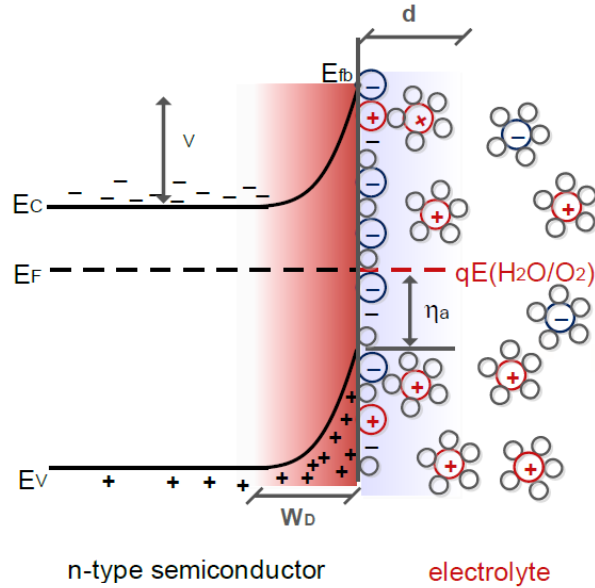


Figure 2.14 : Zone d'appauvrissement (W_D), couche de Helmholtz (d), et sur-potentiel (η_a) causé par la courbure de bande du semi-conducteur au contact de l'électrolyte [54]

Cette couche de charges ioniques se crée en réponse à la courbure des bandes du semi-conducteur. Cette couche d'Helmholtz agit comme une capacité. La capacité de cette couche par rapport au semi-conducteur peut être mesurée en solution afin de déterminer la position du potentiel de bande plate du matériau par rapport à un potentiel connu. Cette technique de détermination du potentiel de bande plate se nomme caractérisation de Mott-Schottky et est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{Ne\epsilon} \left[(V - E_{fb}) - \frac{kT}{e} \right] \quad (\text{équation 2.12})$$

Avec N_e la densité d'électrons (en cm^{-3}), ϵ la constante diélectrique du semi-conducteur, V le potentiel de mesure (en V), E_{fb} le potentiel de bande plate (en V), k la constante de Boltzmann (en J.K^{-1}), T la température (en K) et e la charge d'un électron (en C).

En pratique, la mesure se fait en configuration à trois électrodes, l'électrolyte étant constitué de Na_2SO_4 et Na_2SO_3 à 0,5M ainsi que d'un tampon pour avoir un pH connu et précis. Le potentiel est fixé à une valeur connue et est mis en oscillation à différentes fréquences. On obtient alors des courbes dont on extrapole la partie linéaire afin de déterminer le potentiel de bande plate (E_{fb}).

4 – Techniques d’analyses des espèces en phase gazeuse et liquide

1 - Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de caractérisation qui permet de séparer et de quantifier différents gaz présents dans un mélange. Dans notre cas, cette technique sera utilisée pour quantifier la production de dihydrogène de nos électrodes. Un chromatographe est composé de trois éléments principaux : un injecteur qui va injecter la phase mobile, une colonne qui va contenir la phase stationnaire, et un détecteur en sortie de colonne, ces éléments sont représentés sur la Figure 2.15. Le principe de cette technique est le suivant : le mélange qui est ici la phase mobile est injecté dans une colonne chauffée qui contient une phase stationnaire, le mélange injecté est transporté dans la colonne par un gaz neutre appelé gaz vecteur, souvent de l’hélium. Les différents gaz qui composent le mélange vont avoir une affinité plus ou moins grande avec cette phase stationnaire. En fonction de cette affinité, le temps que va mettre chaque gaz pour parcourir la colonne va changer.

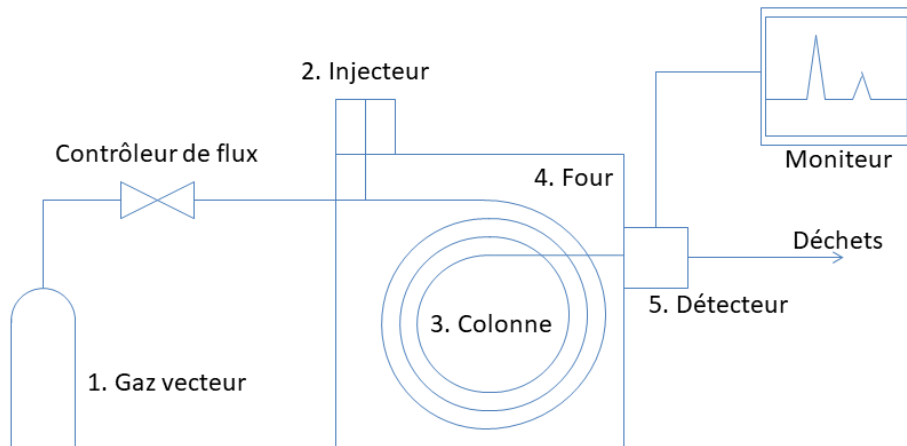


Figure 2.15 : Schéma des différents éléments composant un chromatographe pour phase gazeuse [74]

Ainsi en sortie de colonne les gaz vont sortir séparés. Un détecteur qui peut être un pont de Wheatstone ou un détecteur à ionisation de flamme va ensuite détecter et quantifier chaque gaz. On obtient ainsi un chromatogramme faisant apparaître plusieurs pics (voir Figure 2.16).

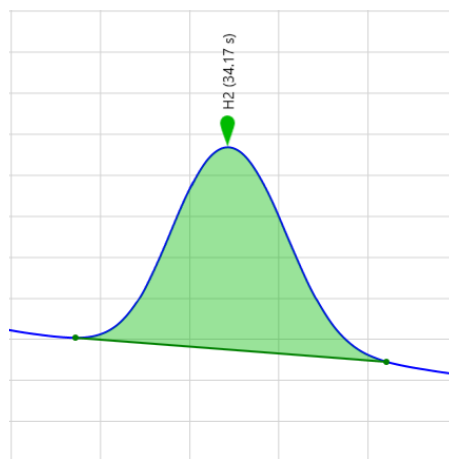


Figure 2.16 : Exemple d'un pic de dihydrogène extrait d'un chromatogramme

Les premiers pics seront les gaz ayant eu le moins d'affinité avec la phase stationnaire et les derniers ce qui en ont eu le plus. Les pics sont ensuite intégrés pour déterminer la proportion de gaz contenu dans le mélange injecté (voir Figure 2.16). Le détecteur, la colonne et les paramètres d'analyse doivent être choisis en fonction des gaz à séparer et à quantifier ; on cherche généralement à espacer le plus possible les pics et donc les sorties de gaz et ainsi à avoir des pics fins donc de bonnes résolutions. Le modèle utilisé est le Agilent 990 Micro Gas Chromatograph. Il s'agit d'un modèle de micro GC, comparé un chromatographe en phase gazeuse conventionnel, ce modèle est plus fiable plus rapide et permet un prélèvement de gaz plus faible, ce qui est adapté à des productions gazeuses telles que la nôtre.

2 - Chromatographie en phase liquide haute performance

La chromatographie en phase liquide à haute performance ou HPLC (pour High Performance Liquid Chromatography) est une technique de caractérisation similaire à la chromatographie en phase gazeuse mais adaptée pour que la phase soit liquide. Nous l'utiliserons pour réaliser le suivi de la concentration du paracétamol (voir Chapitre 4-2). La phase mobile est désormais liquide et le gaz vecteur est remplacé par un liquide neutre qui ne réagit pas avec aucune des deux phases. La phase stationnaire est toujours contenue dans une colonne et est constituée de grains de très petite taille. Cette fine granulométrie permet d'augmenter le débit dans la colonne et donc d'accélérer le temps d'analyse mais aussi d'augmenter la résolution d'analyse car les pics chromatographiques sont ainsi plus fins. Les détecteurs utilisés en sortie de colonne en HPLC peuvent être de diverses natures : spectroscopique, électrochimique ou bien encore conductimétrique. Le choix du détecteur et de la colonne tout comme en chromatographie

gazeuse doit être fait en fonction des espèces que l'on souhaite détecter et quantifier. En plus de permettre un suivi de concentration d'une espèce, cette technique de caractérisation peut nous renseigner sur les sous-produits créés au cours d'une dégradation par exemple. Le modèle utilisé est le: Chaîne UHPLC U3000.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET CARACTERISATIONS INTRINSEQUES DE PHOTO-ANODES

1 - Procédé de fabrication et d'analyse d'une photo-anode

Dans un premier temps, mon travail s'est concentré sur le dépôt d'une couche-mince de BiVO_4 sur un substrat de FTO de dimensions 1 cm par 2 cm. Les dépôts sont effectués par ablation laser pulsé (PLD) avec une cible de BiVO_4 . Deux substrats sont introduits sur un porte substrat dans la chambre PLD à chaque dépôt. La cible de BiVO_4 est ablatée par le laser dans un vide poussé et un gaz de fond de dioxygène. De cette façon, une couche mince de BiVO_4 est créée à la surface des substrats de FTO. Plusieurs paramètres sont modifiés pour optimiser les performances de la couche de BiVO_4 , à savoir : la température du substrat lors du dépôt, la pression de dioxygène dans l'enceinte au cours du dépôt, l'énergie du laser, la taille du spot focal du laser à la surface de la cible et le nombre de pulse envoyés sur la cible. La couche mince de BiVO_4 est optimisée principalement en fonction de ses propriétés photo-électrochimiques (LSV). D'autres caractérisations sont effectuées non pas pour contribuer à l'optimisation mais pour expliquer les évolutions des performances en fonction des variations des différents paramètres.

Pour les tests photo-électrochimiques, il faut préparer l'échantillon selon une procédure spécifique. Ainsi, deux substrats de FTO sont introduits à chaque dépôt, de cette façon, un substrat peut être utilisé pour les tests photo-électrochimiques et l'autre est laissé vierge (sans époxy) pour les autres tests. S'agissant du substrat destiné aux tests photo-électrochimiques, une partie de 0,5 cm par 1 cm situé à une extrémité du substrat est couverte par un masque afin de laisser le FTO nu sur cette petite surface. Cette petite aire de FTO nue va servir à connecter la photo-anode au circuit électrique triple électrode du dispositif de mesure électrochimique. De plus, afin qu'il n'y ait pas de fuite des électrons dans l'électrolyte, l'échantillon voit ses bords ainsi qu'une partie de sa surface couverte d'époxy. Cela permet également d'établir pour certaine mesure une densité de courant au lieu d'un simple courant. Pour cela il suffit de mesurer l'aire d'éclairément, soit l'aire de la photo-anode non couverte par l'époxy et de diviser le courant mesuré par cette aire. L'aire non couverte des échantillons varie entre 0,4 et 0,6 cm^2 . Cette aire est mesurée à partir d'une photo de l'échantillon sur le logiciel ImageJ (voir Figure 3.1).



Figure 3.1 : Photo d'un échantillon de BiVO_4 couvert d'époxy pour les mesures photo-électrochimiques. La partie haute et transparente de l'échantillon est le FTO laissé à nu ; la partie centrale non-couverte est la partie de la couche mince de BiVO_4 qui est exposée au rayonnement lumineux

Le descriptif exact des mesures photo-électrochimiques a été mentionné dans la partie Méthodes expérimentales – Mesures photo-électrochimiques de ce mémoire.

2 - Les problématiques liées à l'utilisation de BiVO_4 et les solutions apportées

J'ai donc commencé à optimiser la couche mince de vanadate de bismuth sur FTO et malgré les optimisations, comme on s'y attendait, un problème s'est présenté et a persisté pour toutes les caractérisations photo-électrochimiques. Il s'agit d'un problème intrinsèque au vanadate de bismuth (Voir partie 1.4) à savoir le fort taux de recombinaisons des paires électrons trous. Cela se traduit dans mon cas par l'obtention d'un meilleur photocourant avec une illumination en face arrière (back light) plutôt qu'une illumination en face avant (front light). Comme on peut le constater sur la Figure 3.2.

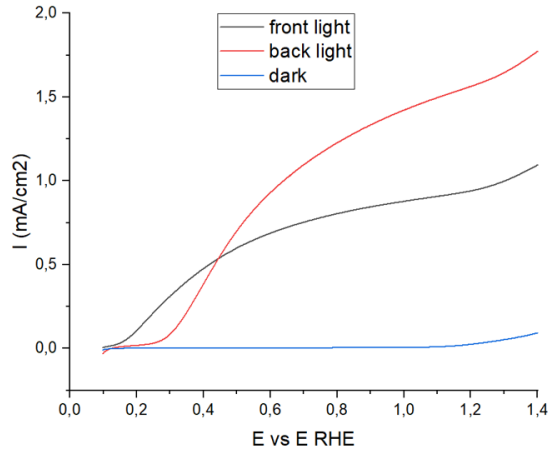


Figure 3.2 : Mesures voltampérométriques d'un échantillon de vanadate dans différentes conditions d'éclairement : (noir) éclairage avant, (rouge) éclairage arrière, (bleue) sans éclairage

Ce phénomène peut être expliqué par le manque de conductivité du BiVO_4 . En effet, dans le cas d'un éclairage avant c'est-à-dire du côté de l'électrolyte, les porteurs de charges sont générés loin du substrat. En migrant vers celui-ci, les électrons ont de fortes chances de se recombiner car leur mobilité est réduite étant donné la faible conductivité du matériau. A contrario, dans le cas d'un éclairage arrière, c'est-à-dire du côté du substrat, les porteurs de charges sont générés proche du substrat. Les électrons sont donc rapidement captés par celui-ci et n'ont donc pas le temps de se recombiner. Cela explique pourquoi la densité de courant de l'échantillon analysé sur la Figure 3.2, est meilleure en éclairage arrière qu'en éclairage avant. Ce phénomène est expliqué sur le schéma de la Figure 3.3.

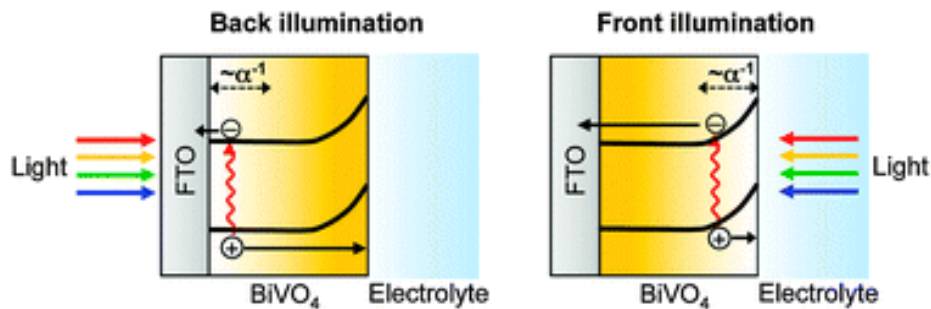


Figure 3.3 : Schéma du mécanisme de création de porteurs de charges dans une électrode de BiVO_4 dans le cas d'un éclairage arrière (à gauche) ou avant (à droite) [27]

On constate bien que la distance à parcourir par les électrons qui sont pour ce matériau les porteurs de charges minoritaires est plus grande dans le cas d'une illumination avant.

Pour solutionner ce problème, il a été fait le choix d'utiliser la solution du dopage (voir Introduction – Vanadate de Bismuth). Le dopage va augmenter la conductivité de la couche mince et donc augmenter la mobilité des porteurs de charges qui pourront ainsi transiter en se recombinant moins. L'élément dopant sélectionné pour notre application est le molybdène. Il va être ajouté à hauteur de 2% en masse. Le choix de la quantité de dopant a été faite par rapport à plusieurs articles publiés sur le Mo-BiVO₄. [75] [76] [77] La quantité de dopant optimale varie selon les méthodes de dépôt utilisées. Dans notre cas, celui d'un dépôt physique, nous avons utilisé une cible de Mo-BiVO₄ contenant 2% en masse de Mo. Dès le premier dépôt avec cette nouvelle cible, l'illumination frontale de l'électrode a développé une densité de courant supérieure à une illumination arrière. Le dopage a donc porté ses fruits.

3 - Optimisation du dépôt de Mo-BiVO₄ par voltampérométrie

Plusieurs paramètres de dépôts ont été étudiés. Nous allons dans cette partie observer et essayer de comprendre l'influence de chacun de ces paramètres sur les performances photo-électrochimiques de la couche mince de vanadate de bismuth dopée au molybdène. En pratique, nous nous sommes intéressés à l'influence sur le photocourant en essayant de le maximiser.

Le premier paramètre étudié a été la fluence du laser c'est-à-dire la quantité d'énergie envoyée par ce dernier par rapport à la dimension du spot focal du laser. La fluence est définie par l'équation suivante :

$$F = \frac{E}{Sf} \quad (\text{équation 3.1})$$

Avec F la fluence, E l'énergie du laser en Watt, S la surface du spot focal en cm² et f la fréquence de répétition du laser.

La fluence d'un laser s'exprime donc en J/cm². Il est possible de faire varier ce paramètre de deux façons différentes : en augmentant l'énergie du laser ou bien en diminuant la taille du spot focal en faisant plus converger le laser à la surface de la cible. Ces deux paramètres ont été étudiés en fixant tous les autres. La figure 3.4 représente la variation du photocourant en fonction du potentiel appliqué à la photoanode pour deux valeurs d'énergie laser. Pour la variation de l'énergie du laser (voir Figure 3.4), seulement deux valeurs ont été testées, à savoir 50 et 100mJ, car une puissance supérieure à 100mJ aurait détruit la cible.

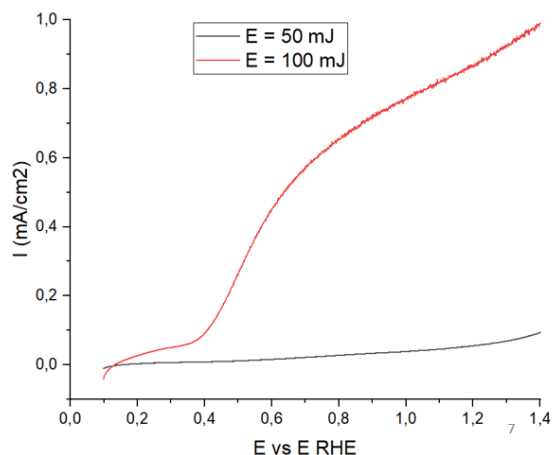


Figure 3.4 : Mesures voltampérométriques de deux échantillons de Mo-BiVO₄ en illumination avant à paramètres fixés pour deux énergies de laser différentes lors du dépôt

Dans ce cas, les autres paramètres étaient fixés aux valeurs indiquées dans le tableau suivant (tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Tableau des paramètres fixés lors de l'étude de l'énergie et leurs valeurs

| Paramètres fixés | Valeurs |
|------------------------------------|---------|
| Température (°C) | 300 |
| Pression d'O ₂ (mTorr) | 45 |
| Fluence laser (J/cm ²) | 2 |
| Nombre de pulses | 5000 |

On constate sans difficulté que les hautes valeurs d'énergies du laser favorisent une meilleure densité de courant. La hiérarchie observée provient certainement du fait que à 50mJ, pour avoir une fluence de 2 J/cm², le spot focal est beaucoup plus faible que à 100mJ pour la même Fluence. Donc la quantité de matière déposée à 100mJ est certainement beaucoup plus importante. Ce qui engendre un photocourant plus élevé.

L'énergie du laser a donc été fixée à 100mJ et la taille du spot focal a ensuite été modifiée pour faire varier la fluence. La Figure 3.5 représente la variation de photocourant en fonction du potentiel appliqué à l'électrode pour plusieurs fluences.

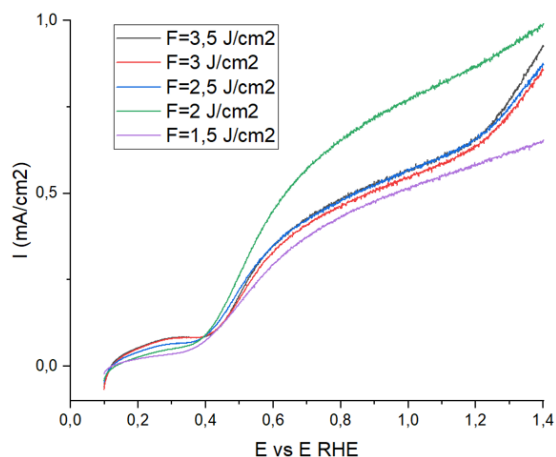


Figure 3.5 : Mesures voltampérométriques de cinq échantillons de Mo-BiVO₄ en illumination avant à paramètres fixés pour cinq fluences différentes lors du dépôt

Pour l'obtention de la Figure 3.5, les paramètres de dépôt ont été fixés aux valeurs indiquées dans le tableau suivant (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 : Tableau des paramètres fixés lors de l'étude de la fluence et leurs valeurs

| Paramètres fixés | Valeurs |
|-----------------------------------|---------|
| Température (°C) | 300 |
| Pression d'O ₂ (mTorr) | 45 |
| Énergie laser (mJ) | 100 |
| Nombre de pulses | 5000 |

On constate qu'une fluence de 2 J/cm² est la valeur de fluence qui maximise la densité de courant. Afin de mieux comprendre ce qui change dans le semi-conducteur lorsque la fluence varie, des mesures d'épaisseur du film par microscopie électronique à balayage et des analyses de diffraction par rayons X ont été réalisées (Figure 3.6 et Figure 3.7).

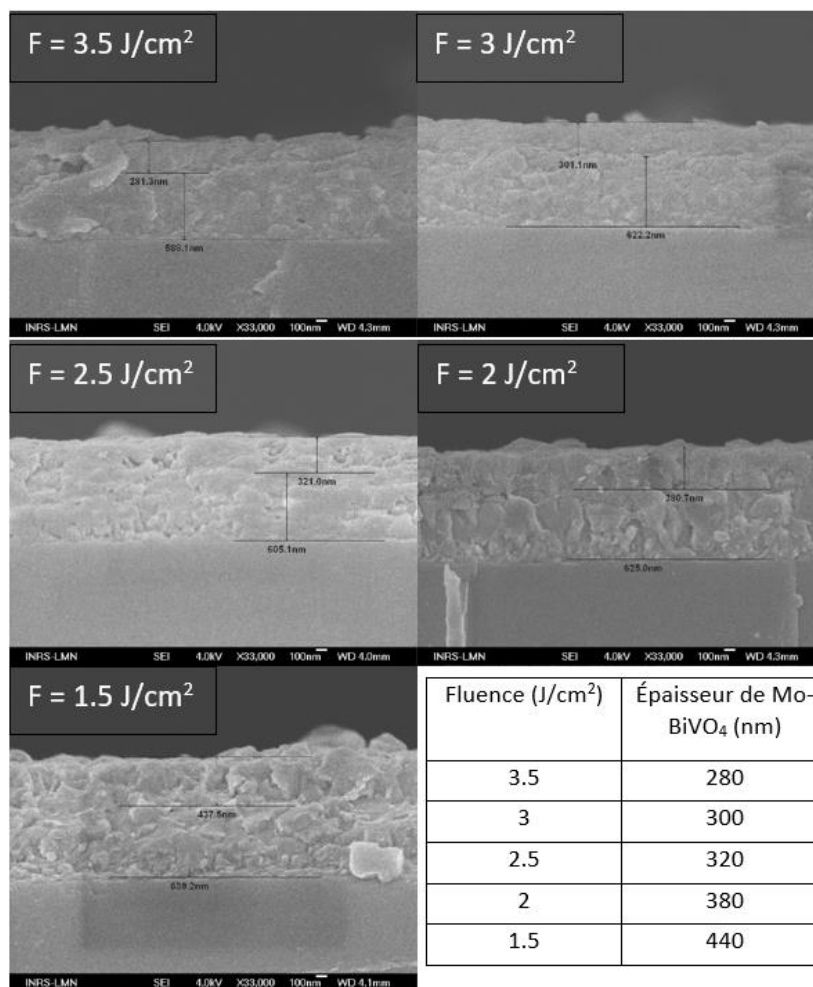


Figure 3.6 : Images de tranches d'échantillons de Mo-BiVO₄ réalisées par microscopie électronique à balayage

L'analyse des images MEB révèle que l'épaisseur du dépôt augmente avec la diminution de la fluence donc l'augmentation de la taille du spot focal. Une augmentation de l'épaisseur du dépôt entraîne une augmentation de la quantité de matériau photo-actif donc une augmentation des performances électrochimiques.

De plus, cette valeur de fluence correspond à une énergie des particules de la plume de plasma qui correspond peut-être à l'énergie nécessaire pour atteindre le compromis entre densité et porosité du film. Un film poreux permet d'augmenter la surface active entre l'électrode et l'électrolyte. Un dépôt dense permet une bonne mobilité des porteurs de charges et minimise les sites de recombinaisons et donc améliore la conductivité globale de la couche mince. Ainsi comme

hypothétisé précédemment, il est possible que la Fluence de 2 J/cm² corresponde à l'énergie des particules de la plume qui réalise le compromis entre un film poreux et un film dense.

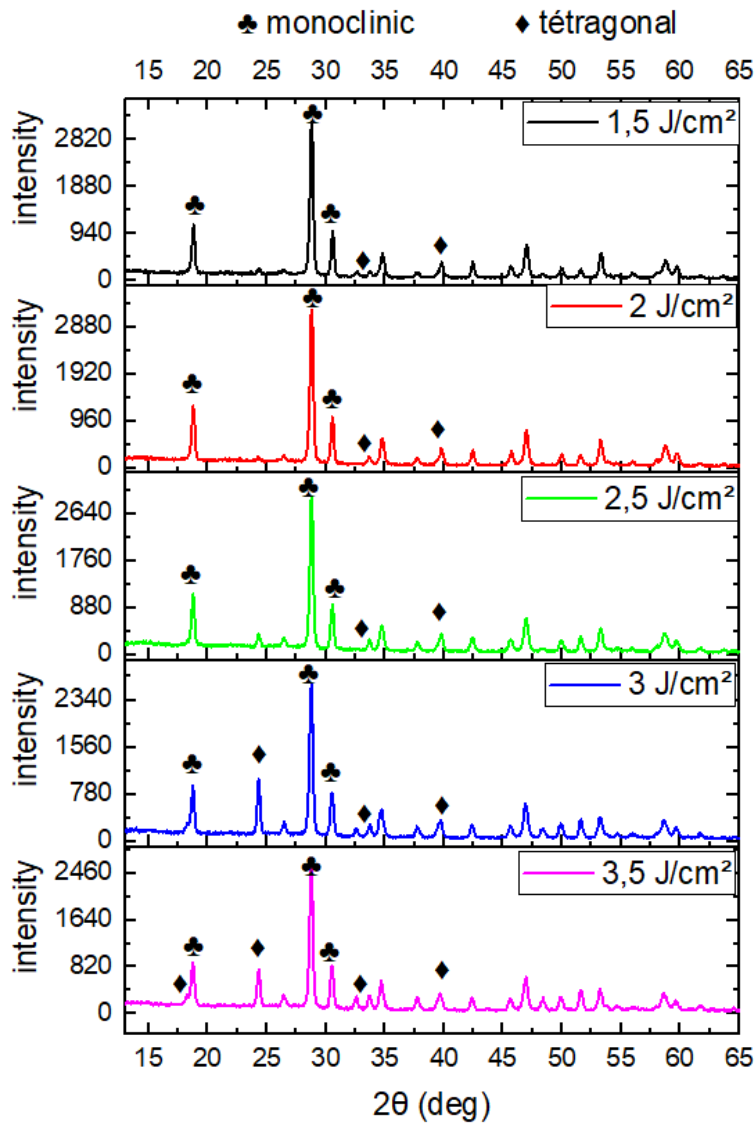


Figure 3.7 : Spectres XRD d'échantillons de Mo-BiVO₄ pour différentes fluences de dépôt

L'analyse des spectres de diffractions au rayons X montre que les échantillons sont composés des phases monoclinique et tétragonale du vanadate de bismuth. Le logiciel X'pert Hightscore permet également de se faire une idée sur la correspondance entre les spectres mesurés et les spectres définis de phase cristalline pures. Les valeurs de correspondance avec les phases monoclinique et tétragonale sont répertoriées dans le tableau suivant (Tableau 3.3).

Tableau 3.3 : Correspondance des spectres XRD des différentes fluences avec les phases monoclinique et tétragonale

| Fluence (J/cm²) | Correspondance avec la phase tétragonale (ref code 00-014-0133) | Correspondance avec la phase monoclinique (ref code 00-014-0688) |
|-----------------------------------|--|---|
| 3.5 | 48 | 66 |
| 3 | 44 | 69 |
| 2.5 | 24 | 68 |
| 2 | 12 | 73 |
| 1.5 | 30 | 63 |

Comme semble le montrer ce tableau, la fluence optimale, 2 J/cm², est celle qui minimise la quantité de phase tétragonale dans sa structure cristallographique. Puisque la phase monoclinique est la meilleure pour les applications photo-électrochimiques, cela peut expliquer les résultats voltampérométriques.

La fluence optimale est donc dépendante de plusieurs paramètres qui sont du plus au moins important : la quantité de matériau ablaté, l'énergie des particules permettant le compromis densité/porosité du film et la composition de phase de la couche mince.

Le second paramètre étudié est la pression de dioxygène présente dans l'enceinte au cours du dépôt. Cette dernière est régulée en débit ; plus précisément le flux de dioxygène entrant est ajusté pour obtenir la pression souhaitée. Ce flux est continu car la chambre de dépôt est sous pompage permanent d'une pompe classique ainsi que d'une pompe turbo pour maintenir un certain niveau de vide. La Figure 3.8 représente la variation de densité de photocourant en fonction du potentiel appliqué à la photo-électrode pour différentes pressions d'O₂ lors du dépôt.

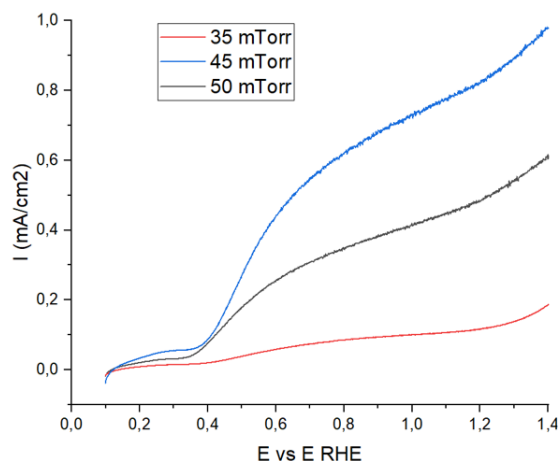


Figure 3.8 : Mesures voltampérométriques de trois échantillons de Mo-BiVO₄ en illumination avant à paramètres fixés pour trois pressions de dioxygène différentes lors du dépôt

La pression de dioxygène utilisé durant le dépôt donnant la plus haute densité de courant est de 45 mTorr. Les paramètres fixés pour cette étude sont répertoriés dans le tableau suivant (tableau 3.4).

Tableau 3.4 : Tableau des paramètres fixés lors de l'étude de la pression de O₂ et leurs valeurs

| Paramètres fixés | Valeurs |
|------------------------------------|---------|
| Température (°C) | 300 |
| Fluence laser (J/cm ²) | 3,5 |
| Énergie laser (mJ) | 60 |
| Spot focal (mm ²) | 1,7 |
| Nombre de pulses | 5000 |

La pression est un paramètre multifactoriel. En effet la pression de fond d'un gaz lors du processus d'ablation par laser pulsé détermine plusieurs choses, dont en premier lieu la concentration du gaz ou de l'élément qui le constitue dans le dépôt. Dans notre cas, le gaz est le dioxygène et sa pression va influencer la stœchiométrie en oxygène de la couche mince de BiVO₄. Ce point est très important car les lacunes en oxygène sont des sites favorables à l'échange de

porteurs de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Deuxièmement, la pression de gaz de fond va influencer la quantité de collision entre la plume de plasma et le gaz donc l'énergie des particules du plasma. En effet, plus la pression va être élevée plus il va y avoir de collision entre les particules du panache de plasma et les particules du gaz donc plus la pression sera élevée moins les particules auront d'énergie à leur arrivée à la surface du substrat. Troisièmement, la pression de gaz va forcer ou non les espèces volatiles produites à la surface de l'échantillon à rester ou non dans le dépôt. Dans notre cas, le bismuth étant très volatil pourrait si la pression dans la chambre est trop faible s'extraire du dépôt et aller se redéposer ailleurs dans la chambre. Enfin, la pression de gaz si le gaz utilisé est réactif peut faire changer le taux de réaction que va avoir le panache de plasma avec le gaz avant de se déposer.

La pression optimale de dioxygène doit donc prendre en compte tous les effets précédemment cités et équilibrer la balance des effets positifs et négatifs. Cependant, le plus probable est que la pression de 45mTorr engendre une quantité de collision qui fixe la bonne énergie des particules pour obtenir le bon compromis entre densité et porosité du film. Afin de comprendre les effets de la pression sur la structure cristalline des dépôts, des caractérisations par diffractions de rayons X ont été menées et ont donné les spectres suivants (Figure 3.9).

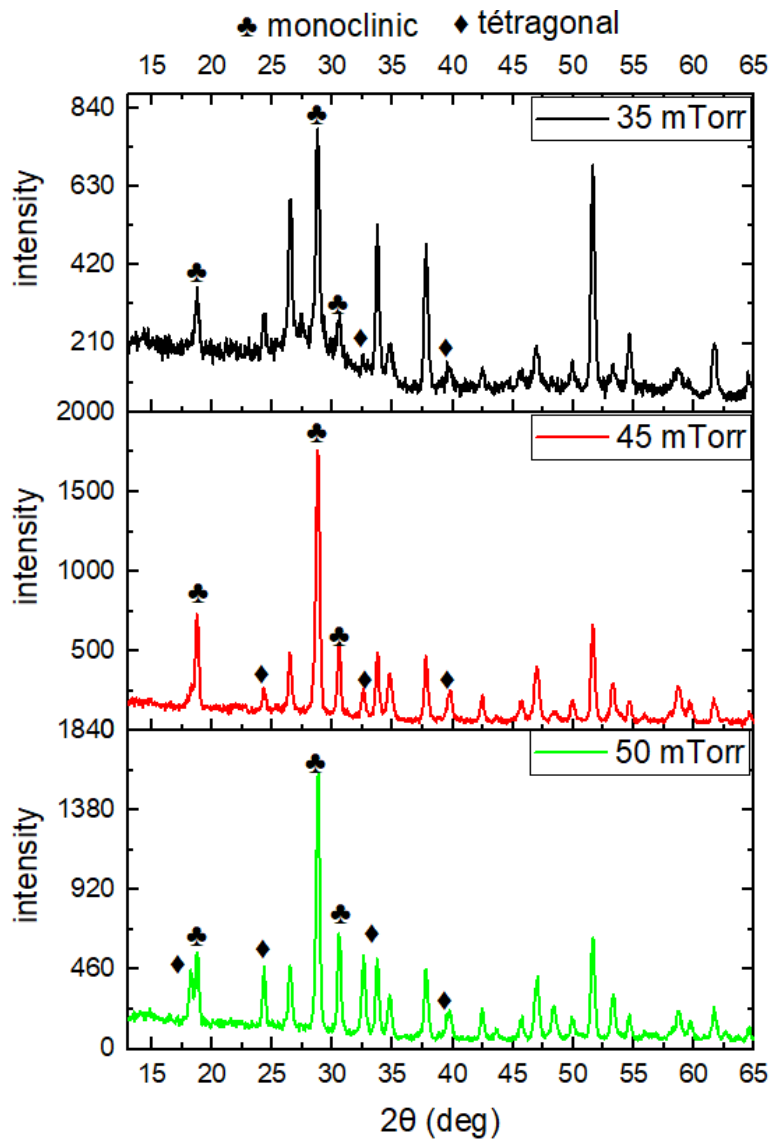


Figure 3.9 : Spectres XRD d'échantillons de Mo-BiVO₄ pour différentes pressions de dépôt

Comme on peut le constater à la lecture de ces spectres de diffraction, l'échantillon déposé à faible pression possède un spectre bien moins intense ; cela peut provenir du fait que la structure est moins cristalline à cause du manque d'oxygène. Les correspondances avec les phases monoclinique et tétragonale sont répertoriées dans le tableau suivant (Tableau 3.5).

Tableau 3.5 : Correspondance des spectres XRD des différentes pression d'O₂ avec les phases monoclinique et tétragonale

| Pression (mTorr) | Correspondance avec la phase tétragonale (ref code 00-014-0133) | Correspondance avec la phase monoclinique (ref code 00-014-0688) |
|-------------------------|--|---|
| 50 | 47 | 55 |
| 45 | 43 | 68 |
| 35 | 14 | 43 |

À la lecture des valeurs de correspondance avec les phases monoclinique et tétragonale, on peut voir que la pression optimale augmente la proportion de phase monoclinique dans la couche mince.

Le troisième paramètre de dépôt étudié est la température du substrat lors du dépôt. Afin d'avoir des températures de dépôt les plus précises possible, le porte échantillon chauffant a été calibré très régulièrement. La température joue un rôle clé par rapport à la formation cristallographique de la couche mince, une haute température facilitant la mise en place d'une construction couche par couche. Cependant si la température est trop élevée, des espèces volatiles comme le bismuth pourraient être déposés puis extraites du dépôt. Il faut donc trouver le juste milieu permettant l'optimisation des performances de la couche mince. Les résultats de la variation de température de dépôt sont montrés dans la Figure suivante, elle représente la densité de photocourant obtenue en fonction du potentiel appliqués à l'électrode pour plusieurs températures de dépôt.

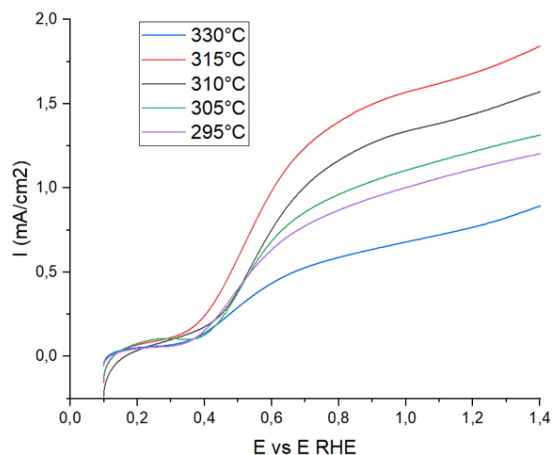


Figure 3.10 : Mesures voltampérométriques de cinq échantillons de Mo-BiVO₄ en illumination avant à paramètres fixés pour cinq températures de substrat différentes lors du dépôt

Après l’observation de ce graphique, on peut observer à quel point le vanadate de bismuth est un matériau sensible à la température. Les paramètres fixés pour l’obtention de la Figure précédente sont répertoriés dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Tableau des paramètres fixés lors de l’étude de la température et leurs valeurs

| Paramètres fixés | Valeurs |
|------------------------------------|---------|
| Pression (mTorr) | 45 |
| Fluence laser (J/cm ²) | 2 |
| Énergie laser (mJ) | 100 |
| Spot focal (mm ²) | 5 |
| Nombre de pulse | 15000 |

La température optimale de substrat lors du dépôt est de 315°C. Cela peut être expliqué par l’étude des spectres XRD de ces échantillons (voir Figure 3.11).

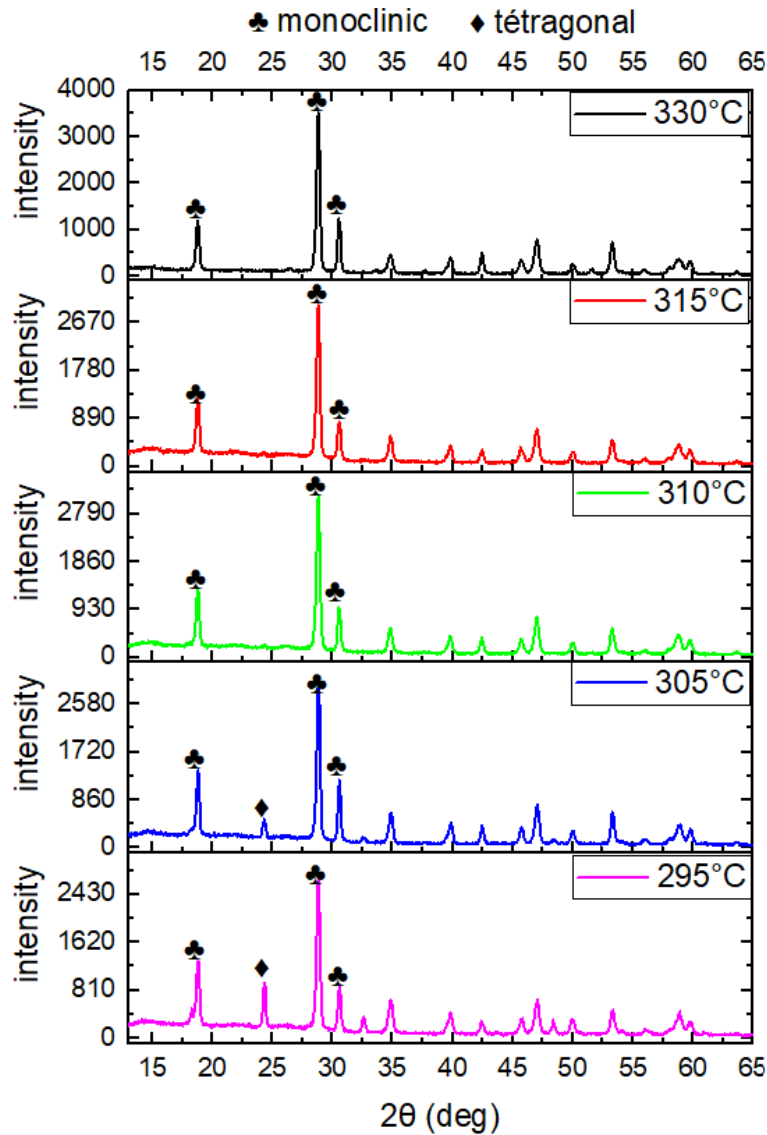


Figure 3.11 : Spectres XRD d'échantillons de Mo-BiVO₄ pour différentes températures de dépôt

Comme on peut le constater, il s'emblerait que l'augmentation de la température entraîne une disparition de la phase tétragonale et une augmentation de l'intensité de la phase monoclinique. Cela semble également vérifié par la correspondance des spectres et des phases données par le logiciel et répertoriée ci-après. Cependant les écarts de correspondance sont très faibles et il est donc très difficile d'assurer que la température n'agit que sur la composition des phases du Mo-BiVO₄.

Tableau 3.7 : Correspondance des spectres XRD des différentes températures de substrat avec les phases monoclinique et tétragonale

| Température (°C) | Correspondance avec la phase tétragonale (ref code 00-014-0133) | Correspondance avec la phase monoclinique (ref code 00-014-0688) |
|------------------|---|--|
| 295 | 50 | 69 |
| 305 | 35 | 68 |
| 310 | Aucune correspondance | 70 |
| 315 | Aucune correspondance | 74 |
| 330 | Aucune correspondance | 80 |

En théorie d'un point de vue cristallographique, les hautes températures devraient donc favoriser de meilleures phases monocliniques donc de meilleures performances photo-électrochimiques. Ceci est vrai pour les valeurs de températures comprises entre 295 et 315°C. Cependant, à 330°C, les performances photoélectrochimiques décroissent, ce phénomène est certainement dû à une modification de la microstructure de la couche mince qui ne peut pas être expliqué par une analyse XRD. Cela provient peut-être du fait qu'à 330°C un autre facteur rentre en compétition avec la qualité de la structure cristalline, par exemple l'évaporation du bismuth au cours du dépôt à cause de sa volatilité élevée.

Pour finir un dernier paramètre a été étudié, il s'agit du taux de répétition aussi appelé nombre de pulses qui correspond au nombre d'impulsions laser envoyées sur la cible au cours du dépôt à fréquence fixe. Ce paramètre est assez simple à optimiser car il ne contribue qu'à une seule valeur de la couche-mince : son épaisseur. En effet, plus le nombre de répétition sera grand plus la quantité totale de matière au cours du dépôt sera importante et donc plus la couche mince sera épaisse. L'épaisseur de la couche mince influe sur ses performances photo-électrochimiques comme on peut le voir sur la figure suivante (Figure 3.12).

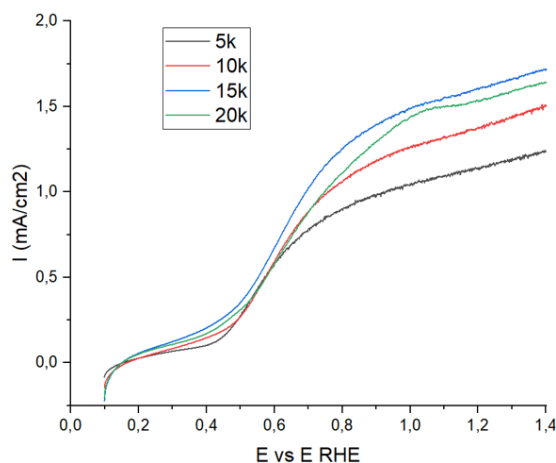


Figure 3.12 : Mesures voltampérométriques de quatre échantillons de Mo-BiVO₄ en illumination avant à paramètres fixés pour quatre nombres de pulses différents lors du dépôt

Pour l'obtention de cette Figure 3.12, tous les paramètres étaient optimaux (voir Tableau 3.8).

Tableau 3.8 : Tableau des paramètres fixés lors de l'étude de l'épaisseur et leurs valeurs

| Paramètres fixés | Valeurs |
|------------------------------------|---------|
| Température | 315 |
| Pression (mTorr) | 45 |
| Fluence laser (J/cm ²) | 2 |
| Énergie laser (mJ) | 100 |
| Spot focal (mm ²) | 5 |

On peut observer sur la figure 3.12 que le nombre de pulses optimal est de 15000. L'épaisseur du semi-conducteur fait entrer en compétition deux paramètres majeurs : la quantité de matériau photo-actif, et la distance maximale à parcourir pour les porteurs de charges. Le premier de ces paramètres doit être maximisé et le second doit être minimisé. Voilà pourquoi il existe un nombre de pulses optimal ou plutôt une épaisseur optimale. Les épaisseurs pour les différents nombres de pulses ont été mesurées par microscopie électronique à balayage (voir Figure 3.13).

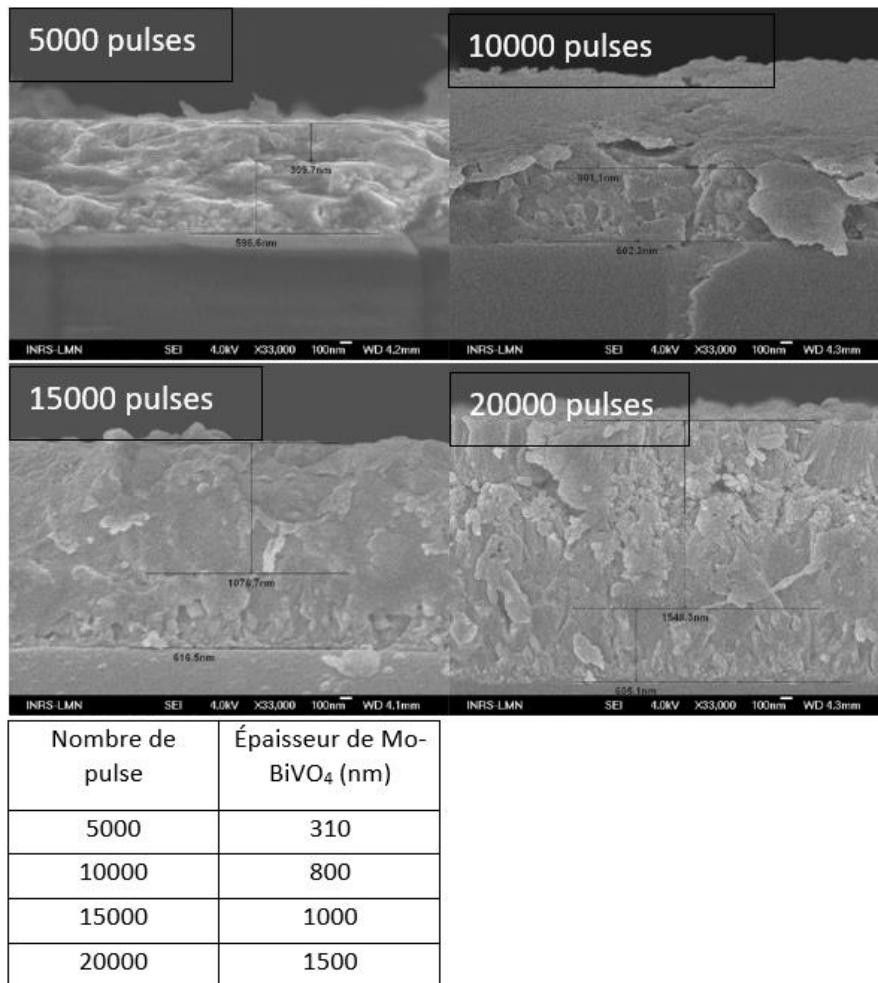


Figure 3.13 : Images de tranches d'échantillons de Mo-BiVO₄ réalisées par microscopie électronique à balayage

L'épaisseur de Mo-BiVO₄ optimale pour optimiser la densité de courant d'une photo-anode est donc d'environ 1 micron.

La couche mince de Mo-BiVO₄ est maintenant optimisée, les paramètres de dépôts optimaux sont répertoriés dans le tableau suivant. Plusieurs échantillons références ont été déposés et testés pour vérifier la répétabilité du dépôt.

Tableau 3.9 : Tableau des paramètres optimisés

| Paramètres fixés | Valeurs |
|------------------------------------|---------|
| Température | 315 |
| Pression (mTorr) | 45 |
| Fluence laser (J/cm ²) | 2 |
| Énergie laser (mJ) | 100 |
| Spot focal (mm ²) | 5 |
| Nombre de pulse | 15000 |

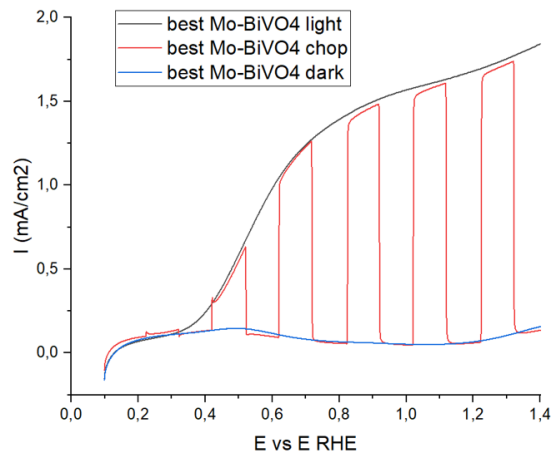


Figure 3.14 : Mesures voltampérométriques d'un échantillon de Mo-BiVO₄ en illumination continu, haché et dans le noir sur sa face avant

L'optimisation du dépôt de cette couche mince nous a permis d'obtenir une densité de photo-courant d'environ 1,5 mA/cm² à 1.23 V par rapport au potentiel de l'électrode normale à hydrogène (voir Figure 3.14).

4 – Études de la couche optimisée de Mo-BiVO₄ par diverses autres techniques

D'autres caractérisations ont également été réalisées pour mieux comprendre les caractéristiques et les propriétés de la couche mince optimisée de Mo-BiVO₄. Par exemple, le

sui de cette optimisation a également pu être réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Il a été observé une corrélation entre l'augmentation de la densité de photo-courant et la diminution de la résistivité totale de l'électrode. En d'autres termes, les paramètres de dépôt ont un impact sur la structure du matériau qui a un impact sur la mobilité et la durée de vie des porteurs de charges qui sont responsables de la densité de photo-courant. Le diagramme de Nyquist d'une électrode de Mo-BiVO₄ référence est présenté sur la Figure 3.15. La fréquence balayée pour obtenir ce diagramme va de 0,1 à 10⁷ Hz pour un potentiel de 0,3 V vs Ag/AgCl.

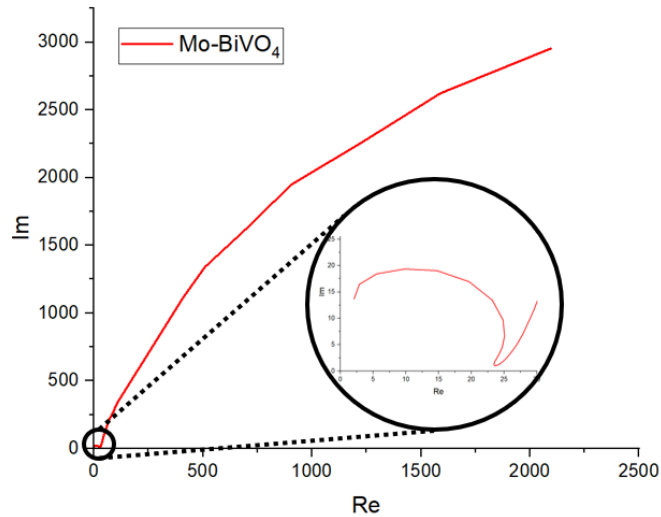


Figure 3.15 : Diagramme de Nyquist d'une électrode référence de Mo-BiVO₄

Ce diagramme est composé de deux arcs de cercles consécutifs.[78] Un circuit équivalent qui modélise ce diagramme a pu être trouvé (voir Figure 3.16). Les valeurs des composants du circuit équivalents sont présentés dans le Tableau 3.10.

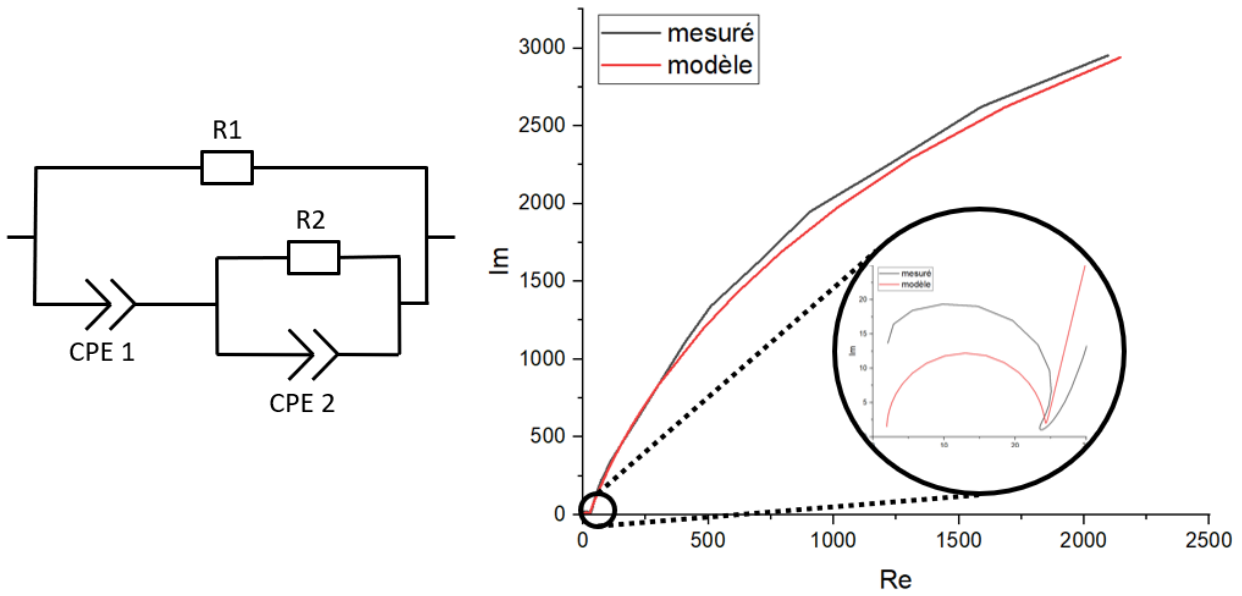


Figure 3.16 : Circuit équivalent d'une électrode référence de Mo-BiVO₄ (à gauche) et tracé de son diagramme de Nyquist pour comparer le modèle et la mesure (à droite)

Tableau 3.10 : Valeurs des composants du circuit équivalents à une électrode référence de Mo-BiVO₄.

| Composants | Valeurs |
|------------|---------|
| R1 | 4500 |
| CPE1-T | 0,002 |
| CPE1-P | 0,9 |
| R2 | 24 |
| CPE2-T | 4,4E-9 |
| CPE2-P | 1,1 |

L'interprétation physique d'un modèle équivalent n'est pas chose aisée, aussi notre interprétation n'est qu'hypothétique. Nous posons l'hypothèse que le contact avec le substrat en FTO est un contact ohmique parfait qui n'engendre pas de résistance de transfert. Nous supposons que la résistance R1 est la résistance globale de la couche mince photo-active ; nous avons pu constater une diminution de cette dernière jusqu'à la valeur de 4500Ω, lorsque les paramètres de dépôt tendent vers leurs valeurs optimales. La CPE1 peut être associée à la

capacité interne du matériau photo-actif. Ces deux premiers éléments correspondent au second arc de cercle (le plus grand) du diagramme de Nyquist. Enfin, nous supposons que l'ensemble en parallèle R2/CPE2 correspond à l'interface électrode/électrolyte, au transfert de charge et à la capacité dû à la zone de charge d'espace. Ce couple correspond au petit arc de cercle visible aux hautes fréquences du diagramme de Nyquist.[79]

Une caractérisation XPS a été effectuée (voir Figure 3.17) sur un échantillon référence afin de vérifier s'il s'agissait bien de vanadate de bismuth et afin de vérifier le pourcentage de dopant dans la couche mince. Les valeurs des concentrations atomiques de chaque élément sont données dans le Tableau 3.11.

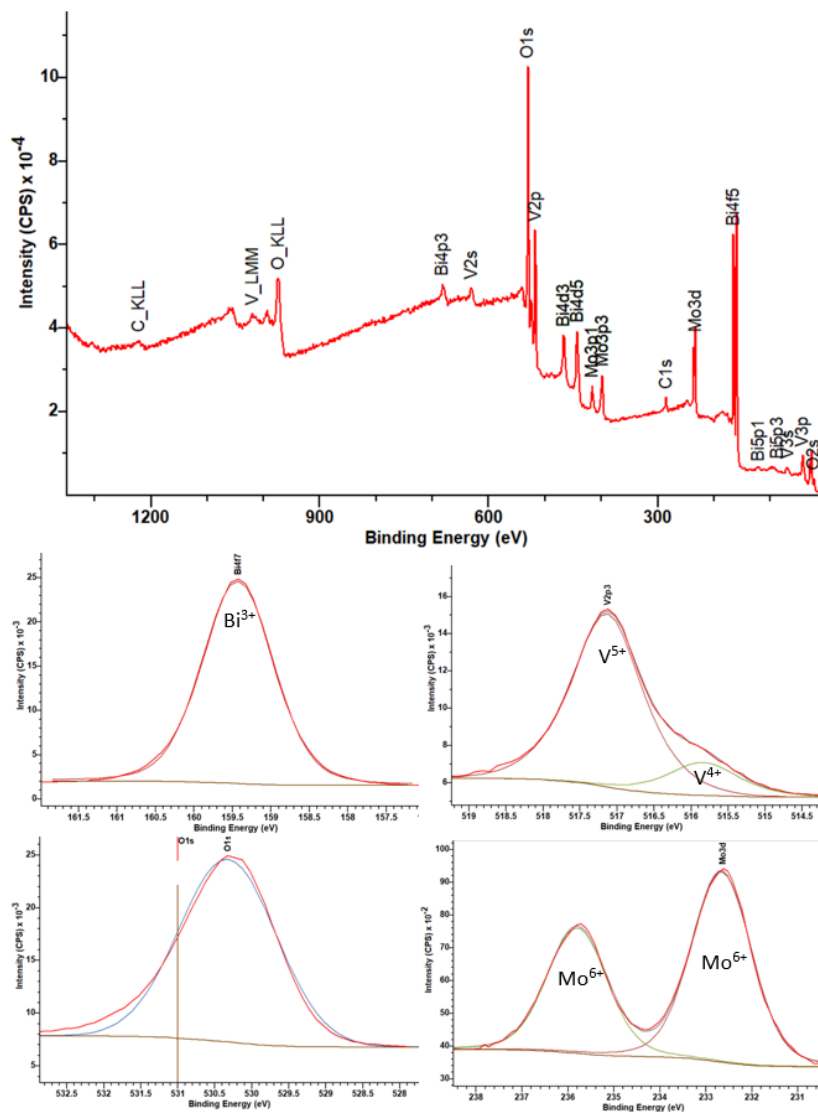


Figure 3.17 : Survol et déconvolution des différents éléments d'un échantillon référence de Mo-BiVO₄

Tableau 3.11 : Tableau des concentrations atomiques de chaque élément dans un échantillon référence de Mo-BiVO₄

| Éléments | Pourcentage atomique (%) |
|----------|--------------------------|
| Bi | 13 |
| V | 22 |
| O | 64 |
| Mo | 1 |

On peut conclure d'après ces analyses que la couche mince déposée ne possède pas la stœchiométrie exacte du vanadate de bismuth. En effet on constate une lacune en Bi qui est un élément volatil, ainsi qu'un excès de vanadium. Ces analyses nous permettent de prouver que la couche mince contient bien du molybdène cependant les quantités en jeu sont trop faibles pour pouvoir être évaluées (une analyse quantitative en XPS peut être réalisée seulement si la proportion de l'élément est supérieure à 2%).

Enfin s'agissant du band-gap, le potentiel de bande plate et la position des bandes de valence et de conduction de la photo-anode référence de MoBiVO₄ ont été déterminés à l'aide de différentes techniques : XPS de la bande de valence et spectroscopie d'absorption UV-Vis ainsi que deux caractérisations photo-électrochimiques dites de Mott-Schottky réalisées à pH neutre.

Le potentiel de bande plate est déterminé par la méthode de Mott-Schottky (Figure 3.18). Il est essentiel de le déterminer car ce potentiel va servir de référentiel entre les différents matériaux de l'électrode multicouche.

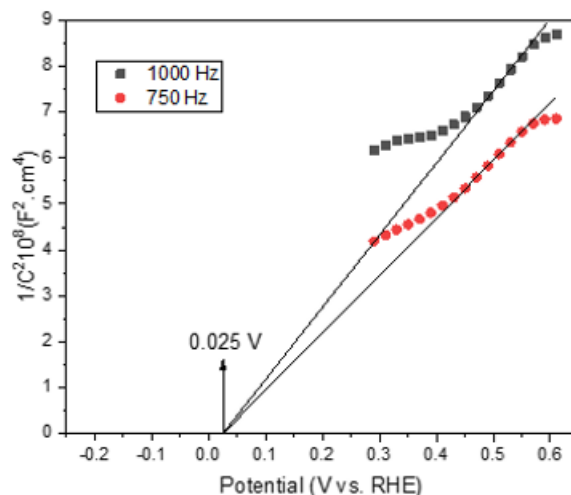


Figure 3.18 : Circuit équivalent d'une électrode référence de Mo-BiVO₄ (à gauche) et tracé de son diagramme de Nyquist pour comparer le modèle et la mesure (à droite)

Par extrapolation des parties linéaires, on peut déterminer un potentiel de bande plate pour le Mo-BiVO₄ de 0,025 Volts.

Le niveau de la bande de valence est déterminé par spectroscopie de photoélectrons induit par rayons X (Figure 3.19). A l'intersection de la pente et de la partie plate du spectre, il est possible d'obtenir l'énergie du haut de la bande de Valence, ici 2,2 eV.

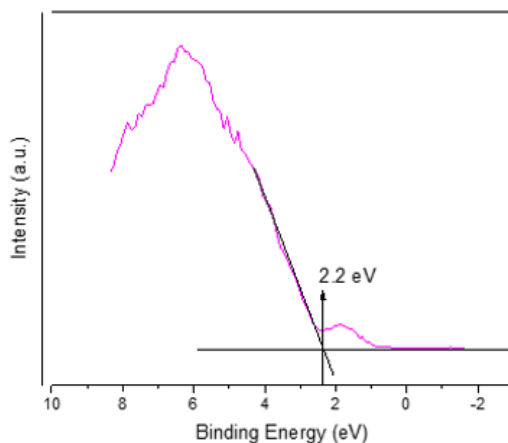


Figure 3.19 : Spectre XPS de la bande de valence de la couche photo-active de vanadate de bismuth dopé au molybdène

Pour finir, le band-gap a été déterminé par spectroscopie UV-Visible. Il suffit pour cela de convertir l'axe des abscisses en eV à l'aide de la formule suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{équation 3.2})$$

Avec E l'énergie, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, ν la fréquence et λ la longueur d'onde. On peut alors déterminer via ce spectre la valeur du band-gap qui est pour le MoBiVO₄ de 2,58 eV (Figure 3.20).

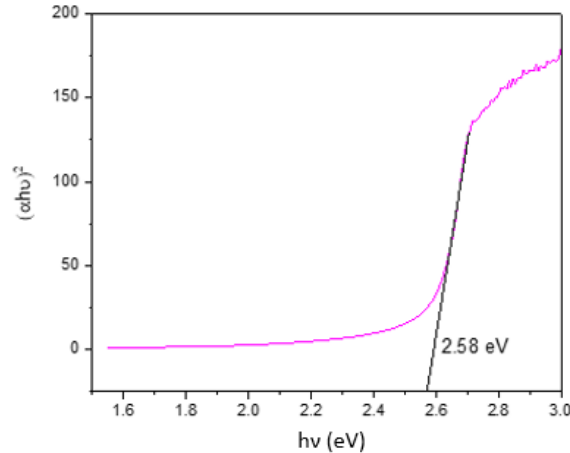


Figure 3.20 : Spectre d'absorption d'un échantillon référence de MoBiVO₄ et lecture de la valeur du band-gap de cet échantillon

Avec les informations récoltées par ces trois mesures, la position des bandes de valence et de conduction est déterminée par les formules suivantes [80] :

$$E_{VBM} = E_F + E_{VB(XPS)} \quad (\text{équation 3.3})$$

$$E_{CBM} = E_{VBM} - E_g \quad (\text{équation 3.4})$$

Avec E_{VBM} et E_{CBM} respectivement les énergies maximales de la bande de valence et minimale de la bande de conduction, E_F le niveau de Fermi du semi-conducteur et $E_{VB(XPS)}$ la valeur obtenue par analyse XPS. Ces valeurs seront utilisées dans la partie suivante pour déterminer les rapports des bandes entre le Mo-BiVO₄ et le VO₂.

5 - Insertion d'une couche ultra-mince de VO₂ bloqueuse de porteurs de charges positifs

Dans cette partie, l'étude et l'optimisation d'une couche de dioxyde de vanadium bloqueuse des porteurs de charges positifs intercalée entre le substrat et le semi-conducteur a été réalisée. D'après la bibliographie que nous avons pu trouver sur des oxydes de métaux utilisés comme couches sélectives de porteurs de charges, les épaisseurs de ces couches doivent être de l'ordre de quelques atomes et posent donc certains problèmes au niveau de la conception.

L'épaisseur de la couche bloqueuse de trous fait rentrer en compétition le blocage des trous et le passage des électrons. Si la couche est trop fine, les électrons peuvent passer librement et les trous sont théoriquement bloqués par leur inaccessibilité à la bande de valence qui doit être à l'inverse de la configuration cascade. Cependant, en pratique, si la couche est trop fine, certains trous arrivent à passer directement à la bande de valence du substrat. A contrario si la couche est trop épaisse, les porteurs de charges positifs sont bloqués mais les électrons risquent d'avoir du mal à atteindre le substrat. Il faut donc optimiser l'épaisseur de cette couche bloqueuse de trous pour que cette compétition mécanistique soit le moins défavorable possible, c'est-à-dire qu'il convient de bloquer les trous au maximum tout en laissant passer un maximum d'électrons.

Plusieurs épaisseurs de dioxyde de vanadium ont donc été déposées sur du FTO, puis elles ont toutes été recouvertes par une couche « référence » de vanadate de bismuth dopé au molybdène. Hormis le fait qu'il faut prendre soin de ne pas suroxyder le dépôt déjà existant de VO_2 lors du dépôt de BiVO_4 , aucun changement dans le protocole n'a été apporté. L'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche de VO_2 sur les performances photo-électrochimiques de notre électrode a été menée à bien et les résultats en sont retranscrits sur la Figure 3.21.

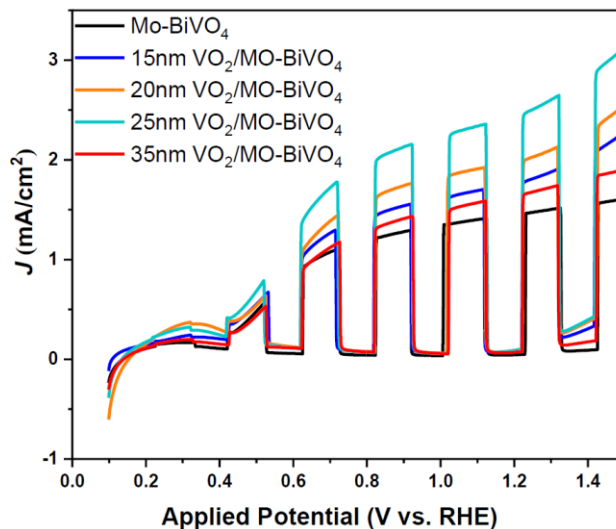


Figure 3.21 : Densité de photocourant en fonction du potentiel appliqué pour différentes épaisseurs de VO_2

L'épaisseur optimale de la couche-mince de VO_2 comme bloqueuse de trous est de 25 nm. Comme on peut le voir sur la Figure 3.21, l'utilisation du dioxyde de vanadium en tant que couche sélectrice de porteurs de charges fait augmenter la densité de courant de 41% (passage

de $1,5 \text{ mA/cm}^2$ à $1,23 \text{ V vs } E_{\text{RHE}}$ à $2,4 \text{ mA/cm}^2$ à $1,23 \text{ V vs } E_{\text{RHE}}$). De plus, en comparaison aux autres matériaux utilisés, l'épaisseur de VO_2 optimale nécessaire est relativement épaisse donc moins complexe à réaliser. Par la suite l'échantillon référence a été répété et plusieurs techniques de caractérisations (XRD, XPS, UV-Vis, et MEB) ont été réalisées sur la couche de Mo-BiVO_4 pour s'assurer que l'intercalation de la couche-mince de VO_2 n'avait rien changé à la couche photo-active.

La spectroscopie d'impédance électrochimique étant une bonne technique de caractérisation pour comprendre les phénomènes liés aux porteurs de charges (voir partie Matériels et méthodes – mesures photo-électrochimiques – spectroscopie d'impédance électrochimique), les électrodes multicouches $\text{VO}_2/\text{Mo-BiVO}_4$ avec différentes épaisseurs de VO_2 ont été analysées (voir Figure 3.22)

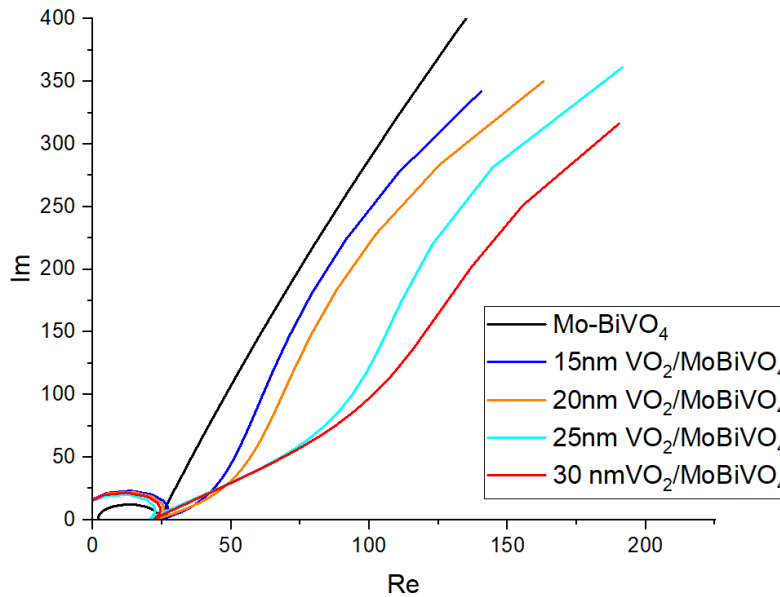


Figure 3.22 : Diagramme de Nyquist d'une électrode référence de Mo-BiVO_4 et d'électrodes multicouches $\text{VO}_2/\text{Mo-BiVO}_4$ pour différentes épaisseurs de VO_2

On constate que l'insertion de la couche bloqueuse en VO_2 engendre un décalage du second arc de cercle, celui représentant la couche de Mo-BiVO_4 . On constate également que l'augmentation de l'épaisseur de la couche ultra-mince de VO_2 exagère ce décalage. Étant donné que la couche de VO_2 est ultra-mince comparativement à la couche de Mo-BiVO_4 , il paraît envisageable de la considérer comme une interface d'un point de vue des porteurs de charges. En ajoutant un élément de Warburg (en mode « open circuit »)[81] au circuit électrique équivalent

de notre système, nous arrivons à obtenir une bonne corrélation entre les diagrammes mesurés et modélisés comme montré sur la Figure suivante.

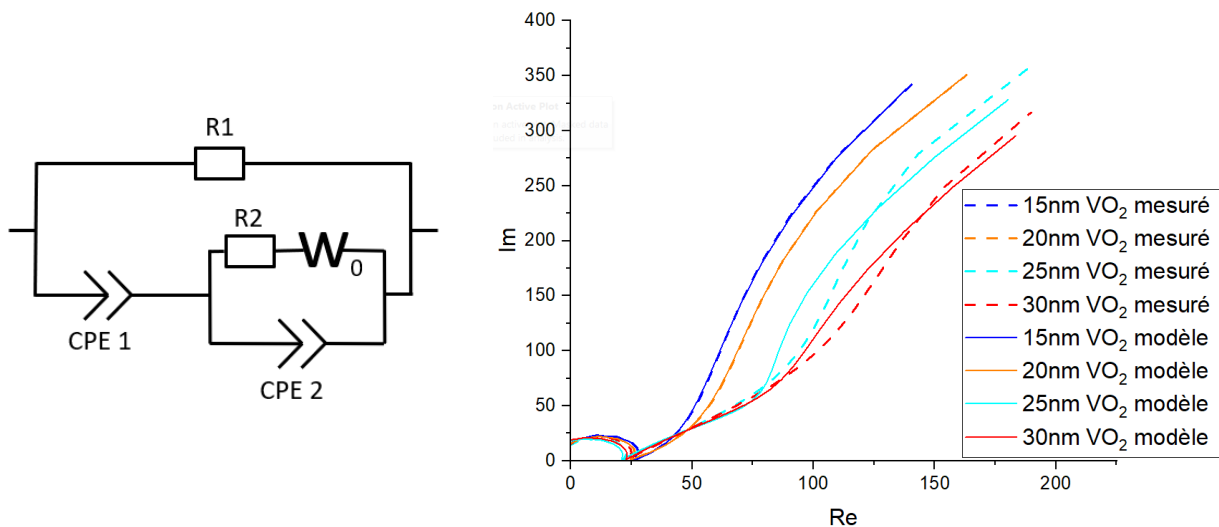


Figure 3.23 : Circuit équivalent des électrodes VO₂/Mo-BiVO₄ (à gauche) et tracés de leurs diagrammes de Nyquist pour comparer les modèles et les mesures (à droite)

Les valeurs des composants en fonction de l'épaisseur de VO₂ sont présentées dans le tableau suivant (Tableau 3.12).

Tableau 3.12 : Valeurs des composants du circuit équivalents aux électrodes de VO₂/Mo-BiVO₄ pour plusieurs épaisseurs de VO₂

| | R1 | CPE1-T | CPE1-P | R2 | CPE2-T | CPE2-P | W _o -R | W _o -T | W _o -P |
|--------------------------------|------|--------|--------|----|---------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|
| VO₂ 15nm | 1160 | 0,004 | 0,4 | 25 | 3,0E-11 | 1,3 | 5E-4 | 2,4E-6 | 0,58 |
| VO₂ 20nm | 954 | 0,003 | 0,4 | 24 | 2,5E-11 | 1,3 | 2E-4 | 1,9 E-6 | 0,61 |
| VO₂ 25nm | 650 | 0,001 | 0,5 | 20 | 1,8E-11 | 1,4 | 4E-6 | 1,6 E-6 | 0,79 |
| VO₂ 30nm | 638 | 0,001 | 0,5 | 23 | 2,0E-11 | 1,3 | 3E-6 | 2,3 E-6 | 0,81 |

Si l'on suppose que l'interprétation du schéma équivalent reste la même que pour la couche de Mo-BiVO₄, c'est-à-dire : R1 est la résistance globale de l'électrode (ici VO₂ et Mo-BiVO₄

le FTO étant en contact ohmique parfait), CPE1 est la capacité du matériau photo-actif et R2 et CPE2 sont relatifs à l'interface électrode/électrolyte, alors nous pouvons supposer que la couche de VO₂ peut être modélisée par un élément de Warburg. Physiquement cela peut avoir du sens si l'on considère la couche ultra-mince de VO₂ comme une interface car aux interfaces sont présentes des zones de charges d'espaces liées à une rupture de continuité des concentrations des porteurs. Ces zones de charges d'espace (ZCE) peuvent engendrer un champ électrique interne. Le passage des électrons dans ce champ interne pourrait donc être assimilé au passage des électrons dans une zone de diffusion, qui peut être modélisé par un élément de Warburg.

Nous pouvons alors analyser l'impact de l'augmentation de l'épaisseur de la couche bloqueuse de trous sur les différents composants du circuit équivalent. Ainsi augmenter l'épaisseur de VO₂ engendre une diminution de la résistance globale de l'électrode (R1 diminue quand l'épaisseur augmente). Sur l'élément de Warburg en lui-même, l'augmentation de l'épaisseur engendre une diminution de la résistance de diffusion. On peut imaginer que l'augmentation de l'épaisseur fait augmenter le champ électrique interne, ainsi les électrons passent plus facilement à travers la couche de VO₂ ce qui se traduit par une diminution de la résistance de diffusion. Également, lorsque l'épaisseur augmente, le comportement de l'élément de Warburg passe de plutôt diffusif à capacitif, le VO₂ n'étant pas un bon conducteur ; si son épaisseur augmentait trop, il se comporterait plus comme un diélectrique. Enfin, l'augmentation de l'épaisseur de la couche sélectrice de porteurs de charge engendre un passage par le minimum de temps de diffusion pour la meilleure épaisseur, à savoir 25 nm. Ce dernier phénomène peut s'expliquer comme étant une combinaison de la diminution de la résistance de diffusion et du changement de comportement de la couche de VO₂ de diffusif à capacitif. Ainsi en prenant en compte tout ce qui a été dit, il est possible de supposer que le circuit équivalent de la Figure 3.23 est partiellement représentatif d'une réalité physique pour les porteurs de charges dans une électrode VO₂/Mo-BiVO₄.

De la même façon que pour la couche de Mo-BiVO₄, la position du niveau de bande plate, de la bande de valence ainsi que de la valeur du band-gap ont été déterminés pour une couche ultra-mince de VO₂ seule (voir Figure 3.24). Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ont été déterminés à l'aide des équations 3.3 et 3.4.

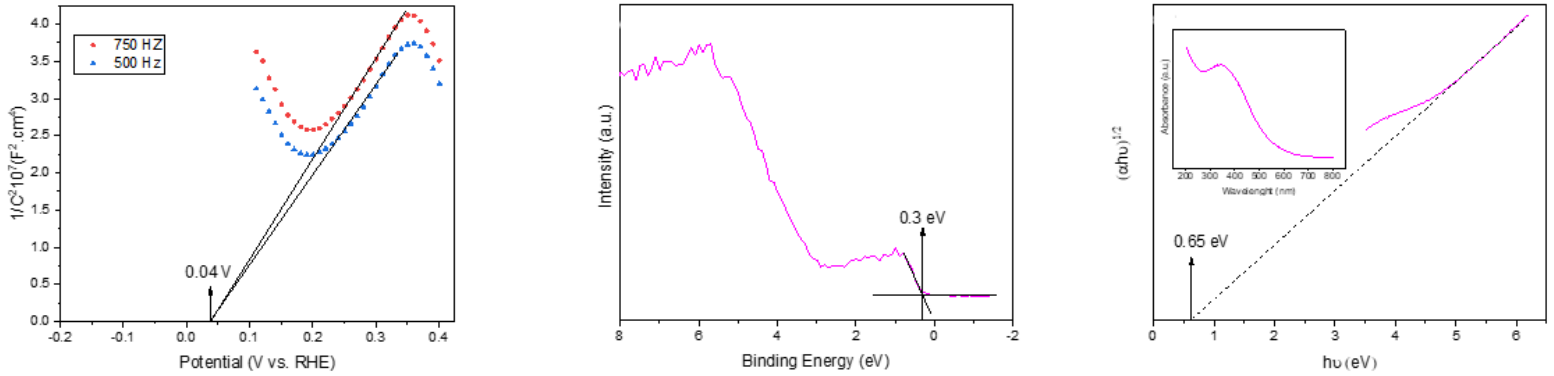


Figure 3.24 : Courbes de Mott Schottky de la couche de VO₂ à 500 et 750 Hz mesurées dans l'électrolyte de travail à pH neutre, pour déterminer le niveau du potentiel de bande plate (à gauche), spectre XPS de la bande de valence du VO₂ (au milieu), spectre UV-Visible de la couche de VO₂ pour en déterminer le band-gap.

À l'aide de ces résultats et des résultats de positions de bandes de la couche de MoBiVO₄, il est désormais possible de déterminer le rapport de bande entre le VO₂ et le Mo-BiVO₄ dans la photo-anode VO₂/Mo-BiVO₄ (voir Figure 3.25).

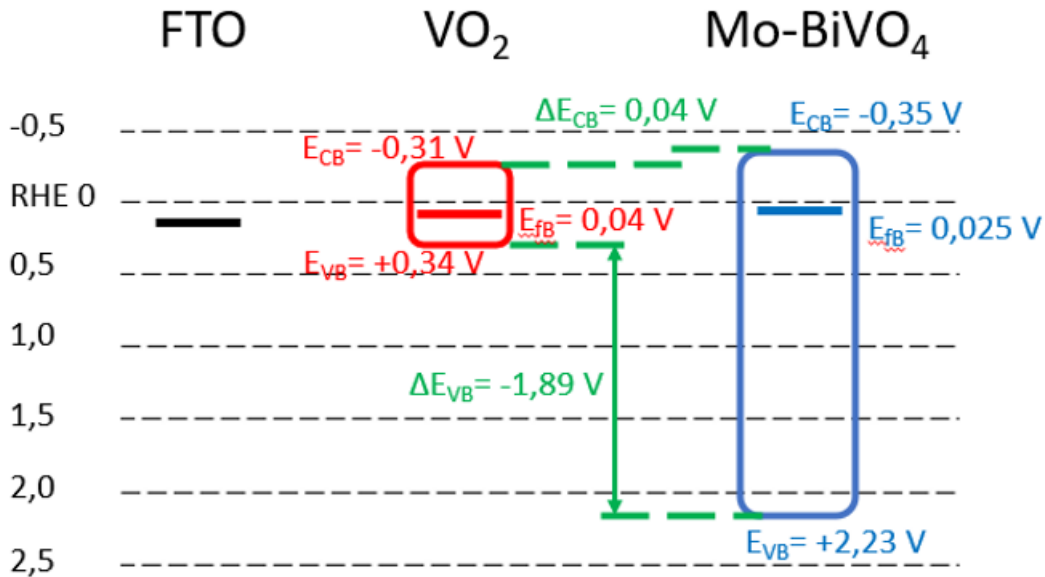


Figure 3.25 : Schéma illustrant les rapports de bandes de la photoanode multicouche

La différence d'énergie entre les niveaux de bandes de conduction est bien orientée, c'est-à-dire que du fait de la position en cascade des bandes de conduction, les électrons générés dans la partie photo-active peuvent accéder à la couche sélectrice puis au substrat conducteur. De plus

la différence d'énergie entre les deux bandes de conduction est faible. Pour les bandes de valence cependant, la différence entre ces dernières est élevée : 1,89 V. Ce grand gap énergétique va empêcher les trous présents sur la bande de valence du MoBiVO₄ d'accéder à la bande de valence du VO₂. Les porteurs de charges positifs ne pouvant pas aller plus loin, le phénomène de recombinaison aux interfaces est donc limité du fait de l'architecture de cette photo-anode. Ces résultats démontrent la capacité du dioxyde de vanadium à pouvoir servir de couche sélectrice de porteurs de charges positifs.

Après mon départ de l'INRS, Amir Mirzaei, Post-Doc travaillant sur ce projet, a mesuré le potentiel de surface par microscopie à sonde de Kelvin, sous illumination et dans le noir pour les photo-anodes Mo-BiVO₄ et VO₂/Mo-BiVO₄. Il a constaté que l'ajout de cette couche sélectrice aurait un effet « miroir » pour les porteurs de charges positifs en redirigeant ces derniers vers la surface de l'électrode (voir Figure 3.26).

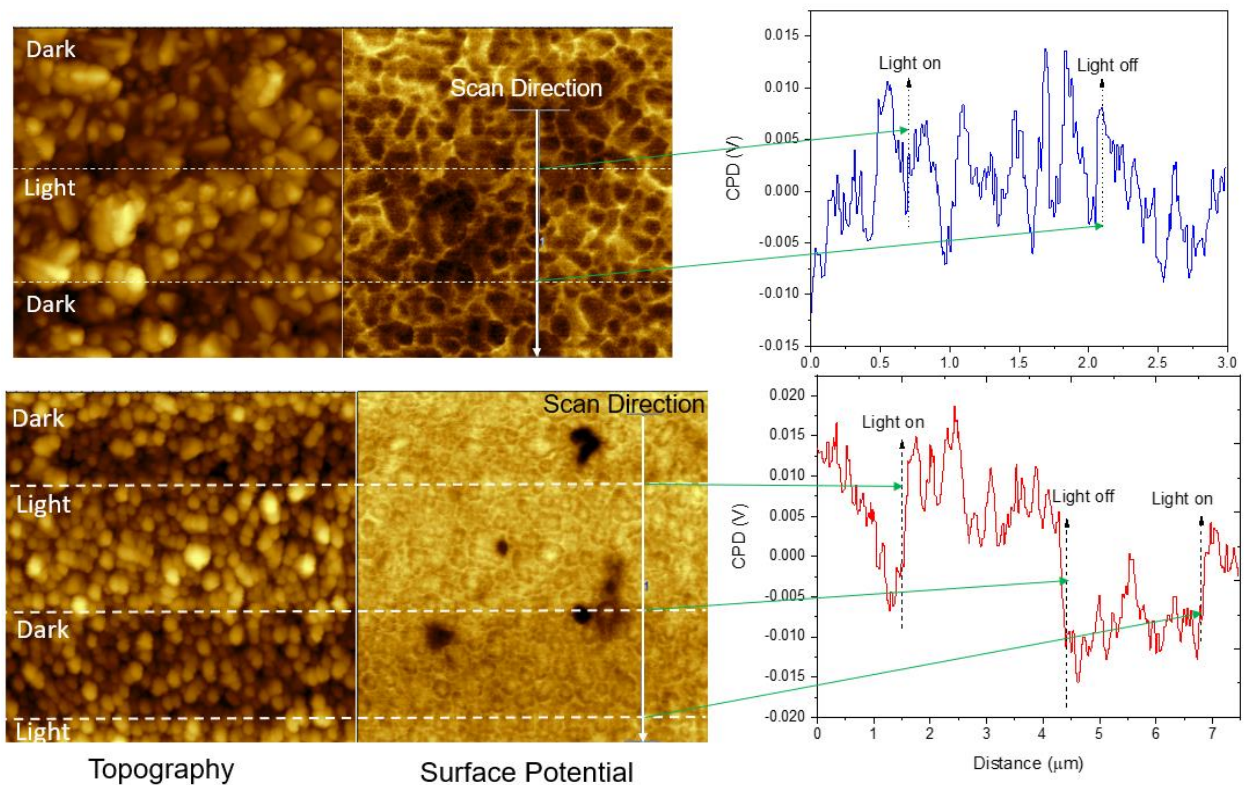


Figure 3.26 : Imagerie de surface (à gauche) et mesure de potentiel (à droite) réalisées par sonde de Kelvin à la surface d'une électrode référence de MoBiVO₄ (en haut), et Imagerie de surface et mesure de potentiel réalisées par sonde de Kelvin à la surface d'une électrode VO₂/MoBiVO₄ (en bas)

En effet, lors de l'éclairement de l'électrode, dans le cas de la présence de la couche sélectrice, une augmentation du potentiel de surface est détectée. Cette augmentation de potentiel n'est pas observée en l'absence de la couche de VO₂ pourtant les couches photo-actives sont identiques, on peut donc supposer que la génération de porteurs de charges par la couche de Mo-BiVO₄ est identique. L'augmentation du potentiel de surface en cas d'éclairement semble donc provenir d'un effet miroir généré par la présence de la couche sélectrice de porteurs de charges en VO₂. Pour mieux comprendre ce phénomène, Amir a réalisé des mesures du travail d'extraction par spectrométrie photo-électronique UV. Ce travail correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un électron du niveau de Fermi d'un matériau. Il a supposé constant le travail d'extraction du FTO. Il a ainsi noté que l'ajout de la couche ultra-mince de dioxyde de vanadium entraîne une augmentation du travail d'extraction de la photo-anode. Donc le niveau de Fermi de l'électrode avec la couche de VO₂ est plus bas que celui de l'électrode référence de Mo-BiVO₄ sans couche séparatrice (voir Figure 3.27 a). De cela découle le fait, qu'à l'interface, lorsque les niveaux de Fermi s'alignent, la courbure de bande pour l'électrode VO₂/Mo-BiVO₄ est plus importante (voir Figure 3.27 b). Or une courbure de bande plus importante engendre un champ électrique interne plus important. Il est donc possible de supposer que c'est ce champ électrique interne plus important qui est responsable de l'effet « miroir » observé sur l'électrode VO₂/Mo-BiVO₄. Pour résumer, Amir suppose que l'ajout de la couche de VO₂ engendre un champ électrique interne et donc une région de charge d'espace favorable à l'injection des électrons dans le substrat conducteur et des trous vers la surface (ou l'interface électrode/électrolyte).

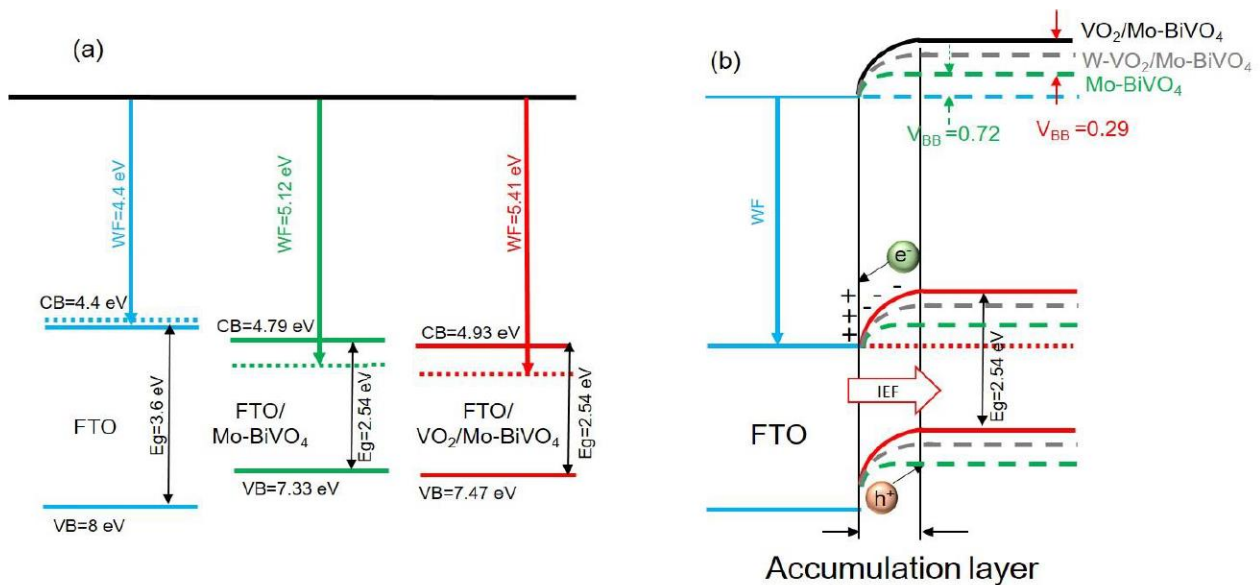


Figure 3.27 : Positions des bords des bandes et du travail d'extraction (WF) (à gauche) et courbure de bande à l'interface entre le FTO et le VO₂/Mo-BiVO₄

Pour conclure, le dopage au molybdène et l'optimisation des paramètres de dépôts de la couche mince photo-active de vanadate de bismuth ont permis d'atteindre un photocourant maximum de 1.5A (à 1.23V vs E_{RHE}) avec un éclairage en face avant. De plus, l'utilisation du dioxyde de vanadium comme couche sélectrice de porteurs de charges positifs a été démontrée. En effet, l'intercalation de 25nm de VO_2 entre le substrat et le $Mo-BiVO_4$ a permis une amélioration de 44% du photocourant (à 1.23V vs E_{RHE}). D'autres part, des analyses complémentaires ont permis de mettre en évidence la présence d'un champ électrique interne induit par l'ajout de la couche ultra-mince de VO_2 ce qui est bénéfique au transfert de charge interfacial.

CHAPITRE 4 : CARACTERISATIONS FONCTIONNELLES DES PHOTO-ANODES

Dans cette partie, réalisée à l'institut Européen des membranes à Montpellier, nous allons nous concentrer sur les caractérisations fonctionnelles des électrodes, c'est-à-dire la capacité qu'ont les électrodes qui ont été conçues à l'INRS à produire du dihydrogène et, ou à dégrader des polluants présents dans l'électrolyte (voir Chapitre 2 partie 3-1)

1 - Photo-production de dihydrogène

Cette sous partie est consacrée à la quantification de dihydrogène que sont capables de produire les électrodes de Mo-BiVO₄ et de VO₂/Mo-BiVO₄. Les électrodes sont donc installées dans la cellule photo-électrochimique face à la fenêtre en quartz et baignent dans un électrolyte classique composé de Na₂SO₄ à une concentration de 0,5 mol/L et de Na₂SO₃ à la même concentration. Le sulfate de sodium est utilisé pour assurer la conductivité ionique de l'électrolyte. Le sulfite de sodium lui est un agent sacrificiel de trou, c'est-à-dire qu'il va consommer les trous qui arrivent à la surface de la photo-anode. Cela permet d'éviter une accumulation de porteurs de charges positifs à l'interface électrode/électrolyte et ainsi d'éviter des phénomènes de recombinaisons qui sont néfastes à la production de bon photo-courant et donc à la production de dihydrogène. Cependant, cet agent sacrificiel annihile toute production de dioxygène. L'électrolyte étant donné la présence de sulfite de sodium possède un pH basique de 9 ; on adapte donc le potentiel appliqué à l'électrode de travail avec l'équation de Nernst (équation 3.1) pour que ce dernier par rapport à l'électrode de référence à l'hydrogène soit de 1,43 V. Cette valeur a été choisie car elle correspond au potentiel d'oxydation de l'eau qui est de 1,23 V plus un sur-potentiel anodique ou cathodique de 0,2 V qui provient du montage expérimental. L'étanchéité de la cellule est contrôlée à chaque mesure et une purge à l'He du ciel gazeux et de l'électrolyte sont effectuées afin de respectivement évacuer au maximum la présence d'air dans ce dernier et évacuer toute traces de gaz dissous dans la solution électrolytique. La mesure dure 4 heures et est effectuée avec un appareil de micro-GC. Cet appareil et son logiciel d'analyse (Soprane 2) sont étalonnés avec une bouteille de gaz étalon. Les chromatogrammes fournis par le logiciel sont intégrés d'après la courbe de calibration. On obtient alors un pourcentage volumique à l'instant de la mesure qui est représentatif des volumes de gaz en présence dans le ciel gazeux de la cellule photo-électrochimique. Pour obtenir ces volumes de gaz, il suffit de multiplier les

pourcentages volumiques par le volume réel du ciel gazeux. La production de dihydrogène est ensuite exprimée en $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ via la formule suivante :

$$V_{H_2 \text{ produit}} = \frac{\frac{V\%}{100} \times V_{\text{ciel gazeux}}}{V_{\text{molaire } H_2} \times S_{\text{électrode}}} \quad (\text{équation 4.1})$$

Avec $V_{\text{ciel gazeux}}$ en m^3 , $V_{\text{molaire } H_2} = 2,24 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$, et $S_{\text{électrode}}$ la surface opérationnelle de l'électrode en m^2 (voir partie : procédés de fabrication et d'analyse d'une photo-anode).

Les capacités de production de dihydrogène ont été mesurées pour une électrode référence de Mo-BiVO_4 et pour une électrode référence de $\text{VO}_2/\text{Mo-BiVO}_4$. Les résultats sont présentés ci-après.

Pour l'électrode de référence de vanadate de bismuth dopé au molybdène, les graphiques de photo-courant mesuré lors de la mesure et de production de dihydrogène sont présentés sur la Figure 4.1.

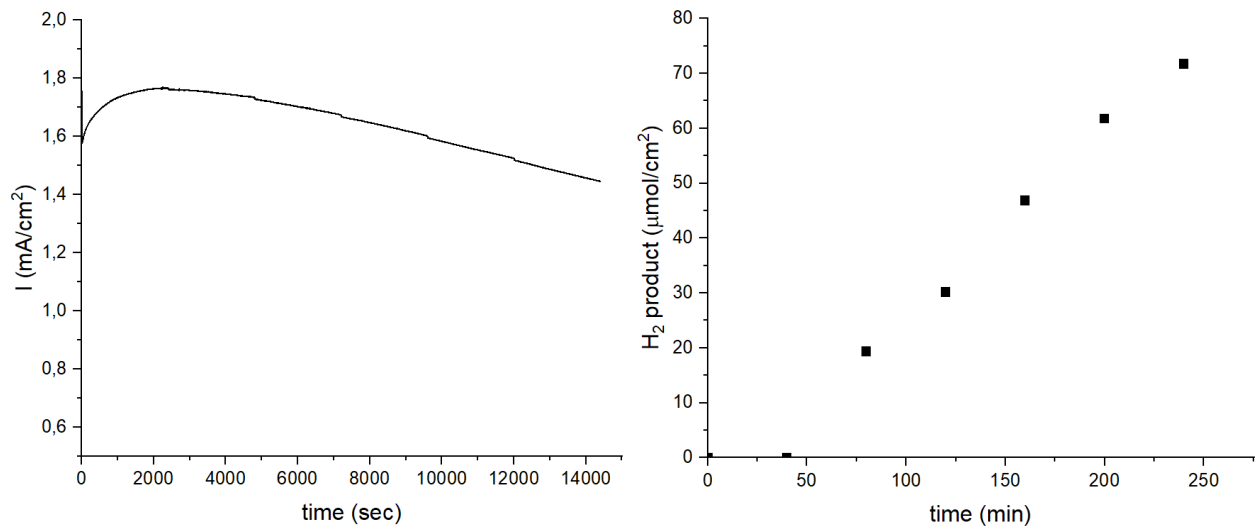


Figure 4.1 : Photo-courant généré par une électrode de Mo-BiVO_4 au cours du temps pour un potentiel appliqué de $1,43\text{V}$ vs E_{RHE} (à gauche) et quantité de dihydrogène produite en $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ au cours du temps (à droite)

À partir de la courbe de chronoampérométrie, il est possible d'établir la valeur théorique de dihydrogène que l'on peut produire avec ce photo-courant avec la formule suivante :

$$n_{H_2 \text{ théorique}} = \frac{I * 3600}{F \times n_{\text{électrons}}} \quad (\text{équation 4.2})$$

Avec I le photo-courant généré en A/cm^2 , 3600 le nombre de secondes dans 1 heure, F la constante de Faraday = 96485,3 sA/mol , et $n_{\text{électrons}}$ le rapport stœchiométrique du nombre d'électrons nécessaires pour former une molécule H_2 ici 2.

Ainsi, en prenant $1,5 \text{ mA/cm}^2$ comme valeur moyenne du photo-courant généré sur les 4 heures, la quantité théorique de dihydrogène produit est de $27,98 \mu\text{mol/cm}^2.h$, or en réalité d'après la courbe de production, la quantité réelle de dihydrogène produit est de $17,93 \mu\text{mol/cm}^2.h$. Il est maintenant possible d'établir le rendement faradique de cette production en divisant la valeur réelle par la valeur théorique. On obtient ainsi une valeur théorique de 64%. Ce résultat un peu décevant peut s'expliquer par le fait que les quantités de gaz générés sont faibles et donc difficilement précises.

Pour l'électrode multicouche $VO_2/Mo-BiVO_4$, les résultats de production d'hydrogène sont présentés sur la figure 4.2.

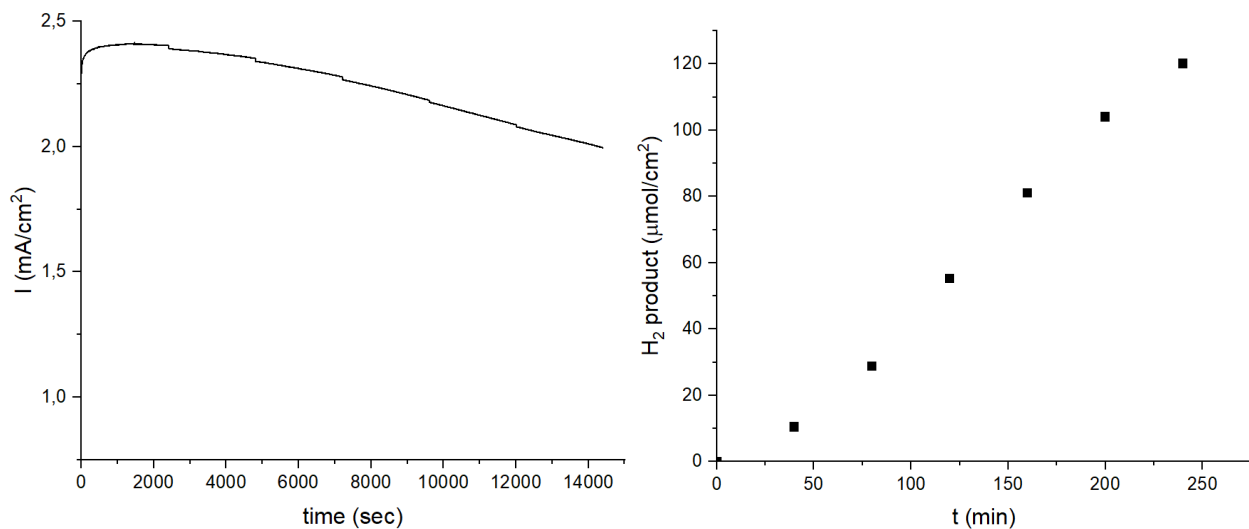


Figure 4.2 : Photo-courant généré par une électrode de $VO_2/Mo-BiVO_4$ au cours du temps pour un potentiel appliqué de $1,43V$ vs E_{RHE} (à gauche) et quantité de dihydrogène produite en $\mu\text{mol/cm}^2$ au cours du temps (à droite)

De la même façon que précédemment, il est possible de déterminer le rendement faradique de cette production : $H_{2 \text{ théorique}} = 39,18 \mu\text{mol/cm}^2.h$ en prenant $2,1 \text{ mA/cm}^2$ comme photo-courant moyen et $H_{2 \text{ réel}} = 30,03 \mu\text{mol/cm}^2.h$. On a donc un rendement faradique de 77%.

On constate que l'ajout de la couche mince bloqueuse de porteur de trous entraîne une augmentation de 40% de la production de dihydrogène sur 4 heures, ce qui correspond à la même

amélioration que le photo-courant (voir Figure 4.3). On note également un accroissement du rendement faradique.

Les productions atteintes sont de l'ordre de grandeur des valeurs que l'on peut trouver dans la littérature (voir Chapitre 1 partie 5). D'après le département des énergie des États Unis, l'objectif à atteindre pour rendre cette méthode de production commercialisable est celui d'une production de $150 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$. [82]

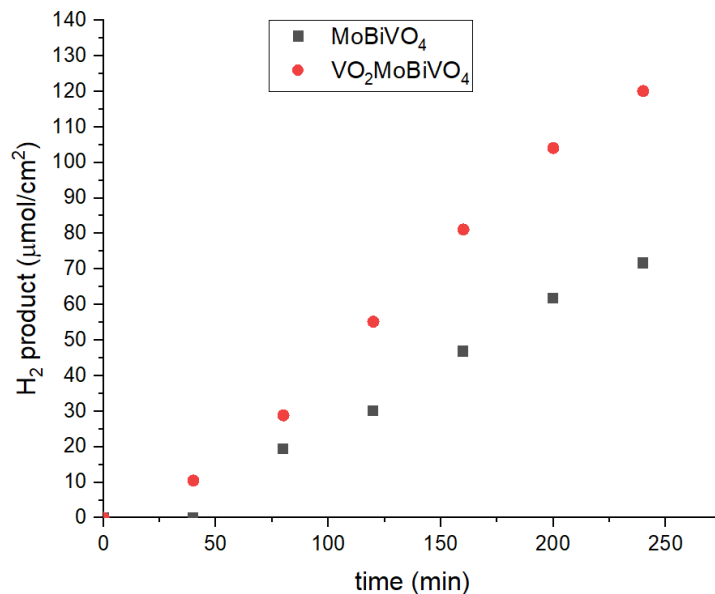


Figure 4.3 : Production de dihydrogène au cours du temps pour une électrode avec une couche bloqueuse en VO₂ (en rouge) ou sans (en noir)

2 - Photo-dégradation d'un polluant aqueux

Cette sous partie est axée sur la capacité des électrodes de Mo-BiVO₄ et de VO₂/Mo-BiVO₄ à dégrader des polluants organiques aqueux. Le polluant qui a été retenu pour mener cette étude est l'AO7 pour acide orange 7. Ce polluant dont la structure est présentée sur la Figure 4.4, est un colorant de couleur orange comme son nom l'indique. Il n'est certes pas très représentatif d'un polluant réel que l'on pourrait retrouver dans des eaux usées d'usines chimiques ou pharmaceutiques, mais le suivi de sa dégradation est facile à mettre en place du fait de son absorption dans le visible à 486 nm.

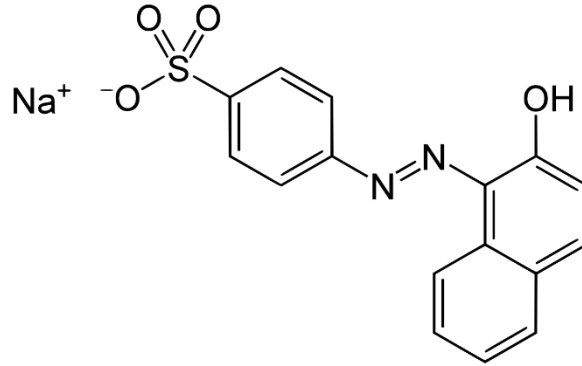


Figure 4.4 : Structure de la molécule d'acide orange 7

Le domaine de la photo-dégradation de polluant est un domaine complexe car plusieurs phénomènes peuvent être responsables de la dégradation du polluant étudié. En effet, le contaminant peut être dégradé sous l'effet de la lumière, c'est la photolyse. Des photons assez énergétiques peuvent rompre des liaisons de la molécule. Cette dernière, la molécule polluante, peut aussi réagir avec des espèces radicalaires. Ces espèces sont très réactives et peuvent être créées en réagissant avec des charges au contact des électrodes de la cellule PEC. Enfin, la molécule peut aussi directement réagir à la surface des électrodes en absorbant des charges ce qui peut la détériorer. Dans notre étude, afin de mieux comprendre le phénomène de dégradation de l'AO7, nous avons découpé le système en étudiant dans un premier temps, seulement la photolyse, en exposant l'électrolyte pollué à une lampe Xénon en absence de matériau photo-actif. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la photocatalyse, une photoanode étant immergée et exposée à la source lumineuse. Dans un troisième et dernier temps, nous avons étudié la photoélectrocatalyse par l'application d'un potentiel à la photo-anode. Le potentiel a été fixé à 1,43 V par rapport à l'électrode réversible à l'hydrogène comme pour la production de dihydrogène (voir partie production de dihydrogène).

Dans cette partie, l'électrolyte utilisé est composé de Na_2SO_4 à 0,5 mol/L et d'AO7 concentré à environ 10 ppm. L'électrolyte ne contenant pas l'agent sacrificiel Na_2SO_3 , aucune production de dihydrogène n'a pu être observée pour cette étude. Pour toutes les mesures de dégradation, l'électrolyte est introduit dans la cellule PEC puis mis en circulation toujours à la même vitesse. Également, pour toutes les mesures, la PEC est éclairée par une lampe Xénon d'une irradiance proche d'un soleil soit environ 100 mW/cm^2 . De plus, les mesures commencent 30 minutes avant l'exposition à la lampe afin de quantifier une éventuelle adsorption du polluant à la surface de la photo-anode. Afin de pouvoir comparer les résultats entre les électrodes, la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte est similaire pour toutes les photo-anodes lors

des mesures de dégradation et est d'environ $0,6 \text{ cm}^2$. Enfin, le suivi des dégradations pour l'AO7 a été réalisé par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde de 486 nm qui est le maximum d'absorption de cette espèce.

Les résultats de dégradation photolytique, photocatalytique et photo-électrocatalytique de l'AO7 pour l'électrode de Mo-BiVO_4 sont présentés sur la Figure 4.5.

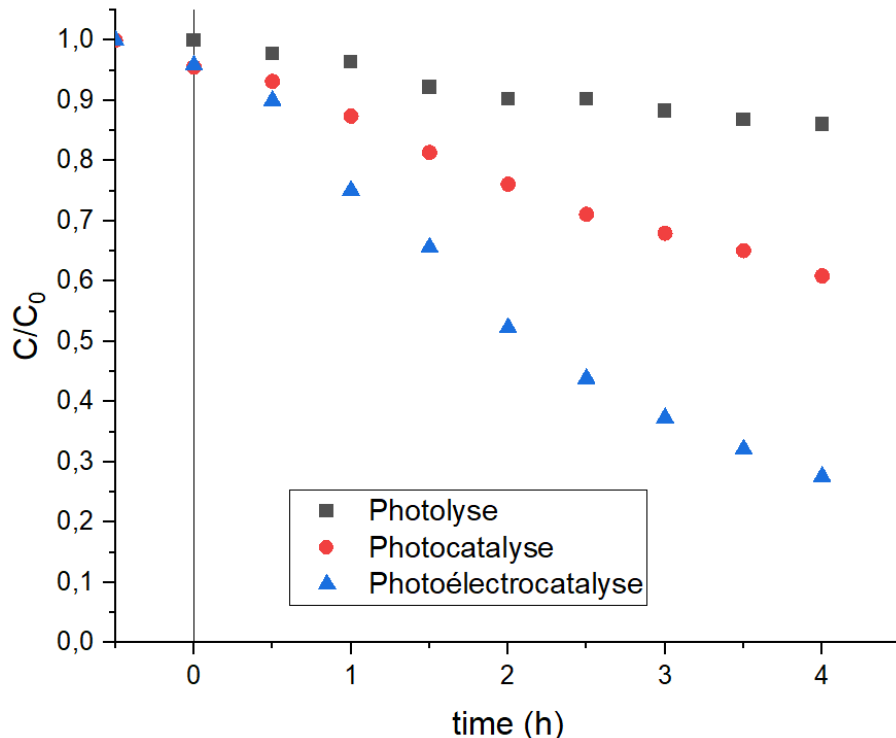


Figure 4.5 : Suivi par spectroscopie UV-Visible à 486 nm de la dégradation de l'AO7 au cours du temps pour différentes techniques de dégradation avec une photo-anode Mo-BiVO_4

Comme le montre la Figure 4.5, une hiérarchie logique des procédés de dégradation est observée, avec un taux de dégradation de l'AO7 d'autant plus important que le procédé gagne en complexité : photolyse < photocatalyse < photo-électrocatalyse. En l'absence de matériau photo-actif, la dégradation photolytique de l'AO7 est de l'ordre de 15% en 4 h, ce qui est cohérent par rapport aux données de la littérature.[83] L'ajout de la photo-anode permet de monter à 40% de dégradation en 4h, démontrant ainsi le caractère photo-catalytique du matériau Mo-BiVO_4 étudié. Néanmoins, un tel taux de dégradation photo-catalytique n'est pas très compétitif ; il est lié aux propriétés intrinsèques du BiVO_4 et plus précisément du fait que ce matériau possède une mauvaise cinétique. Enfin, la photo-électrocatalyse permet une décontamination à hauteur de 75% en 4 heures. Ainsi, la composante électrique c'est-à-dire l'application d'un potentiel à la

cathode est responsable d'une grande amélioration de la dégradation de l'AO7 comparé à la dégradation photocatalytique

Les résultats de dégradation photolytique, photocatalytique et photoélectrocatalytique de l'AO7 pour l'électrode de VO₂/Mo-BiVO₄ sont présentés sur la Figure 4.6.

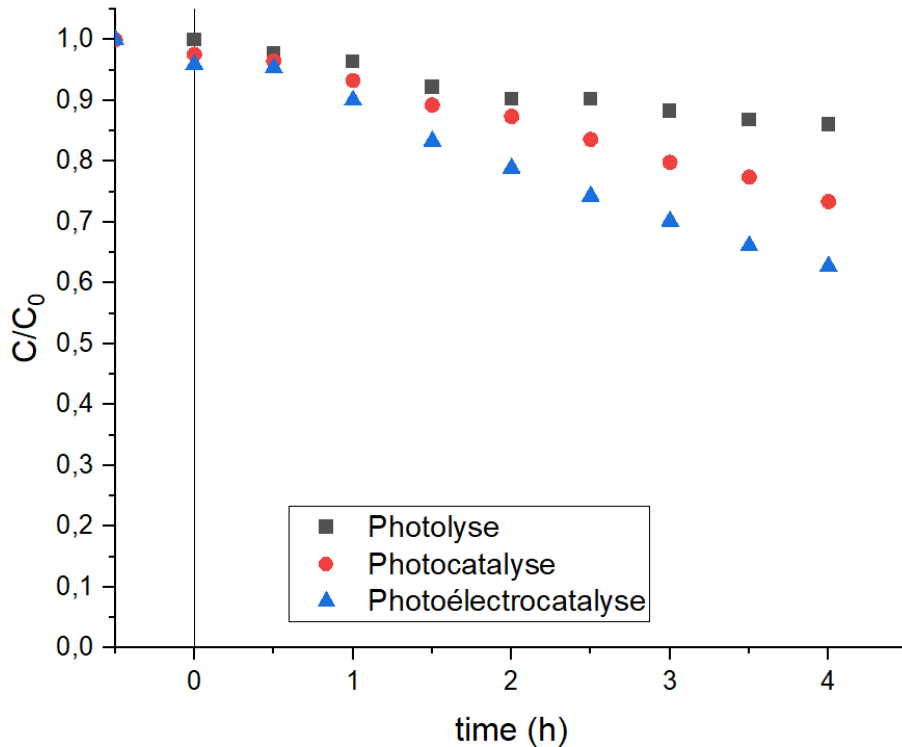


Figure 4.6 : Suivi par spectroscopie UV-Visible à 486 nm de la dégradation de l'AO7 au cours du temps pour différentes techniques de dégradation avec une électrode VO₂/Mo-BiVO₄.

Pour l'électrode de VO₂/Mo-BiVO₄, la hiérarchie des techniques de dégradation est toujours respectée (photolyse < photocatalyse < photo-électrocatalyse) mais les résultats de dégradation en 4 heures n'excèdent pas 40% de dégradation pour le procédé le plus efficace (photo-électrocatalyse). En outre, comme le montre la Figure 4.7, le photo-courant généré par la photo-anode VO₂/Mo-BiVO₄ est bien plus faible que celui généré par celle en Mo-BiVO₄ lors d'une dégradation photo-électrocatalytique de l'AO7.

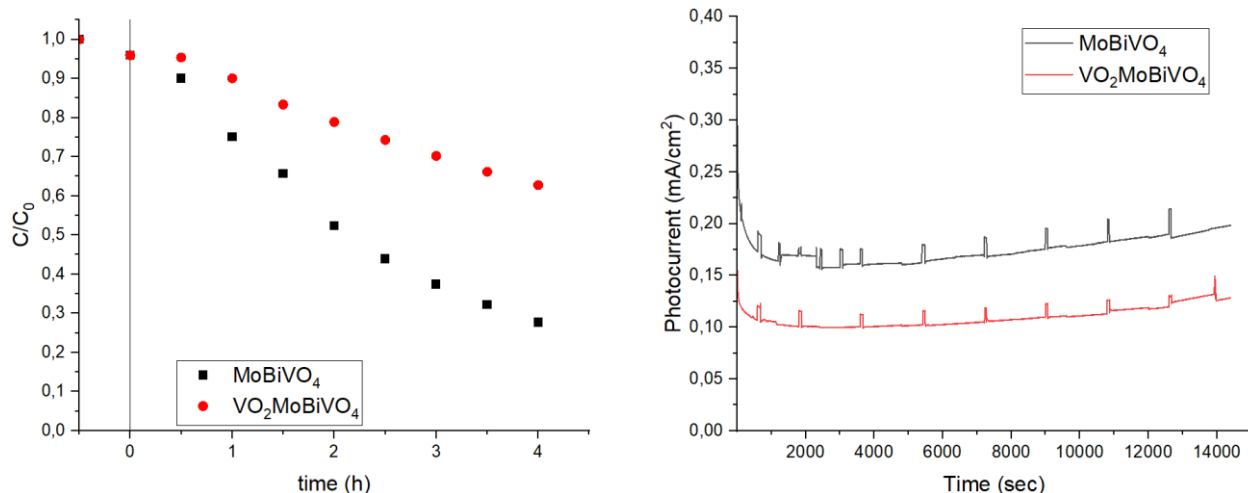


Figure 4.7 : Comparaison de la dégradation photo-électrocatalytique de l'AO7 des deux photo-anodes (à gauche) et mesure chronoampérométrique effectuée aux cours de dégradations

Pourtant l'électrode munie de la couche séparatrice est (comme on l'a montré dans les parties précédentes) capable de générer autant de porteurs de charges mais également de les orienter (les électrons vers la cathode et les trous vers la surface de la photo-anode). Il faut donc chercher à expliquer la contre-performance de l'électrode contenant VO_2 par son impact sur la quantité de porteurs de charges disponibles pour la dégradation de l'AO7. Dans le cas de cette étude de dégradation de l'AO7, l'utilisation du sulfite de sodium comme agent sacrificiel est impossible car cette espèce étant une base, elle réagirait avec l'AO7 qui est un acide et donc consommerait une partie de ce polluant. De ce fait puisque notre matériau photo-actif possède une mauvaise cinétique par nature, en l'absence d'agent sacrificiel, les trous s'accumulent à l'interface électrode/électrolyte. Avec l'ajout de la couche de dioxyde de vanadium, les trous sont orientés par le champ électrique interne induit vers cette interface. Puisque les trous ne sont pas ou quasiment pas consommés lors de la dégradation, l'ajout de la couche de VO_2 engendre une suraccumulation de porteurs de charges positifs à l'interface électrode/électrolyte. Cette suraccumulation fait augmenter le taux de recombinaison des porteurs de charges et donc engendre une baisse de la densité de photo-courant et donc une baisse de porteurs de charges disponibles pour réagir avec le polluant ou pour former des espèces radicalaires. Cela se traduit par une diminution des capacités de dégradation.

Toutefois, les taux d'abattelements obtenus avec l'électrode Mo-BiVO₄ sont équivalents à des électrodes utilisées en photocatalyse dans la littérature sur d'autres polluants (voir Chapitre 1 partie 5).

3 - Couplage photo-production de dihydrogène / photo-dégradation de polluants aqueux

Cette dernière sous partie est orientée à la fois sur la photo-production de dihydrogène et sur la photo-dégradation de polluant aqueux. L'idée est de réussir à coupler ces deux mécanismes afin de pouvoir produire de l'hydrogène à partir d'eau usées. Cette piste de recherche en plus de s'inscrire dans la production d'un vecteur énergétique décarboné qu'est le dihydrogène prend en compte les problématiques liés à l'eau douce qui est déjà en pénurie dans certaines parties du monde et risque de devenir à l'échelle planétaire une denrée rare.

Cette partie de mes recherches regroupe ainsi les deux sous parties précédentes. Le polluant a été changé car il était incompatible avec le sulfite de sodium utilisé comme agent sacrificiel pour produire du dihydrogène. Dans cette partie le polluant étudié est l'acétaminophène aussi appelé paracétamol (voir Figure 4.8). Le suivi de sa dégradation a été effectuée par HPLC (voir figure 4.9), car bien que cette molécule absorbe dans l'UV à 244 nm, le sulfite de sodium (également présent dans l'électrolyte) possède une bande d'absorption large qui se superpose au pic du paracétamol ce qui rend le suivi par spectroscopie UV-Visible impossible. Cette technique, en plus de permettre un suivi de la concentration du polluant permet de caractériser les sous-produits formés par la dégradation. Les conditions et le matériel utilisés sont les mêmes que dans les parties photo-production de dihydrogène et photo-dégradation de polluant aqueux.

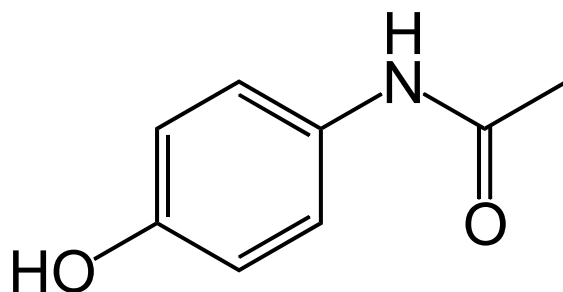


Figure 4.8 : Structure de la molécule de paracétamol

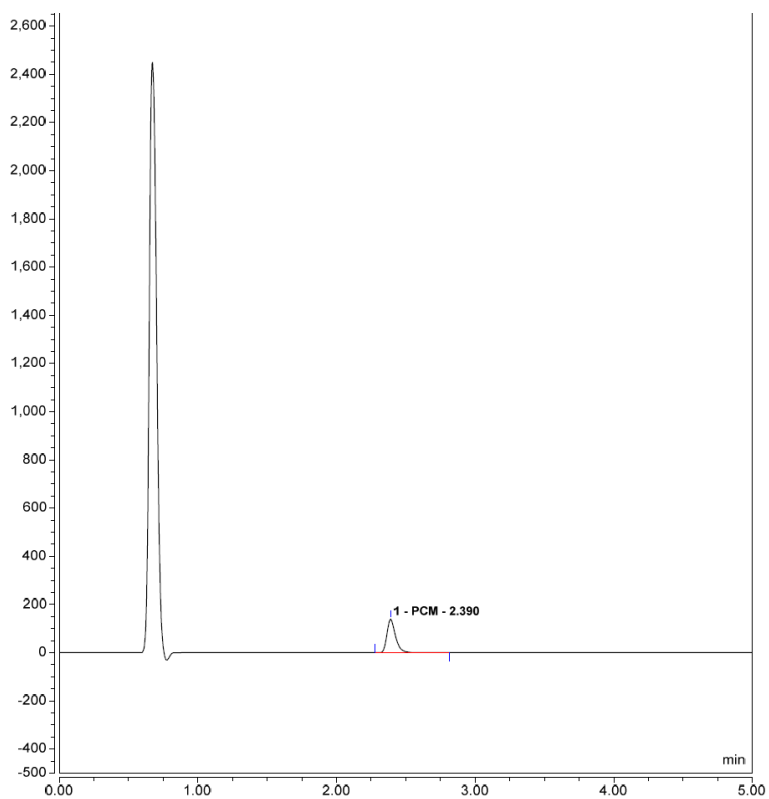


Figure 4.9 : Exemple de chromatogramme obtenu lors du suivi de la dégradation du paracétamol par HPLC

Pour cette étude, les conditions opératoires et le matériel utilisés sont les mêmes que dans les deux sous-parties précédentes. Le paracétamol est présent dans l'électrolyte à hauteur de 10 ppm. Les résultats de photo-production d' H_2 et de photo-dégradation du paracétamol couplées pour les électrodes de $Mo-BiVO_4$ et de $VO_2/Mo-BiVO_4$ sont présentés sur les figures 4.10 et 4.11.

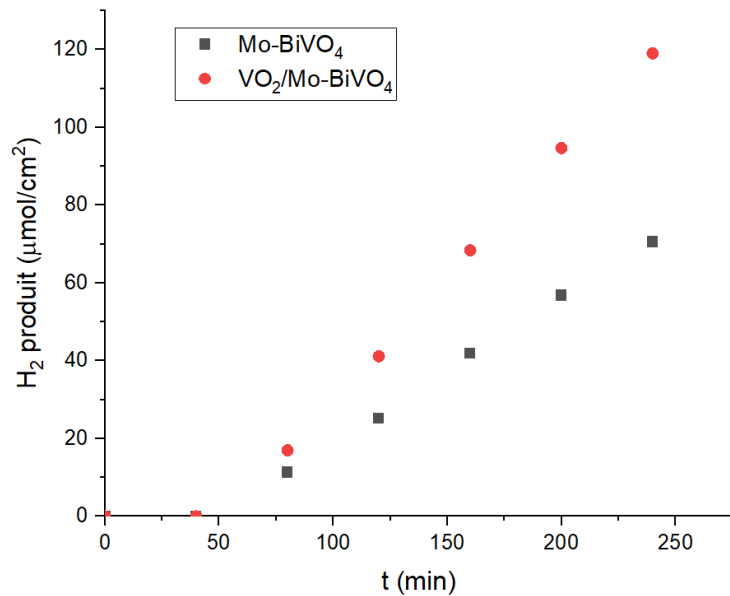


Figure 4.10 : Photo-production de dihydrogène en fonction du temps d'une électrode Mo-BiVO₄ et d'une électrode VO₂/Mo-BiVO₄

La photo-production de dihydrogène est indépendante de la présence du paracétamol. En effet, les taux de production sont les mêmes que dans l'électrolyte pur, à savoir environ 18 et 30 μmol.cm⁻².h⁻¹ pour respectivement les photo-anodes sans et avec la couche de VO₂.

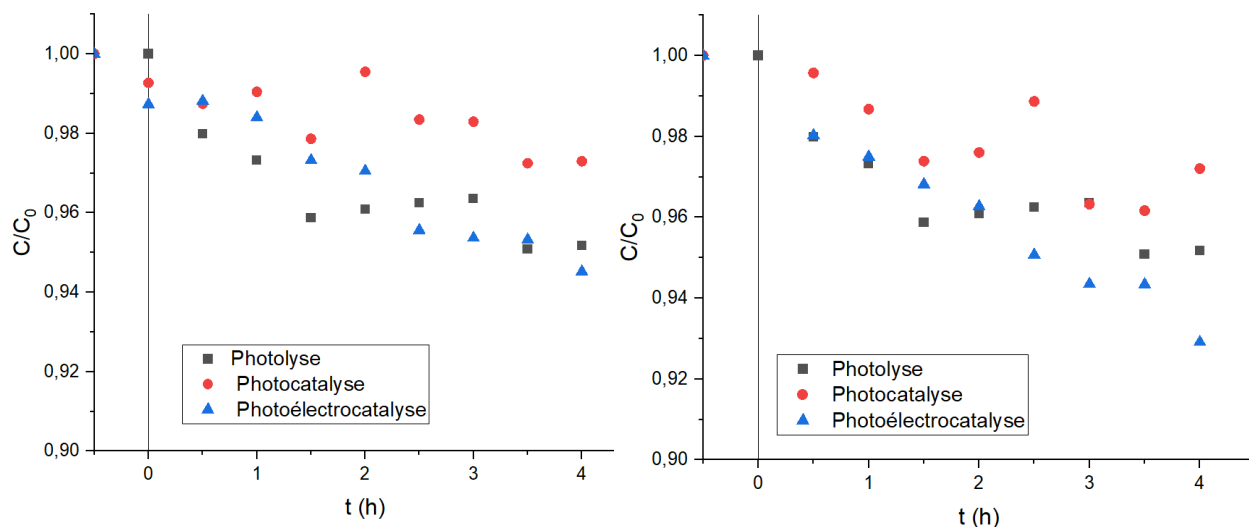


Figure 4.11 : Comparaison des différents mécanismes de dégradation pour le suivi de la dégradation du paracétamol avec une électrode de Mo-BiVO₄ (à gauche), avec une électrode de VO₂/Mo-BiVO₄ (à droite).

La photo-dégradation du paracétamol n'est pas très efficace comparativement à celle de l'AO7 étudiée précédemment. En effet, les taux d'abattement maximaux, sans ou avec la couche de VO₂, sont de 6 et 7% en 4 heures. La faiblesse de ces taux ne permet pas de conclure quant à l'intérêt de la couche de VO₂. En outre, cette faiblesse explique le caractère non monotone de la décroissance de la concentration en polluant, qui est dans la gamme de précision de la technique d'analyse. Par ailleurs, tous les mécanismes (photolyse, photocatalyse et photoélectrocatalyse) ont des taux d'abattement quasiment équivalents, ce qui ne permet pas de démontrer le caractère photo(électro)catalytique des matériaux étudiés. L'absence d'activité des photo-anodes peut venir du fait de la présence du sulfite de sodium. Cette espèce aux propriétés sacrificielles pour les charges positives consomment ces dernières. Donc les trous ne sont pas disponibles pour réagir avec le polluant ou avec d'autres espèces aqueuses pour former des radicaux. Cela engendre une incapacité à dégrader l'acétaminophène. Pour confirmer cette hypothèse, il aurait fallu réaliser l'étude de la dégradation du paracétamol sans agent sacrificiel. Cela n'a pas été réalisée par manque de temps.

Pour conclure, le couplage photo-production d'H₂ / photo-dégradation de paracétamol n'a pas pu être mené à bien de façon efficace pour les deux mécanismes, car dans le cas de nos électrodes, à cause de la mauvaise cinétique de vanadate de bismuth, l'utilisation de Na₂SO₃ est obligatoire pour produire du dihydrogène. Or cette espèce chimique rend très complexe voire impossible la dégradation de polluant car en consommant tous les trous photo-générés, ces derniers ne sont plus disponibles pour former des radicaux ou réagir avec le polluant. Le développement d'un co-catalyseur est donc une étape clé pour parvenir à mener à bien le couplage photo-production/photo-dégradation avec nos électrodes.

CONCLUSION

Le but de mon travail était d'optimiser le dépôt d'une couche-mince photo-active de Mo-BiVO₄ pour maximiser les performances photo-électrochimiques de cette dernière, et de tester les performances du VO₂ en tant que couche sélectrice de porteurs de charges intercalée entre le substrat et le semi-conducteur photo-actif. D'un point de vue applicatif, il s'est également agi de caractériser fonctionnellement les capacités des photo-anodes pour la photo-production de dihydrogène et la photo-dégradation de polluants aqueux. Ce travail est une partie d'un travail d'équipe qui a pour but la fabrication d'une photo-anode multicouche pour le couplage des problématiques énergie et eau.

L'optimisation des paramètres de la couche photo-active a pu être réalisée grâce au choix du dopage au molybdène. Ce dopage a permis une augmentation de la conductivité de la couche mince et ainsi une augmentation de la mobilité des porteurs de charges. Cette augmentation a rendu possible l'obtention d'une meilleure densité de photo-courant en éclairage avant plutôt qu'arrière. Cela a rendu l'architecture initialement prévue compétitive. Les paramètres de dépôt qui ont été optimisés sont : la température du substrat, la pression de dioxygène, l'énergie du laser, la taille du spot focal et le taux de répétition du laser. En parallèle, des caractérisations physiques, photo-électrochimiques et électrochimiques ont été menées pour comprendre d'un point de vue structural et cristallographique l'impact qu'ont les différents paramètres de dépôt sur les propriétés de la photo-anode. Des paramètres optimaux ont été identifiés et ont permis le dépôt de couches minces de Mo-BiVO₄ références dont le photo-courant maximal est de 1,5 mA/cm² à 1,23 V vs E_{RHE}.

L'ajout d'une couche ultra-mince de VO₂ bloqueuse de porteurs de charges positifs a été effectué et s'est avéré judicieux. Une optimisation de l'épaisseur a été réalisée et l'intégration d'une couche de 25 nm de VO₂ entre le FTO et le Mo-BiVO₄ a permis une augmentation du photo-courant de 40% le faisant alors passer à 2,4 mA/cm² à 1,23 V vs E_{RHE}. Des mesures des positions des bords de bandes de valence et de conduction ainsi que du bandgap ont permis de démontrer que le VO₂ pouvait agir comme une couche bloqueuse de trou en engendrant un gros gap entre les bandes de valences et un faible entre les bandes de conduction. Cette couche ultra-mince de VO₂, en plus de diminuer les recombinaisons interfaciales, engendre un champ électrique interne dans l'électrode qui améliore la séparation des charges en injectant les électrons dans le substrat conducteur et en renvoyant les trous vers la surface de la photo-anode.

Enfin la caractérisation fonctionnelle a pu attester des capacités des électrodes de Mo-BiVO₄ et de VO₂/Mo-BiVO₄ à photo-produire du dihydrogène et à photo-dégrader des polluants, avec un taux de production de 30 μmol(H₂).cm⁻².h⁻¹ et un taux d'abattement de l'AO7 de 75% en 4 heures. Ces performances sont dans les ordres de grandeur de la bibliographie sur ces domaines.

La principale piste d'amélioration quant aux photoanodes que j'ai développées dans ce travail est d'annihiler les problèmes de cinétique intrinsèques du vanadate de bismuth qui sont un frein pour les performances des photo-électrodes. Pour cela plusieurs pistes peuvent être imaginées dont la mise en place d'une nouvelle architecture, c'est-à-dire la réalisation d'une hétérojonction avec du TiO₂ ou bien, le couplage avec un co-catalyseur qui peut être déjà connu dans la littérature ou en développer un d'un nouveau type.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] « BP Statistical Review of World Energy 2017 ».
- [2] « Energie solaire - CNRS sagascience ».
https://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosolaire/contenu/alternative/alter2_textes.html (consulté le 24 janvier 2023).
- [3] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, et Y. Wang, « An overview of hydrogen production technologies », *Catal. Today*, vol. 139, n° 4, p. 244-260, janv. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.08.039.
- [4] J. Rodriguez, « Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible. », mai 2014.
- [5] W. M. Sudduth, « The Voltaic Pile and Electro-Chemical Theory in 1800 », *Ambix*, vol. 27, n° 1, p. 26-35, mars 1980, doi: 10.1179/amb.1980.27.1.26.
- [6] T. B. Nur et M. M. Harahap, « Prediction of the monthly cost of energy usage by PEMFC at housing in North Sumatra Province, Indonesia », *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 927, n° 1, p. 012035, déc. 2021, doi: 10.1088/1755-1315/927/1/012035.
- [7] M. Becherif, H. S. Ramadan, K. Cabaret, F. Picard, N. Simoncini, et O. Bethoux, « Hydrogen Energy Storage: New Techno-Economic Emergence Solution Analysis », *Energy Procedia*, vol. 74, p. 371-380, août 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.629.
- [8] C. Xiang, K. M. Papadantonakis, et N. S. Lewis, « Principles and implementations of electrolysis systems for water splitting », *Mater. Horiz.*, vol. 3, n° 3, p. 169-173, 2016, doi: 10.1039/C6MH00016A.
- [9] S. K. Saraswat, D. D. Rodene, et R. B. Gupta, « Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 89, p. 228-248, juin 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.03.063.
- [10] « Eau potable ». <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water> (consulté le 20 juillet 2023).
- [11] « Perturbateurs endocriniens », *Ministère de la Santé et de la Prévention*, 20 juillet 2023. <https://sante.gouv.fr/sante-et-environnement/risques-microbiologiques-physiques-et-chimiques/article/perturbateurs-endocriniens> (consulté le 20 juillet 2023).
- [12] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et J.-F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Rev. Sci. Eau J. Water Sci.*, vol. 22, n° 4, p. 535-564, 2009, doi: 10.7202/038330ar.
- [13] K. Takahashi, A. Yoshikawa, et A. Sandhu, Éd., *Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices*. Berlin ; New York: Springer, 2007.

- [14] K. Sivula, « Metal Oxide Photoelectrodes for Solar Fuel Production, Surface Traps, and Catalysis », *ACS Publications*, 29 avril 2013.
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jz4002983> (consulté le 24 janvier 2023).
- [15] W. Yang, R. R. Prabhakar, J. Tan, S. D. Tilley, et J. Moon, « Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, n° 19, p. 4979-5015, sept. 2019, doi: 10.1039/C8CS00997J.
- [16] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, et C. Sorrell, « Photo-Electrochemical Hydrogen Generation From Water Using Solar Energy. Materials-Related Aspects », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 27, p. 991-1022, oct. 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00022-8.
- [17] B. M. Hunter, H. B. Gray, et A. M. Müller, « Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 22, p. 14120-14136, nov. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00398.
- [18] E. Khorani *et al.*, « Optoelectronic properties of ultrathin ALD silicon nitride and its potential as a hole-selective nanolayer for high efficiency solar cells », *APL Mater.*, vol. 8, n° 11, p. 111106, nov. 2020, doi: 10.1063/5.0023336.
- [19] « Photocatalytic O₂ evolution under visible light irradiation on BiVO₄ in aqueous AgNO₃ solution | SpringerLink ». <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1019034728816> (consulté le 24 janvier 2023).
- [20] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, et K. Dai, « Effects of hydrothermal temperature on the microstructures of BiVO₄ and its photocatalytic O₂ evolution activity under visible light », *Inorg. Chem.*, vol. 48, n° 11, p. 4685-4691, juin 2009, doi: 10.1021/ic900064m.
- [21] P. C. K. Vesborg et T. F. Jaramillo, « Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy », *RSC Adv.*, vol. 2, n° 21, p. 7933, 2012, doi: 10.1039/c2ra20839c.
- [22] M. S. Prévot et K. Sivula, « Photoelectrochemical Tandem Cells for Solar Water Splitting », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 35, p. 17879-17893, sept. 2013, doi: 10.1021/jp405291g.
- [23] M. F. R. Samsudin, S. Sufian, et B. H. Hameed, « Epigrammatic progress and perspective on the photocatalytic properties of BiVO₄-based photocatalyst in photocatalytic water treatment technology: A review », *J. Mol. Liq.*, vol. 268, p. 438-459, oct. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.07.051.
- [24] A. Walsh, Y. Yan, M. N. Huda, M. M. Al-Jassim, et S.-H. Wei, « Band Edge Electronic Structure of BiVO₄: Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 3, p. 547-551, févr. 2009, doi: 10.1021/cm802894z.
- [25] A. Kudo, K. Omori, et H. Kato, « A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO₄ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, n° 49, p. 11459-11467, déc. 1999, doi: 10.1021/ja992541y.
- [26] A. R. Limt et S. H. C. Min, « Prominent ferroelastic domain walls in BiVO₄ crystal ».

- [27] Y. Park, K. J. McDonald, et K.-S. Choi, « Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation », *Chem Soc Rev*, vol. 42, n° 6, p. 2321-2337, 2013, doi: 10.1039/C2CS35260E.
- [28] S. Tokunaga, H. Kato, et A. Kudo, « Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal BiVO₄ with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties », *Chem. Mater.*, vol. 13, n° 12, p. 4624-4628, déc. 2001, doi: 10.1021/cm0103390.
- [29] *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. Consulté le: 24 janvier 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4614-1380-6>
- [30] M. G. Walter *et al.*, « Solar Water Splitting Cells », *Chem. Rev.*, vol. 110, n° 11, p. 6446-6473, nov. 2010, doi: 10.1021/cr1002326.
- [31] C. Zachäus, F. F. Abdi, L. M. Peter, et R. van de Krol, « Photocurrent of BiVO₄ is limited by surface recombination, not surface catalysis », *Chem. Sci.*, vol. 8, n° 5, p. 3712-3719, 2017, doi: 10.1039/C7SC00363C.
- [32] « Photoelectrochemical bioanalysis: A mini review | Elsevier Enhanced Reader ». <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1388248113004220?token=08936C251D375EAC8D318F12D202E72ED129AE44BEB82A1FBE0A42E03416AFED6898509973EC90639CB25DF145D9B5AF&originRegion=eu-west-1&originCreation=20230124115507> (consulté le 24 janvier 2023).
- [33] F. W. P. Ribeiro, F. C. Moraes, E. C. Pereira, F. Marken, et L. H. Mascaro, « New application for the BiVO₄ photoanode: A photoelectroanalytical sensor for nitrite », *Electrochem. Commun.*, vol. 61, p. 1-4, déc. 2015, doi: 10.1016/j.elecom.2015.09.022.
- [34] S. Wang *et al.*, « A non-enzymatic photoelectrochemical glucose sensor based on BiVO₄ electrode under visible light », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 291, p. 34-41, juill. 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.04.057.
- [35] « Electroanalysis - 2016 - Liu - A Non-enzymatic Hydrogen Peroxide Photoelectrochemical Sensor Based on a BiVO₄ Electrode.pdf ».
- [36] D. P. Dubal, K. Jayaramulu, R. Zboril, R. A. Fischer, et P. Gomez-Romero, « Unveiling BiVO₄ nanorods as a novel anode material for high performance lithium ion capacitors: beyond intercalation strategies », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 14, p. 6096-6106, avr. 2018, doi: 10.1039/C8TA00549D.
- [37] K. J. McDonald et K.-S. Choi, « A new electrochemical synthesis route for a BiOI electrode and its conversion to a highly efficient porous BiVO₄ photoanode for solar water oxidation », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 9, p. 8553, 2012, doi: 10.1039/c2ee22608a.
- [38] « Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? | Chemical Reviews ». <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemrev.6b00075> (consulté le 24 janvier 2023).
- [39] J. Quiñonero, T. Lana-Villarreal, et R. Gómez, « Improving the photoactivity of bismuth vanadate thin film photoanodes through doping and surface modification strategies », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 194, p. 141-149, oct. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.04.057.

- [40] M. Zhou *et al.*, « Photoelectrodes Based upon Mo:BiVO₄ Inverse Opals for Photoelectrochemical Water Splitting », *ACS Nano*, vol. 8, n° 7, p. 7088-7098, juill. 2014, doi: 10.1021/nm501996a.
- [41] S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z.-X. Guo, et J. Tang, « Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review », *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n° 3, p. 731-759, mars 2015, doi: 10.1039/C4EE03271C.
- [42] Z. Yang, C. Ko, et S. Ramanathan, « Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, n° 1, p. 337-367, 2011, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100347.
- [43] « Phys. Rev. Lett. 3, 34 (1959) - Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature ». <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.3.34> (consulté le 24 janvier 2023).
- [44] Y. Gao *et al.*, « Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing », *Nano Energy*, vol. 1, n° 2, p. 221-246, mars 2012, doi: 10.1016/j.nanoen.2011.12.002.
- [45] A. Zylbersztein et N. F. Mott, « Metal-insulator transition in vanadium dioxide », *Phys. Rev. B*, vol. 11, n° 11, p. 4383-4395, juin 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.11.4383.
- [46] N. Émond, « SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES DE VO₂ ET DE WXV₁-XO₂ POUR DES APPLICATIONS DANS LES DOMAINES INFRAROUGE ET TÉRAHERTZ ».
- [47] N. F. Mott, « The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals », *Proc. Phys. Soc. A*, vol. 62, p. 416-422, juill. 1949, doi: 10.1088/0370-1298/62/7/303.
- [48] « Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte | Nature Chemistry ». <https://www.nature.com/articles/nchem.763> (consulté le 24 janvier 2023).
- [49] G. Ren, R. Zhang, et Z. Fan, « VO₂ nanoparticles on edge oriented graphene foam for high rate lithium ion batteries and supercapacitors », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 441, p. 466-473, mai 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.02.059.
- [50] H. Ye, X. Meng, et B. Xu, « Theoretical discussions of perfect window, ideal near infrared solar spectrum regulating window and current thermochromic window », *Energy Build.*, vol. 49, p. 164-172, juin 2012, doi: 10.1016/j.enbuild.2012.02.011.
- [51] A. Taylor, I. Parkin, N. Noor, C. Tummeltshammer, M. S. Brown, et I. Papakonstantinou, « A bioinspired solution for spectrally selective thermochromic VO₂ coated intelligent glazing », *Opt. Express*, vol. 21, n° 105, p. A750-A764, sept. 2013, doi: 10.1364/OE.21.00A750.
- [52] A. Fujishima et K. Honda, « Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode », *Nature*, vol. 238, n° 5358, Art. n° 5358, juill. 1972, doi: 10.1038/238037a0.
- [53] I. Hamdani et A. Bhaskarwar, « Recent progress in material selection and device designs for photoelectrochemical water-splitting », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 138, oct. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110503.

- [54] M. Kitano et M. Hara, « Heterogeneous photocatalytic cleavage of water », *J. Mater. Chem.*, vol. 20, n° 4, p. 627-641, janv. 2010, doi: 10.1039/B910180B.
- [55] A. Mirzaei, M. Eddah, S. Roualdes, D. Ma, et M. Chaker, « Multiple-homojunction gradient nitrogen doped TiO₂ for photocatalytic degradation of sulfamethoxazole, degradation mechanism, and toxicity assessment », *Chem. Eng. J.*, vol. 422, p. 130507, oct. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.130507.
- [56] T. Eo *et al.*, « Handy Protocol of Nitrogen-Doped BiVO₄ Photoanode for Visible Light-Driven Water Oxidation », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, n° 4, p. 2983-2989, avr. 2021, doi: 10.1021/acsam.1c00261.
- [57] M. Rohloff *et al.*, « Mo-doped BiVO₄ thin films – high photoelectrochemical water splitting performance achieved by a tailored structure and morphology », *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, n° 8, p. 1830-1846, sept. 2017, doi: 10.1039/C7SE00301C.
- [58] Z. Chai, J. Gu, X. Yu, C. Zhao, Y. Zhang, et W. Mai, « BiOI-BiVO₄ photoanodes with significantly improved solar water splitting capability: P-n junction to expand solar adsorption range and facilitate charge carrier dynamics », *Nano Energy*, vol. 18, oct. 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.10.018.
- [59] M. G. Lee *et al.*, « Conformally coated BiVO₄ nanodots on porosity-controlled WO₃ nanorods as highly efficient type II heterojunction photoanodes for water oxidation », *Nano Energy*, vol. C, n° 28, p. 250-260, 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.08.046.
- [60] H. Shi *et al.*, « Visible Light Photoanode Material for Photoelectrochemical Water Splitting: A Review of Bismuth Vanadate », *Energy Fuels*, vol. 36, n° 19, p. 11404-11427, oct. 2022, doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c00994.
- [61] C. Regmi, Y. K. Kshetri, T.-H. Kim, R. P. Pandey, S. K. Ray, et S. W. Lee, « Fabrication of Ni-doped BiVO₄ semiconductors with enhanced visible-light photocatalytic performances for wastewater treatment », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 413, p. 253-265, août 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.04.056.
- [62] « TiO₂/BiVO₄, a Heterojuncted Microfiber with Enhanced Photocatalytic Performance for Methylene Blue under Visible Light Irradiation ». <http://cjcp.ustc.edu.cn/hxw1xb/en/article/doi/10.1063/1674-0068/30/cjcp1609175> (consulté le 4 juillet 2023).
- [63] R. Huo, X.-L. Yang, Y.-Q. Liu, et Y.-H. Xu, « Visible-light photocatalytic degradation of glyphosate over BiVO₄ prepared by different co-precipitation methods », *Mater. Res. Bull.*, vol. 88, p. 56-61, avr. 2017, doi: 10.1016/j.materresbull.2016.12.012.
- [64] A. Mirzaei, M. Eddah, S. Roualdes, D. Ma, et M. Chaker, « Multiple-homojunction gradient nitrogen doped TiO₂ for photocatalytic degradation of sulfamethoxazole, degradation mechanism, and toxicity assessment », *Chem. Eng. J.*, vol. 422, p. 130507, oct. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.130507.
- [65] R. Eason, Éd., *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007.

- [66] « 7: Schematic representation of θ - 2θ configuration for XRD measurements. | Download Scientific Diagram ». https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-th-2th-configuration-for-XRD-measurements_fig16_280792238 (consulté le 29 juin 2023).
- [67] « Principe du microscope : Pôle Matériaux et Structures (MAS) ». <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/microscope-electronique-a-balayage/le-microscope/> (consulté le 29 juin 2023).
- [68] « Engineering the intermediate band states in amorphous Ti³⁺-doped TiO₂ for hybrid dye-sensitized solar cell applications - Journal of Materials Chemistry A (RSC Publishing) ». <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ta/c5ta00956a> (consulté le 24 janvier 2023).
- [69] S. D. Tilley, S. Lany, et R. van de Krol, Éd., « Front Matter », in *Energy and Environment Series*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018, p. P001-P004. doi: 10.1039/9781782629863-FP001.
- [70] R. van de Krol et M. Grätzel, Éd., *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, vol. 102. in *Electronic Materials: Science & Technology*, vol. 102. Boston, MA: Springer US, 2012. doi: 10.1007/978-1-4614-1380-6.
- [71] M. Ebaid, « Fabrication and Characterization of GaN-based Nanowires for Photoelectrochemical Water Splitting Applications », 2015. doi: 10.13140/RG.2.1.1551.2409.
- [72] A. J. Bard, L. R. Faulkner, et H. S. White, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2022.
- [73] S. Larfaillou, « Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide », These de doctorat, Paris 11, 2015. Consulté le: 24 janvier 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2015PA112030>
- [74] « La chromatographie en phase gazeuse: principe », *CultureSciences-Chimie*. <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/chromatographie/la-chromatographie-en-phase-gazeuse-principe> (consulté le 29 juin 2023).
- [75] W. Yao, H. Iwai, et J. Ye, « Effects of molybdenum substitution on the photocatalytic behavior of BiVO₄ », *Dalton Trans.*, n° 11, p. 1426, 2008, doi: 10.1039/b713338c.
- [76] M. Huang, J. Bian, W. Xiong, C. Huang, et R. Zhang, « Low-dimensional Mo:BiVO₄ photoanodes for enhanced photoelectrochemical activity », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 8, p. 3602-3609, 2018, doi: 10.1039/C7TA11132K.
- [77] B. Pattengale et J. Huang, « The effect of Mo doping on the charge separation dynamics and photocurrent performance of BiVO₄ photoanodes », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 48, p. 32820-32825, 2016, doi: 10.1039/C6CP06407H.
- [78] P. Cendula, P. P. Sahoo, G. Cibira, et P. Simon, « Analytical Model for Photocurrent–Voltage and Impedance Response of Illuminated Semiconductor/Electrolyte Interface under Small Voltage Bias », *J. Phys. Chem. C*, déc. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b07244.

- [79] A. Ch. Lazanas et M. I. Prodromidis, « Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial », *ACS Meas. Sci. Au*, vol. 3, n° 3, p. 162-193, juin 2023, doi: 10.1021/acsmesuresciau.2c00070.
- [80] C. Murugan et A. Pandikumar, « Reinforcement of Visible-Light Harvesting and Charge-Transfer Dynamics of BiVO₄ Photoanode via Formation of p–n Heterojunction with CuO for Efficient Photoelectrocatalytic Water Splitting », *ACS Appl. Energy Mater.*, mai 2022, doi: 10.1021/acsaem.1c04120.
- [81] « Projet de Fin d Etudes - PDF Téléchargement Gratuit ». <https://docplayer.fr/170770041-Projet-de-fin-d-etudes.html> (consulté le 3 juillet 2023).
- [82] H. Dotan, N. Mathews, T. Hisatomi, M. Grätzel, et A. Rothschild, « On the Solar to Hydrogen Conversion Efficiency of Photoelectrodes for Water Splitting », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, n° 19, p. 3330-3334, oct. 2014, doi: 10.1021/jz501716g.
- [83] M. Nunes, A. Lopes, M. Pacheco, et L. Ciríaco, « Preparation, characterization and environmental applications of Sr_{1-x}(La,Bi)_xTiO₃ perovskites immobilized on Ni-foam: photodegradation of the Acid Orange 7 », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, avr. 2017, doi: 10.1007/s11356-016-7417-3.