



**HAL**  
open science

# Conversion de l'énergie solaire en carburant H<sub>2</sub> par photoélectrolyse de l'eau sur des matériaux nanohybrides à base de TiO<sub>2</sub>/nanoparticules

Thomas Favet

► **To cite this version:**

Thomas Favet. Conversion de l'énergie solaire en carburant H<sub>2</sub> par photoélectrolyse de l'eau sur des matériaux nanohybrides à base de TiO<sub>2</sub>/nanoparticules. Chimie théorique et/ou physique. Université de Strasbourg; Institut national de la recherche scientifique (Québec, province), 2019. Français. NNT : 2019STRAF068 . tel-03186944

**HAL Id: tel-03186944**

**<https://theses.hal.science/tel-03186944>**

Submitted on 31 Mar 2021

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

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

*ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES*

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé -  
ICPEES / CNRS / UNISTRA UMR 7515

**THÈSE** présentée par :

**Thomas FAVET**

Soutenue le : 17 décembre 2019

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie / Matériaux - Photoélectrochimie

**Conversion de l'énergie solaire en  
carburant H<sub>2</sub> par photoélectrolyse de  
l'eau sur des nanomatériaux hybrides à  
base de TiO<sub>2</sub>/nanoparticules**

**THÈSE dirigée par :**

Mme KELLER Valérie  
M. EL KHAKANI My Ali

Directrice de Recherche, CNRS, (ICPEES Strasbourg)  
Professeur, INRS-EMT, (Varenes, Canada)

**THÈSE co-encadrée par :**

M. COTTINEAU Thomas

Chargé de Recherche, CNRS (ICPEES Strasbourg)

**RAPPORTEURS :**

M. TOUPANCE Thierry  
M. SANTINACCI Lionel

Professeur, Université de Bordeaux  
Chargé de Recherche, CNRS (CINaM, Marseille)

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

M. MACÁK Jan

Professeur, CEITEC (Brno, République tchèque)







## Remerciements

Cette thèse a été réalisée en co-tutelle sous la direction de **Valérie Keller** (ICPEES, Strasbourg, France) et de **My Ali El Khakani** (INRS-EMT, Varennes, Canada). Je souhaite tout d'abord remercier mes directeurs de thèse pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce doctorat en co-tutelle. Merci de m'avoir accueilli au sein de vos laboratoires, de m'avoir guidé tout au long de cette thèse et de m'avoir permis de voyager et de participer à des congrès internationaux pour valoriser ces travaux.

Je souhaite également remercier **Thomas Cottineau** qui a supervisé ces travaux tout au long de cette thèse. Merci pour ton soutien, pour ta patience, pour tes explications, et pour les nombreuses discussions que nous avons eues. J'ai énormément appris à tes côtés, et je t'en suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à l'avancement de ces travaux, **Thierry Dintzer** pour les images MEB, **Driss Ihiwakrim** pour les images MET, **Vasiliki Papaefthimiou** pour les analyses XPS, **Christophe Lefèvre** pour les analyses DRX par méthode Rietveld, **Gwenaëlle Kérangeven** pour la RRDE, **Michel Wolf** et **Alain Rach** pour leur faculté à résoudre des problèmes techniques et **Joël Leblanc-Lavoie** pour l'ablation laser pulsée. Je souhaite également remercier le personnel technique et administratif de l'ICPEES et de l'INRS-EMT pour leur aide.

Enfin, je remercie également mes collègues thésards de l'ICPEES et de l'INRS, pour leur bonne humeur et les bons moments passés ensemble. Je garde un très bon souvenir de ce doctorat.



---

## Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction Générale .....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>Chapitre 1 : L'hydrogène par photoélectrochimie .....</b>                | <b>11</b> |
| <b>A. Contexte Energétique .....</b>  | <b>15</b> |
| 1. L'énergie à travers les âges.....  | 15        |
| 2. La production mondiale d'énergie et ses limites .....                    | 16        |
| <b>B. La production d'hydrogène .....</b>                                   | <b>21</b> |
| 1. L'hydrogène comme vecteur d'énergie .....                                | 21        |
| 2. La production d'hydrogène à partir de ressources fossiles .....          | 23        |
| 3. La production d'hydrogène à partir de la biomasse.....                   | 24        |
| 4. La production d'hydrogène à partir de l'eau.....                         | 25        |
| 5. La photocatalyse/photoélectrochimie pour la production d'hydrogène ..... | 30        |
| <b>C. Les semi-conducteurs pour la photoélectrochimie .....</b>             | <b>33</b> |
| 1. Structure électronique de bande .....                                    | 33        |
| 2. Courbure de bande et zone de charge d'espace .....                       | 36        |
| 3. Modèle de la double couche électrochimique .....                         | 38        |
| 4. Les états de surface.....  | 39        |
| 5. Processus de recombinaison .....   | 40        |
| 6. Hétérostructures .....   | 41        |
| 7. Défi pour le développement de photoélectrodes.....                       | 43        |
| <b>D. Le TiO<sub>2</sub> comme photoélectrode.....</b>                      | <b>44</b> |
| 1. Généralités.....   | 44        |
| 2. Structures cristallines du TiO <sub>2</sub> .....                        | 44        |
| 3. Structure de bande .....   | 45        |
| 4. Modification morphologique du TiO <sub>2</sub> .....                     | 47        |
| 5. Modification des propriétés du TiO <sub>2</sub> .....                    | 48        |
| <b>E. Objectifs de la thèse.....</b>  | <b>56</b> |



---

|   |            |
|---|------------|
| Références bibliographiques.....  | 58         |
| <b>Chapitre 2 : Synthèse et caractérisations des nanotubes de référence .....</b> | <b>65</b>  |
| <b>Introduction.....</b>  | <b>69</b>  |
| <b>A. Nanostructuration 1D du TiO<sub>2</sub>.....</b>                            | <b>70</b>  |
| 1. Généralités.....   | 70         |
| 2. Principe de l'anodisation .....  | 71         |
| 3. Les différentes générations de nanotubes.....                                  | 72         |
| 4. Mécanisme de formation des nanotubes.....                                      | 73         |
| <b>B. Préparation des matériaux .....</b>   | <b>76</b>  |
| 1. Synthèse des nanotubes de référence .....                                      | 76         |
| <b>C. Caractérisations des nanotubes de TiO<sub>2</sub>.....</b>                  | <b>77</b>  |
| 1. Morphologie des nanotubes de TiO <sub>2</sub> .....                            | 77         |
| 2. Etude structurale des nanotubes .....  | 80         |
| 3. Propriétés optoélectroniques .....   | 84         |
| 4. Composition chimique de surface .....  | 87         |
| <b>D. Mesures photoélectrochimiques .....</b>                                     | <b>89</b>  |
| 1. Cellule photoélectrochimique de mesure .....                                   | 89         |
| 2. La voltamétrie cyclique .....  | 90         |
| 3. Rendement quantique externe (EQE).....   | 93         |
| 4. Résultats expérimentaux .....  | 95         |
| 5. Optimisation des nanotubes de référence .....                                  | 98         |
| <b>E. Conclusion.....</b>   | <b>102</b> |
| Références bibliographiques.....  | 103        |
| <b>Chapitre 3 : Dopage et co-alliage des nanotubes .....</b>                      | <b>107</b> |
| <b>Introduction .....</b>   | <b>111</b> |
| <b>A. Préparation et caractérisation des matériaux.....</b>                       | <b>111</b> |
| 1. Dopage cationique.....   | 111        |
| 2. Dopage anionique et co-alliage .....   | 120        |
| 3. Conclusion sur la synthèse des nanotubes dopés et co-alliés .....              | 130        |

---

|   |            |
|---|------------|
| <b>B. Mesures photoélectrochimiques .....</b>                   | <b>131</b> |
| 1. Conditions opératoires .....                                 | 131        |
| 2. Echantillons dopés cationiquement .....                      | 131        |
| 3. Echantillons dopés anioniquement et co-alliés .....          | 133        |
| <b>C. Conclusion .....</b>                                      | <b>142</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>                         | <b>144</b> |
| <b>Chapitre 4 : Dépôt de co-catalyseur.....</b>                 | <b>147</b> |
| <b>Introduction .....</b>                                       | <b>151</b> |
| <b>A. Dépôt de co-catalyseurs par ablation laser pulsé.....</b> | <b>152</b> |
| 1. Généralités.....   | 152        |
| 2. Mécanismes mis en jeux lors de l'ablation laser pulsé .....  | 153        |
| 3. Préparation des matériaux .....                              | 156        |
| <b>B. Caractérisation des matériaux.....</b>                    | <b>158</b> |
| 1. Etude structurale des dépôts .....                           | 158        |
| 2. Morphologie des co-catalyseurs .....                         | 159        |
| 3. Répartition des nanoparticules dans les nanotubes .....      | 161        |
| 4. Composition chimique des co-catalyseurs .....                | 164        |
| 5. Conclusion partielle sur les caractérisations .....          | 170        |
| <b>C. Activité photoélectrochimique .....</b>                   | <b>171</b> |
| 1. Paramètres expérimentaux .....                               | 171        |
| 2. Dépôt sur nanotubes de TiO <sub>2</sub> .....                | 171        |
| 3. Caractérisations complémentaires .....                       | 182        |
| 4. Dépôt de cobalt sur les nanotubes co-alliés .....            | 188        |
| <b>D. Productions d'hydrogène et d'oxygène.....</b>             | <b>192</b> |
| 1. Dispositif expérimental .....                                | 193        |
| 2. Résultats expérimentaux .....                                | 195        |
| <b>E. Conclusion .....</b>                                      | <b>202</b> |

---

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>Références bibliographiques .....</b> | <b>204</b> |
| <b>Conclusion Générale .....</b>         | <b>211</b> |
| <b>Annexes Générale.....</b>             | <b>223</b> |

# **Introduction Générale**



L'avènement de l'ère industrielle ainsi que la forte croissance de la population mondiale ont pour conséquence une importante augmentation de nos besoins énergétiques. Selon le rapport de l'Agence Internationale de l'énergie de 2017, la production énergétique annuelle mondiale est passée de 255 Exajoules (1EJ = $10^{18}$ J) en 1973 à 571 EJ en 2015, ce qui représente une augmentation de 124%. Les énergies fossiles représentent plus de 80% de cette production, le reste provenant du nucléaire (4,9%) et des énergies renouvelables (13,5%). L'un des défis majeurs du 21ème siècle est de réussir à satisfaire une grande partie des besoins énergétiques mondiaux à partir d'énergies renouvelables, afin de réduire drastiquement l'exploitation d'énergies fossiles responsable d'émission de gaz à effet de serre.

L'énergie solaire fait partie des alternatives les plus prometteuses. On estime qu'en moyenne sur un an, le soleil délivre à la surface de la terre une énergie de  $3,850.10^6$  EJ, ce qui suffirait largement à couvrir les besoins mondiaux annuels. La technologie de conversion de l'énergie solaire utilisée actuellement à grande échelle est le photovoltaïque (PV). Elle représente 0,15% de la production énergétique mondiale et 1% de la production électrique mondiale d'après le rapport de l'IAE (2017). Néanmoins, l'énergie solaire est fluctuante (nuages, cycles jours/nuits) et varie selon la position géographique et la saison. Ceci entraîne des problèmes de stabilité de production et en conséquence des problèmes de stockage de cette électricité, principale limite du dispositif PV. Une alternative consiste à développer une technologie capable de convertir l'énergie solaire sous forme de carburant, stockable et réutilisable à souhait.

L'un des vecteurs d'énergie particulièrement intéressant est l'hydrogène. Etant l'élément le plus léger du tableau périodique, avec la densité énergétique massique la plus élevée ( $142 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ), il est un candidat très prometteur comme carburant décarboné. A l'heure actuelle, l'hydrogène est principalement produit à partir de gaz naturel par vaporeformage. Néanmoins, en plus de son coût élevé, ce procédé consomme des ressources fossiles et produit des gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ). L'électrolyse de l'eau est une alternative intéressante et de plus en plus utilisée (environ 4% de la production d' $\text{H}_2$  mondiale). C'est un procédé propre, qui néanmoins nécessite d'appliquer de fortes surtensions ( $\sim 1,8\text{V}$ ). De plus, dans la plupart des cas, l'électricité utilisée pour réaliser l'électrolyse ne provient pas d'une source d'énergie renouvelable.

Les travaux de Fujishima et Honda au début des années 70 ont mis en évidence la possibilité de produire de l'oxygène et de l'hydrogène sans appliquer un potentiel électrique, en illuminant avec un rayonnement UV une photoanode de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) plongée dans un électrolyte aqueux. Brièvement, ce procédé repose sur l'utilisation d'un matériau semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ) qui, sous illumination, est capable de générer des paires électrons/trous ( $e^-/h^+$ ). Si elles ne se recombinent pas, ces charges sont transférées à la contre électrode ( $e^-$ ) où migrent à l'interface photoanode/électrolyte ( $h^+$ ) pour réaliser les réactions d'oxydo-réduction de l'eau. Malgré son efficacité limitée, ce procédé a montré pour la première fois la possibilité de convertir l'énergie solaire directement en énergie chimique stockable.

L'objectif principal de ce travail de thèse de doctorat est de modifier une photoanode à base de dioxyde de titane, pour être capable de convertir efficacement l'énergie solaire en hydrogène par photoélectrolyse de l'eau. Cette photoanode joue un double rôle, le premier étant d'absorber un maximum de photons du spectre solaire, le second de catalyser efficacement la réaction d'oxydation de l'eau, qui est la réaction limitante du procédé. Dans ce but, nous avons étudié et combiné plusieurs approches pour modifier le  $\text{TiO}_2$  et améliorer ses propriétés. La première consiste à le nanostructurer afin d'augmenter sa réactivité, et ses propriétés de conduction électronique. La seconde approche a pour but d'étendre son absorption lumineuse, limitée au domaine de l'UV, au visible. Pour cela, nous avons choisi une approche qui consiste à co-allier les nanotubes, c'est à dire à introduire une large quantité de dopants anioniques et cationiques, afin de modifier la structure de bande du  $\text{TiO}_2$ . Enfin, dans le but d'améliorer la cinétique de la réaction d'oxydation à l'anode, nous avons choisi de déposer des co-catalyseurs à base de cobalt et de nickel sur les nanotubes. Ceci devrait permettre une meilleure utilisation des charges photogénérées et de réduire leur probabilité de recombinaison, dans le but final d'améliorer la production d'hydrogène. Ces approches seront abordées dans les différentes parties de la thèse, structurée en 4 chapitres :

Le **premier chapitre** est une analyse bibliographique qui vise à introduire le contexte de cette thèse et les notions fondamentales permettant d'appréhender ces travaux. En premier lieu, un bref aperçu du contexte énergétique mondial sera évoqué, avant d'aborder certaines conséquences des méthodes de productions actuelles sur l'environnement. Nous détaillerons ensuite l'intérêt de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie, et les différentes voies de production utilisées. Le principe de fonctionnement de la photoélectrolyse de l'eau sera ensuite explicité. Etant donné que ce procédé repose sur l'emploi de semi-conducteurs, les caractéristiques et les propriétés fondamentales de cette classe de matériaux seront évoquées, dans le but de mieux appréhender les stratégies mises en œuvre pour modifier la photoanode. Enfin, les propriétés et la structure du  $\text{TiO}_2$  seront détaillées, avant de présenter plusieurs méthodes et exemples permettant d'améliorer ses performances photoélectrochimiques. Ce chapitre se conclura sur le détail des objectifs de cette thèse et les moyens mis en œuvre pour les atteindre.

Le **second chapitre** concerne la synthèse des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  et les différentes méthodes employées pour les caractériser. L'intérêt de nanostructurer le  $\text{TiO}_2$  sous cette forme, est d'améliorer la séparation spatiale des charges photogénérées, dans le but de réduire leurs probabilités de recombinaison. Plusieurs voies de synthèses permettant d'obtenir des nanotubes seront évoquées avant de détailler celle utilisée dans cette thèse : l'anodisation électrochimique d'une feuille de titane. Cette synthèse est suivie d'une étape de traitement thermique, afin de cristalliser la matière. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres de calcination sur la structure et les propriétés photoélectrochimiques des échantillons résultants. Nous aborderons ensuite les diverses techniques d'analyses de type "matériaux" mises en œuvre pour étudier la morphologie, la structure cristalline, la composition chimique et les propriétés optoélectroniques des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . Ensuite, les méthodes expérimentales utilisées pour évaluer

l'activité photoélectrochimique des matériaux préparés et les conditions de mesures seront présentées. Enfin, ce chapitre se terminera sur une étude de l'influence des paramètres de traitements thermiques sur les performances photoélectrochimiques des nanotubes de TiO<sub>2</sub>.

**Le troisième chapitre** aborde la stratégie de co-alliage mise en œuvre pour étendre l'absorption du TiO<sub>2</sub> au domaine du visible. Nous présenterons d'abord les différents dopants que nous avons sélectionnés pour cette étude, avant de détailler les méthodes employées pour le dopage. Nous avons utilisé l'anodisation électrochimique de feuilles d'alliage (Ti-M, M étant le dopant sélectionné) pour réaliser le dopage cationique des nanotubes. L'introduction d'anions dans la maille du TiO<sub>2</sub> est réalisée par traitement thermique sous ammoniac. Nous avons effectué une étude par analyse thermogravimétrique dans le but d'optimiser les paramètres de traitement thermique favorisant l'insertion d'azote dans la structure cristalline. L'influence de ces dopages et du co-alliage sur la morphologie, la structure cristalline et la composition chimique de ces nanotubes a été étudiée. Plusieurs techniques d'analyses ont été mises en œuvre pour quantifier ces dopants dans la maille cristalline du TiO<sub>2</sub>. Une cartographie réalisée par microscopie électronique en transmission couplée à une analyse dispersive en énergie (EDX) a révélé la répartition des dopants cationiques dans les nanotubes. Enfin, nous avons étudié l'influence des paramètres de traitement thermique sous ammoniac sur les performances photoélectrochimiques des matériaux préparés.

**Le quatrième et dernier chapitre** concerne la décoration des nanotubes de TiO<sub>2</sub> avec des co-catalyseurs (cobalt, nickel), dans le but d'améliorer la cinétique de la réaction d'oxydation de l'eau pour réduire le taux de recombinaison des charges. Pour cela, nous avons utilisé la technique de l'ablation laser pulsé, qui a l'avantage de permettre le dépôt de nanoparticules extrêmement pures et très adhérentes au substrat, comparativement aux autres techniques de synthèse chimique. Nous détaillerons le montage et les mécanismes mis en jeu lors du dépôt de nanoparticules par ablation laser pulsé. Plusieurs atmosphères de gaz environnants pendant le dépôt ont été utilisées, dans le but de faire varier les caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules préparées et de déterminer leurs performances photoélectrochimiques. Nous avons également étudié si un effet synergique entre le cobalt et le nickel est possible. Les techniques d'analyses mises en œuvre pour caractériser les différents matériaux préparés ont permis de distinguer les effets du cobalt et du nickel comme co-catalyseurs. Nous avons également combiné l'approche co-alliage et dépôts de co-catalyseurs, en réalisant des dépôts préliminaires par ablation laser pulsé sur des nanotubes co-alliés, préparés dans les conditions de traitement thermique optimisées d'après l'étude du chapitre 3. Enfin, nous avons quantifié la production d'hydrogène et d'oxygène des meilleurs matériaux préparés durant cette thèse, tout en la comparant à celle des nanotubes de TiO<sub>2</sub> non modifiés.

La conclusion générale est une synthèse des résultats clés de cette thèse. Des perspectives pouvant compléter ces travaux seront proposées.





# Chapitre 1 : L'hydrogène par photoélectrochimie



---

## Sommaire

|   |    |
|---|----|
| A. Contexte Energétique .....   | 15 |
| 1. L'énergie à travers les âges.....  | 15 |
| 2. La production mondiale d'énergie et ses limites .....                    | 16 |
| B. La production d'hydrogène.....   | 21 |
| 1. L'hydrogène comme vecteur d'énergie .....                                | 21 |
| 2. La production d'hydrogène à partir de ressources fossiles .....          | 23 |
| 3. La production d'hydrogène à partir de la biomasse.....                   | 24 |
| 4. La production d'hydrogène à partir de l'eau.....                         | 25 |
| 4.1 Electrolyseurs acides (PEM : Proton Exchange Membrane).....             | 27 |
| 4.2 Electrolyse à haute température.....                                    | 28 |
| 4.3 Electrolyseurs alcalins .....   | 28 |
| 4.4 Conclusion.....   | 29 |
| 5. La photocatalyse/photoélectrochimie pour la production d'hydrogène ..... | 30 |
| 5.1 Généralités.....  | 30 |
| 5.2 Les différents types de cellules photo-électrochimiques .....           | 31 |
| C. Les semi-conducteurs pour la photo-électrochimie.....                    | 33 |
| 1. Structure électronique de bande .....                                    | 33 |
| 2. Courbure de bande et zone de charge d'espace .....                       | 36 |
| 3. Modèle de la double couche électrochimique .....                         | 38 |
| 4. Les états de surface .....   | 39 |
| 5. Processus de recombinaison .....   | 40 |
| 6. Hétérostructures.....  | 41 |
| 7. Défi pour le développement de photoélectrodes.....                       | 43 |
| D. Le TiO <sub>2</sub> comme photoélectrode.....                            | 44 |
| 1. Généralités.....   | 44 |
| 2. Structures cristallines du TiO <sub>2</sub> .....                        | 44 |
| 3. Structure de bande .....   | 45 |

|  |    |
|--|----|
| 4. Modification morphologique du TiO <sub>2</sub> .....  | 47 |
| 5. Modification des propriétés du TiO <sub>2</sub> ..... | 48 |
| 5.1 Effet plasmonique .....                              | 48 |
| 5.2 Photosensibilisateur .....                           | 49 |
| 5.3 Dopage.....  | 49 |
| 5.4 Co-dopage .....                                      | 51 |
| 5.5 Dépôt de co-catalyseurs.....                         | 53 |
| 5.6 Hétérojonction .....                                 | 54 |
| E. Objectifs de la thèse .....                           | 56 |
| Références bibliographiques.....                         | 58 |

## A. Contexte Energétique

### 1. L'énergie à travers les âges

Le développement des principales sociétés humaines a toujours été intimement lié à la maîtrise de différentes sources d'énergies. Les premiers hommes n'avaient que leurs forces musculaires pour s'alimenter, fabriquer les premiers outils ou des abris pour survivre. La domestication du feu par l'homme préhistorique, datée à environ 400 000 ans, a été une véritable révolution. Il devint désormais possible de se chauffer, s'éclairer, éloigner les bêtes sauvages, ou faire cuire les aliments. Le Néolithique (9000 - 3300 ans av. J-C) apporte aussi son lot de changements radicaux, avec le développement de l'agriculture et de l'élevage. On exploite alors une autre forme d'énergie : la force musculaire animale, pour le transport de ressources ou le travail agricole, apportant ainsi du confort et une meilleure productivité dans le quotidien. L'antiquité fut marquée par l'utilisation du charbon de bois pour se chauffer, mais aussi par la découverte de plusieurs énergies renouvelables. Les traces des premiers bateaux à voiles datent d'environ 5000 av. J-C, où les égyptiens utilisaient des peaux de bêtes ou des toiles de végétaux tressés en guise de voile pour capter la force du vent. L'énergie éolienne a alors favorisé le transport et le commerce de biens, ainsi que la découverte de nouveaux horizons. On voit aussi l'apparition des premiers moulins à eau en Grèce et en Turquie. L'hydraulique est alors la première source d'énergie permettant de se substituer à la force musculaire humaine ou animale. La seconde fut l'éolien, avec le moulin à vent développé par les Perses au 7<sup>ème</sup> siècle. Au début du 18<sup>ème</sup> siècle Thomas Newcomen et John Cawley développent en 1712 la première machine à vapeur, qui est ensuite considérablement améliorée par James Watt en 1769. Utilisée dans un premier temps dans les fermes pour faire face à la forte demande de produits agricoles, elle fut ensuite implantée un peu partout en Europe au début du 19<sup>ème</sup> siècle. On assiste alors à une forte augmentation de la productivité industrielle, mais aussi de la consommation de charbon, qui devint la principale source d'énergie de ces machines à vapeur. En 1863, le belge Jean J. Lenoir commercialise le premier moteur à combustion interne. A la consommation du charbon s'ajoute peu à peu le pétrole et le gaz et les hydrocarbures prennent ainsi rapidement une place centrale dans le développement de l'économie et de l'industrie. La combustion de ces hydrocarbures pour produire de l'énergie dégage également du CO<sub>2</sub>. Les émissions anthropiques de ce gaz à effet de serre deviennent significatives après le déploiement massif du moteur à combustion interne, illustrées sur la **Figure I.1**.

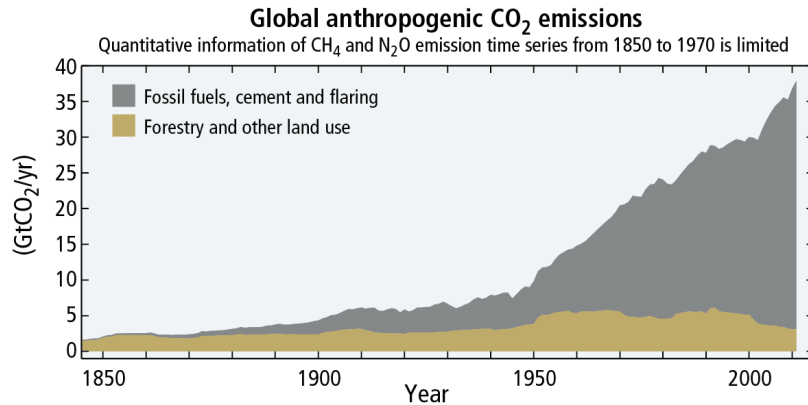


Figure I.1 : Evolution de la quantité annuelle d'émission de CO<sub>2</sub> d'origine anthropique[1]

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, la découverte de plusieurs champs pétrolifères (Moyen-orient, Russie, Canada, Venezuela...) va susciter un engouement mondial pour cette ressource. La production automobile de masse initiée par Henry Ford en 1905 va entraîner une explosion de la demande pétrolière, et très vite de nouvelles techniques d'exploitation voient le jour, annonçant le début de la course vers l'or noir. De 1920 à 1970, la production de pétrole brut aux Etats-Unis passe de 1 à presque 10 millions de barils par jour, et les émissions anthropiques de CO<sub>2</sub> vont quadrupler sur cette même période (cf. **Figure I.1**). Le premier choc pétrolier qui commence en 1971 va pousser certains états à se tourner vers d'autres sources d'énergies. La France en est le parfait exemple, et développe considérablement l'énergie nucléaire, qui est aujourd'hui sa principale source d'électricité.

A travers les âges, la maîtrise de nouvelles énergies a catalysé le développement de nos sociétés, permettant l'émergence de nouvelles technologies et de nouveaux standards de confort. La révolution industrielle basée sur l'exploitation de ressources fossiles, a considérablement augmenté nos besoins énergétiques, mais leur utilisation intense impose un certains nombre de problèmes.

## 2. La production mondiale d'énergie et ses limites

Aujourd'hui, nous utilisons massivement les hydrocarbures pour satisfaire nos besoins énergétiques. L'Agence Internationale de l'Energie (AIE) créée en 1974 après la crise du choc pétrolier estime la production mondiale annuelle d'énergie en 2015 à 13 647 Mtep (Millions de tonnes équivalents pétroles), ce qui correspond à 571 EJ[2]. C'est plus de deux fois ce que l'on produisait 40 ans auparavant. On peut expliquer ceci par une augmentation mondiale de la population, qui est passé de 4 milliards en 1975 à 7.55 milliards en 2017 selon les estimations de l'ONU[3]. Les récents développements

technologiques et notre mode de vie basé sur l'hyperconsommation sont également largement responsables de cette augmentation de la demande énergétique mondiale.

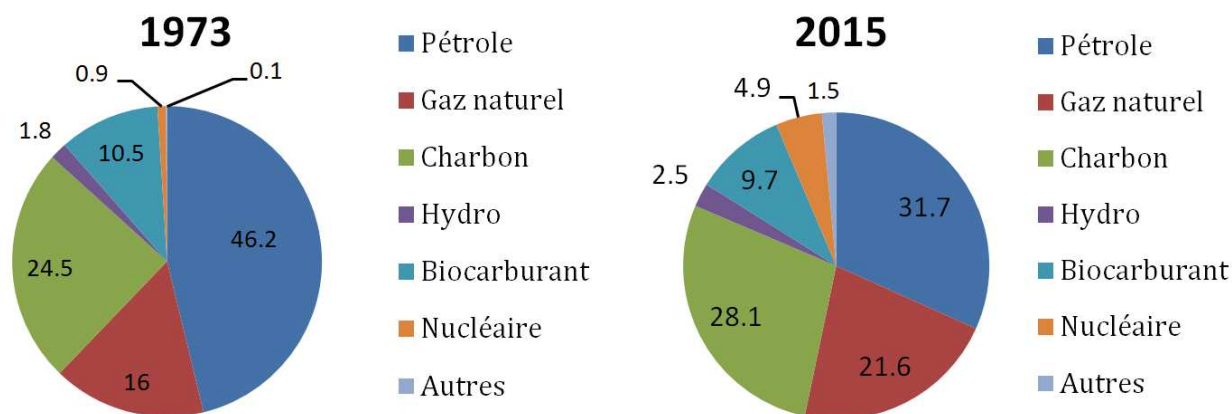


Figure I.2 : Evolution de la production énergétique mondiale primaire de 1973 à 2015 [d'après la ref. 2]

Si notre consommation d'énergie ne cesse d'augmenter, notre manière de produire l'énergie n'a pas fondamentalement changé depuis la révolution industrielle. On constate que le charbon, le pétrole et le gaz naturel sont nos principales ressources (cf. **Figure I.2**). Ces hydrocarbures qui ont mis des centaines de millions d'années à se former, s'épuisent rapidement dû à cette exploitation massive. Dans son rapport de 2019, *British Petroleum* a estimé que les réserves mondiales de pétrole et de gaz naturel seraient d'environ 50 ans, et un peu plus de 130 ans pour le charbon si notre façon de produire l'énergie reste identique[4].

Au-delà de l'appauvrissement de ces ressources fossiles, une autre problématique majeure est l'impact conséquent de leur exploitation sur l'environnement. La combustion de ces ressources carbonées produit de l'énergie, mais également du CO<sub>2</sub>. Selon le rapport de l'AIE de 2017[2], les émissions de CO<sub>2</sub> mondiales dues à la seule combustion de carburant sont passées de 15 458 millions de tonnes en 1973 à 32 249 millions de tonnes en 2015. Sa concentration moyenne dans l'atmosphère suit également une augmentation sans précédent comparativement à ce qui a été observée dans l'histoire de la Terre, et a été estimée à 411ppm en mars 2019 (cf. **Figure I.3**).

L'exploitation de ressources fossiles entraîne également le dégagement de méthane dans l'atmosphère, qui peut être dû aux fuites liées à l'extraction de gaz naturel (~90% CH<sub>4</sub>), ou du charbon[6]. Les émissions de méthane dues à l'exploitation des énergies fossiles ont été estimées à 105 millions de tonnes par an en moyenne, sur la période 2003/2012, correspondant à environ 20% des émissions globales de méthane mondiale.



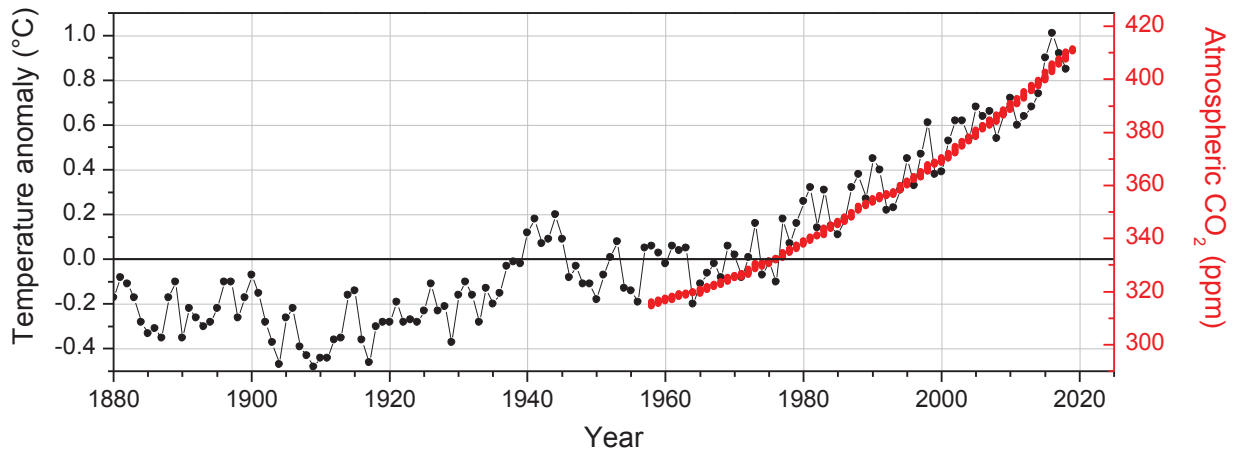


Figure I.3 : Evolution des températures moyennes en surface du globe par rapport à la température moyenne de la période 1951-1980 (données NASA's Goddard Institute for Space Studies) et évolution de la quantité moyenne mensuelle de CO<sub>2</sub> contenue dans l'atmosphère (données National Oceanic and Atmospheric Administration).

Le dioxyde de carbone et le méthane sont connus pour être les deux principaux gaz à effet de serre présents dans l'atmosphère, d'origine anthropique. Ces gaz absorbent une partie des rayonnements infrarouges réfléchis par la terre, empêchant ces radiations d'être réémises vers l'espace, et contribuent ainsi à l'augmentation de la température globale. Si la concentration du méthane dans l'atmosphère est beaucoup plus faible que celle du dioxyde de carbone (1860 ppb en 2018), il absorbe environ 28 fois plus de rayonnement infrarouge émis par la terre, et contribue fortement au réchauffement climatique. Les températures en surface de la terre mesurées depuis 1901 rendent compte de l'ampleur de ce phénomène illustré sur la **Figure I.4**.

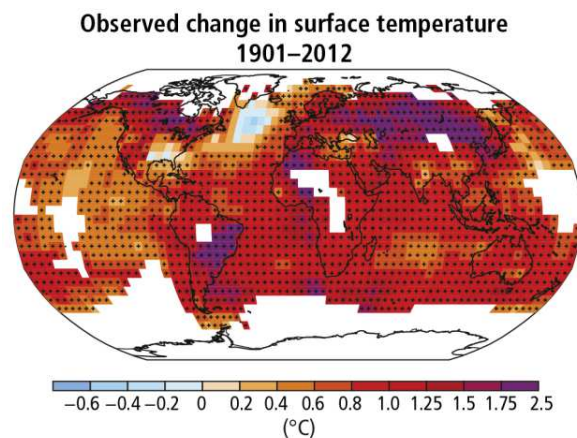


Figure I.4 : Changement de la température en surface de la terre dans le monde entre 1901 et 2012[1]

Selon le rapport du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) de 2014, l'élévation de la température moyenne en surface des terres et des océans, due aux activités

humaines par rapport à l'ère pré-industrielle est de  $0.87 \pm 0.12^\circ\text{C}$  sur la période 2006-2014. Basés sur des prévisions plus ou moins optimistes des émissions futures de gaz à effets de serre, plusieurs modèles ont été développés afin d'estimer les futures variations de température moyenne. Pour la période 2016-2035, le scénario le plus optimiste, considérant une réduction de 45% des émissions nettes de  $\text{CO}_2$  anthropiques mondiales, prévoit une augmentation de la température moyenne de  $1,5^\circ\text{C}$  par rapport à l'ère pré-industrielle. Les conséquences de cette élévation de la température moyenne sont aussi diverses que préoccupantes. On peut mentionner, entre autres, l'augmentation de la fréquence et de l'intensité d'événements climatiques extrêmes (inondations, sécheresses, fortes tempêtes...), le bouleversement de nombreux écosystèmes entraînant l'extinction de nombreuses espèces animales et végétales, l'augmentation du niveau des océans, des flux migratoires de centaines de millions de réfugiés climatiques, l'augmentation de la transmission de maladies comme la dengue ou la malaria ou encore de très probables chutes de productions agricoles entraînant des crises alimentaires.

Ainsi, si l'exploitation massive de ressources fossiles pour subvenir à nos besoins énergétiques grandissants a permis le développement de notre société actuelle, l'appauvrissement majeur de ces ressources et les conséquences néfastes de leurs utilisations montrent que nous devons sans plus attendre nous tourner vers d'autres vecteurs d'énergies. Afin de limiter l'impact sur notre environnement et de continuer à assurer nos besoins énergétiques, il est primordial de s'orienter vers un carburant non-carboné, pouvant être produit à partir de ressources renouvelables. On peut distinguer 5 types de sources d'énergie renouvelables :

- **L'énergie hydraulique**, que l'on peut retrouver sur plusieurs formes : les barrages alimentant une turbine pour produire de l'électricité, l'énergie marémotrice qui tire profit de l'énergie potentielle des marées, l'énergie hydrolienne exploitant les courants marins etc... C'est une source d'énergie fiable et qui n'exploite pas de carburant, ce qui la rend plus sûre. En revanche, cela peut avoir des conséquences environnementales, notamment avec la construction de barrages qui peuvent bouleverser certains écosystèmes.
- **La biomasse**, qui utilise la matière organique végétale, animale, bactérienne et fongique pour produire de l'énergie. Plusieurs méthodes permettent d'exploiter l'énergie de la biomasse, comme la combustion, la méthanisation, ou la production de biocarburant. La valorisation de la biomasse souffre néanmoins d'une faible efficacité énergétique, et la combustion de la biomasse émet du  $\text{CO}_2$ . De plus, pour être une ressource renouvelable, il faut que la régénération de la biomasse soit supérieure à son exploitation (consommation et production).
- **La géothermie**, exploitant la chaleur interne du globe terrestre. Elle a l'avantage d'être indépendante des conditions atmosphériques et météorologiques. Néanmoins, une chaleur suffisante pour produire de l'électricité nécessite des forages profonds (~2000 m). De plus,

l'exploitation de la géothermie induit une activité micro-sismique, qui présente un risque pour les populations voisines et l'exploitation elle-même.

- **L'énergie éolienne**, dont la force motrice est le vent, c'est donc une énergie intermittente. Outre l'impact visuel et sonore néfaste pour les riverains, la présence d'éolienne affecte la biodiversité (mortalité des populations de chauve-souris).
- **L'énergie solaire** est l'énergie renouvelable présentant le plus grand potentiel. L'énergie solaire exploitable a été estimée entre 1,5 et  $49,8 \times 10^{21}$  J, ce qui est bien supérieur à la consommation énergétique mondiale annuelle. La technologie la plus répandue pour capter l'énergie solaire est le panneau photovoltaïque (PV), utilisant majoritairement du silicium poly- ou monocristallin. Le meilleur rendement moyen d'un panneau PV commercial, développé par *SunPower X*, est de ~21%. De nombreux groupes de recherches développent des matériaux pour améliorer le rendement des cellules PV, on peut citer les cellules multijonctions qui avoisinent les 40% de rendement en laboratoire. De plus, en utilisant des concentrateurs solaires, il est possible de réhausser l'efficacité des cellules PV. Néanmoins, la technologie PV se confronte au problème d'intermittence solaire (nuages, cycle jour/nuit), et ne peut être implémentée que dans les zones où l'ensoleillement est suffisant, impliquant la problématique de stockage de l'énergie produite.

La problématique de l'intermittence (solaire, éolien, marémotrice...) implique de devoir stocker l'énergie produite. Plusieurs solutions existent pour le stockage de l'électricité. On peut citer le stockage électrochimique avec des batteries (Pb-acide, NiCd, Li-ion...), le stockage électrostatique grâce aux supercondensateurs, le stockage sous forme magnétique avec les inductances supraconductrices (*Superconductor Magnetic Energy Storage*), le stockage sous forme d'énergie cinétique avec les accumulateurs à volant d'inertie (*Flywheel Energy Storage*), ou encore le stockage sous forme d'énergie potentielle avec le système hydraulique gravitaire, déjà largement répandu pour le stockage à grande échelle. La **Figure I.5** présente le diagramme de Ragone qui permet de comparer différents moyens de stockage.

Outre le problème d'intermittence, une part importante des émissions de gaz à effet de serre, estimée à 23% par le rapport de l'AIE de 2016, provient du transport. Pour le transport (routier, aérien et maritime), le carburant est la forme d'énergie la plus adaptée. A titre d'exemple, 97% des véhicules en Europe étaient alimentés par de l'essence ou du diesel en 2015[8]. Ceci peut s'expliquer par l'importante densité énergétique de ces carburants fossiles, et également par le fait que les carburants liquides à température ambiante comme l'essence et le diesel sont facilement stockables.

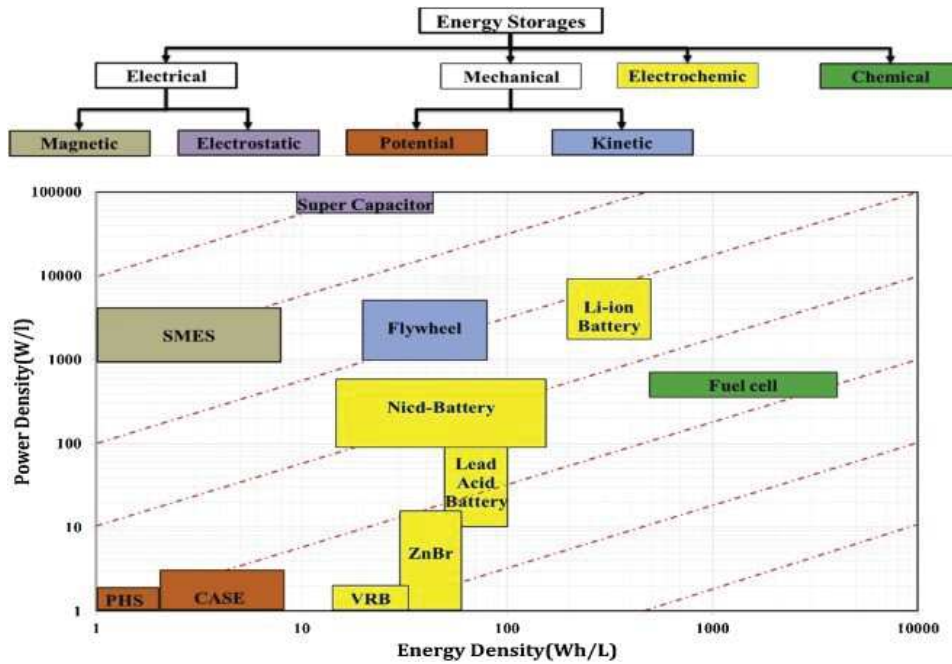


Figure I.5 : Diagramme de Ragone de différentes techniques de stockage[7], avec CAES (Compressed-air Energy Storage), PHS (Pumped-storage hydroelectricity), SMES(Superconductor Magnetic Energy Storage) et VRB (Vanadium redox battery).

Pour diminuer significativement la quantité de CO<sub>2</sub> liée à l'utilisation de véhicules, il faut nécessairement s'orienter vers un carburant non-carboné, pouvant être produit à partir de ressources renouvelables. Un candidat au potentiel certain est l'élément le plus abondant de notre univers : l'hydrogène.

## B. La production d'hydrogène

### 1. L'hydrogène comme vecteur d'énergie

L'hydrogène fut d'abord désigné "air inflammable" par Cavendish en 1766[9] lorsqu'il se rendit compte de sa combustion en présence d'air, selon la réaction suivante :



Lavoisier reproduit l'expérience en 1785, et réussit à démontrer que cet "air inflammable" et l'oxygène sont les éléments constitutants de l'eau. Il désigna ainsi ce gaz "hydrogène", du grec "hydro" (l'eau) et "gène" (engendrer). C'est l'un des atouts majeurs de ce gaz comme carburant alternatif aux

énergies fossiles, sa combustion avec l'oxygène n'étant pas émettrice de gaz à effet de serre. L'autre intérêt de la combustion de l'hydrogène est la très importante densité énergétique massique délivrée ( $142 \text{ kJ.kg}^{-1}$  à température et pression ambiante), bien supérieure aux carburants utilisés à l'heure actuelle comme illustré sur la **Figure I.6** [10].

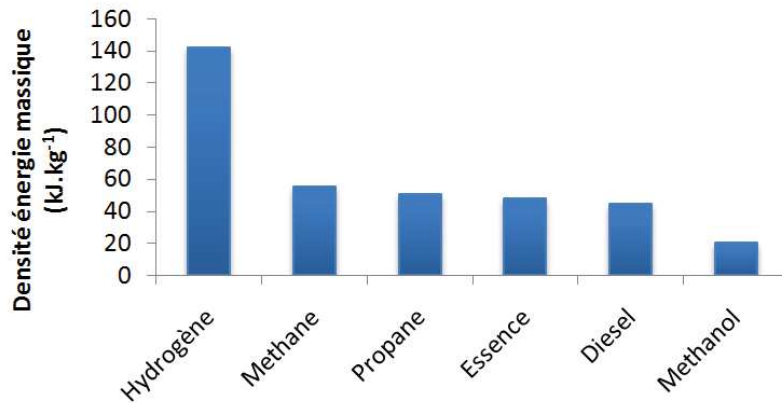


Figure I.6 : Densité énergétique massique de plusieurs carburants usuels[10]

En revanche, la densité de l'hydrogène est très faible ( $0.0898 \text{ g.L}^{-1}$  à  $0^\circ\text{C}$  et  $101 \text{ kPa}$ ). Un kilogramme d' $\text{H}_2$  occupe un volume de  $11\text{m}^3$  à température et pression ambiante. Par conséquent, il est nécessaire de réduire son volume lors de son stockage, en le pressurant ou en le liquéfiant[11]. L'hydrogène peut être combiné avec de l'oxygène (ou de l'air) dans une pile à combustible pour générer de l'électricité. Contrairement aux piles usuelles, les piles à combustibles ont l'avantage de produire de l'énergie continuellement tant qu'elles sont alimentées en carburant. Plusieurs types de pile à combustibles ont été développés, et diffèrent généralement selon l'électrolyte utilisé, néanmoins le principe général reste le même. Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est illustré sur la **Figure I.7**.

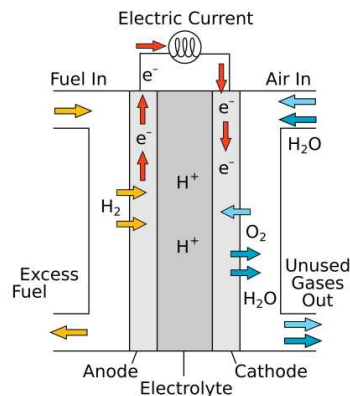
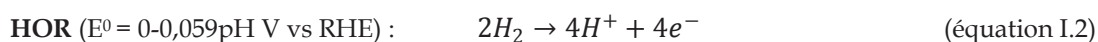


Figure I.7 : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible

L'hydrogène introduit du côté de l'anode s'oxyde et libère ses électrons (cf. **équation I.2**), c'est l'*Oxygen Reduction Reaction* (ORR). Ces électrons passent de l'anode à la cathode par un circuit externe, produisant ainsi un courant électrique. Simultanément, les ions  $H^+$  diffusent à travers l'électrolyte jusqu'à la cathode et sont réduits au contact de l'air (cf. **équation I.3**), c'est l'*Hydrogen Oxidation Reaction* (HOR).



En plus de son application comme vecteur d'énergie, l'hydrogène est également une matière première abondamment utilisée dans l'industrie chimique, principalement pour la production d'ammoniaque (procédé Haber)[12], ou encore dans l'industrie pétrolière, pour le raffinage par hydrodésulfuration. En 2015, le marché mondial de l'hydrogène a été estimé à 163 milliards de dollars[13].

## 2. La production d'hydrogène à partir de ressources fossiles

La production d'hydrogène actuelle est très majoritairement basée sur les ressources fossiles (cf. **Figure I.8**), en 2012 plus de 95% de la production repose sur la transformation du gaz naturel, du charbon ou du pétrole[14].

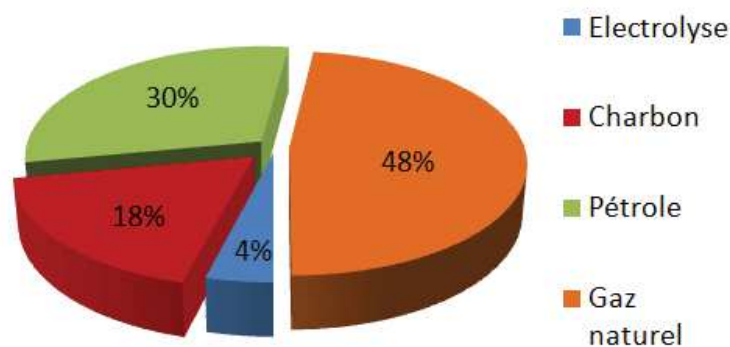


Figure I.8 : Production d'hydrogène mondiale par ressource[14]

La transformation du gaz naturel par vaporeformage d'hydrocarbures légers est le principal mode de production de l'hydrogène. Le gaz naturel contient principalement du méthane ( $CH_4$ ) et doit généralement être purifié (désulfurisation) avant d'être mélangé avec du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau, dans le but d'améliorer le rendement de production. Le procédé est effectué à hautes températures (700-900°C) et pressions relativement hautes (20-30bar), et en présence de catalyseurs,

souvent à base de cobalt ou de nickel[15]. La première étape est la formation de gaz de synthèse, un mélange de CO et H<sub>2</sub>:

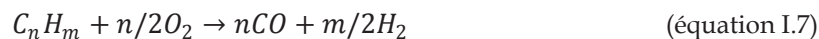


Le monoxyde de carbone formé peut ensuite être combiné à de l'eau pour maximiser la production d'H<sub>2</sub>. La réaction se produit à plus basse température et émet une mole de CO<sub>2</sub> par mole d'H<sub>2</sub> (200°C à 400°C):



L'étape suivant la conversion du CO est la séparation du CO<sub>2</sub> et de l'H<sub>2</sub>, avant une étape finale de purification pour éliminer les impuretés qui subsistent. En fonction du type de procédé de purification utilisée, la pureté du H<sub>2</sub> final peut varier de 95 à 99.9%.

Un autre procédé fréquemment rencontré dans l'industrie pour la production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures est l'oxydation partielle. De la même manière que pour le vaporeformage, on va dans un premier temps former du gaz de synthèse. La réaction est exothermique et est réalisée à haute température (1300°C) et haute pression (50 bars) :



S'en suit une seconde étape de conversion du CO en le mélangeant à de l'eau (la réaction est identique à celle utilisée en vaporeformage) avant de purifier l'hydrogène produit.

Globalement, si la combustion de l'hydrogène est propre, sa production actuelle à l'échelle industrielle repose sur des procédés basés sur l'exploitation de ressources fossiles, qui sont émettrices de CO<sub>2</sub>. Le vaporeformage par exemple, produit presque 10 kg de CO<sub>2</sub> par kg de H<sub>2</sub>. Pour palier à ces émissions de gaz à effet de serre, d'autres procédés existent, moins rentables, mais non polluants.

### 3. La production d'hydrogène à partir de la biomasse

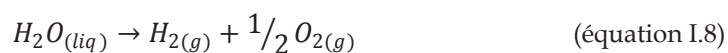
La biomasse est la matière organique végétale, animale, bactérienne ou fongique. Etant principalement composée de carbone et d'hydrogène, la biomasse peut-être utilisée comme source

---

d'énergie. Cette approche est particulièrement intéressante, puisqu'en plus de permettre la production d'énergie, elle permet également la valorisation des déchets agricoles ou agro-industriels. Dépendamment de la nature de cette biomasse, deux types de procédés peuvent être employés pour la production d'hydrogène, le premier est un procédé biologique et consiste à méthaniser la biomasse en biogaz contenant majoritairement du méthane, qui peut être ensuite converti en H<sub>2</sub> par vaporeformage, et le second est un procédé thermochimique[16], [17]. On peut noter que le vaporeformage possible implique l'émission de CO<sub>2</sub>. S'ajoute à cela la problématique de la séparation des produits lors de procédés thermochimiques, qui sont divers et multiples (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ...). Par ailleurs, une augmentation de cultures dédiées à la production de biomasse soulève également la problématique de l'emprise sur les terres agricoles.

#### 4. La production d'hydrogène à partir de l'eau

La production d'hydrogène à partir de l'eau est une réaction non-spontanée d'un point de vue thermodynamique, et nécessite par conséquent un apport énergétique pour séparer l'hydrogène de l'oxygène, soit de manière électrique (électrolyse), soit de manière thermique (thermolyse). A température ambiante et pression atmosphérique, la réaction de dissociation de l'eau (ou *water splitting*) est :



L'enthalpie libre de la réaction est :

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \Delta H - T\Delta S = 237,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} && (\text{équation I.9}) \\ \Delta H^0 &= 285,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta S^0 &= 163,09 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Le potentiel standard de la réaction à température ambiante peut être déterminé à partir de l'enthalpie libre:

$$E^0 = \frac{\Delta G_T^0}{nF} = 1,229 \text{ V} \quad (\text{équation I.10})$$



Néanmoins, pour que la réaction se produise à une vitesse significative, la tension  $U$  à appliquer doit être supérieure au potentiel standard théorique. La cinétique de la réaction peut être déterminée à l'aide de l'équation de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c n F \eta_c}{RT}\right) \right] \quad (\text{équation I.11})$$

avec :

$j$  la densité de courant

$j_0$  la densité de courant d'échange

$a$  le coefficient de transfert

$n$  le nombre d'électrons échangés

$F$  la constante de Faraday

$\eta_a$  et  $\eta_c$  les surtensions anodique et cathodique

$R$  la constante des gaz parfaits

$T$  la température.

La réaction d'oxydation de l'eau à l'anode étant beaucoup plus lente que la réaction de réduction[18], [19], la surtension associée  $\eta_a$  est par conséquent beaucoup plus importante[20]. On peut alors négliger la contribution cathodique dans l'équation de Butler Volmer:

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta_a}{RT}\right) \quad (\text{équation I.12})$$

En prenant le logarithme népérien de l'équation, on obtient alors la loi de Tafel, qui décrit la surtension entre les électrodes en fonction de la densité de courant[21] :

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln \frac{j}{j_0} \quad (\text{équation I.13})$$

La surtension augmente de manière logarithmique avec la densité de courant. Cette surtension anodique affecte grandement le rendement de la réaction, et dépend entre autres de la nature des électrodes, de la nature de l'électrolyte ou de la température de fonctionnement. La tension réelle appliquée peut-être exprimée ainsi :

$$E_{app} = E^0 + \eta_a + \eta_{cellule} \quad (\text{équation I.14})$$

avec :

$\eta_{\text{cellule}}$  la surtension liée aux pertes ohmiques de la cellule.

Les valeurs typiques de tensions appliquées dans les cellules industrielles sont comprises entre 1.8 et 2.7 V[22]. Plusieurs types d'électrolyseurs ont été développés, fonctionnant à diverses températures et pression, néanmoins leur structure reste semblable. Une cellule d'électrochimie est composée d'une anode et d'une cathode séparées par un électrolyte solide ou liquide (acide ou basique) et reliée à un générateur. Les demi-réactions d'oxydoréduction de l'eau se produisent à l'anode et à la cathode, produisant respectivement de l'oxygène et de l'hydrogène. Ce procédé à l'avantage de produire de l'hydrogène très pur par rapport au vaporeformage ou à l'oxydation partielle.

#### 4.1 Electrolyseurs acides (PEM : Proton Exchange Membrane)

Historiquement, les premiers électrolyseurs PEM ont été développés pour de la production d'oxygène dans les sous-marins. S'ils sont au premier abord chers à produire, dû à l'utilisation de matériaux techniques et onéreux, ils ont l'avantage d'être compacts, performants et ne souffrent pas de problèmes de corrosions. Les électrolyseurs PEM utilisent un électrolyte solide. Il s'agit d'une membrane polymère épaisse de quelques centaines de microns, servant à la fois à la conduction des protons et à la séparation des gaz produits. La plus connue est probablement celle faite en polymère fluoré Nafion® développé à la fin des années soixante par Dupont[23]. L'anode et la cathode sont placées de chaque côté de la membrane polymère (cf. **Figure I.9**). De l'eau est acheminée du côté de l'anode, où des protons sont libérés lors de l'oxydation de l'eau en  $O_2$ . Les ions  $H^+$  migrent à travers la membrane polymère et se réduisent en  $H_2$  sur la cathode. On retrouve de chaque côté de l'anode et de la cathode une couche poreuse permettant la diffusion des gaz et la dissipation de la chaleur, généralement faites en titane[24]. Enfin, deux plaques bipolaires viennent fermer la cellule, généralement en titane également, plus pour sa stabilité chimique que sa conductivité. La cathode est typiquement faite en nanoparticules de platine et carbone, et l'anode en oxyde d'iridium[25]. Ces matériaux sont chers et représentent une partie non-négligeable du prix de la cellule, ainsi beaucoup d'équipes de recherche s'attellent à développer des catalyseurs à partir de métaux non nobles.

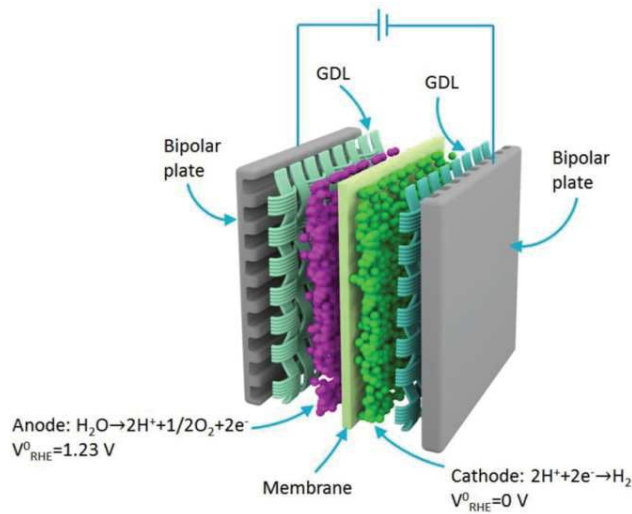


Figure I.9 : Schéma de fonctionnement d'un électrolyseur PEM[26]

## 4.2 Electrolyse à haute température

Pour diminuer l'énergie électrique nécessaire à la dissociation de la molécule d'eau, l'électrolyse peut-être faite sur de la vapeur d'eau, à haute température. Ceci est uniquement intéressant lorsque la source de chaleur utilisée est à un prix compétitif, comme par exemple la cogénération avec un réacteur nucléaire. L'électrolyse à haute température se fait généralement à des températures comprises entre 800 et 1000°C. Des rendements proches de 100% ont déjà été reportés dans la littérature (pour une densité de courant de 3.6 A.cm<sup>-2</sup>, une tension de 1.48 V et une température de 950°C)[27]

## 4.3 Electrolyseurs alcalins

Les électrolyseurs alcalins représentent la majorité des électrolyseurs utilisés à l'échelle industrielle. Les électrodes sont séparées par un diaphragme, perméable aux ions OH<sup>-</sup> qui migrent de la cathode vers l'anode, et imperméable à l'oxygène et à l'hydrogène, pour séparer les gaz produits. C'est la configuration de cellule classique, ou unipolaire. Les demi-équations de l'oxydation à l'anode ou *Oxygen Evolution Reaction* (OER) et de la réduction à la cathode ou *Hydrogen Evolution Reaction* (HER) en milieu basique sont:



Les électrolyseurs alcalins fonctionnent généralement entre 40 et 90°C, l'augmentation de la température permet de diminuer l'enthalpie libre ainsi que la perte ohmique, tandis que la conductivité augmente. Une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH est l'électrolyte généralement privilégié par rapport à l'hydroxyde de sodium NaOH, pour sa meilleure conductivité ionique[15]. Pour diminuer encore les pertes ohmiques et améliorer le rendement, une autre configuration de cellule a été développée par D.Latchinov et O.Schmidt, appelée cellule bipolaire[28]. Dans cette configuration, une électrode joue à la fois le rôle d'anode et de cathode, et les cellules sont montées en série. La majorité des électrolyseurs industriels utilisent cette technologie, qui a l'avantage de permettre une meilleure compacité ainsi que des densités de courants plus élevés. Le rendement de ce type d'électrolyseur est généralement compris entre 75 et 85%. L'électrolyse alcaline est une technologie mature et déjà commercialisés par plusieurs industriels (*Norsk-Hydro* en Norvège, *De Nora* en Inde, *Electrolyseur Inc.* au Canada...). Malgré leur bonne rentabilité, ils souffrent généralement de problèmes de corrosions à l'interface électrode/électrolyte.

#### **4.4 Conclusion**

L'électrolyse de l'eau, déjà exploitée par certains industriels, a l'avantage de ne pas produire de CO<sub>2</sub>. Dans le but d'améliorer le rendement de la réaction de dissociation de l'eau, beaucoup de groupes de recherche développent de nouveaux catalyseurs pour remplacer les matériaux rares ou nobles utilisés dans ces électrolyseurs. Un autre axe de recherche consiste à trouver une alternative à la source d'électricité utilisée, qui est rarement d'origine renouvelable. En effet, il est par exemple possible de coupler des panneaux photovoltaïques à un électrolyseur[29]. La principale limite de ces systèmes combinés est la durée de vie limitée des catalyseurs utilisés ainsi que la dégradation des panneaux PV avec le temps[30]. De la même manière, on peut alimenter un électrolyseur avec l'électricité produite par un champ d'éoliennes, néanmoins, l'installation de ces systèmes combinés est de fait plus coûteuse et plus complexe.

Une autre approche consiste à utiliser directement l'énergie solaire pour réaliser les réactions d'oxydoréduction de l'eau. Comparé à la technologie d'un électrolyseur couplé à des panneaux photovoltaïques, l'intérêt de cette approche est d'utiliser un composant qui cumule la fonction d'absorption des photons solaire et la fonction de catalyseur pour l'électrolyse de l'eau, pouvant ainsi être élaboré spécialement pour ces fonctions à un coût plus compétitif. Ces approches sont la photocatalyse et la photoélectrochimie.

## 5. La photocatalyse/photoélectrochimie pour la production d'hydrogène

### 5.1 Généralités

La photocatalyse est une branche particulière de la catalyse, les deux ayant pour but de diminuer l'énergie d'activation d'une réaction afin d'en accélérer la cinétique. Le terme "photocatalyse" désigne l'activation (partielle ou complète) d'une réaction par l'énergie lumineuse. On distingue la photocatalyse homogène, où les réactifs et le catalyseur forment une seule et même phase, de la photocatalyse hétérogène où le réactif et le catalyseur forment deux phases distinctes. Typiquement, dans ce second cas, le catalyseur est un solide et le réactif se trouve sous forme liquide ou gazeuse.

La photocatalyse hétérogène repose sur l'emploi d'un matériau semi-conducteur (SC). Un photon incident ayant une énergie suffisamment importante peut être absorbé par le SC, menant à la création de paires électron/trou ( $e^-/h^+$ ) :



Le mécanisme général de la photocatalyse décrit sur la **Figure I.10** peut être résumé en la succession de plusieurs étapes[31] :

- (1) Transfert des réactifs en surface du catalyseur
- (2) Adsorption des réactifs en surface du catalyseur
- (3) Absorption d'un photon par le catalyseur menant à la création d'une paire électron/trou ( $e^-/h^+$ ), ou exciton.
- (4) Séparation et transfert des charges photogénérées aux sites réactionnels.
- (5) Réaction d'oxydoréduction entre le réactif adsorbé et les charges photogénérées
- (6) Désorption des produits de réaction
- (7) Diffusion des produits de réaction

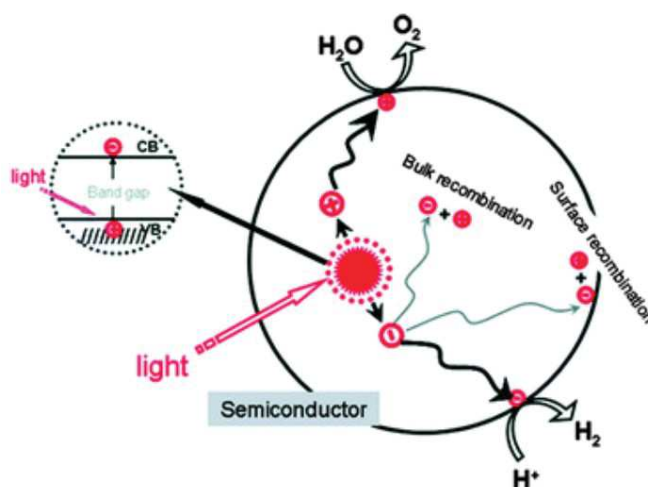


Figure I.10 : Schéma du fonctionnement de la photocatalyse [32]

La photocatalyse peut-être utilisée pour de la dépollution en phase liquide[33] ou gazeuse[34]. Les trous photogénérés peuvent oxyder une large gamme de polluants organiques et inorganiques, ou former des radicaux ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui peuvent également oxyder et éliminer ces polluants [35,36]. La photocatalyse peut également être employée pour dissocier la molécule d'eau et produire de l'hydrogène[29]. Les réactions mises en jeu sont identiques à celles de l'électrolyse de l'eau, néanmoins la source d'énergie utilisée n'est plus l'électricité mais la lumière. La réaction de *water-splitting* peut-être effectuée avec une suspension de photocatalyseur en milieu aqueux, ou alors en appliquant un léger potentiel (quelques centaines de mV, contre  $\sim 1,8\text{V}$  en électrolyse classique) au SC immobilisé sur une électrode, afin d'améliorer le transport et la séparation des charges. On parle alors d'une approche photo-électrochimique.

## 5.2 Les différents types de cellules photo-électrochimiques

On peut distinguer 3 grands types de cellules PEC : les cellules à 1 photo-électrode (semi-conducteur), les cellules utilisant 2 photo-électrodes, et enfin les cellules PEC couplées à des panneaux photovoltaïques[37]. En 1972, Fujishima et Honda publient un article faisant part de leur travaux sur l'utilisation d'une photo-électrode en dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) connecté à une contre électrode de platine pour la production photo-électrochimique d'hydrogène par *water-splitting*[38]. La **Figure I.11** illustre le principe de fonctionnement d'une cellule PEC avec un SC de type n comme photoanode. Les deux électrodes immergées dans un électrolyte aqueux sont placées dans deux compartiments reliés par une membrane, permettant la diffusion des ions et la séparation des gaz produits. Le  $\text{TiO}_2$  étant un SC de type

n, c'est à dire que les électrons sont les porteurs de charges majoritaires, il constitue ainsi la photoanode, où l'eau va s'oxyder en  $O_2$  à l'interface SC/électrolyte. Dans le même temps, les électrons photogénérés passent par le circuit externe jusqu'à la cathode (platine), pour réduire l'eau en  $H_2$ . Un SC de type p (les trous sont les porteurs de charges majoritaires) peut également être utilisé, et jouera cette fois-ci le rôle de photocathode.

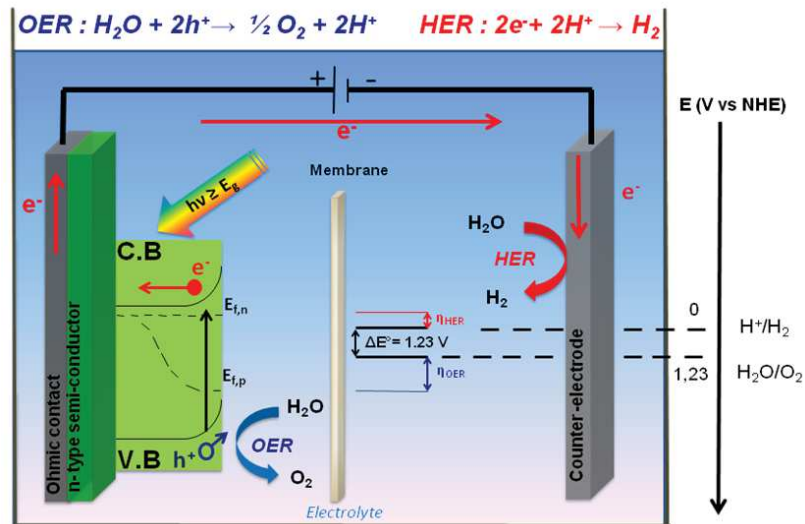


Figure I.11 : Schéma de fonctionnement d'une cellule PEC, avec un semi-conducteur de type n

Il est également possible de combiner un SC de type n et de type p dans une cellule tandem[37]. Cette configuration a l'avantage de produire un photovoltage plus important pour la réaction de *water-splitting*. De plus, cette approche permet l'utilisation de SC à plus faible bande interdite pour absorber une plus large partie du spectre solaire. Les deux SC peuvent être placés côte à côte ou en série. Dans ce dernier cas, un des SC est déposé sur un substrat conducteur transparent, afin que l'autre photo-électrode puisse absorber une partie des photons incidents. On peut par exemple citer les travaux de Jang *et al.* qui ont utilisé une photoanode  $NiFeO/Fe_2O_3$  et une photocathode  $TiO_2/Pt/Si$  en configuration tandem, avec une efficacité de 0.91% sans appliquer de potentiel[39]. Afin d'améliorer encore plus nettement le rendement de ce type de dispositif, une stratégie alternative consiste à coupler une cellule PEC avec des panneaux photovoltaïques[37], ou à coupler une cellule PEC avec une cellule DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*). Les différentes configurations de cellule PEC sont représentées sur la **Figure I.12**. Outre ces différentes configurations de cellule photo-électrochimique, l'amélioration du rendement est également fortement gouvernée par le choix du matériau utilisé comme photo-électrode. Le semi-conducteur employé joue en effet un rôle crucial et doit répondre à un cahier des charges contraignant, car il a le double rôle de devoir absorber efficacement la lumière solaire, et de catalyser la réaction d'oxydo-réduction de l'eau.

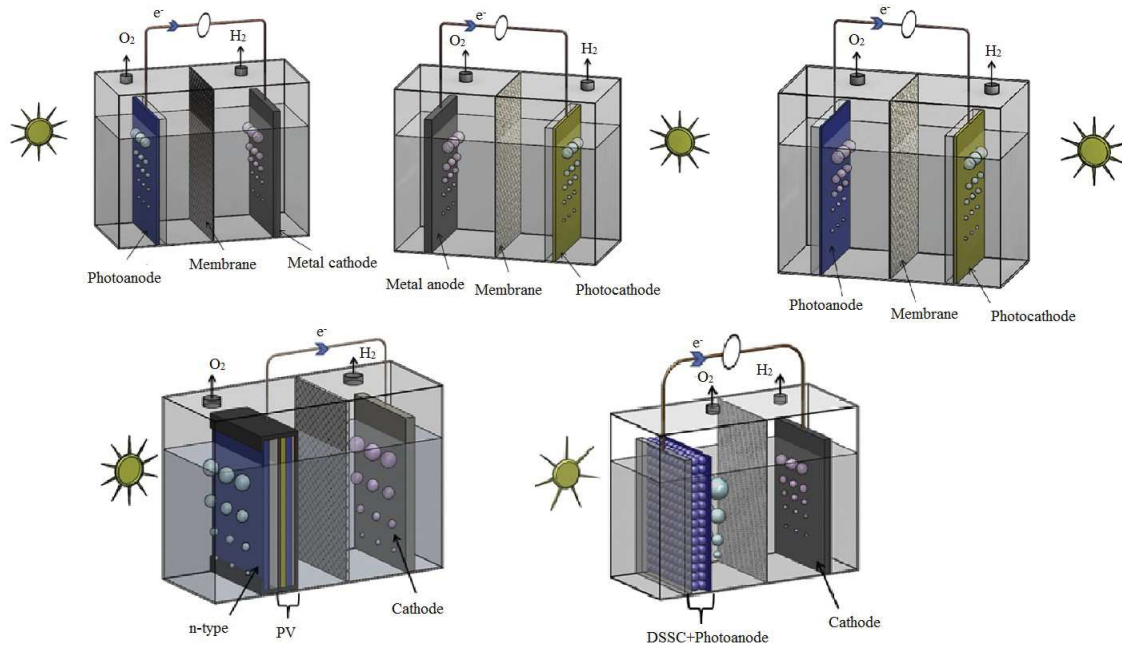


Figure I.12 : Schéma des différentes configurations de cellule photoélectrochimique[37]

## C. Les semi-conducteurs pour la photo-électrochimie

### 1. Structure électronique de bande

Les électrons d'un atome isolé possèdent des niveaux d'énergie discrets bien définis et quantifiés. Lorsque l'on considère des atomes formant un solide cristallin, contrairement aux électrons de cœur chimiquement inactifs, les électrons des orbitales périphériques vont se situer sur des orbitales hybrides entre plusieurs atomes. Ces niveaux d'énergie se démultiplient formant un continuum appelé bande d'énergie, qui se scindent en niveaux permis (bande de valence ou bande de conduction) ou interdit (bande interdite). La répartition de ces niveaux d'énergie susceptibles d'être occupés par un électron n'est pas homogène, on parle de densité d'état électronique  $D(E)$ , qui varie en fonction de l'énergie  $E$ . La fraction de ces états d'énergie occupés est déterminée par la fonction de Fermi-Dirac  $f(E)$ , qui désigne la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie  $E$  par un électron :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)}} \quad (\text{équation I.18})$$



où  $E_F$  est l'énergie de Fermi, défini comme étant l'énergie à laquelle la probabilité d'occupation d'un électron est de 1/2 à 0K. L'intégrale de la densité d'état  $D(E)$  multiplié par la probabilité d'occupation de ces états  $f(E)$  permet de déterminer la position du niveau de Fermi.

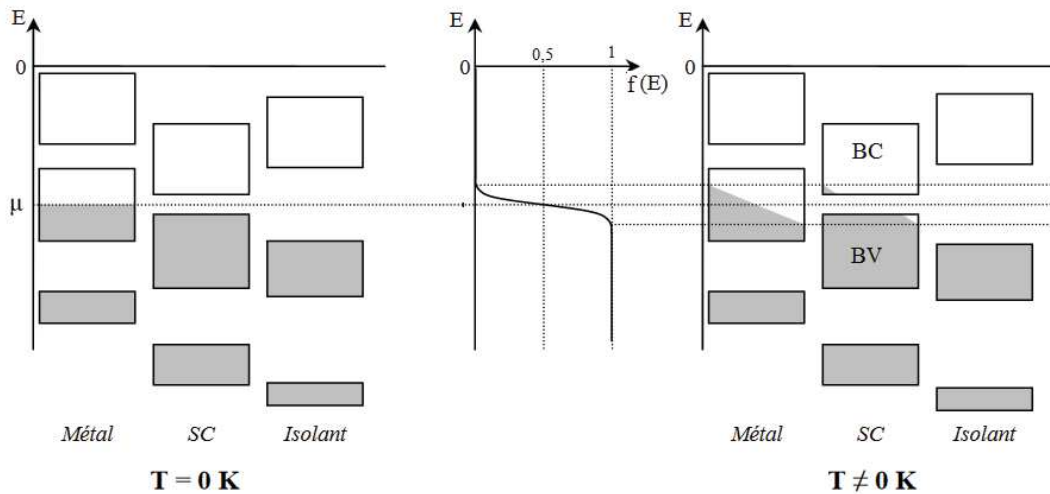


Figure I.13 : Schéma de la structure de bande des métaux, semi-conducteur, et isolant à  $T=0K$  (à gauche) et à  $T\neq 0K$  (à droite). La fonction de Fermi-Dirac est représentée au centre ( $T\neq 0K$ ).

Le caractère conducteur ou isolant d'un cristal dépend de la position du niveau de Fermi. Dans un métal, ce niveau est situé dans une bande d'énergie permise partiellement remplie. Certains électrons sont alors libres de se déplacer au sein du cristal, caractérisant un matériau conducteur (cf. **Figure I.13**). Dans un matériau isolant, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite. La bande de valence est pleine, et la bande de conduction est vide. La différence d'énergie entre ces deux bandes est appelée bande interdite (ou *band gap*  $E_g$ ), et prend des valeurs importantes ( $> 5$  eV), caractéristique d'un matériau isolant. Pour un semi-conducteur, le niveau de Fermi est également dans la bande interdite, ayant une valeur beaucoup plus faible (cf. **Figure I.13**). Ainsi, un apport suffisant d'énergie sous forme thermique ( $E=k_B T$ ) ou lumineuse ( $E=h\nu \geq E_g$ ), peut promouvoir un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant ainsi une lacune électronique  $h^+$  dans la bande de conduction. La position de la BV et de la BC va déterminer le pouvoir oxydant et réducteur des charges photogénérées, et ainsi les réactions d'oxydo-réduction que ces charges vont pouvoir effectuer. Ces lacunes électroniques sont mobiles, et participent avec les électrons à la conduction électrique, constituant les porteurs de charges du semi-conducteur.

On peut distinguer les semi-conducteurs intrinsèques, où les porteurs de charges sont en proportions équivalentes ( $n=p$ ), des semi-conducteurs extrinsèques, où les porteurs de charges majoritaires sont les électrons (semi-conducteur de type n) où les trous (semi-conducteur de type p). Ceci peut être dû au dopage du semi-conducteur par des atomes donneur d'électrons (type n) ou des atomes accepteurs d'électrons (type p), ou à la présence de défauts et lacunes. C'est le cas du  $\text{TiO}_2$ , qui est un semi-conducteur de type n, dû aux lacunes d'oxygène au sein de sa structure[40]. Le niveau de Fermi d'un semi-conducteur intrinsèque sera, à température ambiante, approximativement au milieu de la bande interdite, tandis qu'il se déplacera vers la bande de conduction pour un semi-conducteur de type n, ou vers la bande de valence pour un semi-conducteur de type p.

On distingue également les semi-conducteurs à *band-gap* direct et indirect. Lorsque l'énergie maximum de la BV et minimum de la BC sont situés au même point du vecteur d'onde  $k$  dans la première zone de Brillouin, on parle de *gap* direct. A l'inverse, un SC est indirect lorsque l'énergie maximum de la BV et minimum de la BC se situe à des points différents du vecteur d'onde  $k$  (cf. **Figure I.14**). Ceci a notamment des conséquences sur les propriétés optoélectroniques des SC considérés[41]. En effet, pour qu'une transition électronique de la BV à la BC se produise, les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement (associées au vecteur d'onde  $k$  dans le réseau réciproque) doivent être satisfaites. Ainsi, pour les semi-conducteurs à *gap* direct, la transition d'un électron de la BV à la BC est uniquement engendrée par un photon.

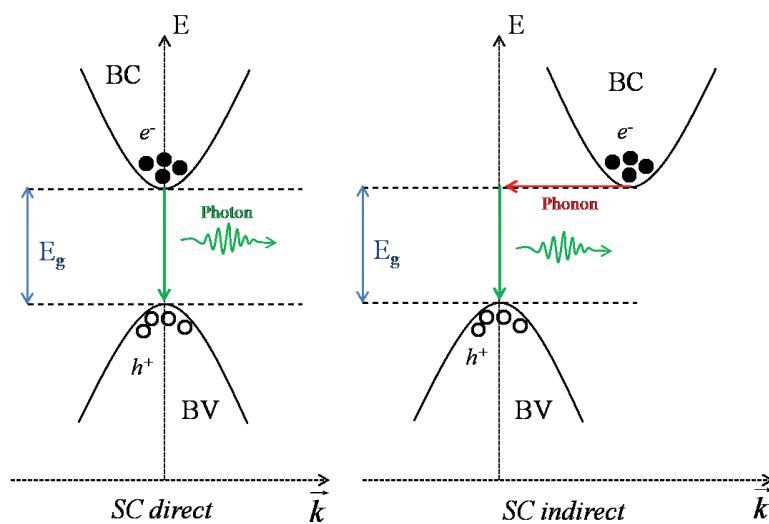


Figure I.14 : Schéma représentant un semi-conducteur direct et indirect

En revanche, pour un SC à *gap* indirect, un apport d'énergie supplémentaire est nécessaire pour effectuer cette transition, qui est assuré par les phonons. La recombinaison d'un électron de la BC avec un

trou de la BV pour un SC à *gap* direct s'accompagne de l'émission d'un photon, les SC à *gap* direct sont donc privilégiés dans les dispositifs émettant de la lumière comme les diodes. Ce phénomène est beaucoup plus rare pour les SC à *gap* indirect, qui ont besoin de la contribution d'un phonon pour pouvoir absorber un photon. Par conséquent, le coefficient d'absorption d'un SC indirect sera beaucoup plus faible qu'un SC direct.

## 2. Courbure de bande et zone de charge d'espace

Lorsqu'un semi-conducteur est en contact avec un électrolyte, un transfert de charge se produit afin d'équilibrer leurs potentiels électrochimiques  $\mu$  [42], assimilés au niveau de Fermi  $E_F$  pour le SC. A l'interface, les bandes de conduction et de valence sont ancrées en énergie, en revanche les niveaux d'énergies au cœur du semi-conducteur suivent le déplacement du niveau de Fermi. La conséquence de ce transfert de charge est l'apparition d'une zone de charge d'espace (ZCE) en surface du semi-conducteur, pouvant aller de quelques nanomètres à quelques microns et qui est le siège d'un fort champ électrique. Les charges photogénérées dans la ZCE du semi-conducteur sont séparées spatialement sous l'effet du champ électrique formé. On distingue plusieurs situations pour un semi-conducteur de type n, illustrées sur la **Figure I.15**:

- a)  $E_F > E_{redox}$  : Ce sont les électrons qui vont migrer de l'interface vers le coeur du semi-conducteur. Il en résulte un excès de charge positive dans la ZCE, entraînant la courbure des bandes de valence et de conduction du bulk du semi-conducteur vers les potentiels les plus bas. On parle de **zone de déplétion** en porteur de charges majoritaire.
- b)  $E_F < E_{redox}$  : Ce sont les trous qui vont migrer de l'interface vers le semi-conducteur. Il en résulte un excès de charge positive dans la ZCE, entraînant la courbure des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur vers les potentiels les plus hauts. On parle **d'accumulation** de porteurs de charges majoritaires.
- c)  $E_F = E_{redox}$  : Il n'y a pas de courbure de bandes, on est alors en situation **de bandes plates**.

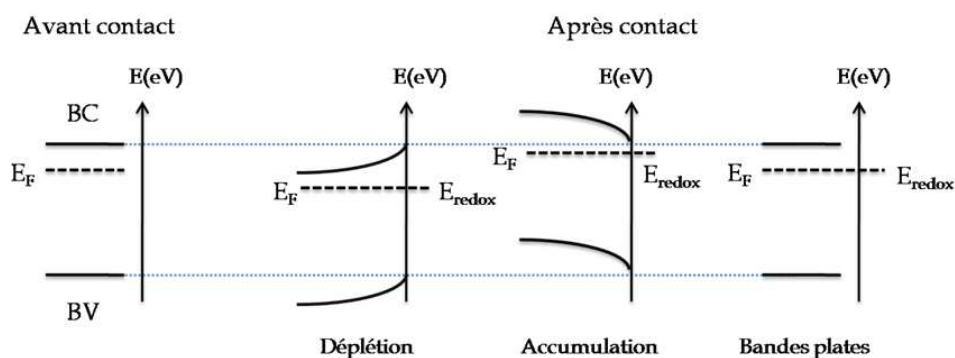


Figure I.15 : Structure de bande lors d'un contact semi-conducteur (n)/électrolyte [43]

La création de paires électron/trou suite à l'excitation par un photon incident ayant suffisamment d'énergie va modifier la répartition des charges dans les bandes de valence et de conduction Ceci entraîne la scission du niveau de Fermi (cf. **Figure I.16**)  $E_F$  en  $E_{Fn}$  (associé aux électrons) et  $E_{Fp}$  (associé aux trous). Sous illumination, la concentration des électrons  $n$  et des trous  $p$  est :

$$n = N_{BC} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_{BC} - E_{Fn}}{k_B T}\right)} \quad (\text{équation I.19})$$

$$p = N_{BV} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_{Fp} - E_{BV}}{k_B T}\right)} \quad (\text{équation I.20})$$

avec :

$N_{BC}$  et  $N_{BV}$  les densités d'états de la bande de conduction et de valence.

Sous illumination, les photons absorbés créent une quantité égale d'électrons ( $\Delta n$ ) et de trous ( $\Delta p$ ). Pour un semi-conducteur de type n, les électrons sont les porteurs de charges majoritaires, autrement dit  $n \gg p$ , et  $\Delta n + n \approx n$ . Par conséquent, le niveau de Fermi  $E_{Fn}$  ne va pas changer significativement de niveau d'énergie sous irradiation. En revanche, le niveau  $E_{Fp}$  va prendre des valeurs d'énergie plus faibles, car la création de paires électron/trou va modifier considérablement la population de charge dans la BV ( $\Delta p + p \gg p$ ).

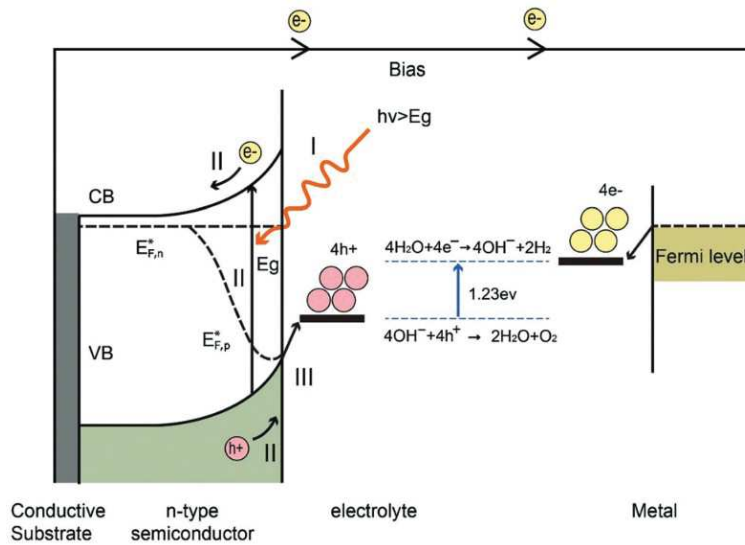


Figure I.16 : Schéma illustrant la scission du niveau de Fermi pour un SC de type n[44]

### 3. Modèle de la double couche électrochimique

La zone de charge d'espace présente dans le SC à l'interface électrode/électrolyte entraîne l'apparition d'une double couche d'ions de charge opposée dans l'électrolyte, qui compense l'excès de charge à la surface du SC. L'interface SC/ions se comporte comme un condensateur. Ces phénomènes ont été décrits par Helmutz[45] et Gouy-Chapman[43],[44]. Le modèle de Helmutz considère une couche d'ions adsorbés à la surface du semi-conducteur. La chute de potentiel associée varie linéairement en fonction de la distance par rapport à la surface de l'électrode. Le modèle de Gouy-Chapman ne considère plus des ions fixes adsorbés, mais prend en considération la concentration des ions en solution, et leur agitation thermique. Ainsi, ces ions n'occupent pas une position fixe, mais sont répartis selon une distribution statistique de Boltzmann. Le potentiel ne varie plus linéairement, mais de façon exponentielle. La double couche électronique est alors une première couche fixe d'ions adsorbés en surface du SC, et une seconde couche diffuse d'ions, illustrée sur la **Figure I.17**. L'interface semi-conducteur/électrolyte peut alors être assimilée à une capacité  $C$ , résultant de la somme de la capacité de la ZCE dans le SC ( $C_{SC}$ ), de la couche de Helmutz ( $C_H$ ) et de la couche de Gouy-Chapman ( $C_{GC}$ ) :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (\text{équation I.21})$$

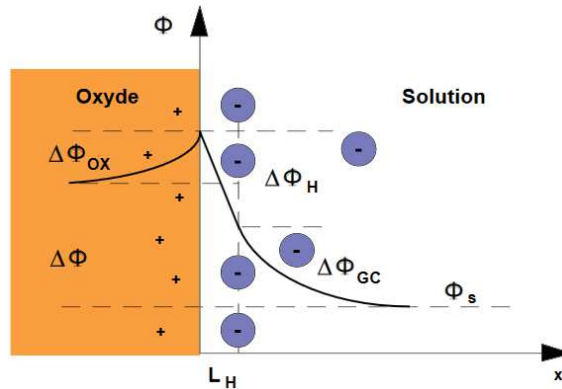


Figure I.17 : Variation du potentiel dans la zone de charge d'espace et la double couche électronique

En pratique, les capacités des couches de Helmholtz et de Gouy-Chapman sont bien supérieures à celle de la ZCE. On peut ainsi exprimer la capacité liée à la ZCE en fonction du potentiel appliqué par la relation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left( V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (\text{équation I.22})$$

avec :

$\epsilon$  la constante diélectrique du SC

$\epsilon_0$  la permittivité du vide

$A$  l'aire de l'interface

$e$  la charge élémentaire

$N_D$  la densité de porteurs de charges

$V_{FB}$  le potentiel de bande plate

$k_B$  la constante de Boltzmann

$T$  la température.

#### 4. Les états de surface

Dans un solide, la périodicité du réseau cristallin est perturbée au niveau de la surface. Cette rupture de symétrie a pour conséquence d'introduire des états d'énergies électroniques différents de ceux retrouvés au cœur du matériau considéré, appelé états de surfaces intrinsèques. La présence d'autres défauts de surface (joints de grains, dopants, lacunes, interstitiel, ...) ou la formation de liaisons avec un solvant ou un solide va constituer les états de surfaces extrinsèques[48]. Ces états de surface peuvent

donner lieu à des transitions interbandes (de la BV à la BC et vice-versa) mais également à des transitions avec des espèces redox en solution. Une lacune d'oxygène en surface d'une électrode de  $\text{TiO}_2$  va, par exemple, pouvoir jouer le rôle de donneur d'électron. Ces états de surface peuvent également jouer le rôle de centre de recombinaison de charge, ou de piégeage si l'électron situé à ce niveau d'énergie "retourne" dans la bande de conduction après un certain temps[49].

Si ces états de surface jouent un rôle important dans les processus de transfert de charges, il est très difficile d'obtenir expérimentalement des informations à leurs égards. On peut tout de même citer par exemple les techniques d'impédance comme le *PEIS* (*Photo-Electrochemical Impedance Spectroscopy*) qui permet d'évaluer les processus de transferts de charges. *Klhar et al.* ont utilisé cette technique pour mieux comprendre le rôle de ces états de surface durant l'oxydation de l'eau sous différentes conditions de voltages et intensités lumineuses [50].

## 5. Processus de recombinaison

Nous avons vu que la création de porteurs de charges va dépendre de certaines propriétés intrinsèques du matériau (coefficient d'absorption, largeur de la bande interdite...). Le champ électrique créé dans la zone de charge d'espace du SC contribue à séparer ces paires électrons-trous, leur permettant de migrer aux interfaces pour oxyder ou réduire les espèces en solution. Mais toutes les charges ne participent pas aux réactions d'oxydo-réduction, la génération de paires  $e^-/h^+$  est contrebalancée par un processus de disparition : la recombinaison. Cette recombinaison va dépendre du temps de vie des porteurs minoritaires  $\tau$  (les trous pour un SC de type n.) et est liée à la longueur de diffusion  $L_D$  et le coefficient de diffusion  $D$  selon l'équation suivante :

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad (\text{équation I.23})$$

Il est alors aisé de comprendre que la dimension du matériau va impacter le taux de recombinaison. En d'autres termes, plus les charges photogénérées ont une grande distance à parcourir pour effectuer les réactions d'oxydo-réduction, plus la probabilité de recombinaison sera importante. Les phénomènes de recombinaison peuvent se produire dans le *bulk* ou en surface du matériau, selon un processus direct ou indirect. La recombinaison directe implique une transition interbande de l'électron de la BV jusqu'à un niveau libre de la BC. Elle peut également être indirecte, du fait de la présence de défauts (lacune, atomes interstitiels ...), d'espèces adsorbées en surface, de dopants, d'interface entre deux phases (joint de grains), en d'autres termes, les états de surface ou "pièges" décrits dans le paragraphe précédent.

D'une manière générale, les défauts ayant une énergie située dans le *gap* agissent comme centres de recombinaison de charge, et les défauts ayant une énergie proche de la BV ou de la BC agissent comme pièges. Une charge piégée ne participe donc plus au transport électronique, et peut ensuite se recombinaison. Ces recombinaisons peuvent également être radiatives, c'est à dire qu'elles s'accompagnent de l'émission d'un photon (majoritaire pour les SC direct) ou non-radiative. Dans ce dernier cas, l'énergie est cédée sous la forme de phonons ou à un électron libre (par recombinaison Auger).

Ces recombinaisons limitent grandement l'efficacité photocatalytique ou photo-électrochimique. Une manière de diminuer le taux de recombinaison est d'utiliser un co-catalyseur, permettant de capter rapidement des électrons ou des trous photogénérés, améliorant ainsi la séparation de ces charges.

## 6. Hétérostructures

On peut distinguer plusieurs types de contact entre 2 matériaux impliquant au moins un SC :

- L'homo-jonction, décrit comme le contact de deux parties différentes d'un même semi-conducteur, comme par exemple le dopage p et n d'un même SC.
- L'hétérojonction, étant le contact entre deux SC de nature différente
- Le contact métal-SC

Ce sont ces deux derniers types de contact qui sont fréquemment utilisés pour diminuer le taux de recombinaison en photocatalyse/photoélectrochimie, et qui font l'objet du paragraphe suivant. Il est toutefois nécessaire d'introduire les grandeurs qui vont être déterminantes pour prévoir les transferts de charges possibles entre les deux matériaux en contact : le travail de sortie  $\Phi$  (ou fonction de travail), et l'affinité électronique  $\chi$ . Le travail de sortie est défini comme étant l'énergie nécessaire à fournir à un électron pour l'arracher du métal, par rapport au vide. En d'autres termes, c'est la différence d'énergie entre le vide et le niveau de Fermi. Dans un SC, le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite. On définit alors l'affinité électronique, qui est l'énergie nécessaire à fournir à un électron "libre" (qui se situe donc au minimum de la bande de conduction) pour l'arracher du SC. Cela correspond à la différence d'énergie entre le minimum de la BC et le niveau du vide.

Si le métal en question possède un travail de sortie supérieur à celui du SC (pour un SC de type n), leur mise en contact va induire un transfert de charge du SC vers le métal jusqu'à ce que les niveaux de Fermi soient à l'équilibre. Ce transfert de charge entraîne la courbure des bandes du SC, formant une barrière de



potentiel (barrière de *Schottky*), qui s'oppose au transfert d'électrons du métal vers le SC (cf. **Figure I.18**). Le métal agit alors comme "puits" d'électrons, permettant de limiter les phénomènes de recombinaisons.

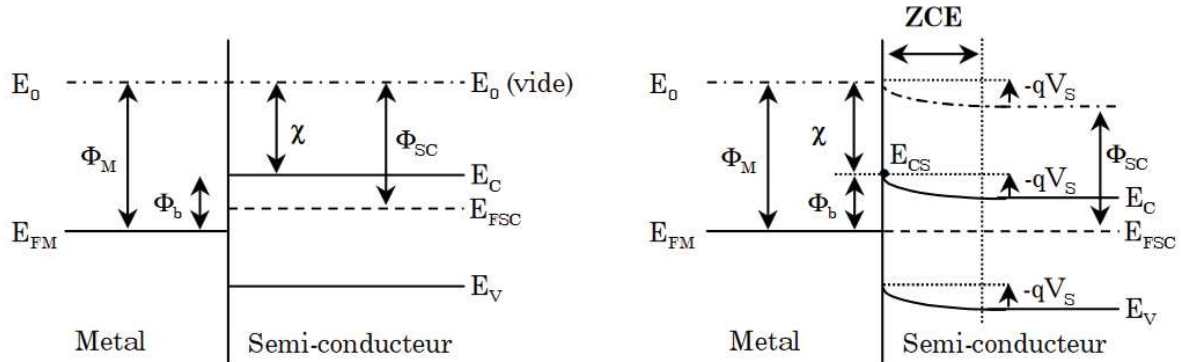


Figure I.18 : Schéma représentant un contact métal-semi-conducteur avant et après contact

Une hétérojonction peut se former lorsque deux SC de natures différentes sont mis en contact. Dépendamment de leurs structures de bandes respectives, 3 types d'hétérojonctions peuvent se former, illustrés sur la **Figure I.19**.

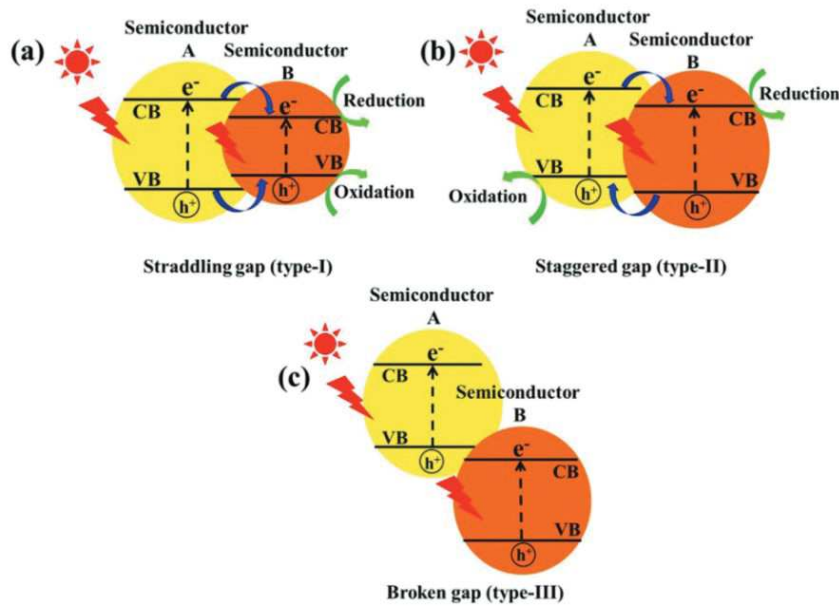


Figure I.19 : Schéma représentant les hétérojonctions de type (a) I, (b) II et (c) III entre 2 semi-conducteurs[51]

**L'hétérojonction de type I :** Où les bandes de conduction et de valence du  $SC_A$  encadrent celles du  $SC_B$  ( $E_{BCA} > E_{BCB}$  et  $E_{BVA} < E_{BVB}$ ). Dans ce cas, les électrons et les trous photogénérés vont avoir tendance à s'accumuler dans le  $SC_B$ . Cette configuration ne permet pas de séparer les charges, et peut même conduire à des taux de recombinaison plus élevés.

**L'hétérojonction de type II :** Où les bandes de conduction et de valence des deux SC sont étagées ( $E_{BCA} > E_{BCB}$  et  $E_{BVA} > E_{BVB}$ ). Dans ce cas, les électrons auront tendance à s'accumuler vers le  $SC_B$  et les trous vers le  $SC_A$ . Cette configuration est idéale, et permet d'améliorer la séparation des charges et donc de diminuer le taux de recombinaison.

**L'hétérojonction de type III :** Où il n'y a pas de recouvrement entre les bandes des deux SC.

## 7. Défi pour le développement de photoélectrodes

Le développement d'un matériau efficace comme photoélectrode pour la production d'hydrogène par *water-splitting* dépend de multiples propriétés, et constitue un défi majeur. Le matériau en question doit idéalement présenter des propriétés d'absorption lui permettant de collecter un maximum de photons du spectre solaire, ainsi que de bonnes propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction de décomposition de l'eau. Par ailleurs, pour qu'un déploiement à grande échelle de ce type de technologie soit possible, il est indispensable de prendre en compte le coût du matériau au regard de sa stabilité et de ses performances. Les oxydes métalliques sont des candidats prometteurs, et sont largement étudiés pour ce type d'application. Parmi eux, on peut citer le **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**[52], ou hématite, un matériau relativement abondant donc abordable, à faible toxicité, avec un *gap* de  $\sim 2,1$  eV lui permettant d'absorber des photons dans la partie visible du spectre solaire. Néanmoins, l'énergie de la bande de conduction de l'hématite est plus négative que le potentiel de réduction des protons. De plus, la longueur de diffusion des trous est faible (2-4 nm)[53], tout comme son activité catalytique vis à vis de l'OER. Le **BiVO<sub>4</sub>**[54] fait également l'objet d'une attention particulière comme photoanode, dû à son *gap* de 2,4 eV et la bonne position de ses BV et BC pour l'oxydoréduction de l'eau. Il souffre néanmoins d'un taux de recombinaison élevé et d'une faible activité photoélectrochimique pour oxyder l'eau[55]. On peut également citer le **CdS**, qui en plus de son *gap* intermédiaire (2,4 eV) et de la bonne position de la BV et BC pour le *water splitting*, présente une longueur de diffusion de porteurs de l'ordre du micromètre. Néanmoins, le CdS souffre de problèmes de photocorrosion dû à l'accumulation en surface de trous photogénérés. Beaucoup d'autres matériaux sont étudiés comme photoanode, comme le SrTiO<sub>3</sub>[56], le WO<sub>3</sub>[57], le ZnO[58], ou encore le TiO<sub>2</sub>[59]–[61], qui constitue le matériau de base étudié durant ces travaux de thèse, et dont les raisons motivant ce choix sont détaillés dans la partie suivante.

## D. Le TiO<sub>2</sub> comme photoélectrode

### 1. Généralités

Le TiO<sub>2</sub> provient de minerais de rutile (90-95% de TiO<sub>2</sub>) ou d'ilménite (FeTiO<sub>3</sub>). C'est un élément abondant de la croûte terrestre (0,63%). En 2005, il a été estimé qu'à partir des réserves d'ilménite et de rutile, environ 600 millions de tonnes de TiO<sub>2</sub> sont technologiquement extractibles. Du fait de son faible coût et sa biocompatibilité, il est utilisé dans toute une gamme d'applications variées. La plus connue est certainement l'utilisation du TiO<sub>2</sub> comme pigment blanc commercial dans les peintures, mais également comme détecteur d'explosif[62], dans les batteries[63], dans les cellules PV de Grätzel ou DSSC [64], pour la dégradation de polluants en phase gazeuse[65] ou liquide[66], la conversion du CO<sub>2</sub>[67], pour les surfaces auto-nettoyantes[68] ou anti-buée[69], et bien sûr pour la production d'hydrogène par photocatalyse[70] ou photoélectrochimie[71].

### 2. Structures cristallines du TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane cristallise sous trois formes allotropiques principales. La brookite est la forme la moins abondante, cristallisant dans le système orthorhombique, elle est relativement complexe à obtenir en laboratoire, nécessitant des synthèses à hautes pressions. Le rutile (phase thermodynamiquement stable) et l'anatase (phase métastable) cristallisent dans le système quadratique. Ces structures illustrées sur la **Figure I.20** ont pour point commun d'avoir un cation Ti<sup>4+</sup> au centre d'un octaèdre, formé par les anions O<sup>2-</sup>. Ces octaèdres TiO<sub>6</sub> partagent 4 de leurs arrêtes dans la manière dont ils s'enchaînent, pour la phase anatase. La maille quadratique de l'anatase contient 4 unités de TiO<sub>2</sub>, dont chaque atome de titane est coordonné à 6 atomes d'oxygène, selon deux liaisons Ti-O longues (1,965 Å selon la direction axiale) et 4 liaisons Ti-O courtes (1,937 Å selon la direction équatoriale)[72]. Chaque atome d'oxygène est coordonné à 3 atomes de titane, selon une liaison longue et deux liaisons courtes. Les plans atomiques de plus faibles énergies sont les plans (101) et (001). Il a néanmoins été démontré que le plan (101) présente une meilleure stabilité que le plan (001)[73]. Dans le cas du rutile, on retrouve cette fois-ci 2 unités TiO<sub>2</sub> par maille, avec une coordination identique à la phase anatase. Les liaisons Ti-O sont légèrement différentes, avec 2 liaisons axiales de 1,980 Å, et 4 liaisons équatoriales de 1,949 Å.

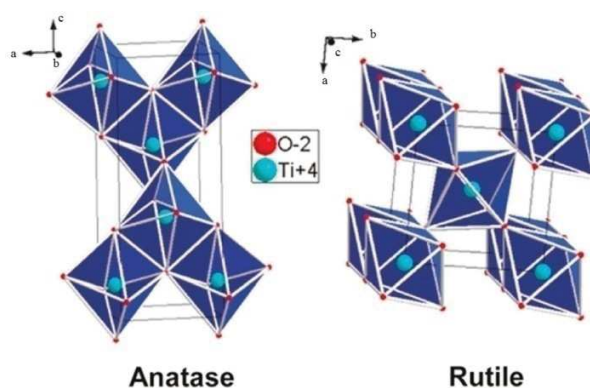


Figure I.20 : Structure cristalline de l'anatase (à gauche) et du rutile (à droite)

La transformation allotropique de l'anatase en rutile est irréversible, et a largement été étudiée au cours de ces dernières années. C'est une transition reconstructive, ce qui implique la rupture des liaisons avant leur nouvel arrangement. Les travaux de T.Cottineau *et al.* montrent[74] que l'on obtient de l'anatase à partir de 300°C, alors que la phase rutile commence à apparaître à 500°C. Il a néanmoins été mis en évidence que pour des cristallites de petites tailles (< 11nm) la phase anatase est la plus stable[75].

### 3. Structure de bande

Le TiO<sub>2</sub> est un semi-conducteur indirect de type n, avec un *gap* compris entre 3,0 (rutile) et 3,2 (anatase) eV en fonction de sa structure cristalline. La **Figure I.21** montre la position des bandes de valence et de conduction de plusieurs oxydes métalliques par rapport aux potentiels d'oxydo-réduction de l'eau. D'autres semi-conducteurs ont des *gap* plus faibles que le TiO<sub>2</sub>, les rendant plus attractifs vis-à-vis de leur capacité à absorber des photons de plus faibles énergies, comme le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou le WO<sub>3</sub>. Ces oxydes sont néanmoins beaucoup moins stables que le TiO<sub>2</sub>, qui peut résister à la photo-corrosion dans une large gamme de pH. D'autre part, les bandes de conduction et de valence du TiO<sub>2</sub> sont positionnées favorablement par rapport aux potentiels d'oxydo-réduction de l'eau. En effet, il est nécessaire d'un point de vue thermodynamique, que la bande de conduction ait un potentiel plus négatif que le potentiel standard du couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, afin de produire des électrons suffisamment énergétique pour pouvoir réduire l'eau en H<sub>2</sub>. De la même manière, le potentiel de la bande de valence doit être plus positif que le potentiel du couple H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>, afin de produire des trous ayant un pouvoir oxydant suffisamment important pour oxyder l'eau en O<sub>2</sub>[76].

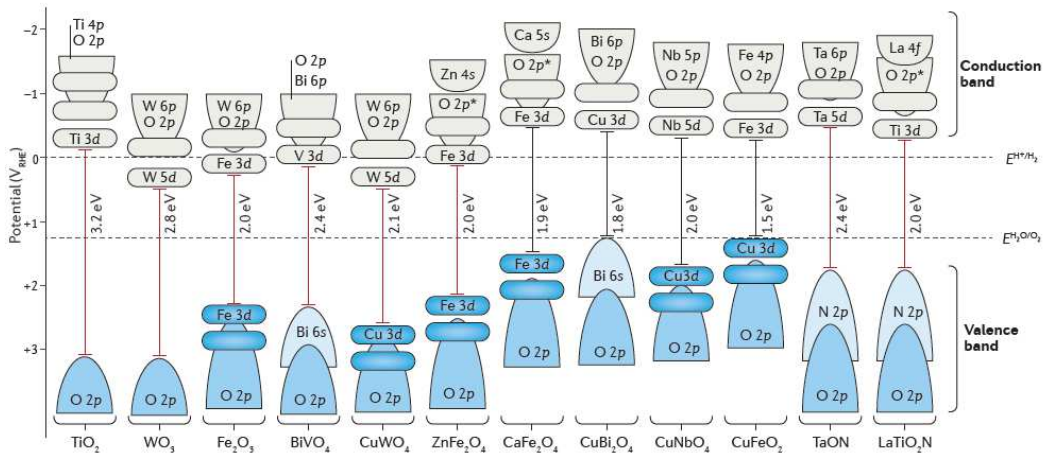


Figure I.21 : Positions des BV et BC de plusieurs semi-conducteurs par rapport aux potentiels standards d'oxydo-réduction de l'eau [77]

La Figure I.22 montre le spectre Air Mass 1.5 (AM1.5). Ce spectre représente l'irradiation solaire en prenant compte l'épaisseur d'atmosphère traversée. Le spectre AM1.5 correspond à un angle de 48° entre le rayon solaire incident et la normale à la surface de la terre, et est considéré comme un standard pour caractériser les dispositifs photovoltaïques et photocatalytiques/photoélectrochimiques. Il donne la distribution spectrale pour 1.5 atmosphère, et est normalisé à une densité de puissance de 1000W.m<sup>-2</sup>, soit 100mW.cm<sup>-2</sup>.

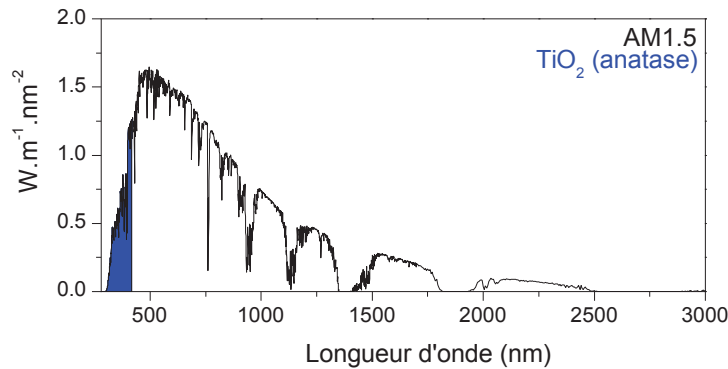


Figure I.22 : Domaine d'absorption du TiO<sub>2</sub> (anatase) par rapport au spectre AM 1.5

Le TiO<sub>2</sub> peut absorber des photons ayant une longueur d'onde inférieure à 388 nm (anatase) et 411 nm (rutile). C'est l'un des principaux désavantages du TiO<sub>2</sub> comme photo-électrode, puisque son absorption est limitée à ~5% du spectre solaire. De nombreux travaux de recherche sont engagés pour étendre l'absorption du TiO<sub>2</sub> vers la partie visible du spectre solaire, où la quantité de photons est plus importante que dans la partie UV. Malgré l'efficacité photocatalytique du TiO<sub>2</sub>, la recombinaison des

charges limite le procédé[78]. Une méthode bien connue pour augmenter les performances catalytiques d'un matériau est de le nanostructurer, afin d'augmenter considérablement sa surface spécifique et donc sa réactivité. En dépit de cette absorption limitée du  $\text{TiO}_2$  vis-à-vis du spectre solaire, il reste un matériau de choix pour la photocatalyse, notamment du fait de sa résistance vis à vis de la photocorrosion et sa stabilité dans une large gamme de pH, ce qui en fait un matériau de base particulièrement judicieux pour être modifié.

#### **4. Modification morphologique du $\text{TiO}_2$**

Augmenter la surface spécifique est une stratégie communément utilisée pour améliorer la réactivité d'une photo-électrode. Hiliard *et al.* ont par exemple observé une meilleure activité photocatalytique pour un film poreux de  $\text{WO}_3$  par rapport à un film dense[79]. Ceci est attribué à une plus grande probabilité d'atteindre l'interface électrode/électrolyte pour les trous photogénérés, réduisant ainsi la probabilité de recombinaison. La morphologie de la nanostructure est également un paramètre important à prendre en compte. Bien qu'une nanostructure 0D (nanoparticule) peut présenter une plus grande surface spécifique qu'une nanostructure 1D (nanotubes, nanobatonnets...) à épaisseur comparable, les photocourants attendus sont plus importants dans le cas d'une nanostructure 1D, ceci étant attribué à une meilleure mobilité des électrons, ainsi qu'à une meilleure séparation spatiale des charges photogénérées, permettant de diminuer le taux de recombinaison[80].

La **Figure I.23** montre le trajet des charges photogénérées pour un agrégat de nanoparticules et une structure nanotubulaire. Le chemin à parcourir pour l'électron photogénéré dans un agrégat de nanoparticules (0D) est très indirect. Ainsi, la probabilité de recombinaison des charges est élevée, et peut être liée à une quantité élevée de joints de grains dans ce type de structure, agissant comme centres de recombinaison de charges. En revanche, dans les nanotubes les charges sont mieux séparées spatialement. Les trous doivent atteindre l'interface électrode/électrolyte, et ont donc un trajet orthogonal aux nanotubes. Les électrons doivent atteindre le contact ohmique, et ont donc un trajet dans l'axe des nanotubes.

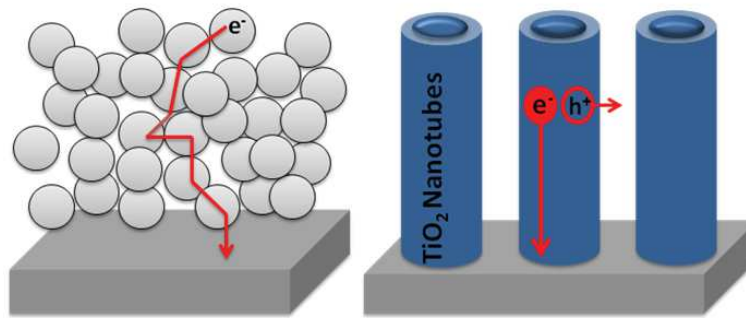


Figure I.23 : Trajet des charges photogénérées pour un agrégat de nanoparticules et des nanotubes

Cette bonne séparation spatiale et la plus faible quantité de joints de grains permet de diminuer la probabilité de recombinaison des charges dans les structures 1D [81]. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons opté pour cette structure de nanotubes, en raison de leurs très bonnes propriétés de transport et de séparation des charges. La morphologie des nanotubes a également son importance. La longueur des nanotubes et l'épaisseur des parois ont un impact significatif sur les propriétés photoélectrochimiques. Lynch *et al.* ont montré que la longueur des nanotubes doit être ajustée en fonction la profondeur de pénétration des photons incidents et de leur longueur d'onde, par rapport à la longueur de diffusion des électrons photogénérés[82]. Pour des longueurs d'onde proche du *gap* du matériau, la profondeur de pénétration est plus importante, les charges sont donc créées en profondeur dans les nanotubes. En revanche, lorsque l'énergie des photons incidents devient significativement plus importante que le *gap*, la profondeur de pénétration est faible, et les charges sont créées aux sommets des nanotubes. Ainsi, si les nanotubes sont plus grands que la longueur de diffusion des électrons, ces derniers ne pourront traverser les tubes pour atteindre le contact ohmique et être transférés à la contre-électrode pour réduire l'eau en hydrogène. De la même manière, l'épaisseur des parois doit être ajustée en fonction de la longueur de diffusion des trous ( $\sim 10$  nm dans le  $\text{TiO}_2$  anatase).

## 5. Modification des propriétés du $\text{TiO}_2$

### 5.1 Effet plasmonique

La large bande interdite du  $\text{TiO}_2$  restreignant son absorption dans la partie UV du spectre solaire, beaucoup de travaux de recherche s'intéressent à étendre son absorption au visible. Une stratégie consiste à sensibiliser la surface du  $\text{TiO}_2$  avec certains métaux afin d'exploiter l'effet plasmonique de surface. On peut par exemple citer les travaux de Chen *et al.* qui ont déposé des nanoparticules d'Ag sur  $\text{TiO}_2$ , permettant de tripler le photocourant produit sous lumière visible[83]. L'intérêt de déposer des

nanoparticules de métaux nobles sur du  $\text{TiO}_2$  est également de former une barrière de *Schottky* à l'interface  $\text{TiO}_2$ -Métal, permettant une meilleure séparation des charges[84].

## 5.2 Photosensibilisateur

Il est également possible d'étendre l'absorption du  $\text{TiO}_2$  en déposant un chromophore ou colorant organique. Lorsqu'il absorbe un photon, le colorant passe dans un état électronique excité, et peut transférer un électron de son état excité jusqu'à la BC du  $\text{TiO}_2$ . La limite de cette technique est la stabilité du colorant, qui se dégrade avec le temps.

## 5.3 Dopage

Une autre approche consiste à modifier la structure de bande du  $\text{TiO}_2$  par dopage, pour réduire la largeur de la bande interdite et permettre des transitions dans le visible. Le dopage peut être une substitution des atomes de titane (dopage cationique) ou des atomes d'oxygène (dopage anionique) par d'autres éléments, afin d'introduire des niveaux d'énergie dans la bande interdite, permettant l'absorption de photons dans le visible. Les dopants peuvent également être introduits dans des sites interstitiels de la maille considérée. La **Figure I.24** illustre les modifications de la structure de bande lors d'un dopage cationique ou anionique.

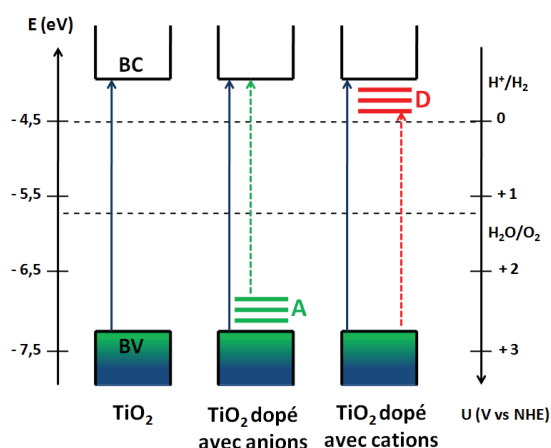


Figure I.24 : Structure de bande du  $\text{TiO}_2$  et du dopage anionique et cationique du  $\text{TiO}_2$

Il est néanmoins nécessaire de sélectionner judicieusement les éléments dopants en fonction de l'énergie de leurs orbitales, afin que les bandes de conduction et de valence restent à des potentiels suffisants pour effectuer l'oxydo-réduction de l'eau. La bande de valence du  $\text{TiO}_2$  est essentiellement constituée des orbitales O 2p de l'oxygène, et peut être modifiée en introduisant les orbitales p d'autres éléments comme le carbone, le bore, l'azote, le fluor, l'étain... Zhang *et al.* ont par exemple dopé des



microsphères de  $\text{TiO}_2$  avec du bore par synthèse solvothermale, et ont observé une activité photocatalytique sous lumière visible par dégradation du benzène[85]. Il s'avère néanmoins que le dopage à l'azote est le plus efficace pour réduire l'énergie de la bande interdite. La substitution des atomes d'oxygène par des atomes d'azote introduit des niveaux d'énergie très proches (+0,13eV) de la bande de valence du  $\text{TiO}_2$ . Ainsi, à partir d'un certain taux de dopage, une hybridation entre les orbitales p de l'azote substitutionnel et de l'oxygène devient possible, permettant une réduction efficace de la bande interdite, et l'absorption de photons de plus faibles énergies. Cette hybridation n'est pas possible dans le cas du bore ou du carbone, car les niveaux d'énergie introduits se situent bien au dessus de la bande de valence (+2,18 eV pour le bore et + 1,39eV pour le Carbone)[86]. Le dopage d'un élément peut également se trouver en position interstitielle. Di Valentin *et al.* ont ainsi montré par des étude théoriques par DFT que le dopage à l'azote en position interstitiel introduit des niveaux d'énergies à environ +0,73 eV par rapport au maximum de la BV. Ainsi, si le dopage interstitiel et substitutionnel à l'azote permet des transitions dans le visible, l'hybridation entre les orbitales de l'oxygène et de l'azote est plus favorable pour le dopage substitutionnel, qui introduit des états d'énergies plus proches de la BV. Il faut néanmoins noter qu'il est difficile d'introduire des taux d'azote importants, dû à une faible solubilité de N dans le  $\text{TiO}_2$ [87]. Il est également essentiel de contrôler le taux de dopage à l'azote. Les calculs théoriques et les expériences menés par Wang *et al.* ont montré qu'à partir d'un certain taux de dopage à l'azote (~1,50%<sub>at</sub>) dans la structure du  $\text{TiO}_2$ , son activité photocatalytique diminue[88]. L'introduction d'azote est effectivement compensée par la création de lacunes d'oxygène associées à la réduction du  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ , résultant en une augmentation de la concentration de défauts dans la structure et à une augmentation du taux de recombinaison.

Plusieurs méthodes de dopages sont possibles, qui peuvent être effectuées directement pendant la synthèse du  $\text{TiO}_2$  en présence de précurseurs azotés (synthèse hydrothermale[89], anodisation[90], immersion [91]), par traitement thermique sous atmosphère ( $\text{NH}_3$ [92]), ou par implantation ionique ou par pulvérisation cathodique[93]. K.Siuzdak *et al.* ont par exemple étudié l'influence de plusieurs précurseurs azotés pour le dopage du  $\text{TiO}_2$  sur les performances photoélectrochimiques. Leurs mesures de photocourant sous lumière visible ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) du  $\text{TiO}_2$  dopé N (1,10%<sub>at</sub>) avec le précurseurs azoté le plus efficace double par rapport au  $\text{TiO}_2$ [94]. L'implantation ionique, bien que coûteuse, est une méthode très efficace pour le dopage[95]. Il est également possible de substituer les cations  $\text{Ti}^{4+}$  du  $\text{TiO}_2$  par d'autres éléments afin de modifier l'énergie de la bande de conduction, essentiellement constituée des orbitales Ti 3d. De nombreux métaux de transition ont été étudiés comme dopant du  $\text{TiO}_2$  dans la littérature comme le Co, Cr, Fe, Cu, V, Mo etc. A titre d'exemple, Zhang *et al.* se sont intéressés au dopage du  $\text{TiO}_2$  avec du tungstène par méthode sol-gel. Leurs travaux montrent qu'en augmentant le taux de dopage (0,1 - 2%) au W, l'énergie de la BC du matériau résultant diminue graduellement[96]. Néanmoins, le potentiel de la bande de conduction est proche du potentiel standard de réduction des protons en  $\text{H}_2$ , et

doit impérativement rester inférieur à ce dernier, pour que les électrons générés puissent réduire l'eau en  $H_2$ .

Yin *et al.* ont effectué des calculs DFT (Density Functional Theory) pour déterminer les métaux pouvant être substitués au titane, en fonction de l'énergie de leurs orbitales d[97]. D'après leur étude, le vanadium, le molybdène, le tungstène, le niobium ou encore le tantale s'avèrent être des éléments bien adaptés au dopage cationique du  $TiO_2$ , du fait de la faible différence d'énergie entre les orbitales  $d$  de ces éléments et celles du titane (cf. **Figure I.25**). Ainsi, après dopage la position de la BC restera à un potentiel suffisant pour réduire les protons en  $H_2$ .

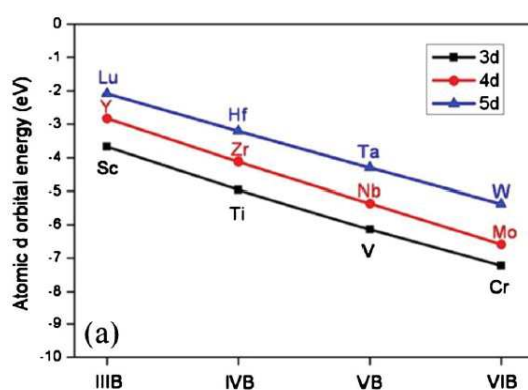


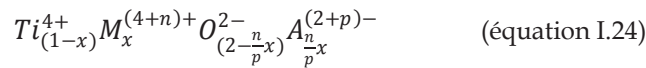
Figure I.25 : Énergie des orbitales d de plusieurs métaux de transitions[97]

En plus d'affecter l'énergie de la bande interdite, le dopage du  $TiO_2$  par des métaux de transition peut également avoir d'autres effets. Il a effectivement été reporté dans la littérature par Wang *et al.* que le dopage au niobium améliore les propriétés de conduction électronique du  $TiO_2$ . En effet, en faisant varier le taux de dopage au niobium de 0 à 1,2%, ils ont vu la résistivité de leurs échantillons diminuer d'environ 6 ordres de grandeur[98]. Le dopage cationique impacte également les propriétés photocatalytiques. En dopant du  $TiO_2$  avec du cuivre par méthode sol-gel, Byrne *et al.* ont observé une plus faible dégradation du 1,4-dioxane sous lumière UV. Cette diminution de l'activité est attribuée aux états d'énergies introduits par le dopant agissant comme centre de recombinaison de charges. Ils ont également observé que la présence de cuivre inhibe la transition anatase-rutile[99].

## 5.4 Co-dopage

Pour faire face aux inconvénients du mono-dopage, une autre approche a été récemment développée[100]. Elle consiste à combiner le dopage anionique et cationique, afin de bénéficier de l'hybridation entre les orbitales  $p$  du dopant anionique et de l'oxygène, et entre les orbitales  $d$  du dopant

cationique et du titane. L'intérêt du co-dopage est double. La substitution du  $Ti^{4+}$  par un métal de transition ( $M^{n+}$ ) et la substitution de  $O^{2-}$  par un anion ( $A^{n-}$ ) permet de compenser les charges si elles sont introduites de manière stœchiométrique. Cette structure idéale décrite par Branco & Bartlett[101]. permet d'obtenir un matériau final plus stable, selon l'équation suivante :



Il est alors possible d'introduire une plus grande quantité d'hétéroatomes comparativement à une approche de mono-dopage, favorisant alors la formation d'un continuum d'énergie par hybridation des orbitales pour une réduction plus efficace du *gap*. Il est alors plus judicieux de parler de co-alliage, puisque les taux de dopage peuvent être bien supérieurs à ceux usuels (de l'ordre du pourcent). La structure de bande attendue est représentée sur la **Figure I.26**, où une structure co-dopée (dopage cationique+anionique à ~1%) introduit des niveaux d'énergies localisés proche de la BV et de la BC, tandis qu'une structure co-alliée (taux importants de dopage cationique+anionique) idéale forme un continuum d'énergie par hybridation entre les orbitales dopantes et les orbitales du  $TiO_2$ .

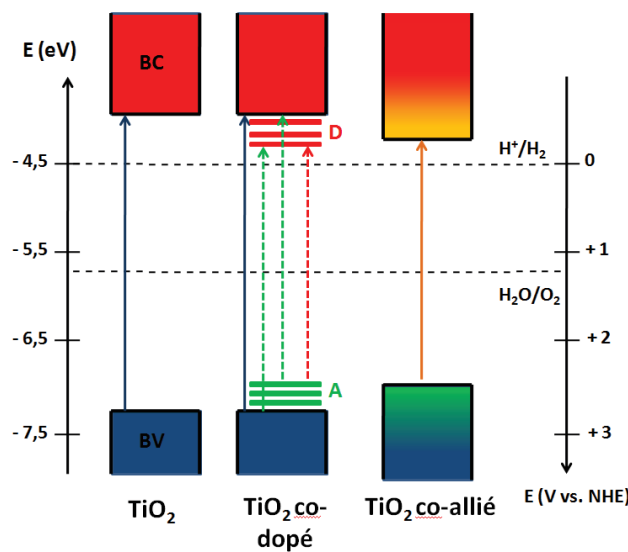


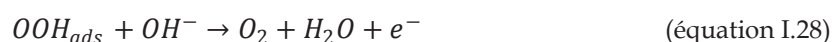
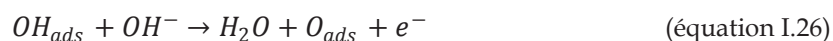
Figure I.26 : Structure de bande du  $TiO_2$  pure, co-dopé et co-allié

Le continuum d'énergie formé dans l'approche du co-alliage implique que les orbitales hybrides sont occupées. Ceci permet de réduire la probabilité de recombinaison de charges, contrairement au co-dopage, ou plus largement au mono-dopage, qui introduisent des états d'énergies discrets pouvant agir comme centres de recombinaison. Plusieurs couples de dopants anionique/cationique pour co-allier le

TiO<sub>2</sub> ont fait l'objet d'études théoriques par DFT, comme les couples (C,Hf), (C,Fe), (C,Ta), (N,Hf), (N,Fe), (N,Ta)[100]. Le couple (N,Ta) semble le plus propice pour réduire efficacement l'énergie de la bande interdite, en diminuant le *gap* de 0,48 eV d'après cette étude. Les travaux de Yin *et al.* vont dans le même sens, et prédisent d'après leur étude par DFT que les couples (N,Ta) et (N,Nb) seraient les plus efficaces pour réduire le *gap* du TiO<sub>2</sub>[97]. Des matériaux co-alliés ont été synthétisés par différents groupes de recherche. Pandiyan *et al.* ont préparés des couches minces de TiO<sub>2</sub> codopés (W,N) par pulvérisation magnétron [102], montrant effectivement une réduction plus efficace du *gap* (1 eV) comparativement à une approche par mono-dopage. De même, Obata *et al.* ont préparé un film de TiO<sub>2</sub> co-allié (Ta,N) par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Les propriétés photocatalytiques de leur matériau montrent un taux de dégradation du bleu de méthylène de 68,4% après 4h sous lumière visible, alors qu'un échantillon de TiO<sub>2</sub> dopé N atteint un taux de 49,1% dans le même laps de temps[103]. Il est néanmoins très compliqué d'introduire les anions et les cations de manière stoechiométrique.

## 5.5 Dépôt de co-catalyseurs

L'un des défis particulièrement important à relever est de catalyser la réaction d'OER. Cette réaction se fait en 4 étapes impliquant le transfert de 4 électrons. Elle est par conséquent très lente, et est associée à de fortes surtensions :



Déposer un co-catalyseur en surface du TiO<sub>2</sub> pour abaisser l'énergie d'activation de la réaction est un bon moyen d'en accélérer la cinétique. L'intérêt étant d'utiliser plus efficacement les charges photogénérées. En d'autres termes, catalyser la réaction d'OER permet une meilleure utilisation des *h*<sup>+</sup> et ainsi de réduire leur probabilité de recombinaison. Les oxydes d'iridium IrO<sub>2</sub>[104] et de ruthénium RuO<sub>2</sub>[105] sont considérés comme les meilleurs catalyseurs à ce jour pour la réaction d'OER. Malgré la bonne efficacité de ces matériaux comme catalyseurs d'oxydation, leur prix reste trop élevé pour pouvoir les utiliser à l'échelle industrielle. Ainsi, un des axes de recherche actuel est de développer des catalyseurs performants pour la réaction d'OER, à des prix compétitifs et présentant une bonne stabilité[21]. Une grande variété de matériaux ont été testés comme, des chalcogénures[106], des nitrures métalliques[107], des oxydes[108], [109], hydroxydes[110], ou oxohydroxydes[111] de métaux de transition. En combinant l'expérience et la théorie, une courbe volcan (*volcano plot*, cf. figure I.28) a été proposée afin d'évaluer le

potentiel de certains matériaux comme catalyseur d'OER[109]. Cette étude repose sur le principe de *Sabatier*, qui stipule qu'il y a une force de liaison optimale entre le catalyseur et le réactif adsorbé. En effet, une liaison trop forte n'est pas souhaitable, car cela risque de ralentir la désorption des espèces, tandis qu'une énergie de liaison trop faible ne favorise pas l'adsorption du réactif.

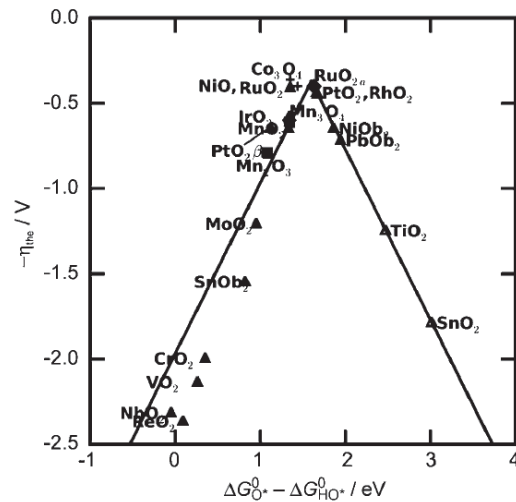


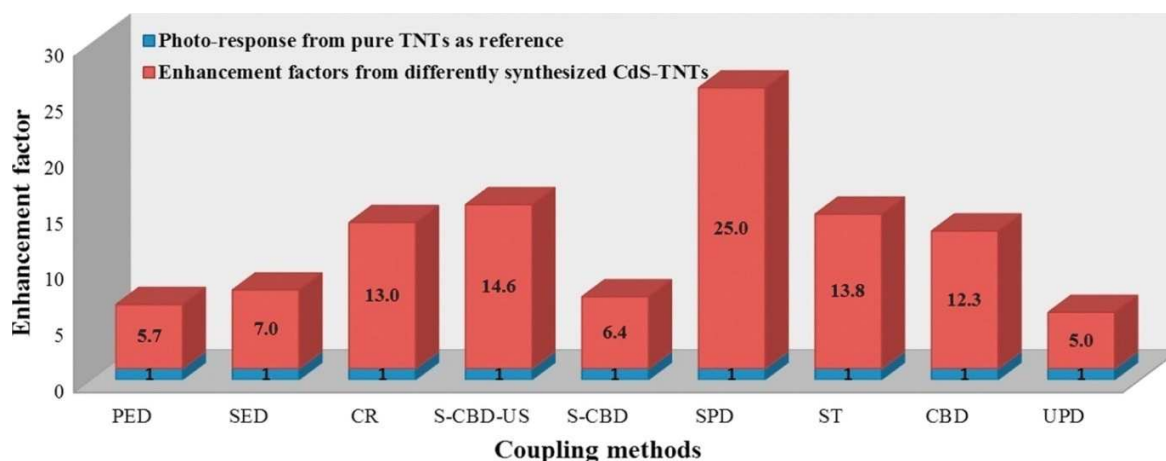
Figure I.27 : Courbe volcan représentant la surtension en fonction de la différence d'enthalpie libre associée aux intermédiaires de réaction formés pendant l'OER pour plusieurs catalyseurs[109]

La **Figure I.27** montre cette courbe volcan, qui décrit pour plusieurs catalyseurs de l'OER, la surtension en fonction de la différence d'enthalpie libre entre la deuxième et la troisième étape de l'OER, étant l'étape limitante de la réaction. On retrouve au sommet de cette courbe les meilleurs catalyseurs  $\text{IrO}_2$  et  $\text{RuO}_2$ , ainsi que d'autres oxydes de métaux de transition. Parmi eux se trouvent les oxydes de cobalt et de nickel, des matériaux abordables, qui ont fait l'objet de plusieurs études montrant l'efficacité de ces catalyseurs pour l'OER. Ils sont néanmoins souvent synthétisés par des voies de synthèses chimiques (imprégnation, dépôt électrochimique, *chemical bath deposition*, synthèse solvothermale etc.)[109],[110] sous forme de nanoparticules. Ces voies de synthèses peuvent souffrir de plusieurs désavantages, comme une mauvaise adhésion entre les nanoparticules et le substrat, une mauvaise cristallinité, ou une faible pureté, limitant ainsi leur efficacité.

## 5.6 Hétérojonction

Former une hétérojonction de type 2 (cf. **Figure I.19**) entre 2 semi-conducteurs est une autre stratégie connue pour étendre l'absorption au visible et réduire le taux de recombinaison. On peut coupler le  $\text{TiO}_2$  avec un semi-conducteur à plus faible *gap* afin de collecter des photons de plus faibles énergies et

ainsi rendre le matériau actif dans le visible. Une grande variété de semi-conducteur ont été couplé avec du  $\text{TiO}_2$  pour former une hétérojonction, comme du CdS, CdTe, ZnS, ZnO,  $\text{ZrO}_2$ , GaAs, GaP etc. On peut citer les travaux de Yang *et al.*[114], qui ont déposé des nanoparticules de CdSe par électrochimie sur des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , et ont pu rendre leur matériau actif dans le visible grâce au faible *gap* du CdSe ( $E_g=1,70$  eV). Le CdS est également un SC attractif pour former une hétérojonction avec le  $\text{TiO}_2$ , du fait de son plus faible *gap* (2,4 eV). La **Figure I.28** montre l'amélioration de l'activité PEC de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  couplée avec du CdS en fonction de différentes méthodes de synthèse, par rapport à l'activité PEC de NTs de  $\text{TiO}_2$  pures, normalisé à une valeur de 1. De toute évidence, la méthode de dépôt pour former une hétérojonction affecte significativement l'activité PEC. Dans cette étude, la méthode de couplage par *Spray Pyrolysis Deposition (SPD)* apporte la meilleure amélioration. La stabilité des matériaux composites dépend également de la méthode de synthèse. Ainsi, la stabilité du matériau composite  $\text{TiO}_2$ -CdS par dépôt *Sequential Chemical Bath Deposition (S-CBD)* a été testée pendant 3h, sans observer de chute d'activité. En revanche, le photocourant du matériau composite élaboré par *Chemical Bath Deposition (CBD)* diminue de 40% après seulement 200 secondes de test. La méthode de dépôt d'un SC pour former une hétérojonction impacte divers paramètres comme la morphologie, la distribution de taille, la pureté, la cristallinité, l'agrégation, etc. Tous ces paramètres ont une conséquence sur les propriétés de transfert de charges à l'interface, ainsi que sur la stabilité du matériau composite en résultant, et par conséquent sur l'activité PEC finale.



*Figure I.28 : Amélioration de l'activité PEC de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  couplés avec du CdS selon différentes méthodes de synthèse[115]. PED : Plain Electrochemical Deposition; SED : Sonoelectrochemical deposition; CR : Cathodic Reduction; S-CBD-US : Ultrasonication assisted sequential Chemical Bath Deposition; S-CBD : Sequential Chemical Bath Deposition; SPD : Spray Pyrolysis Deposition; ST : Solvothermal Method; CBD : Chemical Bath Deposition et UPD : Under Potential Deposition*

Trang *et al.* ont formé une hétérojonction de type II entre du  $\text{TiO}_2$  et du  $\text{Cu}_2\text{O}$  par une méthode d'imprégnation[116]. La production d'hydrogène sous lumière solaire de leur matériau composite est plus

de 2 fois supérieure au TiO<sub>2</sub>, ceci étant attribué à une réduction de la recombinaison des paires e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> grâce au champ électrique créé à l'interface après formation de l'hétérojonction, ainsi qu'à une meilleure absorption lumineuse due au plus faible *gap* du Cu<sub>2</sub>O (2,1 eV). Néanmoins, leurs tests de stabilité sur leur matériau composite indique une diminution d'environ 30% de la production d'hydrogène après 12h de tests. Une hypothèse émise par les auteurs pour expliquer ce phénomène est que la liaison chimique entre les deux semi-conducteurs s'affaiblit au cours du temps. Former une hétérojonction entre un SC de type n et un SC de type p est également une stratégie adéquate pour séparer efficacement les charges photogénérées et ainsi diminuer leur taux de recombinaison. Deng *et al.* ont utilisé une méthode électrochimique pour déposer des nanoparticules de NiO (SC p) sur des nanotubes de TiO<sub>2</sub> (SC n). Leur matériau composite montre un photocourant deux fois plus important que pour des nanotubes de TiO<sub>2</sub> purs, ceci étant attribué à la formation d'une jonction p-n entre les deux SC. Le champ électrique formé à l'interface permet une séparation efficace des charges, et de diminuer ainsi leur recombinaison, ce qui a été confirmé par des mesures de photoluminescence.

## E. Objectifs de la thèse

L'objectif ultime de cette thèse consiste donc à modifier les propriétés du TiO<sub>2</sub> afin d'optimiser la production d'hydrogène par *water-splitting*. Cet objectif global sera atteint en réalisant et combinant les trois objectifs spécifiques suivants.

Tout d'abord, le premier objectif abordé dans le **second chapitre** est de nanostructurer le TiO<sub>2</sub> afin d'augmenter le rapport surface/volume, permettant ainsi une meilleure réactivité du matériau. Pour ce faire, nous avons choisi la morphologie de nanotubes (NTs) alignés. Cette structure nanotubulaire ("1D") offre l'avantage de permettre une bonne séparation spatiale des charges photo-générées, comparativement aux agrégats de nanoparticules, diminuant ainsi le taux de recombinaison de ces charges.

Le deuxième objectif est d'étendre l'absorption du TiO<sub>2</sub> (dont la bande interdite correspond à une activation par des longueurs d'onde dans l'UV) au domaine visible. Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser une méthode de co-alliage qui vise à introduire simultanément des cations (Nb<sup>5+</sup> ou Ta<sup>5+</sup>) et des anions (N<sup>3-</sup>) dans la maille du TiO<sub>2</sub>, faisant l'objet du **chapitre 3**. L'originalité de notre approche réside dans le taux important de dopage cationique et anionique visé (de l'ordre de plusieurs pourcent). L'introduction de cations et d'anions dans la maille du TiO<sub>2</sub> de façon stoechiométrique doit permettre une compensation des charges, et donc d'obtenir un matériau plus compensé électroniquement, comparé à une approche de mono-dopage. Ceci doit permettre de limiter le nombre de défauts qui agissent en général comme centres de recombinaison des charges. De plus, une forte introduction de cations et

d'anions dans la maille doit permettre de réduire l'énergie de la bande interdite par hybridation entre les orbitales des éléments introduits et celle du TiO<sub>2</sub>. De cette manière, on doit pouvoir s'affranchir des états localisés typiquement obtenus avec des taux de dopage classiques (inférieurs au pourcent), qui permettent effectivement des transitions dans le visible, mais agissent également comme centres de recombinaison de charges, diminuant ainsi l'activité photoélectrochimique globale.

Le troisième objectif abordé dans le **chapitre 4** est d'effectuer le dépôt d'un catalyseur d'oxydation sur les nanotubes de TiO<sub>2</sub>. La réaction d'OER implique le transfert de 4 e<sup>-</sup>, à travers plusieurs intermédiaires de réactions. La cinétique de la réaction est donc lente, et nécessite de forte surtension, due à ces réactions intermédiaires et aux énergies d'activation nécessaires à atteindre. Par conséquent, l'utilisation d'un catalyseur d'OER devrait diminuer l'énergie d'activation de la réaction, accélérer la cinétique et abaisser la surtension anodique. Les catalyseurs d'OER présentant la meilleure activité sont les oxydes d'iridium et de ruthénium. Ces matériaux présentent néanmoins des coûts de production élevés, rendant difficile une industrialisation rentable du procédé. Notre choix s'est donc porté sur des catalyseurs à base de cobalt et de nickel, puisque ces métaux de transition sont beaucoup plus abordables, et leurs oxydes ont déjà montré de bonnes propriétés de catalyseurs d'oxydation. L'originalité de notre approche réside dans la méthode utilisée pour catalyser les réactions d'OER. En effet, nous avons choisi d'adopter la méthode d'ablation laser pulsé pour la déposition de nanoparticules sur les nanotubes de TiO<sub>2</sub>. En plus de permettre la décoration des nanotubes en une seule étape, l'ablation laser pulsé permet de déposer des nanoparticules ultra-pures (exemptes d'impuretés résiduelles provenant des réactions chimiques), très adhérentes et souvent cristallisées à la température ambiante (grâce à l'énergie relativement élevée des espèces ablatées). Toutes ces caractéristiques permettront d'étudier la performance ultime des nanoparticules déposées par ablation laser pulsé. De plus, en faisant varier certains paramètres expérimentaux, on peut contrôler la taille (de quelques nms à ~20 nm) des nanoparticules et leur composition chimique.

Ces modifications apportées au TiO<sub>2</sub> devraient améliorer ses propriétés pour la production photoélectrochimique d'hydrogène, qui sera évaluée, entre autres, par des mesures de voltamétrie cyclique, d'efficacité quantique externe, et de chronoampérométrie couplée à une micro-chromatographie en phase gazeuse pour quantifier l'oxygène et l'hydrogène.



## Références bibliographiques

- [1] R. K. Pachauri, L. Mayer, and Intergovernmental Panel on Climate Change, Eds., *Climate change 2014: synthesis report*. Geneva, Switzerland: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2015.
- [2] International Energy Agency, "Key World Energy Statistics 2017.pdf." .
- [3] United Nations, "World Population Prospects: The 2017 Revision, Key Findings and Advance Tables." 2017.
- [4] "BP energy outlook 2019." [Online]. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2019.pdf>. [Accessed: 25-May-2019].
- [5] G. Zini and P. Tartarini, *Solar hydrogen energy systems: science and technology for the hydrogen economy*. Milan ; New York: Springer, 2011.
- [6] M. Saunio, R. B. Jackson, P. Bousquet, B. Poulter, and J. G. Canadell, "The growing role of methane in anthropogenic climate change," *Environ. Res. Lett.*, vol. 11, no. 12, p. 120207, Dec. 2016, doi: 10.1088/1748-9326/11/12/120207.
- [7] S. Hajiaghasi, A. Salemnia, and M. Hamzeh, "Hybrid energy storage system for microgrids applications: A review," *J. Energy Storage*, vol. 21, pp. 543–570, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.est.2018.12.017.
- [8] Z. Navas-Anguita, D. García-Gusano, and D. Iribarren, "A review of techno-economic data for road transportation fuels," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 112, pp. 11–26, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.05.041.
- [9] C. A. Grimes, O. K. Varghese, and S. Ranjan, *Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*. New York: Springer, 2008.
- [10] R. van de Krol and M. Grätzel, Eds., *Photoelectrochemical hydrogen production*. New York: Springer, 2012.
- [11] *Hydrogen energy: challenges and solutions for a cleaner future*. New York, NY: Springer Science+Business Media, 2018.
- [12] A. J. Martín, T. Shinagawa, and J. Pérez-Ramírez, "Electrocatalytic Reduction of Nitrogen: From Haber-Bosch to Ammonia Artificial Leaf," *Chem*, vol. 5, no. 2, pp. 263–283, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.chempr.2018.10.010.
- [13] "Global Outlook and Trends for Hydrogen 2017." [Online]. Available: [http://ieahydrogen.org/pdfs/Global-Outlook-and-Trends-for-Hydrogen\\_Dec2017\\_WEB.aspx](http://ieahydrogen.org/pdfs/Global-Outlook-and-Trends-for-Hydrogen_Dec2017_WEB.aspx). [Accessed: 25-May-2019].
- [14] M. Pagliaro and A. D. Konstandopoulos, *Solar hydrogen: fuel of the future*. Cambridge: RSC Publ, 2012.
- [15] M. Sankir and N. Demirci Sankir, Eds., *Hydrogen production technologies*. Beverly, MA : Hoboken, NJ: Scrivener Publishing ; John Wiley & Sons, 2017.
- [16] H. Balat and E. Kirtay, "Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 14, pp. 7416–7426, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.137.
- [17] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, and K. Sumathy, "An overview of hydrogen production from biomass," *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 5, pp. 461–472, May 2006, doi: 10.1016/j.fuproc.2005.11.003.
- [18] P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo, and C. Etiévant, "Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 6, pp. 4134–4142, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.105.
- [19] W. T. Hong, M. Risch, K. A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich, and Y. Shao-Horn, "Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 1404–1427, May 2015, doi: 10.1039/C4EE03869J.
- [20] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, "Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for

- 
- Solar Water Splitting Devices," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 13, pp. 4347–4357, Apr. 2015, doi: 10.1021/ja510442p.
- [21] M. Tahir *et al.*, "Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review," *Nano Energy*, vol. 37, pp. 136–157, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.05.022.
- [22] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, and Z. Guo, "The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 29, pp. 573–588, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.08.090.
- [23] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, and H. Takenaka, "Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 17, pp. 10527–10540, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.127.
- [24] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901–4934, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [25] A. Villagra and P. Millet, "An analysis of PEM water electrolysis cells operating at elevated current densities," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, no. 20, pp. 9708–9717, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.179.
- [26] Q. Feng *et al.*, "A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies," *J. Power Sources*, vol. 366, pp. 33–55, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.09.006.
- [27] S. H. Jensen, P. H. Larsen, and M. Mogensen, "Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, no. 15, pp. 3253–3257, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.04.042.
- [28] D. Stolten and B. Emonts, Eds., *Hydrogen science and engineering: materials, processes, systems and technology*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
- [29] A. Eftekhari, V. J. Babu, and S. Ramakrishna, "Photoelectrode nanomaterials for photoelectrochemical water splitting," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, no. 16, pp. 11078–11109, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.029.
- [30] G. Gahleitner, "Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, no. 5, pp. 2039–2061, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.010.
- [31] A. A. Ismail and D. W. Bahnemann, "Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, pp. 85–101, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.04.037.
- [32] M. Z. Rahman, C. W. Kwong, K. Davey, and S. Z. Qiao, "2D phosphorene as a water splitting photocatalyst: fundamentals to applications," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 3, pp. 709–728, Mar. 2016, doi: 10.1039/C5EE03732H.
- [33] U. M. Garusinghe, V. S. Raghuwanshi, W. Batchelor, and G. Garnier, "Water Resistant Cellulose – Titanium Dioxide Composites for Photocatalysis," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 2306, Feb. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-20569-w.
- [34] S. W. Verbruggen, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 24, pp. 64–82, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.07.001.
- [35] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, May 2010, doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [36] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, and P. Schmuki, "A review of photocatalysis using self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes and other ordered oxide nanostructures," *Small*, vol. 8, no. 20, pp. 3073–3103, 2012.
- [37] M. Ahmed and I. Dincer, "A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, no. 5, pp. 2474–2507, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.037.
-

- 
- [38] Akira Fujishima and Honda kenichi, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972.
- [39] J.-W. Jang *et al.*, "Enabling unassisted solar water splitting by iron oxide and silicon," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 7447, Jun. 2015, doi: 10.1038/ncomms8447.
- [40] S. Shen *et al.*, "Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 98, pp. 299–385, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.07.006.
- [41] N. Chouhan, R.-S. Liu, and J. Zhang, *Photochemical water splitting: materials and applications*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017.
- [42] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. C. Sorrell, "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 27, no. 10, pp. 991–1022, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00022-8.
- [43] C. Marchal, "Synthèse et réactivité de nanocomposites Au / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / TiO<sub>2</sub> pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible," thesis, Strasbourg, 2017.
- [44] C. Jiang, S. J. A. Moniz, A. Wang, T. Zhang, and J. Tang, "Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 15, pp. 4645–4660, Jul. 2017, doi: 10.1039/C6CS00306K.
- [45] H. Helmholtz, "Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche," *Ann. Phys.*, vol. 165, no. 6, pp. 211–233, 1853, doi: 10.1002/andp.18531650603.
- [46] M. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte," *J Phys Theor Appl*, vol. 9, no. 1, pp. 457–468, 1910.
- [47] D. L. Chapman, "LI. A contribution to the theory of electrocapillarity," *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 25, no. 148, pp. 475–481, Apr. 1913, doi: 10.1080/14786440408634187.
- [48] M. K. Nowotny, L. R. Sheppard, T. Bak, and J. Nowotny, "Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 14, pp. 5275–5300, Apr. 2008, doi: 10.1021/jp077275m.
- [49] S. H. Kang, J.-Y. Kim, and Y.-E. Sung, "Role of surface state on the electron flow in modified TiO<sub>2</sub> film incorporating carbon powder for a dye-sensitized solar cell," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 16, pp. 5242–5250, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.02.038.
- [50] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, T. Hamann, and J. Bisquert, "Water Oxidation at Hematite Photoelectrodes: The Role of Surface States," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 9, pp. 4294–4302, Mar. 2012, doi: 10.1021/ja210755h.
- [51] "Heterojunction Photocatalysts - Low - 2017 - Advanced Materials - Wiley Online Library." [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201601694>. [Accessed: 27-May-2019].
- [52] M. Marelli *et al.*, "Hierarchical Hematite Nanoplatelets for Photoelectrochemical Water Splitting," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 15, pp. 11997–12004, Aug. 2014, doi: 10.1021/am5030287.
- [53] K. Sivula, F. Le Formal, and M. Grätzel, "Solar Water Splitting: Progress Using Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Photoelectrodes," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 4, pp. 432–449, 2011, doi: 10.1002/cssc.201000416.
- [54] X. Liu, Y. Liu, J. Su, M. Li, and L. Guo, "Facile preparation of BiVO<sub>4</sub> nanoparticle film by electrostatic spray pyrolysis for photoelectrochemical water splitting," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, no. 38, pp. 12964–12972, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.08.015.
- [55] Y. Park, K. J. McDonald, and K.-S. Choi, "Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 6, pp. 2321–2337, 2013.
- [56] M. Antuch, P. Millet, A. Iwase, and A. Kudo, "Water reduction into hydrogen using Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> photoelectrodes surface-modified by minute amounts of Pt: Insights from heterogeneous kinetic analysis," *Electrochimica Acta*, vol. 297, pp. 696–704, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.110.
- [57] C. Fàbrega *et al.*, "Efficient WO<sub>3</sub> photoanodes fabricated by pulsed laser deposition for photoelectrochemical water splitting with high faradaic efficiency," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 189, pp. 133–140, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.02.047.
-

- 
- [58] A. Wolcott, W. A. Smith, T. R. Kuykendall, Y. Zhao, and J. Z. Zhang, "Photoelectrochemical Study of Nanostructured ZnO Thin Films for Hydrogen Generation from Water Splitting," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1849–1856, 2009, doi: 10.1002/adfm.200801363.
- [59] D. Regonini, A. Groff, G. D. Sorarù, and F. J. Clemens, "Photoelectrochemical study of anodized TiO<sub>2</sub> Nanotubes prepared using low and high H<sub>2</sub>O contents," *Electrochimica Acta*, vol. 186, pp. 101–111, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.10.162.
- [60] M. Radecka, M. Wierzbicka, S. Komornicki, and M. Rekas, "Influence of Cr on photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> thin films," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 348, no. 1–4, pp. 160–168, May 2004, doi: 10.1016/j.physb.2003.11.086.
- [61] T. T. Isimjan, S. Rohani, and A. K. Ray, "Photoelectrochemical water splitting for hydrogen generation on highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes fabricated by using Ti as cathode," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 103–108, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.167.
- [62] T. Cottineau, S. N. Pronkin, M. Acosta, C. Mény, D. Spitzer, and V. Keller, "Synthesis of vertically aligned titanium dioxide nanotubes on microcantilevers for new nanostructured micromechanical sensors for explosive detection," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 182, pp. 489–497, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.snb.2013.03.049.
- [63] Q. Wang *et al.*, "Graphene-encapsulated Cu/TiO<sub>2</sub> nanotubes anode materials for lithium/sodium ion batteries," *Mater. Lett.*, vol. 240, pp. 267–270, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.01.030.
- [64] E. Yuliza, S. Saehana, D. Y. Rahman, M. Rosi, Khairurrijal, and A. Mikrajuddin, "Enhancement Performance of Dye-Sensitized Solar Cells from Black Rice as Dye and Black Ink as Counter Electrode with Inserting Copper on the Space between TiO<sub>2</sub> Particle's by Using Electroplating Method," *Materials Science Forum*, 2013. [Online]. Available: <https://www.scientific.net/MSF.737.85>. [Accessed: 16-May-2019].
- [65] M. Grandcolas, T. Cottineau, A. Louvet, N. Keller, and V. Keller, "Solar light-activated photocatalytic degradation of gas phase diethylsulfide on WO<sub>3</sub>-modified TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 138–139, pp. 128–140, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.02.041.
- [66] C. B. D. Marien, T. Cottineau, D. Robert, and P. Drogui, "TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 194, pp. 1–6, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.04.040.
- [67] C. Huang *et al.*, "One-dimension TiO<sub>2</sub> nanostructures with enhanced activity for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 464, pp. 534–543, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.114.
- [68] M. Zhang, L. E. R. Zhang, and Z. Liu, "The effect of SiO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite film for self-cleaning application," *Surf. Interfaces*, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.surfin.2018.10.005.
- [69] Z. Duan *et al.*, "Non-UV activated superhydrophilicity of patterned Fe-doped TiO<sub>2</sub> film for anti-fogging and photocatalysis," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 452, pp. 165–173, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.05.029.
- [70] "Activation of solid grinding-derived Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for solar H<sub>2</sub> production from water-methanol mixtures with low alcohol content - ScienceDirect." [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951717301562>. [Accessed: 16-May-2019].
- [71] Y. Rambabu, M. Jaiswal, and S. C. Roy, "Enhanced photoelectrochemical performance of multi-leg TiO<sub>2</sub> nanotubes through efficient light harvesting," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 29, p. 295302, Jul. 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/29/295302.
- [72] S.-D. Mo and W. Y. Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 13023–13032, May 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.13023.
- [73] G. Liu, H. G. Yang, J. Pan, Y. Q. Yang, G. Q. (Max) Lu, and H.-M. Cheng, "Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9559–9612, Oct. 2014, doi: 10.1021/cr400621z.
- [74] T. Cottineau, H. Cachet, V. Keller, and E. M. M. Sutter, "Influence of the anatase/rutile ratio on the charge transport properties of TiO<sub>2</sub>-NTs arrays studied by dual wavelength opto-electrochemical impedance spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 46, pp. 31469–31478, Nov. 2017, doi: 10.1039/C7CP06270B.
-

- 
- [75] H. Zhang and J. F. Banfield, "Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 15, pp. 3481–3487, 2000.
- [76] A. Ghicov and P. Schmuki, "Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MO<sub>x</sub> structures," *Chem. Commun.*, no. 20, p. 2791, 2009, doi: 10.1039/b822726h.
- [77] K. Sivula and R. van de Krol, "Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 2, Feb. 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2015.10.
- [78] R. P. S. Suri, J. Liu, D. W. Hand, J. C. Crittenden, D. L. Perram, and M. E. Mullins, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water," *Water Environ. Res.*, vol. 65, no. 5, pp. 665–673, 1993, doi: 10.2175/WER.65.5.9.
- [79] S. Hilliard *et al.*, "Mesoporous thin film WO<sub>3</sub> photoanode for photoelectrochemical water splitting: a sol-gel dip coating approach," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 5, pp. 1204–1204, Jun. 2017, doi: 10.1039/C7SE90017A.
- [80] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, and C. A. Grimes, "A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 14, pp. 2011–2075, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.solmat.2006.04.007.
- [81] K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki, "One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9385–9454, Oct. 2014, doi: 10.1021/cr500061m.
- [82] R. P. Lynch, A. Ghicov, and P. Schmuki, "A photo-electrochemical investigation of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 3, pp. G76–G84, 2010.
- [83] K. Chen *et al.*, "Effect of Ag nanoparticle size on the photoelectrochemical properties of Ag decorated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays," *J. Alloys Compd.*, vol. 554, pp. 72–79, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.126.
- [84] M. Tian, G. Wu, and A. Chen, "Unique electrochemical catalytic behavior of Pt nanoparticles deposited on TiO<sub>2</sub> nanotubes," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 3, pp. 425–432, 2012.
- [85] C. Zhang, Y. Liu, J. Zhou, W. Jin, and W. Chen, "Tunability of photo-catalytic selectivity of B-doped anatase TiO<sub>2</sub> microspheres in the visible light," *Dyes Pigments*, vol. 156, pp. 213–218, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.dyepig.2018.04.011.
- [86] M. V. Dozzi and E. Selli, "Doping TiO<sub>2</sub> with p-block elements: Effects on photocatalytic activity," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 14, pp. 13–28, 2013.
- [87] A. Samokhvalov, "Hydrogen by photocatalysis with nitrogen codoped titanium dioxide," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, pp. 981–1000, May 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.024.
- [88] J. Wang *et al.*, "Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanobelts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 34, pp. 12290–12297, Sep. 2009, doi: 10.1021/ja903781h.
- [89] S. Wang, J. Xu, H. Ding, S. Pan, Y. Zhang, and G. Li, "Facile synthesis of nitrogen self-doped rutile TiO<sub>2</sub> nanorods," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 22, pp. 7672–7679, Oct. 2012, doi: 10.1039/C2CE25827G.
- [90] R. P. Antony, T. Mathews, S. Dash, and A. K. Tyagi, "Kinetics and Physicochemical Process of Photoinduced Hydrophobic ↔ Superhydrophilic Switching of Pristine and N-doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 13, pp. 6851–6860, Apr. 2013, doi: 10.1021/jp400718t.
- [91] S. Li, S. Lin, J. Liao, N. Pan, D. Li, and J. Li, "Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with Enhanced Photoelectrochemical Property," *International Journal of Photoenergy*, 2012. [Online]. Available: <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2012/794207/>. [Accessed: 22-May-2019].
- [92] H. Wang *et al.*, "Effective photocatalytic properties of N doped Titanium dioxide nanotube arrays prepared by anodization," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 106, no. 2, pp. 341–353, Aug. 2012, doi: 10.1007/s11144-012-0439-z.
- [93] N. Delegan, R. Pandiyan, S. Komtchou, A. Dirany, P. Drogui, and M. A. El Khakani, "In-situ co-doping of sputter-deposited TiO<sub>2</sub>:WN films for the development of photoanodes intended for visible-light electro-photocatalytic degradation of emerging pollutants," *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 20, p. 205101, May 2018, doi: 10.1063/1.5025830.
-

- 
- [94] K. Siuzdak, M. Szkoda, M. Sawczak, and A. Lisowska-Oleksiak, "Novel nitrogen precursors for electrochemically driven doping of titania nanotubes exhibiting enhanced photoactivity," *New J Chem*, vol. 39, no. 4, pp. 2741–2751, 2015, doi: 10.1039/C5NJ00127G.
- [95] A. Ghicov *et al.*, "Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 1080–1082, 2006.
- [96] X. Zhang, F. Liu, Q.-L. Huang, G. Zhou, and Z.-S. Wang, "Dye-Sensitized W-Doped TiO<sub>2</sub> Solar Cells with a Tunable Conduction Band and Suppressed Charge Recombination," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 25, pp. 12665–12671, Jun. 2011, doi: 10.1021/jp201853c.
- [97] W.-J. Yin, H. Tang, S.-H. Wei, M. M. Al-Jassim, J. Turner, and Y. Yan, "Band structure engineering of semiconductors for enhanced photoelectrochemical water splitting: The case of TiO<sub>2</sub>," *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 4, Jul. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.045106.
- [98] W. Wang, X. Feng, C. Luan, and J. Ma, "Effect of Nb doping on structural and electrical properties of homoepitaxial rutile TiO<sub>2</sub>:Nb films," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 2, pp. 2432–2435, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.214.
- [99] C. Byrne *et al.*, "Effect of Cu doping on the anatase-to-rutile phase transition in TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Theory and experiments," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 246, pp. 266–276, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.01.058.
- [100] R. Long and N. J. English, "Band gap engineering of (N,Ta)-codoped TiO<sub>2</sub>: A first-principles calculation," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 478, no. 4, pp. 175–179, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.cplett.2009.07.084.
- [101] J. J. Brancho and B. M. Bartlett, "Challenges in Co-Alloyed Titanium Oxynitrides, a Promising Class of Photochemically Active Materials," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 21, pp. 7207–7217, Nov. 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b02357.
- [102] R. Pandiyan, N. Deegan, A. Dirany, P. Drogui, and M. A. El Khakani, "Probing the Electronic Surface Properties and Bandgap Narrowing of in situ N, W, and (W,N) Doped Magnetron-Sputtered TiO<sub>2</sub> Films Intended for Electro-Photocatalytic Applications," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 1, pp. 631–638, Jan. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08057.
- [103] K. Obata, H. Irie, and K. Hashimoto, "Enhanced photocatalytic activities of Ta, N co-doped TiO<sub>2</sub> thin films under visible light," *Chem. Phys.*, vol. 339, no. 1, pp. 124–132, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.chemphys.2007.07.044.
- [104] T. Reier *et al.*, "Electrocatalytic Oxygen Evolution on Iridium Oxide: Uncovering Catalyst-Substrate Interactions and Active Iridium Oxide Species," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 9, pp. F876–F882, Jan. 2014, doi: 10.1149/2.0411409jes.
- [105] Z. Wang, B. Liu, Z. Xie, Y. Li, and Z.-Y. Shen, "Preparation and photocatalytic properties of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanotube arrays," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 12, pp. 13664–13669, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.05.164.
- [106] "Low Overpotential in Vacancy-Rich Ultrathin CoSe<sub>2</sub> Nanosheets for Water Oxidation - Journal of the American Chemical Society (ACS Publications)." [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja5085157>. [Accessed: 28-Mar-2019].
- [107] M.-S. Balogun, Y. Huang, W. Qiu, H. Yang, H. Ji, and Y. Tong, "Updates on the development of nanostructured transition metal nitrides for electrochemical energy storage and water splitting," *Mater. Today*, vol. 20, no. 8, pp. 425–451, 2017.
- [108] R. Pittkowski, P. Krtil, and J. Rossmeisl, "Rationality in the new oxygen evolution catalyst development," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 12, pp. 218–224, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.coelec.2018.11.014.
- [109] I. C. Man *et al.*, "Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces," *ChemCatChem*, vol. 3, no. 7, pp. 1159–1165, Jul. 2011, doi: 10.1002/cctc.201000397.
- [110] F. Song and X. Hu, "Ultrathin Cobalt-Manganese Layered Double Hydroxide Is an Efficient Oxygen Evolution Catalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 47, pp. 16481–16484, Nov. 2014, doi: 10.1021/ja5096733.
-

- [111] T.-T. H. Nguyen, J. Lee, J. Bae, and B. Lim, "Binary FeCo Oxyhydroxide Nanosheets as Highly Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting," *Chem. – Eur. J.*, vol. 24, no. 18, pp. 4724–4728, 2018, doi: 10.1002/chem.201800022.
- [112] X. Deng *et al.*, "Fabrication of p-NiO/n-TiO<sub>2</sub> nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced photocatalytic performance for degradation of 4-chlorophenol," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 186, pp. 1–9, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.04.052.
- [113] X. Wang, S. Zhang, B. Peng, H. Wang, H. Yu, and F. Peng, "Enhancing the photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for H<sub>2</sub> production by using non-noble metal cobalt as co-catalyst," *Mater. Lett.*, vol. 165, pp. 37–40, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2015.11.103.
- [114] L. Yang *et al.*, "Fabrication of CdSe Nanoparticles Sensitized Long TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Photocatalytic Degradation of Anthracene-9-carboxylic Acid under Green Monochromatic Light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 11, pp. 4783–4789, Mar. 2010, doi: 10.1021/jp910489h.
- [115] Y. Zhao, N. Hoivik, and K. Wang, "Recent advance on engineering titanium dioxide nanotubes for photochemical and photoelectrochemical water splitting," *Nano Energy*, vol. 30, pp. 728–744, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.09.027.
- [116] "A high-efficiency photoelectrochemistry of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanotubes based composite for hydrogen evolution under sunlight," *Compos. Part B Eng.*, vol. 174, p. 106969, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.106969.

## **Chapitre 2 : Synthèse et caractérisations des nanotubes de référence**





## Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction.....</b>  | <b>69</b> |
| <b>A. Nanostructuration 1D du TiO<sub>2</sub> .....</b>           | <b>70</b> |
| 1. Généralités.....   | 70        |
| 2. Principe de l'anodisation .....                                | 71        |
| 3. Les différentes générations de nanotubes.....                  | 72        |
| 4. Mécanisme de formation des nanotubes.....                      | 73        |
| <b>B. Préparation des matériaux .....</b>                         | <b>76</b> |
| 1. Synthèse des nanotubes de référence .....                      | 76        |
| 1.1 Anodisation.....  | 76        |
| 1.2 Traitement thermique .....                                    | 77        |
| <b>C. Caractérisations des nanotubes de TiO<sub>2</sub> .....</b> | <b>77</b> |
| 1. Morphologie des nanotubes de TiO <sub>2</sub> .....            | 77        |
| 1.1 Appareillage.....   | 77        |
| 1.2 Résultats .....   | 78        |
| 2. Etude structurale des nanotubes .....                          | 80        |
| 2.1 Appareillage.....   | 80        |
| 2.2 Acquisition des diffractogrammes.....                         | 80        |
| 2.3 Résultats expérimentaux .....                                 | 81        |
| 3. Propriétés optoélectroniques .....                             | 84        |
| 3.1 Appareillage.....   | 84        |
| 3.2 Courbes de Kubelka-Munk et courbes de Tauc .....              | 85        |
| 3.3 Résultats expérimentaux .....                                 | 85        |
| 4. Composition chimique de surface .....                          | 87        |
| 4.1 Appareillage.....   | 87        |
| 4.2 Acquisition et traitement des spectres.....                   | 87        |
| <b>D. Mesures photoélectrochimiques .....</b>                     | <b>88</b> |
| 1. Cellule photoélectrochimique de mesure .....                   | 88        |

|   |            |
|---|------------|
| 2. La voltammétrie cyclique .....                 | 89         |
| 2.1 Montage expérimentale .....                   | 89         |
| 2.2 Acquisition des voltammogrammes .....         | 90         |
| 2.3 Caractérisation de la source lumineuse .....  | 91         |
| 3. Rendement quantique externe (EQE) .....        | 92         |
| 4. Résultats expérimentaux .....                  | 94         |
| 4.1 Mesures sans illumination (noir) .....        | 94         |
| 4.2 Mesures sous lumière .....                    | 95         |
| 5. Optimisation des nanotubes de référence .....  | 98         |
| 5.1 Electrolyte acide / Electrolyte basique ..... | 98         |
| 5.2 Rampe en température .....                    | 99         |
| 5.3 Plateau en température .....                  | 101        |
| <b>E. Conclusion .....</b>                        | <b>102</b> |
| <b>Références .....</b>                           | <b>103</b> |

## **Introduction**

Ce chapitre vise à détailler la méthode de synthèse employée pour la nanostructuration 1D du TiO<sub>2</sub>, et à expliciter les différentes techniques d'analyses mise en œuvre pour caractériser les échantillons préparés.

La première partie est axée sur le principe de la synthèse par anodisation électrochimique permettant d'obtenir des nanotubes de TiO<sub>2</sub>. Après un bref aperçu des différentes synthèses permettant d'obtenir des nanostructures 1D du TiO<sub>2</sub>, les mécanismes de croissance des nanotubes par anodisation seront abordés, avant de détailler les conditions de synthèses et de traitements thermiques employées au laboratoire.

La seconde partie vise ensuite à détailler les différentes techniques de caractérisations des matériaux employées. Nous avons effectué des analyses par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, spectroscopie UV-visible et spectroscopie des photoélectrons X afin d'étudier la morphologie, la cristallinité, les propriétés optoélectroniques et la composition chimique de surface des nanotubes.

La troisième partie indique les différentes méthodes de mesure photoélectrochimique utilisées. Les dispositifs et les protocoles expérimentaux sont détaillés. Ces techniques de mesures sont la voltammétrie cyclique, qui permet d'évaluer le photocourant produit par les nanotubes et d'en déduire le rendement photoélectrochimique, et la mesure d'efficacité quantique externe, qui renseigne sur la capacité de la photoanode à convertir les photons incidents en électrons utilisables.

Enfin, la dernière partie traite des mesures photoélectrochimiques effectuées sur des nanotubes préparés selon différentes conditions. Les nanotubes obtenus après anodisation sont amorphes et présentent une pauvre activité PEC. Nous avons étudié l'influence de différentes conditions de traitement thermique sur l'activité PEC. Par ailleurs, l'influence du pH de l'électrolyte utilisé lors des mesures PEC est également étudiée.

## A. Nanostructuration 1D du TiO<sub>2</sub>

### 1. Généralités

Pour augmenter la réactivité du TiO<sub>2</sub>, il est nécessaire de le réduire à l'échelle nanométrique, afin d'augmenter son rapport surface/volume. Les nanostructures 1D comme les nanotubes permettent un meilleur transport et une meilleure séparation des charges photogénérées, et par conséquent d'améliorer l'efficacité photoélectrochimique. Plusieurs méthodes de synthèses permettent d'obtenir ces nanostructures 1D. Le premier à avoir formé des nanotubes est Hoyer en 1996[1], par une méthode de *template*. Sa synthèse consiste à déposer du TiO<sub>2</sub> par électrochimie sur un *template* poreux d'oxyde d'aluminium. Les nanotubes orientés et amorphes obtenus sont ensuite traités thermiquement à 450°C pour cristalliser la matière. Cette voie de synthèse est plutôt fastidieuse à mettre en place, et n'est par conséquent pas souvent utilisée dans la littérature. On peut également citer la méthode hydrothermale, qui fut employée pour la première fois par Kasuga *et al.*[2]. La méthode consiste à dissoudre des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse alcaline (NaOH ou KOH) fortement concentrée (10 M)[3]. La réaction peut également être effectuée dans un solvant, on parle alors de synthèse solvothermale. On utilise un autoclave sous pression et température modérée (100-200°C) pour effectuer la réaction, où des nanofeuillets de TiO<sub>2</sub> sont d'abord formés avant de se recourber pour réduire leur énergie de surface, formant ainsi des nanotubes[4]. Ces nanostructures sont non-orientées, et leurs dimensions et phases cristallines peuvent être contrôlées avec les paramètres de synthèses (phase et taille des nanoparticules initiales[5], type et concentration du solvant alcalin[6], temps et température de réaction[7]...). Si cette méthode de synthèse est simple à mettre en place, elle nécessite des temps de réactions importants. De plus, l'usage de soude concentrée entraîne l'intercalation d'ions Na<sup>+</sup> dans les nanotubes[8]. Enfin, on obtient après synthèse une poudre de nanotubes, qu'il faut immobiliser sur une électrode afin d'être utilisée en photoélectrochimie. Il est également possible d'effectuer une synthèse solvothermale directement sur un support. Ce type de synthèse a été développé au laboratoire sur des supports de silicium[9]. Typiquement, un précurseur de titane (isopropoxide de titane) est ajouté à de l'acide chlorhydrique. Il est important de travailler dans des conditions d'acidité pour lesquelles l'hydrolyse du précurseur de TiO<sub>2</sub> est la condensation des espèces s'effectue de manière modérée. Cette solution est placée dans un autoclave, en présence du substrat. La synthèse est effectuée durant 8h à 150°C. On obtient des nanobâtonnets de TiO<sub>2</sub> accrochés au substrat et alignés. Néanmoins, cette voie de synthèse a l'inconvénient de cristalliser le TiO<sub>2</sub> sous la forme rutil, qui présente de moins bonnes propriétés photoélectrochimiques.

Une méthode rapide pour synthétiser des nanotubes est l'anodisation électrochimique d'une feuille de titane. L'anodisation est fréquemment utilisée en métallurgie comme traitement de surface, pour protéger les métaux de la corrosion par exemple. En 1999, Zwillling *et al.* ont montré que l'anodisation d'une feuille de titane métallique dans un électrolyte contenant de l'acide chromique et une petite quantité d'acide fluorhydrique induit la formation de pores sur la couche de  $\text{TiO}_2$  en croissance [10]. Après les travaux de Zwillling *et al.*, certains groupes de recherche (Grimes *et al.*, Schmuki *et al.*) ont utilisés l'anodisation électrochimique pour former des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ [10,11]. En plus des nombreux avantages que présente cette voie de synthèse, les nanotubes résultants sont accrochés au substrat de titane métallique, formant un contact ohmique permettant de collecter les électrons photogénérés. Nous avons donc opté pour cette voie de synthèse pour élaborer les photoanodes. La **Figure II.1** présente les nanotubes obtenus par différentes voies de synthèses.

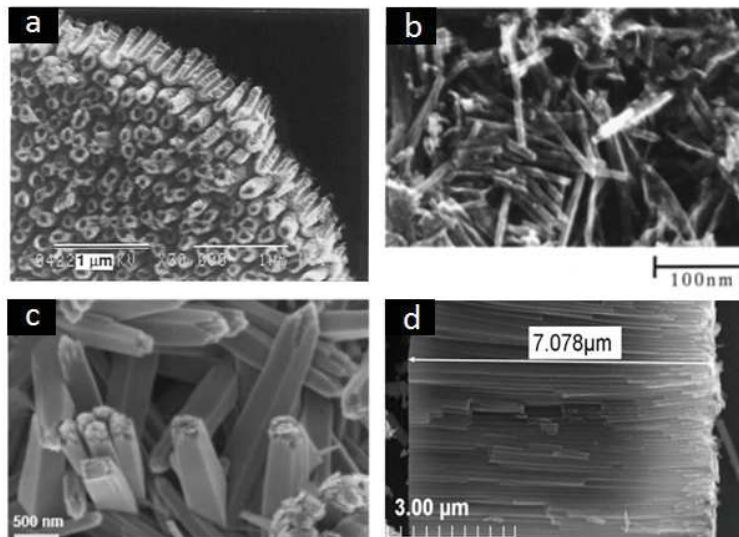


Figure II.1 : Nanotubes obtenus avec une synthèse par (a) template[1], (b) hydrothermale[2], (c) solvothermale (thèse Urelle Biapo) et (d) anodisation[13]

## 2. Principe de l'anodisation

L'anodisation consiste à faire croître une couche d'oxyde en surface d'un métal, par électrochimie. En pratique, deux électrodes sont connectées à un générateur, et immergées dans un électrolyte (cf. **Figure II.2**). Lorsqu'une tension suffisamment élevée est appliquée entre ces deux électrodes, l'oxydation du métal à l'anode se produit et peut mener à la dissolution du métal dans l'électrolyte, ou à la formation

d'une couche d'oxyde de surface. Dans le cas de l'anodisation du titane, l'oxydation entraîne la formation d'une couche de  $\text{TiO}_2$ .

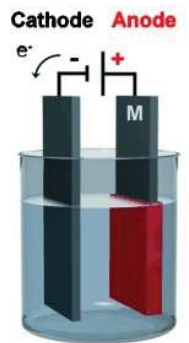


Figure II.2 : Schéma du principe de fonctionnement de l'anodisation d'un métal[14]

Comme l'ont observé Zwilling *et al.*, la présence de fluorure est nécessaire pour induire la formation de pores, par dissolution partielle de la couche d'oxyde en croissance. Il est généralement admis dans la littérature que la compétition entre la vitesse de formation de l'oxyde et sa dissolution constitue un élément clé de la formation des nanotubes[15]. La cinétique de ces réactions va dépendre entre autres du potentiel appliqué, du pH, de la température de l'électrolyte et de la concentration eau et en ions fluorure. En faisant varier la composition de l'électrolyte, plusieurs générations de nanotubes ont émergées.

### 3. Les différentes générations de nanotubes

La première génération de nanotubes était synthétisée à partir d'un électrolyte aqueux en présence d'acide fluorhydrique. Les nanotubes résultant étaient restreints à une longueur de  $\sim 500$  nm, du fait de la rapide cinétique de dissolution du  $\text{TiO}_2$ , limitant la croissance des nanotubes[12]. Une seconde génération de nanotubes émergea, en utilisant des sels de fluorure ( $\text{NaF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ...) plutôt que de l'acide fluorhydrique. Il s'avère que la cinétique de dissolution de l'oxyde est plus lente lors de l'utilisation de ces sels, permettant d'obtenir des nanotubes de quelques microns[16], [17]. L'utilisation d'un solvant organique à la place d'un électrolyte aqueux a constitué la 3ème génération de nanotubes. Une large variété de solvants a été testés, comme le glycérol[18], le formamide[19], le N-méthylformamide[19], le diméthylsulfoxyde[19] ou l'éthylène glycol. Les nanotubes résultants présentent un aspect beaucoup plus ordonné et lisse que les nanotubes élaborés en solvant aqueux, qui ont systématiquement des ondulations, visibles sur la Figure II.3.

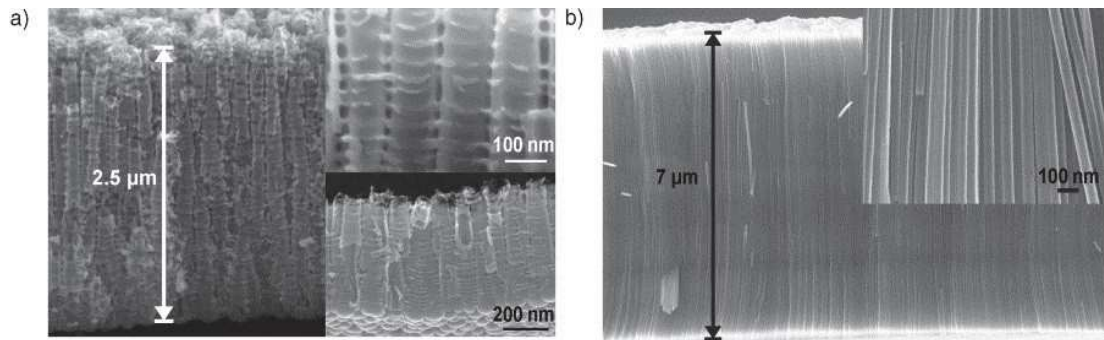


Figure II.3 : Comparaison entre des nanotubes synthétisés dans un électrolyte (a) aqueux et (b) organique[20].

L'anodisation du titane dans un électrolyte organique contenant des fluorures permet donc d'obtenir un réseau de nanotubes très ordonnés, dont la morphologie peut être finement contrôlée, en adaptant les paramètres de synthèse.

#### 4. Mécanisme de formation des nanotubes

L'auto-arrangement de la matière résultant en un réseau de nanotubes très ordonnés a fait l'objet de plusieurs études pour comprendre les mécanismes mis en jeu. La première étape de l'anodisation est la croissance d'une couche d'oxyde initiale à l'anode. A l'interface métal/oxyde, le titane s'oxyde en  $Ti^{4+}$ , ces ions migrent ensuite vers l'électrolyte sous l'effet du champ électrique. Parallèlement, des ions  $O^{2-}$  migrent à travers la couche d'oxyde. La croissance de la couche d'oxyde se fait à la fois à l'interface métal/ $TiO_2$ , et à l'interface  $TiO_2$ /électrolyte (cf. **Figure II.4**). A la cathode, la réaction de réduction entraîne la formation d'hydrogène. Les équations mises en jeu sont les suivantes :

à l'anode :



à la cathode :





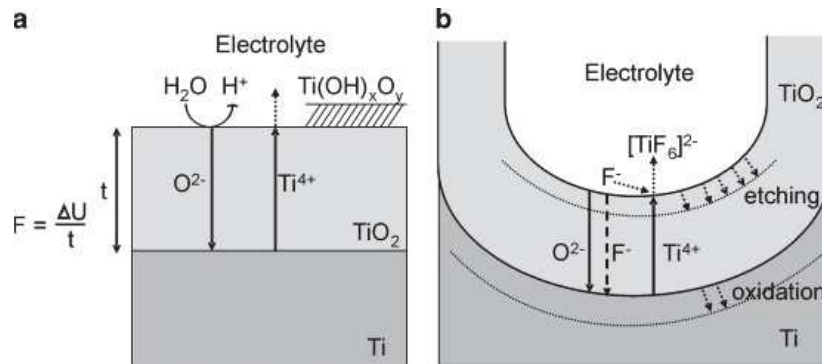


Figure II.4 : Représentation schématique de l'anodisation d'une feuille de titane (a) sans ions fluorures et (b) avec des ions fluorures [21]

L'analyse des courbes intensité-potentiel durant l'anodisation a permis une meilleure compréhension de la formation des nanotubes, où le champ électrique est lié au courant selon l'équation :

$$I = A \exp\left(\frac{B\Delta U}{t}\right) \quad (\text{équation II.6})$$

avec :

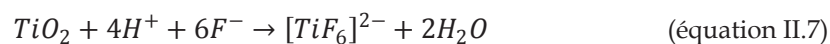
$I$  : le courant

$\Delta U$  : la différence de potentiel à travers la couche d'oxyde

$t$  : l'épaisseur de la couche d'oxyde

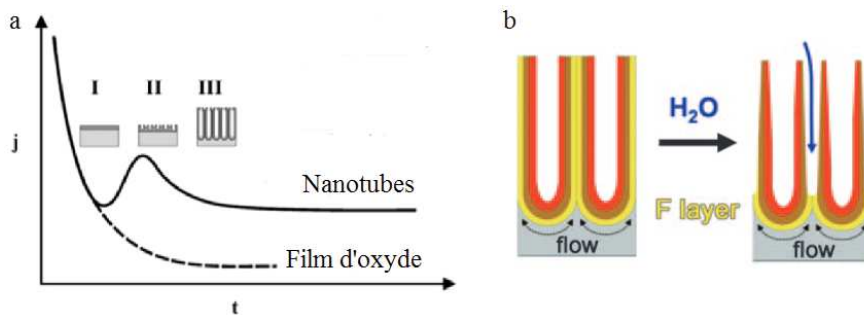
$A$  et  $B$  : des constantes expérimentales

Le potentiel appliqué étant constant, on observe une décroissance exponentielle de la densité de courant au fur et à mesure de la croissance de la couche d'oxyde (courbe *film d'oxyde* de la **Figure II.5**), due à la diminution de l'intensité du champ électrique. L'épaisseur de cette couche d'oxyde va notamment dépendre du potentiel appliqué, et va atteindre une limite. La présence des ions fluorures dans l'électrolyte va initier la formation de trous, puis de pores dans cette couche d'oxyde, par complexation du  $Ti^{4+}$  et du  $TiO_2$  en  $[TiF_6]^{2-}$  (cf. **équation II.7 et 8**).



Cette porosité, qui dans un premier temps est répartie de manière aléatoire, s'organise ensuite de manière hexagonale car cet arrangement permet une meilleure homogénéisation du champ électrique. Au

fur et à mesure de la formation de ces pores, on observe une augmentation du courant (étape II de la **Figure II.5**), du fait de la diminution locale de l'épaisseur de la couche barrière d'oxyde.



*Figure II.5 : (a) Courbe typique de la densité de courant en fonction du temps lors de l'anodisation d'une feuille de titane sans fluorures (film d'oxyde) et avec fluorures (nanotubes)[4] et (b) mécanisme de formation des nanotubes*

Sous l'effet du champ électrique, les ions fluorures migrent à travers la couche d'oxyde et vont s'accumuler au creux des pores en formation (cf. **Figure II.4**). Cette concentration en ions fluorures à la base des pores va modifier les propriétés mécaniques de l'interface  $TiO_2$ /métal, la rendant plus malléable. La densité de l'oxyde étant plus faible que celle du métal, il en résulte des contraintes mécaniques liées à cette expansion de l'oxyde, qui force la matière à "s'écouler" verticalement. La croissance verticale du  $TiO_2$  s'accompagne d'une accumulation de fluorures sur les parois externes, riche en liaisons Ti-F et Ti-O-F. La dissolution de ces liaisons due à la présence d'eau dans l'électrolyte conduit à la formation de nanotubes (cf. **Figure II.5**). Lorsqu'un équilibre entre la réaction de dissolution et d'oxydation est atteint, le courant se stabilise (partie III de la **Figure II.5**). La formation du  $TiO_2$  se fait à la base des nanotubes, et croît verticalement selon le mécanisme de diffusion plastique décrit précédemment, et la dissolution de l'oxyde se fait à l'interface oxyde/électrolyte. La longueur des nanotubes atteindra une limite au bout d'un certain temps d'anodisation[22], du fait de leur dissolution. Comme le haut des nanotubes est exposé plus longtemps à l'électrolyte, l'épaisseur des murs est plus fine au sommet qu'au fond des nanotubes. En faisant varier certains paramètres de synthèse, il est possible de contrôler la morphologie des nanotubes. Ainsi, le potentiel appliqué détermine la force du champ électrique à travers l'oxyde, et par conséquent affecte la migration des ions. Il a été montré dans la littérature que le diamètre des nanotubes augmente linéairement avec le potentiel appliqué[23]. Un faible pH de l'électrolyte va favoriser la dissolution de l'oxyde, résultant en des nanotubes plus fins et moins long[24]. La température va influencer sur la viscosité de l'électrolyte, et donc sur la mobilité ionique. Wang *et al.* ont observé que la température affecte surtout la cinétique de dissolution du  $TiO_2$  par les ions  $F^-$  [25], et donc le diamètre et la longueur des nanotubes. La concentration en ions  $F^-$  va également affecter la cinétique de dissolution de l'oxyde en formation. Les concentrations usuelles permettant la croissance des nanotubes sont entre 0,3 et 0,5 % massique[26]. En

optimisant ces paramètres de synthèse, Paulose *et al.* ont réussi à faire croître des nanotubes de 1 mm de long[27].

## B. Préparation des matériaux

### 1. Synthèse des nanotubes de référence

#### 1.1 Anodisation

Une feuille de titane de haute pureté (99,6%, Mateck) est dans un premier temps découpée sous forme d'une électrode rectangulaire (2x1,5 cm), avec une patte de 2 cm au sommet, jouant le rôle de contact électrique. Il est important de travailler avec un matériau initial très pur afin d'obtenir des nanotubes très ordonnés[28]. L'électrode de titane est préalablement nettoyée au bain à ultrasons dans de l'acétone, puis de l'éthanol et enfin de l'eau ultra-pure, et systématiquement séchée sous flux d'azote. L'électrolyte est une solution d'éthylène glycol (Sigma-Aldrich 99,8 %), d'eau ultra-pure (1 %v/v) et de sels de fluorures d'ammonium (NH<sub>4</sub>F) faiblement concentrés (0,3 %w/w). Un volume de 100 mL de cet électrolyte est versé dans une cellule en Téflon (une cellule en verre serait attaquée par les ions fluorures). L'électrode de travail (feuille de titane) est placée au centre de la cellule, et est connectée à une contre-électrode de platine (99,9 % Mateck) placée à 3 cm de distance. L'éthylène glycol étant hydrophile, la cellule est fermée avec un couvercle en verre, dont l'herméticité est assurée par un joint placé entre la partie en téflon et le couvercle, afin d'éviter de modifier la quantité d'eau contenue dans l'électrolyte. Un thermomètre est également mis en contact avec l'électrolyte afin de contrôler sa température. La première étape de la synthèse consiste à faire croître une couche de nanotubes, qui sera ensuite retirée de l'électrode, afin de texturer la surface de l'électrode pour la synthèse finale. Il a effectivement été montré dans la littérature que l'empreinte laissée par cette couche de nanotubes retirée permet d'améliorer le degré d'ordre lors de la synthèse définitive de nanotubes, ainsi que leur accroche au substrat métallique[29]. Cette étape est appelée "pré-anodisation". La température de l'électrolyte est contrôlée pendant la synthèse en plaçant la cellule dans un bain thermostaté à 20° C. Les électrodes sont connectées à un potentiostat *Biologic SP-300*, permettant de délivrer des tensions maximales de 50 V. Une rampe de potentiel est appliquée, à raison de 1 V.s<sup>-1</sup> jusqu'à 45 V. Le potentiel est ensuite maintenu à 45 V durant la synthèse. La pré-anodisation est stoppée après avoir maintenu le potentiel de 45 V pendant 1h30. Les nanotubes sont ensuite décrochés au moyen d'un bout de ruban adhésif. Lors de la synthèse finale, effectuée dans les mêmes conditions, la croissance des nanotubes est interrompue lorsque la densité de charge atteint 5 C.cm<sup>-2</sup>. La formation de l'oxyde est proportionnelle à la quantité d'électricité transférée dans la cellule, ainsi il est possible de contrôler la longueur des nanotubes avec la densité de charges.

Après la synthèse, les nanotubes sont rincés abondamment à l'eau ultra-pure afin de retirer l'électrolyte résiduel, et séchés sous flux d'azote.

## 1.2 Traitement thermique

D'une manière générale, les nanotubes synthétisés par anodisation sont amorphes, et présentent une faible activité photoélectrochimique[30]. On peut néanmoins citer les travaux de Liu *et al.* qui ont observé une cristallisation partielle des nanotubes lors de leur croissance dans un électrolyte à base de diméthylsulfoxyde (DMSO)[24]. Dans nos conditions opératoires, les nanotubes sont amorphes après l'anodisation et nécessitent un traitement thermique afin de cristalliser la matière. Ce recuit est effectué dans un four à atmosphère contrôlée (*Annealsis AS-micro RTP system*). Une rampe de température est appliquée, de la température ambiante jusqu'à un plateau. Plusieurs températures de plateau (450°C; 500°C et 550°C) ainsi que plusieurs rampes de température (5°C.min<sup>-1</sup> ; 20°C.min<sup>-1</sup> ; 50°C.min<sup>-1</sup> et 200°C.min<sup>-1</sup> pour un plateau à 500°C) ont été étudiées. Un plateau de 4h est maintenu à cette température, puis la redescente en température se fait à 5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à température ambiante. La calcination se fait sous un flux de 100 mL.min<sup>-1</sup> d'air.

# C. Caractérisations des nanotubes de TiO<sub>2</sub>

Des caractérisations de type "matériaux" ont été employées afin d'évaluer la morphologie, la cristallinité, la composition chimique et les propriétés opto-électroniques des nanotubes de référence. La capacité des matériaux synthétisés à produire un photocourant a également été évaluée, par des méthodes photoélectrochimiques.

## 1. Morphologie des nanotubes de TiO<sub>2</sub>

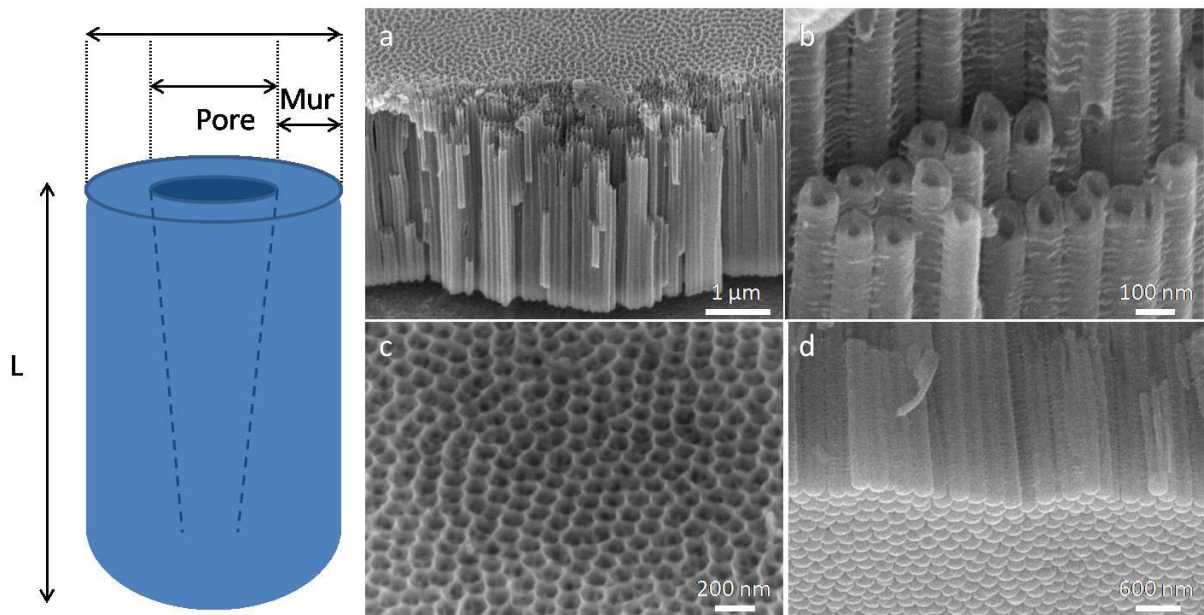
### 1.1 Appareillage

Afin d'observer la morphologie des nanotubes de références, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage. Le microscope utilisé au laboratoire est un GeminiSEM 500 (Zeiss), avec un canon à électrons avec cathode à émission de champ (*Field emission gun*) comme source d'électrons, soumis à une tension de 6 kV. Les nanotubes sont placés sur un porte-échantillon à 45°, ce qui permet d'avoir simultanément une vue en tranche et une vue de dessus. Pour étudier la morphologie des nanotubes, on

travaille avec un détecteur d'électrons secondaires (de faibles énergies) sensibles aux variations de la surface de l'échantillon, et renseigne sur la topographie. Les dimensions des nanotubes sont estimées grâce au logiciel *ImageJ*.

## 1.2 Résultats

Dans nos conditions de synthèse, (45V, 20°C, 5C.cm<sup>-2</sup>) la longueur des nanotubes (mesurée sur un panel d'une dizaine d'échantillons préparés dans les mêmes conditions) est de  $4,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$  (cf. **Figure II.6**). Le faible écart-type indique un bon contrôle de la morphologie avec la synthèse par anodisation. Cette longueur de nanotubes a été optimisée précédemment au laboratoire. Les travaux de thèse de P-A. Gross ont montré qu'il existe une longueur de nanotubes optimale. En effet, plus les nanotubes sont longs, plus leur absorption est grande, puisqu'il y a plus de matière. Néanmoins, lorsque la longueur des nanotubes augmente, le trajet des électrons photogénérés devient plus important pour être transféré au circuit externe, ce qui résulte en une baisse de l'activité chimique. Un zoom sur les nanotubes est montré sur la **Figure II.6b**.



*Figure II.6 : Schéma des dimensions d'un nanotube (à gauche) et observation au MEB des nanotubes de TiO<sub>2</sub> calcinés à 500°C à une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup> sur un porte-échantillon à 45°. (a) vue en tranche, (b) zoom sur les nanotubes, (c) vue de dessus et (d) vue de dessous*

Le diamètre externe des nanotubes et des pores a été déterminés sur le même panel d'échantillons, en effectuant une dizaine de mesures pour chaque échantillon. Les nanotubes de référence ont un diamètre externe de  $104 \pm 5 \text{ nm}$  et un diamètre de pore de  $48 \pm 8 \text{ nm}$  (cf. **Figure II.6**). Ceci

correspond à une épaisseur de mur moyenne de 26,7 nm. La longueur de diffusion des trous dans le TiO<sub>2</sub> est de ~10 nm[32]. Autrement dit, les trous peuvent parcourir statistiquement 10 nm depuis l'endroit où ils sont photogénérés dans les nanotubes. Par conséquent, l'épaisseur des murs doit idéalement être de 20 nm afin d'éviter au maximum la recombinaison. Une épaisseur plus faible que 20 nm n'est pas forcément désirable, car une plus faible quantité de matière implique une plus faible section efficace d'absorption des photons incidents. L'épaisseur des murs de ces nanotubes est donc proche d'une valeur idéale théoriquement. Le cliché MEB de la **Figure II.6c** montre le sommet des nanotubes. On observe un arrangement hexagonal en nids d'abeilles, correspondant aux résidus de l'empreinte laissé par les nanotubes lors de la pré-anodisation. La base des nanotubes est montrée sur le bas de la **Figure II.6d**. Les nanotubes sont fermés à leur base, et ouverts à leur sommet. Ceci est une caractéristique de la synthèse par anodisation. Les dimensions des nanotubes en fonction du traitement thermique appliqué ont été évaluées de la même manière que précédemment. Globalement, le traitement thermique appliqué n'affecte pas significativement les dimensions des nanotubes (cf. **Table II.1**). Ceci est en bonne corrélation avec les travaux de Das *et al.* qui n'ont également pas observé de modification de la morphologie en fonction de la température de traitement thermique[33]. La morphologie est principalement gouvernée par les paramètres de synthèse lors de l'anodisation. On peut toutefois observer une légère disparité des diamètres de pores. Ceci s'explique par le fait que l'épaisseur des murs est plus importante à la base des nanotubes qu'à leur sommet, qui restent plus longtemps en contact avec l'électrolyte lors de la synthèse, et s'affinent par dissolution.

*Table II.1 : Morphologie de nanotubes en fonction du traitement thermique appliqué*

| Température plateau | Rampe                   | Longueur (µm) | Diamètre externe (nm) | Diamètre interne (nm) |
|---------------------|-------------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|
| 500°C               | 5°C.min <sup>-1</sup>   | 4,1 ± 0,1     | 101 ± 5               | 48 ± 8                |
| 500°C               | 20°C.min <sup>-1</sup>  | 4,2 ± 0,1     | 101 ± 7               | 40 ± 8                |
| 500°C               | 50°C.min <sup>-1</sup>  | 4,3 ± 0,1     | 103 ± 5               | 51 ± 6                |
| 500°C               | 200°C.min <sup>-1</sup> | 3,9 ± 0,1     | 103 ± 7               | 62 ± 10               |
| 450°C               | 5°C.min <sup>-1</sup>   | 4,5 ± 0,1     | 103 ± 4               | 41 ± 8                |
| 550°C               | 5°C.min <sup>-1</sup>   | 3,9 ± 0,1     | 111 ± 4               | 46 ± 7                |

On peut noter qu'une rampe de 200 °C.min<sup>-1</sup> a affecté la qualité des nanotubes résultants. Cette montée très rapide en température a dégradé partiellement les nanotubes, comme le montre la **Figure II.7**. Il est alors plus complexe de déterminer précisément la taille des pores, ce qui peut expliquer cette valeur un peu plus élevée que la moyenne obtenue.

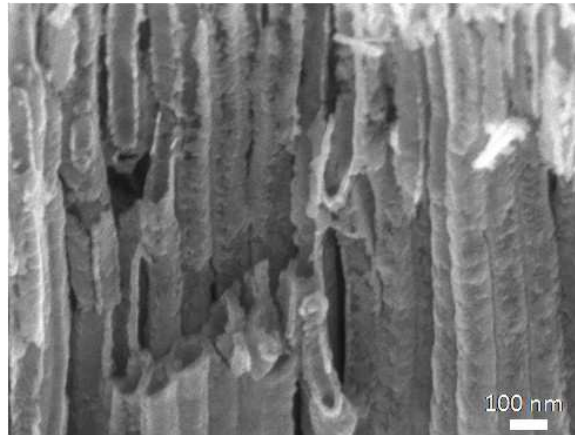


Figure II.7: Image MEB de nanotubes calcinés avec une rampe de 200°C.min<sup>-1</sup> à 500°C

## 2. Etude structurale des nanotubes

### 2.1 Appareillage

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non-destructive permettant de caractériser la matière cristallisée sous différentes formes (poudres, solides, couches minces, nanomatériaux...). C'est une technique communément utilisée en science des matériaux, car elle apporte des informations sur la structure cristalline (paramètres de maille...) et la microstructure (taille des cristallites...). Dans un cristal, les distances inter-atomiques sont de l'ordre de l'angström. Les rayons X ayant une longueur d'onde du même ordre de grandeur, sont capables de sonder la matière pour en révéler ces informations structurales. Les analyses sont effectuées avec un Diffractomètre D8 Advance (*Bruker*) en configuration Bragg-Brentano  $\theta/\theta$ . La source de rayons X est une anticathode de cuivre, dont les raies principales sont la  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) et la  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda=1,5445 \text{ \AA}$ ), et le détecteur est un *LynxEye*.

### 2.2 Acquisition des diffractogrammes

L'influence des différents traitements thermiques appliqués sur la cristallinité des échantillons a été étudiée par DRX. Les photoanodes sont placées sur un porte-échantillon rotatif (15 rpm) et la surface de l'électrode est dans le plan de diffraction. Pour obtenir un signal exploitable et considérant le peu de matière présente à la surface, l'analyse est effectuée pendant un peu plus de 13h durant la nuit dans les conditions suivantes :

- Gamme  $2\theta$  : 20° - 100°
- Pas : 0,007903
- Nombre de pas : 10122
- Temps par pas : 4,5 secondes

### 2.3 Résultats expérimentaux

Qu'importe la température de plateau appliquée, la phase cristalline majoritaire est l'anatase pour tous les échantillons (cf. **Figure II.8**). Les pics principaux correspondent au plan de diffraction (101) visible à  $2\theta=25,3^\circ$  et au plan (004) visible à  $2\theta=37,8^\circ$  (fiche ICDD 00-021-1272). Il a effectivement été observé dans la littérature, que la croissance de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  par anodisation se fait selon certaines orientations cristallines [34]. A partir de  $500^\circ\text{C}$ , la transition anatase-rutile commence à avoir lieu. On observe le pic principal du rutile correspondant au plan de diffraction (110), à  $2\theta=27,5^\circ$  (fiche ICDD 00-021-1272). Selon plusieurs études, il a été suggéré que le rutile se forme principalement à la base des nanotubes, tandis que la phase anatase est la principale constituante des nanotubes[34], [35]. Des observations au MEB effectuées par Das *et al.* ont mises en évidence la présence d'une couche d'oxyde formée entre le titane métallique et la base des nanotubes, essentiellement cristallisée sous la forme rutile[33]. L'intensité de ce pic de rutile est encore plus importante pour l'échantillon calciné à  $550^\circ\text{C}$ . On observe également de fines raies de diffractions correspondant au substrat de titane métallique ( $2\theta=35,1^\circ$  ;  $2\theta=40,2^\circ$  ;  $2\theta=52,9^\circ$  ;  $2\theta=70,6^\circ$  ;  $2\theta=77,4^\circ$  ;  $2\theta=86,7^\circ$  et  $2\theta=92,8^\circ$ ) qui parfois se chevauchent avec les pics de l'anatase ou du rutile.

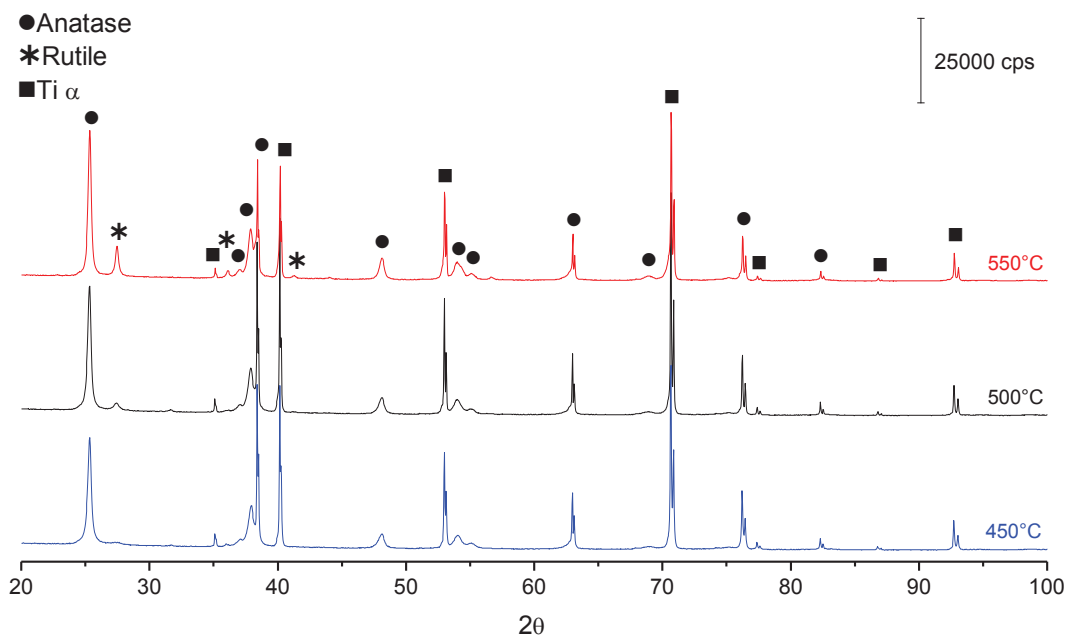


Figure II.8 : Diffractogrammes des échantillons calcinés à différentes températures plateau, avec une rampe de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



On peut estimer la taille moyenne des cristallites en fonction de la formule de Debye-Scherrer :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos \theta} \quad (\text{équation II.9})$$

avec :

$t$  la taille moyenne de cristallite

$k$  un facteur de correction (0,89)

$\lambda$  la longueur d'onde des rayons X

$H$  la largeur à mi-hauteur du pic

$\theta$  l'angle correspondant au pic de diffraction considéré.

Les taille moyennes de cristallite pour les plans (101) de l'anatase et (110) du rutile en fonction de la température de calcination sont regroupées dans la **Table II.2**. Dans les deux cas, l'augmentation de la température entraîne l'augmentation de la taille moyenne de cristallite.

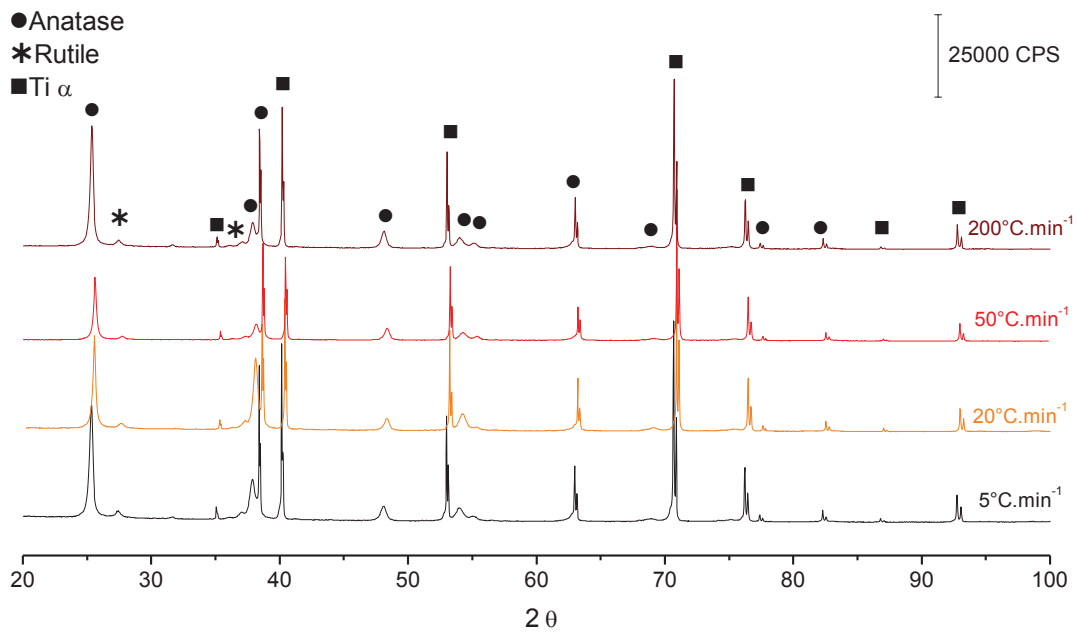
*Table II.2 : Taille moyenne de cristallites en fonction de la température de calcination*

| Température calcination | Anatase (101) | Rutile (110) |
|-------------------------|---------------|--------------|
| 450°C                   | 25 nm         | -----        |
| 500°C                   | 26 nm         | 19 nm        |
| 550°C                   | 28 nm         | 30 nm        |

Lors des observations de la morphologie des nanotubes au MEB, l'épaisseur des murs mesurée sur 15 échantillons calcinés à 500°C à une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup> était de 26,5 ± 4 nm. Ceci est en bonne adéquation avec la taille moyenne de cristallite estimée pour l'échantillon préparé dans les mêmes conditions (26 nm). Par ailleurs, on observe que la taille moyenne des cristallites de rutile augmente beaucoup plus entre 500 et 550°C que celle de l'anatase. Les nanotubes sont principalement cristallisés en anatase, et l'épaisseur des murs dépend des paramètres de synthèse lors de l'anodisation. Par conséquent, on n'observe pas de différences significatives après la calcination à 450 et 550°C. En revanche, la phase rutile est principalement situé à l'interface nanotubes/métal. L'augmentation de la taille moyenne des cristallites de rutile traduit un épaissement de cette couche de rutile due à l'oxydation du métal à l'interface lorsque la température de calcination augmente.

L'influence de la rampe en température sur la cristallinité des échantillons (plateau à 500°C) a également été étudiée par DRX. La phase cristalline majoritaire est toujours l'anatase, qu'importe la rampe

en température (cf. **Figure II.9**). On retrouve également une très faible quantité de rutile pour tous ces échantillons.



**Figure II.9 :** Diffractogrammes des échantillons obtenus à différentes rampes en température, pour un plateau à 500°C

Il est possible d'évaluer la fraction massique de rutile à partir du diffractogramme. Cette fraction de rutile  $F_R$  dépend de l'intensité des pics de diffraction principaux de l'anatase (101) et du rutile (110) selon la formule suivante [36] :

$$F_R = \frac{A_R}{kA_A + A_R} \quad (\text{équation II.10})$$

avec :

$F_R$  la fraction massique de rutile

$A_R$  l'aire du pic principale de rutile

$k$  un facteur de correction (0,52) prenant en compte la sensibilité des 2 phases cristallines

$A_A$  l'aire du pic principale d'anatase.

Cette fraction massique de rutile représentée sur la **Figure II.10** diminue lorsque la rampe en température appliquée augmente. La formation de la phase anatase, qui est thermodynamiquement métastable, est cinétiquement favorisée pour des températures inférieures à ~600°C. La transition anatase-rutile est reconstructive, c'est-à-dire qu'elle implique la rupture et la reconstruction des liaisons. Cette transition n'est pas instantanée, et nécessite du temps pour s'effectuer. Ainsi, lorsque la rampe en

température est très rapide, les nanotubes sont soumis aux hautes températures moins longtemps. Par conséquent, la quantité de chaleur apportée pour effectuer la transition anatase-rutile est moindre, et on observe une fraction massique de rutile plus faible. A noter que cette variation de la fraction de rutile reste relativement faible quelque soit la rampe en température appliquée.

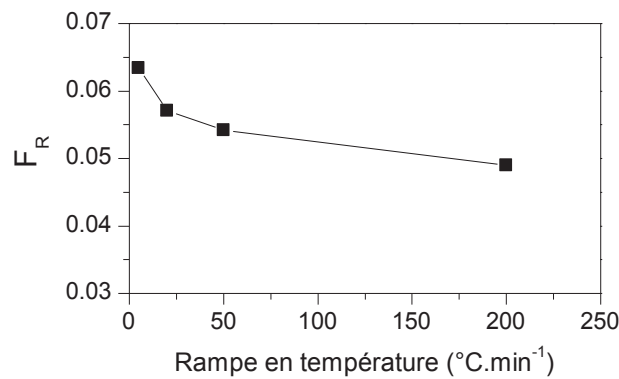


Figure II.10 : Fraction de rutile  $F_R$  en fonction de la rampe en température pour les échantillons calcinés à 500°C

### 3. Propriétés optoélectroniques

#### 3.1 Appareillage

Les propriétés optoélectroniques des nanotubes de TiO<sub>2</sub> ont été étudiées par spectroscopie UV-Visible. Cette technique d'analyse permet d'étudier les propriétés d'absorption d'un matériau à partir de l'intensité d'un faisceau lumineux monochromatique réfléchi ou transmis par l'échantillon, par rapport à l'intensité du faisceau incident. Ceci est décrit par la loi de *Beer-Lambert*, qui relie l'absorbance au rapport d'intensité du faisceau lumineux :

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{équation II.11})$$

Le spectromètre est un *PerkinElmer Lambda 950*. Les mesures ont été enregistrées en mode réflexion, en utilisant une sphère d'intégration. L'échantillon est placé avec un angle de 8° par rapport à la normale au faisceau incident, afin que la partie spéculaire de la réflexion ne soit pas dirigée vers la fente où passe le rayon lumineux incident. La première étape consiste à mesurer deux courbes de références : la première correspondant à une absorption de 100%, et la seconde correspondant à une diffusion de 100%, au moyen d'un spectralon. Ces courbes de référence sont ensuite utilisées pour corriger la courbe expérimentale de l'échantillon. La seconde étape est la mesure en réflexion des échantillons. Les mesures sont effectuées de 800 à 200 nm, avec un pas de 1 nm.

### 3.2 Courbes de Kubelka-Munk et courbes de Tauc

A partir des mesures de réflexion, il est possible de déterminer le *gap* des échantillons. La méthode consiste à convertir la réflectance via la transformée de *Kubelka-Munk*, donnant un spectre de pseudo-absorption selon l'équation suivante :

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{équation II.12})$$

avec :

$K$  et  $S$  les coefficients d'absorption et de diffusion

$R$  la réflectance

Le coefficient de diffusion  $S$  varie très peu dans la gamme visible du spectre pour la grande majorité des matériaux, ainsi, on peut considérer  $F(R)$  comme une fonction de pseudo-absorption. L'équation de *Tauc* relie la pseudo-absorption avec l'énergie de la bande interdite selon l'équation :

$$(F(R)h\nu)^s = h\nu - E_g \quad (\text{équation II.13})$$

avec :

$h$  la constante de Planck

$\nu$  la fréquence

$E_g$  le *gap*

$s=1/2$  pour un semi-conducteur à *gap* indirect comme le  $\text{TiO}_2$  (*anatase*)

En traçant  $(F(R)h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie des photons, on obtient les courbes de *Tauc*. L'énergie de la bande interdite correspond alors à l'intersection entre l'axe des abscisses et la droite tangente au point d'inflexion de la courbe.

### 3.3 Résultats expérimentaux

La **Figure II.11** montre les courbes de *Kubelka-Munk* et les courbes de *Tauc* pour les échantillons calcinés à 450°C, 500°C et 550°C. Pour tous ces échantillons, les courbes de *Kubelka-Munk* indiquent un front d'absorption aux alentours de 400 nm, correspondant aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$ . On peut remarquer des oscillations entre 500 et 800 nm. Le maximum de ces oscillations correspond aux interférences constructives du front d'onde arrivant sur les nanotubes, et le minimum correspond aux interférences destructives. Ceci indique une bonne homogénéité de longueurs des nanotubes.

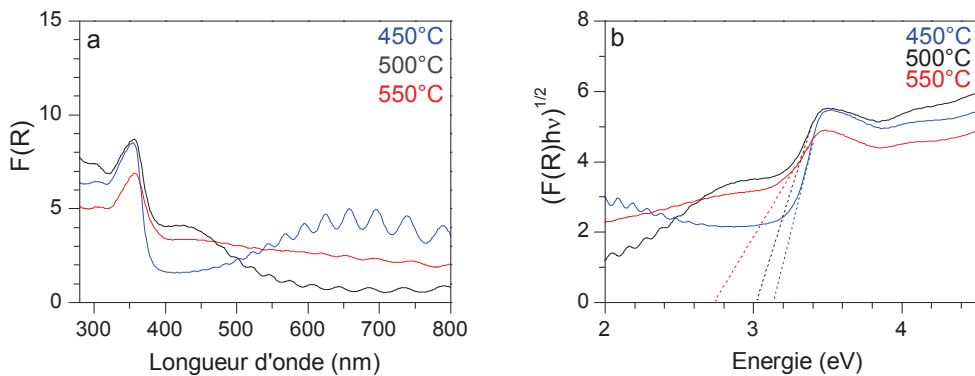


Figure II.11 : Courbes de (a) Kubelka-Munk et (b) de Tauc des échantillons calcinés à différentes températures plateau, avec une rampe de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Les courbes de *Tauc* présentées sur la **Figure II.11b** ont été utilisées pour déterminer l'énergie de la bande interdite des nanotubes calcinés à  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$  et  $550^{\circ}\text{C}$ . On trouve respectivement un *gap* de 3,2 eV, 3,1 eV et 2,8 eV pour ces échantillons. D'après les résultats DRX, la phase rutile n'est pas encore formée lorsque les nanotubes sont calcinés à  $450^{\circ}\text{C}$ , par conséquent le *gap* mesuré est un peu plus élevé, et coïncide avec les valeurs théoriques de la phase anatase ( $\sim 3,2$  eV). La phase rutile a un *gap* plus faible ( $\sim 3,0$  eV) et commence à se former à  $500^{\circ}\text{C}$ , ce qui explique cette diminution du *gap* observée pour les échantillons calcinés à  $500^{\circ}\text{C}$  et  $550^{\circ}\text{C}$ . Les propriétés optoélectroniques des échantillons calcinés avec différentes rampes en température ont également été étudiées. La **Figure II.12** montre les courbes de *Kubelka-Munk* et les courbes de *Tauc* de ces échantillons. On remarque une baisse significative de l'absorption pour l'échantillon calciné avec une rampe de  $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , qui peut être une conséquence de la dégradation partielle des nanotubes. Les *gap* mesurés sont très similaires, 3,1 eV ( $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), 2,9 eV ( $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), 3,0 eV ( $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et 3,0 eV ( $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). La rampe en température affecte peu la proportion anatase/rutile des échantillons, et leurs *gap* sont par conséquent proches.

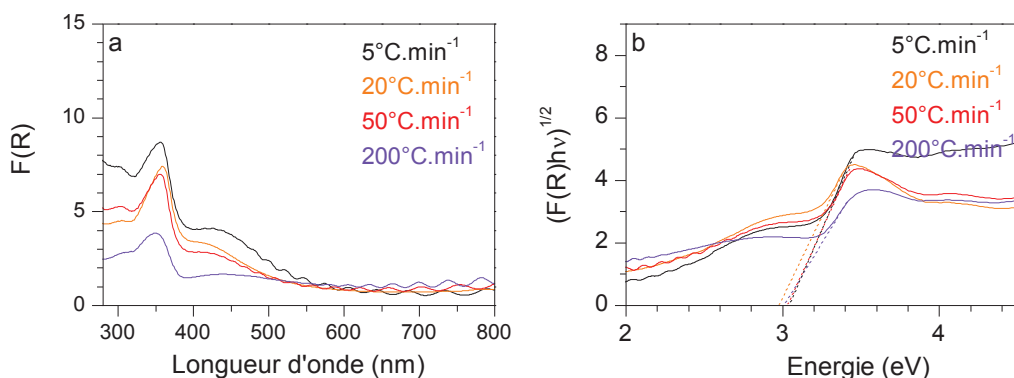


Figure II.12 : Courbes de (a) Kubelka-Munk et (b) de Tauc des échantillons calcinés avec différentes rampe en température, à un plateau de  $500^{\circ}\text{C}$

## 4. Composition chimique de surface

### 4.1 Appareillage

La composition chimique a été étudiée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Cette technique d'analyse d'extrême surface (quelques nanomètres), permet de détecter la majorité des éléments du tableau périodique (excepté l'hydrogène et l'hélium), et d'obtenir des informations sur leur état d'oxydation et leur environnement chimique. Le spectrophotomètre utilisé est un *Thermo VG Scientific*, avec une double anode d'aluminium (d'énergie  $h\nu=1486,6$  eV) comme source de rayons X. La sensibilité de l'appareil est d'environ 1% atomique. Le spectromètre est également équipé d'un canon à ions permettant d'effectuer un décapage ionique de surface à l'argon ( $Ar^+$ ).

### 4.2 Acquisition et traitement des spectres

Un échantillon de nanotubes de  $TiO_2$  est découpé ( $\sim 0,7 \times 0,7$  cm) et placé sur un plot pour être analysé par le spectromètre. Le diamètre du faisceau de rayons X est de  $\sim 0,25$  cm<sup>2</sup>. Dans un premier temps, on effectue l'acquisition d'un spectre global de l'échantillon, utilisant un *Pass Energy* de 50 eV et un pas de 0,40 eV. Dans un second temps, les spectres des éléments caractéristiques de l'échantillon sont acquis (C 1s, O 1s et Ti 2p) aux énergies de liaisons correspondantes, en utilisant un *Pass Energy* de 20 eV et un pas de 0,20 eV. Les spectres XPS sont ensuite traités avec le logiciel *CasaXPS*. Le décalage des pics dû aux possibles effets de charges est compensé en effectuant une calibration par rapport au carbone  $sp_2$  à 285,0 eV. La **Figure II.13** montre le spectre global d'un échantillon de nanotubes de  $TiO_2$  calciné à 500°C. On retrouve les pics caractéristiques du carbone (C 1s) de contamination, du titane (Ti 2p) et de l'oxygène (O 1s)

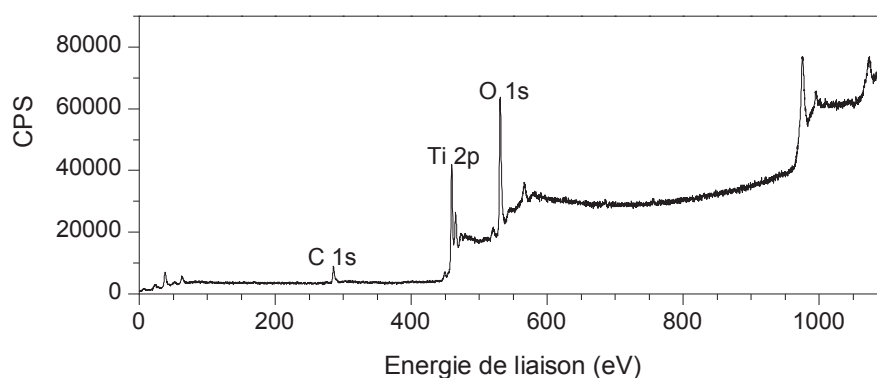


Figure II.13 : Spectre XPS global d'un échantillon de nanotubes de  $TiO_2$  calciné à 500°C.

Le spectre de la région C 1s est représenté sur la **Figure II.14a**. On observe trois contributions A,B et C à des énergies de liaisons de 285,0 eV, 286,6 eV et 289,0 eV. Le pic C 1s A est utilisé comme pic de référence pour calibrer les spectres, et est attribué aux liaisons C-C et C-H[37]. Le pic C 1s B a une énergie de liaison caractéristique de la liaison C-O-C (ester), et le pic C 1s C une énergie de liaison caractéristique de la liaison C=O (carbonyle) [36]. Ces contributions proviennent de contaminations de surfaces. Le spectre de la région O 1s présenté sur la **Figure II.14b** montre deux contributions. La première (O 1s A) a une énergie liaison de 530,2 eV est attribuée à la liaison Ti-O du TiO<sub>2</sub>[38]. La seconde contribution, appelée O 1s B, a une énergie de liaison de 531,1 eV, et correspond aux groupements hydroxyles de surface, ainsi qu'à l'eau et aux contaminations carbonées C=O et C-OH adsorbées[39]. Enfin, la **Figure II.14c** montre le doublet caractéristique de la région Ti 2p. Les énergies de liaison des pics Ti 2p<sub>3/2</sub> et Ti 2p<sub>1/2</sub> sont respectivement 459,0 eV et 464,6 eV. Les énergies de liaison de ces raies correspondent au Ti<sup>4+</sup> du TiO<sub>2</sub>[40].

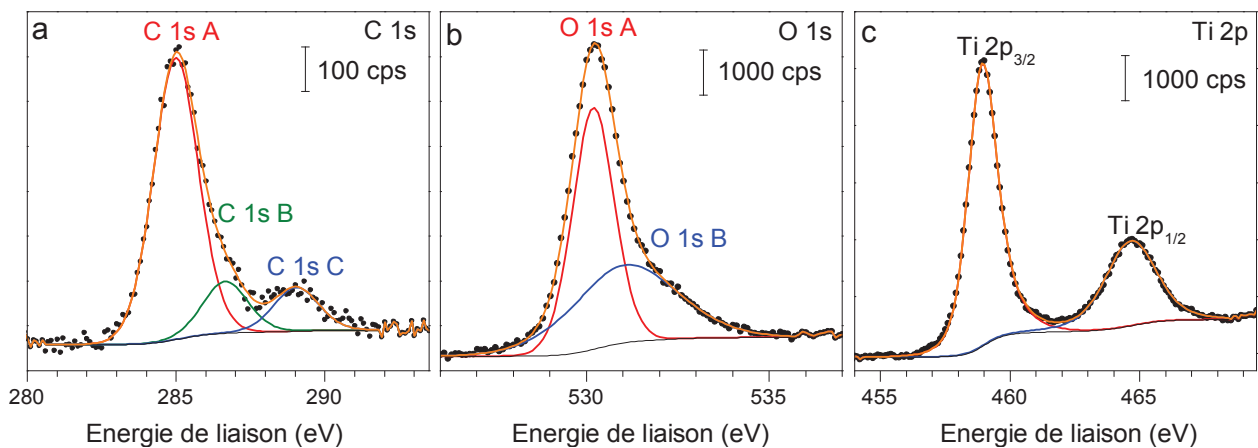


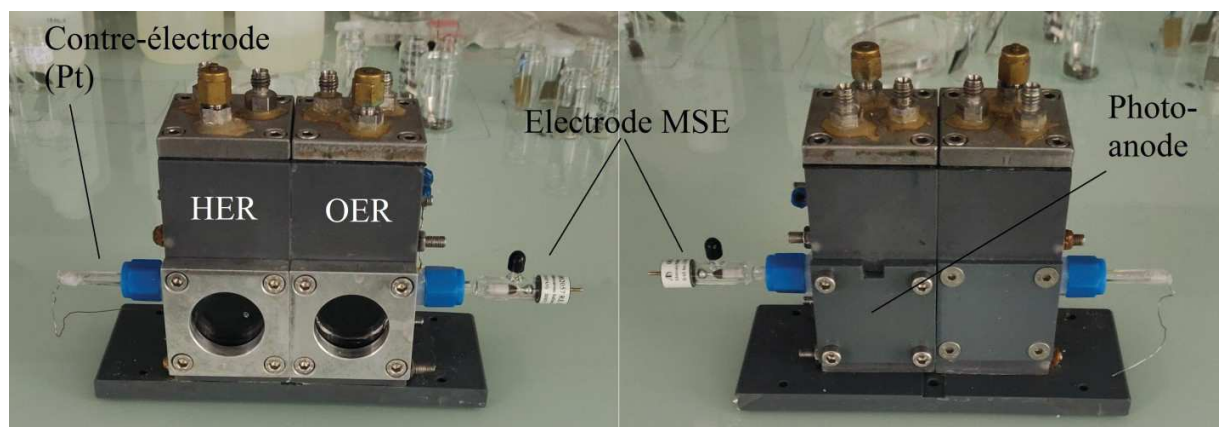
Figure II.14 : Spectre XPS des régions (a) C 1s, (b) O 1s et (c) Ti 2p d'un échantillon de nanotubes de TiO<sub>2</sub> calciné à 500°C

## D. Mesures photoélectrochimiques

### 1. Cellule photoélectrochimique de mesure

L'évaluation des performances photoélectrochimiques des échantillons pour la production d'hydrogène a été réalisée grâce à plusieurs méthodes : la voltammétrie cyclique, et la mesure d'EQE (*External Quantum Efficiency*) ou rendement quantique externe. Ces deux méthodes de mesures ont deux objectifs différents : la voltammétrie cyclique vise à mesurer le courant sous lumière (photocourant) et à déterminer le rendement photoélectrochimique de la réaction tandis que la mesure d'EQE nous renseigne

sur le rendement quantique externe de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde, autrement dit sa réponse spectrale. Pour réaliser ces mesures, on utilise une cellule à trois électrodes présentée sur la **Figure II.15**.



*Figure II.15: Cellule photoélectrochimique utilisée au laboratoire*

La cellule est composée de deux compartiments, l'un contenant l'électrode de travail (photoanode) et une électrode au sulfate de mercure saturée (MSE, +0,64V par rapport à l'électrode normale à hydrogène NHE) comme référence, et l'autre contenant la contre-électrode constituée d'un fil de platine. Un verre fritté est placé entre ces deux compartiments, permettant la diffusion des ions en solution, et la séparation des gaz produits à l'anode et à la cathode. L'échantillon est placé sur la partie arrière de la cellule, ou un joint torique assure l'herméticité de la cellule. La surface de l'échantillon exposée à l'électrolyte est de 0,4418 cm<sup>2</sup>. Une vitre en quartz est placée sur la partie avant de la cellule, et permet une bonne transmission de la lumière jusqu'à l'échantillon, dans le visible et dans l'UV. Ces électrodes sont immergées dans un électrolyte, qui dans notre cas, peut être acide (0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou basique (0,01M NaOH + 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), dépendamment des modifications apportées aux nanotubes de TiO<sub>2</sub>.

## 2. La voltammétrie cyclique

### 2.1 Montage expérimentale

La voltammétrie cyclique est une technique de mesure électrochimique qui a pour but d'étudier les réactions d'oxydo-réduction se produisant à l'anode et la cathode. Le principe consiste à utiliser un potentiostat pour faire varier la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et mesurer les variations de courant induites.



La **Figure II.16** montre le montage expérimental utilisé en voltammétrie cyclique. Le potentiostat utilisé est un *Biologic SP-300*, piloté par le logiciel *EC-Lab*. La source lumineuse est une lampe Xénon, dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon grâce à une lentille convergente. Les caractéristiques de la lampe seront détaillées dans la partie suivante. On peut également modifier le spectre de la lampe avec 2 filtres : un filtre AM1.5 imitant le spectre solaire, et un filtre passe-haut à 400 nm pour étudier la réponse des matériaux seulement dans la partie visible du spectre.

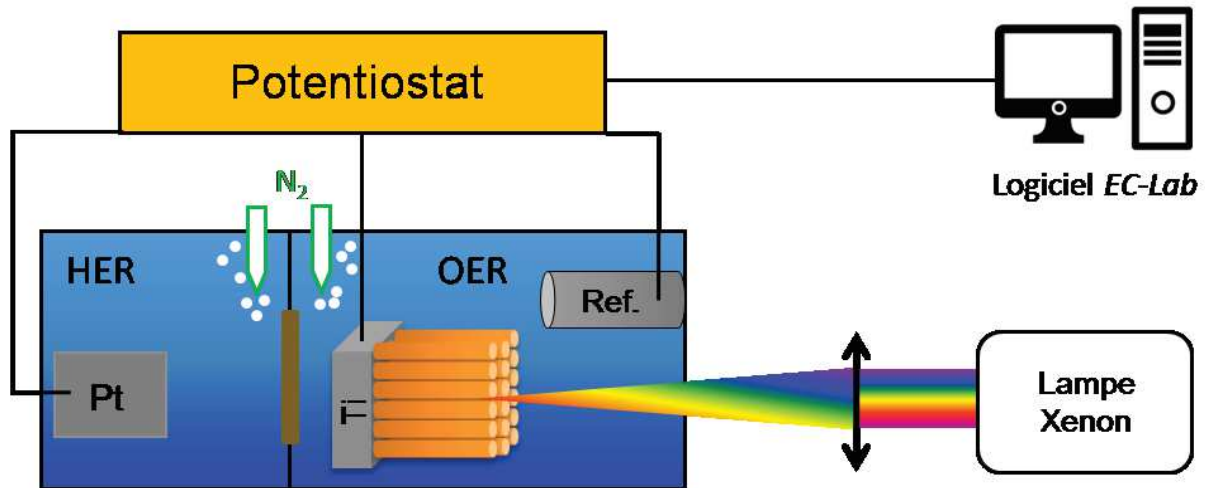


Figure II.16 : Schéma du montage expérimental de voltammétrie cyclique

## 2.2 Acquisition des voltammogrammes

En préambule des mesures, l'oxygène dissout dans l'électrolyte est chassé en faisant buller de l'azote pendant 30 minutes à un flux de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Ce flux d'azote est systématiquement maintenu durant les tests photoélectrochimiques. L'acquisition des voltammogrammes se déroule en deux étapes. On mesure d'abord le potentiel de circuit ouvert ( $E_{OC}$ ) pendant 3 minutes, qui correspond à l'équilibre entre le potentiel de l'électrode de travail et le potentiel de l'électrolyte. Puis dans un deuxième temps, on applique une rampe de potentiel qui démarre à  $E_{OC}$  et varie à vitesse constante entre 2 bornes. En milieu acide, comme illustré sur la **Figure II.17**, le potentiel appliqué varie entre -0,8 et 0,4 V vs. MSE. L'évolution du potentiel des couples  $H^+ / H_2$  et  $O_2 / H_2O$  en fonction du pH est décrit par la loi de Nernst :

$$E = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} = -0,059pH \quad (\text{équation II.14})$$

$$E = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0,059}{4} \log(P_{O_2} [H^+]^4) = 1,229 - 0,059pH \quad (\text{équation II.15})$$

Ainsi, ces bornes sont adaptées en milieu basique, et le potentiel varie entre -1,5 et -0,3 V vs. MSE. La vitesse de balayage est constante, et est de 10 mV.s<sup>-1</sup>, ce qui constitue un bon compromis entre le temps de mesure et la qualité du signal obtenu.

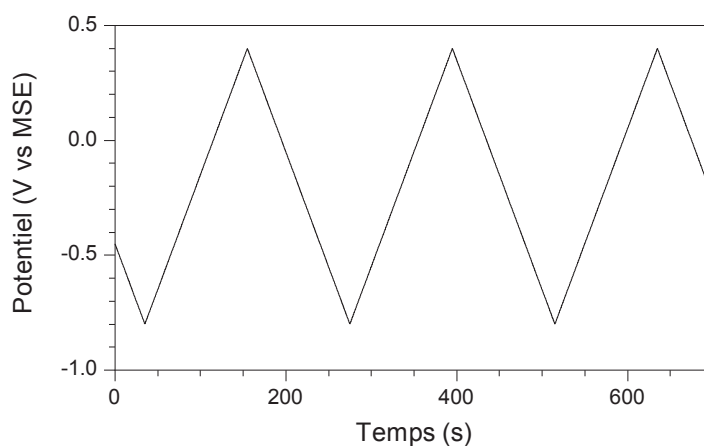


Figure II.17 : Courbe du potentiel en fonction du temps lors d'une mesure de voltammétrie cyclique

### 2.3 Caractérisation de la source lumineuse

La mesure sous irradiation est effectuée au moyen d'une lampe *Newport 66902* équipée d'une ampoule à arc de Xenon *Newport 6655*. Pour pouvoir quantifier l'efficacité de nos échantillons, il est d'abord primordial de caractériser la réponse spectrale des sources d'irradiation utilisées. Ainsi, la **Figure II.18** montre les spectres de :

- la lampe Xenon calibrée à une densité de puissance de 150 mW.cm<sup>-2</sup>
- la lampe Xénon avec un filtre AM1.5 (calibrée à 100 mW.cm<sup>-2</sup>), pour déterminer l'efficacité des échantillons sous irradiation solaire
- la lampe Xénon avec un filtre AM1.5 combiné avec un filtre passe-haut à 400 nm (calibrée à 70 mW.cm<sup>-2</sup>), afin d'obtenir une réponse dans la partie visible du spectre solaire.

Ces spectres ont été mesurés avec un radiofréquence-mètre *OceanOptiques (STS-UV)*.

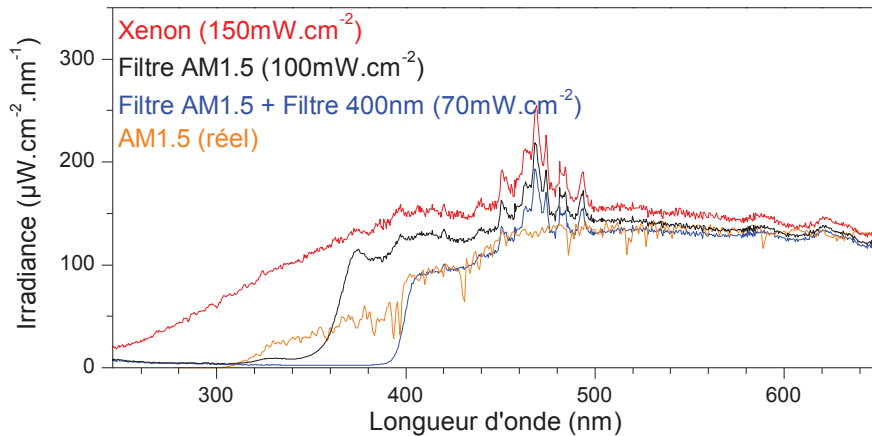


Figure II.18 : Spectre de la lampe Xénon utilisée pendant les mesures de voltammétrie cyclique sans filtre (en rouge), avec un filtre AM1.5 imitant le spectre solaire (en noir) et avec la combinaison d'un filtre AM1.5 et un filtre passe-haut à 400 nm (en bleu). Le spectre AM1.5 réel est en orange.

Comme le montre la **Figure II.18**, l'ajout du filtre AM1.5 permet de limiter la quantité de photons dans la partie UV du spectre, donnant lieu à une source d'irradiation plus fidèle au spectre de la lumière solaire. Par ailleurs, on arrive à supprimer presque tous les photons de la partie UV en combinant un filtre passe-haut à 400nm avec le filtre AM1.5. On peut effectuer l'intégrale ci dessous sur différentes zones de ces spectres pour quantifier la densité de puissance lumineuse  $P$  (cf. **équation II.16**). Ainsi, on peut évaluer la proportion de densité de puissance dans la partie UV, en effectuant le rapport de cette intégrale dans la partie UV ( $\lambda < 400$  nm) et sur tout le spectre. Les résultats sont présentés dans la **Table II.3** :

$$P = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \cdot \lambda d\lambda \quad (\text{équation II.16})$$

Table II.3: Proportion de la densité de puissance dans la partie UV du spectre pour les différentes sources lumineuse

|      | Lampe Xe | Filtre AM1.5 | Filtre AM1.5 + Filtre 400 nm |
|------|----------|--------------|------------------------------|
| % UV | 20,8%    | 11,8%        | 2,1%                         |

### 3. Rendement quantique externe (EQE)

La mesure de rendement quantique externe ou EQE, permet d'obtenir une réponse spectrale de l'échantillon dans la cellule. L'EQE traduit la capacité de la photoanode à convertir les photons incidents en électrons pouvant être utilisés entre les deux électrodes, pour une longueur d'onde donnée et un potentiel appliqué constant. L'équation permettant de déterminer l'EQE est la suivante :

$$EQE = \frac{hc}{e} \left( \frac{J_{ph}(\lambda)}{P(\lambda)\lambda} \right) \quad (\text{équation II.17})$$

avec :

$h$  la constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$c$  la célérité de la lumière dans le vide ( $3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$e$  la charge de l'électron ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )

$J_{ph}(\lambda)$  le photocourant mesuré à la longueur d'onde  $\lambda$

$P(\lambda)$  la densité de puissance lumineuse à la longueur d'onde  $\lambda$

$\lambda$  la longueur d'onde

L'EQE est un chiffre sans dimension, compris entre 0 et 1, 1 signifiant que 100% des photons sont convertis en électrons pour une longueur d'onde donnée, et peuvent être utilisés pour la réduction de l'eau.

On utilise la même cellule de mesure, cependant le montage expérimental est un peu différent (cf. **Figure II.19**). Ainsi, un monochromateur *Newport Oriol 1/8m Cornerstone* est placé entre la source lumineuse et l'échantillon pour sélectionner la longueur d'onde de la source (Lampe à Arc Xénon) placée en amont. Une lentille séparatrice scinde le faisceau incident en 2, pour pouvoir mesurer en temps réel, la densité de puissance des photons à chaque longueur d'onde, grâce à un photodétecteur *Newport Powermeter 1918C*. Avant la mesure, il faut d'abord déterminer le potentiel à appliquer pendant l'EQE à partir des courbes de voltammétrie cyclique. Le potentiel a été fixé à 0V vs. MSE, qui correspond au début du plateau de photocourant lors des mesures en électrolyte acide. Dans certains cas (autre électrolyte), le potentiel appliqué est différent et sera spécifié.

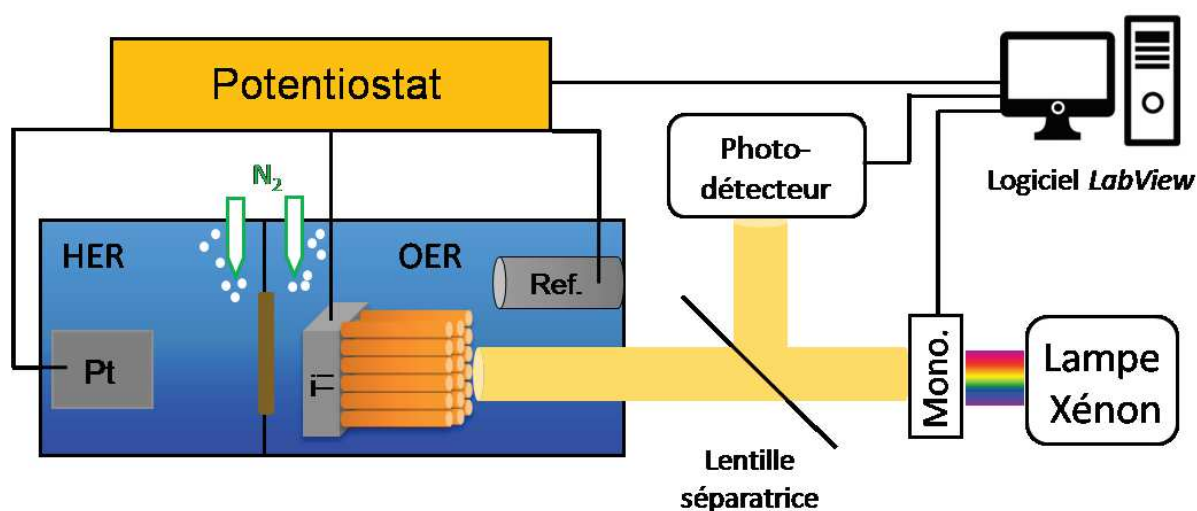
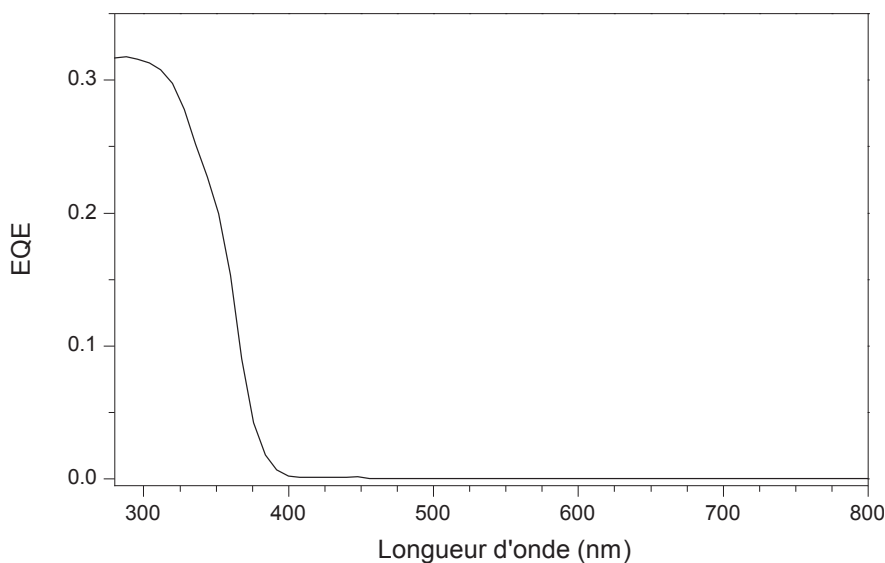


Figure II.19 : Schéma illustrant le montage utilisé pour la mesure d'EQE

La première étape consiste à mesurer le courant résiduel dans le noir pendant 1h, afin d'obtenir une valeur stable (de l'ordre du  $\text{nA.cm}^{-2}$ ). Ensuite, on mesure le photocourant  $J_{\text{ph}}(\lambda)$  de 800 à 280nm, avec un pas de 8nm. La **Figure II.20** illustre une courbe typique obtenue par mesure d'EQE d'un échantillon de  $\text{TiO}_2$ . Du fait de son *gap* élevé, le  $\text{TiO}_2$  n'est actif que dans la partie UV ( $\lambda < 400\text{nm}$ ). L'EQE atteint une valeur de  $\sim 0,3$  à 280nm, signifiant qu'environ 30% des électrons photogénérés participent au photocourant et sont susceptibles de réduire l'eau en  $\text{H}_2$ .



*Figure II.20 : Courbe typique d'EQE pour un échantillon de nanotubes de  $\text{TiO}_2$*

## 4. Résultats expérimentaux

### 4.1 Mesures sans illumination (noir)

Une première mesure est effectuée dans le noir, afin de déterminer le courant résiduel (cf. **Figure II.21**). Sans lumière et à température ambiante, les paires électron-trous générées sont négligeables et on observe qu'un faible courant, de l'ordre du  $\mu\text{A.cm}^{-2}$ . Pour des potentiels appliqués inférieurs à  $-0,4\text{ V vs. MSE}$ , on observe un courant significatif, correspondant à l'insertion des protons dans le  $\text{TiO}_2$ . Ce phénomène est réversible, faisant apparaître une forme triangulaire aux potentiels les plus négatifs du voltammogrammes.

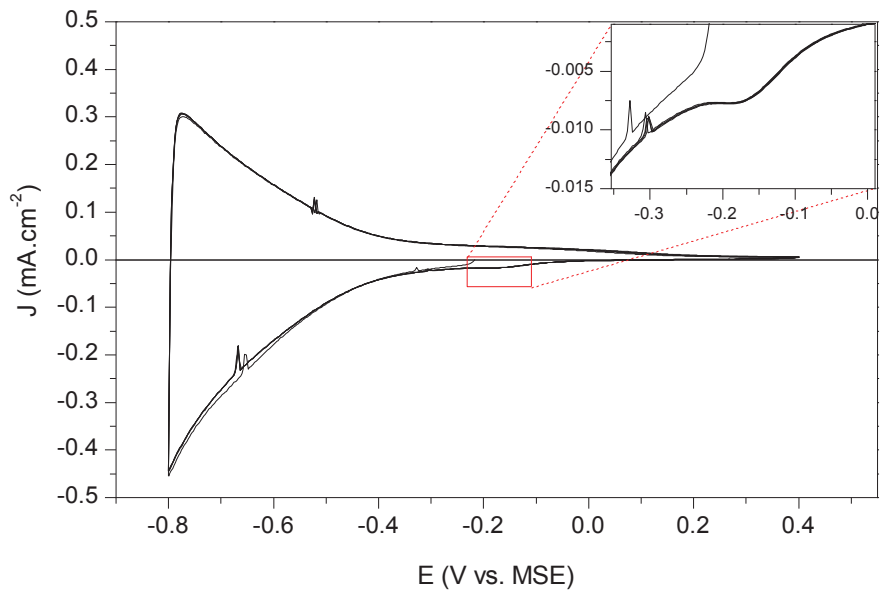


Figure II.21 : Exemple typique de voltammogramme obtenu dans l'obscurité d'un échantillon de nanotubes de  $\text{TiO}_2$

On peut également remarquer un pic cathodique situé entre -0,15 et -0,2 V vs. MSE (encart de la **Figure II.21**). Ce pic correspond au piégeage des électrons dans des niveaux d'énergies localisés, proches de la bande de conduction (les états de surfaces décrits dans le chapitre 1)[41]. Le fait que l'on n'observe pas de pic anodique complémentaire indique que la cinétique de dépiégeage des électrons est bien plus lente que leur injection dans ces états d'énergies.

#### 4.2 Mesures sous lumière

Pour déterminer le courant produit par la photoanode, on effectue une mesure de voltamétrie cyclique sous illumination. La **Figure II.22** montre un exemple typique de voltammogramme obtenu sous éclairage d'une lampe xénon, avec et sans filtre AM1.5. Lorsque le potentiel appliqué est inférieur au potentiel de bandes plates du  $\text{TiO}_2$ , la zone de charge d'espace est en régime d'accumulation. Comme vu précédemment, le courant observé correspond à l'insertion des protons dans les nanotubes, lorsque l'on travaille dans le noir mais également sous illumination.

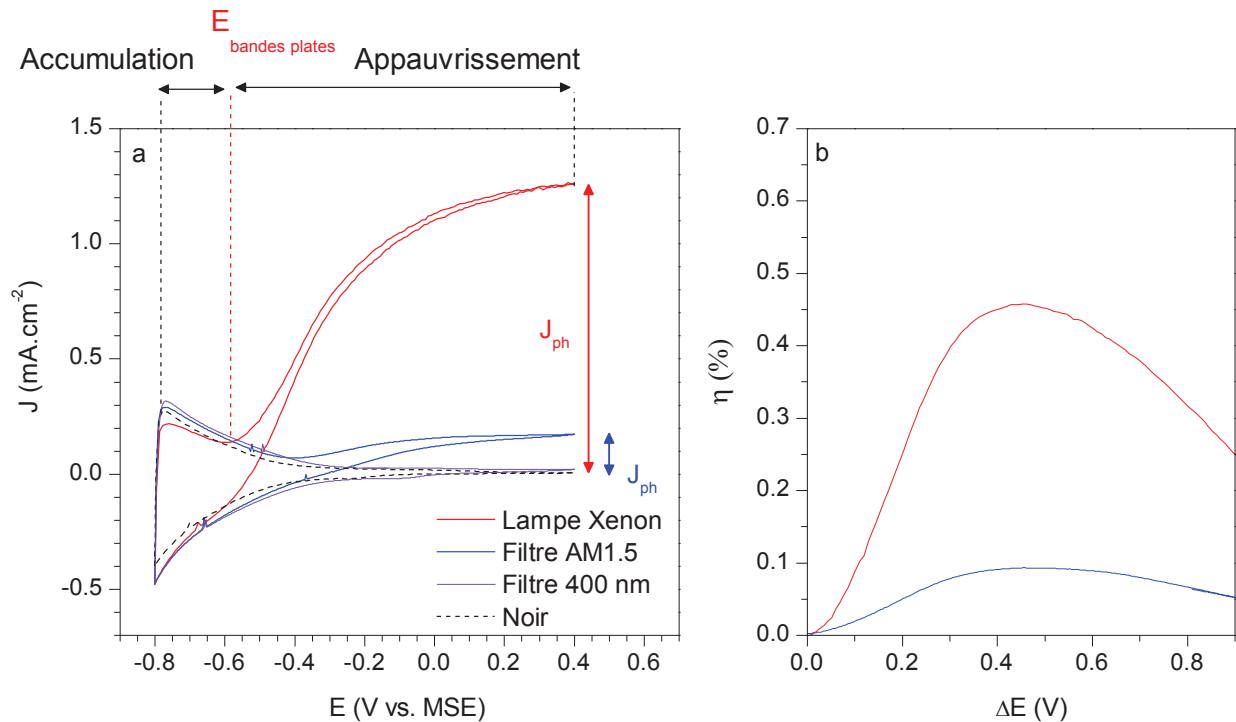


Figure II.22: (a) Voltammogramme typique d'un échantillon de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  dans le noir (noir) et sous lumière Xénon (en rouge) ou avec le filtre AM1.5 (en bleu). Les traits pointillés rouge représentent le potentiel de bandes plates, et les flèches en haut de la figure représentent les différents régimes de la ZCE du  $\text{TiO}_2$  en fonction du potentiel appliqué. (b) Rendement photoélectrochimique correspondant.

Lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel de bandes plates, la ZCE est en régime d'appauvrissement. Sous irradiation, les photons ayant une énergie supérieure ou égale au  $gap$  du  $\text{TiO}_2$  peuvent être absorbés, et génèrent des paires électrons-trous. Le champ électrique de la ZCE permet la séparation de ces charges, les  $\text{h}^+$  migrent alors vers l'interface électrode/électrolyte pour oxyder l'eau en  $\text{O}_2$ , tandis que les  $\text{e}^-$  traversent les nanotubes et sont transférés à la contre-électrode de platine pour réduire l'eau en  $\text{H}_2$ . Ceci se traduit par l'apparition d'un courant sur le voltammogramme, qui permet d'évaluer la capacité de la photoanode à produire de l'hydrogène. La réaction étant limitée par la quantité de photons incidents, ce courant atteint une valeur plateau. La différence entre le courant mesuré dans le noir et le courant mesuré sous lumière correspond au photocourant  $J_{ph}$  :

$$J_{Ph} = J_{lumière} - J_{noir} \quad (\text{équation II.18})$$

La source lumineuse utilisée influe grandement sur le photocourant produit par la photoanode. C'est d'ailleurs une des problématiques principales pour comparer l'efficacité des matériaux développés par les diverses équipes de recherche, étant donné qu'il n'y a pas d'uniformisation de la méthode de

caractérisation. La **Figure II.22** montre le voltammogramme d'un même échantillon mesuré avec la lampe Xénon, et avec un filtre AM1.5 placé entre la lampe et l'échantillon. Sans ambiguïté, le photocourant obtenu avec la lampe Xénon est bien supérieur à celui obtenu avec le filtre AM1.5, due à la plus grande quantité de photons dans la partie UV (cf. **Figure II.18**). Néanmoins, dans la littérature, il est communément admis que le spectre AM1.5 (100 mW.cm<sup>-2</sup>) est le plus représentatif de l'énergie solaire délivrée sur terre. Le voltammogramme mesuré avec une irradiation dans le visible (courbe violette) montre un photocourant quasi-nul, dû au large *gap* du TiO<sub>2</sub>. A partir des courbes de voltammétrie cyclique, on peut déterminer le rendement photo-électrochimique de la réaction  $\eta$  en prenant en compte l'énergie électrique ( $\Delta E$ ) et lumineuse (P) apportée au système, et l'énergie chimique produite :

$$\eta = \frac{(1,23 - \Delta E) J_{ph}}{P} \times 100 \quad (\text{équation II.19})$$

avec :

1,23 V la différence de potentiel thermodynamique de la dissociation de l'eau

$\Delta E$  est la valeur absolue de la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel de circuit ouvert mesuré sous irradiation ( $\Delta E = |E - E_{oc}|$ )

$J_{ph}$  la densité de photocourant mesuré au potentiel E

P la densité de puissance de la source lumineuse

Le rendement de la réaction  $\eta$  est tracé en fonction de l'énergie électrique apportée au système  $\Delta E$ , comme illustré sur la **Figure II.22**. L'allure particulière de cette courbe de rendement peut s'expliquer de la manière suivante. Lorsque  $\Delta E$  est faible, la courbure de bande dans la ZCE est initiée, entraînant la séparation des paires  $e^-/h^+$ . Il en résulte l'apparition du photocourant, qui se traduit par l'augmentation progressive du rendement  $\eta$ . En augmentant le potentiel appliqué, on améliore de plus en plus la séparation des charges, et donc le photocourant et le rendement augmentent. Lorsque l'efficacité de la séparation des charges est maximale, la réaction est limitée par la quantité de photons incidents et le photocourant atteint un plateau. Ainsi, le rendement atteint une valeur maximale avant de diminuer, l'augmentation de  $\Delta E$  n'entraînant plus une amélioration du photocourant mais seulement une augmentation de la quantité d'énergie électrique apportée. Ce rendement maximum traduit alors un optimum entre l'énergie électrique apportée au système ( $\Delta E$ ), et le photocourant produit ( $J_{ph}$ ). On peut remarquer que le rendement est maximum pour des valeurs de potentiel de  $\sim 0,4$  V, ce qui est bien plus faible que les potentiels appliqués lors de l'électrolyse de l'eau ( $\sim 1,8$  V).



## 5. Optimisation des nanotubes de référence

L'influence de plusieurs paramètres sur les performances photoélectrochimiques des nanotubes de référence ont été étudiés. L'impact de certains paramètres de calcination sur les propriétés structurales et optoélectroniques du  $\text{TiO}_2$  a déjà été étudié dans la partie précédente (rampe en température, plateau de température). Nous allons maintenant voir les conséquences de ces modifications structurales sur les propriétés photoélectrochimiques, ainsi que l'influence de la composition de l'électrolyte de mesure.

### 5.1 Electrolyte acide / Electrolyte basique

L'influence du pH de l'électrolyte utilisé sur les propriétés photoélectrochimique des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  a été étudiée par voltammétrie cyclique. L'électrolyte acide est une solution à 0,1M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et l'électrolyte basique est une solution de 0,01M de  $\text{NaOH}$  avec 0,1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  afin d'améliorer la conduction ionique. La **Figure II.23** montre les voltammogrammes obtenus en électrolyte acide et basique. Les mesures ont été faites dans des gammes de potentiels adaptées au pH de l'électrolyte, qui vont de -0,8 à 0,4 V vs. MSE en milieu acide, et de -1,5 V à -0,3 V en milieu basique. Tout comme les couples  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ , les potentiels des bande de conduction et de valence de  $\text{TiO}_2$  diminuent de 0,059 pour une unité de pH, selon l'équation de Nernst. Les électrons et les trous photogénérés ont alors un potentiel oxydant et réducteur équivalent vis-à-vis de l'oxydoréduction de l'eau. Pour plus de clarté, les voltammogrammes sont présentés en fonction de RHE.

$$E_{RHE} = E_{MSE} + 0,64 + (0,059pH) \quad (\text{équation II.20})$$

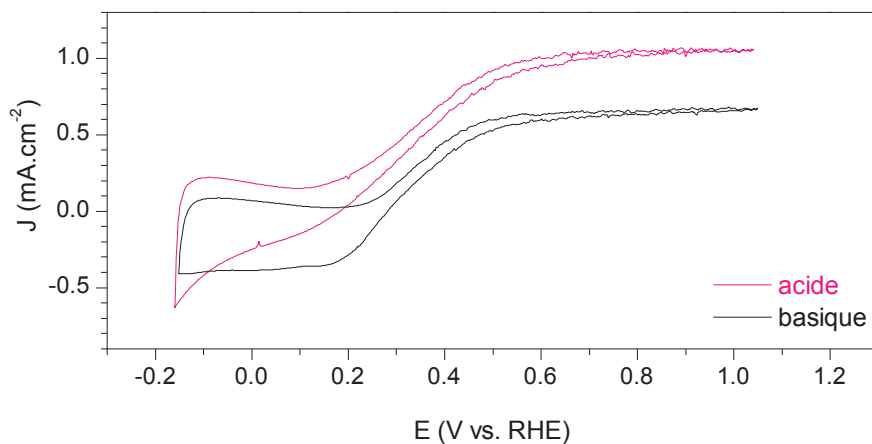


Figure II.23 : Voltammogrammes de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  en électrolyte acide et basique

Le photocourant résultant est différent dans ces deux gammes de pH, et est environ deux fois plus important en milieu acide. En faisant varier le pH, on peut modifier la conductivité de l'électrolyte, qui peut être plus importante en milieu acide, et expliquer ce phénomène. On modifie également la chimie de surface à l'interface TiO<sub>2</sub>/électrolyte, ainsi que le mécanisme de l'OER, présenté dans le **Table I.4**. Le pH du point isoélectrique du TiO<sub>2</sub> a été estimé à 6,2 par Chou *et al.*[42]. La surface du SC est donc chargée positivement en milieu acide, et négativement en milieu basique. Une hypothèse pouvant expliquer cette diminution du photocourant en milieu basique peut-être due à une force de répulsion coulombienne se produisant entre la surface négativement chargée et les ions OH<sup>-</sup>[43]. Ceci devrait affecter la cinétique de l'OER, pouvant donner lieu à un taux de recombinaison plus élevé.

*Table I.4 Mécanismes réactionnels de l'OER en milieu acide et basique*

| <b>Mécanisme OER</b>  |  |
|-----------------------|--|
| <b>Milieu acide</b>   | $SC + H_2O \rightarrow SC-OH_{(ads)} + H^+ + e^-$            |
|                       | $SC-OH_{(ads)} \rightarrow SC-O_{(ads)} + H^+ + e^-$         |
|                       | $SC-O_{(ads)} + H_2O \rightarrow SC-OOH_{(ads)} + H^+ + e^-$ |
|                       | $SC-OOH_{(ads)} \rightarrow SC-O_{2(ads)} + H^+ + e^-$       |
|                       | $SC-O_{2(ads)} \rightarrow SC + O_2$                         |
| <b>Milieu Basique</b> | $SC + OH^- \rightarrow SC-OH_{(ads)} + e^-$                  |
|                       | $SC-OH_{(ads)} + OH^- \rightarrow SC-O_{(ads)} + H_2O + e^-$ |
|                       | $SC-O_{(ads)} + OH^- \rightarrow SC-OOH_{(ads)} + e^-$       |
|                       | $SC-OOH_{(ads)} + OH^- \rightarrow SC-O_{2(ads)} + e^-$      |
|                       | $SC-O_{2(ads)} \rightarrow SC + O_2$                         |

## 5.2 Rampe en température

Après la synthèse des nanotubes, plusieurs rampes en température ont été appliquées durant le traitement thermique (500°C ; 100 mL.min<sup>-1</sup> air comprimé). Les échantillons obtenus ont été testés en voltammétrie cyclique, en utilisant un électrolyte acide avec la lampe Xenon (150 mW.cm<sup>-2</sup>). Les voltammogrammes et le rendement calculé de la réaction sont présentés sur la **Figure II.24**.

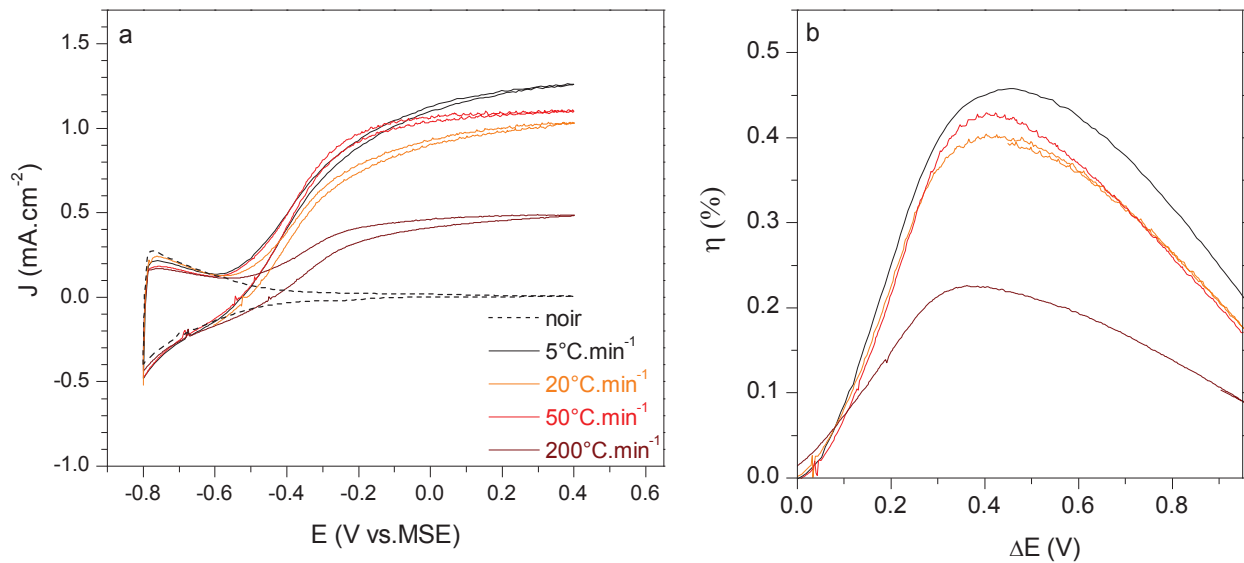


Figure II.24 : (a) Voltammogramme sous illumination avec la lampe Xénon ( $100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  calcinés sous différentes rampe en températures (la courbe en pointillé représente le voltammogramme mesuré sans illumination) et (b) courbes de rendement correspondantes.

Sur la **Figure II.24a**, le voltammogramme en pointillé désigne la mesure enregistrée dans le noir. L'échantillon calciné à une rampe de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (en noir) présente le meilleur photocourant, avec un plateau à  $1,26\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les nanotubes qui ont subi un traitement thermique avec une rampe en température de 20 et  $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  montrent un photocourant comparable, quoiqu'un peu plus faible, respectivement  $1,03$  et  $1,11\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En revanche, l'échantillon calciné avec une rampe de  $200^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a une activité photoélectrochimique presque 3 fois plus faible, avec un photocourant de  $0,48\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les courbes de rendement présentées sur la **Figure II.24b** indiquent la même tendance, avec un rendement maximal de  $1,39\%$  pour l'échantillon calciné avec une rampe de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les observations MEB (cf. **Figure II.7**) ont montré que les nanotubes calcinés avec une rampe de  $200^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sont dégradés, et présentent donc une faible activité photoélectrochimique. Par ailleurs, d'après les résultats DRX (cf. **Figure II.9**) l'échantillon calciné avec une rampe de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  présente une fraction de rutile légèrement plus faible que les autres échantillons. La phase anatase présente de meilleures propriétés de conduction électronique que le rutile. Yamada *et al.* ont effectivement montré que la longueur de diffusion des électrons est environ 100 fois plus élevée pour l'anatase que le rutile[37]. La couche barrière de rutile à l'interface métal/nanotubes étant plus faible lorsque la rampe en température est lente, l'injection des électrons photogénérés au circuit externe est favorisée, permettant d'obtenir un meilleur photocourant.

### 5.3 Plateau en température

Les propriétés photoélectrochimiques des échantillons calcinés à différentes températures de plateau ont été étudiées par voltammétrie cyclique et mesure d'EQE. Ces échantillons ont été calcinés avec une rampe en température de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , et ont été testés dans un électrolyte acide. La **Figure II.25** montre les résultats obtenus pour ces échantillons.

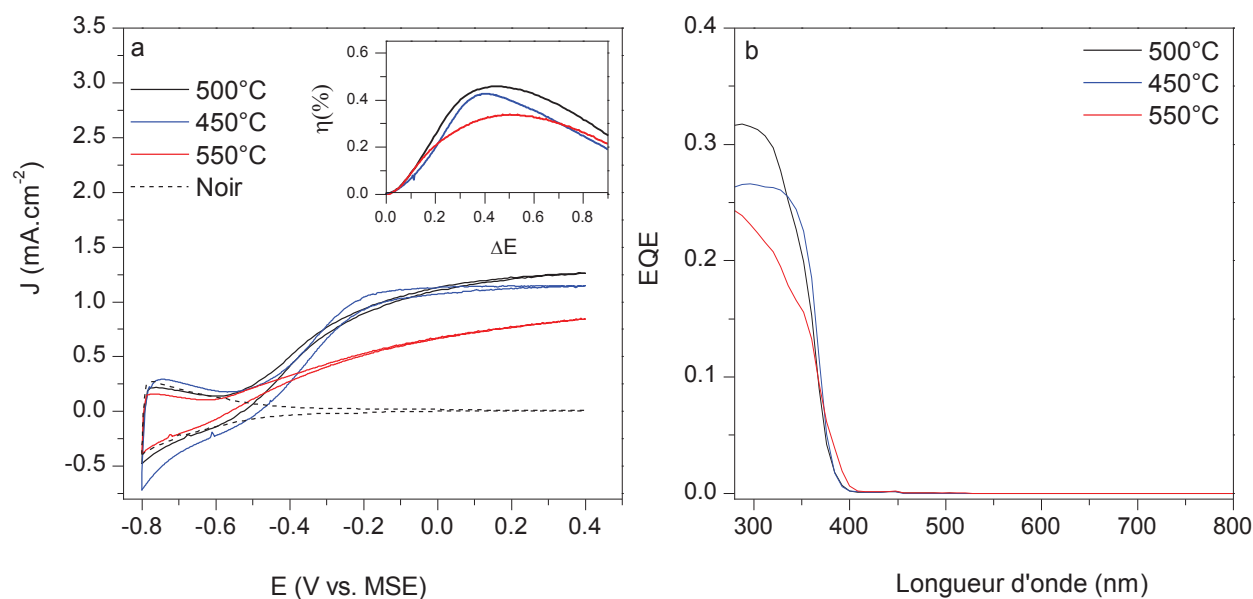


Figure II.25 : (a) Voltammogramme des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  calciné à différentes températures plateaux, avec le rendement correspondant en insert. (b) Courbes d'EQE de ces échantillons

Le meilleur photocourant obtenu est avec l'échantillon calciné à  $500^{\circ}\text{C}$ . Les nanotubes traités thermiquement à  $450^{\circ}\text{C}$  présentent un plateau de photocourant légèrement plus faible, alors qu'une calcination à  $550^{\circ}\text{C}$  diminue l'activité photoélectrochimique.

Les résultats DRX ont montré que la phase rutile ne commence à apparaître qu'à partir de  $500^{\circ}\text{C}$ , et reste très faible en proportion par rapport à l'anatase, à cette température. La phase anatase présente de meilleures propriétés de conduction électronique, ce qui peut expliquer le meilleur photocourant obtenu pour les échantillons calcinés à 450 et  $500^{\circ}\text{C}$ . Le meilleur photocourant obtenu à  $500^{\circ}\text{C}$  peut être dû à une meilleure cristallinité. Das *et al.* ont montré que la résistance électrique des nanotubes augmente d'environ 3 ordre de grandeur entre une calcination à  $400^{\circ}\text{C}$  et une calcination à  $600^{\circ}\text{C}$ [33]. Ceci est attribué à la croissance d'une couche de rutile entre le titane métallique et les nanotubes. Ainsi, le moins bon photocourant observé pour les nanotubes calcinés à  $550^{\circ}\text{C}$  est probablement dû à cette couche de rutile, qui a pu être observée par les analyses DRX. On observe la même tendance sur les courbes de rendement

et les courbes d'EQE présentées sur la **Figure II.25**. Ceci indique une bonne cohérence entre ces méthodes de caractérisation.

## E. Conclusion

La synthèse électrochimique d'anodisation d'une feuille de titane permet d'obtenir des nanotubes très ordonnés et perpendiculaire au substrat. Cette méthode permet un bon contrôle de la morphologie des nanotubes. Dans nos conditions opératoires, les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  ont une longueur de  $4,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$ , avec un diamètre externe de  $101,0 \pm 7,7 \text{ nm}$  et un diamètre de pores de  $47,6 \pm 4,5 \text{ nm}$ .

Les techniques de caractérisations employées (DRX, XPS, MEB, Spectroscopie UV-Vis) prodiguent des informations sur la cristallinité, la composition chimique, la morphologie et les propriétés opto-électroniques des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . Les analyses DRX ont montré que les nanotubes cristallisent majoritairement sous la forme anatase, avec des orientations préférentielles. La taille moyenne des domaines cristallins est en bonne corrélation avec les dimensions des murs des nanotubes observées au MEB.

En étudiant l'influence de plusieurs paramètres sur la structure et les propriétés photoélectrochimiques du  $\text{TiO}_2$ , nous avons pu optimiser le traitement thermique des nanotubes de référence. Ainsi, pour éviter de former une trop grande proportion de rutile qui peut affecter négativement les propriétés de conduction électronique dans les nanotubes, **la calcination des nanotubes de référence après la synthèse est faite à  $500^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .**

Pour caractériser les performances photoélectrochimiques des échantillons, la voltamétrie cyclique et les mesures de rendement quantique externe (EQE) sont employés. Le pH de l'électrolyte affectant les performances photoélectrochimiques, nous précisons dans les prochaines parties si les mesures sont faites en milieu acide ou basique, dépendamment des modifications apportées aux nanotubes de  $\text{TiO}_2$ .

---

## Références

- [1] P. Hoyer, "Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array," *Langmuir*, vol. 12, no. 6, pp. 1411–1413, Jan. 1996.
- [2] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube," *Langmuir*, vol. 14, no. 12, pp. 3160–3163, Jun. 1998.
- [3] A.-L. Papa, N. Millot, L. Saviot, R. Chassagnon, and O. Heintz, "Effect of Reaction Parameters on Composition and Morphology of Titanate Nanomaterials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 29, pp. 12682–12689, Jul. 2009.
- [4] K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki, "One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9385–9454, Oct. 2014.
- [5] D. L. Morgan, G. Triani, M. G. Blackford, N. A. Raftery, R. L. Frost, and E. R. Waclawik, "Alkaline hydrothermal kinetics in titanate nanostructure formation," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 2, pp. 548–557, Jan. 2011.
- [6] L. M. Sikhwivhilu, S. Sinha Ray, and N. J. Coville, "Influence of bases on hydrothermal synthesis of titanate nanostructures," *Appl. Phys. A*, vol. 94, no. 4, pp. 963–973, Mar. 2009.
- [7] N. Viriya-empikul *et al.*, "Effect of preparation variables on morphology and anatase–brookite phase transition in sonication assisted hydrothermal reaction for synthesis of titanate nanostructures," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 1, pp. 254–258, Nov. 2009.
- [8] Y. L. Pang, S. Lim, H. C. Ong, and W. T. Chong, "A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO<sub>2</sub>-based nanotubes photocatalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 481, pp. 127–142, Jul. 2014.
- [9] U. Biapo, A. Ghisolfi, G. Gerer, D. Spitzer, V. Keller, and T. Cottineau, "Functionalized TiO<sub>2</sub> Nanorods on a Microcantilever for the Detection of Organophosphorus Chemical Agents in Air," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 38, pp. 35122–35131, Sep. 2019.
- [10] V. Zwillig, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, and M. Aucouturier, "Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy," *Surf. Interface Anal.*, vol. 27, no. 7, pp. 629–637, 1999.
- [11] D. Gong *et al.*, "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation," *J. Mater. Res.*, vol. 16, no. 12, pp. 3331–3334, 2001.
- [12] R. Beranek, H. Hildebrand, and P. Schmuki, "Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / HF Electrolytes," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. B12–B14, Mar. 2003.
- [13] A. Tighineanu, T. Ruff, S. Albu, R. Hahn, and P. Schmuki, "Conductivity of TiO<sub>2</sub> nanotubes: Influence of annealing time and temperature," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 494, no. 4–6, pp. 260–263, Jul. 2010.
- [14] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, "TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, Mar. 2011.
- [15] E. Şennik, Z. Çolak, N. Kiliç, and Z. Z. Öztürk, "Synthesis of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes for a hydrogen sensor," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 9, pp. 4420–4427, 2010.
- [16] Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, "The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation," *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 1, pp. 230–236, Jan. 2005.
- [17] J. M. Macák, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, "High-aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization of titanium," *Angew. Chem. - Int. Ed.*, vol. 44, no. 14, pp. 2100–2102, 2005.
- [18] I. Roman *et al.*, "Titanium dioxide nanotube films: Preparation, characterization and electrochemical biosensitivity towards alkaline phosphatase," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 37, pp. 374–382, Apr. 2014.
- [19] M. Paulose *et al.*, "Anodic Growth of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays to 134 µm in Length," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 33, pp. 16179–16184, Aug. 2006.
- [20] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, and P. Schmuki, "Smooth Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, no. 45, pp. 7463–7465, 2005.

- 
- [21] J. M. Macak *et al.*, "TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 3–18, Feb. 2007.
- [22] A. Ghicov and P. Schmuki, "Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MO<sub>x</sub> structures," *Chem. Commun.*, no. 20, p. 2791, 2009.
- [23] J. M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, and P. Schmuki, "Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 621, no. 2, pp. 254–266, Sep. 2008.
- [24] D. Khudhair *et al.*, "Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes for living cell interfacing and investigations," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 59, pp. 1125–1142, Feb. 2016.
- [25] J. Wang and Z. Lin, "Anodic Formation of Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 10, pp. 4026–4030, Mar. 2009.
- [26] A. Kaczmarek, T. Klekiel, and E. Krasicka Cydzik, "Fluoride concentration effect on the anodic growth of self-aligned oxide nanotube array on Ti<sub>6</sub>Al<sub>7</sub>Nb alloy," *Surf. Interface Anal.*, vol. 42, no. 6–7, pp. 510–514, 2010.
- [27] M. Paulose *et al.*, "TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays of 1000  $\mu\text{m}$  Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 41, pp. 14992–14997, Oct. 2007.
- [28] J. M. Macak, S. P. Albu, and P. Schmuki, "Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 1, no. 5, pp. 181–183, 2007.
- [29] T. Ruff, R. Hahn, and P. Schmuki, "From anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes to hexagonally ordered TiO<sub>2</sub> nanocolumns," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 19, pp. 8177–8181, Jul. 2011.
- [30] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, Jul. 2007.
- [31] N. Liu *et al.*, "Anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes: double walled vs. single walled," *Faraday Discuss.*, vol. 164, pp. 107–116, 2013.
- [32] P. Salvador, "Hole diffusion length in nTiO<sub>2</sub> single crystals and sintered electrodes: Photoelectrochemical determination and comparative analysis," *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 8, pp. 2977–2985, Apr. 1984.
- [33] S. Das *et al.*, "Influence of annealing temperatures on the properties of low aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotube layers," *Electrochimica Acta*, vol. 213, pp. 452–459, Sep. 2016.
- [34] P. Acevedo-Peña, F. González, G. González, and I. González, "The effect of anatase crystal orientation on the photoelectrochemical performance of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 47, pp. 26213–26220, Nov. 2014.
- [35] X. Liu, P. K. Chu, and C. Ding, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications," *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 47, no. 3, pp. 49–121, Dec. 2004.
- [36] T. Cottineau, H. Cachet, V. Keller, and E. M. M. Sutter, "Influence of the anatase/rutile ratio on the charge transport properties of TiO<sub>2</sub>-NTs arrays studied by dual wavelength opto-electrochemical impedance spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 46, pp. 31469–31478, Nov. 2017.
- [37] E. McCafferty and J. P. Wightman, "Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method," *Surf. Interface Anal.*, vol. 26, no. 8, pp. 549–564, 1998.
- [38] P.-O. Larsson, A. Andersson, L. R. Wallenberg, and B. Svensson, "Combustion of CO and toluene; characterisation of copper oxide supported on titania and activity comparisons with supported cobalt, iron, and manganese oxide," *J. Catal.*, vol. 163, no. 2, pp. 279–293, 1996.
- [39] F. Lange, H. Schmelz, and H. Knözinger, "An X Ray photoelectron spectroscopy study of oxides of arsenic supported on TiO<sub>2</sub>." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1991.
- [40] G. M. Ingo, S. Dirè, and F. Babonneau, "XPS studies of SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> powders prepared by sol gel process." *Applied Surface Science*, 1993.
- [41] L. Bertoluzzi, L. Badia-Bou, F. Fabregat-Santiago, S. Gimenez, and J. Bisquert, "Interpretation of Cyclic Voltammetry Measurements of Thin Semiconductor Films for Solar Fuel Applications," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 8, pp. 1334–1339, Apr. 2013.
-

- [42] J.-C. Chou and L. P. Liao, "Study on pH at the point of zero charge of TiO<sub>2</sub> pH ion-sensitive field effect transistor made by the sputtering method," *Thin Solid Films*, vol. 476, no. 1, pp. 157–161, Apr. 2005.
- [43] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–14, 2004.





## **Chapitre 3 : Dopage et co-alliage**



---

## Sommaire

|   |            |
|---|------------|
| <b>Introduction.....</b>  | <b>111</b> |
| <b>A. Préparation et caractérisation des matériaux .....</b>                            | <b>111</b> |
| 1. Dopage cationique .....  | 111        |
| 1.1 Sélection des dopants.....  | 111        |
| 1.2 Méthode de dopage cationique des nanotubes.....                                     | 112        |
| 1.3 Etude de la morphologie.....  | 112        |
| 1.4 Etude structurale.....  | 114        |
| 1.5 Quantification des dopants cationiques.....   | 115        |
| 1.6 Répartition des dopants cationiques dans les nanotubes .....                        | 117        |
| 2. Dopage anionique et co-alliage .....   | 120        |
| 2.1 Synthèse des nanotubes dopés anioniquement et co-alliés.....                        | 120        |
| 2.2 Traitement thermique sous NH <sub>3</sub> .....                                     | 120        |
| 2.3 Morphologie des nanotubes .....   | 122        |
| 2.4 Propriétés optoélectroniques .....  | 123        |
| 2.5 Analyse de la composition chimique de surface.....                                  | 125        |
| 2.6 Etude structurale.....  | 129        |
| 3. Conclusion sur la synthèse des nanotubes dopés et co-alliés .....                    | 130        |
| <b>B. Mesures photoélectrochimiques.....</b>  | <b>131</b> |
| 1. Conditions opératoires .....   | 131        |
| 2. Echantillons dopés cationiquement.....   | 131        |
| 3. Echantillons dopés anioniquement et co-alliés .....                                  | 133        |
| 3.1 Influence de l'atmosphère de nettoyage thermique .....                              | 133        |
| 3.2 Influence du temps de traitement thermique sous NH <sub>3</sub> .....               | 134        |
| 3.3 Comparaison des échantillons dopés anioniquement et co-alliés par mesure d'EQE..... | 137        |
| 3.4 Discussion .....  | 140        |
| <b>C. Conclusion.....</b>   | <b>142</b> |
| <b>Références bibliographiques .....</b>  | <b>144</b> |



## Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la stratégie utilisée pour étendre l'absorption du  $\text{TiO}_2$  dans la partie visible du spectre solaire. Cette approche, décrite dans le chapitre 1, est le co-alliage, qui consiste à introduire simultanément des éléments accepteurs et donneurs d'électrons, à des taux bien supérieurs (plusieurs %) à ceux employés en dopage conventionnel ( $\sim 1\%$ ). L'objectif de cette méthode est de réduire efficacement l'énergie du *gap*, et de stabiliser la structure finale par compensation des charges introduites par les dopants cationique et anionique.

Dans ce but, nous expliquerons dans un premier temps le choix des éléments sélectionnés pour le dopage et le co-alliage, ainsi que les méthodes employées pour les introduire. Nous verrons ensuite l'influence du dopage et du co-alliage du  $\text{TiO}_2$  sur la morphologie des nanotubes, et la répartition des éléments dopant dans les nanotubes grâce à la microscopie électronique. Nous verrons également les conséquences du dopage sur les propriétés structurales des nanotubes, étudiés par diffraction des rayons X. La composition chimique et les propriétés optoélectroniques des nanotubes dopés / co-alliés ont également été étudiées, par XPS et spectroscopie UV-visible.

La seconde partie concerne les mesures photoélectrochimiques mises en œuvre pour évaluer le photocourant produit par les matériaux préparés, et leur efficacité quantique externe. Nous verrons l'influence de plusieurs paramètres de dopage employés durant la synthèse des matériaux sur leurs propriétés photoélectrochimiques.

## A. Préparation et caractérisation des matériaux

### 1. Dopage cationique

#### 1.1 Sélection des dopants

Le dopage cationique vise à introduire des états d'énergies proches de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$ , essentiellement constituée des orbitales d du  $\text{Ti}^{4+}$ . Néanmoins, le potentiel de la BC ( $-0,3\text{V}$  vs. NHE) du  $\text{TiO}_2$  étant proche du potentiel de réduction du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (i.e.  $0\text{ V}$  vs. NHE), il ne faut pas que l'hybridation entre les orbitales du titane et du dopant augmente le potentiel de la bande de conduction au dessus de celui du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , au risque de ne plus générer des électrons suffisamment énergétiques pour réduire l'eau en  $\text{H}_2$ . Par conséquent, le rôle du dopage cationique dans notre approche ne vise pas tant à réduire le *gap* du  $\text{TiO}_2$  qu'à compenser l'excès de charge apporté par le dopant anionique dans la

structure co-alliée finale visée. Pour éviter d'augmenter trop fortement le potentiel de la bande de conduction, nous avons sélectionné des métaux de transition dont l'énergie des orbitales  $d$  est proche de celle du titane, dans le but de réaliser une hybridation entre les orbitales des deux cations. Ces dopants sont le niobium, le tantale, le tungstène et le vanadium. Par ailleurs, les rayons atomiques de ces dopants sont très proches de celui du titane, ce qui devrait favoriser le dopage substitutionnel et éviter de contraindre trop fortement la maille cristalline.

### 1.2 Méthode de dopage cationique des nanotubes

Le dopage cationique est effectué par anodisation d'une feuille de titane alliée avec les dopants désirés (Ti-M ; M=Nb,Ta,V,W). Ces alliages commerciaux (*HMW Hauner GmbH & Co.*) sont chargés à 5% atomique en élément dopant selon le fournisseur. Les paramètres de synthèse sont strictement identiques à ceux des nanotubes de TiO<sub>2</sub> (cf. **chapitre 2**). La synthèse est stoppée lorsqu'une charge de 5 C.cm<sup>-2</sup> est atteinte, et les échantillons dopés cationiquement sont ensuite traités thermiquement à 500°C sous un flux de 100 mL.min<sup>-1</sup> d'air, avec une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup>. Les échantillons résultants sont dénommés TiO<sub>2</sub>-M (M=Nb,Ta,V ou W).

### 1.3 Etude de la morphologie

Pour caractériser la morphologie des nanotubes dopés avec des cations (Nb, Ta, V, W), nous avons employé la microscopie électronique à balayage. La **Figure III.1** présente les clichés MEB de ces échantillons. Les nanotubes de TiO<sub>2</sub> dopés au Nb et au Ta (cf. **Figure III.1a et b**) ont un aspect similaire aux nanotubes de référence, présentés dans le **chapitre 2**. On retrouve ces nanostructures ordonnées et verticalement alignées, perpendiculaires au substrat. A contrario, les NTs dopés V et W (cf. **Figure III.1c et d**) présentent une morphologie très différente. Pour l'échantillon dopé V, on n'observe pas la structure de nanotube attendue, mais plutôt un film poreux. L'échantillon dopé W adopte une structure plus proche des nanotubes, qui reste néanmoins très abîmée, et poreuse. Cette différence de morphologie peut être due à une cinétique de complexation et de dissolution différentes entre les cations Ti<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup> et W<sup>6+</sup>. Une autre hypothèse pouvant expliquer cette différence de structure est la rugosité initiale des feuilles d'alliages, particulièrement pour l'alliage Ti-W, qui présentait des stries issues de la mise en forme par laminage, visible à l'œil nu, contrairement aux autres alliages.

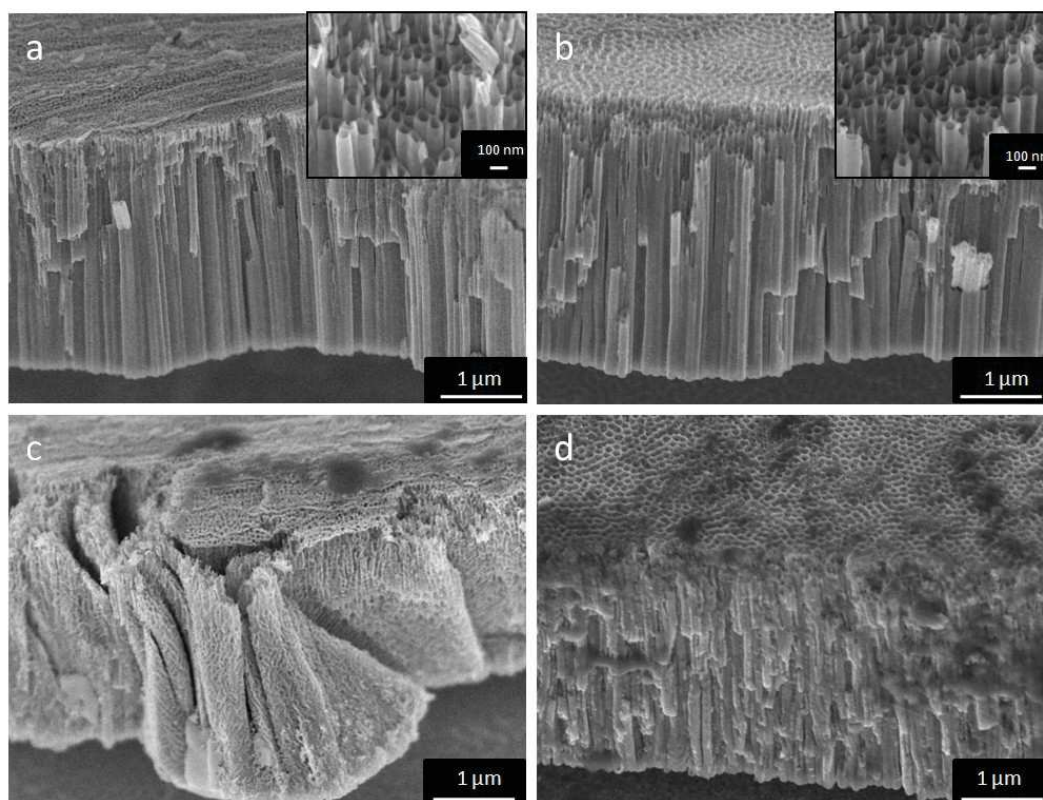


Figure III.1 : Images MEB prise à 45° des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  dopés au (a) Nb, (b) Ta, (c) V, (d) W.

L'anodisation électrochimique des alliages Ti-V et Ti-W ne permettant pas d'obtenir des nanotubes ordonnés dans nos conditions de synthèses, nous avons focalisé notre étude sur les dopants niobium et tantale. La morphologie des nanotubes  $\text{TiO}_2\text{-Nb}$  et  $\text{TiO}_2\text{-Ta}$  a été évaluée à partir des images MEB. La longueur des nanotubes et leurs diamètres sont très semblables à ceux de référence, avec toutefois un diamètre légèrement plus petit. Les dimensions des nanotubes dopés cationiquement sont comparées à celles des nanotubes de référence dans la **Table III.1.**

Table III.1 : Dimensions des nanotubes de référence, dopé Nb et dopé Ta

|  | $\text{TiO}_2$ | $\text{TiO}_2\text{-Nb}$ | $\text{TiO}_2\text{-Ta}$ |
|--|----------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>Longueur (<math>\mu\text{m}</math>)</b> | $4,1 \pm 0,1$  | $4,0 \pm 0,1$            | $4,2 \pm 0,1$            |
| <b>Diamètre externe (nm)</b>               | $101 \pm 5$    | $93 \pm 5$               | $93 \pm 5$               |
| <b>Diamètre interne (nm)</b>               | $47 \pm 8$     | $47 \pm 7$               | $44 \pm 8$               |



### 1.4 Etude structurale

Afin d'étudier l'impact du dopage cationique sur la structure cristalline des échantillons, nous avons utilisé la DRX. Les diffractogrammes des échantillons de  $\text{TiO}_2$  de référence, dopé au niobium, et dopé au tantale sont présentés sur la **Figure III.2**. Les échantillons dopés cationiquement, comme l'échantillon non dopé, cristallisent sous la forme anatase, dont les pics principaux sont observés à  $2\theta=25,3^\circ$  (101) et  $2\theta=38,4^\circ$  (004).

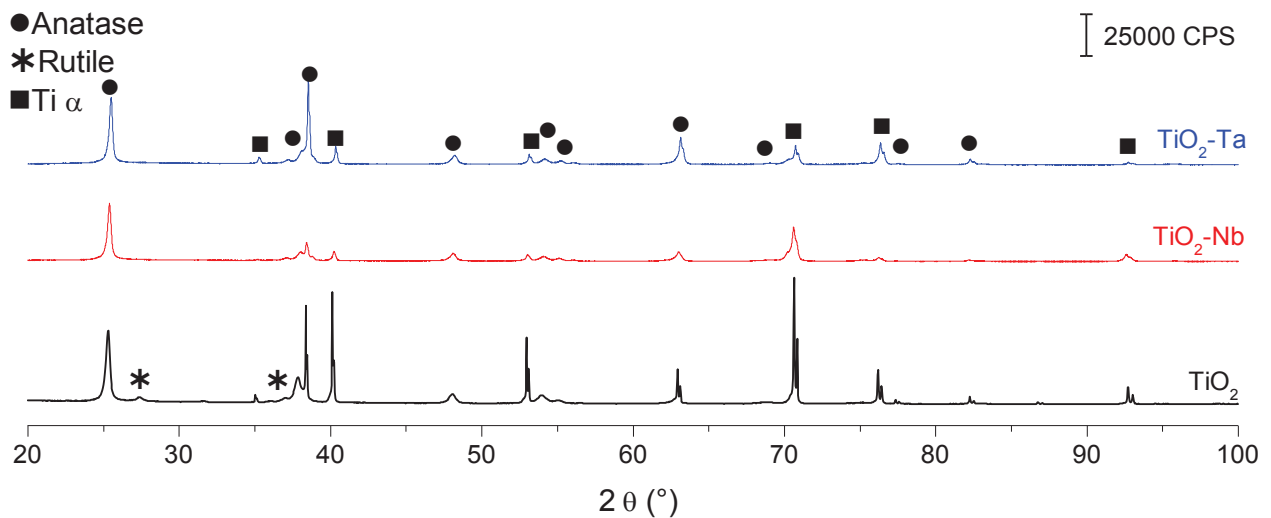
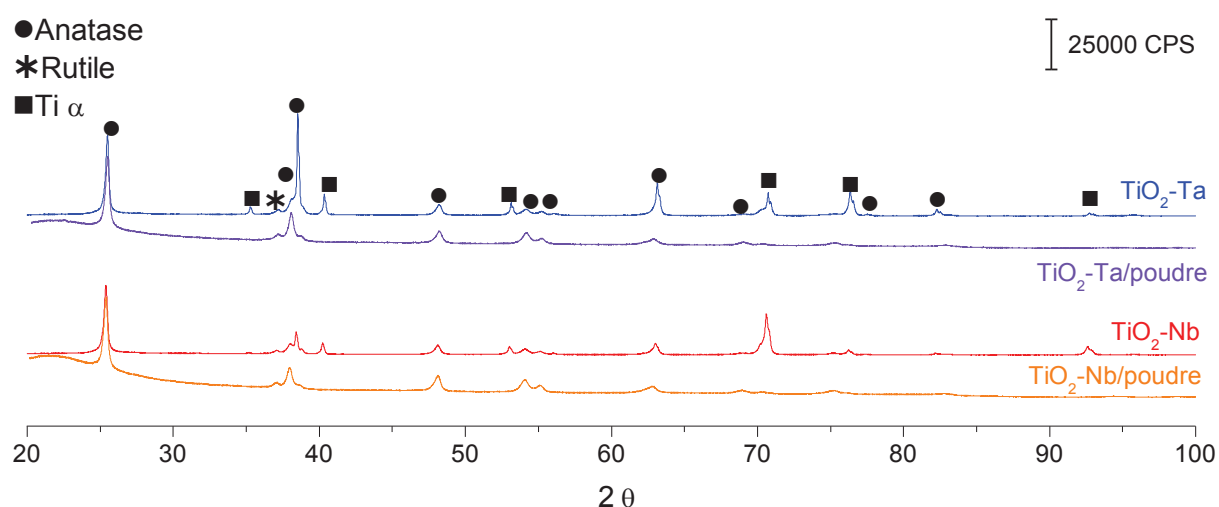


Figure III.2 : Diffractogrammes des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  référence, dopé Nb, et dopé Ta

Il est intéressant de noter que l'on retrouve une faible proportion de rutile uniquement pour les nanotubes non dopés, avec un pic observé à  $2\theta=27,4^\circ$  (110). Ceci suggère que la présence de Nb et de Ta dans les nanotubes ralentit la transition de phase anatase-rutile. Les travaux de Arbiol *et al.* concordent bien avec cette observation[1]. Ils ont effectivement mis en évidence que la substitution du Ti par du Nb inhibe la croissance des grains ainsi que la transition anatase-rutile. D'après nos résultats, nous pouvons également supposer que la présence de Ta dans la maille du  $\text{TiO}_2$  entraîne le même effet. Aucun pic caractéristique du Nb ou du Ta à l'état métallique ou oxydé n'a été observé sur ces diffractogrammes. Ceci suggère que les dopants sont complètement intégrés dans la maille cristalline de l'anatase. Les travaux de Breault *et al.* réalisés sur des poudres de  $\text{TiO}_2$  ont montré qu'il est possible d'introduire plus de 25 % de cations  $\text{Nb}^{5+}$  en substitution du  $\text{Ti}^{4+}$  dans la maille de l'anatase[2], ce qui est largement supérieur aux feuilles d'alliages utilisées lors de la synthèse (5%<sub>at</sub>).

### 1.5 Quantification des dopants cationiques

Afin d'estimer la proportion de dopants en substitution du titane dans la maille, nous avons effectué des affinements par méthode Rietveld. Brièvement, cette méthode consiste à simuler un diffractogramme en se basant sur le modèle cristallographique du matériau considéré. En prenant en comptes les paramètres instrumentaux, structuraux (paramètres de maille, position atomique, taux d'occupation ...) et microstructuraux (taille moyenne des domaines cristallins...), on cherche à ce que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. Pour cela, il est nécessaire d'éviter les effets de texture (orientations préférentielles des cristallites) sur le diffractogramme expérimentale, qui dans notre cas sont induits par la croissance des nanotubes. Ainsi, nous avons détaché les nanotubes de TiO<sub>2</sub> dopés Nb et dopés Ta par électrochimie. La méthode consiste à faire croître une nouvelle couche de nanotubes en dessous de celle existante. La contrainte exercée par la couche en croissance permet de détacher le film de nanotubes déjà formé. Les nanotubes détachés sont ensuite rincés abondamment à l'eau ultra-pure, puis séchés sous flux d'azote. Pour s'affranchir des orientations préférentielles, le film de nanotubes est ensuite broyé dans un mortier en agate, et la poudre résultante est analysée en DRX. La **Figure III.3** compare les diffractogrammes obtenus avant et après détachement des nanotubes dopés Nb et Ta.



*Figure III.3 : Diffractogrammes des nanotubes dopés Nb et Ta avant et après détachement de leur support. Les échantillons dénommés /poudre correspondent aux nanotubes détachés, qui ont subi un broyage au mortier avant analyses DRX*

Sans surprise, les pics attribués au Ti  $\alpha$  du support n'apparaissent plus sur ces diffractogrammes. Par ailleurs, on remarque que l'intensité de certains pics associés à la phase cristalline anatase a varié après avoir réduit les nanotubes à l'état de poudre, et tendent vers les intensités théoriques de la fiche ICDD de l'anatase. Ce sont les pics diffractant aux angles  $2\theta=38,53^\circ$  (plan 112),  $2\theta=63,14^\circ$  (plan 204) et

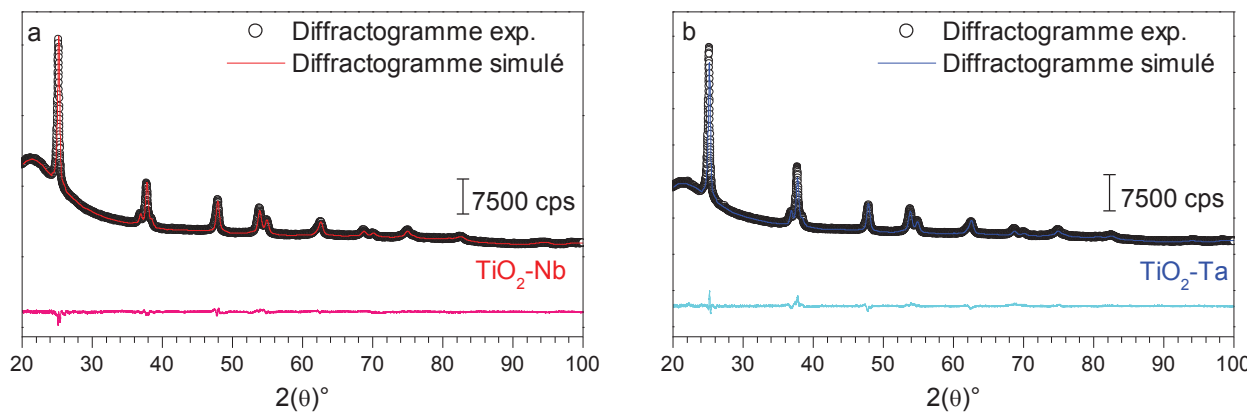
$2\theta=82,28^\circ$  (plan 303). Cette variation de l'intensité observée confirme que le broyage de nanotubes a permis de réduire les effets de texture. La large bosse observée sur les diffractogrammes des nanotubes à l'état pulvérulent aux faibles angles ( $2\theta < \sim 30^\circ$ ) provient de la diffusion des RX sur le support en verre utilisé comme porte-échantillon.

Les simulations effectuées par méthode Rietveld sont présentées sur la **Figure III.4**. En ajustant les paramètres du modèle de manière à ce que la différence entre la courbe simulée et la courbe expérimentale soit la plus faible possible, on peut déterminer les paramètres de maille du matériau, et le taux d'occupation du tantale en substitution du titane. La **Table III.2** montre les dimensions du réseau cristallin des échantillons non dopé, dopé Ta et dopé Nb.

*Table III.2 : Paramètres de maille des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  non dopé, et dopé cationiquement*

| $\text{TiO}_2$                    | $\text{TiO}_2\text{-Ta}$            | $\text{TiO}_2\text{-Nb}$            |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $3,79068 \pm 0,00069 \text{ \AA}$ | $3,792754 \pm 0,000168 \text{ \AA}$ | $3,793967 \pm 0,000082 \text{ \AA}$ |
| $3,79068 \pm 0,00069 \text{ \AA}$ | $3,792754 \pm 0,000168 \text{ \AA}$ | $3,793967 \pm 0,000082 \text{ \AA}$ |
| $9,49562 \pm 0,00207 \text{ \AA}$ | $9,505516 \pm 0,000516 \text{ \AA}$ | $9,506873 \pm 0,000181 \text{ \AA}$ |

Les paramètres de maille de l'échantillon dopé Ta et dopé Nb sont plus élevés que ceux du  $\text{TiO}_2$ . Ceci peut être expliqué par la différence de rayon atomique entre ces éléments (140 pm pour le Ti et 145 pm pour le Ta et le Nb). Les atomes de tantale et de niobium légèrement plus gros induisent un élargissement de la maille cristalline. Ceci confirme que l'anodisation de feuille d'alliage Ti-M (M=Nb ou Ta) permet le dopage cationique du  $\text{TiO}_2$ .



*Figure III.4 : Diffractogrammes expérimental et simulé par méthode Rietveld de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  dopé (a) Nb et (b) Ta. La différence entre la courbe expérimentale et simulée est représentée en (a) rose et (b) cyan sous le diffractogramme.*

Par ailleurs, on estime que dans le site  $Ti^{4+}$ ,  $5,5 \pm 0,5\%_{at}$  des atomes de titane sont substitués par  $Nb^{5+}$  dans l'échantillon  $TiO_2-Nb$ , et  $9,8 \pm 0,4\%_{at}$  des atomes de titane sont substitués par  $Ta^{5+}$  dans l'échantillon  $TiO_2-Ta$ . Ces valeurs sont néanmoins supérieures à la concentration de dopants dans les feuilles d'alliages utilisées lors de la synthèse, indiquée par le fabricant ( $5\%_{at}$ ). Par conséquent, nous avons effectué des analyses chimiques par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-AES) sur ces alliages. La concentration en dopant mesurée par cette méthode est supérieure aux données fournies par le constructeur, avec  $7,9 \pm 0,1\%_{at}$  de niobium, et  $6,1 \pm 0,1\%_{at}$  de tantale. Nous avons également utilisé l'XPS pour quantifier ces dopants dans les feuilles d'alliages. On trouve  $8,4 \pm 0,5\%$  de Nb et  $6,3\% \pm 0,5\%$  de Ta, ce qui est cohérent avec les quantifications effectuées par ICP-AES. La **Table III.3** résume ces concentrations en dopant.

*Table III.3 : Concentration en dopant dans les feuilles d'alliages utilisées durant la synthèse des nanotubes dopés cationiquement*

|                         | [Nb] % <sub>at</sub> | [Ta] % <sub>at</sub> |
|-------------------------|----------------------|----------------------|
| <b>Fournisseur</b>      | 5                    | 5                    |
| <b>Méthode Rietveld</b> | $5,5 \pm 0,5$        | $9,8 \pm 0,4$        |
| <b>ICP-AES</b>          | $7,9 \pm 0,1$        | $6,1 \pm 0,1$        |
| <b>XPS</b>              | $8,4 \pm 0,5$        | $6,3 \pm 0,5$        |

## 1.6 Répartition des dopants cationiques dans les nanotubes

Afin d'étudier la répartition des cations dans les nanotubes, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission (MET). Le MET utilisé est un JEOL2100 avec un filament  $LaB_6$  soumis à une tension de 200kV comme source d'électrons. Les nanotubes dopés Nb et Ta ont été détachés des électrodes par méthode électrochimique. On obtient un film de nanotubes, qui est ensuite immobilisé à l'orthogonale dans une résine. L'épaisseur de la tranche du film a été réduite par ultra-microtomie à  $\sim 100nm$ . De cette manière, on obtient une seule couche d'une portion complète de nanotubes (diamètre externe  $\sim 100 nm$ ). La longueur des NTs est préservée durant la préparation des échantillons. La cartographie a été réalisée en utilisant le mode STEM (*Scanning Transmission Electron Micsroscope*) du TEM couplé à une analyse dispersive en énergie (EDX) pour déterminer la composition chimique. La **Figure III.5** montre les cartographies réalisées sur ces échantillons. Les quantifications par EDX sont effectuées à partir des raies K du Ti (4,508 keV), L du Nb (2,166 keV) et M du Ta (1,709 keV).

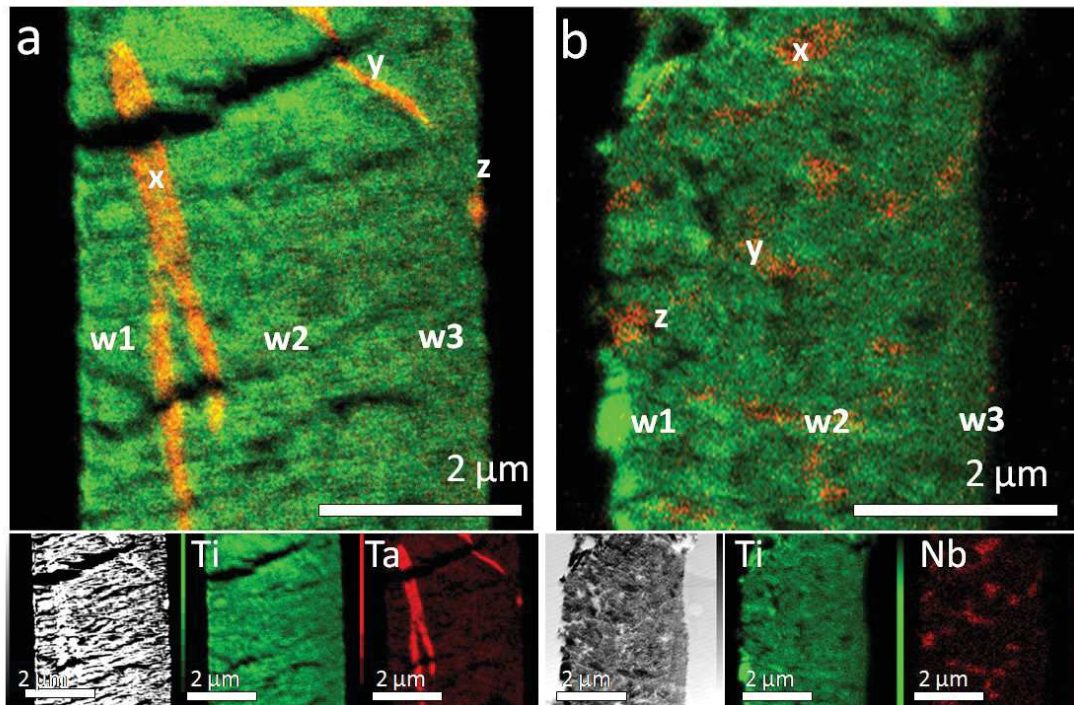


Figure III.5 : Cartographie MET-EDX de nanotubes de TiO<sub>2</sub> dopé (a) Ta et (b) Nb. Les grandes images sont une superposition des 3 images en bas de la figure, correspondant à un cliché en champ sombre, à la répartition du Ti et à la répartition du Ta/Nb.

Sur la **Figure III.5**, la partie gauche de chaque image représente le bas des nanotubes, et la partie droite leur sommet. La concentration moyenne des cations de dopants par rapport à la quantité de cations totale ( $\text{Nb}/(\text{Ti}+\text{Nb})$  et  $\text{Ta}/(\text{Ti}+\text{Ta})$ ) dans la portion complète de nanotube est de  $11,0 \pm 0,1\%_{\text{at}}$  pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>-Ta, et  $11,4 \pm 0,1\%_{\text{at}}$  pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>-Nb. En regardant les clichés correspondant uniquement à la répartition des dopants (image rouge), on retrouve du Ta et du Nb partout dans les nanotubes. De manière à déterminer la répartition des dopants le long des nanotubes, nous avons analysé 3 zones correspondant au tiers du bas, du milieu, et du haut des nanotubes (w1, w2 et w3 sur les **Figure III.5a et b**) par EDX. Nous avons observé un gradient de concentration pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>-Ta, le bas des nanotubes étant la zone la moins concentrée et le sommet la plus concentrée. Les valeurs sont résumées dans le **Table III.4**. Pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>-Nb, nous n'avons pas distingué une variation significative de concentration en dopant le long des nanotubes, qui a été estimée en moyenne à  $11,1 \pm 1,2\%_{\text{at}}$ . La cartographie MET-EDX révèle également une concentration en dopant inhomogène. En effet, on peut remarquer des zones fortement orangées sur les **Figure III.5 a et b**, indiquant d'importantes quantités de dopants. Plusieurs de ces zones ponctuelles ont été analysées par EDX, symbolisées par les lettres x, y et z, dont les valeurs sont répertoriées dans la **Table III.4**. La zone la plus concentrée en dopant pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>-Nb a été estimée à  $37,3 \pm 1,1\%_{\text{at}}$ , et à  $27,8 \pm 2,6\%_{\text{at}}$  pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>-Ta.

Table III.4 : Concentration relative en dopant par rapport à la quantité de cations totale des différentes zones analysées par EDX. Ces zones sont représentées sur la Figure III.5

|                                | Nb/(Ti+Nb) % <sub>at</sub> | Ta/(Ti+Ta) % <sub>at</sub> |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>w1</b>                      | 11,1 ± 1,2                 | 8,0 ± 0,3                  |
| <b>w2</b>                      | 11,1 ± 1,2                 | 9,4 ± 0,4                  |
| <b>w3</b>                      | 11,1 ± 1,2                 | 10,5 ± 0,4                 |
| <b>x</b>                       | 36,4 ± 1,0                 | 25,0 ± 0,4                 |
| <b>y</b>                       | 30,8 ± 1,1                 | 23,4 ± 1,2                 |
| <b>z</b>                       | 37,3 ± 1,1                 | 27,8 ± 2,6                 |
| <b>Portion complète de NTs</b> | 11,4 ± 0,1                 | 11,0 ± 0,1                 |

Cette forte concentration en dopants est bien supérieure à la proportion de dopants estimée par ICP-AES sur les feuilles d'alliages initiales (6,1%<sub>at</sub> Ta et 7,9%<sub>at</sub> Nb). Néanmoins, l'analyse chimique révèle la quantité moyenne de dopants, et non leur répartition dans l'alliage avant synthèse. Par conséquent, on peut émettre l'hypothèse que les dopants sont déjà répartis de manière inhomogène dans les alliages de départ. Cette hypothèse est confortée par les travaux de Bönisch *et al.* qui ont étudié les transformations de phases d'alliages Ti-Nb[3]. En effet, le diagramme de phase suggère qu'à nos concentrations, il existe une phase dominante  $\alpha$ , avec une faible proportion de phases  $\alpha'$  et  $\beta$  plus riches en niobium. En effectuant une analyse EDX uniquement sur une zone colorée en vert sur la cartographie, représentant la majorité des échantillons, on trouve une quantité relative de cations Nb et Ta respectivement de  $5,9 \pm 0,8$  et  $9,3 \pm 0,7$ %<sub>at</sub>. Ces valeurs sont en bonne adéquation avec les résultats des affinements par méthode Rietveld ( $5,5 \pm 0,5$ %<sub>at</sub> pour TiO<sub>2</sub>-Nb and  $9,8 \pm 0,4$ %<sub>at</sub> pour TiO<sub>2</sub>-Ta). La disparité de concentration observée par rapport aux analyses chimiques s'explique par le fait que l'ICP-AES indique une valeur moyenne, tandis que la DRX renseigne sur la phase majoritaire.

Les analyses de diffractogrammes par méthode Rietveld ont ainsi montré que la synthèse à partir de feuille d'alliage permet de réaliser le dopage cationique des nanotubes de TiO<sub>2</sub> cristallisés sous la forme anatase. Nous n'avons pas observé de différence de morphologie entre les nanotubes de référence et ceux dopés avec des cations. Les concentrations en cations déterminées par méthode Rietveld et cartographie MET-EDX sont cohérentes, et indiquent qu'entre 5 et 6% de cations sont du niobium pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>-Nb, et entre 9 et 10% des cations sont du tantale pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>-Ta. La cartographie MET-EDX a toutefois révélé des inhomogénéités localisées dans la répartition des dopants, qui provient probablement de la feuille d'alliage utilisée lors de la synthèse.

## 2. Dopage anionique et co-alliage

Plusieurs méthodes de dopage peuvent être employées pour introduire des anions  $N^{3-}$  dans la structure du  $TiO_2$ . Certaines s'avèrent efficaces, mais coûteuses, comme l'implantation ionique[4], d'autres sont plus abordables comme l'utilisation de précurseurs azotés (par imprégnation...)[5] qui ont néanmoins le désavantage de rajouter des étapes de synthèses supplémentaires, et d'augmenter les sources d'impuretés résiduelles dans le matériau final. Nous avons opté pour un traitement thermique sous  $NH_3$ , qui a l'avantage de ne pas rajouter une étape additionnelle de synthèse, et qui a déjà fait ses preuves comme méthode de dopage dans la littérature[5,6], et permet également la cristallisation des nanotubes amorphes.

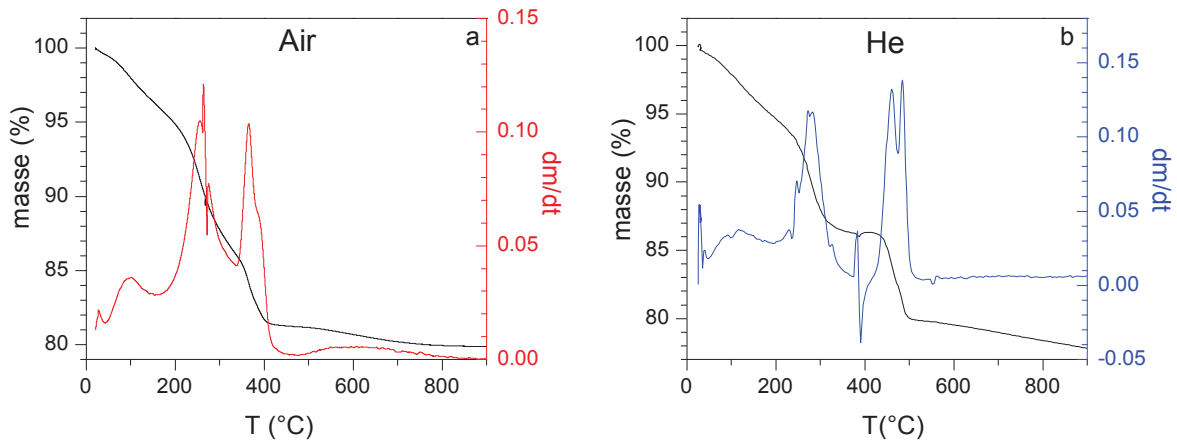
### 2.1 Synthèse des nanotubes dopés N et co-alliés

La synthèse des nanotubes est strictement identique au protocole décrit dans le **chapitre 2**. Les nanotubes amorphes résultants de la synthèse par anodisation sont ensuite traités thermiquement, non plus sous air mais sous  $NH_3$ , afin d'introduire l'azote dans la structure. Les échantillons résultants sont dénommés  $TiO_2-N$ . La méthode pour le dopage anionique des nanotubes dopés cationiquement résultant de l'anodisation des feuilles d'alliages Ti-Nb (5%<sub>at.</sub>) et Ti-Ta(5%<sub>at.</sub>) est identique, et les échantillons correspondant sont les nanotubes co-alliés, notés  $TiO_2-(M,N)$ , avec  $M=Nb$  ou Ta. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres de traitement thermique sur la structure et les propriétés photoélectrochimiques, qui sont décrits dans les parties suivantes.

### 2.2 Traitement thermique sous $NH_3$

Des tests préliminaires de traitements thermiques à différentes températures sous  $NH_3$  ont été réalisés afin d'effectuer le dopage à l'azote dans les nanotubes. Malheureusement, ces premiers essais n'ont pas apporté des résultats satisfaisants et reproductibles. Il est plausible que la synthèse des nanotubes par anodisation dans l'éthylène glycol ait pour conséquence de laisser des traces de contaminations organiques en surface des nanotubes provenant de l'électrolyte de synthèse, pouvant interférer avec la diffusion de l'azote dans la maille. Afin de déterminer les conditions optimales de traitement thermique, nous avons effectué des analyses thermogravimétriques (ATG) sur des nanotubes de  $TiO_2$ . Succinctement, l'ATG consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. En pratique, les nanotubes sont détachés de leur support métallique par électrochimie. Les NTs détachés sont ensuite pesés avant d'être placés dans une nacelle pour analyses. La mesure est effectuée sous air et sous hélium, de la température ambiante jusqu'à 900°C avec une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup>.

La **Figure III.6** montre la perte de masse et la dérivé de la perte de masse en fonction de la température, sous les deux atmosphères étudiées.



*Figure III.6 : Analyse thermogravimétrique de nanotubes de TiO<sub>2</sub> (a) sous air et (b) sous He*

Au fur et à mesure que la température augmente, la masse de l'échantillon diminue. Sous atmosphère oxydante et atmosphère inerte, la dérivée de la masse en fonction du temps révèle deux pics principaux. Le premier est centré à environ 250°C dans les deux cas et correspond à la condensation des groupements Ti-OH. Le deuxième pic de l'ATG effectuée sous air est centré à 365 °C, et se termine à ~410°C. Il est attribué aux contaminations organiques résiduelles de synthèse, provenant de l'éthylène glycol. Lorsque l'ATG est effectuée sous atmosphère inerte, ce second pic est décalé, et centré à 465°C. Il se termine à ~500°C et correspond également aux pollutions organiques de l'électrolyte. Ces résultats indiquent qu'un traitement thermique sous air permet l'oxydation des polluants organiques, qui se dégradent plus rapidement. En revanche, sous atmosphère non-oxydante (hélium), la dégradation des résidus de synthèses se fait à plus haute température, ce qui est également probablement le cas sous ammoniac. Ainsi, l'ATG montre effectivement la présence de résidus organiques, pouvant perturber la diffusion de l'azote dans la maille du TiO<sub>2</sub>.

Nous avons donc adapté le traitement thermique sous NH<sub>3</sub> d'après ces résultats, en ajoutant une étape de nettoyage des échantillons qui consiste à maintenir la température à un plateau de 450°C pendant un temps  $t_1=4h$ . Nous avons étudié deux atmosphères durant cette étape, un flux d'air ou de N<sub>2</sub> à 100 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. Sous atmosphère oxydante (air), le nettoyage devrait être plus efficace d'après les résultats ATG, mais cela devrait également induire une certaine cristallisation de la matière, pouvant rendre plus difficile l'insertion de l'azote dans la maille. L'étape de nettoyage sous atmosphère non-oxydante (N<sub>2</sub>) devrait favoriser la formation de lacunes d'oxygène, devenant des sites accessibles pour l'introduction des espèces N<sup>3-</sup> en substitution. D'après les résultats ATG, la température de nettoyage (450°C) devrait être



suffisante pour la dégradation des pollutions de surface. Après ce traitement à 450°C, nous appliquons un plateau à 500°C sous NH<sub>3</sub> en statique, et avons étudié plusieurs temps de dopage ( $t_2=6, 12$  et 24h). La rampe en température appliquée est systématiquement de 5°C.min<sup>-1</sup>. La **Figure III.7** résume le traitement thermique effectué pour le dopage sous ammoniac.

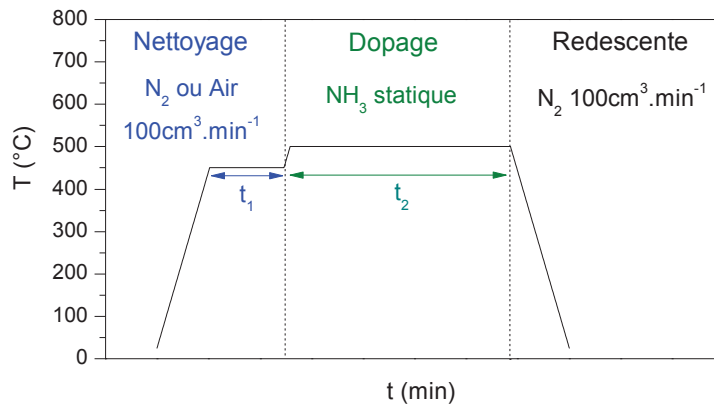


Figure III.7 : Schéma du traitement thermique appliqué lors du dopage à l'azote, avec  $t_1=4h$  et  $t_2=6,12$  et 24h.

### 2.3 Morphologie des nanotubes

Pour étudier l'influence du dopage à l'azote sur la morphologie des nanotubes, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage. La **Figure III.8** montre les clichés pris à 45° des échantillons non dopés, dopés N et co-alliés, calcinés avec une étape de nettoyage à 450°C sous air, et un temps de dopage sous NH<sub>3</sub> de 12h.

Table III.5 : Tableau résumant les dimensions des nanotubes non dopés, dopés N et co-alliés (Nb,N) et (Ta,N) mesurés d'après les clichés MEB

|                          | Longueur ( $\mu\text{m}$ ) | Diamètre externe (nm) | Diamètre interne (nm) |
|--------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| TiO <sub>2</sub>         | 3,9 ± 0,1                  | 93 ± 6                | 44 ± 6                |
| TiO <sub>2</sub> -N      | 4,1 ± 0,1                  | 94 ± 5                | 43 ± 7                |
| TiO <sub>2</sub> -(Nb,N) | 4,0 ± 0,1                  | 107 ± 7               | 49 ± 5                |
| TiO <sub>2</sub> (Ta,N)  | 4,0 ± 0,1                  | 99 ± 5                | 47 ± 6                |

Globalement, la morphologie des échantillons, résumée dans la **Table III.5** Table III.5 : Tableau résumant les dimensions des nanotubes non dopés, dopés N et co-alliés (Nb,N) et (Ta,N) mesurés d'après les clichés MEB ne varie pas fondamentalement. La longueur des nanotubes non dopés, dopés anioniquement et co-alliés est d'environ 4  $\mu\text{m}$ . Le diamètre externe des échantillons est globalement légèrement inférieur à 100nm, sauf dans le cas du TiO<sub>2</sub>(Nb,N), où un diamètre de 107 nm est mesuré. Le

diamètre interne de ces échantillons est aux alentours de 45 nm. Il faut cependant garder en tête que le diamètre interne des nanotubes dépend de l'endroit où il est mesuré, dû à la morphologie en "V" à l'intérieur des nanotubes, ce qui peut expliquer cette variation.

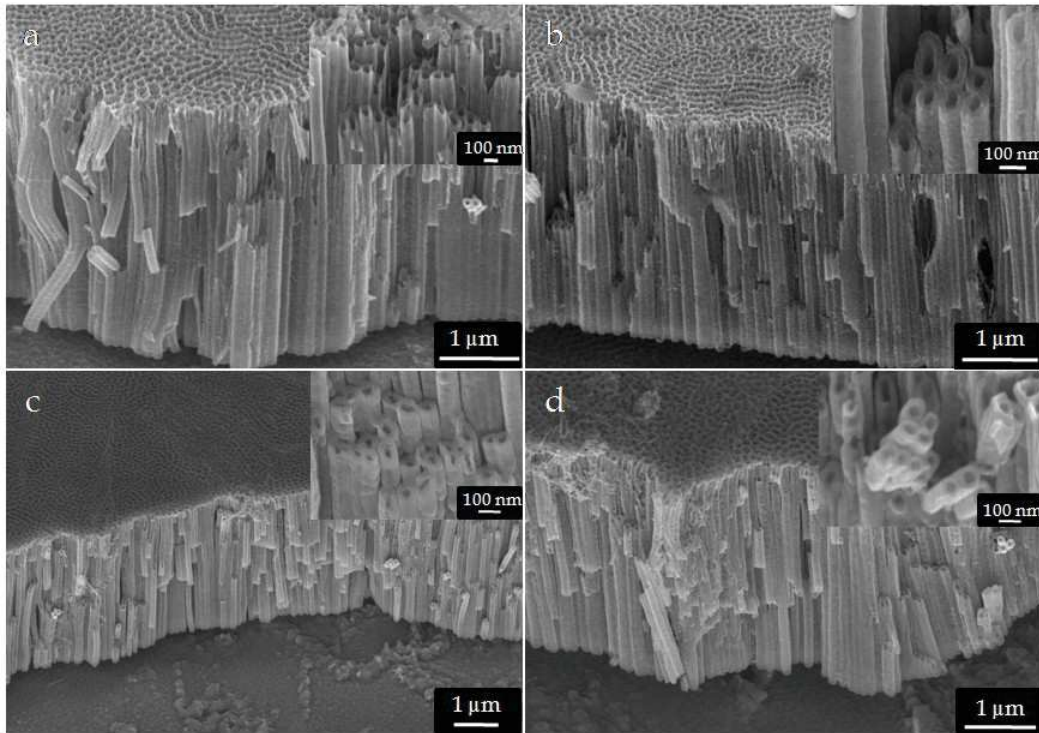


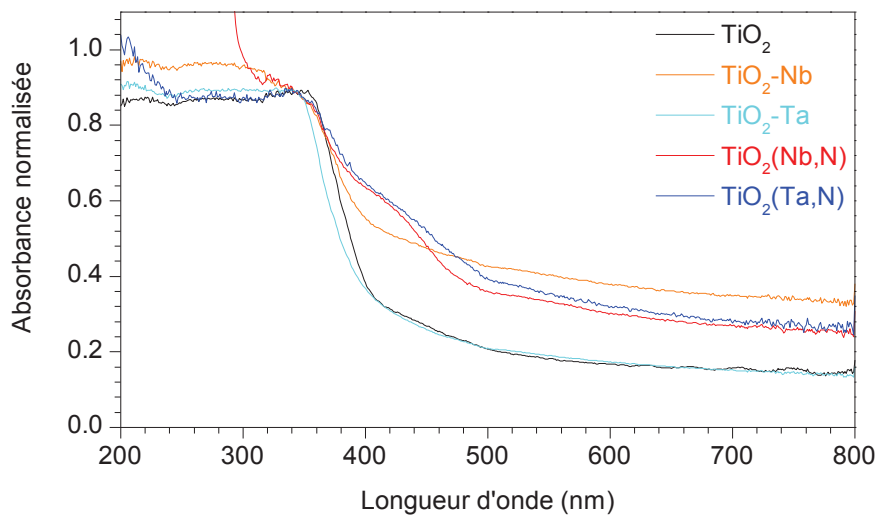
Figure III.8 : Cliché MEB à 45° de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  (a) non dopé, (b) dopé N, (c) co-allié  $\text{TiO}_2(\text{Nb},\text{N})$  et (d)  $\text{TiO}_2(\text{Ta},\text{N})$

Globalement, la morphologie des échantillons non dopés, dopés N et co-alliés n'est pas affectée par le traitement thermique sous  $\text{NH}_3$ . Ceci est dû au fait que les dimensions des nanotubes sont principalement gouvernées par les paramètres de la synthèse par anodisation, qui sont maintenus identiques entre ces échantillons. Les paramètres du traitement thermique post-synthèse appliqué (atmosphère de calcination, temps de calcination) n'affectent pas significativement la morphologie des nanotubes. En revanche, ces paramètres peuvent apporter des modifications de la composition chimique des matériaux en résultant, et par extension, de leurs propriétés photoélectrochimiques.

## 2.4 Propriétés optoélectroniques

Le traitement thermique sous ammoniac appliqué doit permettre l'introduction de l'azote dans la structure du  $\text{TiO}_2$  et ainsi modifier sa structure de bande. Il est important de mentionner que les échantillons dopés N et co-alliés calcinés avec une étape de nettoyage sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) étaient

noirs, tandis que les échantillons non dopés prenaient une couleur brune, et les échantillons dopés N et co-alliés avec une étape de nettoyage sous air étaient teintés de vert. Ces différences de couleurs indiquent en premier lieu de probables différences sur les propriétés optoélectroniques des échantillons. Nous avons donc employé la spectroscopie UV-visible afin de mesurer les propriétés d'absorption de plusieurs échantillons. Pour cela, nous avons détaché les nanotubes de leur substrat métallique par électrochimie, afin de pouvoir travailler en mode transmission. Après détachement, nous n'obtenons malheureusement pas un film complet de nanotubes, mais plutôt un film morcelé. Ces morceaux de films de NTs sont placés entre deux plaques de quartz afin d'effectuer la mesure. La **Figure III.9** montre les spectres d'absorption des nanotubes de référence, dopés avec les cations Nb ou Ta, et co-alliés (Nb,N) et (Ta,N) traités thermiquement avec l'étape de nettoyage sous air, suivi d'un plateau de 12h sous  $\text{NH}_3$ .



*Figure III.9 : Spectres d'absorption normalisés par rapport aux nanotubes de référence, des échantillons dopés Nb ou Ta, et co-alliés (Nb,N) et (Ta,N)*

Pour tous les échantillons, on remarque un front d'absorption aux environs de 400 nm correspondant au *gap* du  $\text{TiO}_2$ . Néanmoins, l'absorption des échantillons diffère entre 200 et 400 nm. Le film de NTs détachés étant morcelés, ceci est probablement dû au fait que l'on n'analyse pas la même quantité de matière pour tous ces échantillons. Par conséquent, nous avons normalisé les spectres des échantillons dopés et co-alliés par rapport au plateau d'absorption du  $\text{TiO}_2$  (200-400 nm). L'interaction entre le faisceau et les morceaux de nanotubes entraîne également des phénomènes de diffusions qui parasitent la mesure. Les échantillons dopés Ta et N présentent des spectres d'absorption similaires à celui du  $\text{TiO}_2$ . Bien que les analyses par méthode Rietveld aient confirmé la substitution d'atomes de titane par du niobium ou du tantale, l'énergie des orbitales d de ces éléments est très proche, et n'entraîne donc pas de modification de la position de la bande de conduction. En revanche, on observe un deuxième front

d'absorption aux alentours de 470 nm pour les échantillons co-alliés, traduisant la présence d'un deuxième *gap* pour ces matériaux. Ceci suggère que le traitement thermique sous  $\text{NH}_3$  a bien permis d'insérer de l'azote dans la structure, entraînant une réduction du *gap* des échantillons co-alliés due à une possible hybridation entre les orbitales O 2p et N 2p.

## 2.5 Analyse de la composition chimique de surface

Afin de mettre en évidence la présence des différents dopants et de les quantifier, nous avons analysé la composition chimique de l'extrême surface des échantillons de  $\text{TiO}_2$  non dopé, dopé N et co-allié par XPS. La **Table III.6** résume le traitement thermique appliqué aux échantillons analysés par XPS.

*Table III.6 : Tableau résumant les traitements thermiques appliqués aux échantillons analysés par XPS*

|   | Nettoyage |   |       | Plateau |                             |       |
|---|-----------|---|-------|---------|-----------------------------|-------|
|   | T°        | Atmosphère                              | Temps | T°      | Atmosphère                  | Temps |
| $\text{TiO}_2$                                      |           |   |       | 500°C   | 100ml.min <sup>-1</sup> Air | 12h   |
| $\text{TiO}_2\text{-N} / \text{N}_2\text{-NH}_3$    | 450°C     | 100 ml.min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> | 4h    | 500°C   | NH <sub>3</sub> statique    | 24h   |
| $\text{TiO}_2(\text{Nb,N}) / \text{Air-NH}_3$       | 450°C     | 100 ml.min <sup>-1</sup> Air            | 4h    | 500°C   | NH <sub>3</sub> statique    | 24h   |
| $\text{TiO}_2(\text{Ta,N})/ \text{N}_2\text{-NH}_3$ | 450°C     | 100ml.min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub>  | 4h    | 500°C   | NH <sub>3</sub> statique    | 24h   |
| $\text{TiO}_2(\text{Ta,N})/ \text{Air-NH}_3$        | 450°C     | 100ml.min <sup>-1</sup> Air             | 4h    | 500°C   | NH <sub>3</sub> statique    | 24h   |

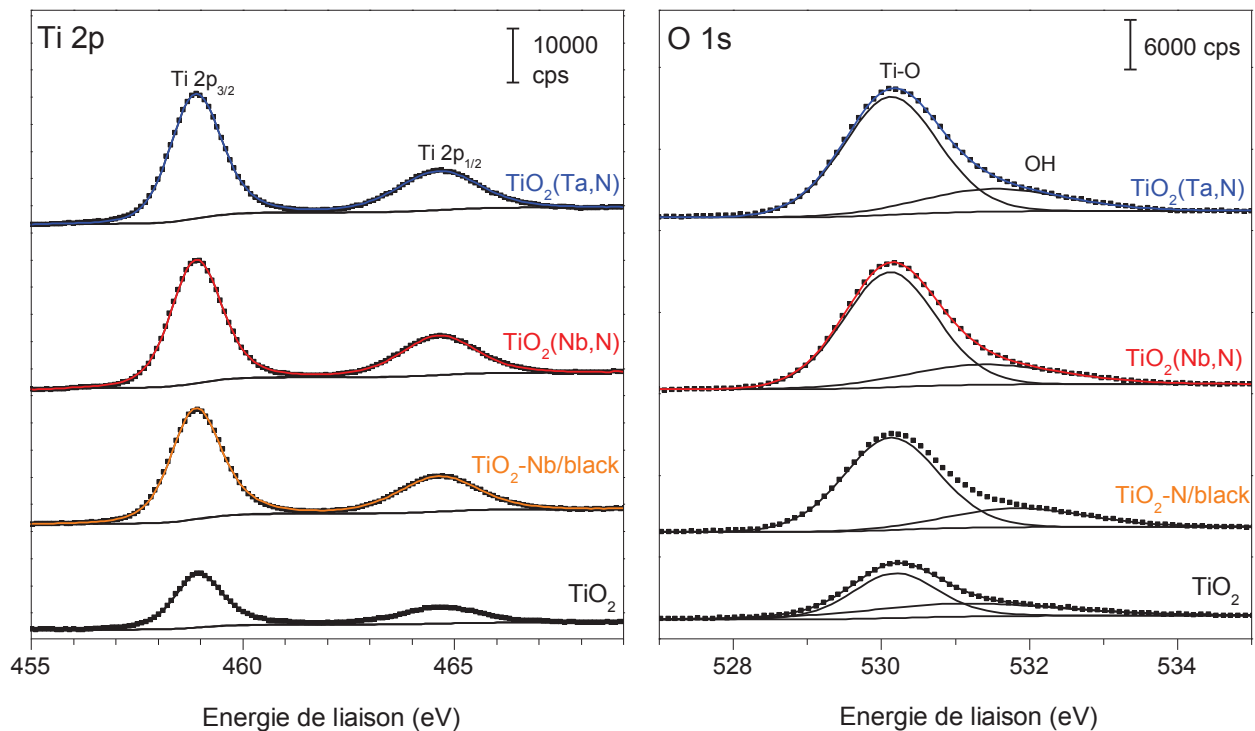
### 2.5.1 Spectres Ti 2p et O 1s

La **Figure III.10** présente les spectres XPS des régions Ti 2p et O 1s. Pour tous les échantillons, le spectre de la région Ti 2p montre un doublet Ti 2p<sub>3/2</sub> et Ti 2p<sub>1/2</sub>, à des énergies de liaison de 458,8 et 464,7 ± 0,2 eV. Ces énergies de liaisons sont caractéristiques du Ti<sup>4+</sup> dans le  $\text{TiO}_2$ [8]. L'échantillon dopé N et les échantillons co-alliés (Nb,N) et (Ta,N) ne présentent pas de déplacement significatif du doublet Ti 2p par rapport au  $\text{TiO}_2$ , indiquant une absence de modification de l'environnement chimique du titane. Par ailleurs, les échantillons co-alliés ne montrent pas de pics associés au Ti<sup>3+</sup>. Cet effet aurait pu être observé si l'insertion de cations de valence 5<sup>+</sup> était compensée par une réduction du titane en Ti<sup>3+</sup>. Cette absence de Ti<sup>3+</sup> suggère que cette compensation de charge est effectuée par l'insertion d'azote dans la structure co-allié. Il est également possible d'avoir une faible quantité de Ti<sup>3+</sup>, non détecté par l'XPS dû au seuil de sensibilité de l'appareil.

L'échantillon ayant subi un traitement de nettoyage thermique sous N<sub>2</sub> a pris une couleur noire. Dans la littérature, la couleur noire du  $\text{TiO}_2$  peut être liée à la présence de Ti<sup>3+</sup>, même faiblement concentré[9]. L'étape de nettoyage thermique sous azote aurait pu augmenter la concentration de lacunes en oxygène, dû à la faible pression partielle d'oxygène, entraînant la réduction du Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup> et pouvant

expliquer la couleur noire de cet échantillon. Mais aucun pic caractéristique du  $Ti^{3+}$  n'a été observé sur les nanotubes dopés N. Ceci peut être du à la limite de sensibilité de l'appareil XPS.

Le spectre XPS de la région O 1s visible sur la **Figure III.10** présente deux contributions, pour tous ces échantillons. Un premier pic est observé à une énergie de liaison de  $530,1 \pm 0,2$  eV, et est attribué à la liaison Ti-O[10]. Le second pic est centré sur une énergie de liaison de  $531,7 \pm 0,2$  eV, correspondant aux groupements hydroxyles de surface et aux pollutions carbonés (C=O, C-OH) [11]. Aucun déplacement significatif de ces pics n'a été observé entre ces différents échantillons.



*Figure III.10 : Spectres XPS des régions Ti 2p et O1s des échantillons de  $TiO_2$  non dopé, dopé N (nettoyage thermique sous  $N_2$ ) et co-allié (nettoyage thermique sous air)*

### 2.5.2 Spectres N 1s, Ta 4d et Nb 3d

Pour déterminer la nature du dopage à l'azote dans la maille cristalline du  $TiO_2$  et la quantité introduite, nous avons analysé les échantillons dopés N et co-alliés par XPS. Le spectre de la région N 1s de ces échantillons est présenté sur la **Figure III.11**. Il est intéressant de constater que l'échantillon de  $TiO_2$  non dopé présente un pic peu intense sur le spectre de la région N 1s. Le maximum de ce pic est à une énergie de liaison de 399,9 eV, qui est caractéristique d'espèces azotées ( $NO_2^-$ , N-H) adsorbées en surface des nanotubes de  $TiO_2$ [12]. Etant donné que les nanotubes non dopés ne sont pas calcinés sous ammoniac,

l'azote observé peut provenir de résidus du sel de fluorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{F}$  utilisé lors de la synthèse par anodisation.

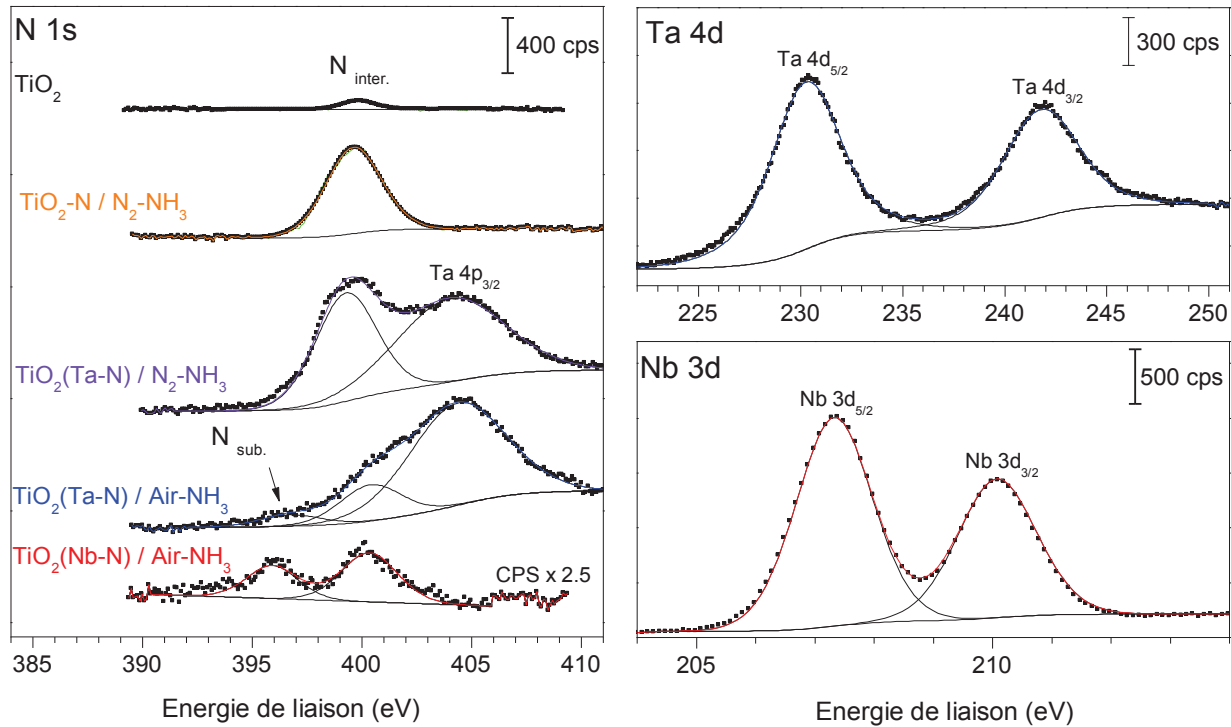


Figure III.11 : Spectres XPS des régions N 1s des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  non dopé, dopé N et co-allié (Nb,N) et (Ta,N). Les régions Ta 4d et Nb 3d correspondent aux échantillons co-alliés.

Ce pic est également observé sur les spectres des échantillons dopés N et co-alliés quelque soit l'atmosphère utilisée durant l'étape de nettoyage thermique. Par rapport à l'échantillon de référence calciné sous air, l'intensité de ce pic augmente après traitement thermique sous  $\text{NH}_3$ , suggérant une plus grande quantité d'azote. En plus d'espèces azotées en surface du  $\text{TiO}_2$ , l'énergie de liaison de ce pic est caractéristique de l'azote en position interstitielle dans un environnement Ti-N[12]. Sur les spectres N 1s des échantillons co-alliés (Ta,N), on peut remarquer un pic à une énergie de liaison de 404,4 eV. Ce pic ne correspond pas à de l'azote, mais est associé au Ta  $4p_{3/2}$  du  $\text{Ta}^{5+}$ . Il est intéressant de constater que le spectre N 1s de l'échantillon  $\text{TiO}_2(\text{Ta,N})/\text{Air-NH}_3$  présente un troisième pic, à une énergie de liaison de 396,5 eV. Ce pic, qui n'est pas observé sur le spectre de l'échantillon  $\text{TiO}_2(\text{Ta,N})/\text{N}_2\text{-NH}_3$ , est associé à l'azote en substitution de l'oxygène, dans un environnement Ti-N[14], [15]. Cette différence suggère que l'étape de nettoyage thermique sous air favorise le dopage de l'azote en position substitutionnelle de l'oxygène.

Le spectre N 1s de l'échantillon co-allié  $\text{TiO}_2(\text{Nb},\text{N})$  présente également deux pics. Le premier est à une énergie de liaison de 400,3 eV et correspond à l'azote en position interstitielle, et le second est à une énergie de liaison de 396,1 eV, et est attribué à l'azote en position substitutionnelle. Le spectre XPS de la région Ta 4d de l'échantillon  $\text{TiO}_2(\text{Ta},\text{N})$  est présenté sur la **Figure III.11**. On observe un doublet Ta 4d<sub>5/2</sub> et Ta 4d<sub>3/2</sub> à des énergies de liaisons respectivement de 230,3 et 240,8 eV. Ce doublet est caractéristique du Ta<sup>5+</sup> comme dans l'oxyde Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [16]. La région Nb 3d de l'échantillon  $\text{TiO}_2(\text{Nb},\text{N})$  montre un doublet Nb 3d<sub>5/2</sub> et Nb 3d<sub>3/2</sub>, à des énergies de liaisons respectives de 207,3 eV et 210,1 eV, caractéristique du Nb<sup>5+</sup> [17].

### 2.5.2 Quantification des dopants par XPS

En plus d'apporter des informations sur la nature des liaisons chimiques de l'extrême surface des échantillons, l'XPS amène également des informations quantitatives. La **Table III.7** résume les quantités relatives de dopants déterminés par XPS pour ces différents échantillons.

*Table III.7 : Quantifications des dopants anioniques et cationiques des échantillons non dopés, dopés N et co-alliés d'après les résultats XPS*

| Dopants                       | TiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> -N/N <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> (Ta,N)/N <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> (Ta,N)/Air-NH <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> (Nb,N)/Air-NH <sub>3</sub> |
|-------------------------------|------------------|---|---|---|---|
| <b>N interstitiel/surface</b> | 0,5 %            | 3,10 %  | 4,0 %   | 1,4 %                                       | 0,7 %                                       |
| <b>N substitutionnel</b>      |                  |   |   | 0,5 %                                       | 0,4 %                                       |
| <b>N total</b>                |                  | <b>3,10 %</b>                                       | <b>4,0 %</b>  | <b>1,8 %</b>                                | <b>1,0 %</b>                                |
| <b>Ta/(Ti+Ta)</b>             |                  |   | 11,0 %  | 13,0 %                                      |   |
| <b>Nb/(Ti+Nb)</b>             |                  |   |   |   | 15,4%                                       |

L'échantillon non-dopé est celui qui contient le moins d'azote, ce qui confirme que le traitement thermique sous NH<sub>3</sub> permet d'introduire de l'azote dans la structure du TiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, les échantillons contenant le plus d'azote de surface ou interstitiel sont ceux qui ont subi une étape de nettoyage sous atmosphère inerte. Ceci peut être dû à une moins bonne dégradation des résidus organiques de synthèse, empêchant l'azote de diffuser au sein de la maille du TiO<sub>2</sub>. Les analyses ATG ont effectivement montré que sous atmosphère inerte, la température de dégradation des résidus de synthèse se fait à plus haute température (~450°C) que sous air (400°C). D'autre part, on peut remarquer que l'échantillon TiO<sub>2</sub>(Ta,N)/N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> contient significativement plus d'azote interstitiel que l'échantillon TiO<sub>2</sub>-N/N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>. Les analyses par méthode Rietveld ont montré un élargissement de la maille du TiO<sub>2</sub> après dopage avec les cations Ta et Nb. De plus, la charge 5<sup>+</sup> du tantale et du niobium devrait compenser la charge 3<sup>-</sup> de l'azote. Ceci suggère que la présence de dopant cationique dans la maille du TiO<sub>2</sub> facilite l'insertion de l'azote dans la structure.

Les spectres XPS des échantillons co-alliés ayant subi une étape de nettoyage thermique sous air suggèrent donc la présence d'azote en substitution de l'oxygène. Si l'on rapporte la quantité d'azote substitutionnel à la quantité d'azote interstitiel, on obtient une valeur de 0,5 pour l'échantillon  $\text{TiO}_2(\text{Nb},\text{N})$  et 0,33 pour l'échantillon  $\text{TiO}_2(\text{Ta},\text{N})$ . La quantité de dopants cationiques a été rapportée à la quantité de cations totale, de manière à pouvoir être comparable avec les analyses effectuées par MET-EDX. La proportion de cation Ta déterminée par XPS est de 11,03% pour l'échantillon nettoyé thermiquement sous  $\text{N}_2$ , et 12,98% pour celui traité thermiquement sous air. Ceci est en plutôt bonne adéquation avec les estimations réalisées par EDX (11,0%). On estime la proportion de cation Nb à 15,4% par XPS, ce qui est supérieur à celle déterminé par EDX (11,4%). Cette différence peut provenir du fait que l'EDX indique une valeur moyenne de dopants sur la totalité de l'échantillon, tandis que l'XPS n'analyse que les premiers nanomètres de surface.

Ainsi, bien que le traitement thermique sous  $\text{NH}_3$  permet effectivement d'introduire de l'azote dans la maille du  $\text{TiO}_2$ , la quantité introduite reste faible, même après un temps de calcination de 24h. La quantité de dopants cationiques étant significativement plus importante, les compositions co-alliées réalisées au laboratoire restent éloignées de la composition idéale, correspondant à une introduction stœchiométrique de cation et d'anion. Ceci souligne la difficulté de contrôler le dopage à l'azote par cette méthode. Les analyses par XPS ont permis de mieux appréhender les modifications de la composition chimique induite par les traitements thermiques appliqués.

## 2.6 Etude structurale

La cristallinité des échantillons dopés N et co-alliés a été étudiée par DRX. La **Figure III.12** présente les diffractogrammes de ces échantillons. Tous les échantillons cristallisent majoritairement sous la forme anatase, dont les deux pics principaux sont observés à  $2\theta=25,3^\circ$  (101) et  $2\theta =38,4^\circ$  (004). On retrouve également une faible proportion de rutile pour tous ces échantillons, dont le pic principal est à  $2\theta = 27,5^\circ$ . On peut estimer cette proportion de rutile de la même manière que dans le **chapitre 2**, en calculant la fraction massique de rutile  $f_R$ . Pour les échantillons non dopés, dopés N et co-alliés ( $\text{Nb},\text{N}$ ) et ( $\text{Ta},\text{N}$ ), cette fraction massique  $f_R$  est respectivement de 19%, 18%, 12% et 7%. Ceci montre que le dopage anionique n'impacte pas significativement cette proportion de rutile, qui reste similaire à celle du  $\text{TiO}_2$ . Ainsi, l'insertion de l'azote ne semble pas avoir d'effet sur la transition anatase-rutile, contrairement aux cations Nb et Ta qui entravent cette transition.



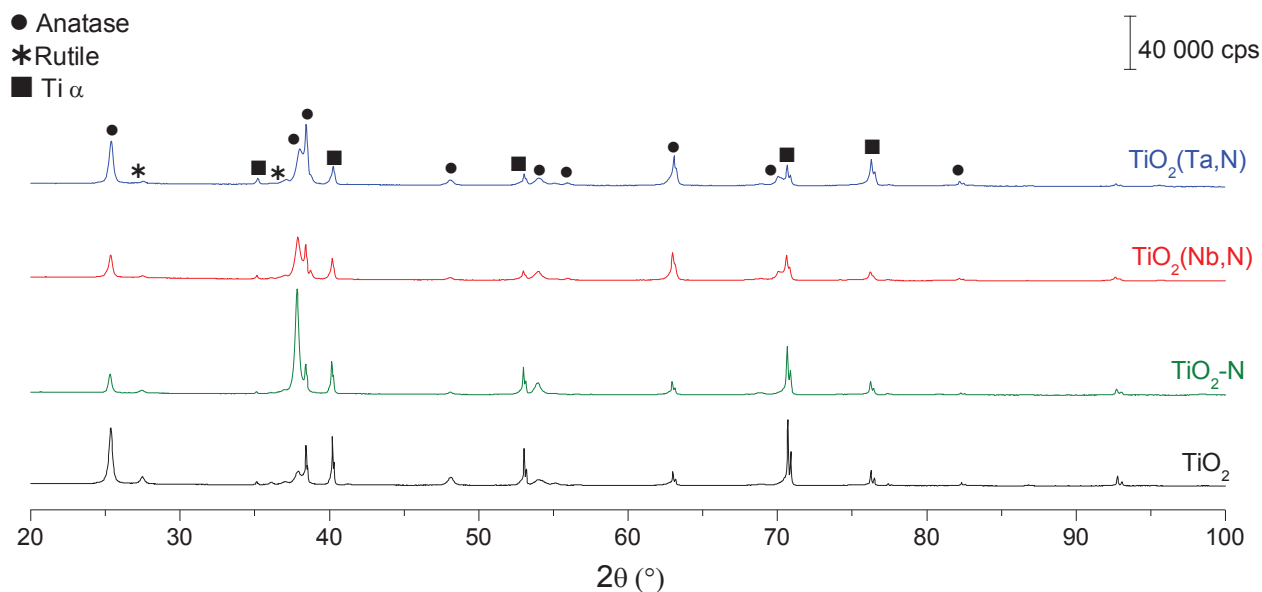


Figure III.12 : Diffractogrammes des échantillons non dopés, dopés N et co-alliés. Les nanotubes de TiO<sub>2</sub> sont calcinés à 500°C sous air pendant 12h, et les nanotubes dopés N et co-alliés sont traité thermiquement avec une étape de nettoyage à 450°C (4h, 100cc air) suivie d'une étape de dopage à 500°C (NH<sub>3</sub> statique, 12h).

### 3. Conclusion sur la synthèse des nanotubes dopés et co-alliés

Les différentes techniques d'analyse employées pour caractériser les échantillons ont permis d'obtenir des informations sur la morphologie des nanotubes, leur structure cristalline, leur composition chimique, de mettre en évidence la présence de dopants dans la maille cristalline et de quantifier ces dopants. Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces caractérisations :

- La morphologie des nanotubes ne varie pas significativement après dopage anionique, cationique ou co-alliage. Globalement, après la synthèse par anodisation, les nanotubes ont une longueur de 4  $\mu\text{m}$ , avec un diamètre externe de  $\sim 100$  nm et un diamètre interne de  $\sim 50$  nm.
- Tous les échantillons cristallisent majoritairement sous la forme anatase, avec une faible proportion de rutile. La présence de dopants cationiques limite la transition de phase anatase-rutile.
- Aucune phase cristalline associée aux dopants n'a été observée par DRX
- La présence de dopants cationique favorise la substitution de l'oxygène par l'azote
- La répartition des dopants cationiques présente des inhomogénéités à l'intérieur des nanotubes, avec certaines zones fortement concentrées.

D'autre part, les quantifications des dopants effectuées selon plusieurs méthodes de caractérisation sont résumées dans la **Table III.8**.

*Table III.8 : Résumé des diverses quantification de dopants cationiques*

|                          |                        | [Nb]%at          | [Ta]%at          |
|--------------------------|------------------------|------------------|------------------|
| <b>Feuille d'alliage</b> | Fournisseur            | 5                | 5                |
|                          | ICPE-AES               | 7,9 ± 0,1        | 6,1 ± 0,1        |
|                          | XPS                    | 8,4 ± 0,5        | 6,3% ± 0,5       |
|                          |                        | [Nb]/[Ti+Nb] %at | [Ta]/[Ti+Ta] %at |
| <b>Nanotubes dopés</b>   | Methode Rietveld       | 5,5 ± 0,5        | 9,8 ± 0,4        |
|                          | MET-EDX (zones vertes) | 5,9 ± 0,8        | 9,3 ± 0,7        |
|                          | XPS                    | 15               | 12               |

## B. Mesures photoélectrochimiques

### 1. Conditions opératoires

L'activité photo-électrochimique de ces échantillons a été évaluée par voltammétrie cyclique et mesure d'EQE. L'électrolyte utilisé durant les tests est acide (0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). L'acquisition des voltammogrammes sous lumière est réalisée avec la lampe Xénon calibré à 150 ± 10 mW.cm<sup>-2</sup>.

### 2. Echantillons dopés cationiquement

La **Figure III.13a** montre le voltammogramme des nanotubes non dopés, dopés Nb et dopés Ta. La densité de photocourant mesurée pour les nanotubes non dopés (0,81 mA.cm<sup>-2</sup>) est légèrement supérieure à celle des échantillons dopés au Nb (en rouge, 0,73 mA.cm<sup>-2</sup>) et au Ta (en bleu, 0,70 mA.cm<sup>-2</sup>). Une tendance similaire est observée sur les courbes de rendement présentées sur la **Figure III.13b**. Il est intéressant de remarquer que l'allure des voltammogrammes des échantillons dopés cationiquement diffère de l'échantillon de référence. En effet, le photocourant des nanotubes dopés commence à augmenter à un potentiel supérieur, d'environ +0,2 V. Ce phénomène peut être expliqué par une modification de la structure de bande des échantillons, étant une conséquence du dopage des nanotubes. L'insertion de Nb ou Ta dans la maille du TiO<sub>2</sub> à des taux relativement élevés devrait en effet entraîner

l'hybridation entre les orbitales Ti 3d et Nb 4d/Ta 5d. Cette hybridation peut alors modifier l'ancrage en énergie de la bande de conduction, le potentiel de bande plate, ainsi que la distribution de potentiel à l'interface nanotube/électrolyte.

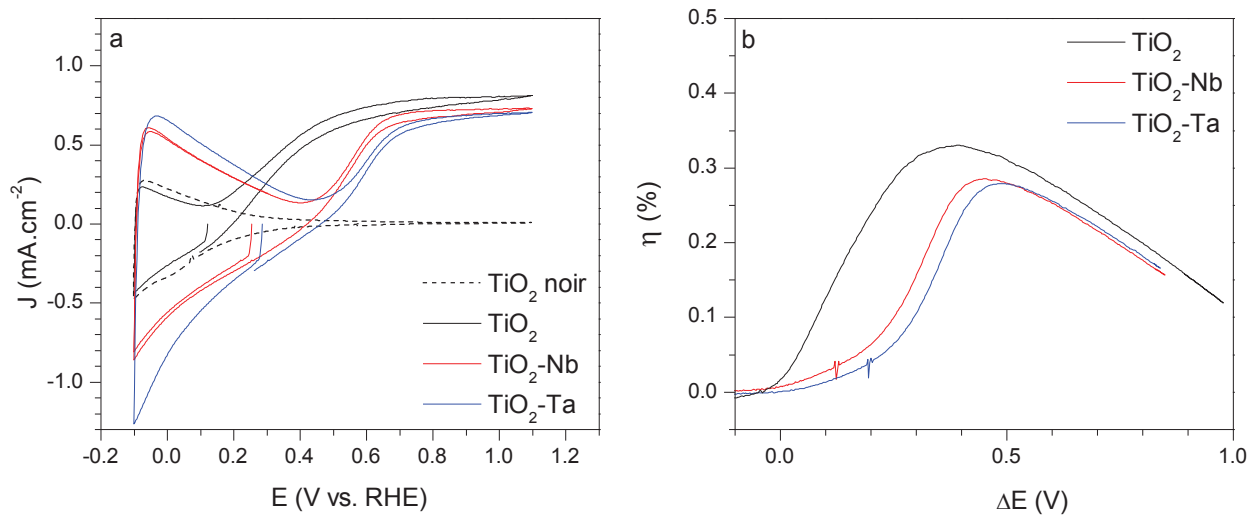


Figure III.13 : (a) Voltammogrammes des nanotubes de référence et dopés cationiquement et (b) courbes de rendements correspondantes

On peut d'ailleurs évaluer cette modification du potentiel à l'interface électrode/électrolyte lors de la mesure du potentiel de circuit ouvert  $E_{OCV}$ , réalisée systématiquement avant chaque mesure de photocourant. On observe effectivement un  $E_{OCV}$  de 0,122 V vs. RHE pour l'échantillon de référence, et de 0,254 et 0,286 V vs. RHE pour les nanotubes dopés Nb et Ta. On peut également remarquer que le maximum de rendement des échantillons dopés Nb et Ta est déplacé vers des potentiels plus positifs, par rapport à l'échantillon de référence. Ceci signifie qu'il faut appliquer un potentiel légèrement plus élevé pour atteindre un équilibre entre le photocourant produit et l'énergie électrique apportée au système (début du plateau de photocourant). Ceci peut être dû aux défauts introduits dans la structure lors du dopage, pouvant agir comme centres de recombinaison. Les travaux de Mei *et al.* ont montré qu'une faible concentration en dopants Nb (0,1-0,2%<sub>at</sub>) dans la maille du TiO<sub>2</sub> permet d'améliorer le photocourant d'environ 25% [18]. En revanche, lorsque le taux de dopage augmente, (5-10%<sub>at</sub>), une baisse du photocourant de ~50% a été observée. Dans notre cas, cette baisse de photocourant est plus faible, et de l'ordre de ~10%. Leur synthèse est néanmoins différente de celle employée dans ces travaux, puisqu'ils préparent une poudre de TiO<sub>2</sub> dopé Nb par *spray drying*.

### 3. Echantillons dopés anioniquement et co-alliés

#### 3.1 Influence de l'atmosphère de nettoyage thermique

Les échantillons calcinés avec une étape de nettoyage à 450°C sous N<sub>2</sub> prenaient une couleur noire, tandis que les nanotubes ayant subi cette étape de nettoyage sous air prenaient une couleur verdâtre. La couleur des échantillons peut donner un indice sur leur propriété d'absorptions lumineuse, impactant alors leurs performances photoélectrochimiques. On peut s'attendre à ce que les échantillons noirs présentent une forte absorption, tandis que les échantillons verdâtres sont susceptibles d'absorber des photons dans la partie visible. Les spectres UV-visible des échantillons co-alliés prenant une couleur verte ont d'ailleurs montré un *gap* aux alentours de 460 nm. Nous avons employé la voltammétrie cyclique pour estimer leur activité en fonction de cette étape de nettoyage. Les mesures ont été réalisées dans un électrolyte acide (0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), avec la lampe Xénon (150 mW.cm<sup>-2</sup>). La **Figure III.14** présente les voltammogrammes dans le noir et sous lumière de deux échantillons co-alliés TiO<sub>2</sub>(Nb,N), chacun ayant été soumis à une atmosphère différente durant cette étape de nettoyage thermique.

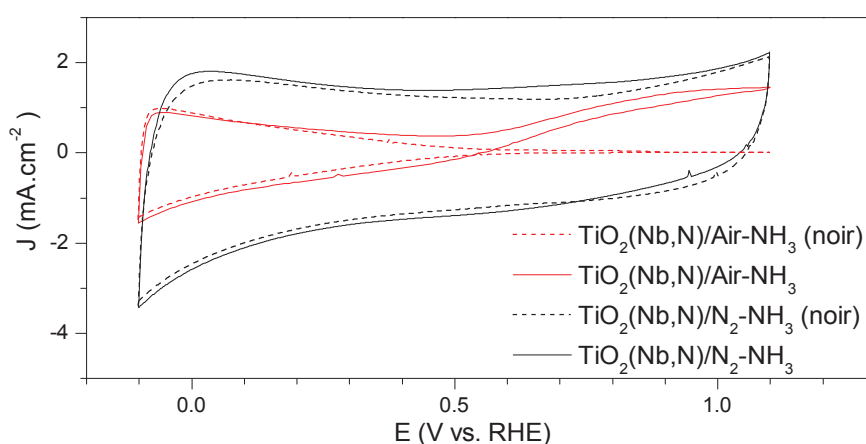


Figure III.14 : Voltammogrammes de nanotubes co-alliés TiO<sub>2</sub>(Nb,N) ayant subi une étape de nettoyage thermique sous air et sous N<sub>2</sub>.

Le voltammogramme de l'échantillon TiO<sub>2</sub>(Nb,N)/Air-NH<sub>3</sub> présente une allure classique, avec une faible hystérèse et un photocourant émergeant lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel de bande plate (~0,5 V vs. RHE). Le plateau de photocourant atteint une valeur de 1,45 mA.cm<sup>-2</sup>. En revanche, l'échantillon ayant subi un traitement thermique sous N<sub>2</sub> présente de très pauvres performances photoélectrochimiques. On n'observe presque aucune différence entre la mesure réalisée dans le noir et celle sous illumination. De plus, l'allure du voltammogramme est très différente de l'échantillon préparé avec une étape de nettoyage sous air, avec une forme quasi-rectangulaire. Ceci peut traduire une mobilité très faible des charges photogénérées dans les nanotubes, suggérant un

comportement très résistif de la photoanode. Ceci peut être dû à une accumulation de défauts après dopage, pouvant être une forte concentration de lacunes d'oxygène, puisque l'étape de nettoyage est effectuée sous atmosphère non-oxydante. Une seconde hypothèse peut être une rupture de l'interface nanotube/métal dû au traitement sous atmosphère inerte. Ainsi, les charges photogénérées ne peuvent être transférées au circuit externe, ce qui se traduit par un comportement capacitif ou résistif. On peut citer les travaux de Salari *et al.* qui ont observé un comportement capacitif des nanotubes de TiO<sub>2</sub>[19] lorsqu'ils sont calcinés (580°C) sous atmosphère inerte, de l'argon dans leur cas. L'analyse par spectroscopie Raman de leur matériau a mis en évidence une plus grande proportion de lacunes d'oxygène lors d'un traitement sous atmosphère inerte, responsable de ce comportement capacitif.

Du fait de la pauvre activité photoélectrochimique des matériaux obtenus après un nettoyage thermique sous N<sub>2</sub>, cette approche sera mise de côté. En conséquence, les échantillons présentés dans la partie suivante ont tous subi une étape de nettoyage thermique sous air.

### 3.2 Influence du temps de traitement thermique sous NH<sub>3</sub>

#### 3.2.1 Nanotubes dopés anioniquement

La **Figure III.15** montre les voltammogrammes des échantillons calcinés sous NH<sub>3</sub> durant 6, 12 et 24h, ainsi que les courbes de rendement correspondantes. Le photocourant des échantillons de référence et traité thermiquement sous NH<sub>3</sub> pendant 6 et 12h est très similaire, et plafonne à une valeur d'environ 0,8 mA.cm<sup>-2</sup>. Les courbes de rendement sont également très proches, et le maximum de rendement est d'environ 0,3% pour ces échantillons. En revanche, l'échantillon ayant subi 24h de traitement thermique sous NH<sub>3</sub> présente un photocourant significativement plus faible, d'environ 0,3 mA.cm<sup>-2</sup>. Les analyses XPS ont montré que l'échantillon ayant subi un traitement thermique de 24h sous NH<sub>3</sub> présente un taux de dopage à l'azote de 4%, uniquement en position interstitielle. Lors du dopage à l'azote, des états d'énergies localisés sont dans le *gap*. Il a été observé dans la littérature qu'à partir d'une certaine concentration de dopage à l'azote, l'activité du TiO<sub>2</sub> décroît due à une augmentation de la densité de défauts dans la structure. Ces défauts agissent comme centres de recombinaison pour les charges photogénérées. Dans les travaux de Wang *et al.*, cette concentration en azote (interstitiel) a été estimée à ~1,50%[20]. En augmentant la durée de traitement thermique sous NH<sub>3</sub>, on devrait introduire une plus grande quantité de niveaux d'énergie localisés, mais aussi une plus grande densité de défauts. Cette baisse de photocourant observée est probablement due à une augmentation du taux de recombinaison des charges, résultant de l'excès d'azote introduit dans la structure. Contrairement aux échantillons dopés cationiquement, l'allure des courbes voltammogrammes des échantillons dopés N est très similaire à celle

du  $\text{TiO}_2$ . Parallèlement, on n'observe pas de modification significative du potentiel de circuit ouvert, ni de déplacement du potentiel correspondant au maximum des courbes de rendement.

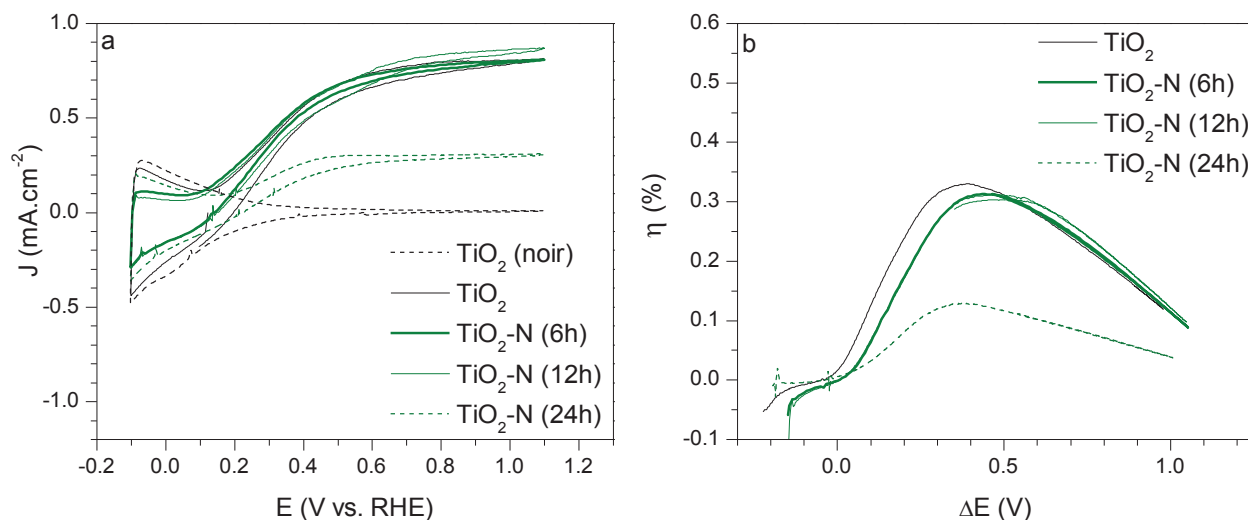


Figure III.15 : (a) Voltammogrammes des échantillons dopés N ayant subi un traitement thermique sous  $\text{NH}_3$  durant 6,12 et 24h, et (b) courbes de rendements correspondantes.

### 3.2.2 Nanotubes co-alliés

La Figure III.16 présente les voltammogrammes et les courbes de rendements correspondantes des nanotubes co-alliés (Nb,N) et (Ta,N). Tout comme les échantillons dopés cationiquement, le photocourant des échantillons co-alliés commence à augmenter à des potentiels plus positifs que l'échantillon de référence. En revanche, le temps de traitement thermique sous  $\text{NH}_3$  ne semble pas affecter significativement ce déplacement. Le potentiel associé au maximum des courbes de rendement des échantillons co-alliés n'est que faiblement modifié avec la durée de traitement thermique. Comparé à l'échantillon de  $\text{TiO}_2$ , les nanotubes co-alliés traités thermiquement sous  $\text{NH}_3$  durant 6h produisent un photocourant légèrement plus faible. Lorsque le temps de calcination sous  $\text{NH}_3$  augmente, le plateau de photocourant des échantillons co-alliés tend à diminuer, et est divisé par 2 lorsque le temps de calcination passe de 6 à 24h. Les courbes de rendements correspondantes confirment cette tendance.

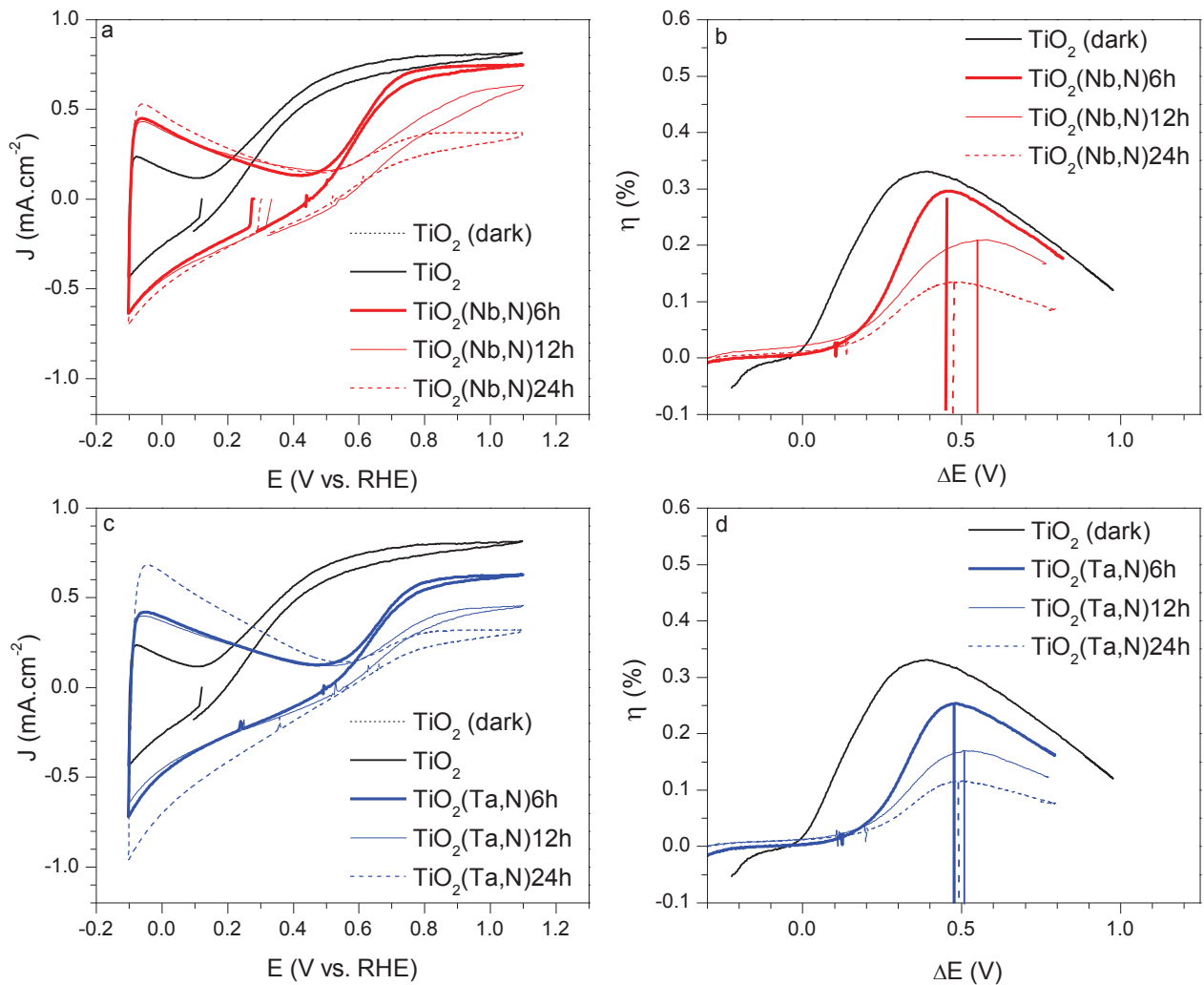


Figure III.16 : (a,c) Voltammogrammes des échantillons co-alliés ayant subi un traitement thermique sous NH<sub>3</sub> durant 6, 12 et 24h, et (b,d) courbes de rendements correspondantes.

Les analyses XPS ont révélé que les échantillons co-alliés ayant subi un traitement thermique de 24h sous NH<sub>3</sub> contiennent de l'azote en substitution de l'oxygène, ce qui devrait introduire des niveaux d'énergie plus proches de la bande de valence que l'insertion d'azote en position interstitielle, pouvant résulter en une hybridation entre les orbitales dopantes et celles de l'oxygène. Ceci devrait s'avérer bénéfique pour l'activité photoélectrochimique dans la partie visible du spectre solaire. Néanmoins, ce taux d'azote substitutionnel quantifié par XPS est très faible (< 0,5%), et reste inférieur à la quantité d'azote en position interstitielle. Le photocourant diminue lorsque le temps de traitement thermique sous NH<sub>3</sub> augmente, ce qui suggère une augmentation d'états localisés dans le gap (azote interstitiel) agissant comme centres de recombinaison. Pour comparaison, les échantillons dopés N voient leur photocourant baisser de 60% lorsque la durée de traitement thermique varie de 6 à 24h. Cette différence pourrait être la

conséquence d'une meilleure compensation des charges, grâce à la co-introduction de dopants anioniques et cationiques dans les échantillons co-alliés. On peut également remarquer que le photocourant produit par les échantillons co-alliés (Nb,N) est systématiquement plus important que pour les échantillons co-alliés (Ta,N), quelque soit le traitement thermique appliqué. Cette tendance a également été observée pour les échantillons dopés cationiquement.

Globalement, la voltammétrie cyclique nous montre que le photocourant des échantillons dopés N et co-alliés diminue lorsque la durée de traitement thermique sous  $\text{NH}_3$  augmente. Néanmoins, ces mesures ont été effectuées avec une lampe Xenon calibrée à  $150 \pm 10 \text{ mW.cm}^{-2}$ , et par conséquent ne nous donnent pas d'informations sur la réponse spectrale.

### **3.3 Comparaison des échantillons dopés anioniquement et co-alliés par mesure d'EQE**

Pour comparer l'activité photoélectrochimique des nanotubes dopés N et co-alliés à différentes longueurs d'onde, nous avons effectué des mesures d'EQE en électrolyte acide ( $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$ ) à un potentiel de  $1,1\text{V vs. RHE}$ , ce qui correspond au maximum du plateau de photocourant. La **Figure III.17** montre les EQE de ces échantillons traités thermiquement durant 6, 12 et 24h sous  $\text{NH}_3$ . Tous ces échantillons ont subi une étape de nettoyage thermique sous air, à l'exception de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-N/N}_2\text{-NH}_3$  présenté sur la **Figure III.17b**. Pour rappel, l'efficacité quantique externe mesure à chaque longueur d'onde le photocourant produit par la photoanode à un potentiel donné, par rapport à la quantité de photons incidents. Dans la partie UV de l'EQE ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ), on retrouve les mêmes tendances que celles observées précédemment sur les voltammogrammes. L'EQE tend à diminuer lorsque la durée de dopage à l'azote augmente. Entre 6 et 24h de traitement thermique sous ammoniac, l'EQE à 280 nm diminue de 33% pour l'échantillon  $\text{TiO}_2(\text{Nb},\text{N})$ , de 36 % pour l'échantillon  $\text{TiO}_2(\text{Ta},\text{N})$  et de 28% pour l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-N}$ . Si la tendance est la même qu'en voltammétrie cyclique, les valeurs de diminution du photocourant sont légèrement différentes, avec  $\sim 50\%$  pour les échantillons co-alliés, et  $\sim 60\%$  pour l'échantillon dopé N. Ceci s'explique simplement par le fait que ces valeurs sont prises à 280 nm pour l'EQE, et qu'en voltammétrie cyclique on ne mesure pas le photocourant à une longueur d'onde donnée. L'échantillon dopé N durant 12h (courbe verte sur la **Figure III.17b**) présente un meilleur EQE qu'après 6h de traitement thermique sous  $\text{NH}_3$ . Les nanotubes dopés N ayant subi un nettoyage thermique sous  $\text{N}_2$  (courbe orange sur la **Figure III.17b**) présentent un faible EQE dans la partie UV, ce qui est en bonne adéquation avec les observations faites précédemment, où les voltammogrammes suggéraient un comportement résistif ou capacitif. En comparant les échantillons co-alliés  $\text{TiO}_2(\text{Nb},\text{N})$  (courbes rouges) et les échantillons  $\text{TiO}_2(\text{Ta},\text{N})$  (courbes bleues), on observe également la même tendance qu'en voltammétrie



cyclique, à savoir que les échantillons co-alliés (Nb,N) présentent systématiquement un meilleur EQE que les échantillons co-alliés (Ta,N). Le groupe de Yang *et al.* a étudié la conductivité de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  dopés Nb à différentes concentrations[21]. Leur étude montre qu'une augmentation de la concentration en dopant Nb a un effet bénéfique sur la conductivité des nanotubes, qui pourrait expliquer cette meilleure activité PEC observée. Ces observations montrent une bonne concordance des résultats entre les deux techniques de mesures employées.

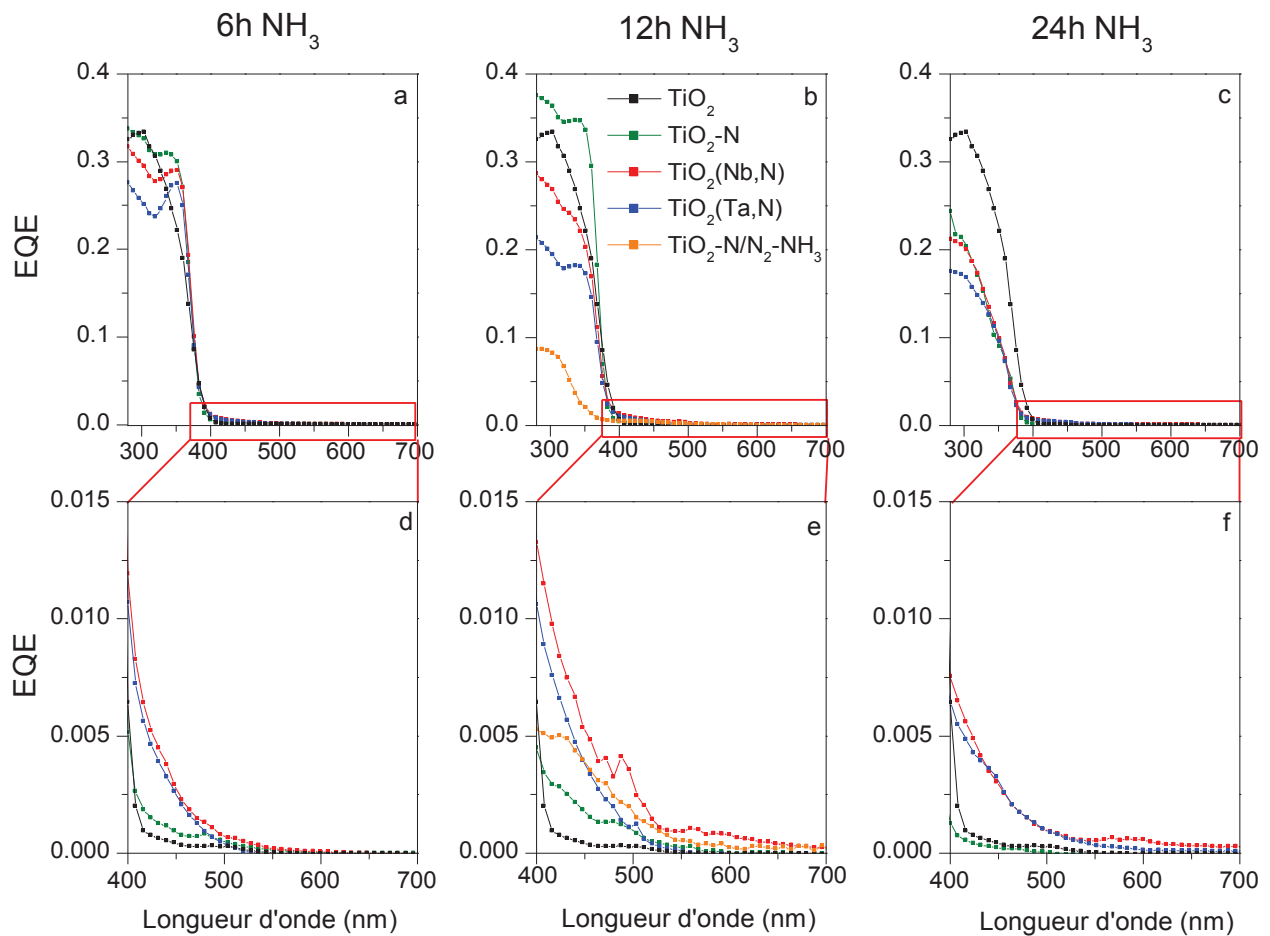


Figure III.17 : EQE des échantillons traités thermiquement sous  $\text{NH}_3$  durant (a) 6, (b) 12 et (c) 24h. La partie visible des EQE est représentée sur les graphiques du bas

Etant donné que l'EQE mesure le photocourant à une longueur d'onde donnée, on peut évaluer l'activité dans le visible de ces échantillons. L'échantillon de référence présentés sur les **Figure III.17d,e et f** montre des courbes d'EQE presque nulles dans la partie visible, avec une légère amélioration pour les nanotubes dopés N. En revanche, les échantillons co-alliés sont significativement plus actifs dans le visible

que l'échantillon dopé N. L'EQE de ces échantillons est d'environ 1% à 400nm, et décroît ensuite aux longueurs d'onde plus élevées, pour atteindre une valeur proche de zéro à partir de 500 nm. Ceci est en bonne corrélation avec les spectres UV-visible de ces matériaux, qui montraient un front d'absorption aux alentours de 470 nm.

Après 12h de calcination sous  $\text{NH}_3$ , on observe une augmentation significative de l'activité dans le visible des échantillons dopés N et co-alliés. Il est intéressant de constater que l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{N}_2\text{-NH}_3$  présente une meilleure activité dans le visible comparativement au même échantillon ayant subi un nettoyage thermique sous air. Ceci peut être la conséquence d'une plus grande introduction d'azote suite à cette étape de nettoyage thermique. Les analyses XPS des échantillons co-alliés ont effectivement montré une concentration plus importante en dopants N après le nettoyage sous  $\text{N}_2$  comparativement au nettoyage sous air. Une autre hypothèse pouvant expliquer ce phénomène peut être la formation de lacunes d'oxygène suite à cette étape de nettoyage thermique sous atmosphère non oxydante. Ceci devrait entraîner la réduction du  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ , pouvant permettre des transitions dans le visible[22]. Bien que les analyses XPS n'aient pas révélées la présence de  $\text{Ti}^{3+}$ , il est possible que ceci soit dû au seuil de sensibilité de l'appareil.

Après 24h de traitement thermique sous  $\text{NH}_3$ , les seuls échantillons actifs dans la partie visible sont les nanotubes co-alliés. Pour avoir une meilleure idée de l'activité photoélectrochimique de ces échantillons dans le domaine du visible, on peut calculer le photocourant  $J_{EQE}$  associé à une longueur d'onde  $\lambda$  d'après les données des mesures d'EQE, selon l'équation suivante :

$$J_{EQE} = \frac{e}{h \cdot c} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} EQE(\lambda) P_{Xe}(\lambda) \lambda \cdot d\lambda \quad (\text{équation III.1})$$

avec  $P_{Xe}$  la densité de puissance de la lampe utilisée lors des mesures de voltammétrie cyclique.

Cette équation permet de déterminer le photocourant théorique d'une source lumineuse (dans notre cas, la lampe utilisée en voltammétrie cyclique), à partir de l'efficacité quantique externe dans une certaine gamme de longueurs d'onde. La **Figure III.18** montre pour chaque échantillon les photocourants  $J_{EQE}$  calculés à partir de l'**équation III.1**, en intégrant l'EQE correspondant de  $\lambda=400$  nm à  $\lambda=800$  nm, en fonction de la durée de traitement thermique sous  $\text{NH}_3$ . Le photocourant des échantillons co-alliés est systématiquement supérieur à celui des échantillons dopés N. Pour tous les échantillons, le photocourant atteint un maximum après 12h de traitement thermique sous  $\text{NH}_3$ , puis diminue après 24h de dopage à l'azote. Il est intéressant de constater que le photocourant de l'échantillon dopé N est presque nul après 24h de calcination, tandis qu'il reste significatif pour les échantillons co-alliés.

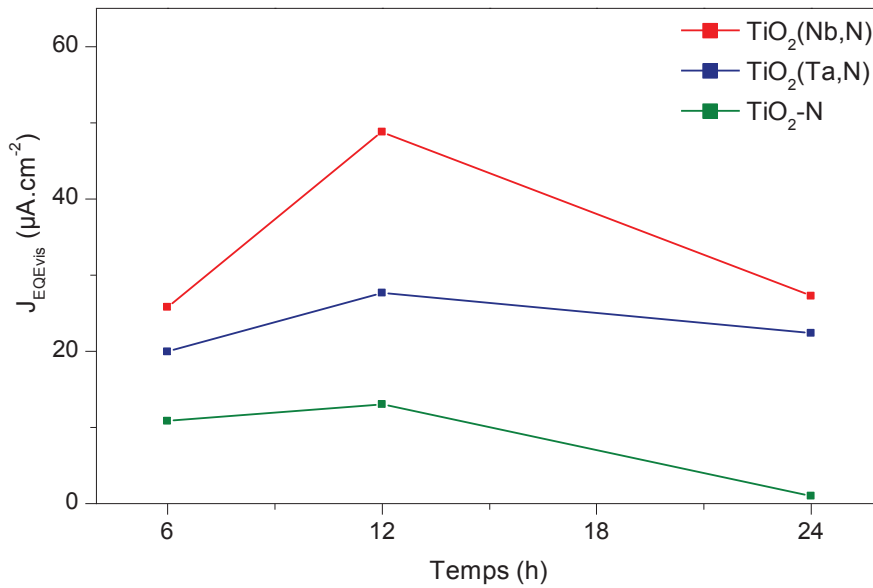


Figure III.18 : Photocourant dans le visible calculé à partir de l'équation III.1 pour les échantillons dopés N et co-alliés.

On peut également estimer ce que représente la proportion de photocourant dans le visible par rapport au photocourant total pour ces échantillons, dont les valeurs sont présentées dans la **Table III.9**. Les échantillons co-alliés présentent systématiquement une proportion de photocourant provenant du visible supérieure aux échantillons dopés N, quelque soit la durée de traitement thermique sous NH<sub>3</sub>. Il est intéressant de constater que l'on n'observe pas une nette différence entre le traitement thermique de 12h et de 24h pour les échantillons co-alliés. Ceci suggère que la diminution du photocourant dans la partie UV est compensée par l'activité dans partie visible, indiquant l'intérêt de co-allier le TiO<sub>2</sub> pour étendre ses propriétés d'absorption aux longueurs d'ondes du visible.

Table III.9 : Proportion de photocourant issu du visible par rapport au photocourant total pour les échantillons dopés N et co-alliés (Nb,N) et (Ta,N)

|                         | 6h NH <sub>3</sub> | 12h NH <sub>3</sub> | 24h NH <sub>3</sub> |
|-------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| TiO <sub>2</sub> -N     | 1,34 %             | 1,49 %              | 0,31 %              |
| TiO <sub>2</sub> (Nb,N) | 3,45 %             | 7,84 %              | 7,64 %              |
| TiO <sub>2</sub> (Ta,N) | 3,18 %             | 6,37 %              | 6,66 %              |

### 3.4 Discussion

Pour mieux comprendre ces tendances, un schéma de la structure de bande de ces échantillons est représenté sur la **Figure III.19**. Les analyses XPS ont montré que les échantillons dopés N ne contiennent que de l'azote en position interstitielle. D'après les travaux de Di Valentin *et al.*, cet azote interstitiel se

trouve à  $\sim +0,73$  eV par rapport à la bande de valence[23]. Ces états d'énergies localisés permettent effectivement des transitions dans le visible, que l'on observe sur les courbes d'EQE. L'augmentation de concentration en azote interstitiel induite par des temps plus long de traitement thermique sous  $\text{NH}_3$  augmente la densité de défauts, entraînant une baisse du photocourant. Ce phénomène est observé à partir de 24h de traitement thermique sous  $\text{NH}_3$ . Concernant les échantillons co-alliés, les analyses XPS ont montré qu'en plus de l'azote en position interstitiel, on obtient de l'azote en position substitutionnelle. D'après les travaux de Di Valentin *et al.*, cet azote substitutionnel introduit des niveaux d'énergies plus proche de la bande de valence ( $\sim +0,14$  eV). Ainsi, une hybridation entre les orbitales N 2p et O 2p devient possible, permettant de réduire l'énergie du gap et donc d'absorber des photons à des longueurs d'onde plus importantes. La meilleure activité dans le visible observée sur les courbes d'EQE des échantillons co-alliés peut provenir d'une hybridation entre les orbitales de l'azote et de l'oxygène, formant un continuum d'énergie et non plus des états localisés, source de recombinaison.

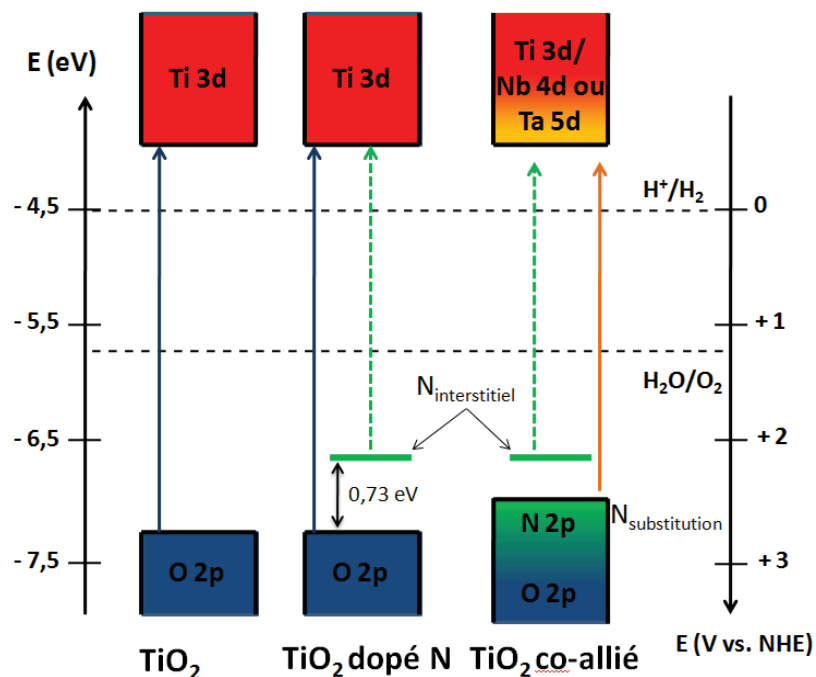


Figure III.19 : Schéma de la structure de bande des échantillons non dopés, dopés N et co-alliés

De plus, les structures co-alliées devraient présenter moins de défauts structuraux, du fait de l'introduction concomitante d'anions  $\text{N}^{3-}$  et de cations  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$ , qui permet une compensation de l'excès de charges introduites. D'après les travaux de Brancho et Bartlett, cette compensation de charges est idéale lors d'une introduction stœchiométrique des anions et des cations dopants[24]. Il est néanmoins difficile de quantifier le rapport des dopants cations/anions dans nos matériaux. Les analyses par XPS ont

montré que la quantité de dopants cationiques est bien supérieure à celles des dopants anioniques. Néanmoins, l'XPS ne renseigne que sur les premiers nanomètres en surface de l'échantillon.

Les travaux de Palgrave *et al.* qui ont étudié la diffusion de l'azote dans un film de  $\text{TiO}_2$  en fonction du temps de traitement thermique apportent quelques éléments de réponse[25]. Leur étude par *Secondary ion mass spectrometry* (SIMS) montre que la diffusion de l'azote est lente et la quantité augmente avec la durée de traitement thermique. De plus, d'après leur étude, le coefficient de diffusion de l'azote en position interstitielle est supérieur à celui de l'azote substitutionnel. En conséquence, l'azote interstitiel peut diffuser plus en profondeur dans les nanotubes comparativement à l'azote substitutionnel. Graciani *et al.* ont effectué une étude théorique par *DFT* du  $\text{TiO}_2$  dopé à l'azote[26]. Leurs travaux suggèrent que parallèlement à la diffusion de l'azote de la surface vers le cœur de l'échantillon, les lacunes d'oxygène diffusent du cœur vers la surface. D'après ces informations, on peut émettre l'hypothèse que le rapport des dopants cations/anions dans les matériaux co-alliés est plus proche de 1 après 12h de traitement thermique sous  $\text{NH}_3$ , qu'après 6h ou 24h, dû aux meilleures performances dans le visible. La baisse d'activité observée dans l'UV et le visible après 24h de calcination peut être due à un excès d'azote, ainsi qu'à une accumulation de défauts (lacunes d'oxygène) vers la surface.

## C. Conclusion

Le dopage cationique par anodisation de feuilles d'alliages s'avère être une bonne méthode pour doper cationiquement les nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . Ceci a été confirmé d'après les analyses Rietveld, qui ont mis en évidence un élargissement de la maille cristalline du  $\text{TiO}_2$ , conséquence de la substitution d'atomes de titane par des atomes dopants Nb ou Ta. Les cartographies par MET-EDX indiquent que ces dopants sont répartis sur toute la longueur des nanotubes, mais ont également révélé certaines zones fortement concentrées, traduisant une inhomogénéité provenant probablement des feuilles d'alliages.

Afin d'introduire de l'azote dans les nanotubes, nous avons effectué un traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$  sous ammoniac. Pour favoriser l'insertion de l'azote dans la maille du  $\text{TiO}_2$ , nous avons adapté le traitement thermique d'après des analyses ATG en ajoutant une étape de nettoyage thermique ( $450^\circ\text{C}$ ). Les analyses XPS indiquent que cet azote est en position interstitielle. Lorsque ce nettoyage est effectué sous atmosphère non oxydante ( $\text{N}_2$ ), l'XPS suggère une plus grande concentration d'azote. Néanmoins les mesures de voltammétrie cyclique de ces échantillons montrent une pauvre activité photoélectrochimique, possiblement due à la rupture de l'interface  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ . Lorsque cette étape de nettoyage thermique est effectuée sous air, l'XPS indique une plus faible quantité d'azote dans la maille du

TiO<sub>2</sub>, qui permet des transitions dans le visible, d'après les mesures d'efficacité quantique externe. Ceci est la conséquence de niveaux d'énergie introduits dans le *gap*, du au dopage à l'azote. En faisant varier la durée de traitement thermique sous NH<sub>3</sub>, il est possible de modifier la concentration de dopants N. Les mesures de voltammétrie cyclique suggèrent une baisse du photocourant lorsqu'un excès d'azote est introduit (24h NH<sub>3</sub>) due à une importante densité de défauts agissant comme centres de recombinaison.

La synthèse de nanotubes co-alliés (Nb,N) et (Ta,N) est effectuée par anodisation de feuille d'alliage, suivie d'un traitement thermique sous ammoniac. Les analyses XPS confirment la présence de dopants dans la composition chimique des nanotubes, avec notamment de l'azote en substitution de l'oxygène, en plus de l'azote en position interstitielle. L'activité photoélectrochimique de ces échantillons évaluée par voltamétrie cyclique et efficacité quantique externe suggère une meilleure activité dans le visible comparativement aux échantillons dopés N. Ceci est attribué à une hybridation entre les orbitales de l'oxygène et de l'azote en position substitutionnelle, permettant de former un continuum d'énergie réduisant l'énergie de la bande interdite. Des mesures de spectroscopie UV-vis ont effectivement montré une transition (~470 nm) attribué à un second *gap* de ces matériaux.

Ces résultats mettent ainsi en évidence l'intérêt de co-allier le TiO<sub>2</sub> pour étendre son activité photoélectrochimique dans le visible de manière plus efficace comparativement à une approche de monodopage. En plus d'une réduction de l'énergie de la bande interdite, l'introduction concomitante d'anions N<sup>3-</sup> et de cations M<sup>5+</sup> (M=Nb ou Ta) doit permettre d'obtenir un matériau final plus stable, dû à la compensation des charges introduites par ces dopants.

---

## Références bibliographiques

- [1] J. Arbiol *et al.*, "Effects of Nb doping on the TiO<sub>2</sub> anatase-to-rutile phase transition," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 2, p. 853, 2002.
- [2] T. M. Breault and B. M. Bartlett, "Composition Dependence of TiO<sub>2</sub>:(Nb,N)-x Compounds on the Rate of Photocatalytic Methylene Blue Dye Degradation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 17, pp. 8611–8618, May 2013.
- [3] M. Bönisch *et al.*, "Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 14, no. 5, p. 55004, Mar. 2013.
- [4] A. Ghicov *et al.*, "Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 1080–1082, 2006.
- [5] Y.-C. Nah, I. Paramasivam, and P. Schmuki, "Doped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications," *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 13, pp. 2698–2713, Sep. 2010.
- [6] Y. Zhang, Q.-B. Ma, L. Gao, and E. J. M. Hensen, "Preparation and photoelectrochemical properties of nitrogen doped nanotubular TiO<sub>2</sub> arrays," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 282, pp. 174–180, Oct. 2013.
- [7] Y. Wang, C. Feng, Z. Jin, J. Zhang, J. Yang, and S. Zhang, "A novel N-doped TiO<sub>2</sub> with high visible light photocatalytic activity," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 260, no. 1–2, pp. 1–3, Dec. 2006.
- [8] G. M. Ingo, S. Dirè, and F. Babonneau, "XPS studies of SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> powders prepared by sol gel process." *Applied Surface Science*, 1993.
- [9] C. Kim, S. Kim, J. Lee, J. Kim, and J. Yoon, "Capacitive and Oxidant Generating Properties of Black-Colored TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Fabricated by Electrochemical Self-Doping," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 14, pp. 7486–7491, Apr. 2015.
- [10] P.-O. Larsson, A. Andersson, L. R. Wallenberg, and B. Svensson, "Combustion of CO and toluene; characterisation of copper oxide supported on titania and activity comparisons with supported cobalt, iron, and manganese oxide," *J. Catal.*, vol. 163, no. 2, pp. 279–293, 1996.
- [11] F. Lange, H. Schmelz, and H. Knözinger, "An X Ray photoelectron spectroscopy study of oxides of arsenic supported on TiO<sub>2</sub>." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1991.
- [12] J. Lynch, C. Giannini, J. K. Cooper, A. Loiudice, I. D. Sharp, and R. Buonsanti, "Substitutional or interstitial site-selective nitrogen doping in TiO<sub>2</sub> nanostructures," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 13, pp. 7443–7452, 2015.
- [13] B. Yuan, Y. Wang, H. Bian, T. Shen, Y. Wu, and Z. Chen, "Nitrogen doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with high photoelectrochemical activity for photocatalytic applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 523–529, Sep. 2013.
- [14] L. Zeng, W. Song, M. Li, X. Jie, D. Zeng, and C. Xie, "Comparative study on the visible light driven photocatalytic activity between substitutional nitrogen doped and interstitial nitrogen doped TiO<sub>2</sub>," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 488, pp. 239–247, Nov. 2014.
- [15] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides," *science*, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271, 2001.
- [16] D. . Sarma and C. N. R. RAO, "XPES studies of oxides of second- and third-row transition metals including rare earths." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1980.
- [17] A. Kubacka, G. Colón, and M. Fernández-García, "Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO<sub>2</sub>-anatase: A real alternative for visible light-driven photocatalysts," *Catal. Today*, vol. 143, no. 3–4, pp. 286–292, May 2009.
- [18] B. Mei *et al.*, "Beneficial effect of Nb doping on the photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-polyheptazine hybrids," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, pp. 48–53, Oct. 2013.
- [19] M. Salari, K. Konstantinov, and H. K. Liu, "Enhancement of the capacitance in TiO<sub>2</sub> nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 13, p. 5128, 2011.
- [20] J. Wang *et al.*, "Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanobelts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 34, pp. 12290–12297, Sep. 2009.

- [21] M. Yang, H. Jha, N. Liu, and P. Schmuki, "Increased photocurrent response in Nb-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 39, pp. 15205–15208, Sep. 2011.
- [22] X. Zhang *et al.*, "The role of oxygen vacancy-Ti<sup>3+</sup> states on TiO<sub>2</sub> nanotubes' surface in dye-sensitized solar cells," *Mater. Lett.*, vol. 100, pp. 51–53, Jun. 2013.
- [23] C. Di Valentin *et al.*, "N-doped TiO<sub>2</sub>: Theory and experiment," *Chem. Phys.*, vol. 339, no. 1–3, pp. 44–56, 2007.
- [24] J. J. Branco and B. M. Bartlett, "Challenges in Co-Alloyed Titanium Oxynitrides, a Promising Class of Photochemically Active Materials," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 21, pp. 7207–7217, Nov. 2015.
- [25] R. G. Palgrave, D. J. Payne, and R. G. Egdell, "Nitrogen diffusion in doped TiO<sub>2</sub> (110) single crystals: a combined XPS and SIMS study," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 44, pp. 8418–8425, Nov. 2009.
- [26] J. Graciani, L. J. Álvarez, J. A. Rodríguez, and J. F. Sanz, "N Doping of Rutile TiO<sub>2</sub> (110) Surface. A Theoretical DFT Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 7, pp. 2624–2631, Feb. 2008.





## **Chapitre 4 : Dépôt de co-catalyseurs**



---

## Sommaire

|  |     |
|--|-----|
| <b>Introduction</b> .....  | 151 |
| <b>A. Dépôt de co-catalyseurs par ablation laser pulsé</b> ..... | 152 |
| 1. Généralités.....  | 152 |
| 2. Mécanismes mis en jeu lors de l'ablation laser pulsé .....    | 153 |
| 2.1 Interaction laser-matière.....                               | 153 |
| 2.2 Nucléation et croissance des nanoparticules .....            | 154 |
| 3. Préparation des matériaux .....                               | 156 |
| 3.1 Dispositif expérimental .....                                | 156 |
| 3.2 Paramètres de dépôts.....                                    | 157 |
| <b>B. Caractérisation des matériaux</b> .....                    | 158 |
| 1. Etude structurale des dépôts .....                            | 158 |
| 2. Morphologie des co-catalyseurs.....                           | 159 |
| 3. Répartition des nanoparticules dans les nanotubes .....       | 161 |
| 4. Composition chimique des co-catalyseurs .....                 | 164 |
| 4.1 Influence de l'atmosphère de dépôt.....                      | 164 |
| 4.2 Décapage ionique XPS.....                                    | 166 |
| 4.3 Influence de l'exposition à l'électrolyte .....              | 169 |
| 5. Conclusion partielle sur les caractérisations.....            | 170 |
| <b>C. Activité photoélectrochimique</b> .....                    | 171 |
| 1. Paramètres expérimentaux .....                                | 171 |
| 2. Dépôt sur nanotubes de TiO <sub>2</sub> .....                 | 171 |
| 2.1 Méthode de comparaison des échantillons.....                 | 171 |
| 2.2 Influence de l'atmosphère de dépôt.....                      | 175 |
| 2.3 Influence de la composition chimique de la cible .....       | 177 |
| 2.4 Efficacité quantique externe.....                            | 178 |
| 3. Caractérisations complémentaires .....                        | 182 |
| 3.1. Propriétés opto-électroniques.....                          | 182 |

|   |            |
|---|------------|
| 3.2 Evaluation des transferts de charges .....  | 183        |
| 3.3 Stabilité des photoanodes.....  | 187        |
| 4. Dépôt de cobalt sur nanotubes co-alliés.....   | 188        |
| 4.1 Paramètres de synthèse .....  | 189        |
| 4.2 Voltamétrie cyclique et EQE.....  | 189        |
| <b>D. Productions d'hydrogène et d'oxygène .....</b>                                      | <b>192</b> |
| 1. Dispositif expérimental .....  | 192        |
| 2. Résultats expérimentaux .....  | 195        |
| 2.1 Influence du pH de l'électrolyte .....  | 195        |
| 2.2 Influence des co-catalyseurs sur la production d'H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> ..... | 198        |
| 2.3 Production d'H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> sous lumière visible .....                | 200        |
| <b>E. Conclusion .....</b>  | <b>202</b> |
| <b>Références Bibliographiques .....</b>  | <b>204</b> |

## Introduction

Ce chapitre résume les travaux visant à améliorer la cinétique de l'OER en déposant un co-catalyseur sur les nanotubes de TiO<sub>2</sub>. Cette réaction implique le transfert de 4 électrons, à travers plusieurs intermédiaires réactionnels. La cinétique de la réaction est donc lente, et nécessite de fortes surtensions, due à la formation d'intermédiaires et aux énergies d'activations nécessaires à atteindre[1]. Par conséquent, l'utilisation d'un catalyseur d'OER devrait diminuer l'énergie d'activation de la réaction, accélérer la cinétique et abaisser la surtension anodique.

Les catalyseurs d'OER présentant la meilleure activité sont les oxydes d'iridium[2] et de ruthénium[3]. Du fait de leurs disponibilités limitées, ces matériaux présentent des coûts de production élevés, rendant difficile une industrialisation rentable du procédé. Notre choix s'est donc porté sur des catalyseurs à base de cobalt et de nickel, puisque ces métaux de transition sont beaucoup plus abordables, et leurs oxydes ont déjà montré de bonnes propriétés de catalyseurs d'oxydation[4,5]. L'originalité de notre approche réside dans la méthode de dépôt de co-catalyseurs utilisée. En effet, nous avons choisi d'adopter la méthode d'ablation laser pulsée (ALP) pour la déposition de nanoparticules (NPs) sur les nanotubes de TiO<sub>2</sub>.

En plus de permettre la décoration des NTs en une seule étape, l'ALP permet de déposer des NPs ultra-pures (exemptes d'impuretés résiduelles provenant des précurseurs ou réactifs chimiques), très adhérentes et souvent cristallisées à la température ambiante (grâce à l'énergie relativement élevée des espèces ablatées)[6,7]. Toutes ces caractéristiques permettront d'étudier la performance ultime des NPs déposées par ALP. De plus, en faisant varier certains paramètres expérimentaux de l'ALP, on peut contrôler la taille (de quelques nms à ~20 nm) des NPs et leur composition chimique.

Après une description de la technique de l'ablation laser pulsée, nous aborderons les différents paramètres de synthèse mis en œuvre pour la préparation de matériaux TiO<sub>2</sub>/co-catalyseurs. Nous avons entre autres, étudié l'influence de l'atmosphère de dépôt sur la composition chimique et les performances PEC des co-catalyseurs à base de cobalt et de nickel, ainsi que l'influence de la quantité de co-catalyseurs sur l'activité PEC des matériaux préparés. Enfin, nous avons évalué les productions d'hydrogène et d'oxygène des différentes photoanodes, en couplant une micro chromatographie en phase gazeuse au montage photoélectrochimique.

## A. Dépôt de co-catalyseurs par ablation laser pulsé

### 1. Généralités

L'ablation laser pulsé est une technique élégante permettant le dépôt de couches minces ou de nanoparticules, utilisant des lasers à fortes puissances. De ce fait, cette méthode a vu le jour à partir des années soixante, peu après le développement et l'émergence des premiers lasers. Historiquement, l'ablation laser pulsé fut développé en 1965 par H.M Smith et A.F Turner[8]. Ce n'est qu'à partir de la fin des années 80 que cette technique de dépôt fut l'objet d'une attention particulière, après que Dijkamp *et al.* réussirent à mettre au point une couche mince d'oxyde supraconducteur à haute température critique, à la composition complexe :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [9]. Depuis cette découverte, et grâce aux progrès technologiques (puissance laser, chambres à vide performantes...), l'ablation laser pulsé est devenue une méthode de dépôt privilégiée en laboratoire permettant d'élaborer des matériaux complexes, notamment dû au fait que cette technique permet de reproduire fidèlement la composition stœchiométrique du matériau cible au substrat, dans la plupart des cas[10]. Outre la possibilité de déposer des couches minces, l'ablation laser pulsée est également utilisée pour la synthèse de nanotubes de carbone[11], de nanoparticules, ayant des applications diverses (senseurs, optoélectronique...)[12]-[14].

Le principe général de l'ablation laser pulsée est relativement simple, et consiste à focaliser un laser sur un matériau cible que l'on souhaite déposer, dans une enceinte sous vide ou sous pression partielle de gaz divers. Si la densité énergétique des impulsions laser est suffisante, une partie de la matière est ablatée et éjectée, créant une plume de plasma contenant des espèces diverses (électrons, ions, espèces neutres...). Un substrat est placé en face de la cible, où la matière ablatée vient s'y condenser, et la nucléation et la croissance de nanoparticules s'effectuent. La **Figure IV.1** présente le schéma de principe d'une enceinte d'ALP.

Les intérêts de cette technique de dépôt sont multiples. C'est un procédé versatile qui permet une grande variété de type de dépôt (oxydes, nitrures, carbures, métaux ...) dépendamment de la cible et de la nature de l'atmosphère utilisée (vide, atmosphère neutre ou réactive...), sous une large gamme de pression. Les dépôts effectués grâce à cette méthode sont de très bonne qualité, avec des films déposés extrêmement purs comparés aux méthodes chimiques de dépositions.

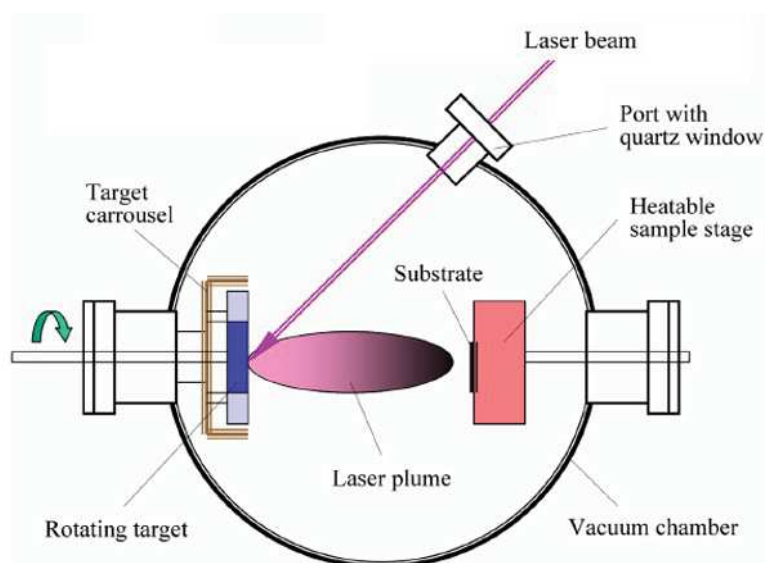


Figure IV.1 : Schéma descriptif de l'enceinte d'ablation laser pulsé

## 2. Mécanismes mis en jeu lors de l'ablation laser pulsé

### 2.1 Interaction laser-matière

Contrairement à la simplicité du montage d'une enceinte ALP, les phénomènes physiques mis en jeu lors du procédé ALP sont très complexes. La première étape de l'ALP consiste à irradier un matériau "cible", qui constitue la matière à déposer, avec un laser de forte intensité. La nature du mécanisme mis en jeu durant l'interaction laser-matière va principalement dépendre de la quantité d'énergie reçue par le matériau cible, qui est fonction de plusieurs caractéristiques du laser, notamment sa fluence, ou son intensité. La fluence ( $F$ ) n'est autre que l'énergie ( $E$ ) de l'impulsion laser reçue par unité de surface ( $S$ ), tandis que l'intensité ( $I$ ) correspond à une énergie ( $E$ ) par unité de surface ( $S$ ) et de temps ( $t$ ):

$$F = \frac{E}{S} \quad (\text{équation IV.1})$$

$$I = \frac{E}{t.S} \quad (\text{équation IV.2})$$

La fluence  $F$  s'exprime typiquement en  $\text{J.cm}^{-2}$ , tandis que l'intensité s'exprime en  $\text{W.cm}^{-2}$ .

Lorsqu'un laser irradie une cible métallique, une partie du rayonnement incident est réfléchi et l'autre partie est absorbée. La profondeur de pénétration optique  $\delta$  va dépendre du coefficient d'absorption  $a$  du matériau cible :



$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad (\text{équation IV.3})$$

La cible absorbe l'énergie des photons incidents, qui est transférée sous forme thermique par des processus de collisions entre les électrons. Cette énergie, dissipée sous la forme de chaleur, crée un gradient de température, dont l'épaisseur  $l_T$  va dépendre de la durée de l'impulsion laser  $\tau$ , et de la diffusivité thermique  $D_T$  du matériau cible :

$$l_T = \sqrt{D_T \tau} \quad (\text{équation IV.4})$$

La cible subit alors une transition de phase à sa surface, entrant en fusion et, lorsque la température excède la température de vaporisation du matériau cible, l'ablation se produit. C'est un processus photo-thermique hors équilibre. L'interaction laser-matière est également sous la forme de processus photo-chimique, où les photons incidents sont suffisamment énergétiques pour rompre les liaisons interatomiques. L'absorption des photons par le matériau cible va entraîner une transition de phase, directement de l'état solide à gazeux. Cette vapeur formée en surface de la cible forme une fine couche constituée d'une forte densité d'espèces : des électrons, des ions et des espèces neutres, appelés couche de *Knudsen*. Pour des irradiances relativement faibles (soit inférieure au seuil d'ablation), la vapeur formée à la surface de la cible va être transparente au rayonnement laser. En revanche, lorsque l'irradiance est supérieure au seuil d'ablation du matériau cible, la vapeur formée en surface de la cible va absorber une partie de ce rayonnement. Le seuil d'ablation du cobalt est d'environ  $1 \text{ J.cm}^{-2}$ [15], et d'environ  $0,6 \text{ J.cm}^{-2}$  pour le nickel[16]. L'interaction entre le rayonnement laser et la couche de *Knudsen* entraîne alors une ionisation des espèces après absorption photonique, ou par effet "*Bremsstrahlung* inverse" (ou avalanche électronique). Lorsque le champ électrique induit par un laser est suffisamment intense, il peut permettre l'accélération de certains électrons libres, qui peuvent alors ioniser un atome voisin par collision. Suite à l'impact, il en résulte deux électrons libres qui peuvent également ioniser d'autres atomes sous l'action du champ électrique, et ainsi de suite, d'où le terme "d'avalanche" électronique. Ce phénomène a pour conséquence une augmentation rapide de la quantité d'électrons et d'ions, entraînant le claquage initial et la formation d'un plasma.

## 2.2 Nucléation et croissance des nanoparticules

Les nanoparticules se forment au sein de la vapeur sursaturée générée lors la condensation du plasma durant son expansion. Des noyaux se forment, et leurs conditions de survie dépendent de l'énergie libre volumique  $\Delta\mu_v$  associée à la transition de phase liquide  $\rightarrow$  solide, et à l'énergie de surface  $\Delta\mu_s$ . La contribution volumique est énergétiquement favorable, mais les noyaux doivent vaincre la tension

de surface pour survivre. L'énergie libre  $\Delta G$  associée à la formation de nanoparticules s'exprime selon l'équation suivante :

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{équation IV.5})$$

avec :

$r$  le rayon du noyau

$\gamma$  la tension de surface

Il existe un rayon supercritique  $r^*$  à partir duquel la cohésion de surface est assurée, correspondant à un maximum de l'énergie libre. La **Figure IV.2** représente l'évolution de l'énergie libre en fonction du rayon des noyaux :

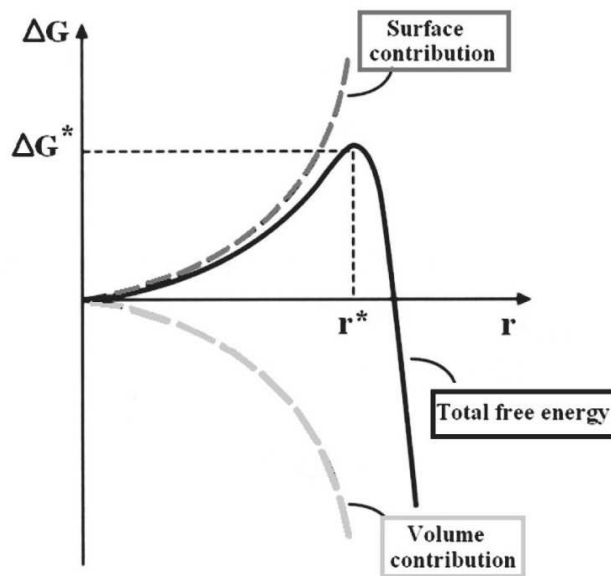


Figure IV.2 : Evolution de l'énergie libre en fonction du rayon des nucléi[17]

Ainsi, lorsque la barrière énergétique  $\Delta G^*$  est franchie, les nucléis survivent et peuvent croître. La croissance des nucléis sur le substrat peut se faire selon 3 modes (cf. **Figure IV.3**), qui dépendent de l'énergie de surface du substrat  $\gamma_{\text{substrat}}$ , du matériau déposé  $\gamma_{\text{nanoparticule}}$ , et de l'interface entre ces deux matériaux  $\gamma_{\text{interface}}$ .

- Le mode couche par couche (Frank-van der Merve), qui se produit lorsque :

$$\gamma_{\text{substrat}} > \gamma_{\text{nanoparticules}} + \gamma_{\text{interface}}$$

- Le mode îlots 3D (Volmer-Weber), qui se produit lorsque :

$$\gamma_{\text{substrat}} < \gamma_{\text{nanoparticules}} + \gamma_{\text{interface}}$$

- Le mode mixte, ou croissance de Stranski-Krastanov, qui se produit lorsque  $\gamma_{\text{nanoparticules}}$  et  $\gamma_{\text{substrat}}$  sont dépendant de l'épaisseur de la couche en croissance.

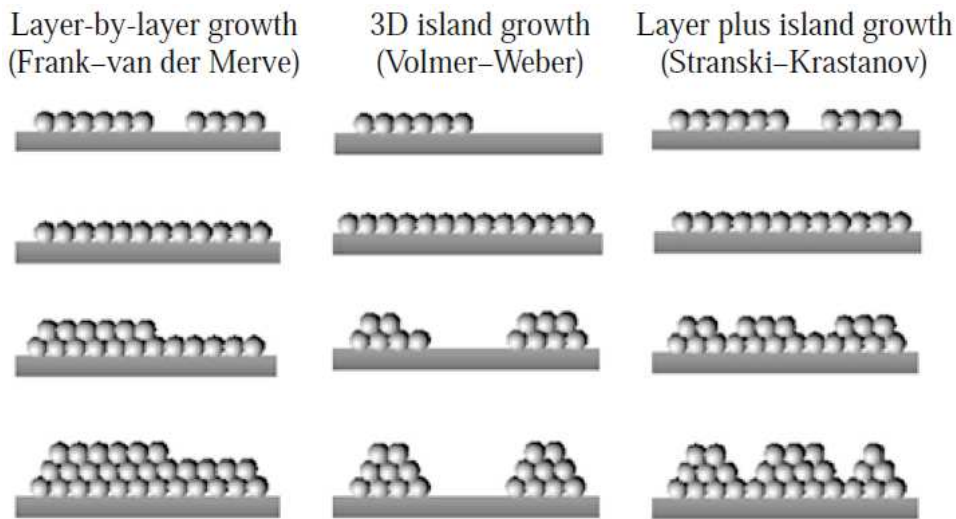
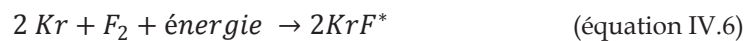


Figure IV.3 : Mécanismes de croissance lors de l'ablation laser pulsé[17]

### 3. Préparation des matériaux

#### 3.1 Dispositif expérimental

L'enceinte d'ablation laser pulsé est présentée sur la **Figure IV.4**. Le laser utilisé à l'INRS-EMT est un laser KrF. Un mélange gazeux à base de krypton et de fluor est excité au moyen d'une décharge électrique, apportant l'énergie suffisante pour produire un complexe  $\text{KrF}^*$ . Ce complexe a un temps de vie d'environ  $10^{-9}$  secondes, et se dissocie en krypton et fluor lorsqu'il retourne à l'état fondamental, accompagné d'une émission de photons à une longueur d'onde de 248 nm :



Le laser est focalisé sur la cible, avec un angle de  $45^\circ$ , et délivre des impulsions à une fréquence de 20 Hz. Nous avons utilisé 3 cibles différentes,

- Une cible cobalt/nickel (50/50), de pureté 99,99%
- Une cible de cobalt, de pureté 99,99%
- Une cible de nickel, de pureté 99,99%

Afin d'éviter la formation de cratères sur la cible, celle-ci est maintenue en rotation (5 rpm). Le laser est balayé sur la surface afin d'avoir une ablation uniforme de la cible. L'échantillon est également soumis à une rotation de 5 rpm, dans le sens inverse de la cible afin d'assurer une homogénéité du dépôt de nanoparticules. La distance entre la cible et l'échantillon est maintenue à 7 cm.



Figure IV.4: Enceinte d'ablation laser pulsée utilisée lors de dépôt de co-catalyseur sur nanotubes de  $\text{TiO}_2$

Pour déterminer la fluence du laser, nous avons mesuré la taille du *spot* ou la trace laissée après une impulsion laser, sur un papier millimétré placé sur la cible. L'aire du spot laser est de  $2,5 \text{ mm}^2$ . Nous avons également mesuré l'énergie de l'impulsion laser, qui est de 120 mJ. Ainsi, la fluence du laser est d'environ  $5 \text{ J.cm}^{-2}$ , ce qui est supérieur au seuil d'ablation du cobalt et du nickel.

### 3.2 Paramètres de dépôts

Avant d'effectuer un dépôt, on applique un vide dans l'enceinte de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-5}$  torr. S'en suit une étape de nettoyage de la cible, qui consiste à l'ablater durant 5 minutes. Durant cette étape, on place

un cache entre la cible et l'échantillon afin de protéger ce dernier. On réalise ensuite le dépôt, où la quantité de matière déposée est contrôlée par le nombre d'impulsions laser ( $N_{LP}$ ).

D'une manière générale, les oxydes de métaux de transition sont de meilleurs catalyseurs d'oxydation qu'à l'état métallique. Néanmoins certaines études montrent que certaines structures *core/shell* (métal/oxyde) peuvent présenter de bonnes propriétés catalytiques[18]. Pour induire différentes structures de co-catalyseurs, nous avons étudié trois atmosphères de dépôts, qui sont le vide ( $2,5 \cdot 10^{-5}$  torr), l'hélium (300 mtorr) et l'oxygène (300 mtorr). Ces dépôts ont été réalisés avec une cible CoNi (50:50). En augmentant le nombre d'impulsions laser  $N_{LP}$ , on augmente la taille des nanoparticules déposées et leur densité sur la surface du substrat. Plusieurs nombres d'impulsions laser ont été étudiés (500-2000-3500-5000-7500 et 10000), afin de déterminer une quantité optimale de co-catalyseur déposée. Lorsque le dépôt est terminé, l'enceinte est ramenée à pression atmosphérique avec de l'azote. Nous avons également effectué des dépôts avec une cible de cobalt, et avec une cible de nickel sous atmosphère d'oxygène (300 mtorr) afin d'étudier l'effet individuel de ces deux éléments sur les propriétés photoélectrochimiques. Enfin, des tests préliminaires ont été effectués sur des nanotubes co-alliés, avec la cible cobalt, sous oxygène. La **Table IV. 1** indique les dépôts effectués sur les nanotubes de  $TiO_2$  et sur les nanotubes co-alliés (Nb,N) et (Ta,N)

Table IV. 1 : Conditions de dépôts des différents échantillons préparés

| Nanotubes      | Cible        | Atmosphère | $N_{LP}$                                |
|----------------|--------------|------------|---|
| $TiO_2$        | CoNi (50:50) | Vide       | 500 - 2000 - 5000 - 10000               |
| $TiO_2$        | CoNi (50:50) | Hélium     | 500 - 2000 - 5000 - 10000               |
| $TiO_2$        | CoNi (50:50) | Oxygène    | 500 - 2000 - 5000 - 10000               |
| $TiO_2$        | Co           | Oxygène    | 500 - 2000 - 5000 - 10000               |
| $TiO_2$        | Ni           | Oxygène    | 500 - 2000 - 5000 - 10000               |
| $TiO_2$ (Nb,N) | Co           | Oxygène    | 500 - 2000 - 3500 - 5000 - 7500 - 10000 |
| $TiO_2$ (Ta,N) | Co           | Oxygène    | 500 - 2000 - 3500 - 5000 - 7500 - 10000 |

## B. Caractérisation des matériaux

### 1. Etude structurale des dépôts

L'ablation laser pulsé permet de produire des nanoparticules très pures, et souvent cristallisées à température ambiante. Il est plausible que les différentes atmosphères de dépôts utilisées induisent différentes phases cristallines des co-catalyseurs. Des analyses par DRX ont été mises en œuvre pour déterminer leur structure en fonction de l'atmosphère de déposition, représentées sur la **Figure IV.5**.

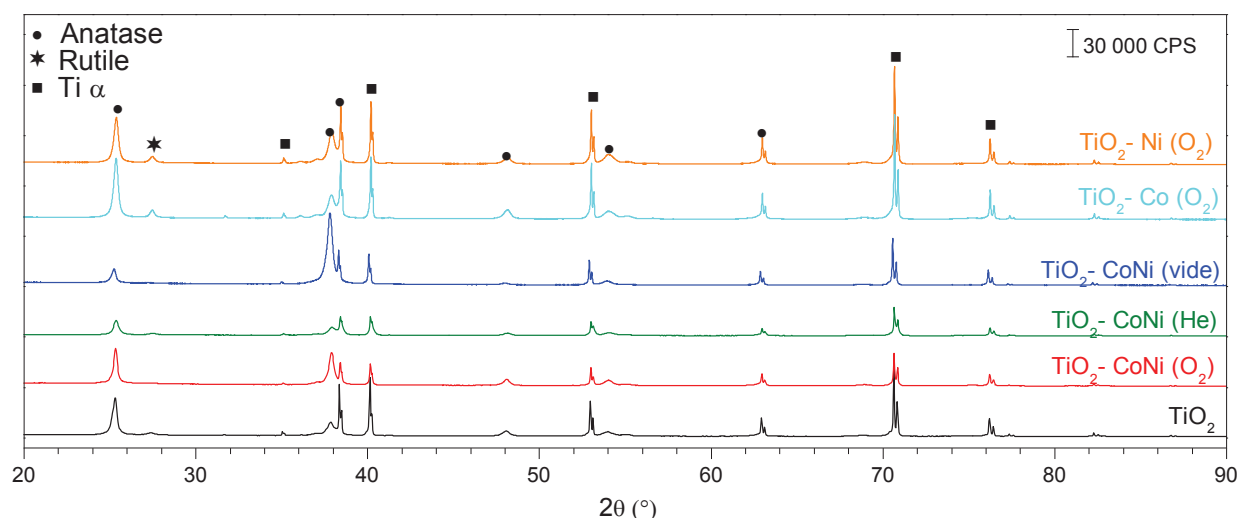


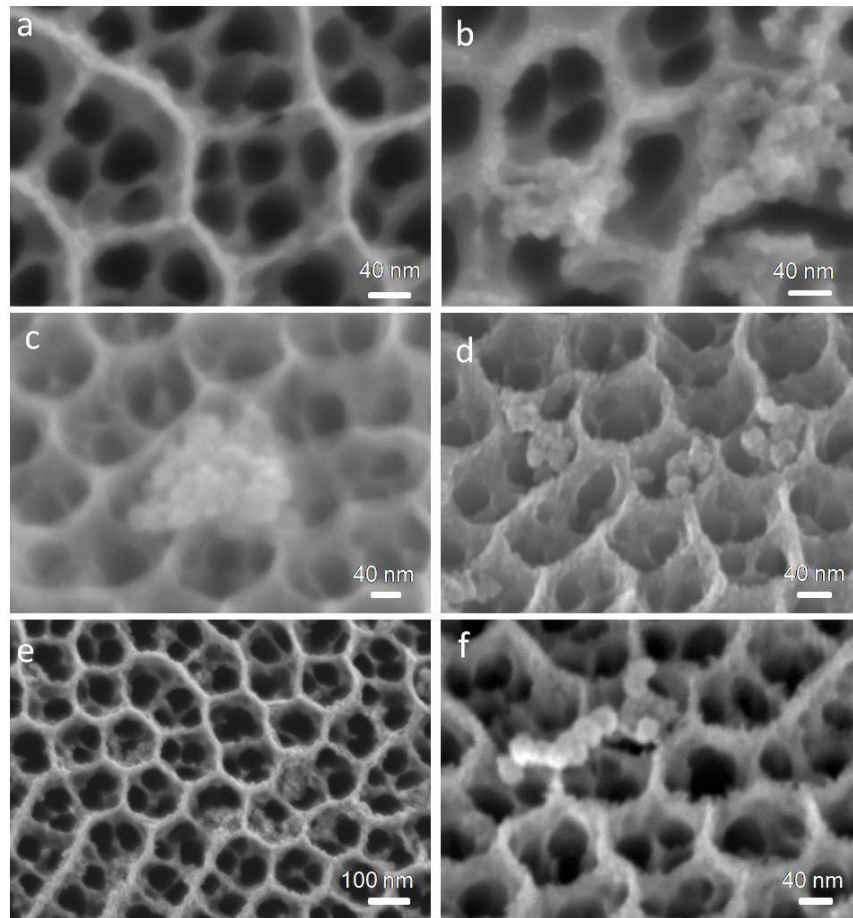
Figure IV.5 : Diffractogrammes des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  avec dépôts de CoNi effectués sous vide, hélium et oxygène

Etant donné que la DRX analyse le volume de l'échantillon, et que la quantité de  $\text{TiO}_2$  est largement supérieure à la quantité de co-catalyseurs déposée, les échantillons analysés en DRX sont les plus chargés en CoNi, cobalt, ou nickel ( $N_{LP}=10,000$ ). Néanmoins, aucun pic caractéristique du cobalt ou du nickel à l'état métallique ou oxydé n'a été observé sur les diffractogrammes de ces échantillons.

Afin de limiter la contribution volumique de l'échantillon analysé par DRX, nous avons également effectué des mesures en incidence rasante ( $\theta=2^\circ$ ). Ces diffractogrammes, non présentés, n'ont pas révélé de pics de diffraction caractéristiques du cobalt ou du nickel. Ceci suggère que les nanoparticules produites sont amorphes, ou alors que la quantité de co-catalyseurs reste trop faible par rapport à la quantité de  $\text{TiO}_2$  pour être détectées par DRX. Il est également possible que la taille moyenne des domaines cristallins soit trop faible, et que le signal soit "noyé" dans le bruit.

## 2. Morphologie des co-catalyseurs

La morphologie des co-catalyseurs a été étudiée par MEB. La **Figure IV.6** montre le sommet des nanotubes avant et après décoration par ablation laser pulsé avec la cible CoNi, effectuée dans les trois atmosphères étudiées, et avec les cibles Co et Ni sous atmosphère d'oxygène.

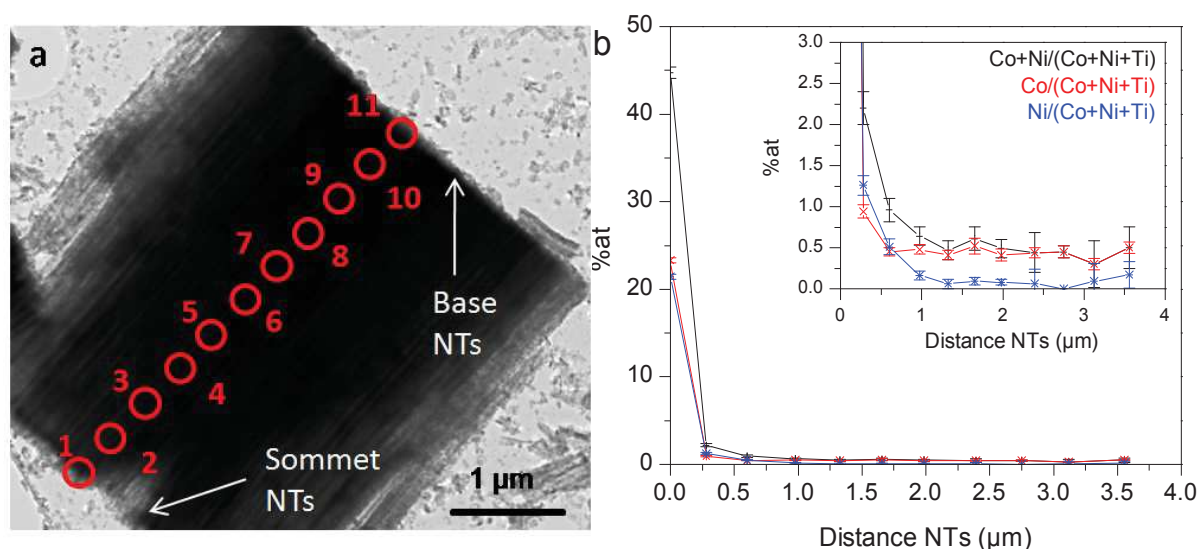


*Figure IV.6 : Clichés MEB du sommet de nanotubes (a) avant décoration et après décoration avec la cible CoNi sous (b) oxygène ( $N_{LP}=500$ ), (c) vide ( $N_{LP}=500$ ) et (d) hélium ( $N_{LP}=500$ ). Sommet des nanotubes après décorations avec (e) la cible Co ( $N_{LP}=10,000$ ) et (f) Ni ( $N_{LP}=2000$ )*

Pour tous les échantillons considérés, on observe des nanoparticules au sommet des nanotubes, qu'importe la nature de la cible ou l'atmosphère de dépôt. Ces nanoparticules ont tendance à s'agglomérer. Il est difficile d'estimer leur taille à partir de ces images, du fait de leur agglomération, mais également à cause de la résolution de ces images, limitant la possibilité de déterminer précisément leur diamètre. On peut néanmoins estimer que ces nanoparticules ont globalement une taille inférieure à 20 nm. L'atmosphère de dépôt ou la nature de la cible ne semble pas affecter significativement la taille des nanoparticules. La taille des nanoparticules dépend d'autres conditions opératoires (distance cible-échantillon, intensité du laser...). Il est néanmoins important de mentionner qu'à  $N_{LP}=10,000$ , on retrouve des NPs partout au sommet des nanotubes, alors qu'à  $N_{LP}=500$ , il faut examiner plusieurs zones de l'échantillon pour les observer au MEB.

### 3. Répartition des nanoparticules dans les nanotubes

Etant limité par la résolution du MEB pour observer les dépôts de co-catalyseurs, nous avons eu recours à la microscopie électronique en transmission pour obtenir de plus amples informations sur la morphologie et la répartition des nanoparticules déposées. L'échantillon analysé a subi un dépôt de CoNi sous 300 mtorr d'O<sub>2</sub>, à  $N_{LP}=20,000$ . Pour observer l'échantillon, nous avons simplement "gratté" l'électrode avec une pointe diamant afin de détacher les nanotubes. Les nanotubes détachés sont dispersés dans une goutte d'éthanol, puis déposés sur une grille de cuivre. La **Figure IV.7** présente les clichés MET de cet échantillon.



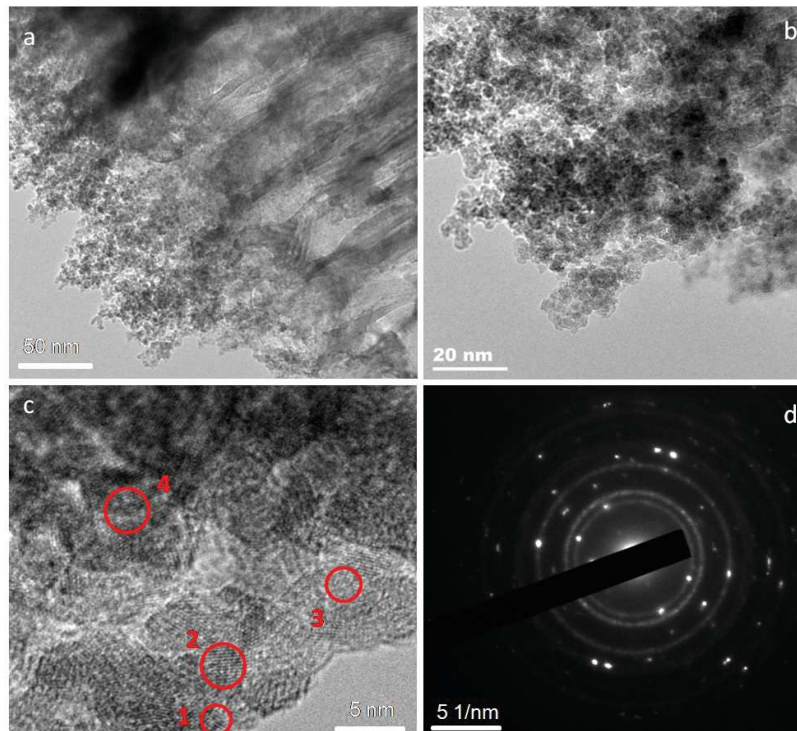
*Figure IV.7: (a) Photo TEM d'une portion complète de NTs de TiO<sub>2</sub> décorés avec des NPs de CoNi (300 mtorr O<sub>2</sub>;  $N_{LP}=20,000$ ). Les cercles rouges représentent les zones analysées par EDX. (b) Proportion de cations Co et Ni par rapport à la quantité de cations totale déterminée par EDX, en fonction de leur position dans les nanotubes (0 μm étant le sommet des NTs)*

La **Figure IV.7a** montre une portion complète de nanotubes. Les cercles rouges représentent les zones soumises à une analyse dispersive en énergie (EDX). Les quantités de cobalt, nickel et titane ont été déterminées par EDX à partir des raies K de ces éléments. La **Figure IV.7** représente la quantité de cobalt et de nickel par rapport à la quantité totale de cations (Co+Ni+Ti), en fonction de leur localisation dans les nanotubes. Au sommet des nanotubes (cercle rouge 1), la proportion de cations Co+Ni est importante, et atteint 44,7%<sub>at</sub>, avec respectivement 23,3%<sub>at</sub> de cobalt, et 21,4%<sub>at</sub> de nickel. Ceci confirme que l'ablation laser pulsé permet de restituer la stoechiométrie du matériau cible vers le substrat, puisque le rapport [Co]/[Ni] est proche de 1. La seconde zone analysée est à une distance de 280 nm du sommet des nanotubes, et la quantité de CoNi chute drastiquement, avec une proportion de 2,2%<sub>at</sub> par rapport à la quantité de cations totale. A une distance de 1 μm, la quantité de CoNi à l'intérieur des nanotubes ne varie



plus significativement, et se stabilise à une valeur d'environ 0,5%<sub>at</sub>. Ceci démontre que les NPs sont suffisamment petites pour pénétrer à l'intérieur des pores des nanotubes, recouvrant ainsi plus de surface, ce qui devrait être bénéfique pour catalyser l'OER.

La **Figure IV.8** montre un cliché MET où les nanotubes sont en haut à droite de l'image, avec le dépôt de nanoparticules de CoNi au centre de l'image. Ces nanoparticules s'agglomèrent, comme observé sur les clichés MEB de la **Figure IV.6**, sur une épaisseur allant de 50 à 100 nm. Pour avoir une meilleure idée de la morphologie de ces nanoparticules, la **Figure IV.8b** montre un zoom effectué sur le dépôt de CoNi au sommet des NTs. La meilleure résolution du MET permet d'estimer plus précisément le diamètre de ces nanoparticules, qui est d'environ 5 nm. Ce faible diamètre observé peut expliquer pourquoi aucun pic de diffraction n'a été associé au cobalt ou au nickel sur les diffractogrammes. Néanmoins, les **Figures IV.8c et d** apportent de plus amples informations sur la cristallinité des co-catalyseurs. On observe effectivement les plans atomiques, signes de la cristallisation des nanoparticules. Les distances interatomiques de plusieurs zones (représentées par les cercles rouge sur la **Figure IV.8c**) ont été mesurées, et sont résumées dans la **Table IV.2**. Ces distances interplanaires sont plutôt en bonne adéquation avec les plans (200) et (220) du CoO et du NiO.



*Figure IV.8 : (a,b,c) Photos TEM de NTs de TiO<sub>2</sub> décorés avec des NPs de CoNi (300 mtorr O<sub>2</sub>; N<sub>LP</sub>=20,000) et (d) cliché de diffraction effectué sur la zone de la photo c*

Table IV.2 : Distances interplanaires mesurées à partir du cliché MET de la figure IV.8c

| Zone | Distance interplanaire (Å) | Attribution                              |
|------|----------------------------|--|
| 1    | 2,07                       | CoO (200) - 2,13 Å<br>NiO (200) - 2,09 Å |
| 2    | 2,02                       |  |
| 3    | 2,00                       |  |
| 4    | 1,66                       | CoO (220) - 1,61 Å<br>NiO (110) - 1,48 Å |

Nous avons également effectué de la diffraction électronique sur les nanoparticules de la **Figure IV.8c**. Le cliché de diffraction montre des cercles, attribués aux différentes orientations cristallines des nanoparticules de CoNi, et des points correspondant aux plans diffractant du TiO<sub>2</sub>. Les rayons mesurés des cercles de diffraction sont reportés dans la **Table IV.3**. Ces valeurs sont comparées aux fiches *ICDD* du cobalt et du nickel, à l'état métallique ou sous forme d'oxyde. Les valeurs théoriques de distances interatomiques du CoO et du NiO sont en bonne corrélation avec les rayons mesurés sur le cliché de diffraction électronique

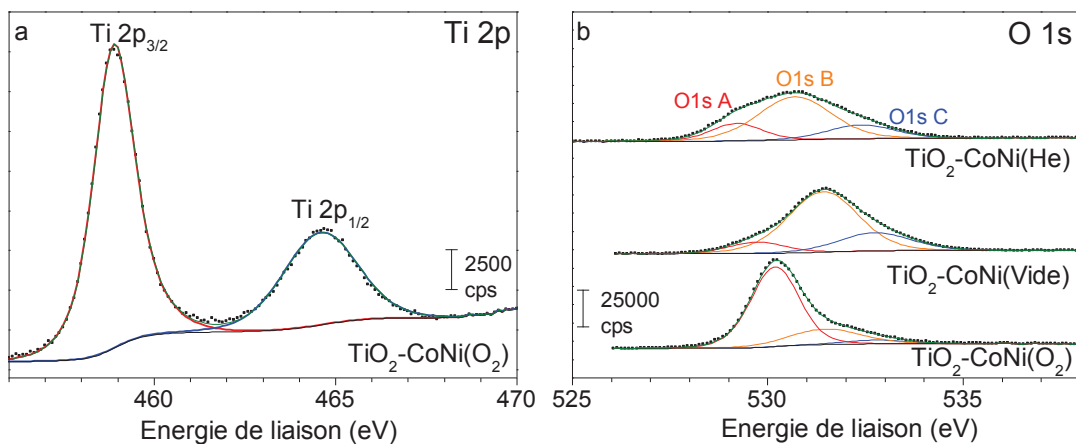
Table IV.3 : Rayons des cercles mesurés à partir du cliché de diffraction de la figure IV.8d

| Cercle | Rayon mesuré (Å) | Attribution                                    |
|--------|------------------|--|
| 1      | 2,495            | CoO ((111) - 2,459 Å)<br>NiO ((111) - 2,410 Å) |
| 2      | 2,147            | CoO ((200) - 2,130 Å)<br>NiO ((200) - 2,088 Å) |
| 3      | 1,544            | CoO ((220) - 1,506 Å)<br>NiO ((220) - 1,476 Å) |
| 4      | 1,279            | CoO ((311) - 1,284 Å)<br>NiO ((311) - 1,259 Å) |
| 5      | 1,085            | CoO ((400) - 1,065 Å)<br>NiO ((400) - 1,044 Å) |
| 6      | 0,986            | CoO ((331) - 0,977 Å)<br>NiO ((331) - 0,958 Å) |

## 4. Composition chimique des co-catalyseurs

### 4.1 Influence de l'atmosphère de dépôt

Pour étudier l'influence de l'atmosphère de dépôt sur la composition chimique des nanoparticules, nous avons analysé les échantillons par XPS. La **Figure IV.9** présente les spectres XPS des régions Ti 2p et O 1s de NTs de TiO<sub>2</sub> décorés avec des NPs de CoNi (N<sub>LP</sub>=10,000) sous hélium, vide et oxygène. On retrouve sur la **Figure IV.9a** le doublet Ti 2p avec des énergies de liaisons caractéristiques du Ti<sup>4+</sup> dans TiO<sub>2</sub>. Aucune autre contribution n'a été observée, indiquant que la composition chimique des NTs n'a pas été dégradée lors du dépôt de NPs par ablation laser pulsé. Les spectres Ti 2p des échantillons avec dépôt de CoNi sous vide et sous hélium (non-présentés ici) restent également inchangés après le dépôt de co-catalyseurs.



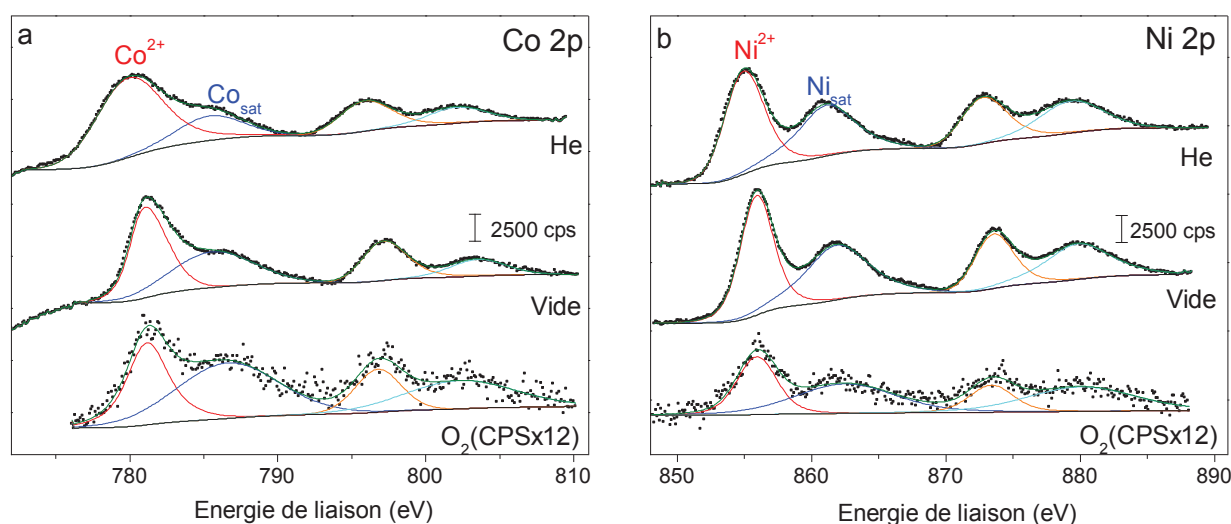
*Figure IV.9 : Spectre XPS des régions (a) Ti 2p et (b) O 1s des échantillons TiO<sub>2</sub>-CoNi (N<sub>LP</sub>=10,000) préparés sous les trois atmosphères en ablation laser pulsé*

Le spectre XPS de la région O 1s est présenté sur la **Figure IV.9b**. Pour chaque échantillon, on observe systématiquement trois contributions, dénotées O 1s A, O 1s B et O 1s C, dont les énergies de liaisons sont résumées dans la **Table IV.4**. Le pic O 1s A est attribué au Ti<sup>4+</sup> du TiO<sub>2</sub>, le pic O 1s B correspond à l'oxygène engagé dans les liaisons Ni-O et Co-O[19], et le pic O 1s C est attribué aux groupements hydroxyles de surface ainsi qu'aux contaminations carbonées (C=O, C-OH).

*Table IV.4 : Energies associées aux pics du spectre de la région O 1s des nanotubes de TiO<sub>2</sub> décorés avec les nanoparticules de CoNi préparés dans les trois atmosphères de dépôts étudiés.*

|                | O 1s A         | O 1s B         | O 1s C         |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Helium</b>  | 529,2 ± 0,4 eV | 530,7 ± 0,4 eV | 532,4 ± 0,4 eV |
| <b>Vide</b>    | 529,5 ± 0,4 eV | 531,4 ± 0,4 eV | 532,8 ± 0,4 eV |
| <b>Oxygène</b> | 530,0 ± 0,4 eV | 531,5 ± 0,4 eV | 532,8 ± 0,4 eV |

La **Figure IV.10** montre les spectres Co 2p et Ni 2p des nanotubes de TiO<sub>2</sub> décorés avec des NPs de CoNi sous les trois atmosphères de dépôt. La région Co 2p du spectre montre pour tous les échantillons un doublet Co 2p<sub>3/2</sub> et Co 2p<sub>1/2</sub> avec des énergies de liaisons respectivement de 780,4 ± 0,8 eV et 795,6 ± 0,7 eV, caractéristiques du Co<sup>2+</sup> dans CoO[16,17]. De plus, on observe deux pics satellites, à des énergies de liaisons de 785,9 ± 0,6 eV et 802,6 ± 0,8 eV, également caractéristiques du Co<sup>2+</sup> de l'oxyde CoO[22]. Sur le spectre Ni 2p, on observe un doublet Ni 2p<sub>3/2</sub> et Ni 2p<sub>1/2</sub> pour tous les échantillons, à des énergies de liaisons respectivement de 855,5 ± 0,6 eV and 873,0 ± 0,6 eV. Ce doublet est caractéristique du Ni<sup>2+</sup> de l'oxyde NiO. On retrouve également deux pics satellites, à 861,8 ± 0,7 eV et 879,7 ± 0,4 eV, également caractéristiques de Ni<sup>2+</sup>[19]. On peut remarquer que la quantité de CoO et NiO déposée sous oxygène est plus faible que sous vide ou sous hélium.



*Figure IV.10 : Spectres XPS des régions Co 2p et (b) Ni 2p des nanotubes de TiO<sub>2</sub> décorés avec NPs de CoNi sous les trois atmosphères étudiées*

Les spectres Co 2p et Ni 2p des échantillons décorés avec les cibles de cobalt et de nickel purs sous atmosphère d'oxygène (cf. **annexe 1**) n'ont pas montré de différences significatives, indiquant que les NPs déposées sont également oxydées en CoO et NiO. Les analyses XPS ont donc montré que les nanoparticules sont systématiquement oxydées sous la forme CoO et NiO, qu'importe l'atmosphère de dépôt employée. Cette oxydation des co-catalyseurs était attendue lorsque le dépôt de nanoparticules était effectué sous oxygène. Les échantillons préparés sous hélium et sous vide n'ont pas pu s'oxyder lors du dépôt par ablation laser pulsé, ceci pourrait provenir de leur exposition à l'air après dépôt. L'XPS n'analyse que les premiers nanomètres de surface des échantillons, par conséquent le cœur de ces échantillons peut avoir une composition chimique différente. Pour obtenir d'avantage de détails et confirmer ou infirmer cette

hypothèse, nous avons effectué un traitement *in situ* de décapage avec des ions  $\text{Ar}^+$  de la surface des nanoparticules préparées sous vide et sous oxygène.

## 4.2 Décapage ionique XPS

Cette étape de décapage ionique est effectuée au sein de l'appareil XPS sous un vide de  $5.10^{-6}$  mbar avec un courant de 10 mA, à une énergie de 1 KeV. Un spectre XPS est enregistré avant le début du décapage, puis après chaque décapage aux ions  $\text{Ar}^+$  (effectuée sur une durée de 5 min) pour un temps total de 15 minutes. La **Figure IV.11** présente le spectre XPS avant ( $t=0$ ) et après décapage ionique des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  décorés avec des nanoparticules de CoNi déposées sous vide.

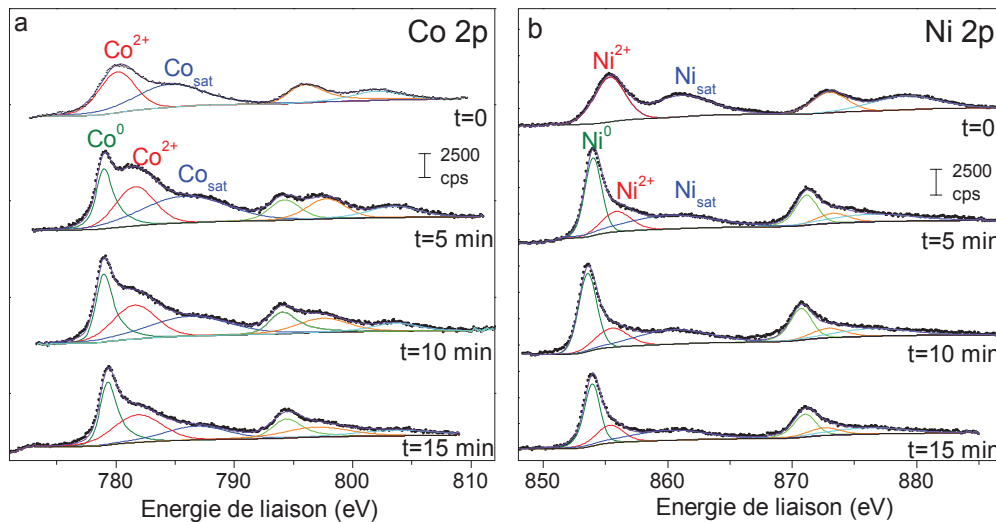
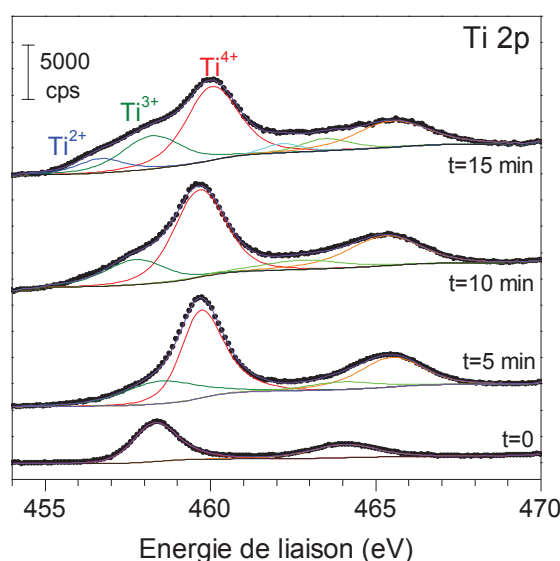


Figure IV.11 : Spectre XPS des régions (a) Co 2p et (b) Ni 2p d'un échantillon de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  avec dépôt de CoNi effectué sous vide. Le temps indique les différentes étapes de décapage aux ions  $\text{Ar}^+$

Avant l'attaque aux ions  $\text{Ar}^+$ , on retrouve les doublets Co 2p et Ni 2p caractéristiques du CoO et NiO. En revanche, après 5 minutes de décapage, on observe l'apparition d'un doublet supplémentaire sur ces deux spectres. Sur la région Co 2p, ce doublet est à une énergie de liaison de 779,0 eV et 794,2 eV, caractéristique du  $\text{Co}^0$ [24]. Ce nouveau doublet sur la région Ni 2p est observé à 853,9 eV et 871,1 eV, attribué au  $\text{Ni}^0$ [21,22]. Le même phénomène est observé sur les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  décorés avec des nanoparticules de CoNi déposées sous oxygène (cf. **annexe 2**). Une hypothèse permettant d'expliquer cet état métallique du cobalt et du nickel est que les nanoparticules présentent une structure *core/shell* (métal/oxyde). Lors des dépôts faits sous vide, il est probable d'obtenir ce type de structure, où les nanoparticules formées durant l'ablation laser sont à l'état métallique, et peuvent ensuite s'oxyder après exposition à l'air ambiant. Cet état métallique observé sur les échantillons préparés sous oxygène est plus

inattendu. Une seconde hypothèse peut être que les atomes d'oxygène sont préférentiellement chassés de la maille après le bombardement aux ions  $\text{Ar}^+$ , entraînant une réduction spontanée du cobalt et du nickel. Ce phénomène a déjà été observé par Bondarenka *et al.*[27]. De plus, le spectre de la région Ti 2p (cf. **Figure IV.12**) montre la présence de deux pics associés aux  $\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{2+}$  après les différentes phases de décapage ionique. Ceci indique bien que les cations peuvent se réduire spontanément, lorsque les atomes d'oxygène sont chassés de la maille après l'impact des ions  $\text{Ar}^+$ .



*Figure IV.12 : Spectres XPS de la région Ti 2p de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  avec dépôt de CoNi préparé sous vide, après les différentes étapes d'attaque aux ions  $\text{Ar}^+$*

Afin de vérifier si l'atmosphère de dépôt utilisée entraîne la formation de nanoparticules avec une structure *core/shell*, ou si l'état métallique du cobalt et du nickel provient uniquement de la réduction spontanée des cations après attaque aux ions  $\text{Ar}^+$ , nous avons étudié l'évolution de l'apparition de ces pics métalliques après les étapes de décapage ionique successives, pour les échantillons préparés sous vide et sous oxygène. La **Figure IV.13** présente les *ratios* de la quantité de cobalt à l'état métallique par rapport à la quantité de cobalt total ( $\text{Co}^{2+} + \text{Co}^0$ ) des échantillons préparés dans les deux atmosphères. Les mêmes *ratios* ont été calculés pour le nickel, à partir des résultats XPS précédents. Avant le début du décapage ionique, le *ratio*  $\text{Co}^0/\text{Co}_{\text{total}}$  est nul, indiquant l'absence de cobalt à l'état métallique (cf. **Figure IV.13a**). En revanche, après 5 minutes d'attaque aux ions  $\text{Ar}^+$ , ce *ratio* augmente significativement pour l'échantillon préparé sous vide, et reste nul pour l'échantillon préparé sous oxygène. Il faut attendre 10 minutes de décapage pour voir ce *ratio* augmenter pour l'échantillon préparé sous oxygène. Après 15 minutes de traitement aux ions  $\text{Ar}^+$ , ces *ratios* semblent se stabiliser pour ces deux échantillons, qui restent néanmoins significativement plus faibles pour l'échantillon préparé sous  $\text{O}_2$ .

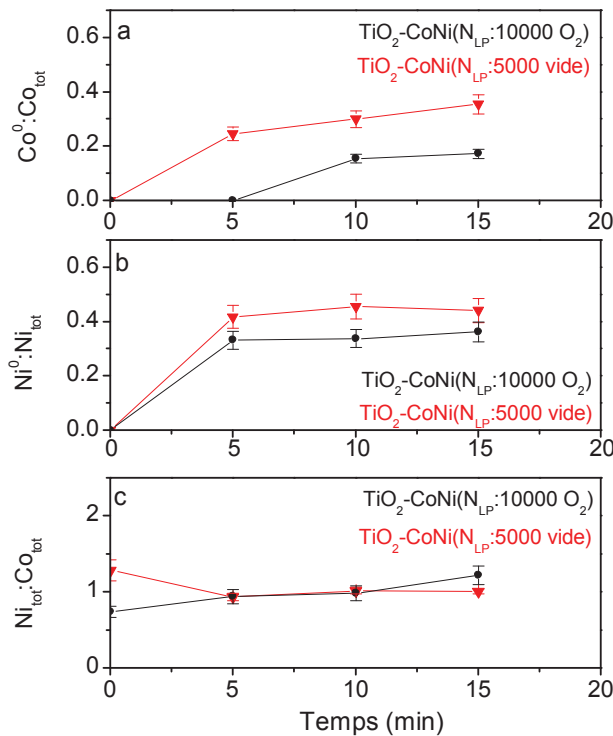


Figure IV.13 : Ratio de la quantité de (a) cobalt et de (b) nickel métallique par rapport à la quantité de cobalt totale et de nickel totale, et (c) quantité de nickel totale par rapport au cobalt total, en fonction du temps de décapage ionique.

Le ratio  $Ni^0/Ni_{total}$  visible sur la **Figure IV.13b** prend des valeurs positives après 5 minutes de décapage pour les échantillons préparés sous oxygène et sous vide. Ce ratio reste stable et n'évolue plus significativement après les étapes successives de traitement aux ions  $Ar^+$ . Il est néanmoins intéressant de noter que ce ratio est significativement plus élevé pour l'échantillon préparé sous vide, indiquant une plus grande quantité de nickel à l'état métallique. Par ailleurs, la **Figure IV.13c** montre le ratio de la quantité totale de nickel par rapport à la quantité totale de cobalt en fonction du temps de décapage ionique. Ce ratio est proche de 1, indiquant que les nanoparticules de CoNi produites par ablation laser pulsé conservent le rapport stoechiométrique de la cible utilisée.

Les pics associés au  $Co^0$  et  $Ni^0$ , observés sur les spectres XPS de l'échantillon préparé sous vide peuvent provenir de la réduction de ces éléments après l'enlèvement successif des atomes d'oxygène dans la maille. Néanmoins, le fait que l'état métallique du cobalt et du nickel apparait plus rapidement pour des étapes de décapage ionique identiques, et le fait qu'une plus grande quantité de  $Co^0$  et  $Ni^0$  soit observée sur l'échantillon préparé sous vide suggère que les nanoparticules préparées dans ces conditions contiennent initialement du cobalt et du nickel à l'état métallique, et donc une structure métal/oxyde (*core/shell*). Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature. On peut citer les travaux de Song *et al.* qui ont observé ce type de structure *core/shell* sur des nanoparticules de Zn/ZnO préparées par ablation laser

---

pulsé sous atmosphère inerte (argon)[28]. En revanche, les nanoparticules préparées sous atmosphère oxydante ne présentent probablement pas de structure *core/shell*, et cet état métallique observé peut être uniquement la conséquence de la réduction spontanée des cations après les attaques aux ions  $\text{Ar}^+$ .

Nous n'avons pas effectué ces analyses sur les nanoparticules préparées sous hélium, néanmoins il est très probable qu'elles présentent également cette structure *core/shell*, due au fait de l'atmosphère inerte employée.

### 4.3 Influence de l'exposition à l'électrolyte

Si l'atmosphère de dépôt influe sur la composition chimique des NPs, il est également possible que l'exposition à l'électrolyte soit susceptible de la modifier. L'électrolyte utilisé lors des tests PEC est à pH 12. En considérant la gamme de potentiel appliquée lors des tests PEC, les oxydes de cobalt et de nickel sont dans un domaine de stabilité dans ces conditions, d'après leur diagramme de *Pourbaix*. Afin de s'assurer que la composition chimique des NPs n'est pas affectée par l'exposition à l'électrolyte, des spectres XPS de la région Co 2p ont été réalisés sur les échantillons  $\text{TiO}_2(\text{Nb},\text{N})\text{-CoO}$  et  $\text{TiO}_2(\text{Ta},\text{N})\text{-CoO}$  ( $N_{\text{LP}}=10000$ ) avant et après les mesures photoélectrochimiques (CV + EQE), présentés sur la **Figure IV.14**. Manifestement, on n'observe pas de différence significative entre les spectres avant et après tests PEC pour ces deux échantillons. On retrouve le doublet Co 2p<sub>3/2</sub> ( $780,6 \pm 0,2$  eV) et Co 2p<sub>1/2</sub> ( $795,9 \pm 0,2$  eV) aux mêmes énergies de liaisons, avec les pics satellites caractéristiques du CoO. Néanmoins, on peut remarquer une forte baisse de l'intensité du signal après les mesures PEC, traduisant une plus faible quantité de catalyseur. En effet, les quantifications effectuées à partir de ces spectres indiquent qu'il y a 14,1%<sub>at</sub> de cobalt pour les deux échantillons co-alliés Nb,N et Ta,N avant les mesures photoélectrochimiques. Cette quantité diminue fortement après les tests PEC, avec 6,7%<sub>at</sub> pour l'échantillon co-allié (Ta,N) et 1,3%<sub>at</sub> pour l'échantillon co-allié (Nb,N). Cette diminution de la quantité de cobalt peut être due à une dissolution partielle des nanoparticules. Il est possible d'observer une acidification locale du pH aux alentours des nanotubes due à la consommation d' $\text{OH}^-$  pendant la réaction d'OER, pouvant entraîner cette dissolution partielle du cobalt. D'après le diagramme de *Pourbaix* du nickel (cf. **annexe 3**), il est très probable que ce phénomène se produise également avec cet élément. Les spectres XPS des régions Ti 2p, Nb 3d et Ta4d (cf. **annexe 4**) ne montrent pas de différence avant et après mesure PEC.



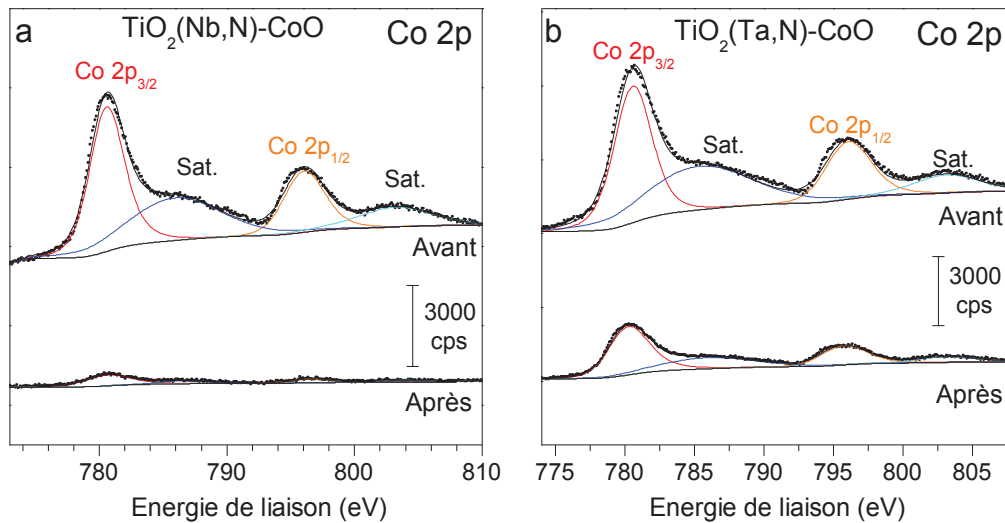


Figure IV.14 : Spectres XPS des régions Co 2p des échantillons de nanotubes co-alliés (a) Nb,N et (b) Ta,N avec dépôt de cobalt ( $N_{LP}=10,000$ ) avant et après les mesures photoélectrochimiques

## 5. Conclusion partielle sur les caractérisations

Les techniques d'analyses employées pour caractériser les nanotubes de  $TiO_2$  avec dépôt de CoNi ont permis de tirer plusieurs conclusions :

- Les nanoparticules ont un diamètre entre 5 et 20 nm d'après les observations MEB/MET
- Du fait de leur taille inférieure au diamètre interne des nanotubes, les nanoparticules peuvent entrer ou se former directement à l'intérieur des nanotubes.
- La quantité de nanoparticules est néanmoins plus importante au sommet des nanotubes qu'en profondeur.
- La DRX n'a pas permis de déterminer la phase cristalline des nanoparticules, probablement du au fait que la quantité de  $TiO_2$  est bien supérieure à la quantité de co-catalyseurs déposée. Etant donné que les nanoparticules sont relativement petites (5-20 nm), il est également probable que la taille des cristallites soit trop faible par rapport aux cristallites du  $TiO_2$  pour pouvoir être détectées en DRX. Néanmoins, la diffraction des électrons employée au MET a montré que les distances interatomiques des nanoparticules sont en adéquation avec les oxydes CoO et NiO
- Les analyses XPS confirment que les NPs de cobalt / nickel sont oxydés en CoO et NiO
- Les différentes atmosphères employées lors des dépôts par ablation laser pulsé influent sur la composition chimique des nanoparticules. Lorsque le dépôt est effectué sous

---

atmosphère inerte (vide ou hélium), les nanoparticules présentent une structure core/shell (métal/oxyde), tandis que les nanoparticules sont complètement oxydées lorsque l'atmosphère de dépôt est l'oxygène.

- L'exposition à l'électrolyte basique lors de tests PEC ne modifie pas la composition chimique des NPs. Néanmoins, la quantité de co-catalyseur diminue fortement après exposition à l'électrolyte, indiquant une probable dissolution partielle des NPs durant les tests PEC.

## C. Activité photoélectrochimique

### 1. Paramètres expérimentaux

D'après les diagrammes de *Pourbaix* du cobalt et du nickel (cf. **annexe 3**), ces éléments risquent d'être dissous en présence d'une solution acide. Nous avons donc réalisé les mesures de voltamétrie cyclique dans un électrolyte basique (0,01M NaOH + 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), dans une gamme de potentiel de -1,5 à -0,3 V. vs MSE. Un filtre AM1.5 est placé entre la source lampe Xénon et l'échantillon, avec une densité de puissance calibrée à 100 mW.cm<sup>-2</sup>. Pour déterminer l'activité photoélectrochimique dans la partie visible du spectre solaire, un filtre passe haut (400nm) est placé entre la source lumineuse et l'échantillon, avec une densité de puissance lumineuse calibrée à 70 mW.cm<sup>-2</sup>.

### 2. Dépôt sur nanotubes de TiO<sub>2</sub>

#### 2.1 Méthode de comparaison des échantillons

Les voltamogrammes dans le noir et sous lumière (filtre AM1.5, 100 mW.cm<sup>-2</sup>) des nanotubes de TiO<sub>2</sub> décorés avec les nanoparticules de CoNi préparées sous vide, hélium et oxygène ( $N_{LP}=10,000$ ) sont présentés sur les **Figure IV.15a et b**. Sur les voltamogrammes effectués dans le noir des échantillons préparés sous vide et sous hélium, on observe des pics anodiques (~0,5 V vs. RHE) et cathodiques (~0,35 V vs. RHE), pouvant provenir de l'oxydation et de la réduction du cœur métallique des nanoparticules de cobalt/nickel. On peut remarquer que sous illumination, ces pics d'oxydation et de réduction sont beaucoup plus prononcés. Sous illumination, la conduction électronique des nanotubes est meilleure du fait de la promotion d'électrons de la BV à la BC, donnant lieu à une augmentation de l'intensité de ce pic

de réduction. D'après le diagramme de *Pourbaix* (cf. **annexe 3**) et les résultats XPS indiquant une structure *core/shell*, les possibles réactions mises en jeu sont [29], [30] :

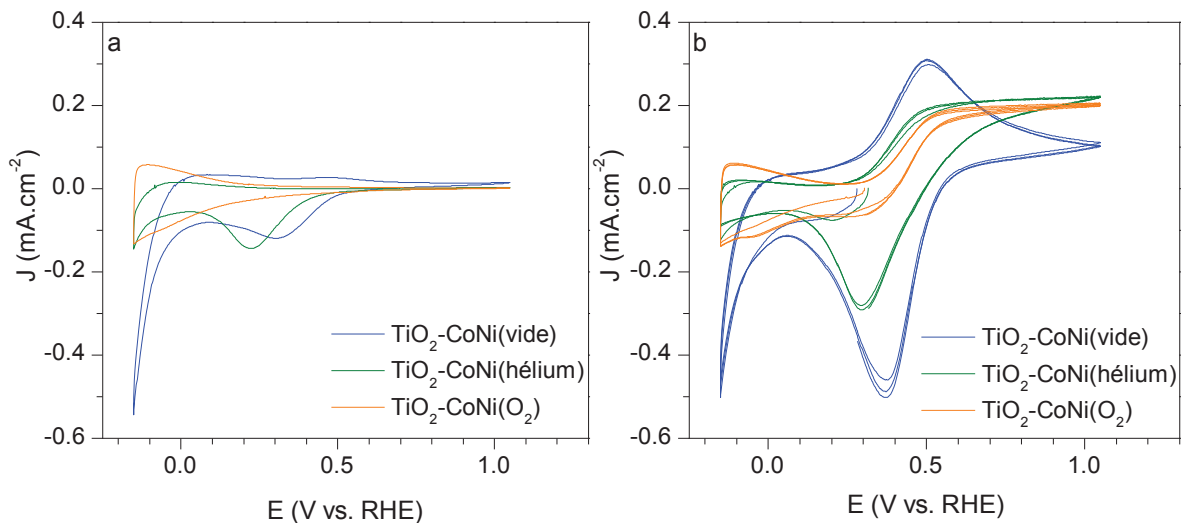
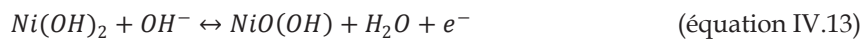
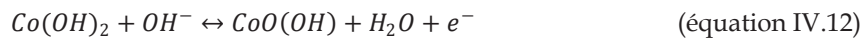
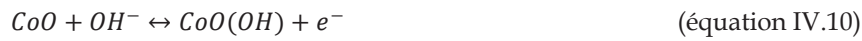


Figure IV.15 : Voltammogrammes (a) dans le noir et (b) sous lumière avec le filtre AM1.5 (100 mW.cm<sup>-2</sup>) des nanotubes de TiO<sub>2</sub> décorés avec nanoparticules de CoNi, préparées sous vide, hélium et oxygène ( $N_{LP}=10,000$ )

Les phénomènes de diffusion associés à ce pic d'oxydation (~0,5 V vs. RHE) biaisent la contribution du photocourant, notamment pour l'échantillon préparé sous vide (courbe bleu). On observe également un léger pic de réduction (~0,35 V vs. RHE) sur l'échantillon avec NPs de CoNi déposées sous oxygène, qui pourrait résulter de l'oxydation des NPs. Néanmoins, nous avons également observé ce pic sur des nanotubes de TiO<sub>2</sub> sans co-catalyseur. Ainsi, il est également possible que ce pic soit associé à la réduction d'une autre espèce. Etant donné que nous produisons de l'oxygène sur la photoanode, ce pic pourrait provenir de sa réduction. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons effectué des mesures de voltammétrie cyclique dans le noir en faisant buller un flux d'azote ou d'oxygène dans l'électrolyte, et en faisant varier la vitesse de balayage en potentiel. Ces mesures ont été effectuées sur un échantillon de nanotubes de TiO<sub>2</sub> avec et sans co-catalyseurs (CoNi déposés sous 300 mtorr d'O<sub>2</sub>). Pour des raisons de clarté, seuls les voltammogrammes de l'échantillon de référence mesurés sous O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> sont

présentés sur la **Figure IV.16**. Aux potentiels les plus positifs, ( $> 0,5$  V) on n'observe pas de différence entre les différentes vitesses de balayages appliquées, et on mesure le courant résiduel dans le noir des échantillons. En revanche, aux potentiels les plus négatifs ( $< 0,5$  V), le courant associé à la partie triangulaire du voltamogramme (correspondant à l'insertion des protons dans les nanotubes) augmente lorsque la vitesse de balayage appliquée est plus rapide. On retrouve la présence d'un pic de réduction à  $\sim 0,2$  V, et d'un pic d'oxydation complémentaire ( $\sim 0,3$  V). Etant donné que les mesures sont réalisées dans le noir, il n'y a pas d'oxygène issu de la dissociation de la molécule d'eau produit sur la photoanode. Néanmoins, la présence d'une faible quantité d'oxygène dissout dans l'électrolyte est susceptible de s'oxyder à l'anode.

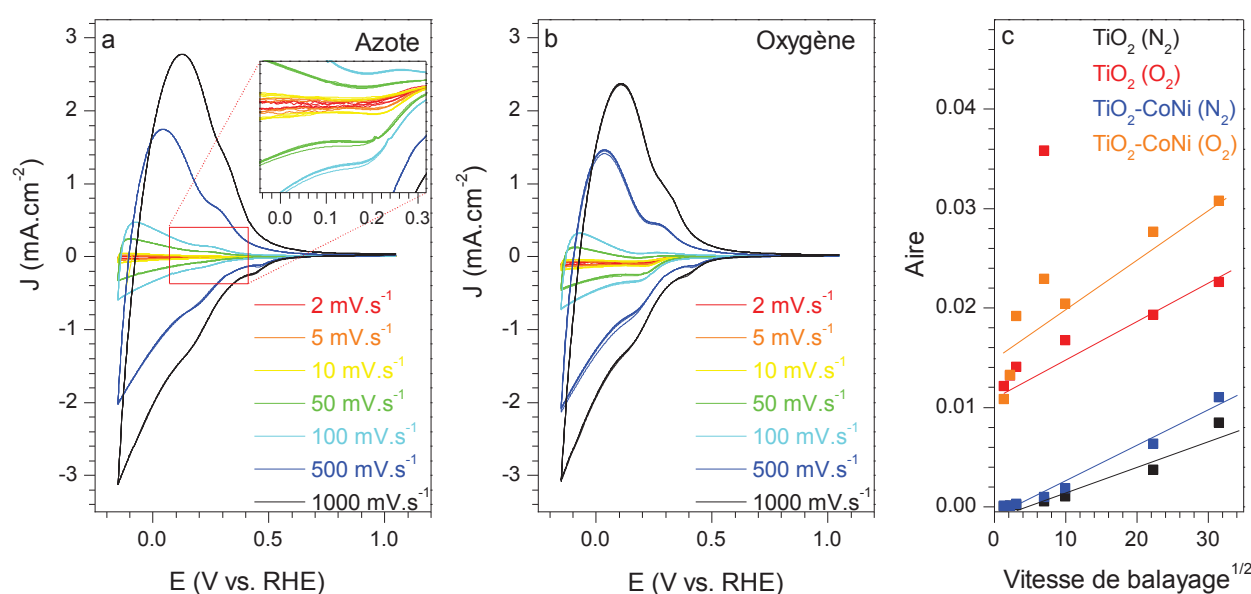


Figure IV.16 : Voltammogrammes des nanotubes de référence mesurés sous (a) azote et (b) oxygène à différentes vitesse de balayage en potentiel et (c) aire du pic d'oxydation observé à 0,2V en fonction de la vitesse de balayage.

La **Figure IV.16c** montre l'évolution de l'aire de ce pic de réduction ( $\sim 0,2$  V) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour les voltammogrammes des échantillons avec et sans co-catalyseurs, mesurés sous flux de N<sub>2</sub> ou d'O<sub>2</sub>. Pour ces deux échantillons, on observe une relation de linéarité entre l'aire du pic de réduction et la racine carrée de la vitesse de balayage, quelle que soit la nature du gaz bullé dans l'électrolyte. Ceci indique que cette réaction de réduction est limitée par des processus diffusionnels. D'après la loi de *Fick*, le flux de diffusion  $J$  est proportionnel au gradient de concentration :

$$J = -D \left( \frac{dC}{dx} \right) \quad (\text{équation IV.14})$$

avec :

$D$  le coefficient de diffusion

$C$  la concentration

$x$  la distance par rapport à l'électrode

Lorsque la vitesse de balayage augmente, la couche de diffusion est plus faible et le gradient de concentration (et le flux de diffusion) est plus important. Le courant étant proportionnel au flux de diffusion, l'amplitude des pics de réduction augmente avec la vitesse de balayage. Par ailleurs, on remarque que l'aire de ce pic de réduction est significativement plus importante lorsqu'un flux d'oxygène est bullé dans l'électrolyte (cf. **Figure IV.16c**). Ainsi, ce pic est lié à la présence d' $O_2$  dans l'électrolyte, et peut être issu de la réduction de l'oxygène ou de l'un de ses intermédiaires.

Du fait de la présence de ces pics d'oxydation sur les échantillons préparés sous vide et sous hélium, il est difficile d'envisager le calcul de rendement  $\eta$  à partir des voltamogrammes comme méthode de comparaison de l'activité photoélectrochimique. En effet, le rendement (cf. **équation II.14**) dépend, entre autres, du photocourant et du potentiel appliqué. Par conséquent, les pics d'oxydation observés sur ces voltamogrammes faussent ce calcul, puisqu'ils atteignent des valeurs de densité de courant (associée à l'oxydation des catalyseurs) supérieures au plateau de photocourant, correspondant à l'oxydation de l'eau.

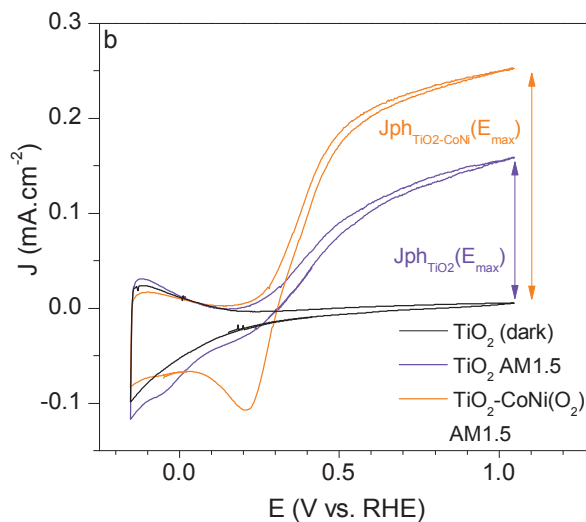


Figure IV.17 : Voltamogrammes avant et après dépôt sous oxygène de CoNi ( $N_{LP}=500$ )

Pour déterminer comment varie l'activité photoélectrochimique après le dépôt de co-catalyseurs, plus que le rendement, nous avons effectué le calcul suivant :

$$\varepsilon = \frac{\alpha_{(TiO_2+CoNi)} - \alpha_{(TiO_2)}}{\alpha_{(TiO_2)}} \times 100 \quad (\text{équation IV.15})$$

$$\varepsilon_{vis} = \frac{\alpha_{vis(TiO_2+CoNi)} - \alpha_{vis(TiO_2)}}{\alpha_{vis(TiO_2)}} \times 100 \quad (\text{équation IV.16})$$

avec :

$$\alpha = \frac{Jph}{P} \quad (\text{équation IV.17})$$

$$\alpha_{vis} = \frac{Jph_{vis}}{P_{vis}} \quad (\text{équation IV.18})$$

Dans les **équations IV.17 et 18**, le photocourant  $Jph$  est pris au potentiel maximum (illustré sur la **Figure IV.17**), afin de s'affranchir de la contribution du courant associé à l'oxydation des co-catalyseurs. Etant donné que le photocourant est dépendant de la quantité de photons incidents, il est normalisé avec la densité de puissance ( $P$ ) exacte de la source lumineuse. Les **équations IV.15 et 16** permettent d'évaluer comment varie l'activité photoélectrochimique après dépôt de co-catalyseur, sous lumière solaire ( $\varepsilon$ ) et pour la partie visible du spectre solaire ( $\varepsilon_{vis}$ ).

## 2.2 Influence de l'atmosphère de dépôt

Les analyses XPS ont montré que l'atmosphère de dépôt employée lors de l'ablation laser pulsée influe sur la composition chimique des NPs. Ceci devrait également avoir un impact sur les performances photoélectrochimiques de ces co-catalyseurs. La **Figure IV.18** présente l'évolution de  $\varepsilon$  et  $\varepsilon_{vis}$  définis précédemment en fonction de  $N_{LP}$ , pour les dépôts de CoNi sur nanotubes de  $TiO_2$  dans les 3 atmosphères étudiées.

Sur la **Figure IV.18a**, il est clair que l'activité photoélectrochimique des échantillons préparés sous vide décroît après dépôt de co-catalyseur, entraînant une baisse qui atteint -75% lorsque la quantité de CoNi déposée est maximale. La même tendance est observée pour l'échantillon préparé sous hélium. Ceci peut être dû à la structure *core/shell* de ces nanoparticules déposées sous atmosphère inerte, pouvant réfléchir ou rétrodiffuser la lumière, entraînant la chute de l'activité PEC. En revanche, le  $\varepsilon$  des échantillons préparés sous  $O_2$  prend des valeurs positives (~50%) pour un faible  $N_{LP}$  (<5000), traduisant une augmentation de l'activité PEC due à la présence de co-catalyseur. Lorsque  $N_{LP}$  augmente ( $\geq 5000$ ),  $\varepsilon$  décroît, et prend des valeurs légèrement inférieures à 0. Le nombre de pulses laser  $N_{LP}$  est le paramètre qui détermine la quantité de catalyseur déposée, ainsi que l'augmentation de la taille des nanoparticules[25,26]. Ainsi, à faible  $N_{LP}$ , la surface spécifique des co-catalyseurs devrait être plus importante (faible taille des NPs), favorisant l'effet catalytique escompté vis-à-vis de l'OER. L'hypothèse

d'un effet catalytique dû à la présence de NPs de CoNi devrait permettre de diminuer l'énergie d'activation de la réaction, et d'en accélérer la cinétique. Ainsi, on obtiendrait une meilleure utilisation des charges photogénérées et une diminution du taux de recombinaison, pouvant entraîner l'augmentation de l'activité PEC. Puis, quand  $N_{LP}$  augmente, la quantité de nanoparticules de CoNi et leur taille deviennent plus importantes. Les observations MEB ont également montré que ces nanoparticules ont tendance à s'agglomérer, pouvant ainsi réduire l'absorption des photons par les nanotubes, résultant en la baisse de l'activité PEC. Ceci suggère qu'il y a une quantité optimale de catalyseur, traduisant un équilibre entre la quantité de nanoparticules nécessaire pour catalyser efficacement la réaction de l'OER, sans pour autant qu'elles empêchent les nanotubes de  $TiO_2$  d'absorber suffisamment de photons pour produire des paires  $e^-/h^+$ .

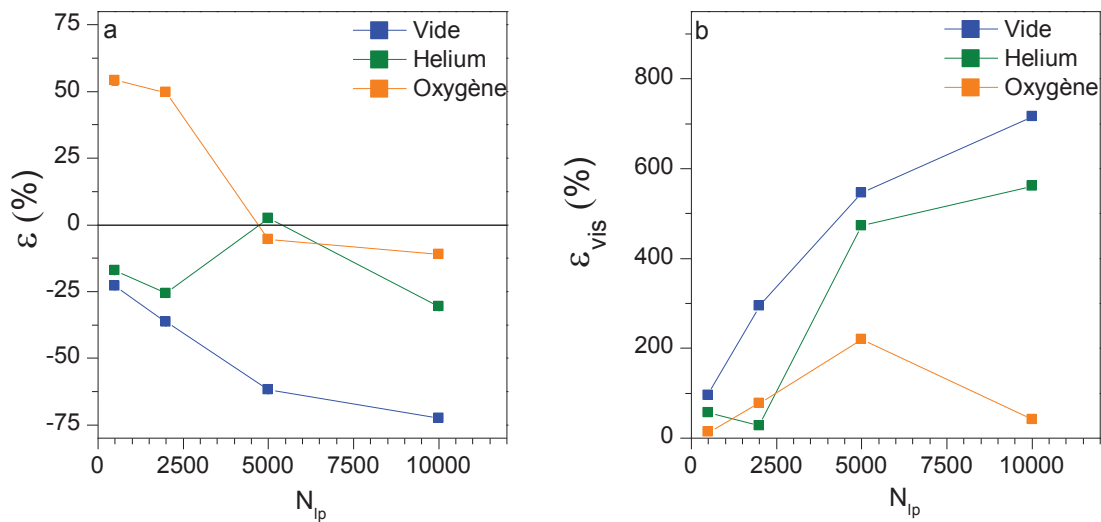


Figure IV.18 : Variation de (a)  $\epsilon$  et (b)  $\epsilon_{vis}$  en fonction de  $N_{LP}$  pour les nanotubes de  $TiO_2$  décorés avec CoNi préparés sous vide, hélium et oxygène

Sous lumière visible, le  $\epsilon_{vis}$  des échantillons préparés sous vide et sous hélium augmente quasi-linéairement avec  $N_{LP}$ . Néanmoins l'augmentation de l'activité dans le visible ne permet pas d'améliorer l'activité PEC sous lumière solaire. Pour l'échantillon préparé sous oxygène, l'activité PEC sous visible atteint un maximum à  $N_{LP}=5000$ , avant de décroître. Cette amélioration de l'activité PEC sous lumière visible peut émaner d'un effet catalytique, ou possiblement photocatalytique. Dans la littérature, l'absorption de photons du visible par l'oxyde de cobalt  $CoO$ [32] a déjà été observé, grâce à son  $gap$  de  $\sim 2,4$  eV. Les  $gap$  plus importants du  $TiO_2$  ( $\sim 3,2$  eV) et du  $NiO$ [33] ( $\sim 3,5$  eV) ne leur permettent pas d'absorber la lumière visible. Il est néanmoins étonnant de constater que le  $\epsilon_{vis}$  des co-catalyseurs préparés sous oxygène (et complètement oxydés en  $CoO$  et  $NiO$  d'après les analyses XPS) prenne des valeurs moins importantes que pour les nanoparticules préparées sous vide et sous hélium (structure *core/shell*). Une

hypothèse permettant d'expliquer ce phénomène peut être que le cœur métallique des nanoparticules préparées sous vide et sous hélium absorbe les photons du visible par effet plasmonique. Jiang *et al.* ont effectivement observé un effet plasmonique avec des nanoparticules de cobalt, avec un pic de résonance plasmonique de surface centré à  $\sim 710$  nm[34]. Une autre hypothèse peut simplement être le fait que nous avons déposé une plus grande quantité de NPs sous hélium et sous vide que sous oxygène (comme le suggèrent les résultats XPS).

La voltamétrie cyclique a donc montré que l'activité PEC de ces échantillons est dépendante de la composition chimique des nanoparticules, qui varie en fonction de l'atmosphère de dépôt utilisée en ablation laser pulsée. Malgré une activité dans le visible plus importante des échantillons préparés sous atmosphère inerte par rapport aux échantillons préparés sous  $O_2$ , celle-ci ne permet pas d'améliorer l'activité globale sous lumière solaire. Les nanoparticules complètement oxydées (préparées sous  $O_2$ ) permettent d'améliorer de  $\sim 50\%$  l'activité PEC des nanotubes de  $TiO_2$ , dû à l'effet catalytique du CoNi vis-à-vis de la réaction d'OER. C'est donc l'atmosphère oxydante employée en ablation laser pulsée qui permet d'obtenir les meilleures performances PEC, dû à l'oxydation complète des co-catalyseurs.

Pour comparer l'effet catalytique du cobalt et du nickel, et afin de déterminer s'il existe un effet synergique bénéfique lorsque ces deux éléments sont associés, nous avons également effectué des dépôts de cobalt et de nickel séparément sur  $TiO_2$ . Ces co-catalyseurs ont été déposés sous atmosphère d'oxygène lors de l'ablation laser pulsée, étant donné que ce sont ces conditions qui permettent d'améliorer l'activité PEC.

### 2.3 Influence de la composition chimique de la cible

Pour déterminer la variation de l'activité photoélectrochimique des nanotubes de  $TiO_2$  après dépôt de co-catalyseur, nous avons calculé les  $\epsilon$  et  $\epsilon_{vis}$  de la même manière que précédemment (cf. **équations IV.15-16**). La **Figure IV.19** montre la variation de  $\epsilon$  et  $\epsilon_{vis}$  en fonction de  $N_{LP}$  pour les nanotubes de  $TiO_2$  avec dépôt de cobalt, dépôt de nickel, et dépôt de cobalt/nickel.

Sous lumière solaire ( $AM1.5$ ,  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ ), on observe un gain de  $\sim 50\%$  de l'activité photoélectrochimique à  $N_{LP}=500$  pour tous les co-catalyseurs. A  $N_{LP}=2000$ , le  $\epsilon$  de l'échantillon  $TiO_2$ -CoNi( $O_2$ ) décroît légèrement, tandis que le  $\epsilon$  des échantillons  $TiO_2$ -CoO et  $TiO_2$ -NiO augmente drastiquement, atteignant une valeur d'environ 150%. Ceci suggère qu'il n'existe pas d'effet synergique entre le cobalt et le nickel, puisque l'activité PEC est décuplée lorsque ces co-catalyseurs sont déposés séparément. Lorsque  $N_{LP}$  augmente ( $\geq 5000$ ), le  $\epsilon$  de tous les échantillons décroît, mais conserve des valeurs positives pour les échantillons  $TiO_2$ -CoO et  $TiO_2$ -NiO, et prend des valeurs négatives pour l'échantillon  $TiO_2$ -CoNi (cf. **Figure IV.18a** et **Figure IV.19a**).



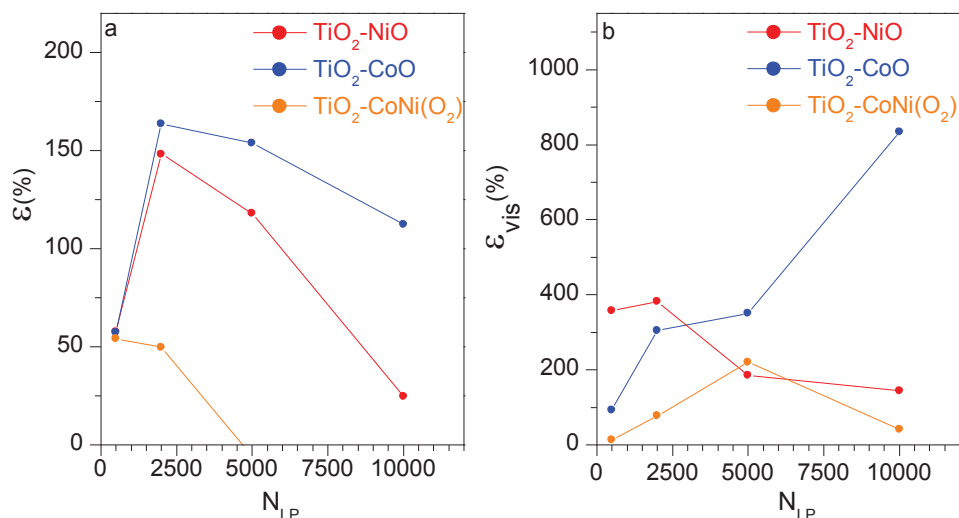


Figure IV.19 : Variation de (a)  $\epsilon$  et (b)  $\epsilon_{vis}$  en fonction de  $N_{LP}$  pour les échantillons  $TiO_2-NiO$ ,  $TiO_2-CoO$  et  $TiO_2-CoNi$ .

Il est intéressant de constater que cette chute d'activité est néanmoins plus brutale dans le cas du  $TiO_2-NiO$  ( $\epsilon=24\%$  à  $N_{LP}=10,000$ ) comparativement au  $TiO_2-CoO$  ( $\epsilon=112\%$  à  $N_{LP}=10,000$ ). Sous lumière visible, la variation de  $\epsilon_{vis}$  en fonction de  $N_{LP}$  de l'échantillon  $TiO_2-NiO$  adopte une tendance similaire à celle observée sous lumière solaire :  $\epsilon_{vis}$  atteint un maximum (382%) à  $N_{LP}=2000$ , avant de décroître. Ce maximum est atteint à  $N_{LP}=5000$  pour l'échantillon avec dépôt de CoNi, et prend une valeur plus faible (220%) avant de diminuer à  $N_{LP}=10,000$ . En revanche, l'échantillon  $TiO_2-CoO$  présente une tendance différente, où l'on voit  $\epsilon_{vis}$  augmenter quasi-linéairement avec  $N_{LP}$ , avant d'atteindre un maximum de 834% à  $N_{LP}=10,000$ . Ceci suggère un effet différent entre ces deux co-catalyseurs. Pour mieux comprendre les différences d'activités entre ces échantillons, nous avons effectué des mesures d'EQE, afin d'obtenir leurs réponses spectrales.

## 2.4 Efficacité quantique externe

Pour obtenir de plus amples informations sur l'activité photoélectrochimique dans la partie visible des nanotubes de  $TiO_2$  décorés avec les co-catalyseurs CoO et NiO, nous avons effectué des mesures d'EQE, représentées sur la **Figure IV.20**. Ces mesures ont été effectuées avec un potentiel appliqué de 1,05 V vs. RHE, ce qui correspond au potentiel maximum appliqué en voltamétrie cyclique, où le plateau de photocourant est observé. Par rapport aux nanotubes de référence, il est clair que le dépôt de catalyseur permet d'améliorer l'EQE. On retrouve la même hiérarchie que celle observée précédemment par voltamétrie cyclique ( $TiO_2-CoO > TiO_2-NiO > TiO_2$ ). Pour rappel, le  $\epsilon$  de l'échantillon  $TiO_2-CoO$  est de 153%, et de 118% pour l'échantillon  $TiO_2-NiO$ . Néanmoins, quantitativement on ne

retrouve pas exactement le même pourcentage d'augmentation d'activité PEC entre l'EQE et les mesures de voltamétrie cyclique. En effet, en effectuant l'intégrale de l'EQE sur toute la plage spectrale, on trouve un pourcentage d'amélioration de 133% et de 220% respectivement pour le  $\text{TiO}_2$ -NiO et le  $\text{TiO}_2$ -CoO par rapport au  $\text{TiO}_2$ .

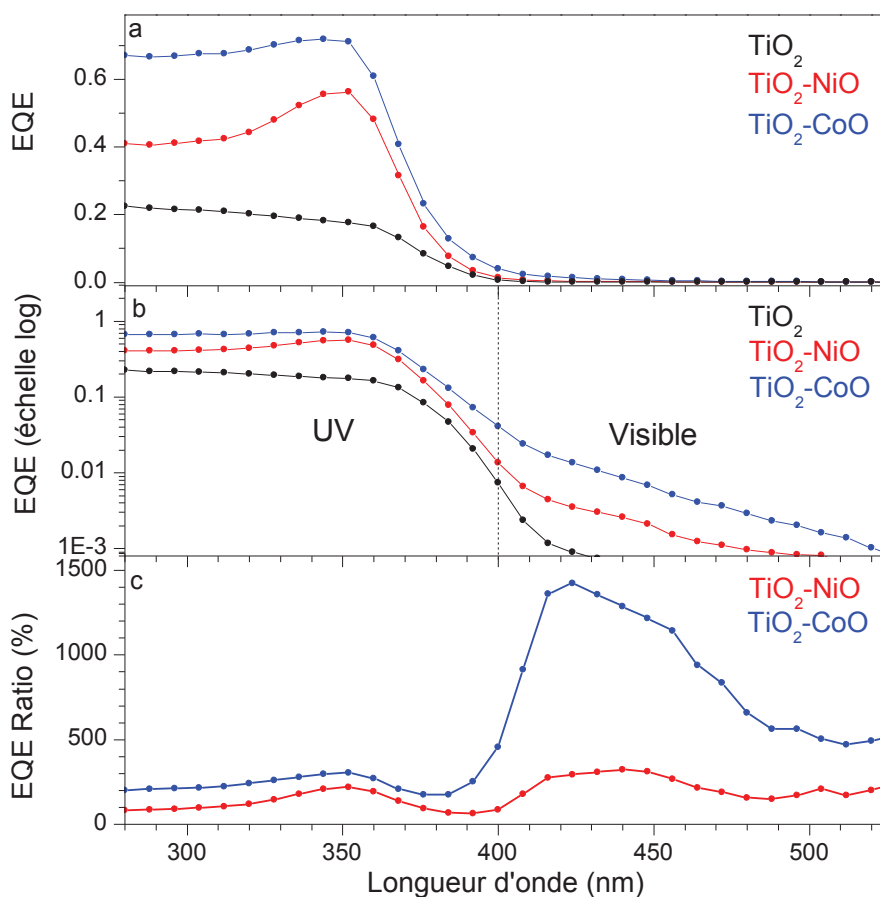


Figure IV.20 : Courbes d'EQE des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  avant et après décoration avec des nanoparticules de CoO et NiO en (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique et (c) ratio d'EQE décrit selon l'équation IV.18

On peut également remarquer un pic d'EQE à environ 350 nm, pour les échantillons avec dépôt de co-catalyseurs. Ceci peut s'expliquer par les propriétés d'absorption du  $\text{TiO}_2$ . En effet, la profondeur de pénétration des photons incidents dans les nanotubes varie avec la longueur d'onde[35]. Lorsque la longueur d'onde des photons est proche du *gap* du  $\text{TiO}_2$ , les paires  $e^-/h^+$  sont générées en profondeur dans les nanotubes, par conséquent, les électrons ont une distance plus courte à parcourir pour atteindre le contact ohmique, réduisant la probabilité de recombinaison. Les analyses par MET-EDX ont montré la présence de nanoparticules de CoO et NiO à l'intérieur des nanotubes, permettant d'améliorer l'activité PEC grâce à leur effet catalytique, ainsi, l'EQE augmente fortement. Puis, lorsque la longueur d'onde des

photons incidents diminue, les paires  $e^-/h^+$  sont générées plutôt au sommet des nanotubes, et ont une distance plus grande à parcourir. La probabilité de recombinaison est alors plus importante, entraînant une légère diminution de l'EQE avant d'atteindre un équilibre, expliquant ce pic observé.

La **Figure IV.20b** montre l'EQE en échelle logarithmique, afin de mieux visualiser l'activité PEC dans la partie visible. Les nanotubes de référence sont presque inactifs dans le visible, du fait du large *gap* du  $\text{TiO}_2$ . Après décoration avec les nanoparticules de NiO, l'EQE augmente significativement dans le visible. Cet effet est encore plus marqué avec les nanoparticules de  $\text{CoO}$ , ce qui est en adéquation avec les observations faites d'après les résultats de voltamétrie cyclique (cf. **Figure IV.19**). On peut évaluer le photocourant dans le domaine du visible (400 - 800 nm) d'après les données de mesures d'EQE selon l'**équation III.1**. On trouve ainsi une valeur de  $25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ . A titre de comparaison, ceci est deux fois moins important que le photocourant dans le visible obtenu avec l'échantillon co-allié Nb,N ( $\sim 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) après optimisation du traitement thermique. De la même manière, nous avons déterminé le photocourant pour l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-CoO}$  qui est de  $75 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soulignant son activité décuplée dans le visible par rapport au NiO. Afin d'obtenir de plus amples informations concernant ce phénomène, nous avons calculé les *ratios* d'EQE selon la formule suivante :

$$\text{Ratio EQE} = \frac{EQE(\lambda)_{\text{TiO}_2\text{-M}} - EQE(\lambda)_{\text{TiO}_2}}{EQE(\lambda)_{\text{TiO}_2}} \times 100 \quad (\text{équation IV.19})$$

avec  $M = \text{Co}$  ou  $\text{Ni}$

Ce *ratio* représenté sur la **Figure IV.20c** permet de déterminer pour chaque longueur d'onde, l'amélioration de l'EQE apportée par le dépôt de co-catalyseur. Entre 280 et 330 nm, ce *ratio* est positif et reste stable pour les deux échantillons, montrant que l'effet bénéfique apporté par le  $\text{CoO}$  et le  $\text{NiO}$  permet d'améliorer l'EQE d'environ 200% et 100% respectivement. Aux alentours de 350 nm, on observe un léger pic, qui correspond au pic décrit précédemment sur les courbes d'EQE. De 400 à 500 nm, le *ratio* d'EQE augmente drastiquement pour l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-CoO}$  et atteint un maximum d'environ 1500%, traduisant un possible effet photocatalytique. Cet effet n'est pas observé pour le  $\text{NiO}$ , son *ratio* reste relativement stable dans la partie visible suggérant que l'amélioration du photocourant apportée par ce catalyseur est identique dans la partie UV et visible du spectre. Les légères fluctuations observées ( $\lambda > 400$  nm) correspondent à l'instabilité des mesures de faibles courants à ces longueurs d'onde. Ainsi, en traçant le *ratio* d'EQE, nous avons pu distinguer les effets du  $\text{NiO}$  et du  $\text{CoO}$ , qui ont tous deux un effet catalytique, tandis que seul le  $\text{CoO}$  présente un effet additionnel permettant une forte amélioration de l'activité PEC dans le visible, possiblement photocatalytique.

Une autre hypothèse permettant d'expliquer cette amélioration de l'activité PEC peut être la formation d'une hétérojonction de type II entre le  $\text{TiO}_2$  et les co-catalyseurs. Ceci est illustré sur la **Figure IV.21**. Après contact, un transfert de charges se produit entre les 2 semi-conducteurs, jusqu'à ce que leurs niveaux de Fermi s'équilibrent. Il en résulte un champ électrique à l'interface pouvant améliorer la séparation de charges générées, et agir comme force motrice pour la migration des électrons. Les trous migrent du  $\text{TiO}_2$  vers le CoO/NiO tandis que les électrons sont injectés vers les nanotubes. Cette amélioration de la séparation des charges permet de réduire le taux de recombinaison. Ainsi, un plus grand nombre de charges peuvent participer aux réactions d'oxydo-réduction de l'eau, ce qui se traduit par l'amélioration du photocourant observé par voltamétrie cyclique et par EQE. Ce type d'hétérojonction entre le  $\text{TiO}_2$  et le CoO ou NiO a déjà été observé dans la littérature[34,35].

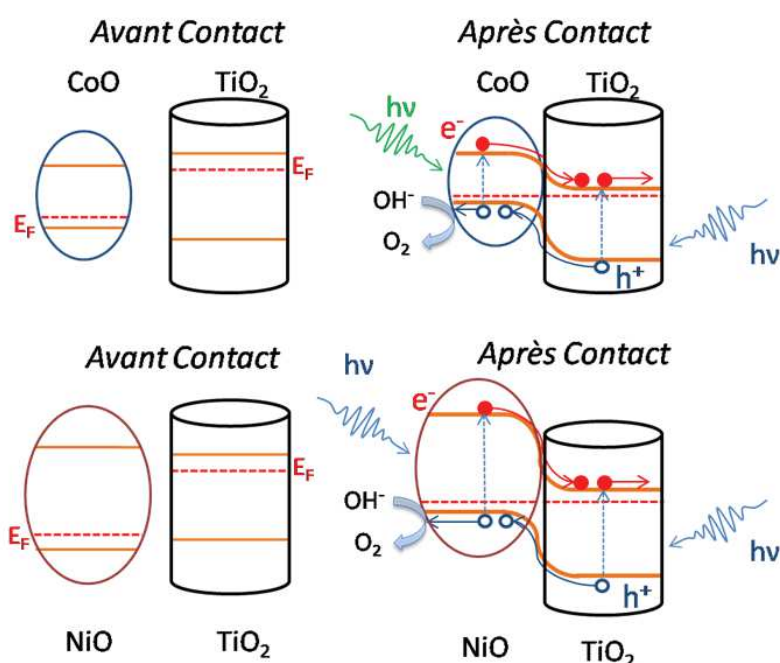


Figure IV.21 : Schéma représentant une hétérojonction de type 2 pouvant se former entre le  $\text{TiO}_2$  et les nanoparticules de CoO et NiO

Les travaux de sortie  $\varphi$  du  $\text{TiO}_2$ , du NiO et du CoO sont respectivement de 4,23 eV[38], 4,6 eV [39] et 5,03 eV [40]. La différence entre le travail de sortie du  $\text{TiO}_2$  et du NiO ( $\varphi(\text{TiO}_2) - \varphi(\text{NiO}) = 0,37$  eV) est environ deux fois plus faible qu'entre le  $\text{TiO}_2$  et le CoO ( $\varphi(\text{TiO}_2) - \varphi(\text{CoO}) = 0,8$  eV), suggérant que la différence de potentiel interne à l'interface est deux fois plus importante avec le CoO. Ainsi, une hétérojonction avec le CoO devrait permettre une meilleure séparation des charges. Ceci serait en bonne adéquation avec le fait que l'on obtient une meilleure amélioration du photocourant avec les NPs de CoO qu'avec le NiO. La valeur théorique du *gap* du CoO (~2,5 eV) est plus faible que celle du  $\text{TiO}_2$ , pouvant

expliquer la forte amélioration dans le visible observée. Dans le cas d'une hétérojonction entre le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{CoO}$ , les  $e^-$  générés après absorption de photons du visible peuvent être transmis au  $\text{TiO}_2$ , puis injectés dans le circuit externe pour effectuer l'HER, tandis que les trous migrent à l'interface  $\text{CoO}$ /électrolyte pour réaliser l'OER. Afin de mieux comprendre les effets du NiO et du CoO, nous avons réalisé des caractérisations complémentaires afin de déterminer leur *gap* (spectroscopie UV-vis), d'évaluer les transferts de charges (spectroscopie d'impédance électrochimique) et leur stabilité.

### 3. Caractérisations complémentaires

#### 3.1. Propriétés opto-électroniques

Nous avons étudié les propriétés optiques du CoO et du NiO par spectroscopie UV-visible, afin d'évaluer leur *gap*. Pour cela, nous avons effectué des dépôts de cobalt et de nickel par ablation laser pulsé sur des lames de quartz, dans les mêmes conditions opératoires que les dépôts effectués sur les nanotubes. Les spectres d'absorbance ont été enregistrés en mode transmission.

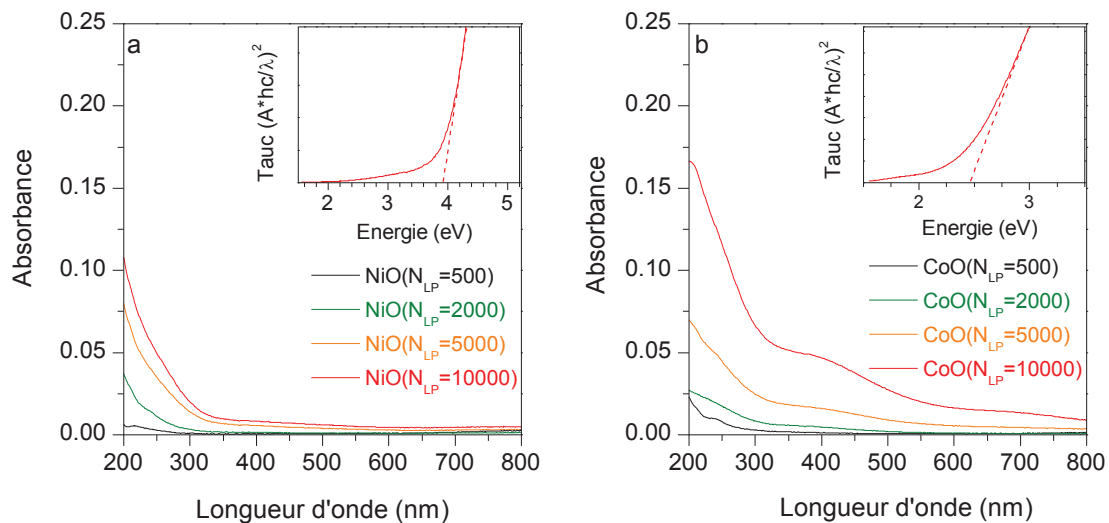


Figure IV.22 : Courbes d'absorbance de dépôts de (a) NiO et (b) CoO sur lames de quartz. Les inserts représentent les courbes de Tauc effectuées sur les échantillons à  $N_{LP}=10000$ .

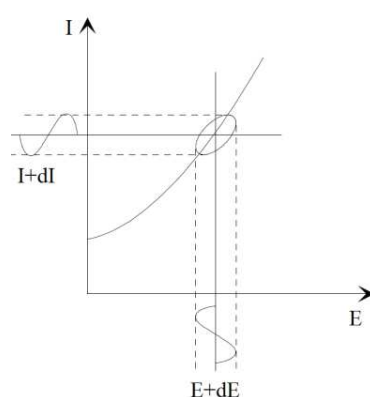
La Figure IV.22 présente les spectres d'absorbance de lames de quartz avec dépôts de NiO et de CoO à différents  $N_{LP}$ . Pour les deux co-catalyseurs, l'absorbance augmente lorsque  $N_{LP}$  augmente. Ceci traduit la plus grande quantité de catalyseurs déposée. Il est néanmoins intéressant de constater que les spectres des dépôts de CoO sur quartz montrent une bosse d'absorption aux alentours de 400 nm, qui n'est pas présente sur les spectres des dépôts de NiO. Le CoO et le NiO sont des semi-conducteurs de type

p[30,31]. Pour déterminer le *gap* de ces deux semi-conducteurs, on peut tracer les courbes de Tauc, représentées en insert sur la **Figure IV.22**. D'après ces courbes, le NiO possède un *gap* de 3,9 eV et le CoO un *gap* de 2,5 eV, ce qui est en bonne corrélation avec les valeurs trouvées dans la littérature [43], [44]. Ce plus faible *gap* mesuré pour le CoO lui permet d'absorber des photons de plus faible énergie que le TiO<sub>2</sub>, expliquant le fait que l'activité photoélectrochimique sous lumière visible augmente lorsque la quantité de co-catalyseur augmente. Un *gap* de 2,5 eV équivaut à une longueur d'onde de 496 nm, ce qui correspond bien au pic observé sur le *ratio* d'EQE pour cet échantillon (cf. **Figure IV.20**), allant de 400 à 500 nm. Le *gap* du NiO ne lui permet pas d'absorber des photons d'une longueur d'onde supérieure à ~320 nm. Ainsi, il est probable que l'activité dans le visible observée pour cet échantillon provienne uniquement de l'amélioration du photocourant du TiO<sub>2</sub>, par effet catalytique ou par formation d'une hétérojonction.

## 3.2 Evaluation des transferts de charges

### 3.2.1 Généralités

La fonction de ces co-catalyseurs est d'abaisser l'énergie d'activation de la réaction d'OER pour en améliorer la cinétique. Néanmoins, on peut également s'attendre à observer d'autres effets induits par les NPs de cobalt et de nickel, comme par exemple une meilleure séparation des charges photogénérées due à la formation d'une hétérojonction entre le TiO<sub>2</sub> et les oxydes semi-conducteurs CoO et NiO. Afin d'évaluer les transferts de charges se produisant aux interfaces, nous avons employé la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette technique de mesure électrochimique non destructive consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, dans notre cas de potentiel, et de mesurer la réponse sinusoïdale, dans notre cas, du courant (cf. **Figure IV.23**). On mesure le changement d'amplitude et de phase entre le signal entrant et sortant à différentes fréquences.



*Figure IV.23 : Schéma représentant les perturbations sinusoïdales appliquées et mesurées en spectroscopie d'impédance électrochimique en mode potentiostatique.*

Les signaux d'entrée et de sortie s'expriment selon les équations suivantes :

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (\text{équation IV.20})$$

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{équation IV.21})$$

avec :

$$\omega = 2\pi f$$

$E_t$  le potentiel au temps  $t$

$E_0$  l'amplitude du signal entrant

$I_t$  le courant au temps  $t$

$I_0$  l'amplitude du signal sortant

$\varphi$  le déphasage

Notons que le potentiel et le courant sont tous deux dépendant de la fréquence. L'impédance électrochimique correspond alors au rapport du signal entrant et sortant :

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (\text{équation IV.22})$$

La forme complexe de l'impédance électrochimique s'exprime alors :

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 e^{i\varphi} = Z_0 (\cos\varphi + i \sin\varphi) \quad (\text{équation IV.23})$$

dont la partie réelle est :  $Re(Z) = |Z| \cos\varphi \quad (\text{équation IV.24})$

et la partie imaginaire :  $Im(Z) = |Z| \sin\varphi \quad (\text{équation IV.25})$

On peut modéliser les processus se produisant à l'interface électrode/électrolyte par un circuit électrique équivalent, composé d'éléments tels qu'une résistance  $R$  ou un condensateur  $C$  dans les cas les plus simples. Ces éléments sont caractéristiques des phénomènes physiques, chimiques ou électrochimiques se produisant, et sont placés en série si les processus mis en jeu se succèdent, ou en parallèle s'ils sont concomitants. L'impédance d'une résistance est un réel, et est indépendante de la fréquence appliquée ( $Z_R = R$ ). Il n'y a pas de déphasage entre le potentiel et le courant. Dans le cas d'une cellule électrochimique, on peut associer une résistance  $R_e$  à la résistance de l'électrolyte. En considérant une réaction d'oxydoréduction se produisant à l'interface électrode/électrolyte, dont la cinétique n'est pas limitée par la diffusion, on peut alors associer une résistance  $R_{tc}$  à ce transfert de charges. L'impédance d'un condensateur  $C$  est un nombre imaginaire, et est inversement proportionnel à la fréquence ( $Z_C = \frac{1}{i\omega C}$ )

avec un déphasage de  $-\frac{\pi}{2}$ . Idéalement, dans une cellule électrochimique, le condensateur peut être utilisé pour évaluer la capacité de la double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte. En appliquant une perturbation sinusoïdale en potentiel, la double couche se charge et se décharge, et génère un courant capacitif qui dépend de la fréquence. Si l'on considère un système simple décrit par la cellule de *Randles*, avec une résistance (associée à la résistance de l'électrolyte)  $R_e$  placée en série avec un circuit  $R_tC$  en parallèle (associée à la résistance de transfert de charge et la capacité de la double-couche) l'impédance totale est alors :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_t}{1+i\omega R_t C} \quad (\text{équation IV.26})$$

Selon l'équation IV.26, l'impédance totale du système correspond à la résistance  $R_e$  lorsque la fréquence tend vers  $+\infty$ . A contrario, lorsque la fréquence tend vers 0, l'impédance totale du système correspond à la somme des deux résistances. Ainsi, en effectuant des mesures d'impédance potentiostatique sur une large gamme de fréquences, on peut sonder les différents processus mis en jeu. Dans notre cas, la structure nanotubulaire de la photoanode complexifie le modèle électronique équivalent. Nous avons effectué des simulations avec plusieurs modèles, qui n'ont malheureusement pas permis de rendre compte de tous les cas. On peut néanmoins apprécier qualitativement la réponse des nanotubes avec et sans présence de co-catalyseurs.

### 3.2.2 Paramètres expérimentaux

Dans notre cas, on applique une perturbation sinusoïdale de 10mV autour d'un potentiel  $E=1,05$  V vs. RHE, ce qui correspond au potentiel maximum du plateau de photocourant sur les courbes de voltamétrie cyclique. La mesure est effectuée sous illumination au moyen d'une LED dans le visible ( $\lambda=420$  nm). L'irradiation est calibrée de telle sorte que le plateau de photocourant observé avec la LED correspond à celui mesuré en voltamétrie cyclique avec le filtre AM1.5 combiné avec le filtre passe-haut 400nm. La gamme de fréquence utilisée va de 100 000 Hz à 0,05 Hz.

### 3.2.3 Résultats

Les mesures d'impédances ont été effectuées sur des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  décorés avec des NPs de CoO ( $N_{LP}=2000$  ; 5000 et 10,000) et de NiO ( $N_{LP}=10,000$ ). Les résultats sont présentés selon le diagramme de *Bode* (cf. **Figure IV.24**), où le module de l'impédance du système et la phase sont représentés en fonction de la fréquence. L'impédance des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  avant et après décoration de NPs de CoO à différents  $N_{LP}$  est représenté sur la **Figure IV.24a**.



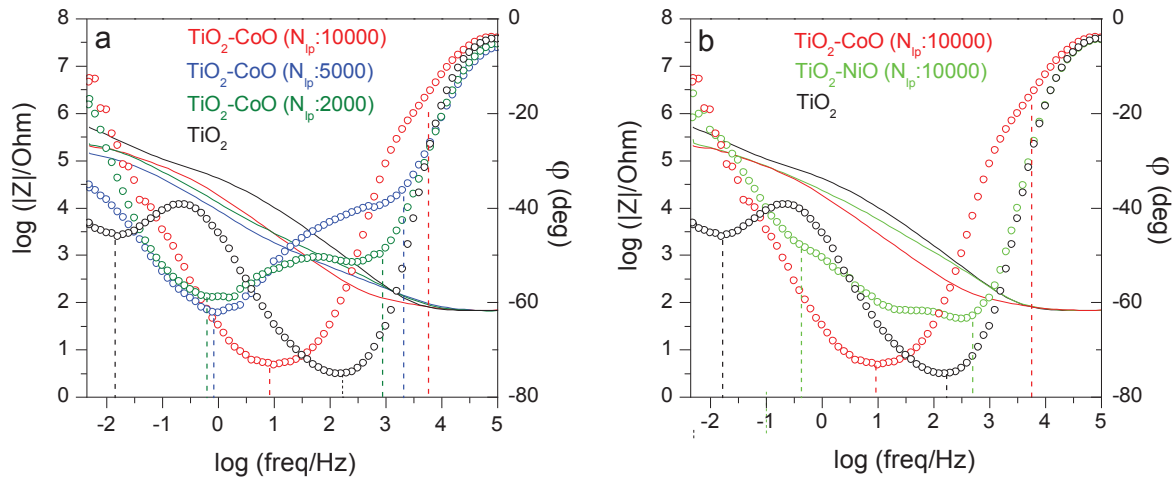


Figure IV.24 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance (en trait plein, axe des ordonnées à gauche) et la phase (cercles vides, axe des ordonnées à droite) en fonction de la fréquence échantillons mesurés sont des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  avec et sans dépôts de co-catalyseurs (CoO ou NiO).

On remarque que le module de l'impédance diminue lorsque le  $\text{TiO}_2$  est décoré avec les NPs de CoO. Ceci traduit une baisse de la résistance du transfert électronique dans le système, ce qui est en bonne corrélation avec l'augmentation de  $\varepsilon_{\text{vis}}$  (augmentation du photocourant après décoration de co-catalyseurs) observé précédemment. La variation de la phase en fonction de la fréquence (cf. **Figure IV.24b**) indique la présence de deux constantes de temps pour tous les échantillons : l'une à haute fréquence (100 - 10,000 Hz) attribuée aux transferts de charges se produisant à l'interface électrolyte/photoanode[45] et l'autre à basse fréquence (0,01 - 10 Hz), associée à des phénomènes de diffusions[46]. Les fréquences correspondant à ces transferts de charges sont symbolisées par les traits pointillés pour les différents échantillons. A haute fréquence, on remarque que le transfert de charges se produit à des temps plus courts pour les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  après décoration de NPs de CoO. Les fréquences associées à ces transferts de charges haute fréquence sont détaillées dans la **Table IV.5**. On remarque que plus la quantité de CoO (contrôlée par  $N_{\text{LP}}$ ) augmente, plus la fréquence associée est élevée, traduisant un phénomène de transfert de charges de plus en plus rapide. Ceci est probablement dû à une meilleure séparation des charges photogénérées en présence de co-catalyseurs, par effet catalytique ou par la formation d'une hétérojonction. En conséquence, les trous sont transférés plus rapidement à l'interface photoanode/électrolyte pour réaliser l'OER. En déposant une plus grande quantité de catalyseurs, on a statistiquement plus de sites en surface qui bénéficient de cette amélioration de séparation des charges. Ceci permet d'améliorer l'activité photoélectrochimique, ce qui est en bonne adéquation avec l'augmentation de  $\varepsilon_{\text{vis}}$  en fonction de  $N_{\text{LP}}$  observée précédemment pour les nanotubes décorés de NPs de CoO.

Table IV.5 : Fréquences associés aux phénomènes de transferts de charges observés sur la partie haute fréquence du diagramme de Bode (cf. figure IV.24a)

| Fréquence                           | TiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> -CoO<br>(N <sub>LP</sub> =2000) | TiO <sub>2</sub> -CoO<br>(N <sub>LP</sub> =5000) | TiO <sub>2</sub> -CoO<br>(N <sub>LP</sub> =10000) | TiO <sub>2</sub> -NiO<br>(N <sub>LP</sub> =10000) |
|-------------------------------------|------------------|--|--|---|---|
| <b>Haute<br/>Fréquence<br/>(Hz)</b> | 199              | 794  | 1995   | 6309  | 500   |
| <b>Basse<br/>Fréquence<br/>(Hz)</b> | 0,015            | 0,79   | 0,79   | 10  | 0,4   |

A basse fréquence, on observe une tendance similaire, la fréquence associée à la constante de temps devient de plus en plus importante lorsque la quantité de CoO augmente. Il est possible que cette constante de temps soit associée à la diffusion de l'oxygène produit. En effet, les mesures sont effectuées dans le visible, ainsi on produit très peu d'oxygène sur le TiO<sub>2</sub> contrairement aux échantillons TiO<sub>2</sub>-CoO. En augmentant la quantité de co-catalyseurs, le photocourant délivré dans le visible devient plus important, en conséquence une plus grande quantité d'oxygène est produite à proximité de la photoanode. Le gradient de diffusion à l'interface devient alors plus important, par conséquent l'oxygène est susceptible de diffuser plus rapidement vers l'électrolyte.

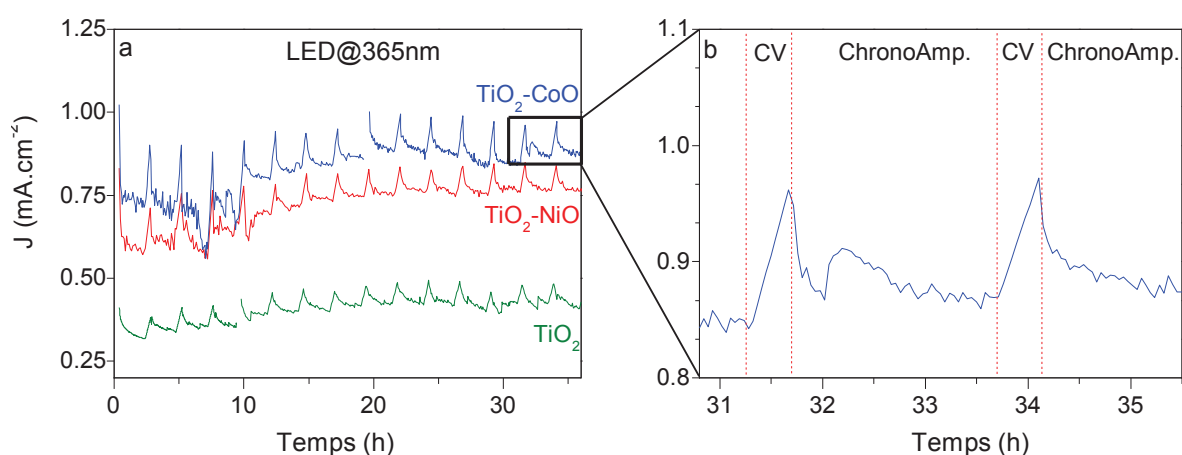
La **Figure IV.24b** présentent les diagrammes de *Bode* de nanotubes de TiO<sub>2</sub> décorés de CoO et NiO à N<sub>LP</sub>=10000. Tout comme le CoO, la présence de NiO entraîne également une réduction de l'impédance globale du système par rapport au TiO<sub>2</sub>. On observe également une constante de temps à haute fréquence (f=500 Hz) (cf. **Figure IV.24d**), associée aux transferts de charges à l'interface photoanode/électrolyte. Cette fréquence est plus élevée que celle des nanotubes de référence, mais plus faible que celles des échantillons TiO<sub>2</sub>-CoO. Ceci est en bonne adéquation avec l'amélioration de photocourant observée dans le visible; l'échantillon TiO<sub>2</sub>-NiO (N<sub>LP</sub>=10000) a un  $\epsilon_{vis}$  plus faible (185%) que les échantillons TiO<sub>2</sub>-CoO (250% à N<sub>LP</sub>=2000). On observe également une constante de temps à basse fréquence (f=0,4 Hz), attribuée à la diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte, qui est plus rapide comparativement aux nanotubes de référence (f=0,015 Hz) étant donné qu'une plus grande quantité d'oxygène est produite grâce au NiO.

### 3.3 Stabilité des photoanodes

Les mesures de voltamétrie cyclique et d'EQE ont montré les bonnes performances photoélectrochimiques des co-catalyseurs CoO et NiO sous lumière solaire et lumière visible. Néanmoins, en plus d'améliorer le photocourant, un bon catalyseur doit également être stable dans le temps pour être utilisable et rentable à grande échelle. Nous avons donc étudié la stabilité des nanotubes de TiO<sub>2</sub> en

absence et en présence des nanoparticules de CoO et NiO. Pour cela, nous avons alterné une mesure de voltamétrie cyclique et une mesure de chronoampérométrie (cf. **Figure IV.25**), en illuminant les photoanodes avec une LED@365nm durant 35h. Le potentiel appliqué en chronoampérométrie est de -0,3V vs. MSE, ce qui correspond au potentiel maximum du plateau de photocourant. Les résultats de la mesure sont présentés sur la **Figure IV.25**.

De toute évidence, on n'observe pas de dégradation des photoanodes durant les 35h de mesures. On remarque la présence de pics de courants, qui sont liés à l'alternance des deux mesures. En effet, à la fin de la voltamétrie cyclique, la mesure se termine au potentiel de circuit ouvert de la photoanode. S'en suit la mesure de chronoampérométrie réalisée au potentiel maximum du plateau de photocourant. Ce changement brutal de potentiel entraîne ces pics de courant observés. Il est intéressant de noter qu'en moyenne, le photocourant de tous les échantillons augmente légèrement avec le temps. Cette augmentation est sensiblement la même pour le TiO<sub>2</sub> avec et sans co-catalyseurs, et est de ~25%.



*Figure IV.25 : Mesures de stabilité (alternance de chronoampérométries et voltamétries cycliques) sur les nanotubes de TiO<sub>2</sub> avant et après décoration de nanoparticules de CoO et NiO.*

#### 4. Dépôt de cobalt sur nanotubes co-alliés

Les dépôts de co-catalyseurs sur nanotubes de TiO<sub>2</sub> ont permis d'améliorer considérablement le photocourant produit par les photoanodes. Le cobalt s'avère être le co-catalyseur le plus efficace dans nos conditions expérimentales, permettant d'améliorer le photocourant à la fois dans l'UV et dans le visible. La stratégie de co-alliage, abordée dans le **chapitre 3**, est également un bon moyen d'améliorer l'activité PEC dans la partie visible du spectre solaire. Nous avons ainsi décoré des nanotubes de TiO<sub>2</sub> co-alliés avec des nanoparticules de cobalt, et étudié les performances PEC résultantes. Les résultats préliminaires de ces tests sont présentés dans cette partie.

#### 4.1 Paramètres de synthèse

Les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  co-alliés Nb,N et Ta,N ont été synthétisés par anodisation électrochimique, dans les mêmes conditions que celles décrites dans le chapitre 3. Nous avons appliqué le traitement thermique ayant permis les meilleures performances photoélectrochimiques : une étape de nettoyage thermique à  $450^\circ\text{C}$  pendant 4h sous air, puis une étape de dopage sous  $\text{NH}_3$  à  $500^\circ\text{C}$  pendant 12h. La rampe en température est de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les dépôts de cobalt sur les nanotubes co-alliés ont été effectués par ablation laser pulsée, avec une cible de cobalt (99,99%), où 6 valeurs de nombres de pulses laser ont été étudiées : 500, 2000, 3500, 5000, 7500 et 10,000.

#### 4.2 Voltamétrie cyclique et EQE

L'activité PEC de ces échantillons a été évaluée par voltamétrie cyclique. La **Figure IV.26** montre les voltamogrammes des échantillons co-alliés Nb,N et Ta,N avant et après dépôts de CoO à  $N_{LP}=7500$ , sous lumière solaire (AM1.5) et lumière visible (AM1.5+ filtre 400 nm).

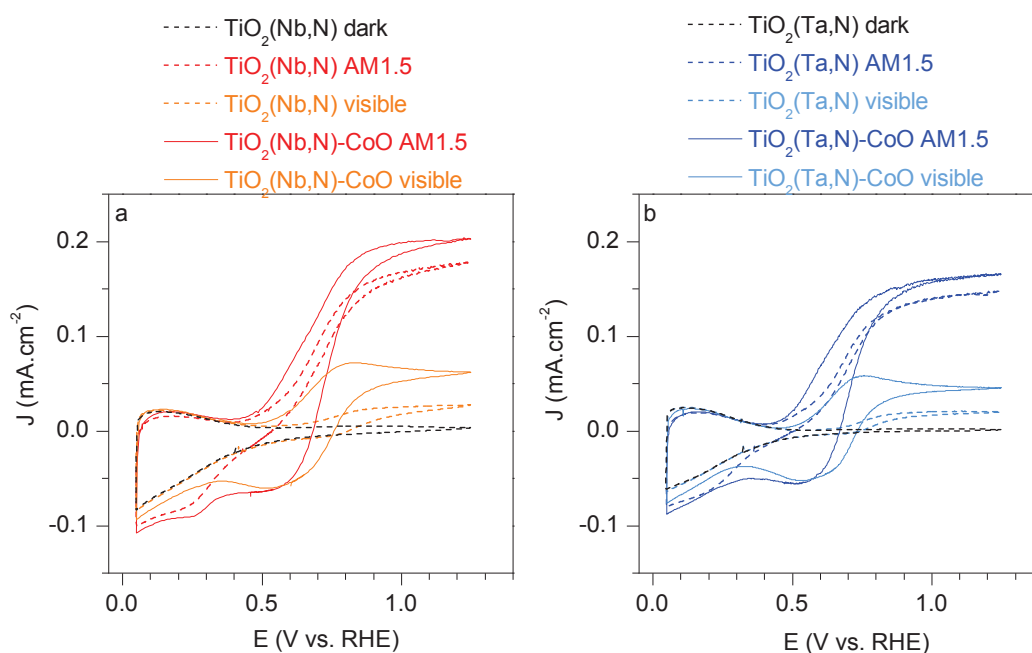
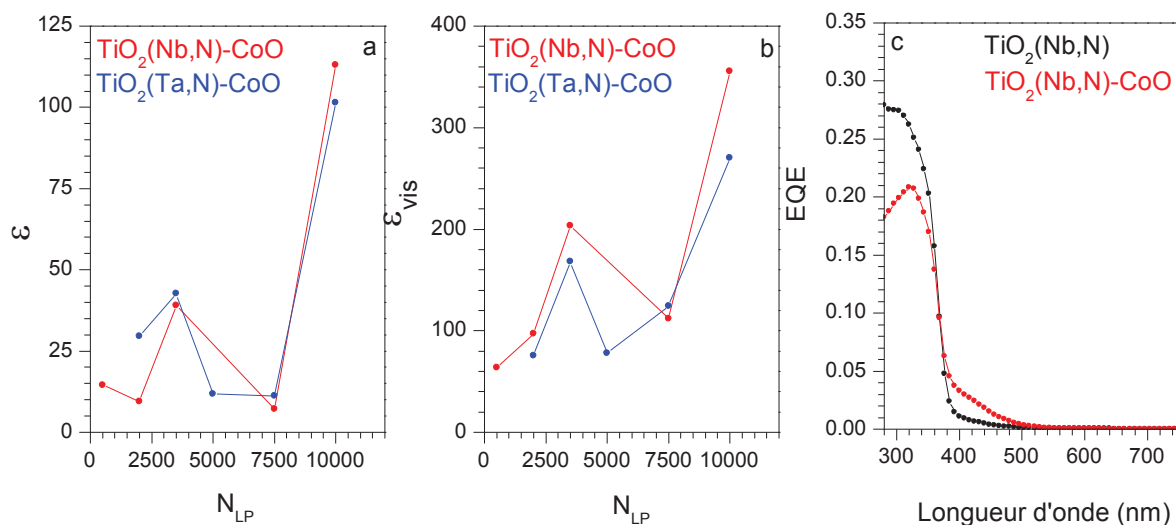


Figure IV.26 : Voltamogrammes des échantillons co-alliés (a)  $\text{TiO}_2$ -(Nb,N) et (b)  $\text{TiO}_2$ -(Ta,N) avec dépôt de CoO ( $N_{LP}=7500$ )

Pour ces deux échantillons co-alliés, le plateau de photocourant prend des valeurs plus importantes après dépôt de CoO. On n'observe pas de déplacement significatif du potentiel de circuit

ouvert avant et après dépôt de co-catalyseurs. En revanche, on observe un pic de réduction à  $\sim 0,6$  V vs. RHE sur les voltamogrammes des nanotubes co-alliés après dépôt de cobalt. Ce pic, déjà observé sur les voltamogrammes des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  en présence de co-catalyseur, peut être attribué à la réduction du cobalt ou de l'oxygène. On observe également un pic d'oxydation associé, à  $\sim 0,7$  V vs. RHE traduisant la quasi-réversibilité de la réaction. Il est également important de noter que l'intensité de ces pics d'oxydo-réduction reste stable au fur et à mesure des cycles, ce qui suggère que le co-catalyseur n'est pas dégradé lors des mesures photoélectrochimiques. Ceci est en bonne corrélation avec les mesures de stabilité effectuées précédemment (cf. **Figure IV.25**). Pour évaluer la variation de l'activité photoélectrochimique des nanotubes co-alliés après dépôt de cobalt, nous avons employé la même méthode que précédemment, en calculant le  $\varepsilon$  et  $\varepsilon_{\text{vis}}$  selon les **équations IV.15 et 16**. La variation de  $\varepsilon$  et  $\varepsilon_{\text{vis}}$  en fonction de  $N_{\text{LP}}$  est présentée sur les **Figure IV.27a et b**. Sous lumière solaire, la variation de  $\varepsilon$  en fonction de  $N_{\text{LP}}$  n'adopte pas de tendance claire pour les nanotubes co-alliés Nb,N et Ta,N décorés de nanoparticules de cobalt. En effet, malgré d'évidentes fluctuations,  $\varepsilon$  semble stagner à une valeur moyenne de  $\sim 20\%$  pour des  $N_{\text{LP}} \leq 7500$  pour ces deux échantillons. Puis, à  $N_{\text{LP}}=10000$ ,  $\varepsilon$  augmente drastiquement, dépassant légèrement les 100%. Contrairement au dépôt de CoO sur les nanotubes de  $\text{TiO}_2$ ,  $\varepsilon$  n'atteint pas un maximum à faible  $N_{\text{LP}}$  ( $\sim 2000$ ). Ce maximum pourrait être décalé vers des  $N_{\text{LP}}$  plus importants.

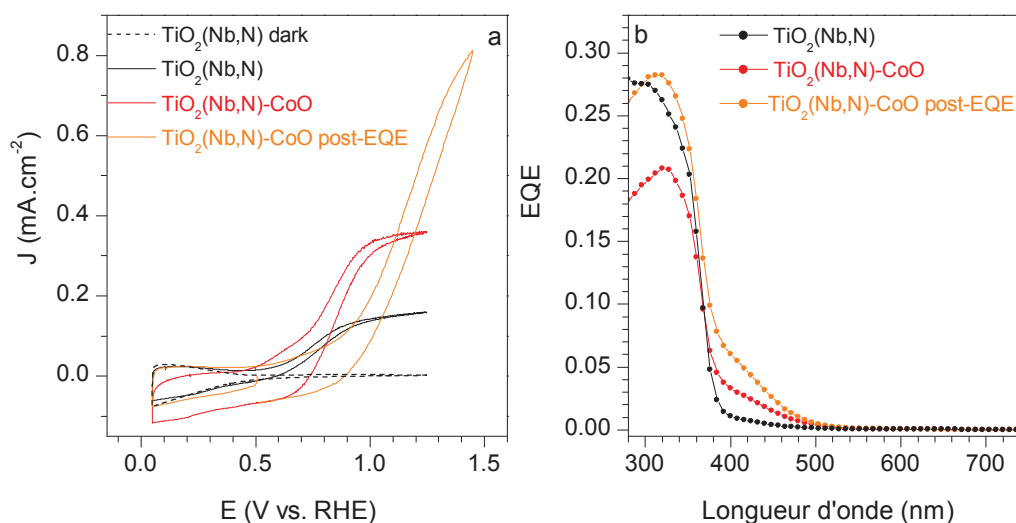


**Figure IV.27 :** Evolution de (a)  $\varepsilon$  et (b)  $\varepsilon_{\text{vis}}$  en fonction de  $N_{\text{LP}}$  pour les nanotubes co-alliés  $\text{TiO}_2(\text{Nb,N})$  et  $\text{TiO}_2(\text{Ta,N})$  avec dépôt de CoO. (c) EQE d'un échantillon co-allié  $\text{TiO}_2(\text{Nb,N})$  avant et après dépôt de CoO ( $N_{\text{LP}}=10000$ )

Sous lumière visible,  $\varepsilon_{\text{vis}}$  semble adopter une tendance plus claire que sous lumière solaire. Globalement,  $\varepsilon_{\text{vis}}$  augmente lorsque  $N_{\text{LP}}$  augmente pour les deux échantillons, malgré quelques fluctuations. A  $N_{\text{LP}}=10000$ ,  $\varepsilon_{\text{vis}}$  atteint une valeur de 270% pour l'échantillon  $\text{TiO}_2(\text{Ta,N})\text{-CoO}$  et 355% pour l'échantillon  $\text{TiO}_2(\text{Nb,N})\text{-CoO}$ . Les fluctuations observées pourraient traduire une moins bonne adhésion

des nanoparticules de cobalt sur les nanotubes, dont la chimie de surface est modifiée après co-alliage. Les travaux de da Silva *et al.* ont effectivement montré une diminution de l'énergie de surface après dopage au niobium du  $\text{TiO}_2$ [47].

La **Figure IV.27c** présente la mesure d'EQE d'un échantillon  $\text{TiO}_2(\text{Nb},\text{N})$  avant et après décoration de  $\text{CoO}$  ( $N_{\text{LP}}=10000$ ). Dans la partie visible de l'EQE, on remarque une amélioration de l'activité PEC, ce qui est en bonne adéquation avec la courbe de  $\varepsilon_{\text{vis}}$  montrant une amélioration de 355% du photocourant sous lumière visible après dépôt de co-catalyseur. En revanche, l'EQE dans la partie UV décroît après dépôt de  $\text{CoO}$ . En réalisant l'intégrale (cf. **équation III.1**) de l'EQE dans la partie UV (280 - 400 nm) pour ces deux échantillons, on trouve une diminution de ~20% de l'EQE après dépôt de  $\text{CoO}$ . Ceci est en opposition avec la valeur de  $\varepsilon$  au même nombre de  $N_{\text{LP}}$ , qui indique une augmentation de plus de 100% de l'activité PEC sous lumière solaire. L'EQE étant effectué à un potentiel de 1,05 V vs. RHE, il est possible que la mesure entraîne l'oxydation du  $\text{CoO}$ , altérant ensuite les performances PEC. En effet, ce potentiel appliqué en EQE est proche de celui correspondant au pic d'oxydation observé en voltamétrie cyclique (cf. **Figure IV.16**), pouvant être associé à l'oxydation du  $\text{CoO}$ . Nous avons donc effectué une mesure de voltamétrie cyclique après l'EQE, présenté sur la **Figure IV.28a**.



**Figure IV.28 :** (a) Voltammogrammes et (b) EQE de nanotubes co-alliés avant et après dépôt de  $\text{CoO}$  ( $N_{\text{LP}}=10000$ ), et post EQE.

L'allure du voltammogramme effectué après EQE présente plusieurs différences significatives. En premier lieu, le photocourant commence à croître à un potentiel plus positif, d'environ 0,3V. Lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel de bande plate, on n'observe pas de plateau de photocourant contrairement au voltammogramme effectué avant l'EQE. Au contraire, le courant sous illumination continue de croître, atteignant un peu plus de 0,8 mA·cm<sup>-2</sup> à 1,4 V vs. RHE. Il est important de noter que

ce phénomène n'a pas été observé systématiquement, mais a tout de même affecté plusieurs photoanodes co-allié Nb,N ou Ta,N en présence de co-catalyseur CoO. En effectuant un second EQE ( $E=1,4$  V vs RHE) présenté sur la **Figure IV.28b**, on observe une amélioration à la fois dans l'UV et dans le visible par rapport au premier EQE. Il est intéressant de constater que l'activité dans le visible augmente significativement. En réalisant l'intégrale de l'EQE, (cf. **équation III.1**) de 400 à 800 nm pour les deux EQE après dépôt de co-catalyseur, on observe une augmentation de 70% de l'activité dans le visible. Par ailleurs, l'EQE devient nul à des longueurs d'ondes supérieures à  $\sim 500$  nm, ce qui est en bonne adéquation avec les mesures de *gap* du CoO effectuées précédemment (cf. **Figure IV.22**). Le décalage en potentiel observé sur les voltammogrammes pourrait être dû à une modification de la structure de bande de la photoanode, résultant en un décalage du potentiel de bande plate. Néanmoins, les analyses XPS effectuées avant et après tests PEC sur cet échantillon n'ont pas révélé de modification de l'état d'oxydation du cobalt, du titane ou du niobium, qui pourrait expliquer une modification de la structure de bande. Une autre hypothèse peut être une modification de la morphologie des nanoparticules, ou de leur répartition dans les nanotubes. Ces analyses XPS ont effectivement montré une diminution de la quantité de CoO avant et après tests PEC, probablement due à une dissolution partielle, pouvant remodeler la répartition des nanoparticules.

## D. Productions d'hydrogène et d'oxygène

En apportant plusieurs modifications aux nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , nous avons montré comment améliorer le photocourant produit sous lumière solaire ou visible. Les techniques de mesures photoélectrochimiques employées sont un bon moyen d'évaluer la quantité d'hydrogène et d'oxygène pouvant potentiellement être produite par le système. Afin de déterminer la production réelle de gaz issus de la photoélectrolyse de l'eau, nous avons couplé une micro-chromatographie en phase gazeuse ( $\mu$ -GC) au montage expérimental de photoélectrochimie, permettant de suivre la cinétique de l'hydrogène et de l'oxygène produits.

### 1. Dispositif expérimental

Le montage expérimental de la micro-chromatographie en phase gazeuse ( $\mu$ -GC) couplée à la cellule de test photoélectrochimique est illustré sur la **Figure IV.29**. Cette  $\mu$ -GC (*SRA Instrument R-3000*) est composée de deux colonnes (de type *MS5A*) permettant de quantifier simultanément l'hydrogène et

l'oxygène produits, avec une colonne de 14 m pour la détection de l' $O_2$ , et une colonne de 30 m pour la détection de l' $H_2$ . En pratique, les deux compartiments de la cellule sont soumis à un flux d'azote de très haute pureté (*Alphagaz 2*,  $N_2 \geq 99,999\%$ ) afin d'éviter la détection d'impuretés pouvant parasiter la mesure et afin d'éliminer l'oxygène de l'électrolyte. La  $\mu$ -GC est équipée de détecteurs TCD (*Thermal Conductivity Detector*), mesurant la conductivité thermique du gaz sortant de la colonne. De l'hélium est utilisé comme gaz vecteur sur la colonne de détection de l'oxygène. En revanche, la conductivité thermique de l'hydrogène étant proche de l'hélium, le gaz vecteur de la seconde colonne est de l'argon. L'hydrogène et l'oxygène produits à la cathode et à la photoanode sont entraînés par le flux d'azote, ces mélanges gazeux sont ensuite séparés dans les colonnes de la  $\mu$ -GC. La température de ces colonnes est de  $70^\circ\text{C}$ , et la pression de 5,5 bar.

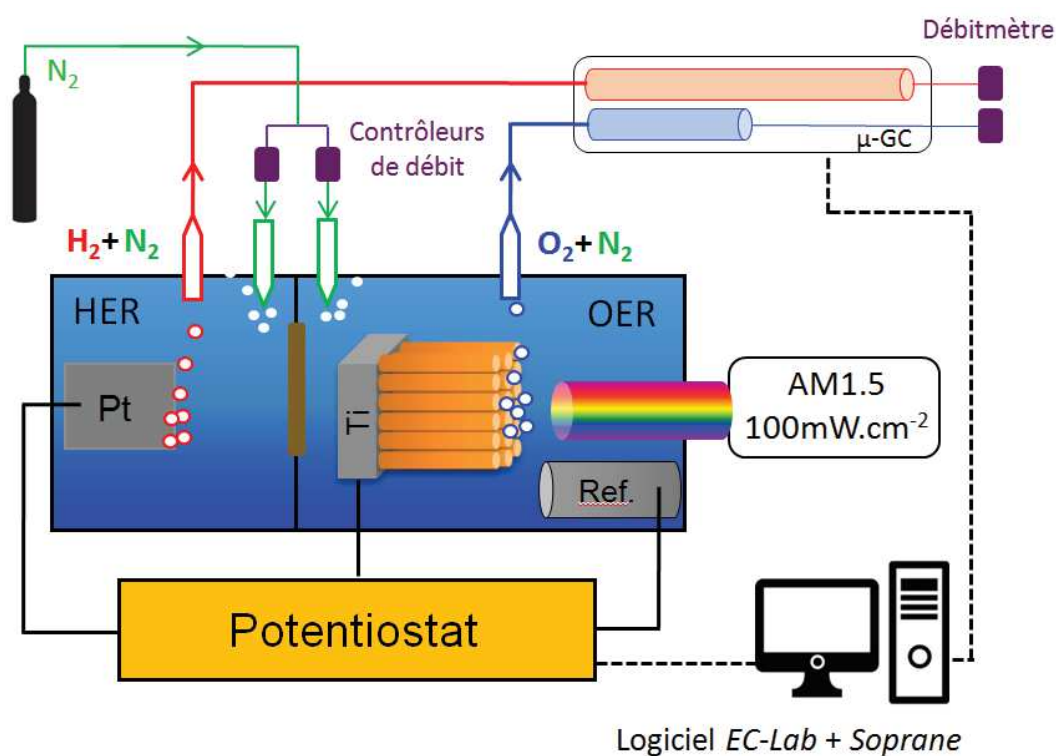
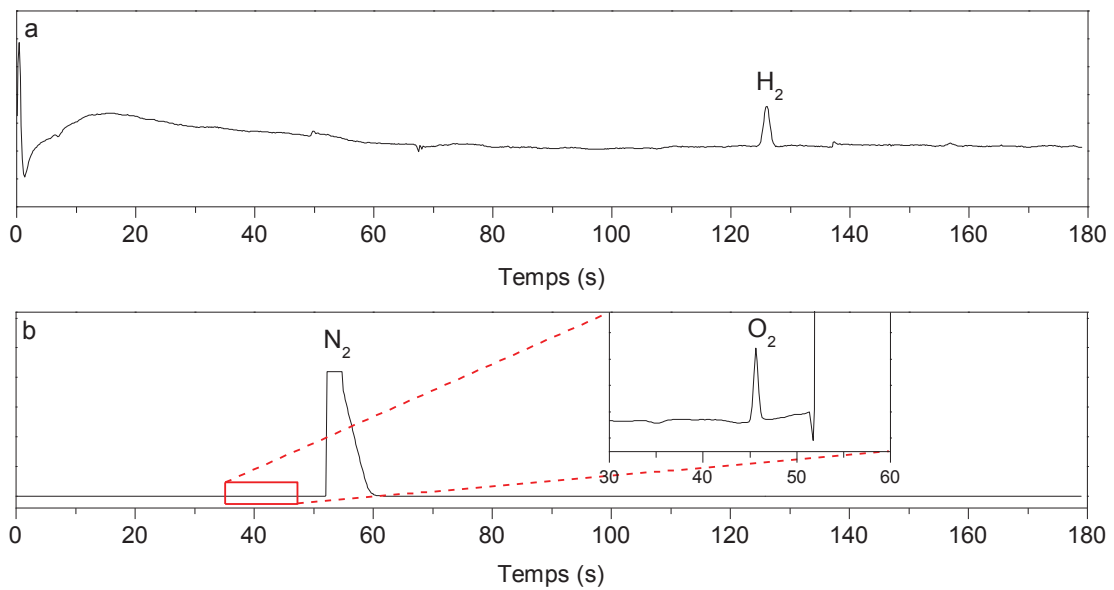


Figure IV.29 : Schéma du dispositif expérimental de la cellule PEC couplé à la  $\mu$ -GC

A l'entrée de la cellule, le flux d'azote passe par deux contrôleurs de débit (*Brooks 5850E*), fixés à  $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  dans chaque compartiment. Avant d'illuminer la photoanode, l'électrolyte et les lignes de gaz sont purgés à l'azote afin d'éliminer l'oxygène résiduel. Il faut noter que la concentration en oxygène n'est pas nulle après cette étape de purge, et stagne aux alentours de 8 ppm, pouvant suggérer la présence de micro-fuites résiduelles sur le montage. Une mesure de chronoampérométrie sous illumination (filtre AM1.5,  $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) est ensuite effectuée afin de réaliser la photoélectrolyse de l'eau. Les gaz produits sont entraînés par le flux d'azote et la  $\mu$ -GC détecte l' $H_2$  et l' $O_2$  issues de la réaction de *water-splitting*. Afin



de quantifier l'O<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub> produits, une courbe de calibration a été préalablement réalisée avec des mélanges de gaz et une concentration connue en H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, nous permettant de convertir le signal de la μ-GC en ppm. La μ-GC est pilotée avec le logiciel *SOPRANE*. L'acquisition des chromatogrammes se fait avec une injection de 50 ms à une température de 90°C, avec un temps total d'analyse de 180 secondes. Les temps de rétention de l'O<sub>2</sub> et de l'H<sub>2</sub> sont respectivement de 46 et 126 secondes dans ces conditions (cf. **Figure IV.30**)



*Figure IV.30 : Exemple de chromatogrammes obtenus sur les deux colonnes de la μ-GC pour la détection (a) de l'hydrogène et (b) de l'oxygène*

Deux débitmètres sont également installés en sortie des deux compartiments de la cellule, permettant de connaître précisément le débit de chaque voie. Ceci nous permet de déterminer le taux  $\tau$  de gaz produits à partir de la concentration en ppm détectée par la μ-GC, de la manière suivante :

$$\tau = \frac{A \times d \times 1.10^{-6}}{V_m} \quad (\text{équation IV.27})$$

avec :

*A* l'aire du pic détecté par le μ-GC (convertit en ppm)

*d* le débit appliqué (20 ml.min<sup>-1</sup> dans notre cas)

*V<sub>m</sub>* le volume molaire (en ml.mol<sup>-1</sup>)

Le taux de gaz produit  $\tau$  est exprimé en  $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le volume molaire est dépendant des conditions de pression et de température. La mesure étant longue, il est possible que la source lumineuse entraîne une élévation de la température de l'électrolyte. Nous avons donc mesuré la température après l'expérience ( $\sim 4\text{h}$  d'illumination), qui est de  $27^\circ\text{C}$ . D'après l'équation des gaz parfaits, le volume molaire correspondant est de  $24\,617\text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En réalisant l'intégrale du taux de gaz produit en fonction du temps, on peut déterminer la quantité de matière totale d'hydrogène  $n_{\text{H}_2}$  ou d'oxygène  $n_{\text{O}_2}$  produite durant l'expérience :

$$n_{\text{H}_2} = \int_{t_i}^{t_f} \tau(t) \cdot t dt \quad (\text{équation IV.28})$$

## 2. Résultats expérimentaux

### 2.1 Influence du pH de l'électrolyte

Le pH de l'électrolyte de mesure peut modifier la charge et la chimie de surface de la photoanode, et également affecter la diffusion des ions en solution et donc la conductivité[48], [49]. Nous avons étudié l'influence du pH de l'électrolyte sur la production d' $\text{O}_2$  et d' $\text{H}_2$  de nanotubes de référence en effectuant des mesures en électrolyte acide ( $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$ ), et en électrolyte basique ( $0,01\text{M NaOH} + 0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ). Le potentiel appliqué en chronoampérométrie est de  $0,4\text{ V vs. MSE}$  en milieu acide et de  $-0,3\text{ V vs MSE}$  en milieu basique, ce qui dans les deux cas correspond au plateau de photocourant observé en voltamétrie cyclique. La **Figure IV.31** montre les productions d' $\text{H}_2$  et d' $\text{O}_2$  de la  $\mu\text{-GC}$ , ainsi que le photocourant obtenu en chronoamperométrie.

En milieu basique, la production d'hydrogène se stabilise aux alentours de  $29\text{ ppm}$  tandis qu'elle atteint quasiment  $50\text{ ppm}$  en électrolyte acide. Ceci s'explique simplement par la différence de photocourant produit à ces différents pH. En effet, en milieu acide la mesure de chronoamperométrie indique un photocourant moyen de  $0,225\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . On peut également remarquer que le photocourant dans cet électrolyte atteint un équilibre plus rapidement qu'en milieu basique. La décroissance du photocourant donne une indication sur les processus de recombinaison de charge à l'interface électrode/électrolyte[50], qui sont dans notre cas plus importants en milieu basique. Ceci peut être dû à une plus grande densité d'états de surface agissant comme piège pour les charges photogénérées. En électrolyte basique, la densité de courant moyenne est  $\sim 33\%$  plus faible, avec une valeur de  $0,146\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . On retrouve cette même diminution de  $\sim 33\%$  sur la production d'hydrogène, signifiant que cette différence provient uniquement du plus faible photocourant. La quantité d' $\text{O}_2$  produite (cf. **Figure IV.31b**) est similaire pour les deux électrolytes. Ceci indique qu'il est plus difficile de produire de l'oxygène en

milieu acide avec les nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . En effet, étant donné que le photocourant en milieu acide est plus important qu'en milieu basique, la production d'oxygène devrait suivre cette tendance.

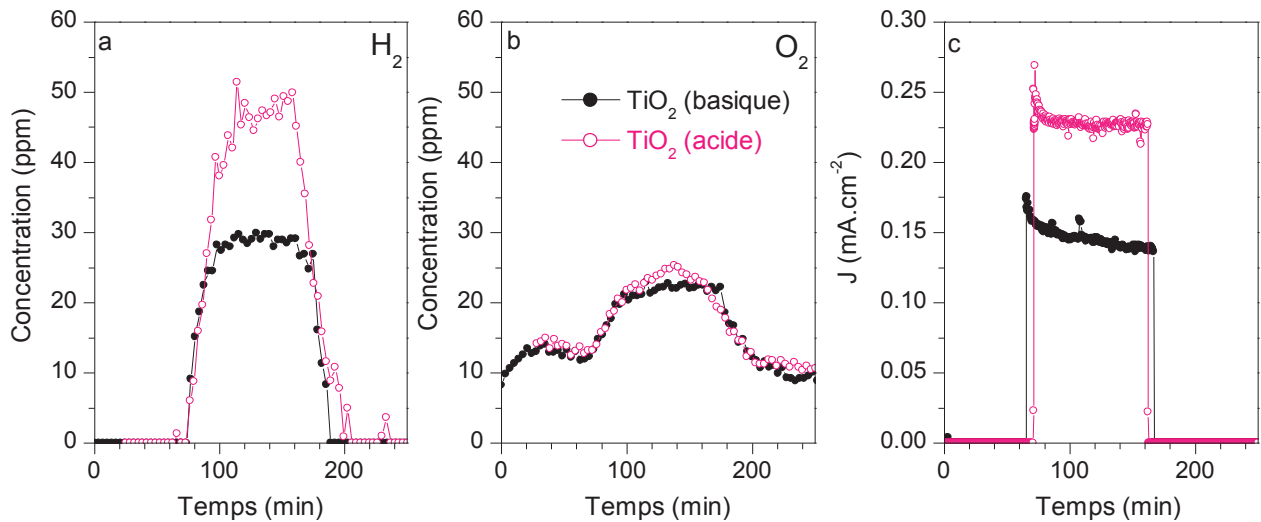


Figure IV.31 : Production (a) d'hydrogène et (b) d'oxygène des nanotubes de référence en électrolyte acide et basique, et (c) densité de courant obtenue en chronoamperométrie.

D'après la loi de *Faraday*, la charge électrique totale délivrée durant l'électrolyse est proportionnelle aux quantités d'espèces formées. On peut alors convertir le photocourant produit durant la mesure, en quantité de matière théorique d'hydrogène et d'oxygène selon l'équation suivante :

$$n = \left(\frac{Q}{F}\right) \left(\frac{1}{z}\right) \quad (\text{équation IV.29})$$

avec

$n$  le nombre mole,  $Q$  la charge électrique totale délivrée

$F$  la constante de Faraday ( $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$z$  le nombre d'électrons engagés dans la réaction (2 pour l'HER et 4 pour l'OER)

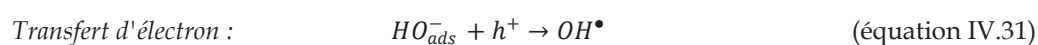
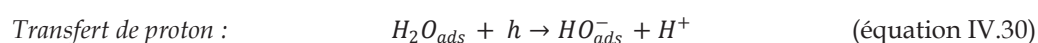
On peut alors déterminer le rendement faradique de la réaction, étant le rapport entre la quantité de matière réelle d'hydrogène ou d'oxygène détectée par la  $\mu\text{-GC}$  (cf. **équation IV.28**) et la quantité de matière théorique formée à partir du courant mesuré (cf. **équation IV.29**). Les valeurs sont présentées dans la **Table IV.6**.

Table IV.6 : Rendement faradique des nanotubes de TiO<sub>2</sub> en milieu acide et basique

| Rendement Faradique        |                |                |
|----------------------------|----------------|----------------|
|                            | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> |
| TiO <sub>2</sub> (basique) | 102 ± 5%       | 87 ± 5%        |
| TiO <sub>2</sub> (acide)   | 105 ± 5%       | 51 ± 5%        |

En tenant compte de l'erreur relative de 5%, on obtient des rendements faradiques de ~100% pour la production d'hydrogène en milieu acide et basique, ce qui est attendu, compte tenu du fait que la contre-électrode est en platine. Ceci indique que tous les électrons photogénérés ne se recombinaient pas participant à la réduction de l'eau en hydrogène. En revanche, le rendement faradique de l'OER n'est pas de 100%. Il est possible que cela soit dû à des micro-fuites dans la  $\mu$ -GC. Nous avons effectivement observé une diminution entre le débit appliqué (20 mL.min<sup>-1</sup>) et le débit en sortie de colonne (18mL.min<sup>-1</sup>). Une autre hypothèse peut-être la formation de bulles sur la photoanode qui restent ensuite coincées dans la cellule, et ne sont pas détectés par la  $\mu$ -GC, ce qui a été observé en fin de mesure. Il est également possible que l'on ne forme pas uniquement de l'oxygène sur la photoanode, mais également des intermédiaires réactionnels, ce qui ferait diminuer le rendement de l'OER.

La différence de rendement faradique de l'OER en milieu acide et basique peut s'expliquer par la chimie de surface du TiO<sub>2</sub>, qui varie avec le pH de l'électrolyte. Malgré les différents mécanismes de l'OER faisant débat dans la littérature, il y a un consensus sur l'étape initiale de la réaction. Nakamura *et al.* suggèrent que l'OER débute par l'attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur un trou piégé en surface (*surface trapped hole*)[51]. En électrolyte acide (inférieur au point isoélectrique), la surface du TiO<sub>2</sub> est chargée positivement, ainsi l'interaction avec un trou  $h^+$  est défavorable. A l'inverse, dans un électrolyte alcalin, la surface est chargée négativement, et favorisant ainsi l'interaction avec les  $h^+$ . Ce phénomène a été mis en évidence par des mesures de photoluminescence sur du TiO<sub>2</sub>, dont l'intensité diminue fortement en pH basique par rapport au pH acide. Par ailleurs, les travaux de Chen *et al.* ont mis en évidence l'aspect séquentiel de la première étape de l'OER[52]. Pour un pH inférieur au point isoélectrique du TiO<sub>2</sub>, la première séquence est un transfert de proton par la réaction entre un trou piégé en surface et une molécule d'eau adsorbée. La seconde séquence est un transfert d'électron, menant à la formation d'un radical OH• :



Li *et al.*[53]. ont étudié les mécanismes de l'OER sur le  $\text{TiO}_2$ , en fonction du pH de l'électrolyte. La barrière énergétique de la première séquence (transfert de proton) a été estimée à 0,8 eV tandis que celle de la deuxième étape (transfert d'électron) est beaucoup plus faible, et estimée à 0,07 eV. Ainsi, en milieu acide l'étape limitante de la séquence est le transfert de proton. En milieu basique, ce n'est pas l'eau qui s'adsorbe au préalable sur le SC mais les ions  $\text{OH}^-$ , il n'y a donc pas de barrière énergétique associée au transfert de proton. Ceci suggère que l'OER est favorisée en milieu basique, ce qui est en bonne adéquation avec le plus faible rendement faradique observé en milieu acide à partir de nos mesures.

## 2.2 Influence des co-catalyseurs sur la production d' $\text{H}_2/\text{O}_2$

L'influence du dépôt de co-catalyseurs sur les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  durant ces travaux sur l'activité photoélectrochimique a principalement été évaluée par voltamétrie cyclique et par efficacité quantique externe. Si ces techniques donnent des informations différentes, elles reposent sur la mesure du photocourant produit par la photoanode, qui doit théoriquement nous permettre d'évaluer la capacité de notre matériau à convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique ( $\text{H}_2$ ).

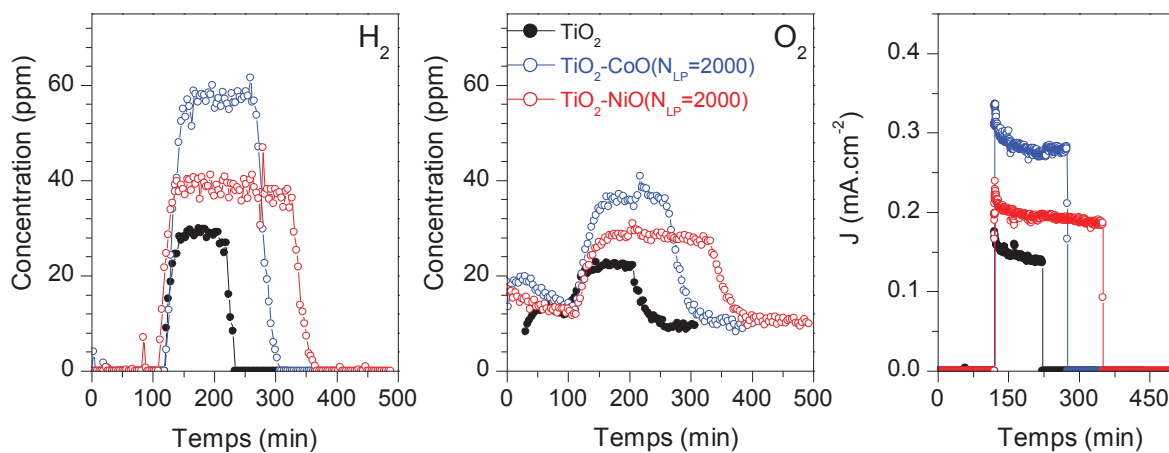


Figure IV.32 : Production d'hydrogène, d'oxygène et photocourant mesuré en chronoamperométrie pour les nanotubes de référence et les nanotubes décorés de CoO et NiO ( $N_{LP}=2000$ ).

Afin de vérifier si les productions d'hydrogène et d'oxygène réelles suivent les mêmes tendances qu'observées en voltamétrie cyclique et EQE, nous avons utilisé la  $\mu$ -GC couplée au montage photoélectrochimique. Toutes les mesures ont été effectuées avec un électrolyte basique, pour pouvoir comparer les nanotubes de référence et avec dépôts de co-catalyseurs, instables en milieu acide. Les mesures de chronoamperométrie sont réalisées à -0,3 V vs. MSE pour les nanotubes de référence et les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  avec dépôt de co-catalyseurs, correspondant au plus haut potentiel du plateau de photocourant observé en voltamétrie cyclique. Toutes les mesures sont réalisées avec un filtre AM1.5 ( $100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) placé entre la source lumineuse et l'échantillon.

La **Figure IV.32a** présente les productions d'hydrogène de ces différents échantillons. Manifestement, le dépôt de co-catalyseur CoO (courbe bleu) et NiO (courbe rouge) sur TiO<sub>2</sub> permettent d'améliorer la production d'hydrogène par rapport aux nanotubes de référence. En première approximation, la production d'H<sub>2</sub> suit la tendance suivante : TiO<sub>2</sub>-CoO > TiO<sub>2</sub>-NiO > TiO<sub>2</sub>. La même tendance est observée pour la production d'oxygène (cf. **Figure IV.32b**) et pour le photocourant (cf. **Figure IV.32c**) produit par les différentes photoanodes. Ceci indique que la mesure de photocourant est un bon moyen d'évaluer la production d'hydrogène et d'oxygène. Afin de comparer plus précisément ces échantillons, nous avons calculé le taux d'hydrogène et d'oxygène produit selon l'**équation V.1**. et les rendements faradiques pour l'OER et l'HER. Les résultats sont présentés dans la **Table IV.7**, et correspondent à la production moyenne de gaz ou au photocourant moyen pris sur la dernière heure d'illumination.

*Table IV.7 : Taux de production moyen d'hydrogène et d'oxygène (pris durant la dernière heure de mesure) déterminés à partir de l'équation V.1, avec le photocourant correspondant et les rendements faradiques de l'HER/OER.*

|                       | H <sub>2</sub> (μmol.min <sup>-1</sup> ) | O <sub>2</sub> (μmol.min <sup>-1</sup> ) | J (mA.cm <sup>-2</sup> ) | Rendement<br>HER (%) | Rendement<br>OER (%) |
|-----------------------|--|--|--------------------------|----------------------|----------------------|
| TiO <sub>2</sub>      | 0,0222                                   | 0,0090                                   | 0,142                    | 102 ± 5              | 87 ± 5               |
| TiO <sub>2</sub> -CoO | 0,0467                                   | 0,0199                                   | 0,277                    | 101 ± 5              | 88 ± 5               |
| TiO <sub>2</sub> -NiO | 0,0307                                   | 0,0122                                   | 0,199                    | 98 ± 5               | 87 ± 5               |

En traçant le photocourant des échantillons en fonction du taux de production d'H<sub>2</sub> (ou d'O<sub>2</sub>), on observe une relation linéaire (cf. **annexe 5**). Ceci indique que la mesure du photocourant est un bon moyen d'évaluer la capacité de la photoanode à convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique. Pour tous les échantillons, on observe un rendement faradique de production d'hydrogène d'environ 100%. Les légères variations observées sont imputées à l'erreur relative de la mesure, étant de 5%. Ceci indique que tous les électrons photogénérés qui ne se recombinent pas participent à la réduction de l'eau en hydrogène. Le rendement plus faible de l'oxygène peut être expliqué par des micro-fuites ou la formation de bulles restant coincées dans la cellule, comme expliqué précédemment, ou alors à la formation d'intermédiaires réactionnels. Il est néanmoins surprenant de remarquer que la présence de co-catalyseur n'améliore pas le rendement faradique de l'OER. Ceci indique que le dépôt de cobalt ou de nickel ne joue pas fondamentalement le rôle de catalyseur d'oxydation, et n'abaisse pas l'énergie d'activation de la réaction d'OER. Néanmoins, du fait de l'augmentation du photocourant observée pour ces échantillons, la présence d'oxydes de cobalt et de nickel doit probablement améliorer la séparation des charges photogénérées, possiblement par formation d'une hétérojonction de type II, comme décrit dans sur la **Figure IV.21**.

On peut calculer le pourcentage d'augmentation de la production d'hydrogène des échantillons  $\text{TiO}_2\text{-CoO}$  et  $\text{TiO}_2\text{-NiO}$  par rapport à la production d' $\text{H}_2$  de l'échantillon de référence. On obtient respectivement  $\sim 110\%$  et  $\sim 40\%$  pour ces échantillons. Ces valeurs sont relativement différentes des  $\epsilon$  (amélioration du photocourant après dépôt de  $\text{CoO}/\text{NiO}$ ) déterminé précédemment, qui étaient de  $\sim 150\%$  pour ces échantillons. En comparant les valeurs de photocourants mesurées en chronoamperométrie couplé à la  $\mu\text{-GC}$ , et les valeurs de photocourants déterminées par voltamétrie cyclique pour le calcul de  $\epsilon$ , on observe une diminution de  $\sim 30\%$  pour le  $\text{CoO}$ , et de  $\sim 50\%$  pour le  $\text{NiO}$ . Malgré les mesures de stabilité effectuées précédemment n'indiquant pas de dégradation, ces échantillons ont subi de nombreux tests photoélectrochimiques et de nombreuses caractérisations entre ces mesures, ce qui a probablement détériorées partiellement leurs performances. Néanmoins, il est intéressant de constater que les productions d'hydrogène et d'oxygène des nanotubes avec dépôts de  $\text{CoO}$  et  $\text{NiO}$  restent significativement supérieures à celles des nanotubes de référence.

### 2.3 Production d' $\text{H}_2/\text{O}_2$ sous lumière visible

Les mesures d'EQE effectuées sur les échantillons co-alliés avec dépôt de  $\text{CoO}$  ont manifestement améliorées leurs performances photoélectrochimiques. Bien que ce phénomène reste encore incompris, le photocourant produit par ces échantillons est nettement supérieur aux nanotubes de référence, sous lumière solaire et visible. Ainsi, nous avons évalué la production d' $\text{H}_2$  et d' $\text{O}_2$  de ces échantillons, sous ces deux illuminations. Etant donné que l'on observe un décalage de potentiel de circuit ouvert ( $\sim 0,3\text{ V}$ ) pour les nanotubes co-alliés avec dépôt de co-catalyseur, la chronoamperométrie est réalisée à  $0\text{V vs. MSE}$ . Les résultats sont présentés sur la **Figure IV. 33**.

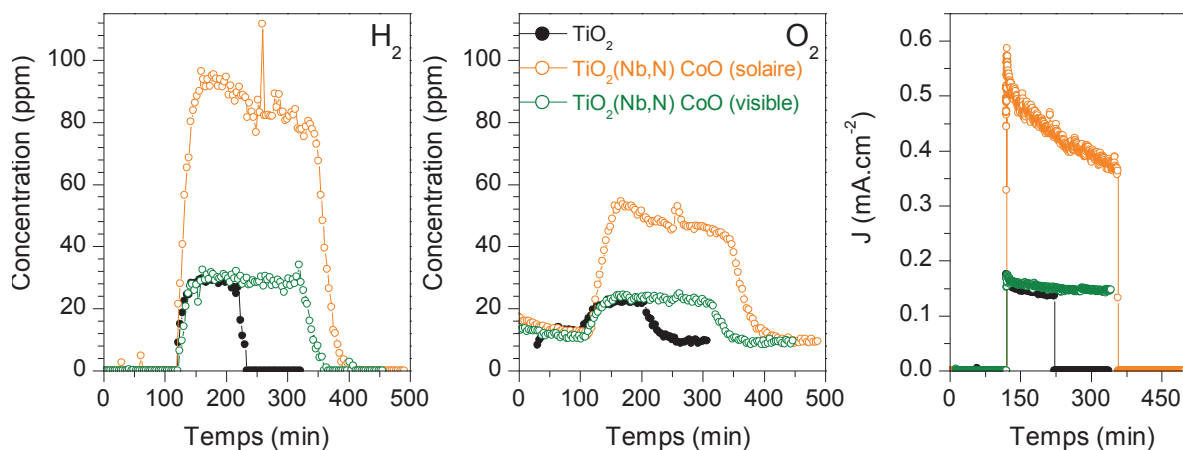


Figure IV. 33 : Productions (a) d'hydrogène, (b) d'oxygène et (c) photocourant obtenu en chronoamperométrie d'un échantillon de  $\text{TiO}_2(\text{Nb},\text{N})\text{-CoO}$  ( $N_{LP}=10000$ )

Sous lumière solaire (courbe orange), les productions d'hydrogène et d'oxygène sont nettement supérieures aux nanotubes de référence. Les taux de production ont été calculés de la même manière que précédemment (cf. **équation IV.27**) et sont présentés dans la **Table IV.8**. A titre de comparaison, on constate une augmentation de ~45% du taux de production d'hydrogène pour cet échantillon, comparativement aux nanotubes de TiO<sub>2</sub> décorés de CoO (N<sub>LP</sub>=2000). On peut néanmoins remarquer que, tout comme le photocourant mesuré en chronoamperométrie, les productions d'H<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub> ont tendance à diminuer au cours du temps. Manifestement, cet échantillon n'est pas stable, possiblement à cause d'une dissolution partielle du CoO, ou d'une redistribution des nanoparticules. Nous avons calculé les rendements faradiques des réactions à partir des **équations IV.28 et 29**. On obtient ~100% pour l'HER et 83% pour l'OER. Une fois encore, on n'observe pas le rapport stœchiométrique attendu entre la production d'oxygène et d'hydrogène, possiblement à cause de la formation d'intermédiaires réactionnels sur la photoanode.

*Table IV.8 : Taux de production d'hydrogène et d'oxygène, photocourant, et rendement faradique de l'HER et de l'OER pour les échantillons co-alliés avec dépôt de CoO*

|  | H <sub>2</sub> (μmol.min <sup>-1</sup> ) | O <sub>2</sub> (μmol.min <sup>-1</sup> ) | J (mA.cm <sup>-2</sup> ) | Rendement<br>HER (%) | Rendement<br>OER (%) |
|--|--|--|--------------------------|----------------------|----------------------|
| TiO <sub>2</sub>                         | 0,0222                                   | 0,0090                                   | 0,142                    | 102 ± 5              | 87 ± 5               |
| TiO <sub>2</sub> -(Nb,N)CoO<br>(solaire) | 0,0670                                   | 0,0251                                   | 0,388                    | 102 ± 5 %            | 83 ± 5 %             |
| TiO <sub>2</sub> -(Nb,N)CoO<br>(visible) | 0,0234                                   | 0,0093                                   | 0,147                    | 99 ± 5 %             | 82 ± 5 %             |

Sous lumière visible (courbe verte), il est intéressant de constater que l'échantillon TiO<sub>2</sub>(Nb,N)-CoO produit autant d'hydrogène et d'oxygène que les nanotubes de référence sous lumière solaire. De plus, le photocourant dans le visible est beaucoup plus stable. Il est possible que cela soit lié à l'acidification locale de l'électrolyte pendant la mesure. Le photocourant produit sous lumière solaire est important et varie de ~0,6 à ~0,4 mA.cm<sup>-2</sup>, tandis qu'il est logiquement plus faible sous lumière visible (~0,15 mA.cm<sup>-2</sup>). Ainsi, la consommation d'OH<sup>-</sup> est plus importante sous lumière solaire, en conséquence le pH est susceptible de diminuer plus fortement. En conséquence, les NPs de CoO sont plus à mêmes de subir une dissolution partielle, menant à l'instabilité du photocourant mesuré. Les rendements faradiques de l'HER et de l'OER sont similaires à ceux des autres échantillons, avec respectivement de 99% et 82%.

Les productions d'oxygène et d'hydrogène évaluées par μ-GC concordent bien avec les mesures de chronoamperométrie effectuées. Ceci indique que la mesure du photocourant est un moyen rapide



pour évaluer la capacité de la photoanode à convertir l'énergie solaire en énergie chimique. Les dépôts de co-catalyseurs NiO et CoO permettent effectivement d'améliorer la production d'hydrogène. En revanche, le rendement faradique de l'oxygène n'est pas amélioré par ces co-catalyseurs. Ceci suggère que l'amélioration du photocourant observé pour ces échantillons relève plus d'une meilleure séparation des charges, possiblement par formation d'une hétérojonction entre le TiO<sub>2</sub> et le CoO/NiO, que d'un effet catalytique. Coupler une  $\mu$ -GC au système PEC est un bon moyen d'évaluer les productions d'hydrogène et d'oxygène, néanmoins les mesures sont longues (~10h). Pour évaluer le rendement faradique de l'oxygène, nous développons actuellement au laboratoire une autre méthode originale et plus rapide, basée sur la photo-RRDE (*Ring Rotating Disk Electrode*) qui est présentée dans l'**annexe 6**. Les mesures effectués avec cette technique indiquent également un rendement faradique de l'OER de ~85%.

## E. Conclusion

La méthode d'ablation laser pulsée employée pour décorer les nanotubes de co-catalyseurs s'est avérée être une technique efficace pour le dépôt de nanoparticules de cobalt et/ou de nickel. En faisant varier l'atmosphère de dépôt, il est possible de contrôler la composition chimique des nanoparticules, qui restent complètement oxydées en CoO / NiO sous atmosphère oxydante, et présentent une structure *core/shell* (métal/oxyde) sous atmosphère inerte. Ce dernier type de structure *core/shell* n'a pas montré de bonnes performances photoélectrochimiques, puisqu'une diminution du photocourant a été observée après dépôt de co-catalyseur.

En revanche, les co-catalyseurs préparés sous 300 mtorr d'oxygène ont permis d'améliorer le photocourant sous lumière solaire et lumière visible. Nous n'avons pas observé un effet synergique entre le cobalt et le nickel. En revanche, nous avons démontré que le Co et le Ni sont plus efficaces séparément, et permettent d'améliorer le photocourant des photoanodes de ~150%, lorsque la quantité de nanoparticules déposées est optimale. Nos résultats ont effectivement montré qu'un excès de nanoparticules déposées est défavorable à l'absorption des photons incidents par les nanotubes, résultant en une baisse du photocourant. Si le CoO et le NiO permettent d'améliorer le photocourant, le CoO apporte en plus un effet bénéfique additionnel lié son plus faible *gap* (2,5 eV), lui permettant d'absorber des photons dans le domaine du visible. L'hypothèse pouvant expliquer cette amélioration remarquable du photocourant en présence de catalyseur, est la formation d'une hétérojonction de type II entre le TiO<sub>2</sub> et le CoO ou le NiO, permettant une meilleure séparation des charges photogénérées. Cette explication est consistante avec le fait que les rendements faradiques de l'OER ne sont pas améliorés en présence de co-

catalyseur. Par ailleurs, les tests de stabilité effectués durant 35h sur les nanotubes de TiO<sub>2</sub> décorés de CoO et NiO ont montré que ces photoanodes ne se dégradent pas au cours du temps.

Nous avons également fait des tests préliminaires en décorant des nanotubes de TiO<sub>2</sub> co-alliés (Nb,N) et (Ta,N) avec des nanoparticules de CoO. Les échantillons les plus chargés en co-catalyseurs présentent une amélioration du photocourant de ~115% sous lumière solaire, et ~300% sous lumière visible. Étonnamment, les tests photoélectrochimiques ont visiblement modifié les propriétés de ces échantillons. Malgré ce phénomène qui reste incompris, le photocourant produit par ces photoanodes a augmenté drastiquement après les tests PEC, à la fois sous lumière solaire et visible.

Enfin, nous avons évalué les productions d'H<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub> en couplant une  $\mu$ -GC au montage expérimental de photoélectrochimie. Les échantillons avec dépôt de co-catalyseurs montrent une production d'H<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub> significativement plus élevée que les nanotubes de TiO<sub>2</sub>. Nous avons observé une relation de linéarité entre les quantités d'H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> déterminées par  $\mu$ -GC et le photocourant produit par la photoanode, démontrant que ce type de mesure permet d'évaluer la production d'hydrogène et d'oxygène avec une bonne précision. Les rendements faradiques de l'HER et de l'OER sont systématiquement de 100% et ~85% pour tous les échantillons. Cette différence de rendement entre l'HER et l'OER peut provenir du fait que nous formons des intermédiaires réactionnels sur la photoanode, en conséquence, les trous photogénérés qui ne se recombinent pas ne participent pas tous à la formation d'oxygène. Enfin, l'échantillon co-allié TiO<sub>2</sub>(Nb,N)-CoO (N<sub>LP</sub>=10000) a montré de très bonnes performances, avec une production d'hydrogène et d'oxygène sous lumière visible équivalente à celle des nanotubes de référence sous lumière solaire.

---

## Références Bibliographiques

- [1] M. Tahir *et al.*, "Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review," *Nano Energy*, vol. 37, pp. 136–157, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.05.022.
- [2] Z.-X. Lu, Y. Shi, C.-F. Yan, C.-Q. Guo, and Z.-D. Wang, "Investigation on IrO<sub>2</sub> supported on hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanotube array as OER electro-catalyst for water electrolysis," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, no. 6, pp. 3572–3578, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.098.
- [3] N. G. Dhere and A. H. Jahagirdar, "Photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using combination of CIGS<sub>2</sub> solar cell and RuO<sub>2</sub> photocatalyst," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 462–465, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2004.11.128.
- [4] X. Deng and H. Tüysüz, "Cobalt-Oxide-Based Materials as Water Oxidation Catalyst: Recent Progress and Challenges," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 10, pp. 3701–3714, Oct. 2014, doi: 10.1021/cs500713d.
- [5] H. Cheshideh and F. Nasirpour, "Cyclic voltammetry deposition of nickel nanoparticles on TiO<sub>2</sub> nanotubes and their enhanced properties for electro-oxidation of methanol," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 797, pp. 121–133, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.05.024.
- [6] R. Pandiyan, Z. Oulad Elhmaidi, Z. Sekkat, M. Abd-lefdil, and M. A. El Khakani, "Reconstructing the energy band electronic structure of pulsed laser deposited CZTS thin films intended for solar cell absorber applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 1562–1570, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.210.
- [7] I. Ka, B. Gonfa, V. Le Borgne, D. Ma, and M. A. El Khakani, "Pulsed Laser Ablation Based Synthesis of PbS-Quantum Dot-Decorated One-Dimensional Nanostructures and Their Direct Integration into Highly Efficient Nanohybrid Heterojunction-Based Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 26, pp. 4042–4050, Jul. 2014, doi: 10.1002/adfm.201304191.
- [8] H. M. Smith and A. F. Turner, "Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser," *Appl. Opt.*, vol. 4, no. 1, pp. 147–148, Jan. 1965, doi: 10.1364/AO.4.000147.
- [9] D. Dijkkamp *et al.*, "Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T<sub>c</sub> bulk material," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 8, pp. 619–621, Aug. 1987, doi: 10.1063/1.98366.
- [10] E. Desbiens and M. A. El Khakani, "Growth of high-k silicon oxynitride thin films by means of a pulsed laser deposition-atomic nitrogen plasma source hybrid system for gate dielectric applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 9, pp. 5969–5975, Oct. 2003, doi: 10.1063/1.1616636.
- [11] I. Ka, V. Le Borgne, D. Ma, and M. A. El Khakani, "Pulsed Laser Ablation based Direct Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotube/PbS Quantum Dot Nanohybrids Exhibiting Strong, Spectrally Wide and Fast Photoresponse," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 47, pp. 6289–6294, Dec. 2012, doi: 10.1002/adma.201203026.
- [12] A. N. Shipway, E. Katz, and I. Willner, "Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications," *ChemPhysChem*, vol. 1, no. 1, pp. 18–52, 2000, doi: 10.1002/1439-7641(20000804)1:1<18::AID-CPHC18>3.0.CO;2-L.
- [13] L. L. Lebel, B. Aissa, M. A. E. Khakani, and D. Therriault, "Preparation and mechanical characterization of laser ablated single-walled carbon-nanotubes/polyurethane nanocomposite microbeams," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 3, pp. 518–524, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2009.12.004.
- [14] M. Anouar, R. Jbilat, V. Le Borgne, D. Ma, and M. A. El Khakani, "Ag nanoparticle-decorated single wall carbon nanotube films for photovoltaic applications," *Mater. Renew. Sustain. Energy*, vol. 5, no. 1, p. UNSP 1, Feb. 2016, doi: 10.1007/s40243-015-0065-6.
- [15] T. Li, Q. Lou, J. Dong, Y. Wei, and J. Liu, "Ablation of cobalt with pulsed UV laser radiation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 172, no. 3, pp. 356–365, Mar. 2001, doi: 10.1016/S0169-4332(00)00883-7.

- 
- [16] E. Matthias *et al.*, "The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films," *Appl. Phys. A*, vol. 58, no. 2, pp. 129–136, 1994.
- [17] I. N. Mihailescu and A. P. Caricato, Eds., *Pulsed laser ablation: advances and applications in nanoparticles and nanostructuring thin films*. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2018.
- [18] L.-K. Wu *et al.*, "Nanostructured NiCo@NiCoO<sub>x</sub> core-shell layer as efficient and robust electrocatalyst for oxygen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 254, pp. 337–347, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.09.146.
- [19] A. Jayakumar, R. P. Antony, J. Zhao, and J.-M. Lee, "MOF-derived nickel and cobalt metal nanoparticles in a N-doped coral shaped carbon matrix of coconut leaf sheath origin for high performance supercapacitors and OER catalysis," *Electrochimica Acta*, vol. 265, pp. 336–347, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.01.210.
- [20] Y. Wang *et al.*, "Bimetallic Ni-M (M = Co, Cu and Zn) supported on attapulgite as catalysts for hydrogen production from glycerol steam reforming," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 550, pp. 214–227, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2017.11.014.
- [21] L. Liu, C. Zhao, H. Zhao, Q. Zhang, and Y. Li, "ZnO-CoO Nanoparticles Encapsulated in 3D Porous Carbon Microspheres for High-performance Lithium-Ion Battery Anodes," *Electrochimica Acta*, vol. 135, pp. 224–231, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.05.001.
- [22] M. Zhang, Y. Wang, and M. Jia, "Three-Dimensional Reduced Graphene Oxides Hydrogel Anchored with Ultrafine CoO Nanoparticles as Anode for Lithium Ion Batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 129, pp. 425–432, May 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.02.097.
- [23] W.-T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, T. Moriga, H. Idriss, and G. I. N. Waterhouse, "Ni/TiO<sub>2</sub>: A promising low-cost photocatalytic system for solar H<sub>2</sub> production from ethanol-water mixtures," *J. Catal.*, vol. 326, pp. 43–53, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.03.008.
- [24] P. Bazylewski *et al.*, "The characterization of Co-nanoparticles supported on graphene," *Rsc Adv.*, vol. 5, no. 92, pp. 75600–75606, 2015.
- [25] C. E. Barrios, E. Albiter, J. M. Gracia y Jimenez, H. Tiznado, J. Romo-Herrera, and R. Zanella, "Photocatalytic hydrogen production over titania modified by gold – Metal (palladium, nickel and cobalt) catalysts," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 48, pp. 23287–23300, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.206.
- [26] S. Uhlenbrock, C. Scharfschwerdt, M. Neumann, G. Illing, and H.-J. Freund, "The influence of defects on the Ni 2p and O 1s XPS of NiO," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 4, no. 40, p. 7973, 1992.
- [27] V. Bondarenka *et al.*, "Ion beam induced preferential removal of oxygen from vanadium hydrates," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 178, no. 1, pp. 323–326, May 2001, doi: 10.1016/S0168-583X(00)00495-X.
- [28] L. Song, Y. Wang, J. Ma, Q. Zhang, and Z. Shen, "Core/shell structured Zn/ZnO nanoparticles synthesized by gaseous laser ablation with enhanced photocatalysis efficiency," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 442, pp. 101–105, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.02.143.
- [29] S. Rezaee and S. Shahrokhian, "Facile synthesis of petal-like NiCo/NiO-CoO/nanoporous carbon composite based on mixed-metallic MOFs and their application for electrocatalytic oxidation of methanol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 244, pp. 802–813, May 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.12.013.
- [30] Ding Yunchang, Yuan Jiongliang, and Chang Zhaorong, "Cyclic voltammetry response of coprecipitated Ni(OH)<sub>2</sub> electrode in 5 M KOH solution," *J. Power Sources*, vol. 69, no. 1, pp. 47–54, Nov. 1997, doi: 10.1016/S0378-7753(97)02565-2.
- [31] L. M. Kukreja, S. Verma, D. A. Pathrose, and B. T. Rao, "Pulsed laser deposition of plasmonic-metal nanostructures," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 3, p. 34015, Jan. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/3/034015.
- [32] X. Zhao, Z. Cai, T. Wang, S. E. O'Reilly, W. Liu, and D. Zhao, "A new type of cobalt-deposited titanate nanotubes for enhanced photocatalytic degradation of phenanthrene," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 187, pp. 134–143, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.01.010.
- [33] X. Deng *et al.*, "Fabrication of p-NiO/n-TiO<sub>2</sub> nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced photocatalytic performance for degradation of 4-chlorophenol," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 186, pp. 1–9, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.04.052.
-

- 
- [34] Y. C. Jiang, J. F. Wang, and J. Gao, "Giant photoconductivity induced by plasmonic Co nanoparticles in Co-doped amorphous carbon/silicon heterostructures," *Carbon*, vol. 72, pp. 106–113, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.01.061.
- [35] C. B. D. Marien, T. Cottineau, D. Robert, and P. Drogui, "TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 194, pp. 1–6, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.04.040.
- [36] S. Qarechalloo, N. Naseri, F. Salehi, and A. Z. Moshfegh, "Simply tuned and sustainable cobalt oxide decorated titania nanotubes for photoelectrochemical water splitting," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 464, pp. 68–77, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.014.
- [37] M. Wang, Y. Hu, J. Han, R. Guo, H. Xiong, and Y. Yin, "TiO<sub>2</sub>/NiO hybrid shells: p–n junction photocatalysts with enhanced activity under visible light," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 41, pp. 20727–20735, 2015, doi: 10.1039/C5TA05839B.
- [38] B. A. Nail *et al.*, "Nickel Oxide Particles Catalyze Photochemical Hydrogen Evolution from Water – Nanoscaling Promotes P-Type Character and Minority Carrier Extraction," *ACS Nano*, vol. 9, no. 5, pp. 5135–5142, May 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b00435.
- [39] S. Kashiwaya, J. Morasch, V. Streibel, T. Toupance, W. Jaegermann, and A. Klein, "The Work Function of TiO<sub>2</sub>," *Surfaces*, vol. 1, no. 1, pp. 73–89, Dec. 2018, doi: 10.3390/surfaces1010007.
- [40] X. Duan *et al.*, "Interfacial-engineered cobalt@carbon hybrids for synergistically boosted evolution of sulfate radicals toward green oxidation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 256, p. 117795, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117795.
- [41] L. Liao *et al.*, "Efficient solar water-splitting using a nanocrystalline CoO photocatalyst," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 1, pp. 69–73, Jan. 2014, doi: 10.1038/nnano.2013.272.
- [42] X. Yu *et al.*, "NiO–TiO<sub>2</sub> p–n heterostructured nanocables bridged by zero-bandgap rGO for highly efficient photocatalytic water splitting," *Nano Energy*, vol. 16, pp. 207–217, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.06.028.
- [43] S. D. Singh *et al.*, "Structural, electronic structure, and band alignment properties at epitaxial NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction evaluated from synchrotron based X-ray techniques," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 16, p. 165302, 2016.
- [44] M. I. S. Argolo, L. S. Silva, J. M. Siqueira, F. da S. Miranda, M. E. Medeiros, and F. M. S. Garrido, "Structural and optical properties of Ni/NiO composites synthesized by eco-friendly self-propagation synthesis (SHS): Effects of NH<sub>4</sub>OH addition," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 17, Part A, pp. 21640–21646, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.161.
- [45] A. G. Muñoz, "Semiconducting properties of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 12, pp. 4167–4176, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2006.11.035.
- [46] A. Sacco, "Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, pp. 814–829, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.159.
- [47] "Surface energy effects on the stability of anatase and rutile nanocrystals: A predictive diagram for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped-TiO<sub>2</sub>," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 393, pp. 103–109, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.09.126.
- [48] A. M. Ahmed, F. Mohamed, A. M. Ashraf, M. Shaban, A. Aslam Parwaz Khan, and A. M. Asiri, "Enhanced photoelectrochemical water splitting activity of carbon nanotubes@TiO<sub>2</sub> nanoribbons in different electrolytes," *Chemosphere*, vol. 238, p. 124554, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124554.
- [49] E. Thimsen, "Metal oxide semiconductors for solar energy harvesting," 2009.
- [50] D.-S. Kong, Y.-J. Wei, X.-X. Li, Y. Zhang, Y.-Y. Feng, and W.-J. Li, "pH Dependent Behavior and Effects of Photoinduced Surface States during Water Photooxidation at TiO<sub>2</sub>/Solution Interface: Studied by Capacitance Measurements," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 3, pp. H144–H153, Jan. 2014, doi: 10.1149/2.083403jes.
- [51] R. Nakamura and Y. Nakato, "Primary intermediates of oxygen photoevolution reaction on TiO<sub>2</sub> (rutile) particles, revealed by in situ FTIR absorption and photoluminescence measurements," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 4, pp. 1290–1298, 2004.
-

- [52] J. Chen, Y.-F. Li, P. Sit, and A. Selloni, "Chemical Dynamics of the First Proton-Coupled Electron Transfer of Water Oxidation on TiO<sub>2</sub> Anatase," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 50, pp. 18774–18777, Dec. 2013, doi: 10.1021/ja410685m.
- [53] A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, and Y. Nakato, "Mechanism of water photooxidation reaction at atomically flat TiO<sub>2</sub> (rutile)(110) and (100) surfaces: dependence on solution pH," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 37, pp. 11569–11578, 2007.









## **Conclusion générale et perspectives**



Dans un contexte où l'utilisation intensive de ressources fossiles pour la production mondiale d'énergie entraîne des conséquences de plus en plus néfastes sur l'environnement, le développement d'énergies renouvelables devient une urgente nécessité. Un vecteur d'énergie stockable et non carboné particulièrement intéressant est l'hydrogène, dû, entre autres, à sa grande densité énergétique massique. Néanmoins, l'hydrogène est aujourd'hui presque exclusivement produit à partir d'énergies fossiles. Un procédé permettant d'en produire sans émissions de CO<sub>2</sub> est la photoélectrolyse de l'eau, qui fait l'objet de cette thèse. Brièvement, ce procédé repose sur l'absorption de photons par un semi-conducteur (comme le TiO<sub>2</sub>) entraînant la génération de paires  $e^-/h^+$ . Si elles ne se recombinent pas, ces charges peuvent alors réaliser les réactions d'oxydo-réduction de l'eau, en conséquence de l'oxygène et de l'hydrogène sont produits à l'anode et à la cathode. Le TiO<sub>2</sub> est un matériau de choix comme photoanode, du fait de son prix compétitif en vue d'une industrialisation du procédé, également du fait de sa non-toxicité, de ses bonnes propriétés photocatalytiques, et de son excellente stabilité face à la photo-corrosion. Néanmoins, son absorption lumineuse est restreinte au domaine de l'UV du fait de sa large bande interdite (~3 eV). Cette thèse vise à développer un nanomatériau hybride à base de TiO<sub>2</sub>, dans le but d'étendre son absorption lumineuse au domaine du visible, et d'améliorer ses propriétés photocatalytiques pour la production augmentée d'hydrogène.

Le **premier chapitre** a fait l'objet d'une étude bibliographique mettant en contexte ces travaux, et détaillant les différentes notions abordées dans cette thèse. Après une brève introduction sur la production énergétique mondiale et ses conséquences sur l'environnement, les avantages de l'hydrogène comme vecteur d'énergie et les différents moyens de le produire ont été présentés. Le principe de fonctionnement d'une cellule photoélectrochimique a ensuite été détaillé, avant d'aborder les notions relatives aux matériaux semi-conducteurs, permettant d'appréhender ces travaux. Enfin, les différentes modifications possibles du TiO<sub>2</sub> pour exalter ses propriétés photoélectrochimiques ont été présentées, avant de décrire les objectifs de ces travaux de thèse, et les stratégies qui ont été mises en œuvre. Dans le but d'étendre l'absorption du TiO<sub>2</sub> au domaine du visible, nous avons opté pour une stratégie de co-alliage. La réaction d'oxydation étant l'étape limitante, nous avons également choisi de déposer des co-catalyseurs d'oxydation afin d'améliorer la cinétique de cette réaction, et d'utiliser plus efficacement les charges photogénérées.

Dans le **deuxième chapitre**, nous avons présenté les synthèses et caractérisations employées dans ces travaux. Pour améliorer la réactivité du TiO<sub>2</sub>, nous avons choisi de le nanostructurer sous forme de nanotubes. Cette configuration a l'avantage de permettre une séparation spatiale efficace des charges photogénérées, permettant de réduire leurs probabilités de recombinaison. Après une brève description des voies de synthèses possibles, nous avons détaillé celle employée dans ce travail de thèse :

l'anodisation électrochimique d'une feuille de titane. Ce type de synthèse est relativement simple à mettre en place, et a l'avantage de permettre la croissance de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  verticalement alignés directement sur le substrat de titane, jouant le rôle de contact ohmique pour transférer les  $e^-$  photogénérés à la contre-électrode. Les nanotubes résultant sont amorphes et présentent une pauvre activité photoélectrochimique, il est alors essentiel de réaliser un traitement thermique pour cristalliser la matière. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres de traitements thermiques (rampe en température, température plateau) sur la morphologie, la structure et les propriétés des nanotubes résultant. Dans les conditions optimales, les observations au MEB ont révélé des nanotubes d'une longueur de  $\sim 4 \mu\text{m}$ , avec un diamètre externe de  $\sim 100 \text{ nm}$  et un diamètre interne de  $\sim 50 \text{ nm}$ . Nous n'avons pas observé de modifications significatives de leurs morphologies lorsqu'ils étaient calcinés dans les différentes conditions, indiquant que leurs dimensions sont principalement contrôlées par les paramètres de synthèse par anodisation électrochimique. Les analyses par diffraction des rayons X ont montré que les nanotubes cristallisent majoritairement dans la forme anatase, avec certaines orientations préférentielles. Nous avons toutefois observé une transition de phase anatase-rutile pour des températures de calcination supérieures à  $500^\circ\text{C}$ . Le rutile (3,0 eV) et l'anatase (3,2 eV) ont des valeurs de gap différentes, ainsi ce changement de phase induit par la température de calcination affecte les propriétés d'absorption des nanotubes, confirmées par mesure de spectroscopie UV-visible. La taille moyenne des domaines cristallins déterminée d'après les diffractogrammes correspond bien aux dimensions des murs des nanotubes observés au MEB. Pour étudier l'impact des différents traitements thermiques appliqués sur les performances photoélectrochimiques des échantillons, nous avons utilisé la voltamétrie cyclique et la mesure d'efficacité quantique externe (EQE). Le meilleur photocourant est obtenu avec les nanotubes calcinés à  $500^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , qui permet un bon degré de cristallisation de la matière et une faible proportion de rutile. En augmentant la température de calcination ( $T > 500^\circ\text{C}$ ), on favorise la transition de phase anatase-rutile. Le rutile se forme préférentiellement à l'interface nanotube/titane, et présente de moins bonnes propriétés de conduction optoélectronique que l'anatase, agissant ainsi comme une couche barrière pour le transfert électronique, et réduisant ainsi le photocourant produit par la photoanode. Ainsi, cette étude nous a permis de déterminer les conditions de traitement thermique optimales pour la préparation des nanotubes de référence ( $500^\circ\text{C}$  ;  $5^\circ\text{C min}$ ).

Le **chapitre 3** a porté sur le dopage et le co-alliage des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , dans le but de modifier leur structure de bande pour étendre leur absorption au domaine du visible. L'étude bibliographique réalisée dans le chapitre 1 a montré que le mono-dopage peut introduire des états d'énergies localisés dans le gap du  $\text{TiO}_2$ , permettant des transitions dans le visible, mais pouvant également agir comme centres de recombinaison. Nous avons donc visé une stratégie de co-alliage, qui consiste à introduire des taux importants d'anions ( $\text{N}^{3-}$ ) et des cations ( $\text{M}^{5+}$ ) dopants, idéalement en proportion stœchiométrique,

dans le but de réaliser une compensation de charges afin d'obtenir une composition chimique plus stable. Ceci devrait permettre d'introduire une plus grande quantité d'hétéroatomes, et favoriser la formation d'un continuum d'énergie par hybridation entre les orbitales dopantes et celles du  $\text{TiO}_2$  de manière à réduire efficacement l'énergie de la bande interdite. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les différents dopants cationiques sélectionnés (Nb, Ta, V et W). Le dopage des nanotubes avec des cations est réalisé par anodisation électrochimique d'une feuille d'alliage (Ti-dopant), suivie d'une étape de traitement thermique sous air, dans les conditions déterminées dans le chapitre 2. L'observation au MEB des échantillons anodisés avec ces différentes feuilles d'alliages a révélé une structure nanotubulaire uniquement pour les dopants Nb et Ta, nous avons donc écarté les autres dopants de cette étude. Les dimensions des nanotubes dopés Nb et Ta sont similaires à celles des nanotubes de référence. Des analyses par DRX n'ont pas révélé de phases associées au niobium/tantale à l'état métallique ou oxydé, suggérant que ces dopants sont intégrés dans la maille cristalline du  $\text{TiO}_2$ . Les nanotubes dopés cationiquement cristallisent sous la forme anatase, sans formation de rutile, suggérant que la présence de Nb ou de Ta dans la maille ralentit cette transition de phase. Des simulations par méthode Rietveld ont confirmé la présence de ces dopants cationiques dans la maille du  $\text{TiO}_2$ . Ces simulations ont montré que 5,5% d'atomes de titane sont substitués par des atomes de niobium. Cette valeur est de 9,8% dans le cas du tantale. Une cartographie MET-EDX a révélé la présence uniforme du niobium ( $5,9 \pm 0,8\%$ ) ou de tantale ( $9,3 \pm 0,7\%$ ) dans les nanotubes, avec toutefois certaines zones fortement concentrées. Ceci est attribué à une répartition initiale inhomogène dans les feuilles d'alliages utilisées pendant la synthèse. Les performances de ces échantillons, évaluées par voltamétrie cyclique ont révélé un photocourant légèrement plus faible que pour les nanotubes de référence, pouvant être dû à la présence d'une plus grande densité de défauts suite au dopage. Nous avons également observé une modification du potentiel de circuit ouvert, qui est décalé de +0,2 V pour les échantillons dopés cationiquement, indiquant une possible modification de la structure de bande de ces matériaux.

La seconde partie de ce chapitre a porté sur le dopage anionique à l'azote et le co-alliage des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . Pour cela, nous avons opté pour un traitement thermique sous ammoniac, et préparé des échantillons monodopés  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , et co-alliés  $\text{TiO}_2(\text{Nb},\text{N})$  ou  $\text{TiO}_2(\text{Ta},\text{N})$ . Une étude par analyse thermogravimétrique a été réalisée afin d'améliorer les conditions de calcination pour le dopage à l'azote. Cette étude a révélé une perte de masse associée à des contaminations organiques à partir de  $\sim 400^\circ\text{C}$  (sous air) et  $\sim 450^\circ\text{C}$  (sous He). Nous avons ainsi adapté le traitement thermique sous ammoniac, en ajoutant une étape de nettoyage à  $450^\circ\text{C}$ , réalisée sous air ou sous azote. Afin de modifier la quantité d'azote dans ces structures, nous avons également fait varier le temps de calcination (6h, 12h, 24h) sous  $\text{NH}_3$ . Les observations MEB n'ont pas révélé de différences significatives de la morphologie après le traitement thermique effectué sous ammoniac. Les analyses XPS ont indiqué que l'insertion de l'azote est en position interstitielle pour les échantillons monodopés. Pour les échantillons co-alliés, lorsque l'étape de nettoyage

---

thermique est réalisée sous  $N_2$ , l'azote est également en position interstitielle ( $\sim 1\%$ ), tandis qu'une partie est en position substitutionnelle ( $\sim 0,4\%$ ) quand cette étape de nettoyage est effectuée sous air. Il est possible que la charge  $5^+$  du Nb et du Ta favorise la substitution de l'oxygène par l'azote, par compensation de charges. La quantité d'azote reste bien inférieure à la quantité de cations dopants. Les mesures de voltamétrie cyclique ont révélé un comportement capacitif pour les échantillons calcinés avec une étape de nettoyage sous  $N_2$ , possiblement dû à une rupture de l'interface Ti/nanotubes, ce qui n'est pas le cas lorsque cette étape est réalisée sous air. Les mesures d'EQE ont indiqué une activité dans le visible pour les échantillons monodopés à l'azote, qui est systématiquement meilleure pour les échantillons co-alliés. Dans les meilleures conditions de traitement thermique (4h  $450^\circ\text{C}$   $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  air, 12h  $500^\circ\text{C}$   $\text{NH}_3$ ), nous avons estimé la proportion de photocourant dans le visible par rapport au photocourant total à 7,8 et 6,4% pour les échantillons  $\text{TiO}_2(\text{Nb},\text{N})$  et  $\text{TiO}_2(\text{Ta},\text{N})$ . Cette valeur est de 1,5% pour l'échantillon monodopé à l'azote. Cette meilleure activité dans le visible pour les échantillons co-alliés est attribuée à la présence d'azote en position substitutionnelle, qui introduit des niveaux d'énergies plus proches de la bande de valence que l'azote en position interstitielle, pouvant favoriser la formation d'un continuum d'énergie par hybridation entre les orbitales de l'azote substitutionnel et celles de l'oxygène.

Dans le **chapitre 4**, nous avons abordé la décoration des nanotubes avec des nanoparticules de cobalt et de nickel comme co-catalyseurs d'oxydation en utilisant la technique de l'ablation laser pulsé. L'étude bibliographique réalisée dans le chapitre 1 a montré que la réaction d'oxydation de l'eau a une cinétique plus lente que celle de réduction, due à la formation d'intermédiaires impliquant le transfert de  $4e^-$ . En conséquence, le dépôt d'un co-catalyseur d'oxydation devrait améliorer la cinétique de cette réaction et permettre une meilleure utilisation des charges photogénérées. La technique de dépôt par ablation laser pulsée a été présentée et les principaux mécanismes mis en jeu lors de la synthèse de nanoparticules ont été détaillés. Nous avons étudié 3 atmosphères de dépôt (vide, hélium, oxygène) durant l'ablation laser pulsée, afin de modifier la composition chimique de nanoparticules alliées cobalt/nickel, et d'étudier leur impact sur les performances photoélectrochimiques. En faisant varier le nombre de pulses laser ( $N_{LP}$ ), nous avons également fait varier la quantité de nanoparticules déposées. Les analyses XPS ont révélé une structure *core/shell* (métal/oxyde CoO:NiO) lorsque ces dépôts sont réalisés sous vide ou sous atmosphère inerte, tandis que les nanoparticules sont complètement oxydées en CoO/NiO pour les dépôts réalisés sous atmosphère oxydante. Les observations au MEB et au MET ont montré un diamètre de nanoparticules de  $\sim 10\text{nm}$ , avec une certaine tendance à s'agglomérer en amas de nanoparticules. Des analyses EDX couplées au MET ont indiqué la présence de nanoparticules principalement au sommet des nanotubes, mais également à l'intérieur des tubes. Les analyses par DRX n'ont pas révélé la présence de phases cristallines associées au cobalt ou au nickel à l'état métallique ou

oxydé. Ceci est probablement dû à la trop faible taille des domaines cristallins de ces nanoparticules. En revanche, la diffraction des électrons effectuée au MET sur ces nanoparticules a confirmé leur état polycristallin, attribué aux phases CoO et NiO. Les mesures de voltamétrie cyclique ont permis d'évaluer les performances photoélectrochimiques de ces échantillons. Si une intéressante activité dans le visible a été observée pour les échantillons préparés sous vide et sous hélium, leur activité sous lumière solaire est significativement réduite comparativement aux nanotubes de référence. Il est possible que le cœur métallique de ces nanoparticules diffuse les photons incidents, diminuant leur absorption par les nanotubes de TiO<sub>2</sub>. En revanche, le photocourant sous lumière solaire des nanotubes de TiO<sub>2</sub> augmente de ~50% après décoration de nanoparticules préparées sous oxygène. Lorsque la quantité de nanoparticules déposées augmente, on observe néanmoins une diminution de l'activité photoélectrochimique. Ceci traduit un optimum entre l'effet catalytique apporté par le cobalt/nickel, et l'absorption des photons incidents par les nanotubes de TiO<sub>2</sub>, qui diminue lorsque la quantité de nanoparticules déposées augmente.

Nous avons également exploré la possibilité d'un effet synergique entre le cobalt et le nickel, en déposant des nanoparticules de cobalt ou de nickel sur des nanotubes de TiO<sub>2</sub>, sous atmosphère oxydante. Il s'avère que le cobalt et le nickel présentent de meilleures propriétés catalytiques individuellement que sous forme d'alliage. En faisant varier la quantité de nanoparticules déposées, le photocourant des nanotubes décorés avec du CoO ou du NiO augmente de 150% sous lumière solaire avant de décroître, probablement à cause de l'absorption réduite des nanotubes de TiO<sub>2</sub>. L'hypothèse la plus plausible est sans doute la formation d'une hétérojonction entre le TiO<sub>2</sub> et les nanoparticules de CoO ou NiO, permettant une meilleure séparation des charges due à la formation d'un champ électrique à l'interface. Cette étude a également révélé une activité sous lumière visible différente entre ces deux co-catalyseurs. On observe une relation quasi-linéaire entre la quantité de CoO déposée et le photocourant produit sous lumière visible, qui est amélioré de ~800% comparativement au TiO<sub>2</sub> lorsque la quantité de CoO est maximale. En revanche, en faisant varier la quantité de NiO, le photocourant dans le visible atteint un maximum (+ 400% par rapport au TiO<sub>2</sub>) avant de décroître. Des analyses par spectroscopie UV-visible ont révélé un plus faible *gap* pour le CoO (2,5 eV), lui permettant d'absorber des photons dans le domaine du visible. Ce n'est pas le cas du NiO, dont le *gap* mesuré est de 3,9 eV. Des mesures d'impédance électrochimique réalisées sous lumière visible ont effectivement indiqué des transferts de charges plus rapides pour le CoO comparativement au NiO. Ces mesures ont également montré que les transferts de charges des nanotubes décorés de CoO ou NiO sont systématiquement plus rapides que pour le TiO<sub>2</sub> de référence. Nous avons également réalisé des tests de stabilité sur ces échantillons en effectuant des mesures de voltamétrie cyclique et de chronoampérométrie durant 35h sous irradiation. Nous n'avons pas observé de dégradation nos photoanodes, dont le photocourant a même légèrement augmenté durant ces tests. Il est possible que cela soit dû à une redistribution des nanoparticules durant la mesure.



Les nanotubes de TiO<sub>2</sub> décorés de nanoparticules de CoO ont montré les meilleures performances sous lumière solaire et visible, nous avons donc réalisé des tests préliminaires en réalisant des dépôts de NPs de CoO sur des nanotubes co-alliés, préparés dans les conditions optimales d'après l'étude du chapitre 3. Étonnamment, certains échantillons ont montré une activité décuplée après avoir réalisé les mesures photoélectrochimiques. Ils ont en effet montré un photocourant environ 6 fois plus important sous lumière solaire, comparativement aux mesures de voltamétrie cyclique réalisées avant dépôt de CoO. Les EQE avant et après dépôt de CoO effectués sur ces échantillons ont montré une forte augmentation de 70% de l'EQE dans le visible. Des analyses XPS réalisées avant et après tests photoélectrochimiques n'ont pas révélé de modification notable de la composition chimique de l'échantillon, qui aurait pu expliquer ce phénomène.

Dans le but de quantifier l'hydrogène et l'oxygène produits par les différentes photoanodes développées durant ces travaux, nous avons couplé une  $\mu$ -GC au montage de photoélectrochimie. Nous avons ainsi pu observer une relation linéaire entre le photocourant et la quantité d'oxygène et d'hydrogène produits, indiquant que les mesures par voltamétrie cyclique sont un moyen rapide d'évaluer la production d'H<sub>2</sub>. Une étude réalisée en électrolyte acide et basique sur des nanotubes de référence a révélé des productions d'hydrogène différentes dans ces deux milieux, significativement plus faibles en électrolyte alcalin. Ceci est dû au meilleur photocourant produit en milieu acide, possiblement à cause d'une meilleure conductivité de l'électrolyte. Les rendements faradiques calculés pour l'hydrogène sont de 100% dans ces deux milieux. En revanche, le rendement faradique de l'oxygène est de 87% en milieu basique, et de 51% en milieu acide. Ceci est attribué à un mécanisme d'oxydation de l'eau qui diffère en fonction du pH, et qui est énergétiquement plus favorable en milieu alcalin. La production d'hydrogène des nanotubes décorés avec des nanoparticules de CoO et NiO est améliorée de 110 et 40% sous lumière solaire, comparativement aux nanotubes de référence. Le rendement faradique calculé est systématiquement de 100% pour la production d'hydrogène, indiquant que tous les e<sup>-</sup> photogénérés qui ne se recombinaient pas réduisent l'eau en H<sub>2</sub>. En revanche ce rendement est systématiquement de ~85% pour la production d'oxygène, possiblement à cause de la formation d'intermédiaires réactionnels sur la photoanode. Cette étude a montré que la présence des co-catalyseurs d'oxydation n'a pas amélioré le rendement faradique de l'oxydation de l'eau. En conséquence, il est possible que l'amélioration du photocourant apporté par le CoO et le NiO provienne de la formation d'hétérojonctions localisées sur les nanotubes, et non pas uniquement d'un effet de catalyseur d'oxydation. Malgré leurs modifications suite aux tests photoélectrochimiques qui restent incompréhensibles, les échantillons co-alliés avec dépôt de CoO ont montré les meilleures productions d'hydrogène et d'oxygène, qui sont trois fois plus importantes que celles des nanotubes de référence sous lumière solaire. Du fait de leurs excellentes performances, nous avons également évalué leurs production d'hydrogène sous lumière visible seule ( $\lambda > 400$  nm), qui s'avère être équivalente à la production d'hydrogène des nanotubes de référence sous lumière solaire. En d'autres

termes, 33% de l'hydrogène produit par cet échantillon provient de la conversion de photons de la partie visible du spectre solaire.

Ces travaux de thèse ont visés à développer un matériau hybride à base de  $\text{TiO}_2$  pour la production d'hydrogène par photoélectrochimie. La stratégie de co-alliage s'avère judicieuse et plus efficace que le monodopage pour modifier la structure de bande du  $\text{TiO}_2$  et étendre son absorption au domaine du visible. Notre étude sur le dépôt de co-catalyseur par ablation laser pulsé sur nanotubes de  $\text{TiO}_2$  a montré que le CoO et le NiO peuvent améliorer considérablement le photocourant sous lumière solaire. Le plus faible *gap* du CoO (2,5 eV) par rapport au NiO (3,9 eV) permet d'absorber une partie des photons, donnant lieu à une meilleure activité photoélectrochimique dans le visible. Les mesures par  $\mu$ -GC ont confirmé que la présence de ces co-catalyseurs permet d'améliorer considérablement la production d'hydrogène par rapport aux nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . En combinant ces deux approches, nous avons décoré des nanotubes co-alliés avec des nanoparticules de CoO. Malgré des phénomènes qui restent à ce jour incompris, ces échantillons ont montré les meilleures performances et permettent de tripler la production d'hydrogène sous lumière solaire. Sous lumière visible, ces échantillons produisent autant d'hydrogène que les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  sous lumière solaire.

Dans la continuité de ces travaux, plusieurs perspectives peuvent être envisagées :

- Dans l'objectif d'industrialiser ce procédé, il serait intéressant d'augmenter la taille des électrodes de nanotubes de  $\text{TiO}_2$ .
- Les nanotubes co-alliés dans ces travaux ont montré un écart stœchiométrique entre les cations (6 - 10%<sub>at</sub>) et les anions (1 - 1,5%<sub>at</sub>) dopants. Ceci souligne la difficulté d'introduire de l'azote dans la maille par traitement thermique sous ammoniac. En conséquence, la compensation de charges dans le matériau final n'est pas idéale. D'autres techniques de dopage à l'azote peuvent être employées comme l'implantation ionique, ou combinées dans le but d'augmenter le taux d'insertion de l'azote. Il serait intéressant de combiner un dopage à l'azote par immersion des nanotubes amorphes dans une solution contenant un précurseur azoté (ammoniaque, urée), avec le traitement thermique sous  $\text{NH}_3$  employé dans ces travaux.
- Le dépôt de nanoparticules par ablation laser pulsé a permis d'identifier le CoO comme meilleure co-catalyseur. Les nanoparticules déposées avec cette technique sont très pures, et présentent de bonnes propriétés catalytiques. Dans le but de réduire au maximum les coûts en vue d'une industrialisation, d'autres techniques de dépôts plus abordables peuvent être investiguées pour décorer des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , comme par exemple par électrochimie.
- En combinant le co-alliage des nanotubes et leur décoration avec des nanoparticules de CoO, les mesures photoélectrochimiques ont modifié le comportement des photoanodes, et ont décuplé leurs performances photoélectrochimiques. Ce phénomène est encore incompris, et mérite d'être

étudié, au vu des très bonnes productions d'hydrogène sous lumière solaire et visible de ces matériaux. Des observations au MEB et au MET avant et après tests photoélectrochimiques pourraient indiquer s'il y a bien une redistribution des nanoparticules sur les nanotubes, pouvant expliquer cette activité décuplée. Etant donné la forte activité de ces matériaux dans le visible, il serait intéressant de les caractériser par spectroscopie UV-visible.





# Annexes

## Listes des annexes

**Annexe 1** : Spectres XPS des nanotubes de TiO<sub>2</sub> décorés avec des nanoparticules de cobalt ou de nickel

**Annexe 2** : Spectres XPS après les différentes étapes de décapage ionique aux ions Ar<sup>+</sup> de nanotubes de TiO<sub>2</sub> décorés avec des nanoparticules de CoNi déposées sous 300 mtorr d'O<sub>2</sub>

**Annexe 3** : Diagrammes de Pourbaix du cobalt et du nickel utilisés pour déterminer la gamme de potentiel utilisée pour les mesures photoélectrochimiques avec les nanotubes décorés de co-catalyseurs.

**Annexe 4** : Spectres XPS avant et après mesures photoélectrochimiques d'échantillons co-alliés (Nb,N) et (Ta,N) décorés de NPs de CoO

**Annexe 5** : Relation de linéarité entre le photocourant et la production d'hydrogène et d'oxygène

**Annexe 6** : Etude par photo-RRDE

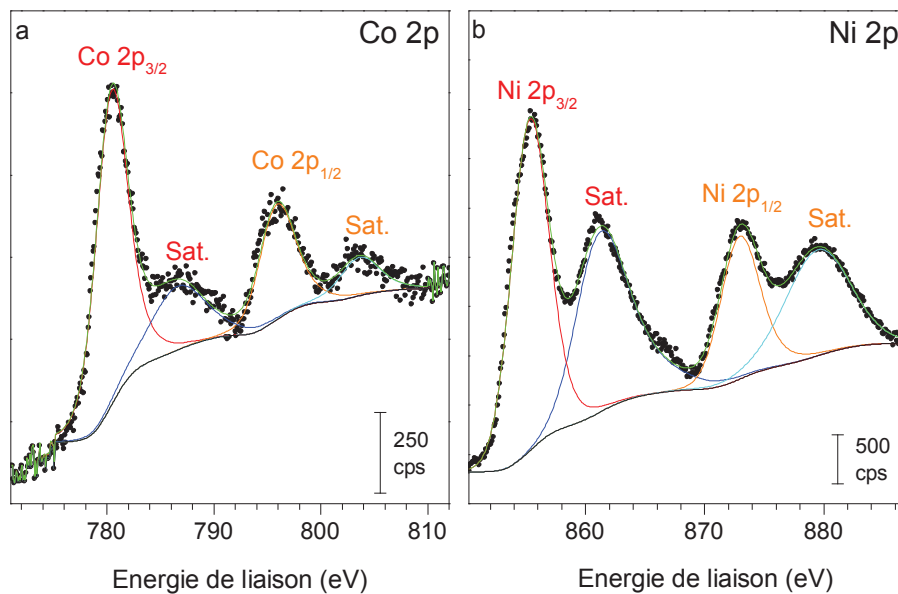
Annexe 1 : Spectres XPS des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  décorés avec des nanoparticules de cobalt ou de nickel

Figure A1 : Spectre XPS de la région (a)  $\text{Co } 2p$  d'un échantillon  $\text{TiO}_2\text{-CoO}$  ( $N_{LP}=10,000$ ) et (b)  $\text{Ni } 2p$  d'un échantillon  $\text{TiO}_2\text{-CoO}$  ( $N_{LP}=10,000$ )

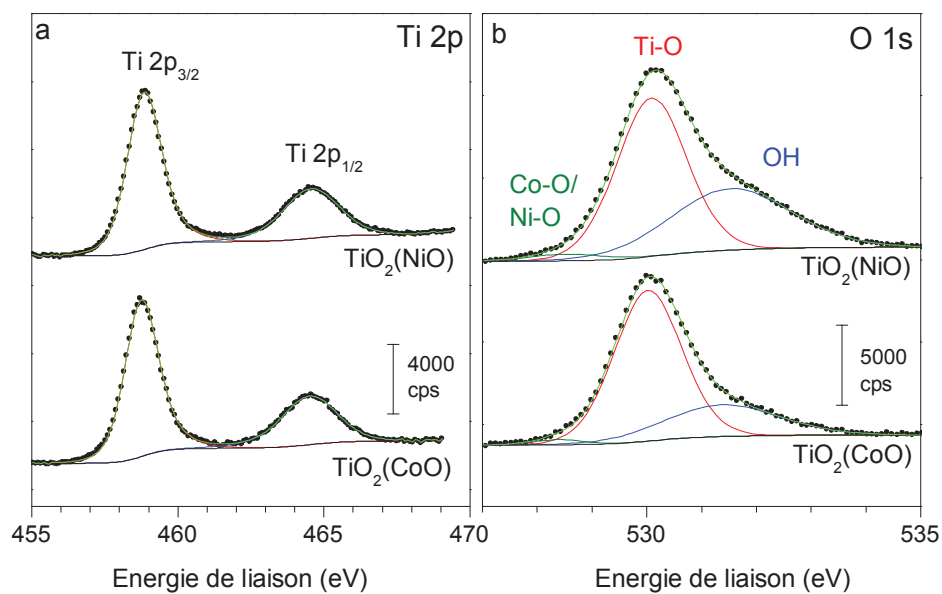


Figure A2 : Spectres XPS des régions (a)  $\text{Ti } 2p$  et (b)  $\text{O } 1s$  de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  décorés avec des nanoparticules de  $\text{CoO}$  ou  $\text{NiO}$  ( $N_{LP}=10000$ )

**Annexe 2** : Spectres XPS après les différentes étapes de décapage ionique aux ions  $\text{Ar}^+$  de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  décorés avec des nanoparticules de  $\text{CoNi}$  déposées sous 300 mtorr d' $\text{O}_2$

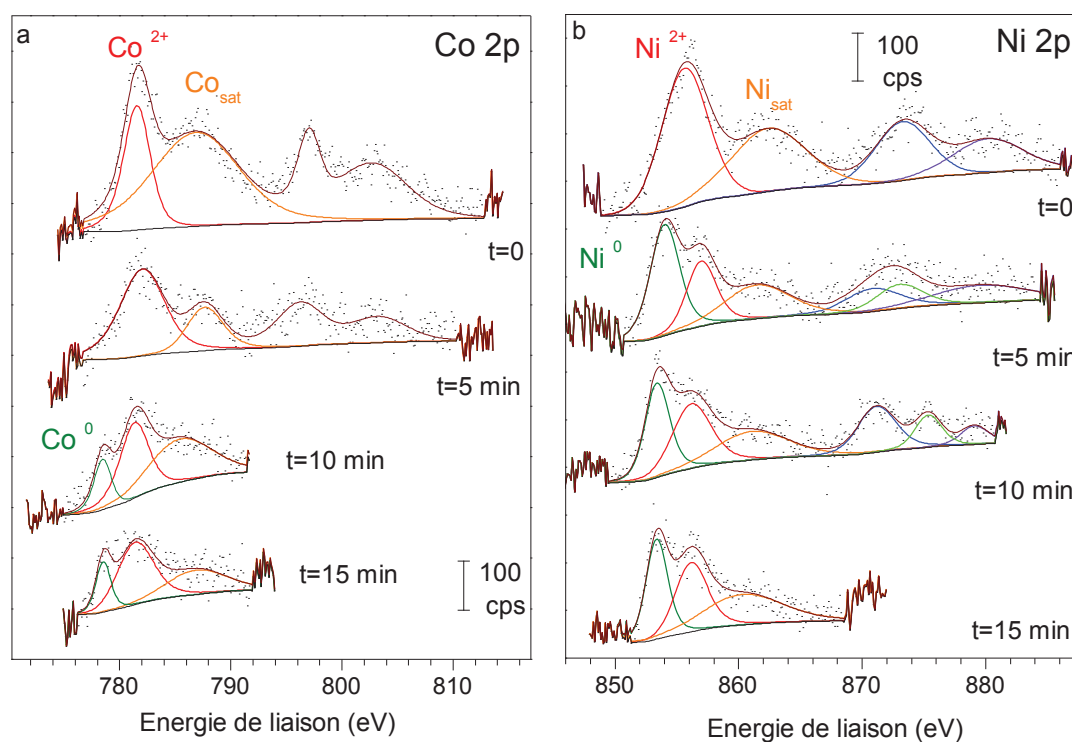


Figure A3 : Spectres XPS des régions (a)  $\text{Co 2p}$  et (b)  $\text{Ni 2p}$  de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  décorés avec des nanoparticules de  $\text{CoNi}$  préparés sous 300 mtorr d' $\text{O}_2$ , après les différentes étapes d'attaque aux ions  $\text{Ar}^+$



**Annexe 3** : Diagrammes de Pourbaix du cobalt et du nickel utilisés pour déterminer la gamme de potentiel utilisée pour les mesures photoélectrochimiques avec les nanotubes décorés de co-catalyseurs.

Les traits vert et rouge représentent la gamme de potentiel appliqué en voltamétrie cyclique.

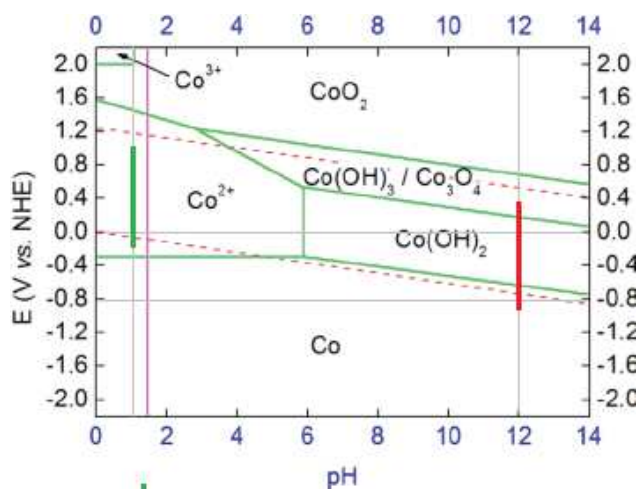


Figure A4 : Diagramme de Pourbaix du cobalt

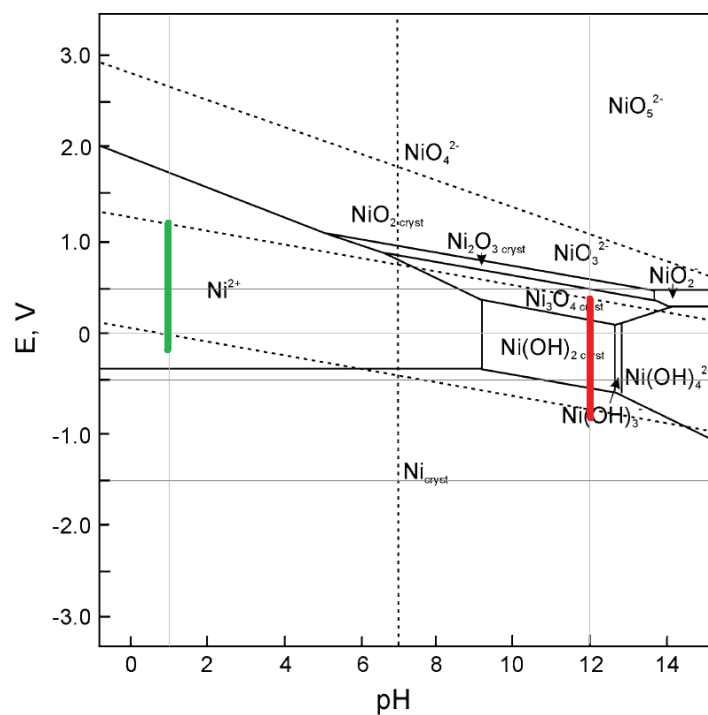
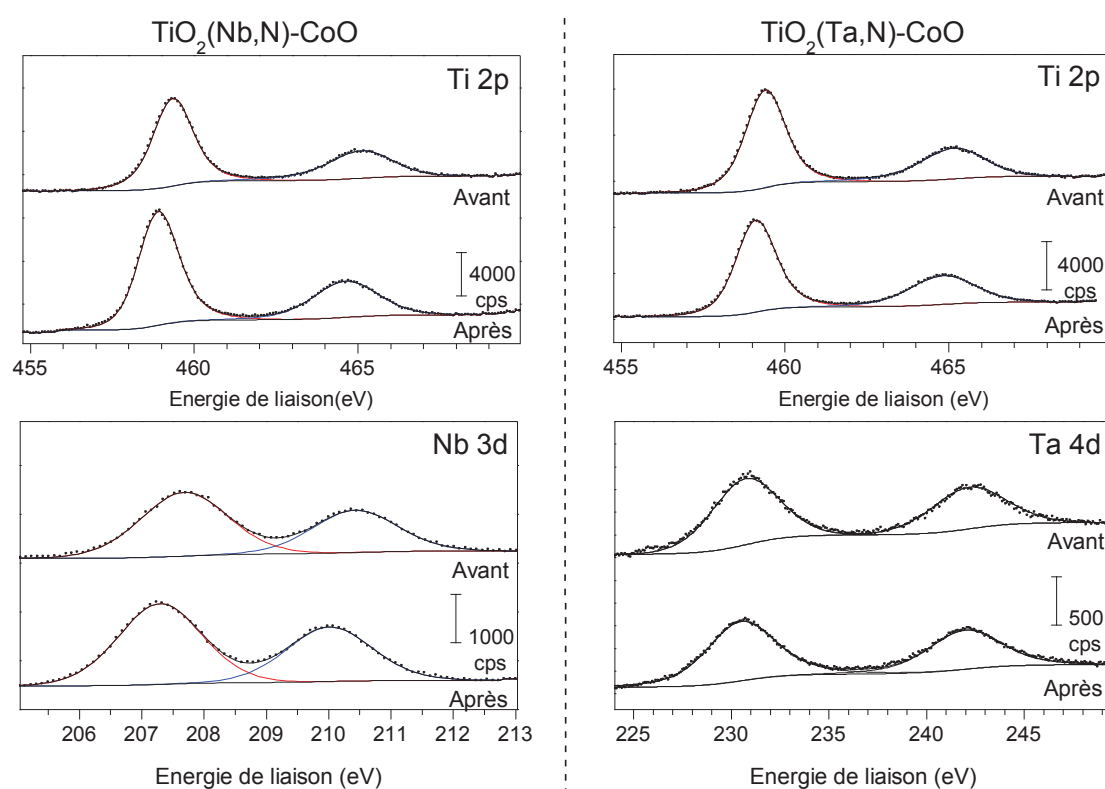


Figure A5 : Diagramme de Pourbaix du Nickel

**Annexe 4 :** Spectres XPS avant et après mesures photoélectrochimiques d'échantillons co-alliés (Nb,N) et (Ta,N) décorés de NPs de CoO



*Figure A6 : Spectres XPS des régions Ti 2p, Nb 3d et Ta 4d avant et après tests PEC des échantillons co-alliés avec dépôt de CoO ( $N_{LP}=10000$ )*

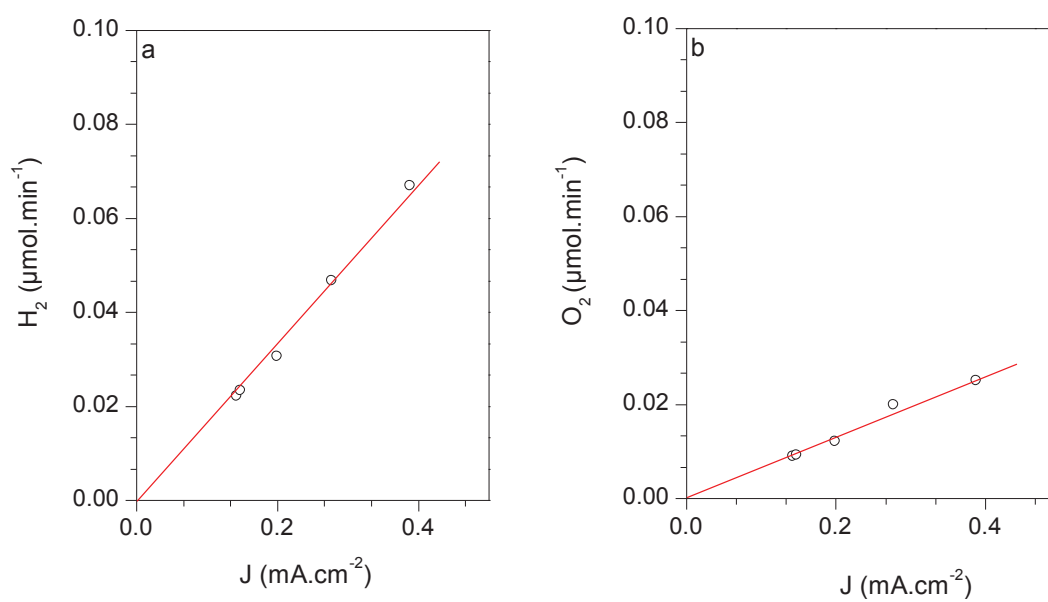
**Annexe 5 : Relation de linéarité entre le photocourant et la production d'hydrogène et d'oxygène**

Figure A7 : Photocourants des échantillons analysés en chronoampérométrie/ $\mu$ -GC en fonction de la production (a) d'hydrogène et (b) d'oxygène

---

## Annexe 6 : Etude par photo-RRDE

Pour déterminer la quantité d'hydrogène et d'oxygène réellement produit à la cathode et à la photoanode, nous avons couplé une  $\mu$ -GC au montage expérimental de photoélectrochimie. Néanmoins, ces mesures sont très longues, notamment l'étape de purge de l'électrolyte sous flux d'azote pour éliminer l'oxygène. En conséquence, nous sommes en train de développer au laboratoire une autre méthode expérimentale, permettant quantifier la production d'oxygène par la photoanode, et qui peut également être utilisé pour déterminer les mécanismes mis en jeux lors de l'OER. Cette méthode est basée sur une technique expérimentale couramment utilisé en électrochimie, la RRDE (*Rotating Ring-Disk Electrode*). L'originalité de notre approche réside dans le fait que nous effectuons ces mesures sous lumière, on parle alors de photo-RRDE.

### 1. Dispositif expérimental

La RRDE utilise une électrode tournante constituée de deux électrodes de travail indépendantes : un disque, dans notre cas un plot de titane avec des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  en surface, et un anneau en platine. Ces deux électrodes sont séparées par un isolant (téflon), schématisée sur la **Figure A8**. L'intérêt de cette configuration est de contrôler les conditions de transports des espèces, grâce à la convection forcée induite par la rotation de l'électrode. En pratique, l'anneau de platine est soumis à un potentiel différent du disque, afin de pouvoir réduire ou oxyder les produits de réactions formés sur le disque, après diffusion à travers l'électrolyte. Le courant mesuré sur l'anneau donne alors une indication sur la quantité d'espèces formées. Usuellement, ces mesures sont effectuées dans le noir, pour quantifier des intermédiaires réactionnels ou étudier l'efficacité d'un catalyseur[1]. Dans notre cas, notre approche consiste à effectuer une mesure de voltamétrie cyclique ou de chronoampéométrie sur le disque de  $\text{TiO}_2$  sous illumination au moyen d'une LED (365 nm), afin de produire de l'oxygène par photoélectrolyse de l'eau, et d'appliquer un potentiel adéquat sur l'anneau de platine afin de réduire l'oxygène formée par le disque. Les réactions d'oxydation (OER) ou de réduction de l'oxygène (ORR) impliquent la formation d'intermédiaires réactionnels. Les mécanismes mis en jeux restent à ce jour en débat dans la littérature. On peut néanmoins considérer deux réactions principales. L'ORR (tout comme l'OER) peut être direct, et dans ce cas implique un transfert de 4  $e^-$ , ou indirect via la formation de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{HO}_2^-$  en milieu basique) comme intermédiaire réactionnel, impliquant le transfert de 2  $e^-$ . Dans notre cas, du fait de la présence de co-catalyseur CoO instable en milieu acide, l'électrolyte de mesure est basique et la réaction d'ORR simplifiée s'écrit ainsi :

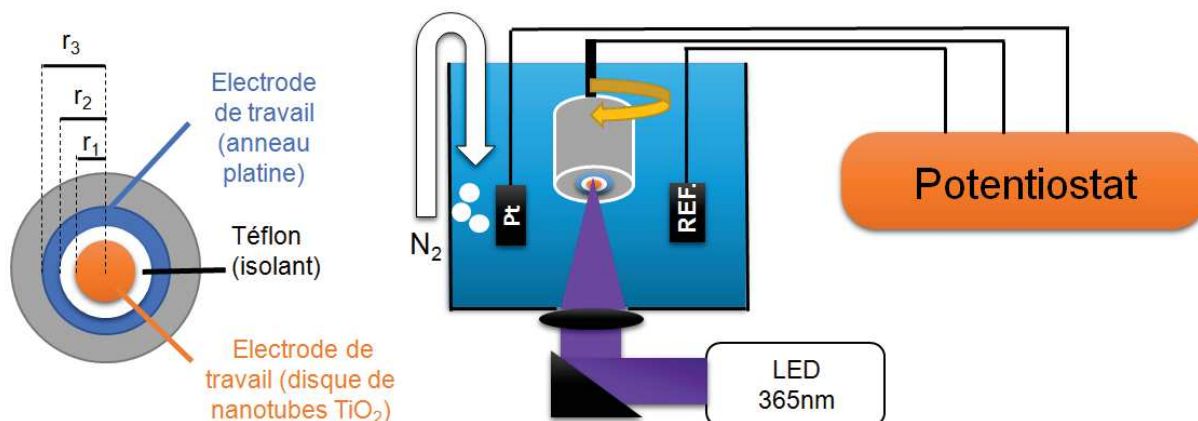
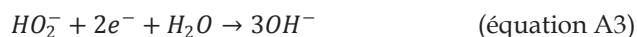
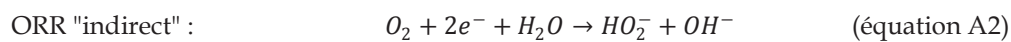
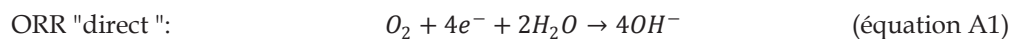


Figure A8 : Schéma de l'électrode tournante et du dispositif expérimental de photo-RRDE

La réaction d'OER peut également être directe ou indirecte, et la formation de l'oxygène peut se faire via la formation de  $HO_2^-$  comme intermédiaire réactionnel. La rotation de l'électrode entraîne la formation d'un flux laminaire, forçant le transport des espèces dans la direction du disque et de l'anneau. En pratique, il est impossible de détecter sur l'anneau toutes les espèces formées sur le disque. Certaines espèces formées peuvent être instables, et ont un temps de vie trop court pour être réduites ou oxydées sur l'anneau. On introduit alors un facteur de collection  $N$ , indiquant la quantité d'espèces pouvant être détectées sur l'anneau. Ce facteur peut être déterminé théoriquement et dépend entre autre de la géométrie de l'électrode tournante, en prenant en compte le rayon du disque ( $r_1=2,5$  mm), le rayon du disque et de l'anneau isolant en téflon ( $r_2 = 3,25$  mm), et le rayon externe du disque, de l'anneau isolant et de l'anneau en platine ( $r_3 = 3,75$  mm) comme indiqué sur la **Figure A8**. Le facteur de collection théorique  $N_{théo}$ . se calcule de la manière suivante :

$$N = 1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{2/3} [1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{2/3} \left\{ 1 - F\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) (1 + \alpha + \beta)\right] \right\} \quad (\text{équation A4})$$

avec : 
$$F(\theta) = \left(\frac{\sqrt{3}}{4\pi}\right) \ln \left\{ \frac{(1+\theta^{1/3})^3}{1+\theta} \right\} + \frac{3}{2\pi} \arctan \left( \frac{2\theta^{1/3}-1}{3^{1/2}} \right) + \frac{1}{4} \quad (\text{équation A5})$$

$$\alpha = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 - 1 \quad (\text{équation A6})$$

---

$$\beta = \left(\frac{r_3}{r_1}\right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 \quad (\text{équation A7})$$

Dans notre cas,  $N_{\text{théo}}$  est de 0,256. La cellule de mesure est composée d'un contenant en téflon, que nous avons modifié en ajoutant une partie en quartz dans le fond de la cellule, afin de pouvoir illuminer l'électrode tournante. La LED employée pour les mesure est une LED à 365 nm (*Thorlab* - M365LP1). Afin de diriger le faisceau lumineux vers l'échantillon, un miroir est placé à 45° entre la LED et l'échantillon. Le faisceau est focalisé sur le disque au moyen d'une lentille convergente. La partie supérieure de la cellule est un tri-col en *Pyrex*, permettant de placer l'électrode de travail, la contre-électrode (platine) et l'électrode de référence (MSE). Un joint torique est placé entre la partie inférieure et le couvercle en *Pyrex*, afin de garantir l'herméticité de la cellule et d'éviter la dissolution de l'oxygène de l'air dans l'électrolyte. La température de l'électrolyte est contrôlée avec un bain thermostaté à 20°C.

## 2. Préparation des matériaux

### 2.1 Plot de titane

Pour préparer le disque utilisé en photo-RRDE, on utilise des plots de titane (*Mateck*, 99,6%) de 5 mm de long avec un diamètre de 2,5 mm. Afin d'éviter des phénomènes parasites lors de la mesure, il est important que le disque et l'anneau constituant l'électrode tournante soit dans le même plan. Ainsi, les plots de titane sont préalablement polis manuellement avec du papier en carbure de silicium, puis sur une polisseuse avec une poudre d'alumine (1  $\mu\text{m}$  et 0,3  $\mu\text{m}$ ) jusqu'à obtention d'un aspect "miroir". Les plots sont ensuite nettoyés aux ultrasons durant 5 minutes, dans de l'eau ultra-pure, et séché sous azote.

### 2.2 Synthèse des nanotubes sur plot de titane

L'un des défis pour réaliser les mesures de photo-RRDE est de réussir la croissance de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  à la surface du plot de titane. Les nanotubes sont synthétisés par anodisation électrochimique, dans les mêmes conditions de synthèse décrites dans le **chapitre 2**. La difficulté de la synthèse est de réaliser la croissance des nanotubes uniquement à la surface du plot de titane. Pour ce faire, on approche le plot de titane de l'électrolyte jusqu'à formation d'un ménisque, de manière à ce que le reste du plot ne soit pas en contact avec la solution fluorée (cf. **Figure A9**). Après synthèse, les plots sont rincés abondamment à l'eau ultra-pure et séchés sous azote, puis traités thermiquement durant 4h à 500°C sous air (100 mL.min<sup>-1</sup>), avec une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup>.

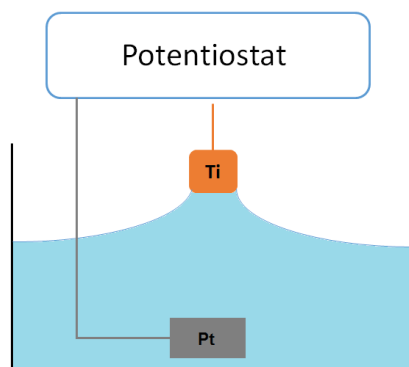


Figure A9 : Schéma de la synthèse de plot de titane par anodisation

### 2.3 Dépôt de co-catalyseurs sur les disques de RRDE

Nous avons utilisé l'ablation laser pulsé afin de déposer des co-catalyseurs sur les disques de nanotubes. Les conditions opératoires sont identiques à celles décrites dans le **chapitre 4**. Les dépôts ont été réalisés avec la cible de cobalt sous 300 mtorr d'oxygène, à  $N_{LP}=2000$  étant donné que ce sont dans ces conditions que nous avons observé la meilleure amélioration de photocourant.

## 3. Morphologie des nanotubes

Afin de vérifier si la synthèse des nanotubes sur les plots de titane a été effective, nous avons réalisé des observations par microscopie électronique à balayage. Manifestement, on obtient bien une structure nanotubulaire verticalement alignée, dont les clichés MEB sont présentés sur la **Figure A10**. Les nanotubes synthétisés sur plot de titane sont similaires à ceux dont la croissance a été effectuée sur feuille de titane. Nous avons déterminé les dimensions des nanotubes à partir de ces images MEB. La longueur est de  $3,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$ , avec un diamètre externe de  $102 \pm 6 \text{ nm}$  et des pores de  $48 \pm 8 \text{ nm}$ . On obtient des nanotubes plus courts que ceux anodisé sur feuille de titane ( $4 \mu\text{m}$ ), alors que la synthèse était stoppée lorsque la même densité de charge ( $5 \text{ C.cm}^{-2}$ ) était atteinte. Malgré le fait que nous ayons fait en sorte de ne placer que la surface du plot en contact avec l'électrolyte en formant un ménisque, il est possible que les bords du plot ait été en contact avec la solution, pouvant par exemple remonter par capillarité, par conséquent la croissance des nanotubes ne se fait pas uniquement en surface. La longueur des nanotubes est plus courte car il y a une plus grande surface de plot exposé à l'électrolyte. Ceci souligne la difficulté de contrôler la morphologie des nanotubes avec cette synthèse, malgré les précautions mis en œuvre. La **Figure A10c** montre un cliché MEB du sommet des nanotubes après la déposition de CoO par ablation

laser pulsée. On observe bien un dépôt de nanoparticules, dont la taille semble inférieure à une dizaine de nanomètre, comme observé précédemment avec les nanotubes synthétisés sur feuille de titane.

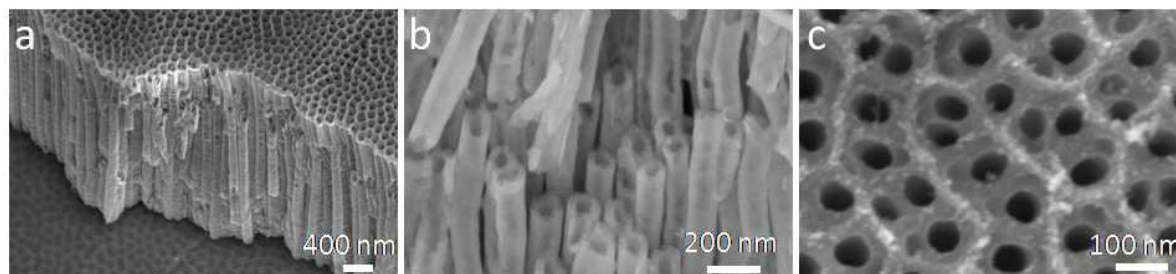


Figure A10 : Clichés MEB de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  synthétisés sur un plot, constituant le disque de l'électrode tournante avant (a,b) et après dépôts de (c)  $\text{CoO}$  ( $N_{LP}=2000$ ).

## 4. Calibration

### 4.1 Facteur de collection expérimental

Afin de pouvoir quantifier les espèces réduites sur l'anneau, on peut également déterminer le facteur de collection  $N$  expérimentalement, en utilisant un couple redox réversible comme  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . Cela correspond au rapport entre les courants mesurés sur le disque ( $I_d$ ) et sur l'anneau ( $I_a$ ) :

$$N_{exp} = -\frac{I_a}{I_d} \quad (\text{équation A8})$$

On utilise pour la calibration un disque constitué d'un dépôt de Pt/C sur carbone vitreux. Le dépôt est effectué en préparant une solution à  $1 \text{ mg.ml}^{-1}$  de Pt/C, qui est déposée sur un disque de carbone vitreux à l'aide d'une micropipette, puis séchée sous flux d'azote. Avant calibration, on effectue deux mesures de voltamétrie cyclique sans rotation, une sur le disque (Pt/C) et une sur l'anneau (Pt) dans un électrolyte basique ( $0,01\text{M NaOH} + 0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5\text{mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) désaéré sous flux d'azote, avec une gamme de potentiel comprise entre  $0,798$  et  $1,398 \text{ V vs. RHE}$ . Les voltamogrammes (cf. **Figure A11**) montrent bien des pics anodique et cathodique sur chaque électrode, correspondant à l'oxydoréduction du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . La calibration est ensuite réalisée en effectuant des mesures de voltamétrie cyclique sur le disque à différentes vitesses de rotation dans le même électrolyte et dans la même gamme de potentiel ( $10 \text{ mV.s}^{-1}$ ). Simultanément, un potentiel de  $1,398 \text{ V vs. RHE}$  est appliqué sur l'anneau, afin d'oxyder le  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .



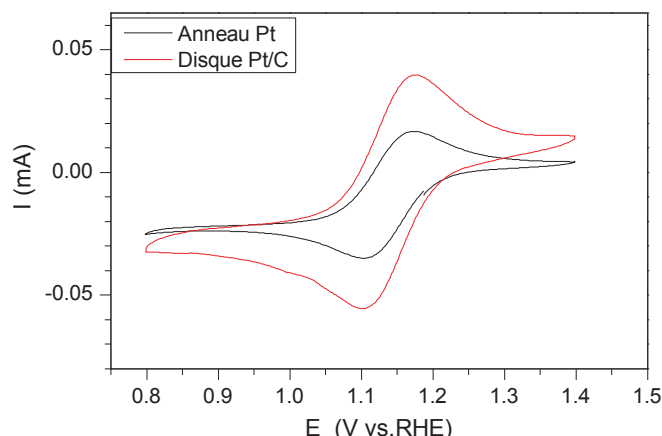


Figure A11 : Voltammogrammes de l'anneau et du disque réalisé sans rotation de l'électrode tournante, dans un électrolyte désaéré (0,01M NaOH + 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>)

Sur les voltammogrammes du disque présentés sur la **Figure A12a**, on observe le début de la réduction du  $Fe(CN)_6^{3-}$  à un potentiel de 1,25 V vs. RHE. Une partie du  $Fe(CN)_6^{4-}$  formé sur le disque diffuse à travers l'électrolyte et s'oxyde sur l'anneau de Pt. En augmentant la vitesse de rotation de l'électrode, on force de plus en plus la diffusion des espèces. En conséquence, le courant du disque et de l'anneau augmentent tous deux avec la vitesse de rotation de l'électrode. Lorsque la diffusion devient le paramètre limitant de la réaction, le courant atteint un plateau, observé à faible potentiel. En mesurant le courant du disque et de l'anneau à ce plateau de diffusion ( $E=0,798$  V vs. RHE), on calcule le facteur de collection  $N_{exp}$ , selon l'équation A8. La **Figure A12b** montre que ce facteur de collection  $N_{exp}$  ne varie quasiment pas avec la vitesse de rotation  $\omega$ , et est stagné à une valeur de 0,23, très proche celle de  $N$  illustré ligne pointillée rouge. Cette valeur expérimentale sera utilisée pour les analyses de photo-RRDE.

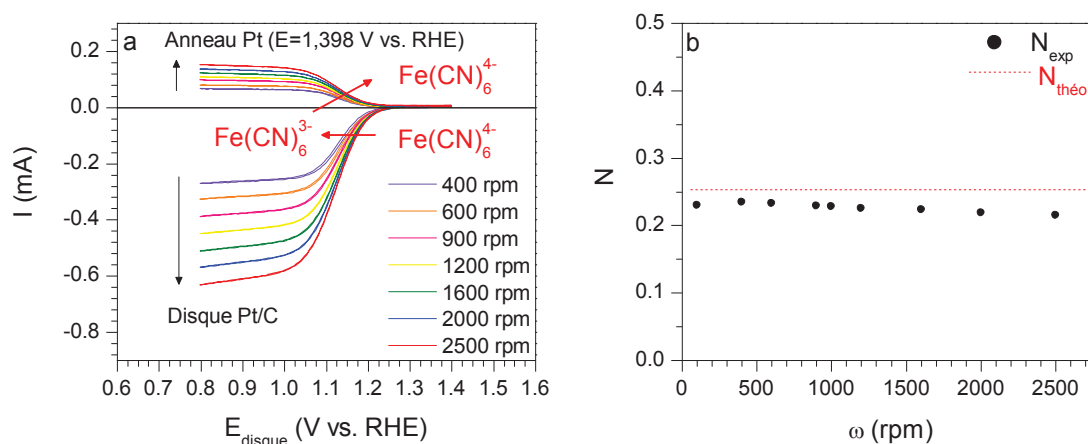


Figure A12 : Voltammogrammes du disque (dépôt de Pt/C sur carbone vitreux) enregistrés à différentes vitesse de rotation, avec le courant correspondant enregistré sur l'anneau (Pt) soumis à un potentiel de 1,398 V. vs RHE. (b) Facteur de collection  $N$  expérimental et théorique en fonction de la vitesse de rotation (rpm).

## 4.2 Détermination du potentiel appliqué à l'anneau pour l'ORR

Afin de pouvoir quantifier l'oxygène formé sur le disque, il est nécessaire de déterminer le potentiel de réduction à appliquer sur l'anneau de platine. Pour cela, nous avons effectué des mesures de voltamétrie cyclique sur l'anneau à différentes vitesses de rotation, dans l'électrolyte basique (0,01M NaOH + 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) saturé en oxygène. Au préalable, un voltamogramme de l'anneau de platine est enregistré sans rotation (cf. **Figure A13**), ou l'on observe des pics anodiques correspondant à la désorption de l'hydrogène, à l'adsorption d'ions hydroxydes et à l'oxydation du platine, et deux pics cathodiques correspondants à l'adsorption de l'hydrogène et à la réduction de l'oxyde.

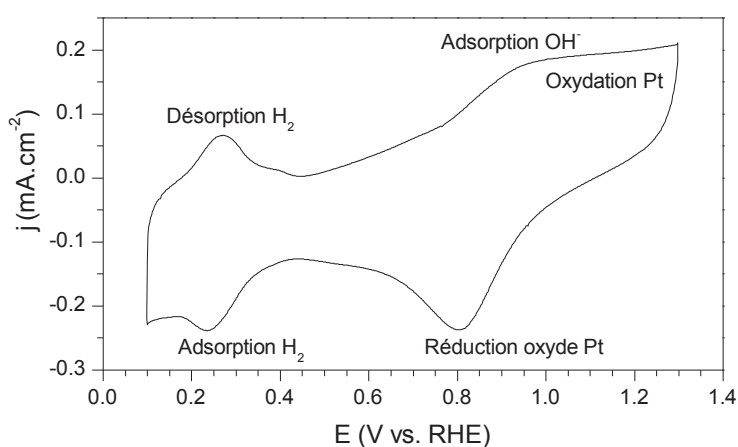


Figure A13 : Voltamogramme effectué sur l'anneau de platine

La **Figure A14a** montre les voltamogrammes de l'anneau enregistrés à différentes vitesses de rotation. Pour des potentiels supérieurs à 0,9 V vs. RHE, le courant ne varie pas en fonction de la vitesse de rotation, l'oxydation est limitée par la cinétique. La réduction de l'oxygène commence à ~0,8V vs. RHE, et le courant correspondant se stabilise à partir de 0,348 V vs. RHE et atteint un plateau à plus faible potentiels, dû à la limite de diffusion. Le courant de l'ORR devenant stable à 0,348 V vs. RHE, nous avons choisis ce potentiel à appliquer sur l'anneau pour les prochaines expériences. On remarque que ce plateau de courant limité par la diffusion augmente avec la vitesse de rotation. Il est possible de déterminer le nombre d'électron  $n$  mis en jeu dans la réaction, lié avec le courant limité par la diffusion  $I_L$  d'après l'équation de *Levich*[2] :

$$I_L = 0,62nF\pi(r_3^3 - r_2^3)^{2/3}D_{O_2}^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_{O_2}^* \quad (\text{équation A9})$$

avec :

$D_{O_2}$  le coefficient de diffusion de l'oxygène ( $1,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$C_{O_2}$  la concentration en oxygène dans l'électrolyte ( $8,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

$\nu$  la viscosité cinématique de l'électrolyte ( $0,011 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

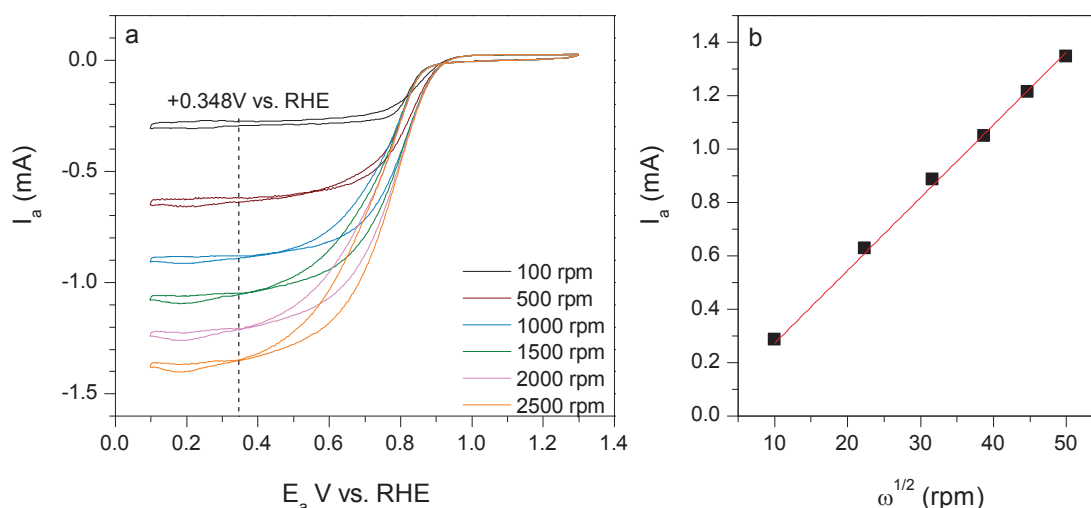


Figure A14 : (a) Voltammogrammes du Pt enregistrés à différentes vitesses de rotations et (b) courant de diffusion en fonction de la vitesse de rotation.

En traçant le courant de diffusion  $I_L$  (à  $E = 0,348 \text{ V vs. RHE}$ ) en fonction de  $\omega^{1/2}$  (cf. **Figure A14b**), on peut déterminer le nombre d'électron  $n$  impliqué dans la réaction, qui dans ce cas est de 4. Ceci indique bien que l'oxygène est directement réduit sur le platine, sans formation d'intermédiaire réactionnel.

### 4.3 OER direct ou indirect ?

En utilisant l'équation de *Levich*, nous avons pu déterminer le nombre d'électron impliqué dans l'ORR sur l'anneau de platine. Néanmoins, nous ne pouvons employer la même méthode pour déterminer le nombre d'électron impliqué dans la réaction d'oxydation de l'eau en  $O_2$  se produisant sur le disque de nanotubes. En effet, étant donné que l'eau est notre solvant, nous ne pouvons observer de plateau de courant limité par la diffusion. Par conséquent, nous avons réalisé une mesure de voltamétrie cyclique sous illumination sur le disque de nanotubes afin de réaliser l'OER, et appliqué un potentiel de  $1,348 \text{ V vs. RHE}$  sur l'anneau, afin d'oxyder les éventuels intermédiaires de réaction formés. Ceci afin de déterminer si l'OER est direct ( $4 e^-$ ) ou via la formation d'intermédiaire qui seraient détectés sur l'anneau. La mesure est réalisée dans un électrolyte basique désaéré, à  $1000 \text{ rpm}$ .

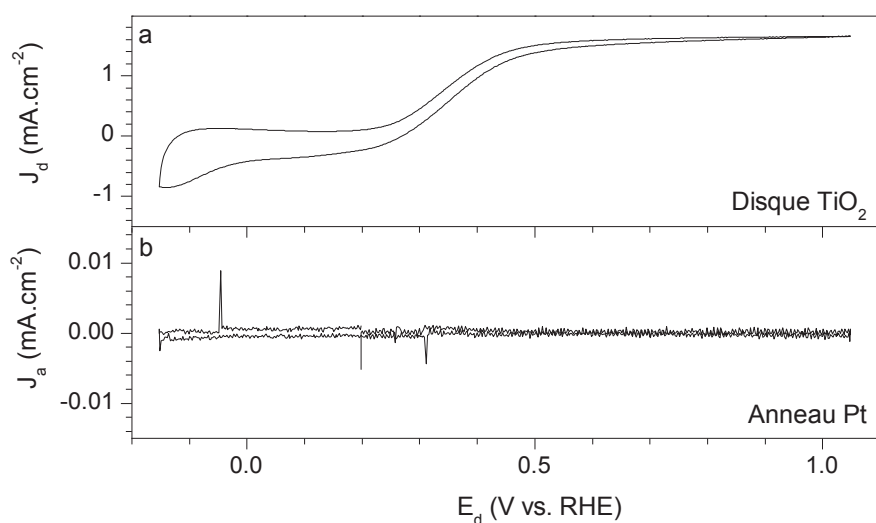


Figure A15 : (a) Voltammogramme du disque de TiO<sub>2</sub> sous illumination (1000rpm) et (b) courant enregistré sur l'anneau de Pt soumis à un potentiel de 1,348 V vs. RHE.

Manifestement, on n'observe pas de variation de courant sur l'anneau de Pt. Si l'OER effectué sur le disque de nanotubes était incomplète, elle se produirait via la formation d'intermédiaires réactionnels comme par exemple le peroxyde d'hydrogène  $HO_2^-$  (cf. **équation A2**). Cet intermédiaire formé devrait donc diffuser vers le platine et être oxydé en  $O_2$ , donnant lieu à l'apparition d'un courant positif sur l'anneau de Pt. Ce n'est pas ce qui est observé sur la **Figure A15b**, puisque le courant de l'anneau est stable. Par conséquent, on peut en déduire que l'OER se produit de manière directe sur le disque, avec un transfert de 4  $e^-$ . Il est également possible que l'OER se produise de manière indirecte, mais que le temps de vie des intermédiaires formés ne soit pas suffisamment long pour que ces espèces s'oxydent sur le platine. Nous faisons néanmoins l'hypothèse que l'OER est directe pour la suite de cette étude.

## 5. Mesures de photo-RRDE

De manière à pouvoir déterminer quelles sont les conditions limites de travail où l'on peut utiliser la photo-RRDE avec un disque de nanotubes de TiO<sub>2</sub>, nous avons réalisé plusieurs tests, décrits dans cette partie.

### 5.1 Conditions expérimentales

Les mesures de photo-RRDE sont réalisées en électrolyte basique (0,01M NaOH+0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) désaéré sous flux d'azote. Afin de produire de l'oxygène sur le disque, on effectue une mesure de voltamétrie cyclique à 50 mV.s<sup>-1</sup> entre -0,152 V vs. RHE et 1,048 V vs. RHE, ou alors une mesure de

chronoampérométrie à un potentiel de 0,948 V vs. RHE (plateau de photocourant). Le potentiel appliqué sur l'anneau est celui déterminé précédemment (0,348 V vs. RHE). La source lumineuse est la LED à 365nm, dont la densité de puissance sera précisée en fonction du type d'expérience mis en œuvre.

## 5.2 Influence de la vitesse de rotation de l'électrode tournante

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode tournante sur la détection de l'oxygène. Pour cela, nous avons effectué des mesures de voltamétrie cyclique sur le disque de nanotubes de TiO<sub>2</sub> sous illumination avec la LED 365nm à une densité de puissance de 0,67 mW.cm<sup>-2</sup>, présentés sur la **Figure A16**. Ceci permet d'obtenir une densité de photocourant du même ordre de grandeur que celui obtenu avec les nanotubes de références sous illumination solaire. On remarque que le plateau de photocourant ne varie pas avec la vitesse de rotation de l'électrode, indiquant que la réaction d'oxydation de l'eau n'est pas limitée par la diffusion, mais par la quantité de photons incidents. Lorsque la mesure est effectuée en statique (courbe noire, 0 rpm), on observe un pic cathodique à ~0,2 V vs. RHE. Ce pic a déjà été identifié dans le **chapitre 4**, et correspond à la réduction de l'oxygène formé aux potentiels correspondants au plateau de photocourant. Lorsque la mesure est effectuée en dynamique, on crée un flux laminaire au voisinage de l'électrode qui force la diffusion de l'oxygène formé sur le disque, en conséquence l'intensité de ce pic diminue.

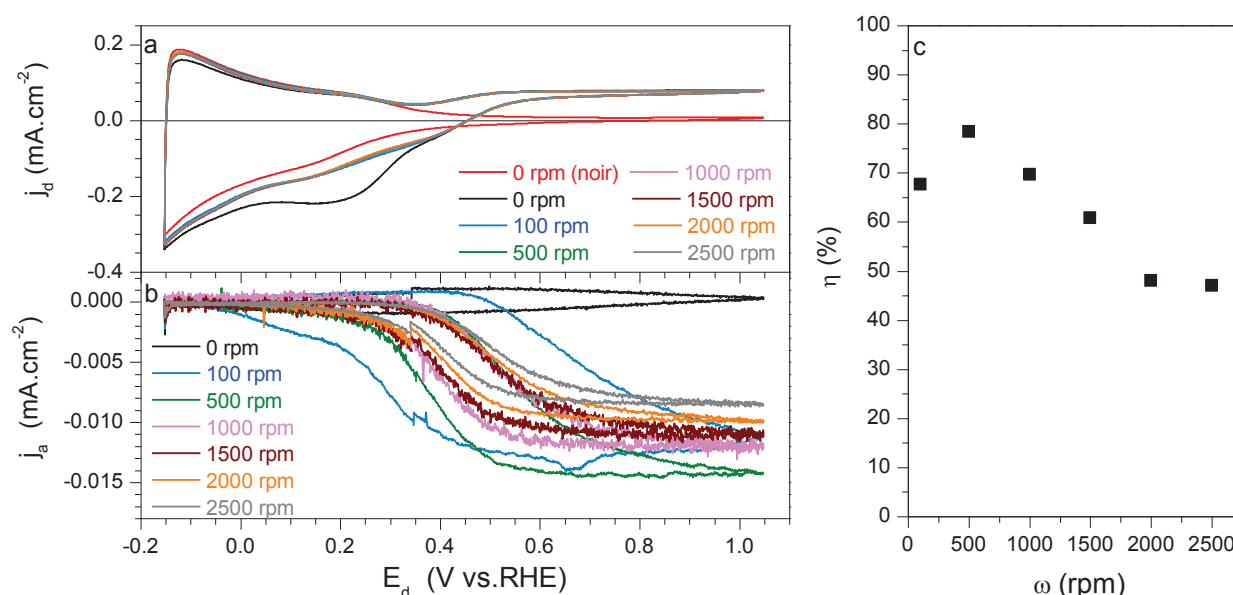


Figure A16 : (a) Voltamogrammes du disque de NTs de TiO<sub>2</sub> à différentes vitesses de rotation sous illumination (LED365nm ; 0,67 mW.cm<sup>-2</sup>) avec (b) les courants de réduction correspondant enregistré sur l'anneau. (c) Rendement faradique de la production d'oxygène en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante.

Sur l'anneau de platine, on observe un courant cathodique lorsque l'électrode est en rotation, indiquant la réduction de l'oxygène formé sur le disque. On note toutefois la présence d'une hystérèse dont la largeur varie en fonction de la vitesse de rotation. A 100 rpm, lorsque le potentiel augmente, l'OER débute à  $\sim 0,35$  V vs. RHE sur le voltamogramme du disque, tandis que l'ORR est décalé à un potentiel de  $\sim 0,45$  V vs. RHE sur l'anneau. A contrario, lorsque le potentiel diminue, le courant sur l'anneau prend des valeurs nulles à un potentiel inférieur à celui où l'on ne forme plus d'oxygène sur le disque (i.e.  $\sim 0,35$  V vs. RHE), donnant lieu à cette hystérèse observée. Ce décalage de potentiel indique la diffusion de l'oxygène entre le disque et l'anneau. Lorsque la vitesse de rotation augmente, l'hystérèse du courant de l'anneau est moins marquée, puisque l'on intensifie les phénomènes de diffusion. On peut également remarquer que le plateau de courant de réduction observé sur l'anneau tend à diminuer lorsque la vitesse de rotation augmente, pouvant indiquer des problèmes de diffusions de l'oxygène. Ceci pourrait également provenir du fait que la réaction d'OER est incomplète.

On peut déterminer le rendement faradique de l'oxygène  $\eta$  à partir de l'équation suivante[1] :

$$\eta = \frac{I_a}{I_d N_{exp}} \times \frac{n_d}{n_a} \quad (\text{équation A10})$$

avec :

$I_a$  et  $I_d$  les courants de l'anneau et du disque

$N_{exp}$ , le facteur de collection

$n_d$  et  $n_a$  le nombre d'électrons impliqué dans la réaction d'OER (4) et d'ORR (4)

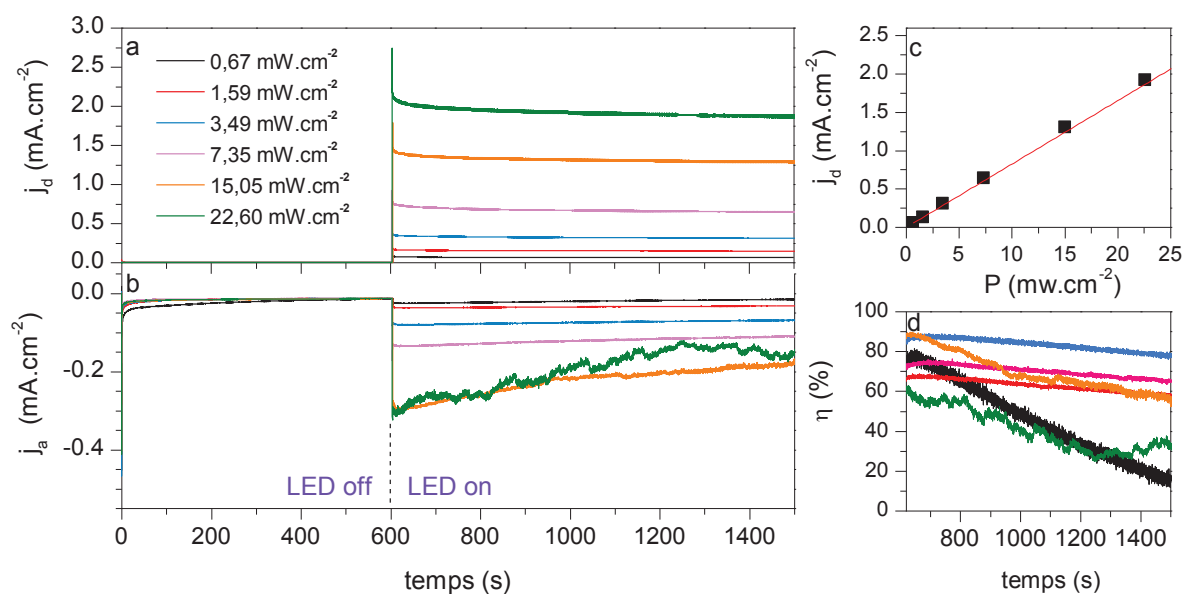
Pour déterminer  $\eta$ , on prend les valeurs de courants du disque et de l'anneau dans leur domaine de stabilité, c'est-à-dire à 1,048V vs. RHE.

La **Figure A16c** présente la variation du rendement faradique de l'oxygène en fonction de la vitesse de rotation. A 100 rpm, la vitesse de rotation de l'électrode est trop faible pour avoir un flux laminaire. Dans ce cas, l'équation de *Levich* n'est pas applicable, ce qui peut expliquer cette faible valeur de rendement. Il est également possible que la réaction d'OER soit incomplète, et que le temps de vie des intermédiaires formés soit trop court pour être réduit sur l'anneau de Pt. Ce rendement atteint à maximum à 500 rpm, puis diminue lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente. Etant donné que le plateau de photocourant ne varie pas avec la vitesse de rotation, on considère que l'on forme systématiquement la même quantité d'oxygène. Au delà de 500 rpm, l'intensification des phénomènes de diffusion implique que l'on réduit moins d'oxygène sur l'anneau, donnant lieu à cette diminution du rendement faradique. On peut remarquer que le rendement maximum prend une valeur de  $\sim 80\%$ , ce qui

est en bonne corrélation avec les rendements faradiques déterminé précédemment d'après les mesures en  $\mu$ -GC.

### 5.3 Stabilité

Afin d'éviter les phénomènes d'hystérèses observés précédemment sur le courant de l'anneau, nous avons effectué des mesures de chronoampérométrie sur le disque. Lorsque la vitesse de rotation de l'électrode tournante est trop rapide ( $\omega \geq 1500$  rpm), on observe une diminution du rendement faradique dû à des problèmes de diffusion. Nous avons donc fixé la vitesse de rotation à 900 rpm, et étudié l'influence de la densité de puissance lumineuse envoyé sur l'échantillon. Les **Figure A17a et b** montrent les densités de courants enregistrés sur le disque de NTs de  $\text{TiO}_2$  et sur l'anneau de platine. Le photocourant produit par le disque de nanotube augmente linéairement avec la densité de puissance lumineuse, comme le montre **Figure A17c**.



*Figure A17 : Densités de courants enregistrées en chronoampérométrie sur le disque de NTs de  $\text{TiO}_2$  ( $E=0,948$  V vs. RHE) et sur l'anneau de Pt ( $E=0,348$  V vs. RHE) sous différentes densités de puissances de LED365nm. (c) Densités de photocourants du disque de NTs de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la densité de puissance de la LED365nm et (d) rendements faradiques de l'oxygène en fonction du temps.*

Le courant de réduction devient de plus en plus important lorsque la densité de puissance augmente, puisqu'on produit de plus en plus d'oxygène sur le disque. Néanmoins, au maximum de la puissance de la LED, on n'observe pas d'augmentation du courant de réduction par rapport à la mesure précédente ( $P=15,05$  mW.cm<sup>-2</sup>), qui se montre instable au cours du temps. Une hypothèse pouvant expliquer ce phénomène peut être une trop importante quantité d'oxygène produite par la photoanode

---

pour être détectée correctement par l'anneau[1]. La densité de courant de la photoanode est d'environ 2 mA.cm<sup>-2</sup> lorsque la densité de puissance de la LED est au maximum, en conséquence une grande quantité de bulles se forme continuellement sur le disque de nanotubes et diffusent vers l'anneau. Il est possible qu'à cette densité de puissance, le niveau de saturation critique de l'O<sub>2</sub> soit atteint dans l'électrolyte. Par conséquent, l'oxygène formé n'est plus dissout dans l'électrolyte, mais sous forme de bulles. Ces bulles situées entre le disque et l'anneau peuvent bloquer la diffusion des nouvelles bulles en formation, entraînant les fluctuations de courant observées sur l'anneau. Les courbes de rendement faradiques correspondantes sont présentées sur la **Figure A17d**. Lorsque la densité de puissance de la LED est forte ( $P \geq 15,05$  mW.cm<sup>-2</sup>) le rendement faradique fluctue et chute au cours du temps (courbes verte et orange), conséquence des problèmes de diffusion dû à une trop grande quantité de bulles formés. A plus faible densité de puissance de la LED ( $1,59 \leq P \leq 7,35$  mW.cm<sup>-2</sup>), le rendement est stable et diminue légèrement au cours du temps, avec des valeurs comprises entre 65 et 90%. Cette gamme de densité de puissance à 365nm est proche de la partie UV de l'irradiation solaire, qui est d'environ 5mW.cm<sup>-2</sup>. On observe une forte chute du rendement faradique à plus faible densité de puissance de la LED (courbe noire). Il est possible que le courant mesuré dans le noir (qui est ensuite soustrait au courant sous lumière) n'était pas complètement stabilisé avant le début de la mesure, entraînant cette chute de rendement.

#### 5.4 Influence du dépôt de catalyseurs sur le rendement faradique

Les mesures précédentes nous ont permis de déterminer les conditions limites de travail pour utiliser la photo-RRDE. Il est préférable de fixer la vitesse de rotation à 1000 rpm afin de s'affranchir des problèmes liés à la diffusion de l'oxygène observés précédemment. Les mesures en chronoamperométrie montrent une diminution du rendement faradique au cours du temps, par conséquent les mesures de voltamétrie cyclique sont mieux adaptées. Travailler avec une trop forte densité de puissance de LED trop importante ( $P > 15,05$  mW.cm<sup>-2</sup>) peut rendre la mesure instable. Dans ces conditions de travail, nous avons étudié l'influence du dépôt de co-catalyseur sur le rendement faradique de l'oxygène par photo-RRDE.

La **Figure A18** présente les voltamogrammes du disque de TiO<sub>2</sub> avec dépôt de CoO, avec les courants enregistrés sur l'anneau. L'amplitude de l'hystérèse observée sur le platine n'est pas trop prononcée, et le courant cathodique atteint un plateau. Ces conditions de mesures permettent d'obtenir un courant stable, et sont mieux appropriées pour déterminer le rendement faradique, indiqué sur la **Figure A18c**. Pour évaluer l'influence du dépôt de catalyseur sur ce rendement, nous montrons également le rendement faradique du disque de NTs de TiO<sub>2</sub>, dont les mesures (non présentés) ont été effectués dans les mêmes conditions. Pour des densités de puissance de LED 365nm similaires à celles de la partie UV du spectre solaire ( $P \leq 5$  mW.cm<sup>-2</sup>), les rendements faradiques du disque avec et sans catalyseur sont sensiblement les mêmes, avec des valeurs comprises entre 85 et 90%.



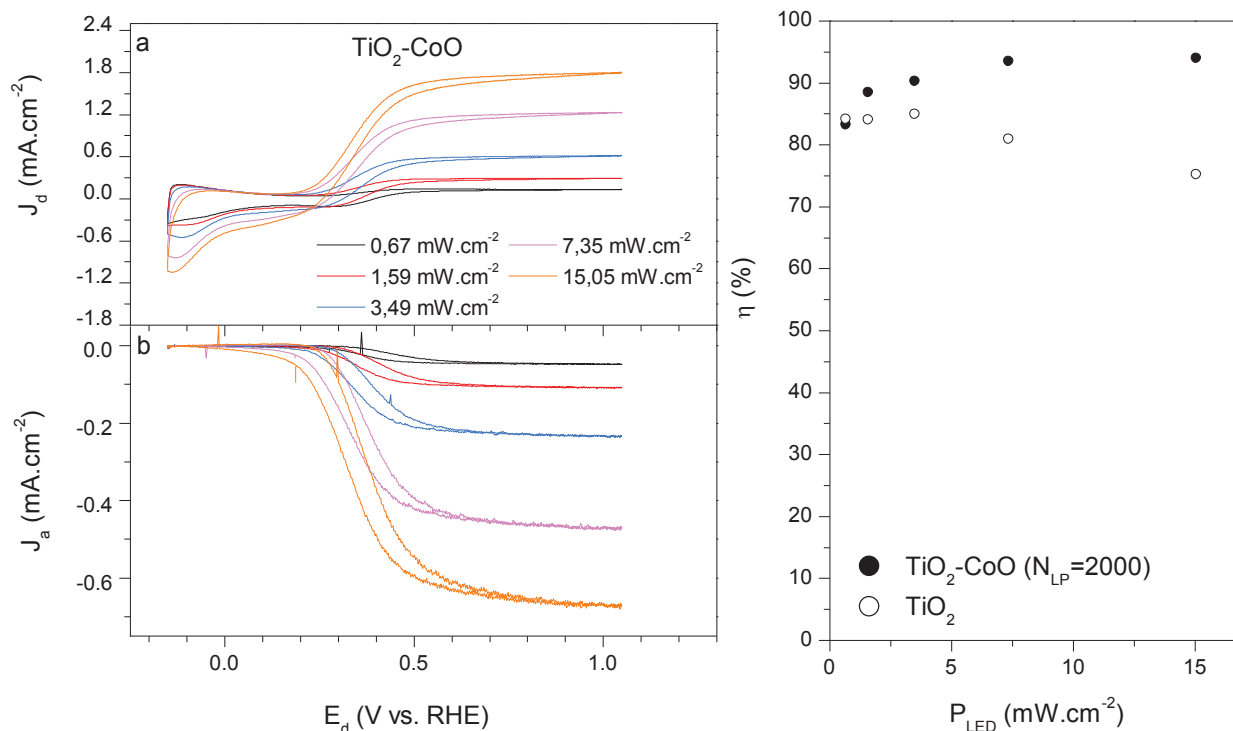


Figure A18 : (a) Voltamogrammes du disque de  $\text{NT}_5$  de  $\text{TiO}_2$  avec dépôt de  $\text{CoO}$  ( $N_{\text{LP}}=2000$ ) à différentes puissances de LED avec (b) courant correspondant sur l'anneau. (c) Rendement faradique du plot  $\text{TiO}_2\text{-CoO}$  et du plot de  $\text{TiO}_2$  pour comparaison.

Lorsque l'illumination devient plus forte ( $P > 5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), on observe des tendances différentes entre ces deux échantillons. Les nanotubes avec co-catalyseur voient leur rendement augmenter, alors qu'une tendance inverse est observée pour les nanotubes sans  $\text{CoO}$ . Il est probable que cela soit dû à des problèmes de mesures dû à la forte intensité de la LED. Il est possible que des réactions parasites se produisent sur le disque, pouvant expliquer cette variation du rendement faradique.

Néanmoins, lorsque la densité de puissance de la LED est du même ordre de grandeur que la partie UV du spectre solaire, on retrouve un rendement faradique similaire à ceux obtenus d'après les mesures en  $\mu\text{-GC}$ .

---

## 6. Conclusion

Nous avons employé une seconde méthode en cours de développement au laboratoire pour déterminer le rendement faradique de l'OER et étudier les mécanismes mis en jeu, la photo-RRDE. Cette technique repose sur l'utilisation d'une électrode tournante composée de deux électrodes de travail indépendantes, l'une étant un disque de nanotubes de TiO<sub>2</sub> et la seconde un anneau de platine. Notre approche consiste à illuminer le disque de TiO<sub>2</sub> afin de produire de l'oxygène, puis de forcer la diffusion de l'oxygène en créant un flux laminaire induit par la rotation de l'électrode, afin de réduire l'oxygène produit sur l'anneau de platine. Le premier défi était de réaliser la synthèse de nanotube sur des plots de titane, utilisés comme électrode tournante. Les observations MEB montrent des nanotubes plus courts que ceux obtenus sur feuille de titane, indiquant la difficulté du contrôle de la morphologie avec cette synthèse. Nous avons réalisé une étude afin de déterminer les conditions limites de travaux en photo-RRDE. Une densité de puissance lumineuse trop importante ( $P > 15 \text{ mW.cm}^2$ ) n'est pas désirable, et rend la mesure instable. Il est probable que le niveau de saturation critique de l'O<sub>2</sub> soit atteint dans l'électrolyte dans ces conditions, entraînant la formation de bulles perturbant la mesure. Une vitesse de rotation de l'électrode tournante trop élevée n'est pas souhaitable ( $\omega > 1000 \text{ rpm}$ ), possiblement à cause de problèmes de diffusion de l'oxygène. Les mesures de chronoampérométrie étant instable dans le temps, il est préférable de travailler en voltamétrie cyclique. Après avoir identifié ces conditions de travail, nous avons pu déterminer le rendement faradique de nanotubes de référence et de nanotubes décorés de CoO, qui est similaire à celui obtenu par  $\mu$ -GC (85%). Ceci indique la bonne faisabilité de la méthode pour déterminer le rendement faradique de l'OER, qui demeure beaucoup plus rapide que par  $\mu$ -GC.

---

## Références bibliographiques

- [1] I. S. Filimonenkov, S. Y. Istomin, E. V. Antipov, G. A. Tsirlina, and E. R. Savinova, "Rotating ring-disk electrode as a quantitative tool for the investigation of the oxygen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 286, pp. 304–312, Oct. 2018.
- [2] M. Chatenet, M. Aurousseau, and R. Durand, "Electrochemical measurement of the oxygen diffusivity and solubility in concentrated alkaline media on rotating ring-disk and disk electrodes – application to industrial chlorine-soda electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 17, pp. 2823–2827, May 2000.







# Conversion de l'énergie solaire en carburant H<sub>2</sub> par photoélectrolyse de l'eau sur des nanomatériaux hybrides à base de TiO<sub>2</sub>/nanoparticules

## Résumé

L'hydrogène s'avère être un vecteur d'énergie stockable et non carboné particulièrement séduisant. Une approche prometteuse pour la production propre et durable d'H<sub>2</sub> est la photoélectrolyse de l'eau. Ce projet vise à modifier les propriétés du TiO<sub>2</sub> utilisé comme photoanode dans une cellule photoélectrochimique, pour améliorer la production d'H<sub>2</sub> sous lumière solaire.

La nanostructuration du TiO<sub>2</sub> sous forme de nanotubes (NTs) est un bon moyen d'améliorer sa réactivité et la séparation spatiale des charges. Une étude basée sur une stratégie de co-alliage, consistant à introduire une grande quantité d'anions (N<sup>3-</sup>) et de cations (Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>) dopants, a permis de réduire l'énergie de la large bande interdite du TiO<sub>2</sub> et d'étendre son absorption au visible. Les paramètres de traitement thermique sous ammoniac permettant le dopage à l'azote ont été optimisés. Une étude paramétrique sur la décoration par ablation laser pulsé de NTs de TiO<sub>2</sub> avec des co-catalyseurs (cobalt, nickel) a été réalisée. En faisant varier l'atmosphère de dépôt, il est possible de contrôler la composition chimique des nanoparticules. Les conditions optimales de dépôt ont été identifiées, menant à une amélioration considérable de la production photoélectrochimique d'H<sub>2</sub> sous lumière solaire et visible. En combinant l'approche de co-alliage et de dépôt de co-catalyseur, la production d'H<sub>2</sub> sous lumière solaire est triplée. Des études plus spécifiques ont été réalisées afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

**Mots clés :** TiO<sub>2</sub> - Photoélectrochimie - Nanomatériaux - Catalyse - Production d'hydrogène - Ablation laser Pulsé

## Abstract

Hydrogen is an attractive non-carbonaceous storable fuel. A promising approach for clean and sustainable hydrogen production is solar driven photoelectrochemical water-splitting. This project aims to modify the properties of TiO<sub>2</sub> used as a photoanode, in order to enhance the photoelectrochemical hydrogen production.

Designing TiO<sub>2</sub> at the nanometric scale with nanotubes is an interesting way to enhance both its reactivity and spatial separation of photogenerated carriers. A co-alloying strategy was investigated. The large introduction of anions (N<sup>3-</sup>) and cations (Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>) in the lattice was found to be an efficient way to reduce the band gap energy of TiO<sub>2</sub>, allowing absorption of photons in the visible range. The annealing parameters under ammonia, used for the nitrogen doping, have been optimized. A parametric study on the pulsed laser deposition of co-catalysts (cobalt, nickel) on TiO<sub>2</sub> NTs was performed. The chemical composition of the co-catalysts can be controlled with the background atmosphere used during the deposition. Under the optimal conditions determined after this study, a significant improvement of photoelectrochemical hydrogen production under both solar and visible light was reached. Combining the co-alloying approach and the co-catalysts deposition leads to tripling the hydrogen production under solar light. In order to have a better understanding of the mechanisms involved, more specific studies have been performed

**Keywords :** TiO<sub>2</sub> - Photoelectrochemistry - Nanomaterials - Catalysis - Hydrogen production - Pulsed laser deposition