

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire de master

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Physique

Thème

Elaboration et Caractérisation de nanotubes de TiO_2 codopés Fe^{3+} et Ti^{3+} . Application en photoélectrolyse de l'eau

Réalisé par : M^{elle} Zeghdoudi Sarah

Devant le jury d'examen composé de :

M^r KADRI Abdelaziz	Professeur	UMMTO	Président
M^{me} HAMADOU Lamia	Maitre de conférences (A)	UMMTO	Rapporteur
M^r BOUDINAR Salem	Maitre de conférences (B)	UMMTO	Examineur

Année 2015/2016

Remerciements

Avant de commencer ce mémoire, je souhaiterais adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui ont contribué de près ou de loin à la création de ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique et chimie des matériaux à l'université de Mouloud Mammeri Tizi -Ouzou.

Je tiens à exprimer mes remerciements et ma profonde reconnaissance à madame BENBRAHIM professeur à l'université de Mouloud Mammeri Tizi -Ouzou et directrice du laboratoire, et je tiens à lui exprimer ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Mes remerciements s'adressent aussi à madame HAMADOU qui a accepté de m'accompagner durant ces mois pour l'élaboration de mon mémoire, son expérience et ses compétences dans le domaine, sa disponibilité, sa gentillesse, ont fait d'elle une promotrice exemplaire.

Je tiens à remercier chaleureusement le professeur KADRI pour son encouragement et m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire de Master

Je remercie monsieur BOUDINAR pour ses précieux conseils et m'avoir fait l'honneur d'être un membre.

Je voudrais aussi remercier les doctorants et chercheurs qui ont marqué leur présence au laboratoire Leyla REKEB, Mme Linda AINOUCHE, Cilya OULMAS, Naima IDIRI pour votre aide sans oublier Mr Tahar MARZOUK ingénieur de laboratoire pour sa gentillesse.

Je tiens à remercier mes camarades de la promotion.

Je dédié ce modeste travail

A mes chères parents Pour leur patience ,leur amour, le soutien et leurs encouragements ,vous avez veillé sur moi depuis ma naissance jusqu'à ce que je suis ,ce modeste travail est le fruit de vos innombrable sacrifices ,bien que je vous en acquitterai jamais assez , merci beaucoup

A mes chères frères :Sofiane (Mohand) qui a été pour moi un exemple de réussite ,de droiture et sa fiancé Nouara pour son aide précieuse .

Idir l'aimable, le généreux au cœur si grand .

Moussa mon petit frère que j'adore

A ma grande sœur Kaissa et son mari Hachimi pour tout votre aide et encouragement.

A mes petites nièces adorées Leticia et Meriem

A la mémoire de ma grand-mère qui nous a quitté voilà 5 ans.

A toute ma famille et mes amis.

Sarah.Z

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Étude bibliographique	3
I.1. Généralités sur le titane	3
I.1.1. Présentation	3
I.1.2. Propriétés physiques	3
I.2. Généralités sur le dioxyde de titane	3
I.2.1. Structure cristalline	3
I.3. Généralités sur les nanotubes de dioxyde de titane (TiNT)	4
I.3.1. Mécanisme de formation des TiNT	4
I.3.2. Étapes de formation des TiNT	5
I.4. Photoactivité des TiNT	5
I.4.1. Photoélectrolyse de l'eau	6
I.4.1.1. Principe de la photoélectrolyse de l'eau	6
I.4.2. Photosensibilisation du TiO ₂ par introduction d'éléments dopants	8
I.4.2.1. Dopage de TiO ₂ au fer : état de l'art	8
I.4.2.2. Dopage de TiO ₂ avec les lacunes d'oxygène (Ti ³⁺)	9
Chapitre II: Techniques expérimentales et modes opératoires	10
II.1. Préparation des échantillons	10
II.1.1. traitement de surface	10
II.1.2. Élaboration des TiNT non dopés et dopés en Fe ³⁺ et Ti ³⁺	10
II.1.3. Traitement thermique adéquat	11
II.2. Les méthodes d'analyse de surface	11

II.2.1. La diffraction des rayons X (X-ray diffraction)	11
II.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)	12
II.3. Techniques d'analyses électrochimiques	12
II.3.1. Cellule électrochimique	12
II.3.2. Mesures photoélectrochimiques	13
II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	13
Chapitre III: Résultats et discussions	15
III.1. Caractérisation morphologique et structurale des nanotubes de TiO₂	15
III.1.1. Analyse morphologique des nanotubes de TiO ₂ par MEB	15
III.1.1.a. Effet du potentiel d'anodisation	15
III.1.1.b. Effet de la durée d'anodisation	16
III.1.1.c. Paramètres géométriques caractéristiques des TiNT	16
III.1.2. Analyse morphologique des TiNT dopés au fer par MEB	18
III.1.2.1. Caractérisation des particules d'hématite α -Fe ₂ O ₃	18
III.1.3. Analyse structurale des TiNT par la technique de diffraction des rayons x	21
III.2. Caractérisation électronique des nanotubes de TiO₂	23
III.2.1. Analyse des TiNT par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	23
III.2.1.1. TiNT non dopés : Effet du potentiel d'anodisation.....	23
III.2.2. Détermination des caractéristiques semiconductrices des TiNT à partir de l'analyse des courbes de Mott-Schottky.....	26
III.2.2.1. Effet du potentiel d'anodisation.....	27
III.2.2.2. Effet du dopage sur les propriétés semiconductrices des TiNT.....	29
III.3. Mesures photoélectrochimiques : Photoélectrolyse de l'eau	30
III.3.1. Mesures électrochimiques à l'obscurité.....	30
III.3.2. Mesures électrochimiques sous illumination.....	31
III.3.2.1. Influence du dopage.....	31
III.3.2.1.1. Dopage au fer.....	31

III.3.2.2. Codopage en Fe ³⁺ et Ti ³⁺	32
III.3.2.2.1. Effet du potentiel d'anodisation sur la photoactivité des TiNT codopés.....	34
III.3.2.3. Effet du temps d'anodisation sur la photoactivité des TiNT codopés.....	35
III.3.2.4. Effet de la concentration en Fe sur la photoactivité des TiNT codopés.....	35
Conclusion générale.....	37
Références bibliographiques.....	39

Introduction générale

L'hydrogène est généralement présenté comme un vecteur énergétique d'avenir et substitut possible des hydrocarbures fossiles, notamment dans le domaine des transports. Il peut être utilisé directement dans des moteurs à combustion interne, ou alimenter des piles à combustibles produisant de l'électricité. Il contient 3 fois plus d'énergie que l'essence (le gazole) et 2.5 fois plus d'énergie que le gaz naturel. Actuellement, plus de 95% d'hydrogène mondial est produit à partir de combustibles fossiles, par la transformation chimique des hydrocarbures. Cependant, ce procédé est polluant et provoque de sérieux problèmes environnementaux, comme l'échappement de gaz à effet de serre. Il est donc essentiel de développer une méthode alternative non polluante pour produire de l'hydrogène. Par conséquent, la photoélectrolyse de l'eau, appelée aussi « water splitting » demeure la seule technologie de génération de l'hydrogène très pur sans rejet de CO₂ dans l'atmosphère et s'avère très prometteuse, même si elle est encore au stade de développement. La photoélectrolyse de l'eau est un procédé dans lequel un matériau semiconducteur absorbe l'énergie solaire pour dissocier l'eau en oxygène et en hydrogène. Il est maintenant communément admis que la mise au point de nouveaux matériaux est un impératif nécessaire à la généralisation de cette technologie innovante de production de l'hydrogène. Nombreux matériaux semiconducteurs, tels que les oxydes des métaux de transition ont été testés comme photoanodes pour cette technologie de dissociation de l'eau. L'engouement de la communauté scientifique autour du dioxyde de titane (TiO₂) nanotubulaire est intense depuis plus d'une dizaine d'années en raison de sa grande stabilité chimique, sa résistance à la photocorrosion mais aussi son intense photoactivité dans le domaine des radiations UV, qui constitue sans aucun doute sa propriété la plus attrayante.

Il est toutefois connu que le TiO₂ exhibe un large gap (3.2eV pour l'anatase et 3eV pour le rutile) ne lui permettant d'absorber qu'une faible fraction de la lumière du soleil (3-5%). Un des challenges est de permettre l'extension du spectre d'absorption et l'activation du matériau dans le visible. Pour réduire le gap du matériau, deux voies d'approche sont souvent adoptées : la sensibilisation du matériau à l'aide d'un colorant et l'introduction d'éléments dopants. Doper avec des ions métalliques (Fe³⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Ti³⁺, et V³⁺) et non

métalliques (C, N, et S) sont les stratégies les plus communément utilisées pour réduire le gap du TiO₂.

Parmi tous ces éléments dopants, le cation ferrique (Fe³⁺) et le titane trivalent (Ti³⁺) se distinguent parmi les autres. En effet, Le fer a déjà montré une grande efficacité de photoconversion dans le visible, en raison de son rayon atomique, compatible avec celui du titane et s'insérant aisément dans le réseau de TiO₂. Très récemment aussi, nous avons établi que l'auto-dopage « self-doping » du TiO₂ avec les lacunes d'oxygène (Ti³⁺) constitue une stratégie des plus performantes et efficaces permettant l'extension de la photoréponse vers le domaine du visible.

L'effet du codopage des nanotubes de TiO₂ (TiNT) en Fe³⁺ et Ti³⁺ pour la production de l'hydrogène n'a jamais été abordé à notre connaissance. L'étude que nous réalisons et qui porte sur la détermination des propriétés électriques et photoélectrochimiques des TiNT codopés constitue donc une première.

Le plan du présent mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui introduit brièvement dans un premier temps quelques propriétés du dioxyde de titane, présente par la suite le principe de la photoélectrolyse de l'eau et termine enfin par un bref état de l'art sur le dopage du TiO₂ au fer et en lacunes d'oxygène.

Le deuxième chapitre décrit l'ensemble des méthodes expérimentales et des protocoles de synthèse et de caractérisation mis en œuvre pour l'élaboration et la caractérisation des TiNT.

Le troisième chapitre rapporte l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion. Il se scinde en trois parties : la première partie décrit les caractéristiques morphologiques et structurales des TiNT dopés et non dopés. La deuxième partie traite de la relation entre les différents aspects de surface, liés aux conditions de synthèse et les propriétés semiconductrices et électroniques des couches nanotubulaires. La troisième partie étudie le comportement photoélectrochimique des nanostructures élaborées et l'influence des éléments dopants sur l'absorption dans les longueurs d'onde du visible.

Enfin, nous concluons cette étude en mettant en lumière les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I

Étude bibliographique

I.1. Généralités sur le titane

I.1.1. Présentation

Le titane est un élément chimique métallique de symbole Ti et de numéro atomique 22. C'est un métal de transition léger, d'un aspect blanc métallique et qui résiste à la corrosion. Le titane est principalement utilisé sous forme de composés : oxyde et carbure ou comme élément d'addition aux alliages métalliques, à l'état pur, sous forme d'alliages à base de titane.

I.1.2. Propriétés physiques

Le titane est considéré comme un métal particulier offrant des propriétés physiques, chimiques et mécaniques exceptionnelles. Nous vous proposons la description de quelques propriétés physiques dans le tableau (I.1) suivant.

Couleur	Blanc argenté
Masse atomique	47,9 g mol⁻¹
Rayon atomique	140 pm
Configuration électronique	[Ar] 3d² 4s²
Oxyde	Amphotère
Structure cristalline	Hexagonal compact
Etat ordinaire	Solide
Point de fusion	1668°C
Point d'ébullition	3278°C
Electronégativité	1,54

Tableau (I.1) : Propriétés physiques du titane

I.2. Généralités sur le dioxyde de titane

I.2.1. Structure cristalline

Le dioxyde de titane est un composé d'oxygène et de titane de formule TiO₂. Le TiO₂ existe sous trois phases cristallines : anatase, brookite et rutile. Comparativement aux phases rutile et brookite, la phase anatase est en général considérée comme la phase la plus

photoactive grâce à une plus grande mobilité des électrons. Ces différentes structures cristallographiques induisent également des différences de structure électronique, avec en particulier des valeurs de bandes interdites (ou gaps) de 3.20 eV pour l'anatase et 3.02 eV pour le rutile. Par conséquent, les seuils d'absorption correspondent respectivement à des longueurs d'onde de 380 et 410 nm pour ces deux formes d'oxyde de titane. Le tableau (I.2) ci-dessous regroupe les différentes propriétés physiques des trois phases du dioxyde de titane.

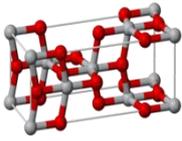
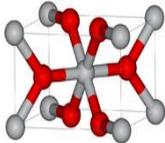
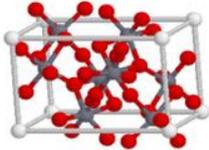
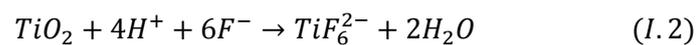
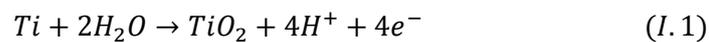
	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	tétraгонаle	tétraгонаle	orthorhombique
Groupe d'espace	I41/a md	P42/m nm	Pbca
Paramètre de maille(A)	a=3,7852 c=9,5139	a=4,5930 c=2,9590	a=5,4558 b=9,1819 c=5,1429
Maille élémentaire			

Tableau (I.2) : Propriétés physiques des trois phases de TiO₂.

I.3. Généralités sur les nanotubes de dioxyde de titane (TiNT)

I.3.1. Mécanisme de formation des TiNT

L'anodisation du titane par voie électrochimique figure parmi les méthodes les plus utilisées pour former les TiNT. Actuellement, il est reconnu que la croissance des TiNT résulte d'une compétition entre la formation électrochimique de l'oxyde et sa dissolution chimique par l'action des ions fluor présents dans la solution, selon les réactions suivantes [1] :



I.3.2. Étapes de formation des TiNT

Macak et al. [2] ont établi les étapes de formation des TiNT (schéma de la figure (I.1)). Selon ces auteurs, la première étape consiste en une croissance rapide de la couche compacte (couche barrière) à la surface du titane. La présence d'ions fluor induit la formation de fissures ou de pores dans la couche barrière. Ces pores sont distribués d'une façon aléatoire sur la surface et il n'y a pas de signe d'auto-organisation de la couche à ce stade (étape 2). Les ions H^+ sont générés selon l'équation (I.1) et provoquent une diminution locale du pH entre le sommet et le fond des pores. Au fond des pores, la redissolution s'accélère selon l'équation (I.2). Lorsque les conditions optimales sont toutes réunies, la formation de nanotubes est complète et un réseau nano-architecturé se distingue parfaitement (étape 3).

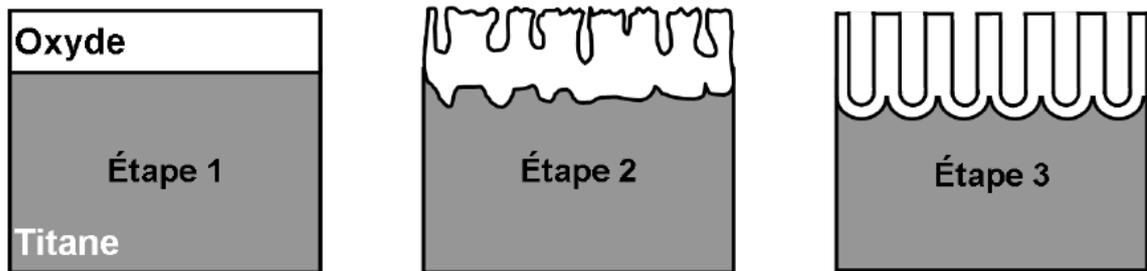


Figure (I.1) : Schéma de formation des nanotubes

I.4. Photoactivité des TiNT

Les TiNT sont fins et sont nécessairement nombreux dans un espace donné (surface spécifique élevée). Cette propriété implique une élévation de la surface de contact avec les rayons lumineux et la génération de plus grandes quantités d'électrons et un courant électrique élevé. Parmi les propriétés physicochimiques des TiNT, la photoactivité est sans aucun doute la plus attractive en raison de ses nombreuses applications. Quand les TiNT sont illuminés par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création dans la masse du solide de paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres dans la bande de conduction et en trous dans la bande de valence (schéma de la figure (I.2) ci-dessous).

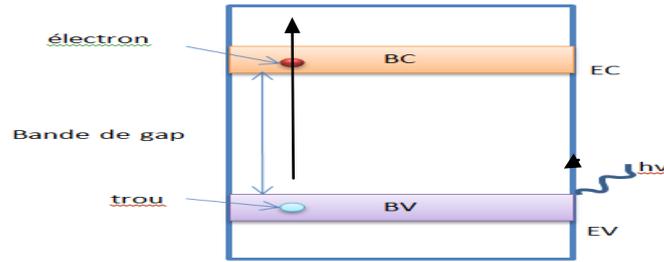


Figure (I.2) : Principe d'une photoanode.

Les électrons libres peuvent être utilisés directement pour : (i) créer l'électricité dans une cellule solaire photovoltaïque, ou (ii) provoquer des réactions chimiques ou ce qu'on appelle la photocatalyse pour lutter contre la pollution de l'air et de l'eau ou (iii) piéger les trous sur la surface en causant une super mouillabilité d'où vient l'appellation de surfaces intelligentes ou autonettoyantes ou (iv) décomposer l'eau en oxygène et en hydrogène, c'est ce qu'on appelle la photoélectrolyse (à destination des piles à combustible, notamment pour les applications mobiles : voiture, téléphone portable, PC portable, etc.). Dans le présent travail, nous nous intéresserons à la dernière application évoquée ci-dessus. De ce fait, nous décrirons brièvement son principe.

I.4.1. Photoélectrolyse de l'eau

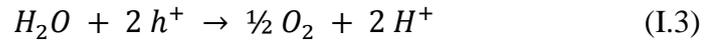
Fujishima et Honda ont publié pour la première fois en 1972 dans la revue Nature un article décrivant une cellule électrochimique composée d'une anode, un semiconducteur de type n, TiO_2 en phase rutile, et d'une cathode en platine. Cette cellule était capable de réaliser l'électrolyse de l'eau lorsque son électrode semiconductrice était exposée au rayonnement solaire. Ils ont ainsi montré qu'il était possible de produire du dihydrogène directement à partir de l'énergie solaire, et donc de convertir cette énergie en une énergie chimique stockable. Depuis ces premiers travaux, de nombreux articles ont été publiés sur la conversion photoélectrochimique.

I.4.1.1. Principe de la photoélectrolyse

Le terme photoélectrolyse provient des mots du grec ancien «phôtós»«êlektron»«lysis», qui signifient respectivement « lumière », «électricité» et « délier ».

Sous l'irradiation lumineuse d'un semiconducteur, les électrons vont s'exciter ce qui va entraîner leur promotion de la bande de valence vers la bande de conduction. Suite à cette action, il va donc se former un trou (h^+) dans la bande de valence, et un électron (e^-) dans

la bande de conduction. L'eau en réagissant avec les trous de la bande de valence conduit à la réaction suivante :



Les protons ainsi formés vont ensuite réagir avec les électrons, issus de la bande de conduction pour produire du dihydrogène au niveau de la contre électrode :



La figure (I.3) ci-dessous illustre le schéma de principe de la photoélectrolyse de l'eau

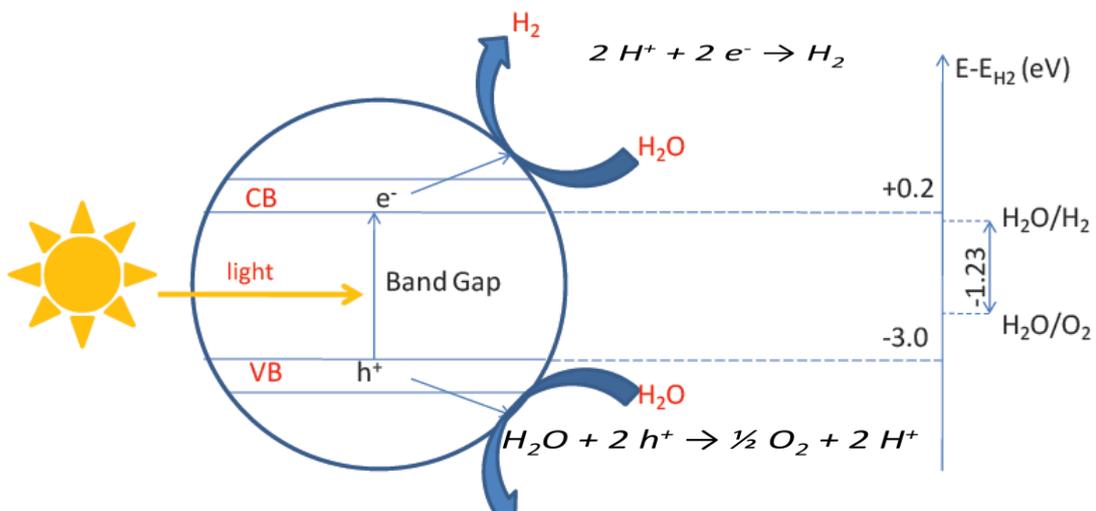


Figure (I.3) : Schéma de principe de la photoélectrolyse de l'eau

Le TiO_2 est un semiconducteur intéressant pour une utilisation comme photoanode. En effet, il est stable, non polluant et sa bande interdite est compatible avec le processus de photoélectrolyse. Cependant ce matériau présente tout de même l'inconvénient de n'absorber qu'une faible partie du spectre solaire avec un seuil d'absorption situé dans le domaine des UV. Afin de surmonter cet inconvénient, on peut procéder à la modification des propriétés optiques et électroniques du matériau, soit en (i) sensibilisant la surface avec un colorant (par exemple dans les cellules photovoltaïques à colorants), en (ii) introduisant des éléments dopants, ou en (iii) couplant TiO_2 avec d'autres semiconducteurs possédant un plus faible gap.

I.4.2. Photosensibilisation du TiO₂ par introduction d'éléments dopants

Nombreux sont les dopants qui ont été utilisés pour améliorer la photoactivité des TiNT. En effet, l'introduction d'ions métalliques dans les TiNT influe de manière significative sur la photoactivité mais aussi sur la vitesse de transfert de charge.

Dans ce travail, nous avons utilisé comme dopants des ions Fe³⁺ et Ti³⁺. Leurs rayons atomiques sont comparables à celui de Ti⁴⁺ et leur substitution dans le réseau de TiO₂ est de ce fait facilitée. Ces dopants permettent, comme nous allons le montrer par la suite, de déplacer le seuil d'absorption vers le domaine visible.

I.4.2.1. Dopage de TiO₂ au fer : état de l'art

Dans leurs travaux sur l'amélioration des propriétés photoélectrochimiques du TiO₂, Momeni et al. [3] ont élaboré par voie d'anodisation des nanotubes de TiO₂ dopés au Fe (FeNTs). L'électrolyse a été effectuée dans un bain à base d'éthylène glycol, de fluorure d'ammonium et comme source de Fe, des ferricyanures de potassium. L'étude photoélectrochimique a bien montré l'efficacité du composite, FeNTs, ainsi élaboré. En effet, pour un dopage avec une concentration de 9 mmol.L⁻¹ en K₃Fe(CN)₆, le composite présente une activité photoélectrochimique nettement plus élevée.

Ces auteurs ont montré aussi que le dopage au fer augmente l'absorption des radiations visibles. La largeur de la bande interdite des TiNT diminue progressivement, elle passe de 3.18 à 2.03 eV pour différentes concentrations de ferricyanures de potassium. Les résultats obtenus ont révélé une augmentation de 30 % de la photodécomposition de l'eau par du TiO₂ dopé au fer par rapport au TiO₂ non dopé.

Sun et ses collaborateurs [4] se sont intéressés à l'amélioration de l'activité photocatalytique des TiNT par incorporation de cations ferriques (Fe³⁺) dans le réseau de TiO₂. Leurs travaux ont montré l'efficacité de la stratégie adoptée pour l'élaboration des FeNTs. En effet, le composite a été élaboré par anodisation électrochimique dans une solution contenant 0.5% HF et différentes concentrations de Fe(NO₃)₃. Les résultats obtenus ont bien mis en évidence le rôle notable des Fe³⁺. Pour une concentration appropriée des Fe³⁺ (0.10 mol.L⁻¹ Fe(NO₃)₃), il a été observé une forte activité sous rayonnement ultraviolet et qui a été attribuée à une séparation efficace des paires photogénérées (électrons-trous).

Les travaux de Wang et ses collaborateurs [5] ont porté sur la fabrication de cellules photovoltaïques à colorant à base de nanotiges de TiO_2 dopés au Fe. Ces dernières ont été synthétisées par voie hydrothermale à partir d'une poudre de TiO_2 (Degussa P25) et de nitrates de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) dans une solution d'hydroxyde de sodium (10mol.L^{-1} NaOH). Les résultats obtenus ont montré que l'introduction du dopant dans la matrice de TiO_2 entraîne non seulement une augmentation de la densité des donneurs et un déplacement négatif du potentiel de bandes plates mais aussi un photocourant et un voltage nettement plus élevés comparativement au TiO_2 non dopé.

I.4.2.2. Dopage de TiO_2 avec les lacunes d'oxygène (Ti^{3+})

Pour améliorer l'efficacité photoélectrochimique et la production de l'hydrogène des nanotubes de TiO_2 , Kang et al. [6] présentent une technique efficace pour la production de lacunes d'oxygène (Ti^{3+}), états localisés dans la bande interdite et connues pour leur forte absorption dans le visible. La technique de synthèse utilisée pour la réduction des TiNT consiste en un traitement chimique à base de Tétrahydroborate de sodium (NaBH_4). Un traitement qui a pour but d'introduire des lacunes d'oxygène en surface et à l'intérieur du TiO_2 . Il a été démontré une forte extension de l'activité photocatalytique des TiNT dans le domaine visible ainsi qu'une élévation de la conductivité électrique.

Ainouche et al. [7] ont adopté une stratégie simple, fiable et des moins coûteuses pour produire les ions (Ti^{3+}). Cette stratégie consiste en la réduction des TiNT par irradiation UV. En effet, il a été montré que l'état électronique créé par les Ti^{3+} est principalement responsable du rétrécissement de la bande interdite. Une amélioration considérable du seuil d'absorption du rayonnement visible a été constatée. L'efficacité de la photoconversion a atteint les 4% aux environs de 1V/ECS pour les TiNT formés à un potentiel d'anodisation de 50V.

Mao et al. [8] ont également réussi à préparer des films de TiO_2 dopés en Ti^{3+} grâce au procédé hydrothermal. La concentration en Ti^{3+} a été parfaitement ajustée par la réduction de l'hydrazine (N_2H_4). Une grande activité photoélectrochimique a été notée, en effet une densité de photocourant de 0.64 mA/cm^2 a été obtenue à un potentiel de 1V/ENH sous illumination visible ainsi qu'une forte densité de porteurs de charges comprise entre $6.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $8.54 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Chapitre II

Techniques expérimentales et modes opératoires

II.1. Préparation des échantillons

II.1.1. Traitement de surface

Les échantillons de titane que nous avons utilisés pour l'élaboration des nanotubes de TiO_2 se présentent comme des plaques métalliques carrées de 1 cm de côté, de 2 mm d'épaisseur et de 99.99% de pureté. Le traitement de surface est une étape nécessaire pour que les échantillons soient prêts à être traités. Les échantillons ont été soumis à un polissage mécanique sous eau avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissantes allant de 120 jusqu'à 4000.

Afin d'en débarrasser les surfaces polies de toutes les matières étrangères provenant de l'étape de polissage, les échantillons ont été dégraissés pendant 15 minutes, à température ambiante, dans un bain d'acétone sous ultrasons. Enfin ces derniers ont été rincés à l'eau distillée puis séchés à l'air chaud.

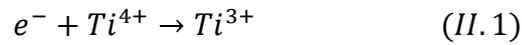
II.1.2. Élaboration des TiNT non dopés et dopés en Fe^{3+} et Ti^{3+}

La synthèse des TiNT a été réalisée par anodisation électrochimique du titane dans une cellule d'électrolyse (figure II.1) constituée d'une électrode de travail en titane et d'une contre électrode en platine dans un électrolyte composé de : Glycérol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)+ NH_4F 0.14 mol.L⁻¹+2% eau) à température ambiante et cela pour différents temps de maintien et potentiels d'anodisation. L'échantillon à anodiser est connecté à la borne positive d'un générateur de tension continue, il sert d'anode et l'électrode en platine sert de cathode.

Pour le dopage des TiNT au fer, l'anodisation électrochimique du titane a été également utilisée. Comme source de fer, nous avons utilisé le ferricyanures de potassium ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$). Le bain d'électrolyse est alors composé de : Glycérol+ NH_4F 0.14mol.L⁻¹+ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 25 mmol.L⁻¹+ 2% eau.

Le codopage des TiNT s'est accompli en irradiant les TiNT dopés au fer avec une lumière UV durant 30 minutes. En effet, lorsque le TiO_2 est irradié par la lumière UV, des paires

électron-trou ($h^+ + e^-$) sont générées dans l'oxyde. Quelques électrons excités dans la bande de conduction peuvent être piégés et tendent à réduire les Ti^{4+} en Ti^{3+} selon :



Alors que les trous de la bande de valence migrent vers l'interface oxyde/électrolyte.

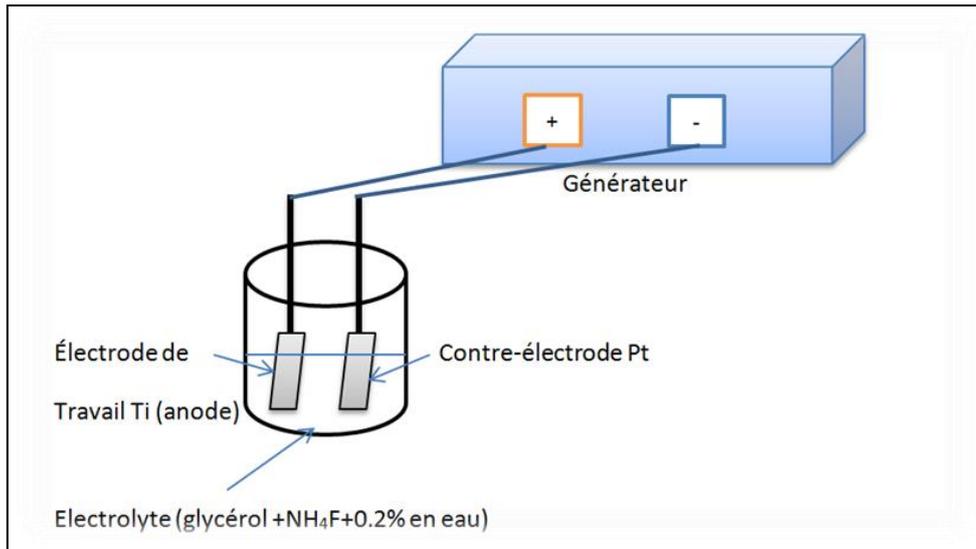


Figure (II.1) : Cellule électrochimique d'électrolyse.

II.1.3. Traitement thermique adéquat

Comme précédemment évoqué, l'oxyde de titane possède plusieurs phases polymorphes, dont les plus communes sont l'anatase, le rutile et la brookite. La forme anatase est la phase la plus stable thermodynamiquement et possède plusieurs applications technologiques. Pour figer cette structure, un recuit thermique à 450°C durant 3 heures est indispensable.

Les échantillons anodisés ont subi un recuit à 450°C pendant 3h dans un four de marque « NEYTECH QEX ».

II.2. Les méthodes d'analyse de surface

II.2.1. La diffraction des rayons X (X-ray diffraction)

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse physico-chimique qui permet l'identification des phases cristallines présentes dans l'échantillon. Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie

l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est vérifiée :

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

Avec :

d (hkl) : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

Dans notre travail, les spectres de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de marque PHILLIPS de type PW 3040, munit d'un logiciel HighScore Plus pour traitement des résultats.

II.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique basée sur le principe des interactions électron-matière capable de produire des images en haute résolution de la surface de l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

Dans le but d'examiner la morphologie des TiNT élaborés, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type XL30 ESEM. La tension d'accélération utilisée pour les observations en électrons secondaires est de 20 kV.

II.3. Techniques d'analyses électrochimiques

II.3.1. Cellule électrochimique

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule à double parois avec un couvercle qui permet le passage de trois électrodes à savoir : l'électrode de référence au calomel saturée (SCE), la contre électrode en platine et l'électrode de travail (les TiNT).

II.3.2. Mesures photoélectrochimiques

Cette technique consiste à analyser la réponse d'un système électrochimique suite à un éclairage de l'échantillon. L'analyse de la réponse consiste à mesurer la densité du photocourant (qui représente la différence entre la densité du courant sous éclairage et la densité de courant à l'obscurité).

Les mesures photoélectrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un montage composé principalement d'une lampe au xénon de 50 W et d'un potentiostat/galvanostat ECOCHÉMIE de type AUTOLAB PGSTAT 30. L'illumination des électrodes est assurée, au moyen de la lampe à travers une cellule électrochimique fabriquée en plexiglas.

Toutes les mesures photoélectrochimiques ont été réalisées dans un large domaine de potentiel allant du potentiel en circuit ouvert à 1.5V dans une solution de KOH 1mol.L⁻¹ (pH=14) avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non stationnaire qui permet de séparer les différentes étapes élémentaires électrochimiques et chimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte.

La SIE est basée sur la mesure d'une fonction de transfert suite à une perturbation imposée du système électrochimique étudié (Figure (II.2)). La perturbation est souvent sinusoïdale.



Figure (II.2): Schéma d'une fonction de transfert.

Le signal excitateur est de la forme suivante:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (II.2)$$

La réponse en courant du signal :

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (II.3)$$

A partir du rapport entre (II.2) et (II.3), on peut déterminer l'impédance électrochimique :

$$Z = (E_t)/I(t) = Z \cos \varphi + jZ \sin \varphi \quad (II.4)$$

On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$Z = Z_{Re.} + jZ_{Im} \quad (II.5)$$

Le module de l'impédance $|Z|$, peut être exprimé comme suit :

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (II.6)$$

Donc :

$$Z = |Z| \exp(-j\varphi) \quad (II.7)$$

Dans notre travail, le dispositif expérimental mis en œuvre pour le tracé des spectres d'impédance électrochimique est un potentiostat/galvanostat ECOCHEMIE de type Autolab PGSTAT 30. Il est équipé d'un analyseur de fréquence intégré, capable de fonctionner dans la gamme des fréquences 10 μ Hz – 1 MHz et de délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 300 mV. Le contrôle des paramètres de mesures ainsi que leur acquisition sont gérés par une carte d'acquisition installée sur un ordinateur et pilotée par le logiciel (FRA ECOCHEMIE LTD).

Toutes les expériences ont été conduites à température ambiante dans une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) 0.5 mol.L⁻¹. L'amplitude de la modulation sinusoïdale surimposée à la tension continue a été fixée à 10 mV.

Chapitre III

Résultats et discussions

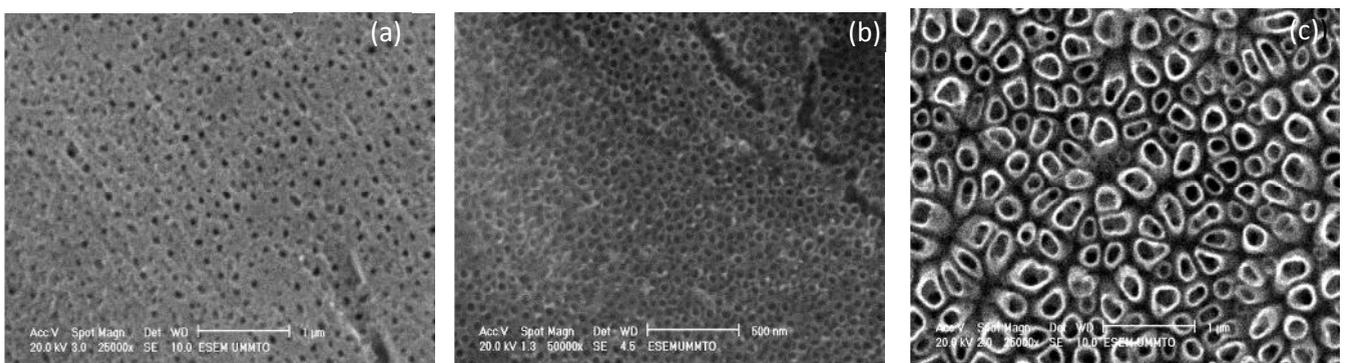
III.1. Caractérisation morphologique et structurale des nanotubes de TiO_2

III.1.1. Analyse morphologique des nanotubes de TiO_2 par MEB

L'influence des conditions d'électrolyse, à savoir le potentiel d'anodisation et la durée du maintien sur la morphologie nanotubulaire a été étudiée afin de comprendre l'évolution des paramètres morphologiques en fonction des conditions d'anodisation mais aussi repérer les conditions expérimentales optimales pour l'obtention des couches nanotubulaires.

III.1.1.a. Effet du potentiel d'anodisation

Le potentiel d'anodisation est un facteur très essentiel permettant le contrôle de l'aspect mais aussi des caractéristiques morphologiques des nanotubes. La figure (III.1) présente les micrographies MEB obtenues sur les plaques de titane anodisées à différents potentiels, soient 20, 30, 40, 50, 60 et 70V durant 2 heures. On peut clairement constater à partir des vues de dessus de ces micrographies que le potentiel d'anodisation influe considérablement sur la morphologie surfacique des TiNT. En effet, différents diamètres et différentes structures ont été obtenus sur les différentes couches nanotubulaires. Les films formés à 20 et à 50V présentent une structure nanoporeuse, caractérisée par une connexion entre les tubes. Les nanotubes synthétisés à 30 et à 40V sont plus réguliers et uniformes. On note juste que les TiNT synthétisés à 40V ont la particularité d'avoir un espace intertube nettement élevé. Les TiNT formés à 60V présentent des parois plus épaisses et on note la présence de plaques d'oxyde de titane (couche barrière) en surface, issues des premières étapes de formation non encore dissoutes. A des potentiels d'anodisation plus élevés (films formés à 70V), ces plaques recouvrent une grande partie de la surface.



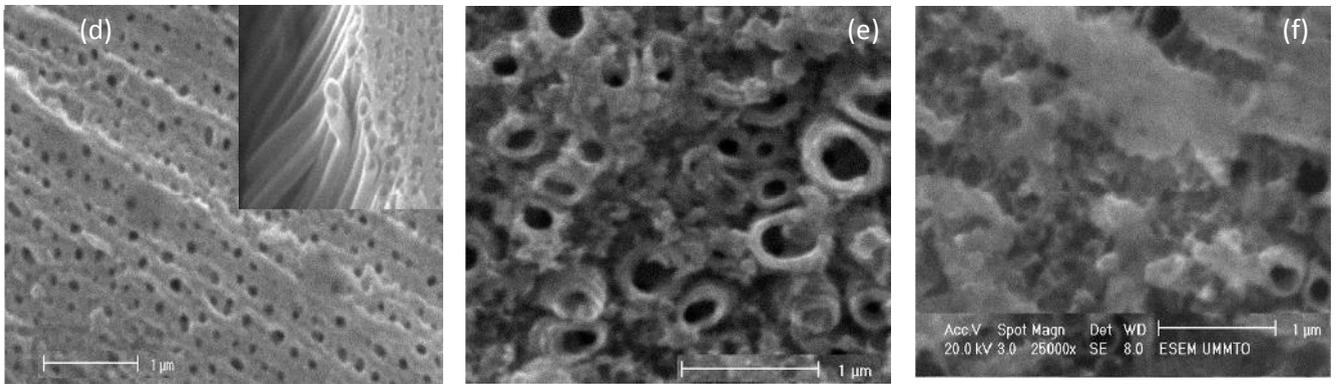


Figure (III.1) : Images MEB surfaciques des nanotubes de TiO_2 obtenues par anodisation des échantillons de titane dans le Glycérol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.14 M pendant 2 heures à différents potentiels d'anodisation : (a) à 20V, (b) à 30V, (c) à 40V, (d) à 50V, (e) à 60V et (f) à 70V.

III.1.1.b. Effet de la durée d'anodisation

La figure (III.2) illustre les images MEB des TiNT obtenues par anodisation du titane à 60V durant 2 et 6 heures. L'examen morphologique des structures nanotubulaires obtenues met bien en évidence l'influence du temps d'anodisation sur la morphologie des TiNT. En effet, les couches nanotubulaires élaborées durant 2 heures présentent un diamètre interne et une épaisseur des parois plus élevés.

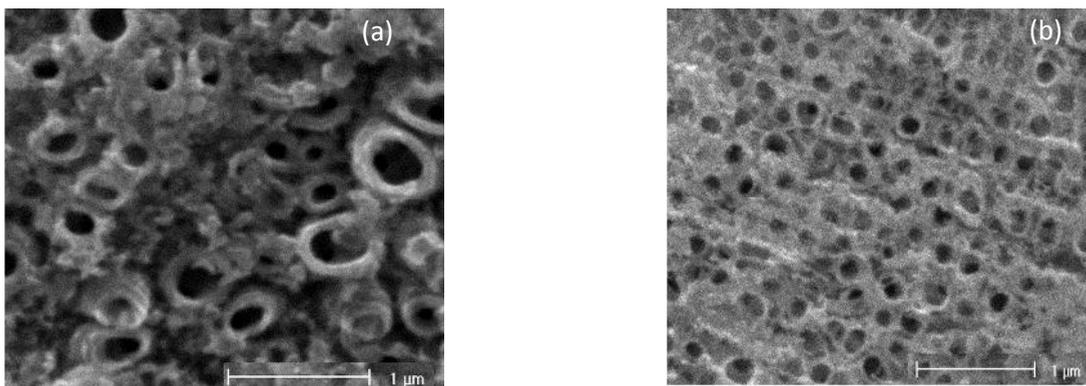


Figure (III.2) : Images MEB surfaciques des nanotubes de TiO_2 obtenus par anodisation des échantillons de titane à 60V dans une solution de glycérol contenant 0.2 % en eau et NH_4F à 0.14 M pendant (a) : 2h, (b) : 6h

III.1.1.c. Paramètres géométriques caractéristiques des TiNT

Les caractéristiques géométriques des couches nanotubulaires élaborées à différentes conditions d'anodisation, tels que les diamètres interne et externe des tubes, l'espace intertube

ainsi que l'épaisseur des parois, tenant compte du modèle de Kentos [9] (schéma de la figure III.3), ont été estimées à partir des micrographies MEB.

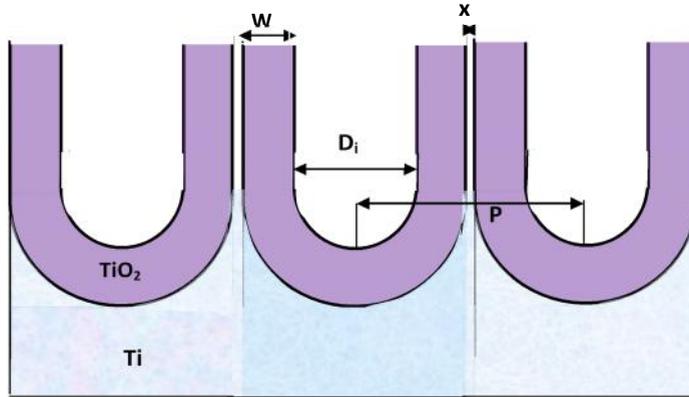


Figure III.3. Modèle géométrique de la couche nanotubulaire : vue transversale.

Une autre grandeur géométrique caractéristique des TiNT que nous tenons vraiment à estimer est la fraction du solide couvrant la surface de TiO₂ (φ). Elle représente la quantité semiconductrice couvrant la surface des TiNT. Elle est donnée par la relation suivante [9,10] :

$$\varphi = \frac{2\pi w(w + D_i)}{3(D_i + 2w + x)^2} \quad (III.1)$$

Le tableau (III.1) ci-dessous résume les différents paramètres morphologiques des TiNT élaborés pendant 2h à différents potentiels d'anodisation.

Potentiel d'anodisation (V)	D_i (nm)	W (nm)	φ (%)
20	92.93	20.003	46.27
30	40.9	12.73	38.62
40	180	37	34.27
50	100.86	29.73	35.47
60	152.06	40.58	41.42

Tableau III.1 : Paramètres morphologiques des TiNT en fonction du potentiel d'anodisation.

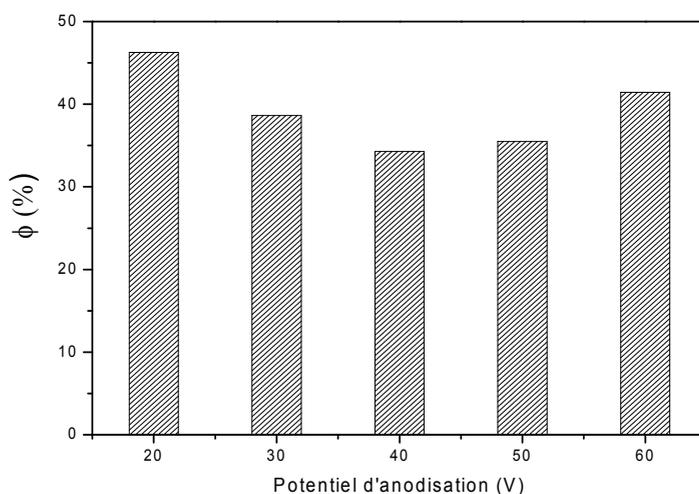


Figure (III.4) : Effet du potentiel d'anodisation sur la fraction du solide semiconducteur couvrant les TiNT

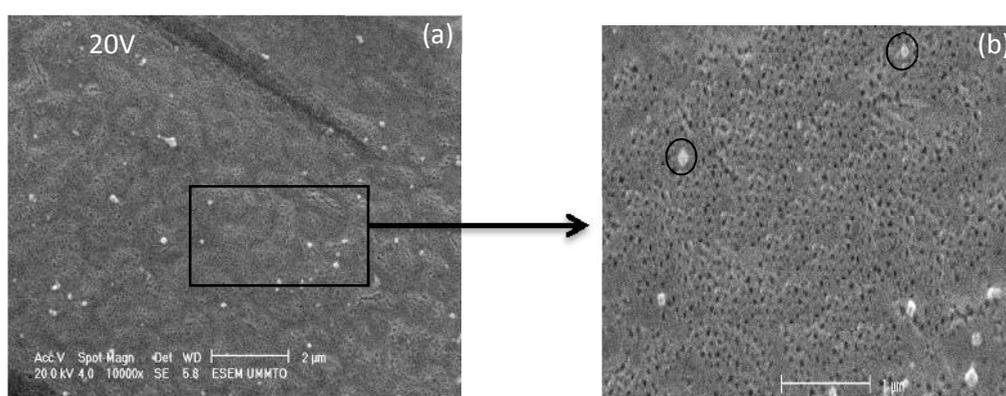
Il est à noter que les différents paramètres morphologiques ne semblent pas dépendre du potentiel d'anodisation. Le plus faible diamètre des tubes étant obtenu à un potentiel d'anodisation de 30V, alors que l'épaisseur des parois la plus élevée est obtenue à 60V. La figure (III.4) illustre l'influence du potentiel d'anodisation sur la fraction du solide couvrant la surface des TiNT. Comme nous pouvons le constater, la plus faible fraction du solide est obtenue sur les nanotubes formés à 40V, elle est seulement de 34%. Alors que la plus élevée des fractions (46%) est obtenue sur les TiNT formés à 20V.

III.1.2. Analyse morphologique des TiNT dopés au fer par MEB

III.1.2.1. Caractérisation des particules d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

L'influence du potentiel d'anodisation et de la concentration en $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ a été également exploitée dans notre étude. Les micrographies MEB ci-dessous (figure III.5) montrent l'aspect morphologique des TiNT dopés au fer à différentes conditions opératoires.

Une vue globale de ces micrographies montre bien la présence de particules. La morphologie, la taille et la densité de présence de ces particules dépendent fortement des conditions expérimentales mises en œuvre.



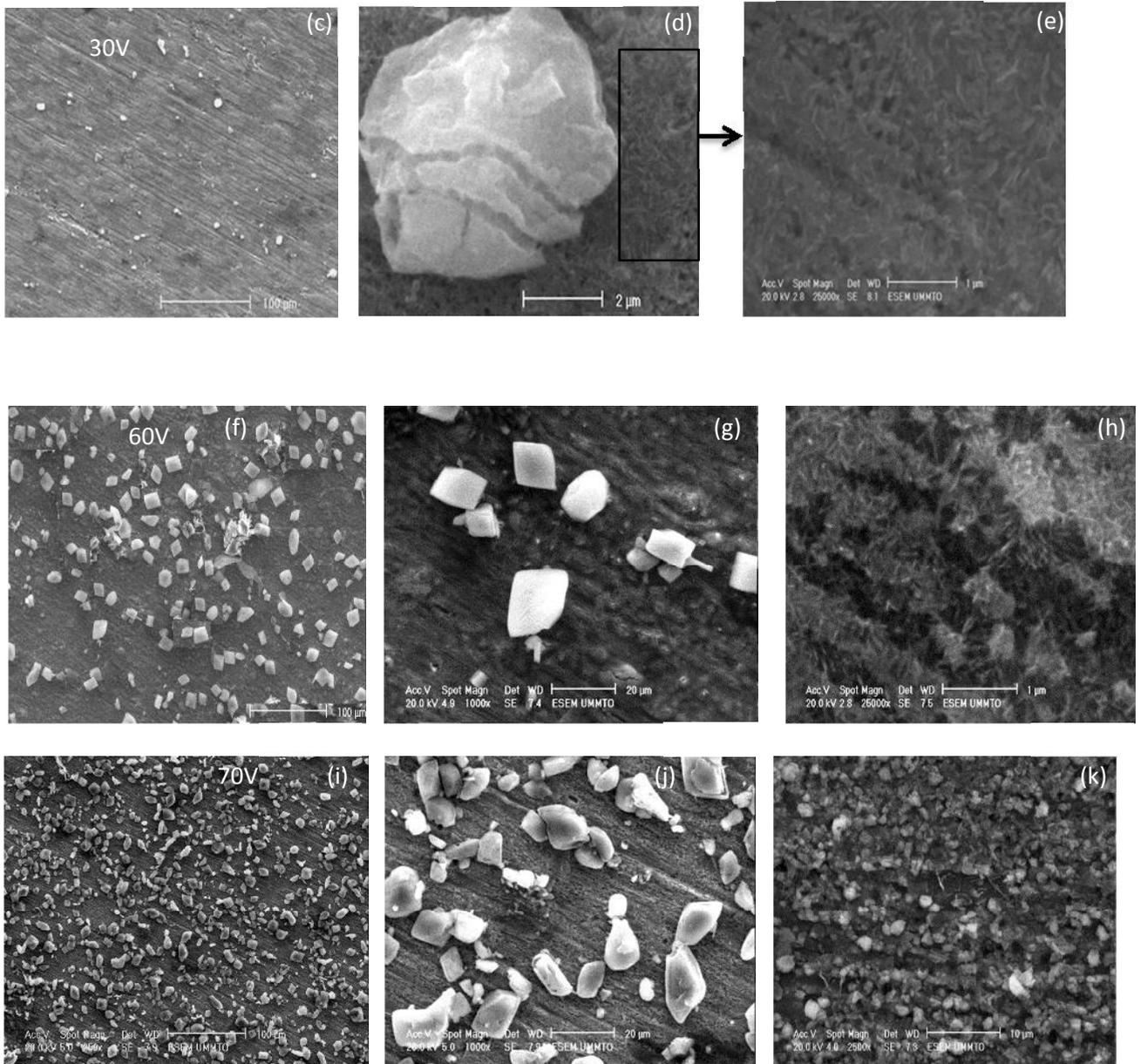


Figure (III.5) : Images MEB surfaciques des nanotubes de TiO_2 obtenues par anodisation des échantillons de titane à différents potentiels d'anodisation dans la solution d'électrolyse contenant $K_3Fe(CN)_6$ (a-j) : 25mM, (f) : 10mM.

Pour un potentiel d'anodisation de 20V (figure III.5. (a-b)) et pour une concentration de 25mmol.L^{-1} en réactifs ($K_3Fe(CN)_6$), les micrographies MEB montrent la présence, en faible densité, de nanoparticules en forme de rhomboèdre ou de cube dont la taille moyenne est de 100 nm.

Pour un potentiel d'anodisation supérieur, 30V, (figure III.5. (c-e)) et pour une même concentration en réactifs, les images MEB montrent la présence de microparticules de taille moyenne de l'ordre de $5\ \mu\text{m}$. Ces microparticules présentent des surfaces accidentées et

rugueuses et sont présentes en très faible densité. On note par ailleurs, à plus fort grossissement que les TiNT sont bien couverts d'une couche épaisse d'un grand nombre de nanotiges orientées d'une façon aléatoire.

Pour des potentiels d'anodisation plus élevés, 60 et 70V et pour la même concentration en fer, les micrographies MEB (figure III.5. (f-j)) montrent la présence de microparticules monodispersées et faiblement agglomérées, en forme de rhomboèdre ou de cube. La taille de ces microparticules est de $16\ \mu\text{m}$ et $9\ \mu\text{m}$ pour les TiNT formés à 60 et à 70V respectivement. Pour de faibles concentrations en fer ($10\ \text{mmol.L}^{-1}$), les particules sont caractérisées par une morphologie et une taille différentes. Il s'agit de microparticules de forme plus ou moins sphérique (figure III.5. (k)) et dont la taille est de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$.

La forme des particules obtenues dans notre travail est semblable à la forme des particules d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) rapportée dans la littérature [11-13], ce qui laisse penser a priori que les particules que nous avons élaborées correspondent fort probablement à celles d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). En effet, Chen and Zhang [11] ont synthétisé des cristaux d'hématite de forme cubique par la méthode hydrothermale à $180\ ^\circ\text{C}$ pendant 12 heures, en utilisant $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\ \text{H}_2\text{O}$ ($0.1\ \text{mol/L}$) dans l'eau distillée. Les résultats ont montré une large quantité de particules en forme de cubes de taille et morphologie uniforme de l'ordre de $5\ \mu\text{m}$. Lian et al. [14] ont réussi à élaborer, en utilisant un liquide ionique, par la méthode hydrothermale des microcubes d'hématite, avec une surface relativement rugueuse. La taille moyenne de ces microcubes est de $600\ \text{nm}$.

Le mécanisme de croissance le plus probable de ce type de structure a été établi par Mitra et al. [13]. Selon ces mêmes auteurs, de petits grains de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont initialement formés. Leur taille se développe par la suite pour former des ellipsoïdes. Ces ellipsoïdes poussent en longueur pour former des tiges puis des rhomboèdres et enfin des cubes. Ces mêmes auteurs ont montré que la forme de ces rhomboèdres et de ces cubes dépendent de la direction de croissance préférentielle de l'hématite. Le mécanisme de formation de l'hématite est schématisé sur la figure III.6 ci-dessous.

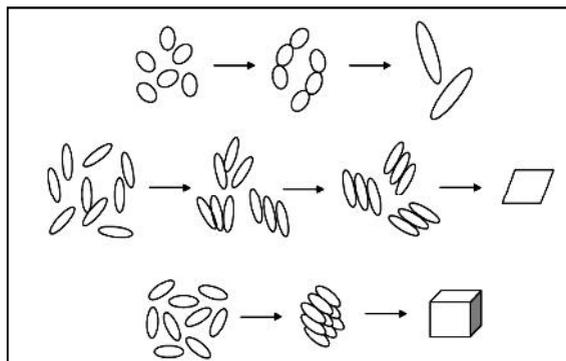


Figure III.6 : Mécanisme de formation de l'hématite proposé par [13].

III.1.3. Analyse structurale des TiNT par la technique de diffraction des rayons x

La caractérisation structurale des nanotubes de TiO_2 a été effectuée par la technique de diffraction des rayons X. L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence nous a permis l'identification des phases présentes dans les couches nanotubulaires élaborées. La figure (III.7(a et b)) regroupe les spectres de rayons X obtenus sur le titane nu et celui anodisé à 50V dans une solution de glycérol contenant NH_4F puis traité thermiquement à 450°C pendant 3 heures. Le titane nu (spectre (a)) met en évidence la présence de plusieurs pics coïncidant avec ceux du titane (code de la référence : 01-089-2762), dont le plus intense est le $\text{Ti}(101)$. L'absence des pics relatifs à d'autres éléments justifie le degré de pureté du titane utilisé.

Le spectre de diffraction obtenu sur les TiNT formés à 50V (spectre (b)) met en évidence l'existence de plusieurs pics relatifs à l'oxyde de titane. Ces pics correspondent bien à l'anatase (code de la référence: 01-084-1285), dont les plans sont (101), (200) et (211) situés respectivement à $2\theta \approx 25.3^\circ$, à $2\theta \approx 48.04^\circ$ et à $2\theta \approx 55.06^\circ$.

La figure (III.8 ((c et d)) illustre les spectres de rayons X obtenus sur les TiNT dopés au fer (après anodisation du titane à 50V dans une solution de glycérol contenant NH_4F et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$).

Le diffractogramme de rayons x (spectre (c)) obtenu sur les TiNT dopés révèle, qu'en plus des pics associés au Ti nu et à l'anatase, la présence d'un seul pic additif à peine perceptible. L'agrandissement du domaine angulaire allant de 39 à 42° (spectre (d)) met bien en évidence la présence d'un pic situé à $2\theta \approx 40.27^\circ$. Ce pic est attribué au plan cristallographique (132) de la phase cristalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (code de la référence : 98-016-1785).

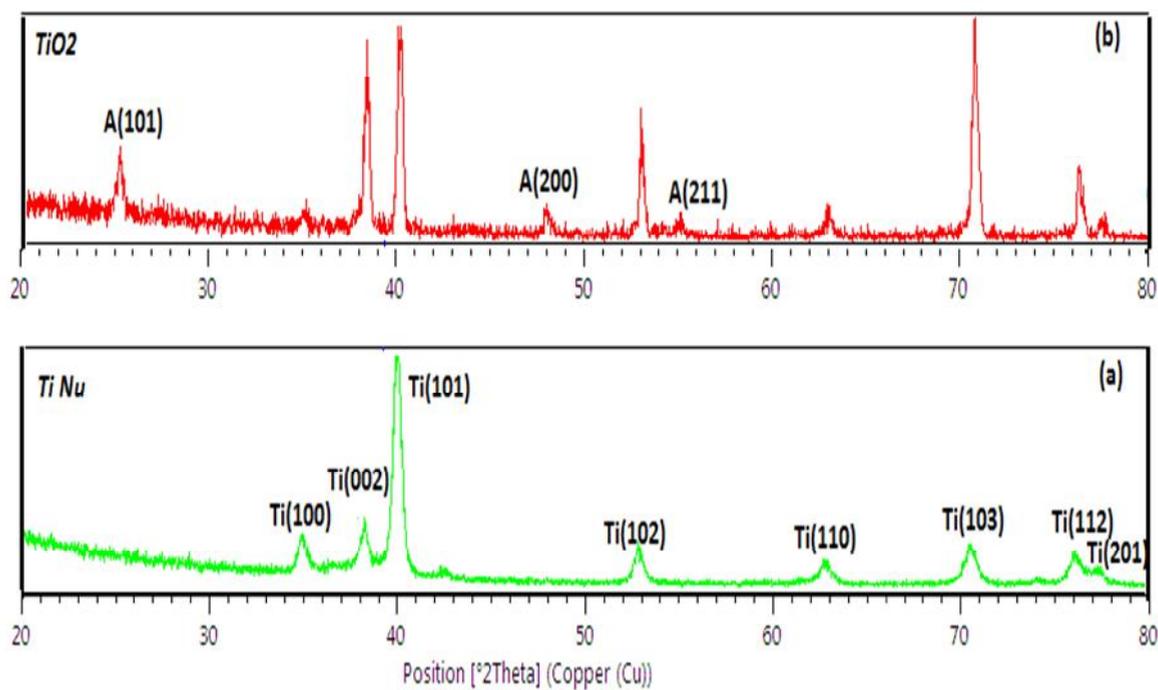


Figure (III.7) : Diffractogrammes du (a) : Titane nu et (b) : TiNT non dopés.

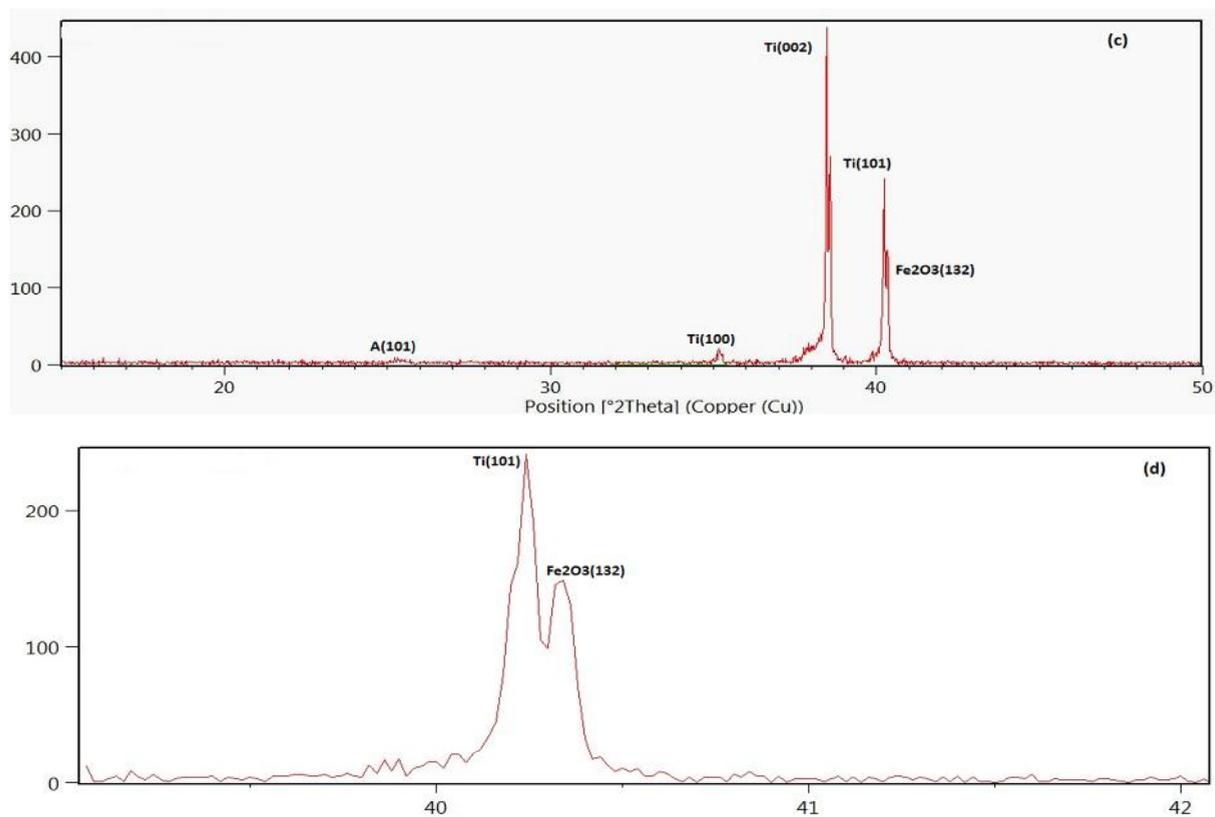


Figure (III.8) : Diffractogrammes du (c) : TiNT dopés Fe, (d) : agrandissement du domaine angulaire 39-42°

III.2. Caractérisation électronique des nanotubes de TiO₂

III.2.1. Analyse des TiNT par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

III.2.1.1. TiNT non dopés : Effet du potentiel d'anodisation

La SIE est considérée comme un outil de choix et efficace qui permet le contrôle des propriétés électroniques des oxydes nanostructurés. Dans le présent travail, la SIE est utilisée pour comparer les différentes propriétés électroniques des TiNT synthétisés à différents potentiels d'anodisation. Pour cela, des mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées dans un intervalle de potentiels allant de -0.7 à 0.7V dans une solution de sulfate de sodium (Na₂SO₄). Cette gamme de potentiels a été choisie afin de pouvoir cerner la région des potentiels supérieurs au potentiel des bandes plates ($U > U_{BP}$), pour en extraire la capacité de la zone de charge d'espace du semiconducteur. La figure (III.9 (a-f)) présente les spectres d'impédance, dans les plans de Nyquist et Bode relatifs aux TiNT formés par anodisation du titane à différents potentiels d'anodisation soient : 20, 30, 40, 50, 60 et 70V pendant 2 heures. Étant donné le nombre important de spectres d'impédance enregistrés (24 pour chaque potentiel d'anodisation), nous nous sommes limités dans ce mémoire à n'en présenter que quelques-uns.

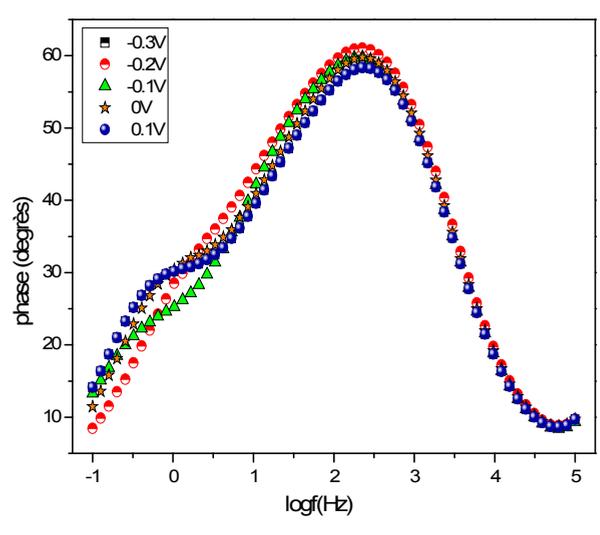
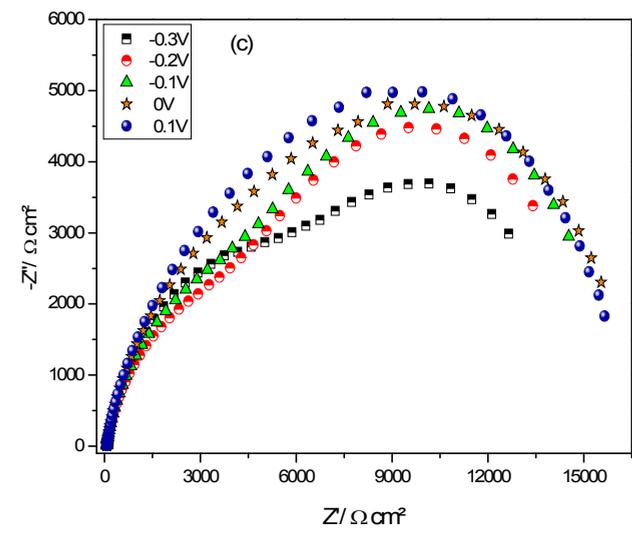
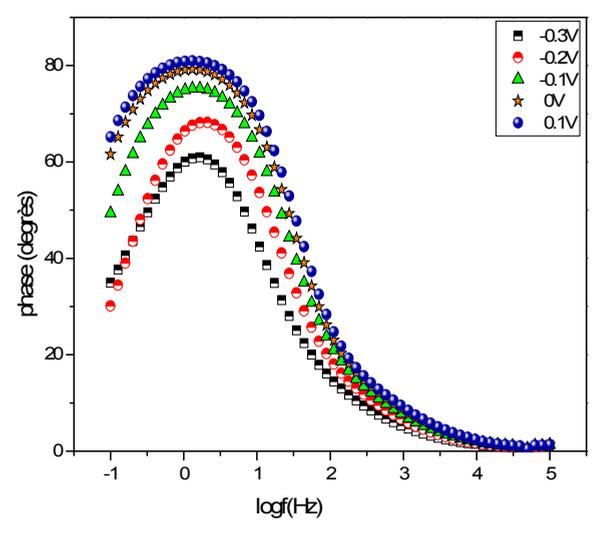
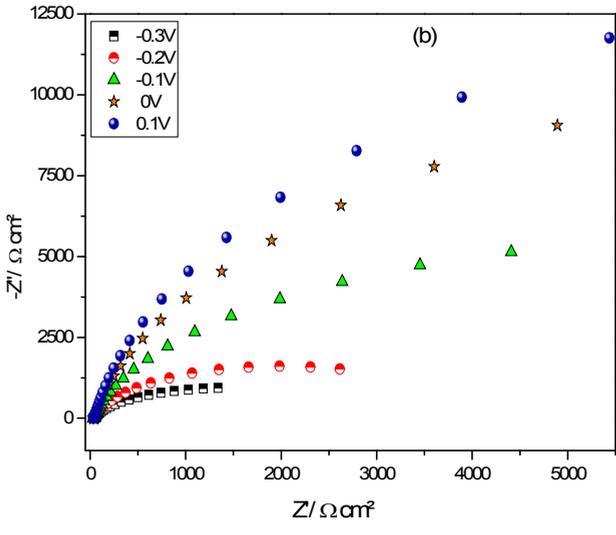
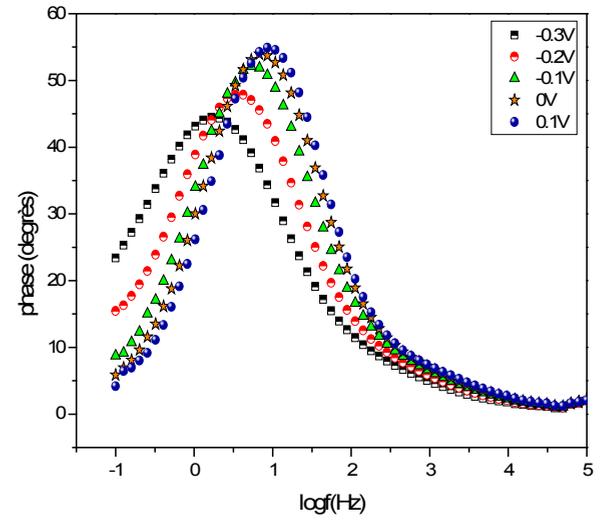
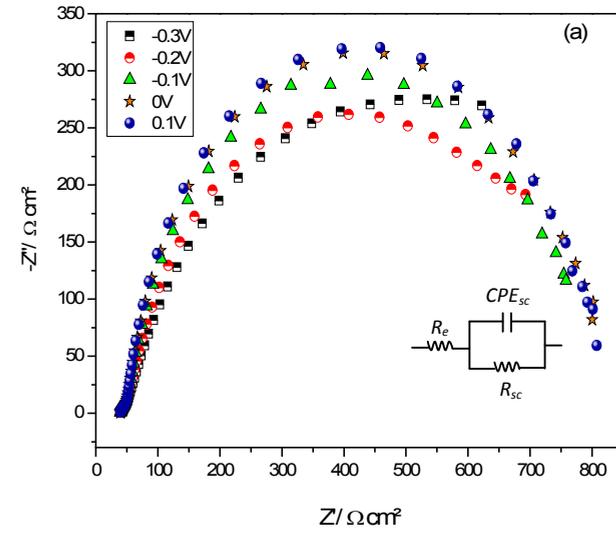
Comme nous pouvons le constater sur la figure, l'impédance du système dépend non seulement du potentiel appliqué mais aussi du potentiel d'anodisation. En effet, dans la représentation de Nyquist, l'amplitude et le diamètre des boucles capacitives augmentent progressivement avec le potentiel de polarisation. Par ailleurs, on peut aussi remarquer que tous les centres des boucles capacitives dans le demi-plan supérieur se trouvent sous l'axe des réels (dans le plan de Nyquist) et que toutes les phases sont inférieures à 90° (dans le plan de Bode), autrement dit, tous les spectres enregistrés présentent un comportement pseudo-capacitif, interprété généralement par une inhomogénéité de la surface. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface.

L'impédance d'un élément à phase constante est définie par l'équation ci-dessus :

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (III.2)$$

Avec Q la constante représentative du CPE et n l'exposant du CPE.

Il est intéressant de noter également que les diagrammes d'impédance ont pour la majorité la même allure et les mêmes caractéristiques. On peut globalement identifier une seule constante de temps dans le domaine des fréquences balayées, liée à une seule boucle capacitive.



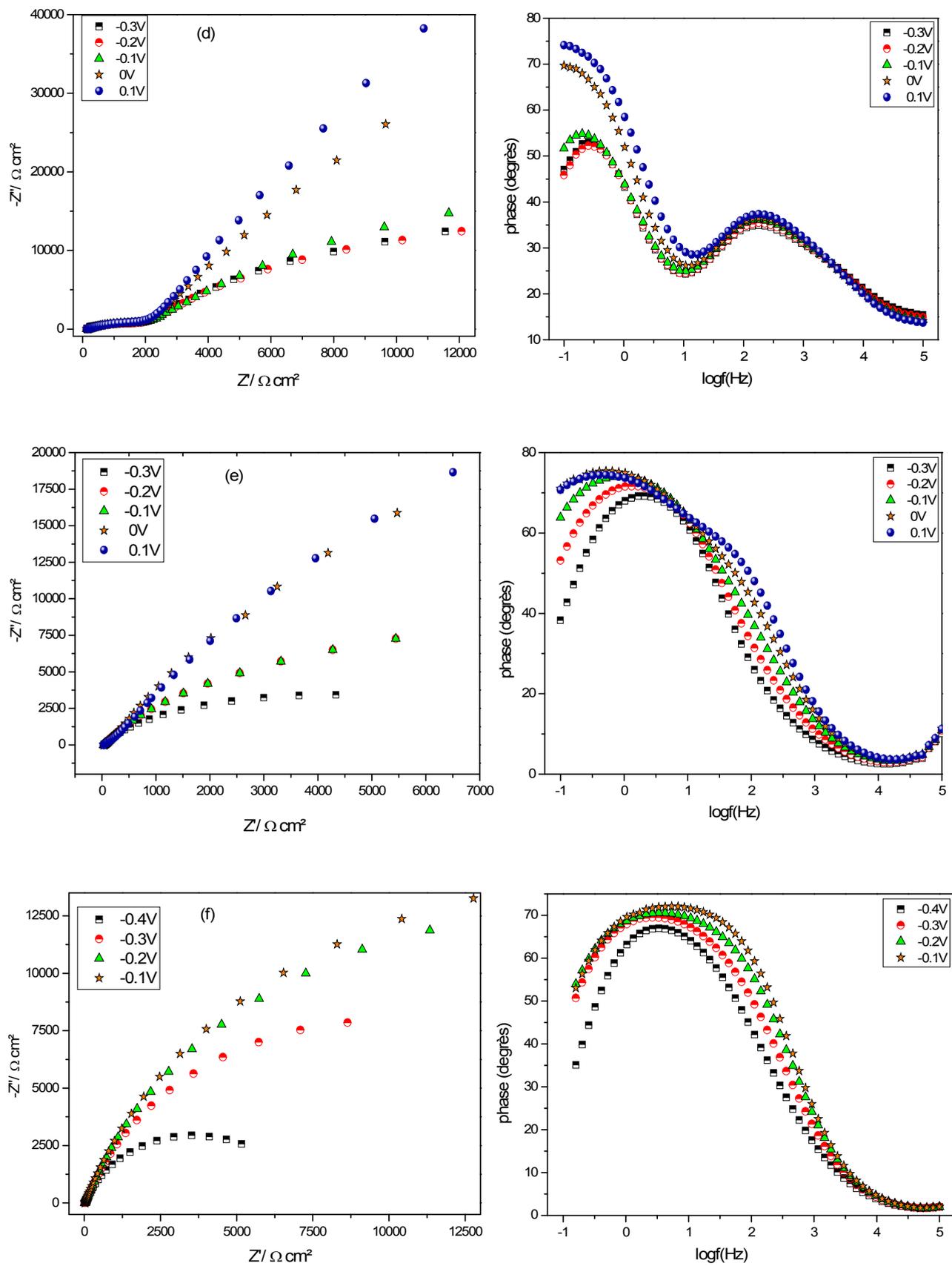


Figure (III.9) : Spectres d'impédance des TiNT formés à différents potentiels d'anodisation ((a) : 20V, (b) : 30V, (c) : 40V, (d) : 50V, (e) : 60V et (f) : 70V) durant 2 heures.

Nombreux circuits équivalents avec divers degrés de complexité ont été proposés dans la littérature pour modéliser l'interface semiconducteur/électrolyte.

Le circuit équivalent inséré dans la figure (III.9 (a)) semble être le mieux approprié pour répondre au comportement de notre interface. Ce circuit comprend la résistance de l'électrolyte R_e , en série avec ($R_{sc} // CPE_{sc}$). Avec R_{sc} et CPE_{sc} sont les résistance et pseudo-capacité de la zone de charge d'espace caractérisant les propriétés semiconductrices des TiNT.

III.2.2. Détermination des caractéristiques semiconductrices des TiNT à partir de l'analyse des courbes de Mott-Schottky

Dans la littérature, les mesures de capacités interfaciales ont été généralement employées pour la caractérisation d'oxydes semiconducteurs. Les concepts développés en électrochimie des semiconducteurs ont été largement appliqués à ces systèmes. En effet, la variation de la capacité interfaciale peut être étudiée en fonction du potentiel d'électrode (courbes de Mott-Schottky (M-S)). L'exploitation de ces courbes est d'une importance cruciale non seulement pour la détermination des propriétés électroniques des TiNT (concentrations en porteurs de charges, potentiel de bandes plates,..) mais aussi pour illustrer l'effet du dopage sur la conductivité des TiNT.

Ainsi pour un semiconducteur de type n, les variations de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel appliqué est donné par la relation, dite de Mott-Schottky, suivante :

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_D} \left(U - U_{BP} - \frac{kT}{q} \right) \quad (III.3)$$

Où

C_{sc}^{-2} représente la capacité de la zone de charge d'espace du semiconducteur, q la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide ($8,85.10^{-14}$ F/cm), ϵ la constant diélectrique et N_D la densité des donneurs. La courbe de Mott-Schottky est une droite dont la pente renseigne sur le type de semiconductivité et la concentration des porteurs de charges. L'intersection de cette courbe avec l'axe des potentiels conduit à la valeur du potentiel des bandes plates. (Le terme $\frac{kT}{q}$ est égal à 25 mV et est en général négligé).

La capacité de la zone de charge d'espace du semiconducteur a été déterminée à partir de la pseudo-capacité (CPE) extraite après ajustement par le circuit électrique équivalent, en utilisant la formule générale proposée par Brug et al. [15]:

$$C = Q^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{sc}} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (III.4)$$

Où R_e et R_{sc} sont les résistances de l'électrolyte et du semiconducteur respectivement,

III.2.2.1. Effet du potentiel d'anodisation

La figure III.10 ci-dessous présente les courbes d'évolution de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel appliqué ($C_{sc}^{-2} = f(U)$), représentation de type Mott-Schottky obtenues dans le cas des TiNT élaborés à différentes tensions d'anodisation soient : 20, 30, 40, 50, 60 et 70 V pendant 2 heures. Pour une meilleure clarté, ces courbes ont été tracées séparément.

Il est intéressant de noter que quelque soit le potentiel d'anodisation, toutes les courbes sont linéaires. La linéarité de ces courbes dans quasiment tout le domaine de balayage en potentiel est conforme au modèle correspondant à la situation d'appauvrissement en électrons (comportement M-S). Les TiNT commencent à être complètement appauvris en électrons au dessous de -0.2 V/ECS pour la majorité. Les pentes de ces courbes sont positives, ce qui met bien en évidence un comportement semiconducteur de type n. La plus faible pente étant obtenue dans le cas des TiNT formés à un potentiel d'anodisation de 20V, alors que la plus élevée est obtenue dans le cas des TiNT formés à 50V.

Les défauts ponctuels, assurant la conduction électronique selon Nowotny et al. [16] se présentent soit sous forme de lacunes d'oxygène soit sous forme d'ions de titane interstitiels. Ces défauts de type donneurs, présentent un excès d'électrons dans les TiNT, entraînant une augmentation de la conductivité électrique et une conductivité de type n.

Connaissant la valeur de la constante diélectrique du matériau ($\epsilon = 100$), les pentes des droites obtenues ont permis de déterminer les densités de donneurs (N_d). Le tableau (III.2) présente les valeurs des N_d et des potentiels de bandes plates (U_{BP}) estimées. On note que la densité des donneurs (N_d) évolue en fonction de la tension d'anodisation. En effet, pour les TiNT formés à 20V, la densité des porteurs de charge est la plus élevée et est de $6.51 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La plus faible densité est soulevée sur les TiNT formés à 50V, elle est de $8.97 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ seulement. D'une manière générale, les valeurs de N_d évoluent avec le potentiel d'anodisation de la manière suivante : $20V > 30V > 60V > 70V > 40V > 50V$. La plus forte valeur de N_d peut être corrélée à une forte présence de lacunes d'oxygène due à la plus forte fraction du solide (ϕ) couvrant la surface des TiNT.

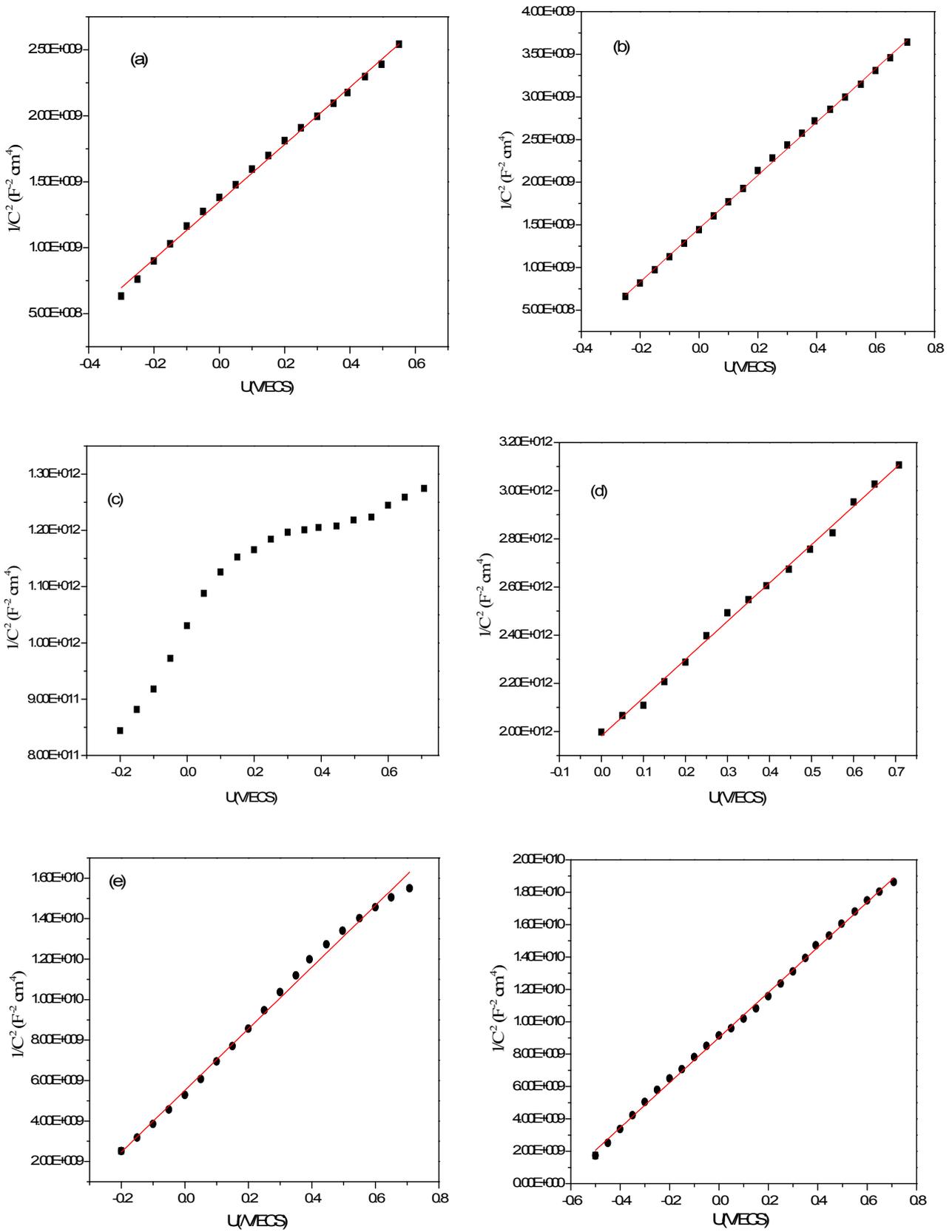


Figure (III.10) Courbes de Mott-Schottky des TiNT formés pendant 2h à : (a) 20V, (b) 30V, (c) 40V, (d) 50V, (e) 60V et (f) 70V

Les potentiels de bandes plates obtenus sont peu différents et dépendent fortement du potentiel d'anodisation. De faibles potentiels ont été obtenus dans le cas des TiNT formés à 20 et à 70V, ils sont estimés à -0.54 et à -0.63V respectivement.

Tension d'anodisation (V)	La pente de la courbe	N_d (cm^{-3})	U_{BP} (V/ECS)
20	2.17×10^9	6.51×10^{20}	-0.54
30	3.12×10^9	4.53×10^{20}	-0.39
40	9.79×10^{11}	1.45×10^{18}	-0.24
50	1.58×10^{12}	8.97×10^{17}	-0.05
60	1.52×10^{10}	9.30×10^{19}	-0.29
70	1.39×10^{10}	1.02×10^{20}	-0.63

Tableau (III.2) : Caractéristiques semiconductrices des TiNT élaborés à différents potentiels d'anodisation évaluées à partir des courbes de Mott-Schottky.

III.2.2.2. Effet du dopage sur les propriétés semiconductrices des TiNT

Le circuit équivalent précédemment proposé a été également utilisé pour simuler les spectres d'impédance obtenus dans le cas des échantillons dopés au fer. C'est ainsi d'ailleurs que les capacités des zones de charge d'espace ont été extraites.

La figure III.11 suivante présente les courbes de Mott-Schottky obtenues dans le cas de TiNT élaborés à 20 et à 50 V pendant 2 heures et dopés en Fe^{3+} . Notons que ces courbes présentent le même type de comportement que celui enregistré sur les TiNT non dopés. Concernant les TiNT formés à 20V, la pente de la droite est légèrement différente, alors qu'on note une différence significative de la pente de la courbe relative aux TiNT formés à 50V.

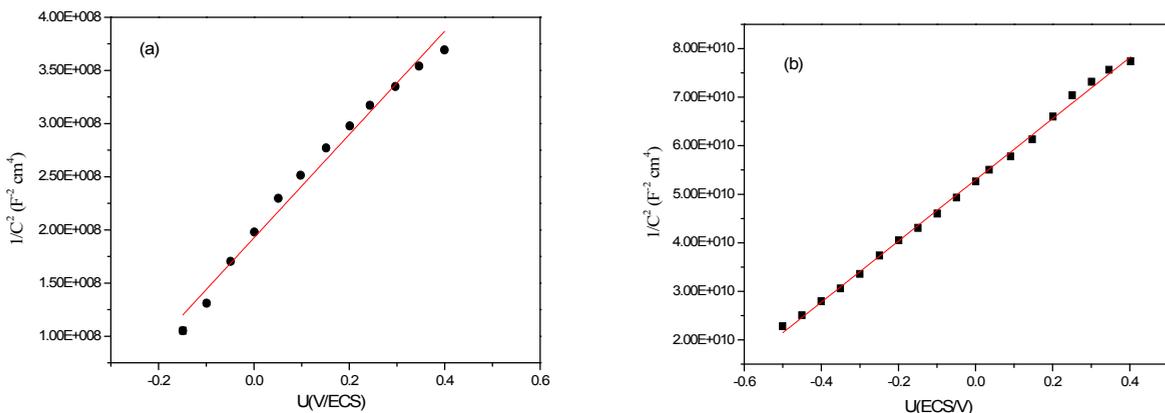


Figure (III.11) Courbes de Mott-Schottky des TiNT dopés Fe^{3+} et formés pendant 2h à : (a) 20V et (b) 50V

Le tableau (III.3) ci-dessous regroupe les valeurs des N_d et des potentiels de bandes plates (U_{BP}) exploitées à partir des courbes de M-S pour les deux échantillons.

Tension d'anodisation (V)	Pente de la courbe	N_d (cm^{-3})	U_{BP} (V/ECS)
20	4.86×10^8	2.90×10^{21}	-0.24
50	6.30×10^{10}	2.24×10^{19}	-0.62

Tableau (III.3) : Caractéristiques semiconductrices des TiNT dopés au fer évaluées à partir des courbes de M-S

Comparativement aux TiNT non dopés, les TiNT formés à 20V et dopés en Fe^{3+} montrent une légère augmentation de la densité des donneurs. En effet, elle passe de $2.80 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ à $2.90 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Par contre, ceux formés à 50V montrent une augmentation très significative. La densité des donneurs est environ 25 fois plus importante, elle passe de $8.85 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à $2.24 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ après dopage. Le potentiel des bandes plates montre aussi une grande différence, une valeur proche de -0.6V a été obtenue dans le cas des TiNT formés à 50V.

La présence du fer dans la matrice de TiO_2 fournit des électrons supplémentaires dans la bande de conduction de TiO_2 , ce qui augmente sa conductivité. De plus, l'apport d'électrons déplace le niveau de Fermi vers l'intérieur de la bande de conduction et confère aux TiNT un caractère semiconducteur fortement dopé. A priori, ces premières études par la SIE, ont montré que l'introduction du fer dans les TiNT augmente sensiblement sa conductivité.

III.3. Mesures photoélectrochimiques : Photoélectrolyse de l'eau

III.3.1. Mesures électrochimiques à l'obscurité

Les TiNT non dopés ont été étudiés dans un premier temps. Des mesures électrochimiques ont été réalisées à l'obscurité sur les TiNT non dopés pour déterminer l'influence de la tension d'anodisation sur la densité de courant. La figure (III.12) suivante présente une série de voltamogrammes obtenue sur les TiNT formés à différents potentiels d'anodisation durant 2 heures. Toutes les mesures ont été effectuées dans une solution de KOH 1M à une vitesse de balayage de 20mV/s.

Les caractéristiques électrochimiques obtenues sont nettement dépendantes du potentiel d'anodisation. Il est intéressant de noter d'abord que les densités de courant sont très faibles. En effet, la densité de courant la plus importante est obtenue dans le cas de couches

nanotubulaires formées à 20V, elle est de $51 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à un potentiel appliqué de 1V. Tandis que la plus faible est obtenue dans le cas de couches formées à 40V, elle est seulement de $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Nous remarquons aussi que ces densités de courant n'évoluent pas linéairement avec la tension d'anodisation mais présentent plutôt les tendances suivantes : $40\text{V} < 50\text{V} < 30\text{V} < 60\text{V} < 20\text{V}$.

Les densités de courant obtenues sont parfaitement corrélées à leurs surfaces actives. En effet, plus la fraction du solide couvrant la surface des TiNT est importante, plus le transfert de charges à l'interface est important et plus appréciable est la densité de courant.

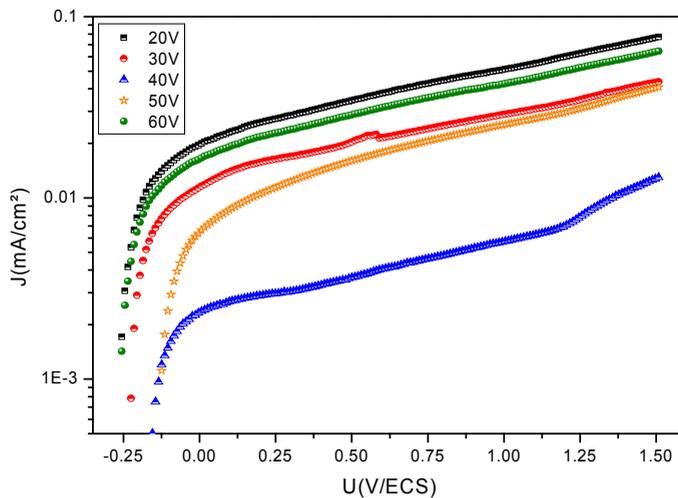


Figure (III.12) : Courbes $J(U)$ obtenues sur les TiNT synthétisées à différents potentiels d'anodisation.

III.3.2. Mesures électrochimiques sous illumination

III.3.2.1. Influence du dopage

Une évolution attendue après dopage des TiNT est la possibilité pour l'oxyde d'absorber dans le domaine de la lumière visible. Les performances en activité photoélectrochimique des TiNT dopés ont été testées via les mesures des photocourants.

III.3.2.1.1. Dopage au fer

L'étude de l'influence du dopage des TiNT commence par le dopage au fer avec une concentration de 25mM. Les mesures de photocourants ont donc été réalisées sous illumination en utilisant une lampe à arc en Xénon de 50W. Les résultats sont exposés sur la figure III.13 suivante.

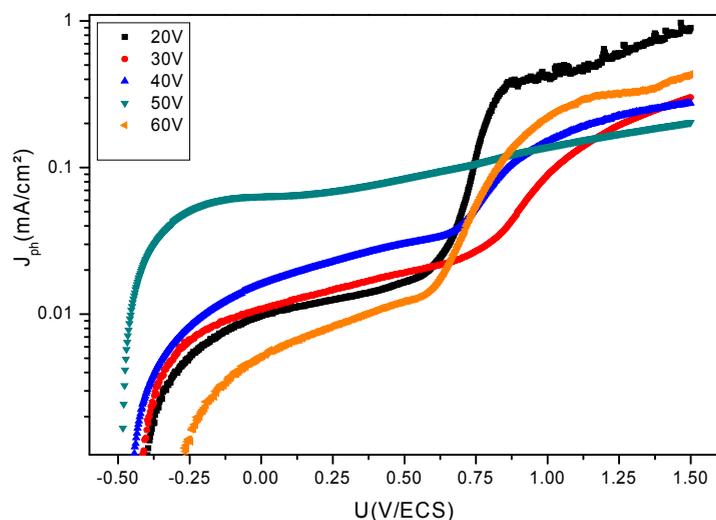


Figure (III.13) : Courbes $J_{ph}(U)$ obtenues dans le cas des TiNT synthétisées à différents potentiels d'anodisation et dopés au Fe.

En comparant le comportement électrochimique des TiNT non dopés et dopés au fer, on s'aperçoit que la photoactivité de l'électrode est améliorée suite à sa modification par le dopage. En effet, les réponses en photocourants ont montré une nette augmentation de la valeur de la densité du photocourant de l'électrode, principalement celles élaborées à 20 et à 60V. La densité du photocourant passe de 51 à 420 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans le cas des TiNT formés à 20V et de 42 à 230 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans le cas des TiNT formés à 60V. Ce résultat montre que le phénomène de transfert de charge devient plus rapide et facile en présence du fer. En effet, Le niveau de Fe^{3+} est situé au dessus de la bande de valence de TiO_2 , la transition de ce niveau vers la bande de conduction de TiO_2 est moins énergétique que celle depuis sa bande de valence. Cela permet une augmentation du photocourant.

On note également un décalage des potentiels d'apparition des photocourants, appelé « onset potential », vers des valeurs plus négatives, indiquant un changement dans le niveau de Fermi. L'extrapolation du photocourant sur l'axe des abscisses nous conduit à la détermination des potentiels de bandes plates, situés tous au dessous de -0.25V.

III.3.2.2. Codopage en Fe^{3+} et Ti^{3+}

Le comportement photoélectrochimique des TiNT après codopage en Fe^{3+} (25mM) et en Ti^{3+} (après traitement UV pendant 30 mn) a été examiné sur les TiNT élaborés à 60V durant 2 heures. Les photocaractéristiques en potentiel sont illustrées sur la figure (III.14) ci-dessous. Il est tout d'abord intéressant de noter la présence, pour les TiNT codopés, de deux domaines d'activité correspondant aux deux pics anodiques, situés respectivement à -0.42 et -0.12V. La

présence de ces pics a été déjà associée dans le cas de l'alliage à base de fer à sa composition et à sa microstructure. Dans les travaux de Li et al. [17], trois pics ont été clairement distingués sur les courbes de polarisation. Les trois pics ont été liés à la présence de multiples oxydes, les deux premiers étant associés à la formation de l'oxyde ferreux (FeO) et de l'oxyde ferrique (Fe₂O₃). Dans notre situation, la présence des pics anodiques a été observée uniquement dans le cas des TiNT codopés, cependant l'interprétation évoquée ci-dessus nous semble inadéquate. Nous pensons plutôt que ces deux pics sont étroitement liés à la présence des deux niveaux profonds associés à Fe³⁺ et Ti³⁺ dans la bande interdite.

Sur nos photovoltammogrammes, nous pouvons également constater une nette amélioration de la photoréponse après codopage. En effet, pour un potentiel appliqué de 1.5V, le photocourant atteint une valeur de 0.42 mA/cm² après dopage au fer. Cette valeur est quasiment multipliée par 40 (17 mA/cm²) après codopage. Selon Chen et al. [18], le dopage des TiNT en Fe³⁺ fait déplacer le bord de la bande de valence de 1 eV et produit une diminution de la bande interdite, permettant une photoactivité dans le visible. Ainouche et al. [7] ont également démontré que les ions (Ti³⁺) introduisent des états localisés à 0.17-1.2 eV au-dessous du minimum de la bande de conduction. Cependant l'effet synergique entre les espèces Fe³⁺ et Ti³⁺ favorise une fois de plus le rétrécissement du gap et induit une photoactivité nettement plus améliorée.

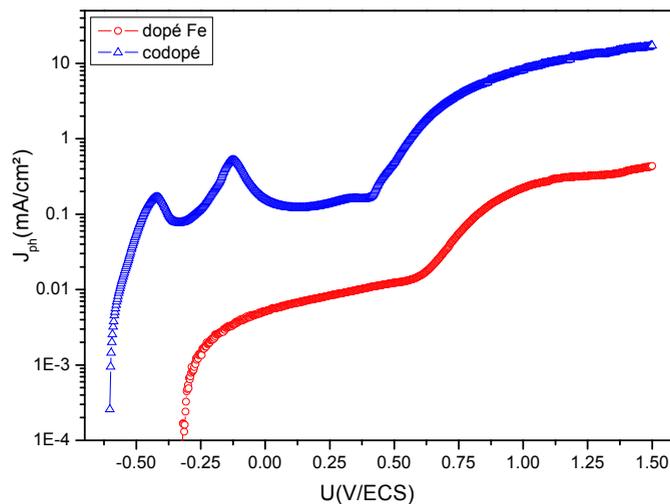


Figure (III.14) : Courbes $J_{ph}(U)$ obtenues dans le cas des TiNT synthétisées à 60V durant 2h dopés en Fe³⁺ et codopés Fe³⁺/Ti³⁺.

En conclusion, l'étude du dopage en Fe^{3+} puis du codopage en $\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{3+}$ des TiNT a permis de mettre en lumière une meilleure photoréponse due à la diminution de la largeur de la bande interdite grâce à l'introduction de ces dopants.

III.3.2.2.1. Effet du potentiel d'anodisation sur la photoactivité des TiNT codopés

La Figure (III.15) montre l'effet du potentiel d'anodisation sur le comportement photoélectrochimique des TiNT codopés. Les évolutions des densités du photocourant avec le potentiel appliqué mettent en évidence de très fortes photoréponses pour les TiNT formés à 20 et à 60V. Concernant les TiNT formés à 60V et pour un potentiel appliqué de 1.5V, la densité du photocourant atteint une valeur de 17 mA/cm² (évoquée précédemment), alors qu'elle est beaucoup plus importante pour les TiNT formés à 20V. La densité du photocourant est impressionnante, elle atteint 40 mA/cm². La plus faible densité étant obtenue dans le cas des TiNT formés à 50V, elle est seulement de 0.3 mA/cm². L'évolution de la photoactivité des TiNT codopés est exactement corrélée à la fraction du solide (ϕ) couvrant la surface des TiNT. En effet, plus grand est ϕ , plus élevé est le nombre de dopants, plus efficace est la collecte de la lumière et plus importante est la photoréponse.

On note par ailleurs la présence des deux pics anodiques sur les photovoltammogrammes relatifs aux TiNT formés à 20 et à 60V où la présence des dopants est la plus prédominante, justifiant une fois de plus que ces pics sont fort probablement liés à la présence de niveaux profonds dans le gap du semiconducteur.

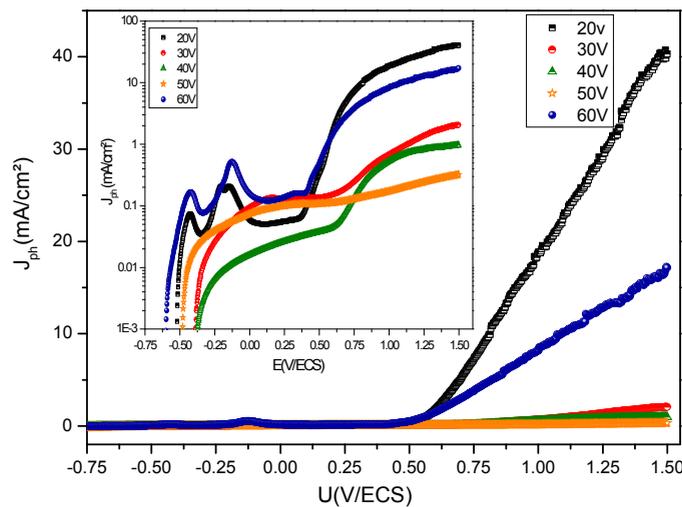


Figure (III.15) : Courbes $J_{ph}(U)$ obtenues dans le cas des TiNT synthétisées à différents potentiels d'anodisation durant 2h et codopés

Il est important de noter aussi que comparativement aux TiNT dopés au fer, les TiNT codopés présentent un décalage du potentiel d'apparition du photocourant vers des valeurs plus négatives. Ce potentiel coïncide d'ailleurs avec le potentiel de bandes plates. Les valeurs les plus négatives de U_{BP} ont été repérées sur les TiNT formés à 20 et à 60V, elles sont de -0.52 et de -0.6V respectivement. Le décalage de U_{BP} vers les valeurs négatives peut être expliqué par une séparation plus efficace et plus rapide des paires (électrons-trous), évitant ainsi les phénomènes de recombinaison.

III.3.2.3. Effet du temps d'anodisation sur la photoactivité des TiNT codopés

L'impact du temps d'anodisation sur les photovoltammogrammes des TiNT formés à 60V a été également examinée (figure III.16). Sur cette figure, on note que le photocourant ne semble pas évoluer avec le temps d'anodisation. On mentionne d'ailleurs une forte densité de photocourant dans le cas des TiNT formés à faible durée d'anodisation. En effet, une meilleure photoréponse a été obtenue dans le cas des TiNT développés durant 2h. La diminution de l'amplitude du photocourant avec l'élévation de la durée d'anodisation est probablement liée à la structure plus défectueuse des oxydes formés à plus longue durée de maintien. Les défauts peuvent jouer le rôle de centres de recombinaison et diminuent les performances de la cellule photoélectrochimique.

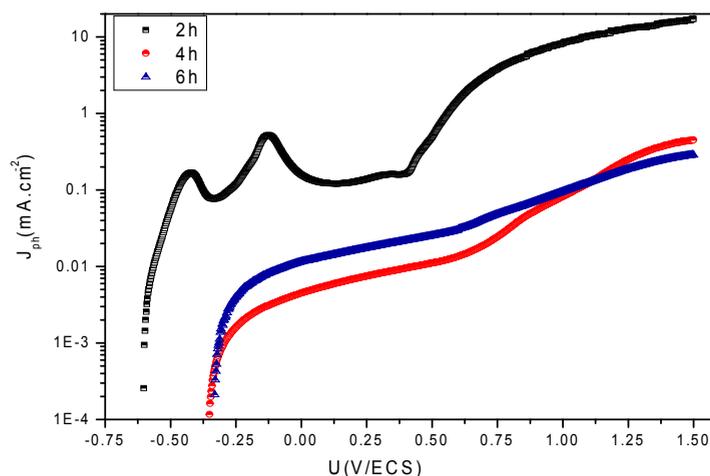


Figure (III.16) : Courbes $J_{ph}(U)$ obtenues dans le cas des TiNT synthétisées à 60V à différents temps d'anodisation

III.3.2.4. Effet de la concentration en Fe sur la photoactivité des TiNT codopés

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la concentration du réactif sur la photoréponse des TiNT, en nous limitant seulement aux TiNT formés à 60V. Sur la figure

(III.17) sont reportés les photovoltammogrammes des TiNT codopés, synthétisés à 60V durant 2 heures. Deux concentrations en Fe ont été choisies à cet effet : 15 et 25 mM.

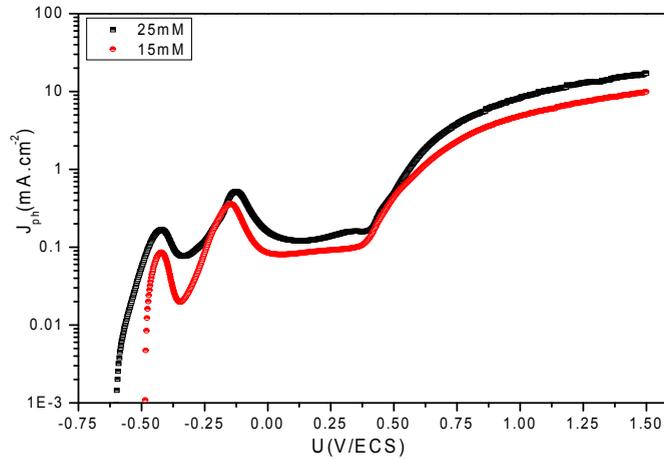


Figure (III.17) : Courbes $J_{ph}(U)$ obtenues dans le cas des TiNT synthétisées à 60V à différentes concentrations en Fe

La densité du photocourant dépend de la concentration en Fe. Une meilleure photoréponse a été observée dans le cas des TiNT dopés à une concentration de 25mM. En effet, Nous constatons une augmentation significative du photocourant et un déplacement du potentiel d'apparition du photocourant vers les potentiels les plus négatifs. On doit toutefois mentionner qu'au-delà de cette concentration (35mM), le phénomène de photocorrosion apparait. En effet, l'examen morphologique par MEB de tous les échantillons après les mesures photoélectrochimiques a révélé une modification de la surface des TiNT présentant un taux de dopage élevée en Fe. Un détachement de quelques parties de la couche superficielle a été observé.

Conclusion générale

L'objectif premier de ce travail était la sensibilisation des nanotubes du dioxyde de titane dans le domaine visible, en exploitant l'énergie solaire, en vue de produire de l'hydrogène par photoélectrolyse de l'eau. Pour atteindre cet objectif, les nanotubes de TiO_2 dopés au fer et aux ions Ti^{3+} ont été d'abord synthétisés puis des caractérisations physico-chimiques et photoélectrochimiques ont été réalisées afin de mettre en évidence l'effet du dopage sur la photoactivité des TiNT dans le visible.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail a permis de tirer certaines conclusions :

- ✓ L'anodisation électrochimique a été utilisée pour sa simplicité et son efficacité pour synthétiser des nanotubes de TiO_2 purs et dopés au fer. Les couches nanotubulaires élaborées sont caractérisées par des propriétés morphologiques qui dépendent des conditions de synthèse. La plus faible fraction du solide couvrant la surface de TiO_2 est obtenue dans le cas des nanotubes formés à 40V, elle est seulement de 34%, alors que la plus élevée (46%) est obtenue dans le cas des TiNT formés à 20V.

- ✓ L'étude des propriétés morphologiques des TiNT dopés au fer a bien mis en évidence la présence de particules d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en forme de rhomboèdre ou de cube dont la taille moyenne dépend du potentiel d'anodisation.

- ✓ L'analyse structurale, par la technique de diffraction des rayons x, des TiNT subissant un recuit thermique à 450°C a montré la présence de plusieurs pics correspondant à l'anatase, structure cristalline amplement exploitée pour différentes applications. L'analyse du spectre de rayons X obtenu sur les TiNT dopés au fer révèle la présence d'un seul pic additif lié au plan cristallographique (132) de la phase cristalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

- ✓ La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour déterminer les caractéristiques semiconductrices des TiNT. Les courbes de Mott-Schottky ont bien permis de révéler le caractère semiconducteur de type n des TiNT. La densité des donneurs évolue en fonction de la tension d'anodisation et se situe entre 10^{18} et 10^{20} cm^{-3} . La plus forte densité est obtenue dans le cas des TiNT formés à 20V et est corrélée à une forte présence de lacunes d'oxygène due à la plus forte fraction du solide (φ) couvrant la surface des TiNT.

✓ Les courbes de Mott-Schottky ont également permis d'apprécier les modifications de la conductivité des TiNT suite au dopage au fer. En effet, l'introduction du fer dans les TiNT fournit des électrons supplémentaires dans la bande de conduction de TiO_2 , ce qui augmente sensiblement sa conductivité.

✓ Les mesures photoélectrochimiques ont été un levier important de ce travail en ce sens qu'elles peuvent permettre de prédire la photoactivité des matériaux. La photoactivité des TiNT est améliorée suite à sa modification par le dopage au fer. En effet, les réponses en photocourants ont montré une nette augmentation de la valeur de la densité du photocourant de l'électrode après l'avoir dopé au fer, principalement pour les TiNT élaborées à 20 et à 60V.

✓ Les photocaractéristiques en potentiel des TiNT codopés ont révélé la présence de deux pics situés aux environs de -0.42 et -0.12V/ECS et qui ont été liés à la présence des deux niveaux profonds associés à Fe^{3+} et à Ti^{3+} dans la bande interdite. Le codopage induit un photocourant 40 fois plus important dans le cas des TiNT formés à 20V. Cette absorption de la lumière visible semble provenir des états énergétiques introduits par les espèces dopantes au dessous de la bande de conduction. L'effet synergique entre les espèces Fe^{3+} et Ti^{3+} favorise un rétrécissement du gap et induit une photoactivité nettement plus améliorée.

✓ L'évolution de la photoactivité des TiNT codopés est parfaitement corrélée à la fraction du solide couvrant la surface des TiNT. En effet, plus grand est ce facteur, plus élevé est le nombre de dopants, plus efficace est la collecte de la lumière et plus importante est la photoréponse.

✓ Le décalage des potentiel de bandes plates des TiNT codopés vers les valeurs négatives peut être expliqué par une séparation plus efficace et plus rapide des paires (électrons-trous), évitant ainsi les phénomènes de recombinaison.

✓ Les photocaractéristiques en potentiel des TiNT codopés et formés à des durées d'anodisation élevées ont révélé une réduction de la photoréponse, fort probablement liée à la structure plus désordonnée des oxydes formés à plus longue durée de maintien et à une importante présence de phénomènes de recombinaison.

Références bibliographiques

- [1] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11, 3-18, 2007
- [2] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621, 254-266, 2008
- [3] [M. M. Momeni, Y. Ghayeb, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 751 (2015) 43–48
- [4] L. Sun, J. Li, C.L.Wang, S.F. Li, H.B. Chen, C.J. Lin, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93(2009)1875–1880
- [5] C. T. Wang, Y. C. Chiu, W. P. Wang, *Materials letters* 165(2016)189–191
- [6] Q. Kang, J. Cao, Y. Zhang, L. Liu, J. Ye, *journal of materials chemistry A* 1(2013)5766
- [7] L. Ainouche, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, D. Bradai, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 151(2016)179–190
- [8] C. Mao, F. Zuo, Y. Hou, X. Bu, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53(2014)10485
- [9] A. G. Kontos, A. I. Kontos, D. S. Tsoukleris, V. Likodimos, J. Kunze, P. Schmuki, P. Falaras, *Nanotechnology* 20(2009) 045603
- [10] S. Ait Ali Yahia, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, E.M.M. Sutter, Effect of Anodizing Potential on the Formation and EIS Characteristics of TiO₂ Nanotube Arrays, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) K1.
- [11] J. M. K. Chen, X. Zhang, *J. Appl. Phys.* 111, 033925 (2012)
- [12] Q. Wu, G. Wu, L. Wang, W. Hu, H. Wu, *Materials Science in Semiconductor Processing* 30 (2015) 476–481
- [13] S. Mitra, S. Das, K. Manda, S. Chaudhuri, *Nanotechnology* 18(2007)1-9
- [14] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, *American Chemical Society*, 3(2009) 3749
- [15] G.J. Brug , A.L.G. VanDenEeden, M. Sluyters-Rehbach , J.H Sluyters, *J Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275-295.
- [16] M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, T. Bak et J. Nowotny, *J. Phy. Chem.C* 112(2008)5275
- [17] Y. J. Li, Y. G. Wang, B. An, H. Xu, Y. Liu, L. C. Zhang, H. Y. Ma, W. M. Wang, *PLoS ONE* 11(2016)0146421
- [18] B. Chen, A. J. Haring, J. A. Beach, M. Li, *Royal Society of Chemistry* 3(2012)1