

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

**Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé -
ICPEES (UMR 7515 CNRS / Univ. Strasbourg)**

THÈSE

présentée par :

Florian GELB

soutenue le : 17 décembre 2020

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie-physique / Chimie des matériaux

**Développement d'une méthode de caractérisation
photoélectrochimique localisée pour déterminer l'impact
de modifications morphologiques et électroniques sur
l'efficacité de photoconversion des nanotubes de TiO₂**

THÈSE dirigée par :

Mme KELLER Valérie

Directrice de Recherche, HDR, CNRS, (ICPEES, Strasbourg)

THÈSE co-encadrée par :

M. COTTINEAU Thomas

Chargé de Recherche, CNRS (ICPEES, Strasbourg)

RAPPORTEURS :

Mme ROUALDES Stéphanie

M. LOGET Gabriel

Maitre de conférences, HDR, Univ. Montpellier, (IEM, Montpellier)

Chargé de Recherche, HDR, CNRS (ISCR, Rennes)

EXAMINATEURS :

Mme MAGNAN Hélène

M. ROGEZ Guillaume

Chercheur, CEA, (SPEC, Paris-Saclay)

Directeur de recherche, HDR, CNRS (IPCMS, Strasbourg)

Remerciements

Je tiens à remercier particulièrement Valérie Keller et Thomas Cottineau. Valérie m'a permis d'intégrer son équipe de chercheurs dans un environnement stimulant et bienveillant. Thomas m'a accompagné tout le long de ma thèse en m'aidant énormément à développer à la fois mon esprit et mes compétences scientifiques. Je lui suis reconnaissant pour ses discussions et son soutien lorsque j'en avais besoin.

Je tiens aussi à remercier Stéphanie Roualdes et Loget Gabriel, qui ont accepté d'endosser le rôle de rapporteurs pour ma thèse, ainsi que Rogez Guillaume et Hélène Magnan qui ont été mes examinateurs. Je remercie ce jury d'avoir accordé de leurs temps et compétences afin d'évaluer mes travaux. Il m'a été gratifiant d'avoir eu avec eux une discussion intéressante et enrichissante.

Je remercie aussi toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler et qui m'ont aidé durant mon doctorat. J'ai eu la chance de collaborer avec Dodzi Zigah, Christophe Lefèvre et Mathieu Gallart, qui m'ont permis d'avancer mes travaux grâce à leurs expertises. Fabrice Vigneron, Vasiliki Papaefthimiou et Thierry Dintzer m'ont apporté une aide précieuse pour les caractérisations de mes matériaux. Avec une mention spéciale pour Thierry, qui m'a offert l'opportunité d'être l'étudiant pionnier de l'institut pour la formation MEB. Merci aussi à Alain Rach et Michel Wolf qui m'ont apporté leurs supports dans les parties techniques de ma thèses (ainsi que la réparation de mon vélo). Je tiens aussi à remercier le pôle administratif constitué de Sylviane Bronner, Francine Kientz et Michèle Thomas.

Je compte aussi remercier mes collègues et amis, sans qui ma thèse n'aurait pas été pas la même. Je vais bien sûr commencer par Pauline et Marvin pour leur bonnes humeurs, leur rires (la personne concernée se reconnaitra) et le nombre de bière (et MC -Do) partagée avec eux. Si l'on parle de boisson houblonnée, il faut aussi que je remercie Clément, Thomas x2, Julien, Claire, Loïc et Patricia pour les bons moments passés ensemble lors des bières du Lundi (et le reste de la semaine), ainsi que nos soirées mémorables. Urelle et Geoffrey ont aussi été présents et ont contribué à l'équipe avec leur humour. Je tiens particulièrement à remercier mes collègues de bureau Steven, Justine et Nina pour tous ces moments et potins que l'on a eus ensemble (et pour avoir introduit du thé et des petits gâteaux dans mon quotidien). Bien sûr, je remercie aussi JP, Javier, Xi, Maria, Hamza, Magda, Leila et Marie que je suis heureux d'avoir rencontré et d'avoir été ensemble dans la même équipe. Je fais aussi une mention spéciale à Léo (sans qui le *fléau* n'aurait pas été possible), Morane (la reine des mouettes) et Ophélie (ma binôme :]), qui ont traversé avec moi les tumultes de la thèse pour finir aussi docteurs. Je suis aussi reconnaissant à Yuhan, pour m'avoir soutenu moralement et gastronomiquement pendant toute la partie de ma rédaction de ma thèse.

« Un problème sans solution est un problème mal posé. »

Albert Einstein

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Photoélectrochimie pour la production d'hydrogène.....	6
1. Contexte énergétique.....	6
1.1 Evolution de consommation mondiale d'énergie	6
1.2 Moyens de production actuels.....	6
1.3 Perspectives des alternatives renouvelables pour la production d'énergie	8
1.3.1 Exploitation photovoltaïque de l'énergie solaire	10
1.3.2 Conversion directe de l'énergie solaire en carburant	11
2. L'hydrogène comme vecteur d'énergie.....	11
2.1 Utilisations actuelles et futures de l'hydrogène.....	12
2.2 Moyens de production de l'hydrogène	14
2.2.1 Reformage d'hydrocarbures.....	14
2.2.2 Reformage de la biomasse	15
2.2.3 Dissociation de l'eau.....	15
2.3 Dissociation de l'eau photoactivée	17
2.3.1 Approche photocatalytique.....	17
2.3.2 Approche photoélectrochimique	19
3. Semi-conducteurs pour une application photoélectrochimique.....	21
3.1 Structure électronique	21
3.1.1 Bandes d'énergie.....	21
3.1.2 Propriétés électroniques	22
3.1.3 Courbures de bande	24
3.2 Prérequis d'une photoélectrode pour une application solaire	26
3.2.1 Position des bandes.....	26
3.2.2 Séparations des charges.....	27
3.2.3 Absorption de la lumière solaire	27
3.2.4 Stabilité et coût	28
3.3 Conclusion	28
4. Optimisation de la photoanode.....	28
4.1 Choix du matériau dioxyde de titane	29
4.1.1 Généralités	29
4.1.2 Structures cristallines	29
4.1.3 Propriétés électroniques	30
4.2 Nanostructuration 1D.....	31
4.2.1 Optimisation de la séparation des charges	31
4.2.2 Dimensions du matériau et diffusion des charges	31

4.3 Modification chimique par dopage	34
4.3.1 Dopage simple	35
4.3.2 Co-dopage et co-alliage	36
4.3.3 Impact du dopage sur les propriétés du matériau	38
4.4 Conclusion	38
5. Objectifs de la thèse	39
6. Bibliographie.....	40

Chapitre II: Synthèse et caractérisations des nanotubes de dioxyde de titane..... 44

1. Structuration du dioxyde de titane en nanotubes.....	44
1.1 Principe de la synthèse par anodisation.....	44
1.2 Mécanisme de croissance des nanotubes.....	45
1.2.1 Formation de l'oxyde métallique	45
1.2.2 Dissolution de la couche d'oxyde.....	46
1.2.3 Auto-organisation de la structure poreuse	47
1.2.4 Croissance des nanotubes	48
1.2.5 Formation de nanotubes distincts.....	48
1.2.6 Paramètres de synthèse	49
2. Photoanodes de nanotubes de TiO ₂	51
2.1 Méthode de synthèse et de caractérisation	51
2.1.1 Conditions de synthèse	51
2.1.2 Caractérisations structurales des électrodes	53
2.2 Résultats	54
2.2.1 Anodisation.....	54
2.2.2 Evolution de la longueur des nanotubes en fonction de la densité de charge	55
2.2.3 Structure cristalline	57
3. Mesures photoélectrochimiques	58
3.1 Techniques expérimentales photoélectrochimiques	58
3.1.1 Cellule photoélectrochimique	58
3.1.2 Voltamétrie cyclique.....	59
3.1.3 Rendement quantique externe	61
3.2 Résultats et discussion des mesures PEC sur les nanotubes de TiO ₂	62
3.2.1 Observations des nanotubes par voltamétrie cyclique	62
3.2.2 Rendement quantique externe des nanotubes de TiO ₂	66
4. Conclusion pour les échantillons TiO ₂ de référence	67
5. Matériaux dopés et co-alliages.....	67
5.1 Principe.....	67
5.2 Stratégies possibles d'insertion de dopants.....	68
5.2.1 Dopants cationiques.....	68

5.2.2 Dopants anioniques.....	68
5.3 Méthodes de synthèse des matériaux co-alliés	69
5.3.1 Insertion du dopage cationique	69
5.3.2 Insertion du dopant anionique.....	69
5.4 Morphologie des nanotubes de TiO ₂ dopés et co-dopés.....	70
5.5 Propriétés optoélectroniques	71
5.6 Structure cristalline	73
5.6.1 Tailles des cristallites.....	74
5.6.2 Fraction de rutile dans l'oxyde métallique.....	74
5.6.3 Paramètre de mailles.....	75
5.7 Spectroscopie de photoélectrons X.....	76
5.8 Réponse photoélectrochimique	80
5.8.1 Voltamétrie cyclique.....	80
5.8.2 Rendement quantique externe	84
5.9 Conclusion pour les échantillons dopés et co-alliés.....	89
6. Conclusion générale	90
7. Bibliographie.....	92

Chapitre III : Synthèses et caractérisations locales d'un gradient de longueur de nanotubes..... 95

1. Introduction.....	95
2. Synthèse d'électrodes avec une longueur variable de nanotubes	95
2.1 Principe et spécificité de la synthèse	96
2.2 Gradient de longueur de nanotubes de TiO ₂	97
2.2.1 Partie expérimentale.....	97
2.2.2 Résultats d'anodisation	97
2.2.3 Observation de l'échantillon avec un gradient de longueur de nanotubes par microscopie	99
2.2.4 Relation entre la longueur des NTs et la densité de charge.....	101
3. Système de mesures photoélectrochimiques localisées	102
3.1 Montage expérimental.....	102
3.1.1 Cellule photoélectrochimique	102
3.1.2 Système optique.....	103
3.2 Calibration du système d'analyse localisée	104
3.2.1 Taille de spot	104
3.2.2 Puissance lumineuse	105
3.2.3 Photoréponse d'un échantillon classique	106
4. Caractérisations photoélectrochimiques localisées d'échantillons avec un gradient de longueur de tubes.....	109
4.1 Détermination de la longueur optimale avec un échantillon de gradient de TiO ₂ -NTs	109

4.2 Détermination de la longueur optimale des nanotubes par SPECM	112
4.2.1 Montage expérimental.....	112
4.2.2 Résultats	113
4.2.3 Analyses de défauts par SPECM	114
4.3 Conclusion	116
5. Optimisation des paramètres de synthèse	117
5.1.1 Etude préliminaire des variations des paramètres de synthèse sur des électrodes de référence	117
5.1.2 Variation des paramètres de synthèse sur des électrodes avec un gradient de longueur	118
5.2 Synthèse optimisée de gradient de longueur de NTs de matériaux co-alliés.....	123
6. Détermination de la longueur optimale pour les échantillons dopés et co-alliés.....	127
6.1 Résultats des observations photoélectrochimiques localisées des gradients de longueur de matériaux non-dopés, dopés et co-alliés	127
6.1.1 Observation du gradient de longueur de TiO ₂ -NTs	127
6.1.2 Observation du gradient de longueur avec un dopage anionique.....	128
6.1.3 Observation du gradient de longueur avec un dopage cationique.....	129
6.1.1 Observation du gradient de longueur des co-alliages.....	130
6.1.2 Vérification de la photoréponse sur des échantillons avec une longueur de nanotubes constante.....	131
6.2 Discussions des observations localisées des échantillons avec gradient.....	134
6.3 Simulation de l'évolution de l'EQE en fonction de la longueur des nanotubes.....	136
6.3.1 Paramètres du modèle	136
6.3.2 Application du modèle	138
6.3.3 Résultats de simulation	138
7. Conclusion	140
Bibliographie	143
Conclusion générale.....	146
Annexe.....	153

Introduction générale

Le nombre d'êtres humains peuplant la terre augmente depuis des millénaires et depuis 1975 la croissance s'est accélérée à un rythme moyen de 1 milliard d'habitants supplémentaires tous les 12 ans. Cet accroissement de la population ainsi que le développement industriel ont conduit à une augmentation de la consommation d'énergie. D'après *British Petroleum*, entre 1965 et 2019, la consommation d'énergie primaire est passée de 40 600 à 159 000 TWh, ce qui représente une augmentation de 390%. Cependant la manière de produire l'énergie n'a pas évolué depuis 50 ans, car l'humanité utilise toujours des ressources fossiles pour subvenir à plus de 95% de ses besoins. L'utilisation des ressources fossiles a un impact négatif sur l'environnement et elles ont des stocks limités. C'est pourquoi il est nécessaire de trouver rapidement des sources alternatives pour produire de l'énergie de façon renouvelable, en ayant le moins d'impact possible sur l'environnement.

Un candidat majeur est l'énergie solaire, car c'est une source massive d'énergie délivrant une quantité d'énergie plus de 1200 fois supérieure au besoin énergétique de l'humanité par année. Actuellement la technique de conversion de l'énergie solaire la plus déployée est le photovoltaïque, qui la convertit en énergie électrique. Elle représente 0,46% de la production mondiale d'énergie et 2,7% de la production d'électricité totale. Cependant, l'énergie solaire est fluctuante (jour/nuit, conditions météorologiques) et varie en fonction de la saison ainsi que de la position géographique. Cela induit des problèmes de stabilité de production et les technologies de stockage d'électricité ne permettent actuellement pas d'y pallier à grande échelle avec un coût efficace. De plus, l'électricité ne représente que 15% de l'énergie totale consommée, le reste étant essentiellement lié à l'utilisation d'énergies fossiles pour le transport, le chauffage et l'industrie. Une alternative serait donc de développer une technologie capable de convertir l'énergie solaire en un carburant stockable, transportable et utilisable sur demande.

Un vecteur d'énergie prometteur pour ce genre d'application est l'hydrogène (H_2). Il possède une densité énergétique massique plus élevée que les carburants traditionnels et sa combustion à l'avantage de ne pas générer de CO_2 . Néanmoins, la production actuelle d'hydrogène est principalement réalisée à partir de vaporeformage de ressources fossiles (> 95%). Sa production par électrolyse de l'eau est une alternative intéressante, qui permet de produire de l' H_2 de façon propre à condition que la source d'électricité utilisée soit verte. Cette dernière ne représente que 4% de la production mondiale d' H_2 , mais elle est en développement. Une solution alternative à la production d'hydrogène est la dissociation photoélectrochimique de l'eau, rendue populaire par Fujishima et Honda il y a 50 ans, offrant la possibilité de générer de l'hydrogène et de l'oxygène (O_2) à partir de l'eau à l'aide de l'énergie solaire.

Le principe de l'électrolyse photoactivée est d'immerger un semi-conducteur dans un électrolyte aqueux et de l'irradier avec la lumière solaire. Par l'absorption de photon, le matériau semi-conducteur génère des paires électron/trou (e^-/h^+) qui, si elles ne se recombinent pas, participent aux réactions d'oxydo-réduction de l'eau pour générer de l' H_2 et de l' O_2 .

Par l'approche photoélectrochimique avec un semi-conducteur de type n , les h^+ réagissent avec l'eau à l'interface du semi-conducteur/électrolyte, tandis que les e^- photogénérés diffusent à travers le semi-conducteur pour être collectés par un contact métallique situé à l'arrière. Ils passent ensuite par un circuit externe et arrivent à une seconde électrode pour participer à la génération de l'hydrogène. Sachant que la génération des paires e^-/h^+ est proportionnelle à l'intensité de la lumière, il est possible de déduire que l'épaisseur de la couche du semi-conducteur est un facteur important pour la photoconversion du soleil. En effet, plus l'épaisseur du matériau augmente, plus il est possible d'absorber la lumière. Néanmoins aux longueurs d'onde absorbées, l'intensité de la lumière décroît en fonction de sa pénétration dans le matériau. Les paires électron/trou sont donc générées avec une plus haute probabilité au sommet de la couche semi-conductrice. Par conséquent, plus l'épaisseur de la couche du semi-conducteur est grande, plus le trajet que doivent parcourir les électrons photogénérés pour être collectés va être long. Or si un électron parcourt une longue distance, il aura plus de chance de se recombiner. Pour résumer, l'augmentation de l'épaisseur du semi-conducteur va avoir un impact bénéfique car plus de paires e^-/h^+ sont photogénérées, mais en contrepartie, la distance que doivent parcourir les électrons jusqu'au collecteur est augmentée, ainsi que leur probabilité de se recombiner. Par conséquent, une épaisseur optimale du matériau semi-conducteur existe et c'est un compromis entre l'absorption de lumière et la distance de diffusion des électrons.

L'un des matériaux les plus étudiés pour la dissociation de l'eau est le dioxyde de titane (TiO_2), car il répond à de nombreuses contraintes requises pour cette application : **1-** Une énergie suffisante de ses charges photogénérées par rapport aux couples redox de l'eau. **2-** Une séparation et utilisation efficace des charges. **3-** Une excellente stabilité à la corrosion. **4-** Une synthèse facilement réalisable et à faible coût. Il absorbe cependant principalement dans l'UV, qui représente que 5% de l'énergie du spectre solaire. Pour améliorer son efficacité de photoconversion, différentes modifications peuvent être apportées au TiO_2 . Par exemple il est possible de le nanostructurer, afin d'améliorer l'utilisation et le transport des charges au sein du matériau, ou encore de le modifier chimiquement par dopage pour étendre sa photoréponse dans le visible.

La thèse présentée utilise une photoanode à base de TiO_2 pour la conversion directe de l'énergie solaire en H_2 . L'objectif global est de caractériser les impacts de modifications morphologiques ou électroniques du TiO_2 sur son efficacité de photoconversion.

Dans un premier temps le TiO_2 a été nanostructuré en forme de tubes. Diverses méthodes ont ensuite été employées pour caractériser ces nanotubes formés, dont des analyses photoélectrochimiques, afin de permettre la détermination de l'épaisseur optimale du film de nanotubes donnant le meilleur rendement de conversion.

Par la suite, différents types de mono-dopages et co-alliages ont été réalisés sur les nanotubes. Ces derniers sont observés par des méthodes de caractérisation optoélectroniques, structurales et photoélectrochimiques, pour identifier l'impact du dopage sur les propriétés d'absorbance et de diffusion des porteurs de charge du matériau. Sachant que la longueur optimale des nanotubes dépend de ces deux propriétés et que le nombre de combinaisons possibles de co-alliages en termes de nature et de concentration est important, une étude approfondie de l'épaisseur optimale de nanotubes pour chaque matériau est nécessaire. Toutefois, une telle étude s'avère chronophage et coûteuse par les méthodes de synthèses et de caractérisations conventionnelles. C'est pourquoi une méthode de caractérisation rapide de l'épaisseur maximale du semi-conducteur a été développée. Grâce à cette méthode innovante, les influences du dopage sur l'épaisseur optimale du semi-conducteur ont été caractérisées pour les différents matériaux synthétisés au cours de ces travaux.

Le manuscrit présenté s'organise en trois différents chapitres :

Le **premier chapitre** introduit brièvement le contexte énergétique actuel. Il évoque différentes alternatives de production d'énergie, notamment au moyen de l'énergie solaire. L'intérêt d'utiliser l'hydrogène comme vecteur d'énergie est ensuite discuté, ainsi que les différentes façons de le produire. Un intérêt particulier est porté sur la dissociation de l'eau par électrolyse photoactivée. Cette dernière faisant intervenir des semi-conducteurs, une brève description de cette classe de matériaux ainsi que de leurs propriétés est ensuite abordée afin de mieux percevoir les prérequis d'une photoanode pour une application solaire. Les optimisations possibles pour la photoélectrode sont ensuite présentées et discutées, en particulier les points liés à des modifications de la morphologie et de la composition chimique du TiO_2 sont introduits. Ce chapitre est conclu en passant en revue les objectifs de la thèse et les moyens mis en œuvre pour y parvenir.

Le **deuxième chapitre** décrit les différentes voies de synthèse pour structurer le TiO_2 en nanotubes, dont l'anodisation qui est la technique choisie pour ces travaux. Une description des paramètres de synthèse et de leurs influences sur la structure finale du film

de nanotubes d'oxyde est d'abord présentée, avant de décrire nos propres paramètres d'anodisation. Différentes techniques de caractérisations des matériaux sont présentées, puis utilisées pour observer des échantillons avec des films de nanotubes de différentes épaisseurs. Leurs morphologies et structures cristallines sont caractérisées. A partir des résultats de photoélectrochimie, il est déterminé une longueur optimale de nanotubes à partir de ces différentes électrodes possédant différentes longueurs de nanotubes.

Il est ensuite abordé les possibilités de dopage du TiO_2 . La stratégie utilisée est le co-alliage, elle consiste à insérer des grandes quantités d'espèces dopantes cationiques et anioniques en quantité stœchiométrique dans le matériau pour améliorer la réponse du matériau dans le visible. Le choix de la méthode d'insertion et de la nature des espèces dopantes est discuté, puis il est vu comment des matériaux dopés et co-alliés sont synthétisés. Les échantillons avec un dopage sont ensuite caractérisés pour en déterminer leurs morphologies, structures cristallines et compositions chimiques. Une étude est réalisée sur des films d'une épaisseur comparable, mais avec différentes compositions chimiques : non-dopés, dopés et co-alliés afin d'observer l'impact de la modification électronique du semi-conducteur sur sa réponse photoélectrochimique.

Enfin, avant une conclusion générale et des perspectives à ce travail, le **troisième chapitre** aborde la méthode de caractérisation rapide de l'épaisseur optimale des films photoactifs, développée durant cette thèse. Elle requiert de maîtriser deux aspects : avoir un gradient de longueur de nanotubes sur un seul échantillon et avoir une technique d'analyse photoélectrochimique localisée mobile.

Premièrement, la synthèse innovante de gradient de longueur de nanotubes est présentée. L'évolution de la morphologie des nanotubes est caractérisée en fonction de leur position sur l'échantillon et les résultats sont comparés avec une synthèse classique. Une étude est menée pour permettre d'obtenir une plus grande longueur maximale de nanotubes sur le gradient en fonction des paramètres de synthèse. Avec les conditions optimisées déduites, des échantillons de différentes compositions chimiques avec un grand gradient de longueur de nanotubes ont été synthétisés.

En parallèle, des outils ont été développés pour caractériser localement la réponse photoélectrochimique de ces échantillons. Ce système permet d'obtenir un point lumineux déplaçable sur les échantillons. Dans un premier temps, la photoréponse observée par ce système sur des échantillons de référence sans gradient est comparée par rapport à celle d'autres caractérisations photoélectrochimiques.

Enfin ces deux points (échantillons avec gradient d'épaisseur de nanotubes et mesures photoélectrochimiques localisées) ont été combinés afin de réaliser la méthode de

caractérisation rapide de l'épaisseur optimale du semi-conducteur. Après avoir vérifié que cette méthode caractérise la même longueur optimale de film de TiO_2 que déterminée par les études précédentes, elle a été comparée avec une autre caractérisation locale (*Scanning PhotoElectroChemical Microscopy*), afin de confirmer que la méthode fonctionne et est cohérente entre différents moyens de caractérisations.

Une étude de la photoréponse des différents matériaux (non-dopés, dopés et co-alliés) en fonction de leurs longueurs de nanotubes est présentée. Puis pour finir, à l'aide d'une modélisation des résultats obtenus, l'impact du dopage sur la diffusion des électrons et sur l'absorption optique du matériau est discuté.

Liste des abréviations :

AM1.5 : Air Mass 1.5 atmosphere

BC : Bande de Conduction

BG : *Band Gap*

BV : Bande de Valence

CE : *Counter Electrode*

CAISO : *CALifornia Independent System Operator*

CV : Voltamétrie Cyclique

DFT : *Density Functional Theory*

DRX : Diffraction des Rayons X

DSSC : *Dye-Sensitized Solar Cell*

EQE : *External Quantum Efficiency*

FEG : *Field Emission Gun*

HER : *Hydrogen Evolution Reaction*

HOR : *Hydrogen Oxidation Reaction*

LCOE : *Estimated levelized cost of electricity*

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

NPs : NanoParticules

NTs : NanoTubes

MSE : mercury/Mercurous Sulphate Electrode

OER : *Oxygen Evolution Reaction*

ORR : *Oxygen Reduction Reaction*

PàC : Piles à Combustible

PEC : PhotoElectroChimique

PV : PhotoVoltaïque

RE : *Reference Electrode*

RHE : Reversible Hydrogen Electrode

SHE : *Standard Hydrogen Electrode*

SPECM : *Scanning PhotoElectroChemical Microscopy*

STH : *Solar To Hydrogen*

UD\$: *United States Dollar*

UV : Ultra-Violet

VaTLE : *Variable Tube Length Electrode*

WE : *Working Electrode*

XPS : *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

ZCE : Zone de Charge d'Espce

Chapitre I :
Photoélectrochimie
pour la production
d'hydrogène

Table des matières

1. Contexte énergétique	6
1.1 Evolution de consommation mondiale d'énergie	6
1.2 Moyens de production actuels	6
1.3 Perspectives des alternatives renouvelables pour la production d'énergie	8
1.3.1 Exploitation photovoltaïque de l'énergie solaire	10
1.3.2 Conversion directe de l'énergie solaire en carburant	11
2. L'hydrogène comme vecteur d'énergie	11
2.1 Utilisations actuelles et futures de l'hydrogène.....	12
2.2 Moyens de production de l'hydrogène	14
2.2.1 Reformage d'hydrocarbures	14
2.2.2 Reformage de la biomasse.....	15
2.2.3 Dissociation de l'eau	15
2.3 Dissociation de l'eau photoactivée	17
2.3.1 Approche photocatalytique	17
2.3.2 Approche photoélectrochimique.....	19
3. Semi-conducteurs pour une application photoélectrochimique.....	21
3.1 Structure électronique	21
3.1.1 Bandes d'énergie	21
3.1.2 Propriétés électroniques.....	22
3.1.3 Courbures de bande.....	24
3.2 Prérequis d'une photoélectrode pour une application solaire	26
3.2.1 Position des bandes	26
3.2.2 Séparations des charges	27
3.2.3 Absorption de la lumière solaire.....	27
3.2.4 Stabilité et coût.....	28
3.3 Conclusion	28
4. Optimisation de la photoanode	28
4.1 Choix du matériau dioxyde de titane	29
4.1.1 Généralités.....	29

4.1.2 Structures cristallines.....	29
4.1.3 Propriétés électroniques.....	30
4.2 Nanostructuration 1D.....	31
4.2.1 Optimisation de la séparation des charges	31
4.2.2 Dimensions du matériau et diffusion des charges	31
4.3 Modification chimique par dopage	34
4.3.1 Dopage simple	34
4.3.2 Co-dopage et co-alliage	36
4.3.3 Impact du dopage sur les propriétés du matériau	37
4.4 Conclusion	38
5. Objectifs de la thèse	38
6. Bibliographie :.....	40

1. Contexte énergétique

1.1 Evolution de consommation mondiale d'énergie

Les grandes avancées en médecine, en particulier à partir du 19^{ème} siècle, ont permis la baisse de la mortalité infantile et une augmentation de l'espérance de vie humaine.^[1] Ainsi, la croissance de la population s'est accélérée en passant de 1 milliard de personnes en 1800 à plus de 7,7 milliards en 2019.^[2] Depuis 40 ans, elle augmente au rythme d'un milliard d'habitants tous les 12 ans environ (cf : **Figure I.1**).

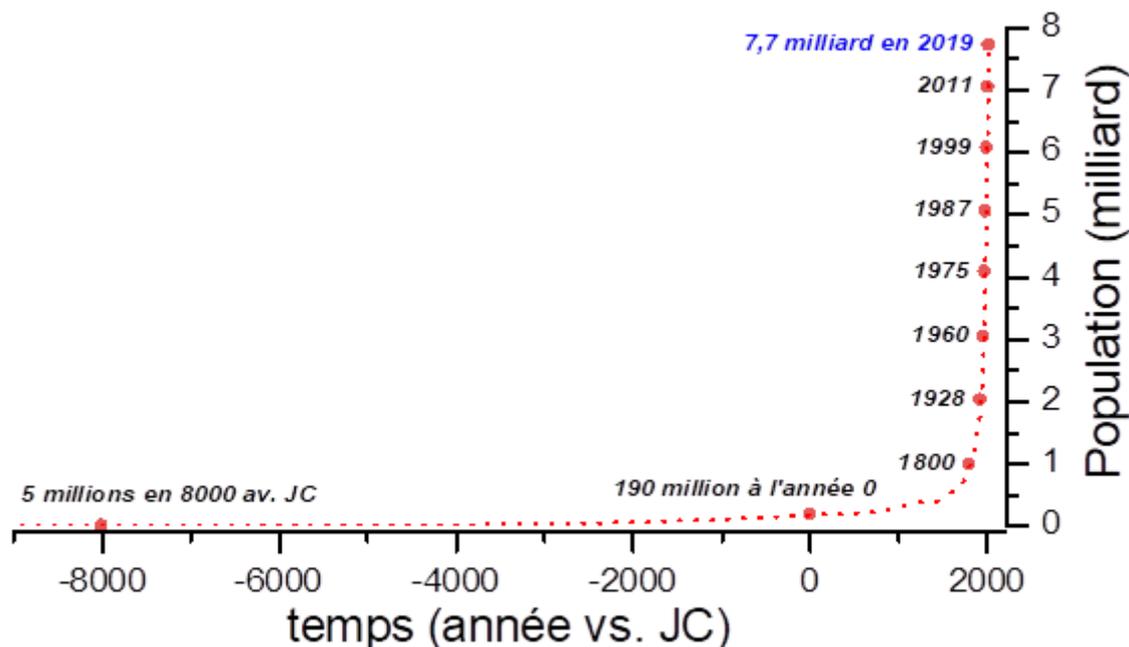


Figure I.1: Estimation de la population mondiale à travers les âges.^[2]

La découverte de nouvelles technologies, en particulier de la machine à vapeur (18^{ème} siècle) et du moteur à combustion interne (19^{ème} siècle), a permis le développement de l'industrie et de l'automatisation. Un fort accroissement de la consommation des ressources énergétiques disponibles a donc accompagné l'évolution exponentielle de la population.^[3]

1.2 Moyens de production actuels

Depuis la révolution industrielle, la consommation d'énergie s'est intensifiée par 30 fois entre 1800 et 2018,^[4] s'accompagnant d'une croissance de la population d'un facteur de 7,7 sur cette même période. L'humanité utilise principalement de l'énergie primaire issue de ressources fossiles (charbon, gaz et pétrole) et sa manière de la produire n'a pas fondamentalement évolué en 60 ans (voir **Figure I.2**). Or la quantité de ressources fossiles sur terre est limitée. D'après une simulation de *British Petroleum*, au rythme actuel de production, les réserves disponibles de pétrole et de gaz s'épuiseront dans environ 50 ans et dans 150 ans pour le charbon.^[5]

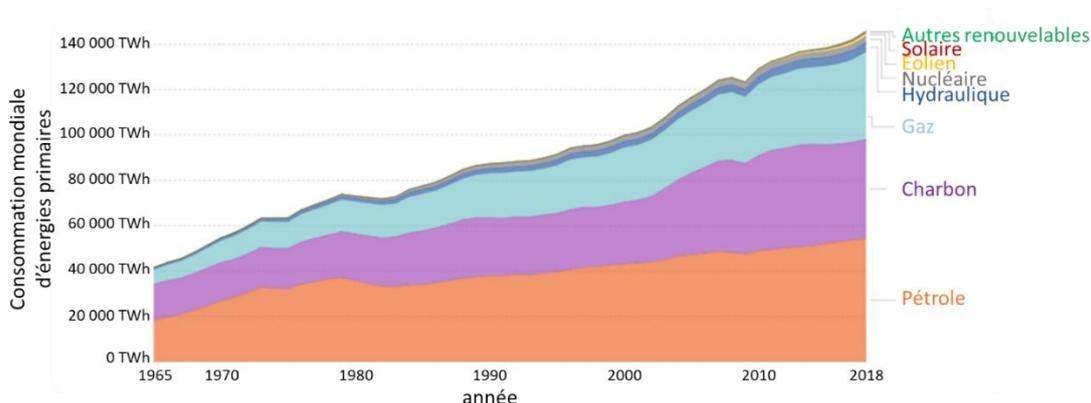


Figure I.2 : Consommation mondiale d'énergie primaire par type de ressources de 1965 à 2018.^[4]

Par ailleurs, l'exploitation et l'utilisation d'hydrocarbures ont des effets néfastes sur l'environnement. Parmi les problèmes engendrés, leur combustion relâche dans l'atmosphère du dioxyde de carbone, un gaz connu pour aggraver l'effet de serre (cf : Équation I.1).



Les gaz à effet de serre réfléchissent le rayonnement solaire réémis par la Terre, ce qui entraîne une augmentation de la température moyenne.^[6] La **Figure I.3** montre la corrélation entre l'augmentation de la concentration du CO₂ dans l'atmosphère et celle de la température moyenne au cours du siècle dernier. De plus, la combustion de carburants contenant des impuretés produit de l'oxyde d'azote (NO_x) et de l'oxyde de soufre (SO₂), gaz responsables de l'agrandissement des trous dans la couche d'ozone et des pluies acides.^[7,8] Ces problèmes, cumulés à l'augmentation de la température moyenne de la terre, impactent considérablement les écosystèmes, menacent de nombreuses espèces, entraînent des pertes de production agricole, génèrent des famines et provoquent des pertes de territoires (fonte des glaciers et montée des eaux). Ces conséquences peuvent à terme résulter en des migrations massives de populations humaines et une forte dégradation de la qualité de vie globale sur terre.

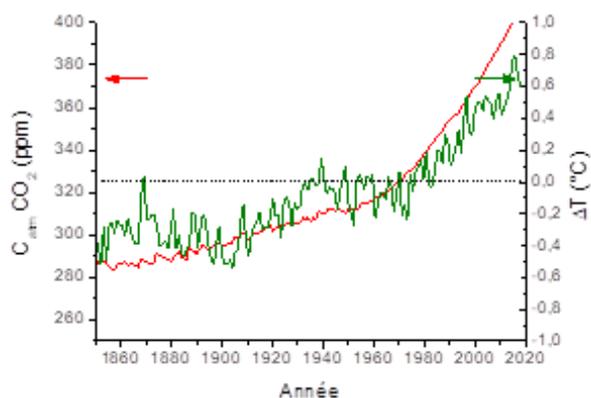


Figure I.3 : Evolution de la concentration de CO₂ atmosphérique (rouge) et de la température globale relative entre 1961-1990 (verte) au cours du temps.^[9]

Les projections indiquent que la population humaine va encore croître durant les prochaines décennies, ainsi que sa consommation d'énergie. Cependant, l'impact des ressources fossiles sur notre environnement et leur quantités limitées imposent de trouver des solutions alternatives afin de subvenir aux futurs besoins énergétiques de l'humanité. En plus de modifier nos comportements de consommation, utiliser des sources d'énergie ayant un impact moindre sur l'environnement serait une clef pour l'avenir.^[10]

1.3 Perspectives des alternatives renouvelables pour la production d'énergie

Plusieurs solutions sont envisagées pour produire de l'énergie « verte », c'est-à-dire d'origine renouvelable et ayant le moins d'impact possible sur l'environnement. Afin de comparer le prix de production de l'électricité des différentes technologies présentées par la suite, l'indice *estimated levelized cost of electricity (LCOE)* est utilisé. C'est une estimation qui prend en compte la quantité d'électricité produite par l'infrastructure en la rapportant à son coût d'installation, de maintenance et de démantèlement. A titre indicatif, les indices *LCOE* d'une centrale nucléaire et d'une centrale à charbon sont respectivement de 75 US\$/MWh et de 76 US\$/MWh.^[11]

- **L'énergie éolienne** permet une conversion mécanique des flux d'air en électricité. Sa technologie a évolué ces dernières années, notamment par l'agrandissement de la taille des pales d'éolienne,^[12] la rendant à présent compétitive avec les énergies fossiles. Le *LCOE* estimé pour une éolienne terrestre est de 40 US\$/MWh. Toutefois la technologie éolienne nécessite un vent assez puissant et régulier, limitant son installation à des zones spécifiques^[13] et de préférence à l'écart des foyers de population.^[14] Cette énergie est variée et par conséquent sa production d'électricité n'est pas constante.
- **L'énergie hydraulique** exploite les flux d'eau (barrage, marée ou courant marin) afin de les transformer en électricité. C'est une énergie fiable et mobilisable rapidement sur demande (pour le cas des barrages), ayant un *LCOE* de 53 US\$/MWh. Cependant elle requiert une superficie conséquente ainsi qu'une gestion du territoire, restreignant fortement les lieux permettant de l'exploiter.
- **La géothermie** utilise la chaleur du globe terrestre, ce qui lui permet de ne pas être dépendante de la météo, contrairement aux technologies précédentes. Il est possible de l'exploiter en continu et elle possède un *LCOE* intéressant qui est estimé à 35 US\$/MWh.^[11] Toutefois, les zones d'exploitation de l'énergie géothermique sont limitées^[15] et nécessitent des modifications du sol, pouvant induire des activités microsismiques dangereuses pour les populations environnantes.
- **La biomasse** est constituée de matière organique d'origine végétale, animale, fongique ou bactérienne. Sa chaîne de valorisation possède une faible efficacité énergétique et son *LCOE* s'élève à 95 US\$/MWh. De plus, sa combustion implique un dégagement de dioxyde

de carbone. La biomasse ne peut donc être considérée comme renouvelable qu'avec une bonne gestion de ses stocks sur le long terme.

- **L'énergie solaire** utilise les rayons lumineux provenant du soleil. Le soleil est une source massive d'énergie renouvelable avec un grand potentiel. S'il était possible de convertir l'énergie solaire arrivant sur terre avec un rendement de 100%, une seule heure de collecte suffirait pour subvenir aux besoins énergétiques annuels de l'humanité.^[16] Les panneaux photovoltaïques (PV) sont le plus couramment utilisés pour exploiter cette énergie en la convertissant directement en électricité avec un rendement moyen de plus de 20%. Son *LCOE* est estimé à 33 US\$/MWh,^[11] et il est prévu que ce coût va continuer de décroître, rendant cette énergie de plus en plus compétitive.^[17] Cependant, c'est une énergie intermittente et dépendante des conditions météorologiques.

Les productions annuelles exploitables d'énergies renouvelables sont représentées sur la **Figure I.4** et sont comparées aux ressources restantes estimées d'énergies fossiles.^[18] L'énergie solaire atteignant les continents émergés est estimée à 23 000 TWy par année, ce qui est largement supérieur à nos besoins énergétiques annuels (18,5 TWy/y) ou aux autres ressources d'énergie. Il est donc évident que le solaire est un candidat majeur pour subvenir aux besoins de l'humanité en tant qu'énergie verte, renouvelable et à faible impact sur l'environnement.

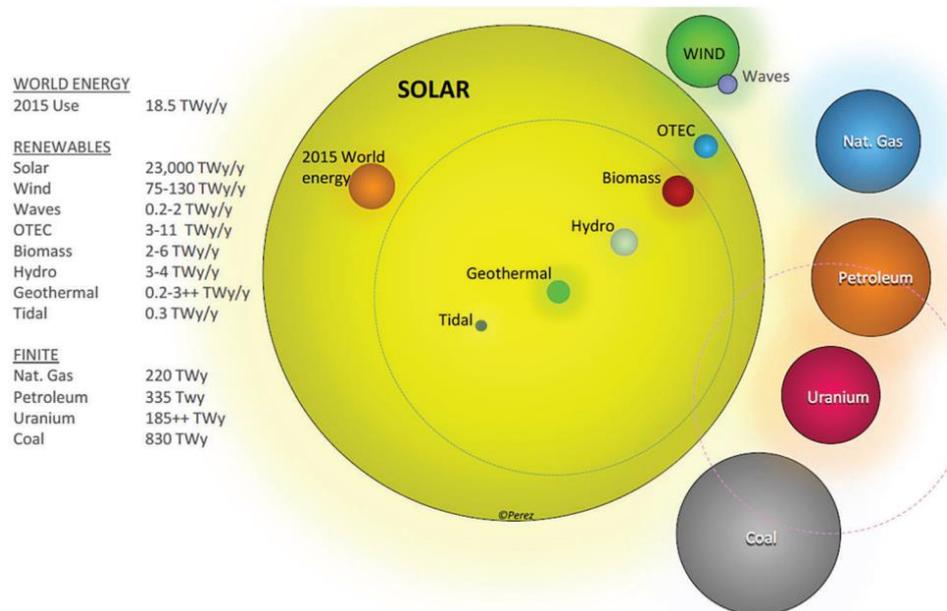


Figure I.4 : Comparaison entre les énergies renouvelables collectables chaque année sur terre (TWy/y) et les énergies des réserves fossiles restantes sur terre (TWy) par rapport aux besoins de l'humanité (TWy/y).^[18,19] (TWy : terawatt-year)

1.3.1 Exploitation photovoltaïque de l'énergie solaire

Il est possible d'exploiter l'énergie solaire de manière rentable avec la technologie photovoltaïque, qui utilise des matériaux semi-conducteurs capables de la convertir en électricité. Cependant l'ensoleillement étant réparti inégalement sur terre et étant fortement dépendant des conditions climatiques (couverture nuageuse, jour/nuit), l'électricité n'est pas produite de façon continue. Or, actuellement les technologies de stockage d'électricité ne permettent pas de pallier au manque de production lors des périodes d'obscurité. Seuls certains pays ayant de bonnes conditions climatiques pourront donc compter sur la technologie PV pour subvenir à leurs besoins.^[20]

Toutefois, le PV a des limitations même pour une région propice à l'énergie solaire. La Californie, qui s'est massivement équipée en PV au cours de ces dernières décennies, en est un parfait exemple. La production des panneaux PV sur son réseau électrique est enregistrée avec le système CAISO (California Independent System Operator). Sur la **Figure I.5** est représenté le suivi, pour différentes années, des besoins journaliers en électricité de la Californie, dont est soustraite la production d'électricité liée au PV. Ces courbes particulières, surnommées *duck curve* dues à leurs formes,^[21] montrent le déséquilibre entre le pic de production des modules PV (vers 14h) et le pic de consommation électrique (le soir). La production d'électricité par les panneaux PV ne se fait donc pas au moment souhaité. Dans le cas de la Californie, qui est fortement équipée en cellules PV, son apport au réseau est assez important. Cette production électrique peut entraîner des risques potentiels de surtension du réseau si l'électricité n'est pas consommée par les infrastructures. ^[22,23],

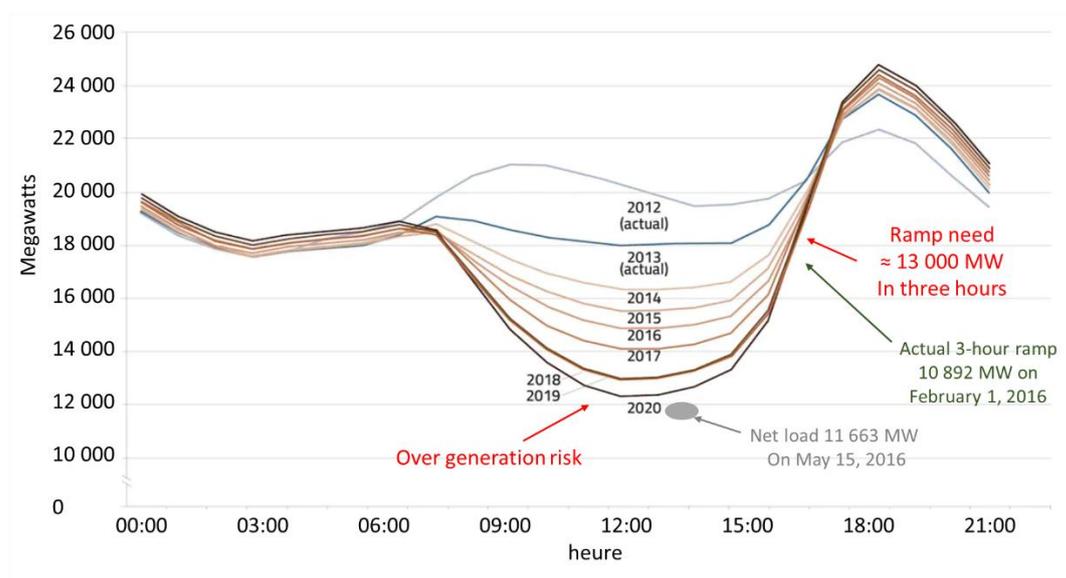


Figure I.5 : Graphique *duck curves* représentant la consommation en électricité des Californiens avec la soustraction de l'électricité verte produite en fonction des heures de la journée.^[24,25]

Il serait possible de modifier le réseau électrique actuel afin de l'adapter à la technologie PV. Pour cela, il faudrait réduire la contribution des centrales (fossile) et ajouter en parallèle un grand nombre de petites fermes photovoltaïques, réparties sur tout le réseau. [23,26] Cette solution implique aussi par exemple de charger des batteries (voitures, portables, ...) et de programmer les appareils électroménagers (lave-linge, vaisselle, ...) durant le pic de production solaire. Toutefois, cela requiert une modification de la mentalité de consommation et une adaptation du comportement de la population en fonction des conditions météorologiques et géographiques.

En conclusion, la technologie photovoltaïque permet d'obtenir à prix compétitif une énergie verte abondante, cependant elle peut aussi s'avérer contraignante si elle présente une part trop importante de la production d'électricité. Enfin, il ne faut pas oublier que l'électricité ne représente que 15% de l'énergie totale consommée, le reste étant lié à l'utilisation d'énergies fossiles pour le transport, le chauffage et l'industrie.

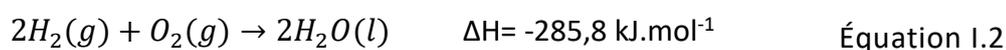
1.3.2 Conversion directe de l'énergie solaire en carburant

L'idée de convertir l'énergie solaire directement en un carburant est intéressante, car l'avantage d'un carburant est de pouvoir être stocké facilement et utilisé sur demande. Cette approche permettrait, par ailleurs, de s'affranchir du problème d'intermittence des énergies renouvelables, en produisant et stockant lors des périodes ensoleillées, et consommant sur demande. Il est donc profitable de convertir l'énergie solaire en énergie chimique. Le produit formé stockable et utilisable sur demande est alors défini comme « carburant solaire ». [27]

Avec l'aide de l'énergie solaire, il est possible de réduire le CO₂ en différents carburants carbonés (méthane, méthanol, éthanol, éthylène, ...). [28-30] Bien que l'utilisation de ces hydrocarbures formés génère du CO₂, elle a pour avantage d'avoir un impact neutre sur la génération totale de CO₂. Par ailleurs, la technologie pour utiliser ces carburants carbonés est répandue, mature et utilisée à grande échelle. L'énergie solaire peut aussi être utilisée pour réaliser des réactions rédox avec l'eau pour produire l'hydrogène (H₂), un carburant solaire possédant un grand potentiel.

2. L'hydrogène comme vecteur d'énergie

L'hydrogène est l'élément chimique le plus léger. Il représente plus de 70% de la masse totale de l'univers (et 90% en rapport atomique). [31,32] Son nom est composé du préfixe *hydro* et du suffixe *-gène*, signifiant respectivement : eau et engendrer en grec. Il a été nommé ainsi par Lavoisier après que celui-ci ait observé sa combustion, qui dégage uniquement de l'eau (Équation I.2) :



La combustion de l'hydrogène a pour avantage de ne pas dégager de CO₂. En plus, l'hydrogène possède une densité énergétique trois fois supérieure aux carburants usuels comme indiqué sur la **Figure I.6**,^[33] ce qui lui confère le potentiel pour être utilisé comme carburant. Cependant, il a une faible densité volumique (0,0899 g.L⁻¹, 11 m³ pour 1 kg d'H₂). Il est donc nécessaire de réduire son volume pour une application à grande échelle. Différents moyens de stockage de l'hydrogène ont déjà vu le jour et/ou sont en développement, tels que : la compression, la liquéfaction, la complexation réversible avec des métaux (hydrures métalliques) ou des molécules (hydrures chimiques) *etc...*^[34]

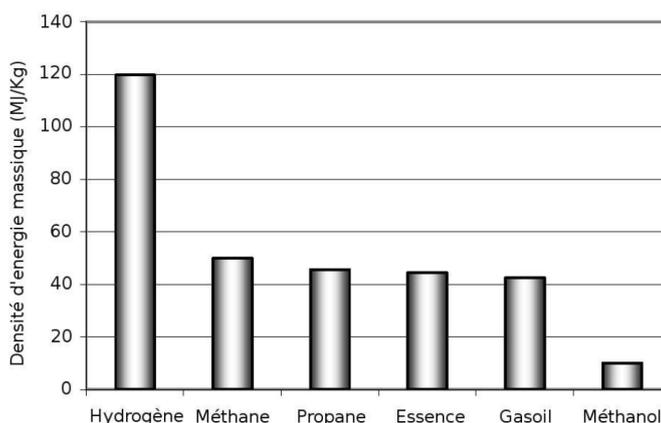


Figure I.6 : Représentation de la densité d'énergie massique (MJ.kg⁻¹) de différents carburants.^[35]

2.1 Utilisations actuelles et futures de l'hydrogène

L'hydrogène est principalement utilisé dans le secteur de la chimie, notamment pour la production d'ammoniac (engrais) et le raffinage industriel. Ces deux activités réunies représentent plus de 94% de la consommation totale actuelle de l'hydrogène, qui représente au total plus de 70 millions de tonnes pour l'année 2018.^[36]

La conversion de l'hydrogène en électricité peut se faire au moyen de piles à combustible (PàC).^[37,38] La **Figure I.7** représente le principe de fonctionnement d'une PàC à membrane échangeuse de protons avec un électrolyte acide. L'hydrogène (réactif) va être oxydé à l'anode (*HOR, Hydrogen Oxidation Reaction*, Équation I.3) et les protons produits vont migrer à travers la membrane jusqu'à la cathode. L'oxygène présent à cette cathode va alors pouvoir se réduire avec les protons pour former de l'eau (*ORR, Oxygen Reduction Reaction*, Équation I.4). Ces deux réactions génèrent un flux d'électrons, et donc un courant électrique entre les deux électrodes.

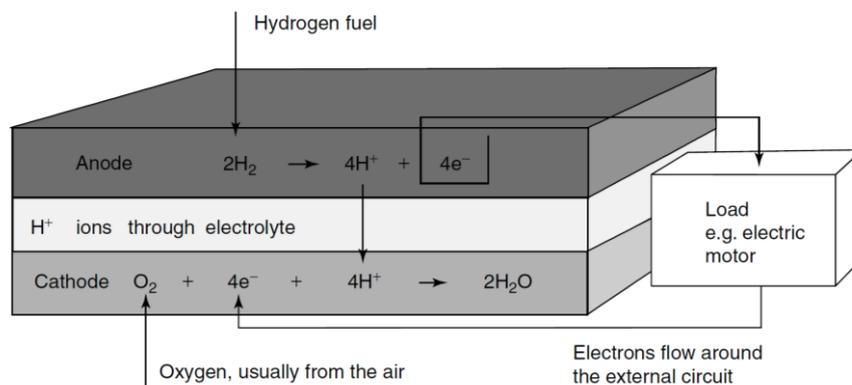


Figure I.7 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible.^[39]



L'abréviation SHE signifie *Standard Hydrogen Electrode*.

Substituer les carburants fossiles par de l'H₂ pour le transport pourrait être une solution afin de diminuer les émissions de gaz à effet de serre. Effectivement, 36% de l'énergie consommée par an sont dédiés aux transports, dont particulièrement les voitures qui représentent 21 % du total de cette consommation (cf : **Figure I.8**).^[6,25]

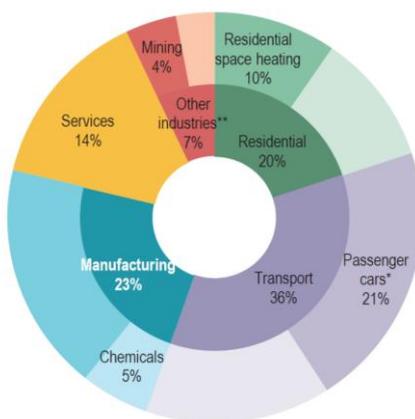


Figure I.8 Représentation de la consommation finale de l'énergie (2017) par secteur.^[6]

Pour utiliser l'hydrogène comme carburant dans le transport, il est possible de le brûler directement pour obtenir de l'énergie thermique,^[40] ou bien de le convertir en électricité avec une PàC. Plusieurs types de véhicules commencent à utiliser l'H₂ pour se mouvoir, comme les voitures Toyota *Mirai*, le tracteur *NH2* de *New Holland*, l'avion *ZeroAvia* ou les vélos à hydrogène de Strasbourg (*FC-Pedelec ; Pragma Industries*). Cependant, pour l'utiliser en tant que carburant à grande échelle, il est nécessaire d'avoir une production d'hydrogène conséquente, ayant un faible impact sur l'environnement et avec un coût compétitif.

2.2 Moyens de production de l'hydrogène

Il existe différents moyens de produire de l'hydrogène.^[41] Néanmoins, actuellement plus de 95% de cette production utilise des ressources fossiles (cf : **Figure I.9**).^[42] Il est possible de distinguer trois grands types de production pour l'hydrogène : (i) hydrogène gris, produit à partir de ressources fossiles, avec un dégagement de CO₂ dans l'atmosphère ; (ii) l'hydrogène bleu, avec une production identique au gris, mais le CO₂ produit est stocké et revalorisé ; (iii) l'hydrogène vert, produit à partir d'une source renouvelable n'émettant pas de gaz à effet de serre.^[25]

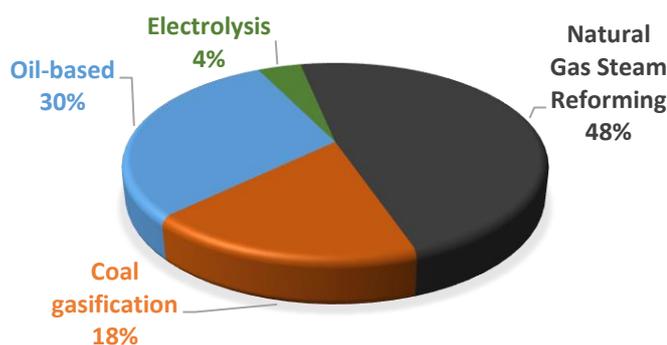
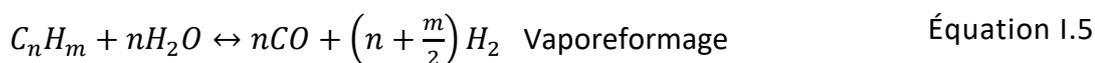


Figure I.9 : Représentation de la production mondiale d'hydrogène par moyen de production.^[42]

2.2.1 Reformage d'hydrocarbures

Le reformage d'hydrocarbures représente aujourd'hui la part majoritaire de la synthèse d'hydrogène. C'est une opération de craquage chimique d'une molécule d'hydrocarbure pour la réorganiser en autres composants dont H₂.^[43] Deux types de procédés se distinguent : le vaporeformage et le reformage à sec. Ils consistent à faire réagir à haute température l'hydrocarbure avec soit de la vapeur d'eau (dans le cas du vaporeformage ; Équation I.5), soit du dioxyde de carbone (pour le reformage à sec ; Équation I.6), afin de former de l'H₂ et du CO.^[44] Il est possible de réutiliser le monoxyde de carbone produit pour former plus d'hydrogène selon l'Équation I.7 : la réaction de « conversion du gaz à l'eau ». ^[45] Pour l'ensemble de ces processus des ressources fossiles sont donc utilisées pour former de l'hydrogène et un apport de chaleur est également nécessaire aux réactions. De plus, l'H₂ produit de cette manière doit être purifié s'il est destiné à une application de PàC à cause du risque d'empoisonnement des électrodes par le monoxyde de carbone. Par ailleurs, dans le meilleur des cas (CH₄), pour 3 moles de H₂ produites par reformage d'hydrocarbures, 1 mole de CO₂ est aussi émise.



2.2.2 Reformage de la biomasse

En plus des hydrocarbures, il est aussi possible de reformer la biomasse en hydrogène. Sur la **Figure I.10** sont représentées les différentes voies de synthèse de l'hydrogène à partir de la biomasse. Il y est visible que toutes les voies de transformation de la biomasse produisent une émission carbonée. La production d'hydrogène issue de la biomasse est particulièrement intéressante si elle revalorise des déchets de l'agriculture (alimentaire / animal), de production ou l'excédent de la biomasse aquatique (algues).^[46] Cependant, bien que la production d'H₂ par la biomasse soit un bon complément à la production mondiale d'hydrogène, son utilisation est discutable si une part importante des terres cultivables agricole y est dédiée.

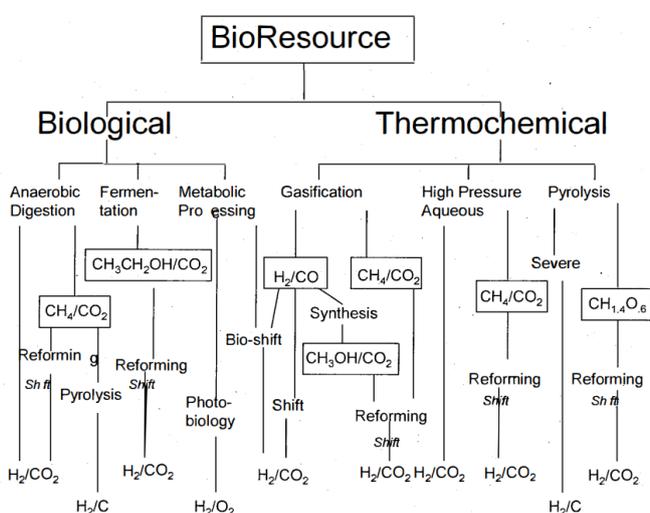


Figure I.10 : Chemins de production d'hydrogène à partir de la biomasse.^[47]

2.2.3 Dissociation de l'eau

2.2.3.1 Catalyse à haute température

En théorie, décomposer directement de l'eau à l'aide d'un apport thermique est possible, toutefois une chaleur de 2500 K est nécessaire.^[48] De par le manque de matériaux pouvant supporter cette température, la décomposition directe de l'eau thermiquement n'est pas envisageable industriellement.^[49] En pratique, des cycles catalytiques sont utilisés^[50] et un autre apport d'énergie, mécanique ou électrique, est nécessaire afin de dissocier la molécule d'eau. Néanmoins la température requise reste élevée (de l'ordre de 800 K), c'est pour cela que la génération thermique d'hydrogène nécessite d'être localisée près d'une source importante de chaleur. Actuellement la thermolyse de l'eau se fait principalement avec des centrales nucléaires, qui ont pour avantages d'être à la fois des sources de chaleur et d'électricité bon marché.^[51,52]

2.2.3.2 Electrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau (*water splitting*) ne représente que 4% de la production mondiale d'hydrogène, cependant son utilisation se développe. Si son coût reste élevé, cette voie de synthèse permet de produire de l'hydrogène d'une haute pureté et ne dégage pas de gaz à effet de serre si la source d'électricité est d'origine renouvelable. L'électrolyse de l'eau consiste à immerger deux électrodes conductrices dans un solvant aqueux (cf : **Figure I.11**). Un potentiel appliqué entre les deux électrodes permet l'oxydation de l'eau en O_2 (*Oxygen Evolution Reaction, OER*, Équation I.8) et la réduction des protons en H_2 (*Hydrogen Evolution Reaction, HER*, Équation I.9) dans le cas d'une électrolyse acide. La réaction totale (Équation I.10) est l'inverse de celle d'une pile à combustible.

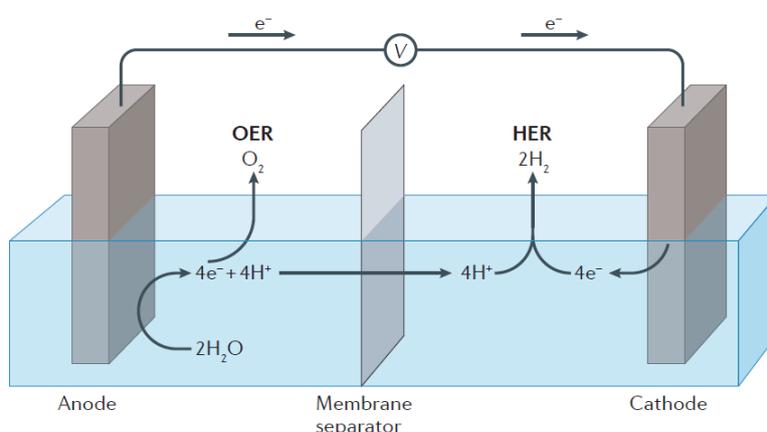
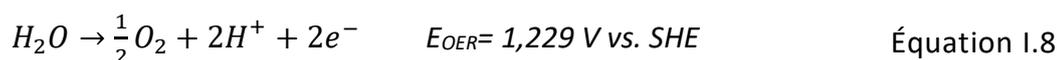


Figure I.11 : Représentation schématique d'une cellule d'électrolyse.^[53]



La réaction de dissociation de l'eau n'est pas spontanée et nécessite un apport d'énergie qui peut être calculé théoriquement à partir de l'Équation I.11 :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 237,23 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (P=1 \text{ bar et } T=298^\circ\text{K}) \quad \text{Équation I.11}$$

Où ΔG^0 est l'enthalpie libre standard, avec l'enthalpie standard $\Delta H^0 = 285,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et l'entropie standard $\Delta S^0 = 163,09 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$.

L'électrolyse de l'eau n'étant pas thermodynamiquement favorable, une contribution électrique est ajoutée pour dissocier l'eau. Le potentiel correspondant à l'énergie thermodynamique à appliquer en théorie pour l'évolution de la réaction peut être déterminé à l'aide de l'Équation I.12 :

$$E^0 = \frac{\Delta G_T^0}{nF} = 1,229 \text{ V} \quad (\text{P et T standard}) \quad \text{Équation I.12}$$

En théorie la molécule d'eau se dissocie à ce potentiel. Cependant en pratique afin d'avoir une génération d'hydrogène significative, il faut appliquer un potentiel plus élevé pour atteindre une cinétique raisonnable.^[54] La différence entre les potentiels expérimental et théorique est nommée « surtension ». Il est souhaité que cette dernière soit la plus basse possible, afin de réaliser l'électrolyse de l'eau avec le minimum d'énergie ajoutée.

Bien qu'aujourd'hui l'électrolyse de l'eau ne représente qu'une faible part de la production totale d'hydrogène, elle se développe et présente un grand potentiel dans le futur.^[55] Elle pourrait apporter une solution aux problèmes actuels d'intermittences des sources renouvelables, en offrant la possibilité de convertir le surplus d'électricité produit (ex : par l'éolien ou le PV solaire) en un carburant : l'hydrogène.^[56,57]

2.3 Dissociation de l'eau photoactivée

Il est aussi possible d'utiliser l'énergie lumineuse pour dissocier la molécule d'eau, on parlera alors d'électrolyse de l'eau photoactivée. C'est le procédé qui est étudié dans ces travaux de thèse.

2.3.1 Approche photocatalytique

La photocatalyse consiste à accélérer la cinétique d'une réaction chimique par l'action d'un catalyseur activé par de la lumière.^[58] Son principe est d'utiliser un semi-conducteur, capable d'absorber des photons d'une énergie supérieure à sa bande interdite. Cette dernière étant définie comme l'écart entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), qui sont respectivement la dernière bande entièrement occupée et la première bande non-remplie par les électrons dans le semi-conducteur. Par l'absorption d'un photon, un électron (e^-) peut être promu dans la bande de conduction du matériau, laissant une charge positive appelé « trou » (h^+) dans la bande de valence : une paire électron/trou est ainsi générée (cf : Équation I.13). Par la suite, si ces espèces chargées ont des potentiels adéquats, qui sont définis par les positions de la BV et la BC par rapport aux couples rédox de l'eau, elles vont pouvoir réaliser la réaction de dissociation de l'eau (cf : Équation I.14 et **Figure I.12**).



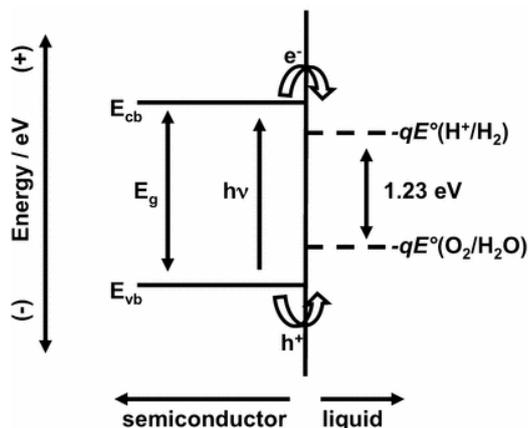


Figure I.12 : Représentation de la structure de bande d'un semi-conducteur sous irradiation dans un électrolyte pouvant réaliser l'OER et l'HER avec ses charges photogénérées, où $-qE^\circ$ est le potentiel électrochimique des couples rédox de l'eau.^[59]

Le mécanisme de la photocatalyse est décrit par la **Figure I.13**. Il peut être séparé en étapes successives : **(1)** Le semi-conducteur absorbe un photon et génère une paire électron-trou. **(2)** La paire (e^-/h^+) créée se sépare. **(3 & 4)** Les porteurs de charge migrent vers la surface du semi-conducteur jusqu'à leurs sites de réactions, **(5)** où ils réagissent avec les couples rédox de l'eau adsorbée à la surface du semi-conducteur. **(6)** Enfin les produits formés se désorbent de la surface et diffusent vers les collecteurs de gaz.

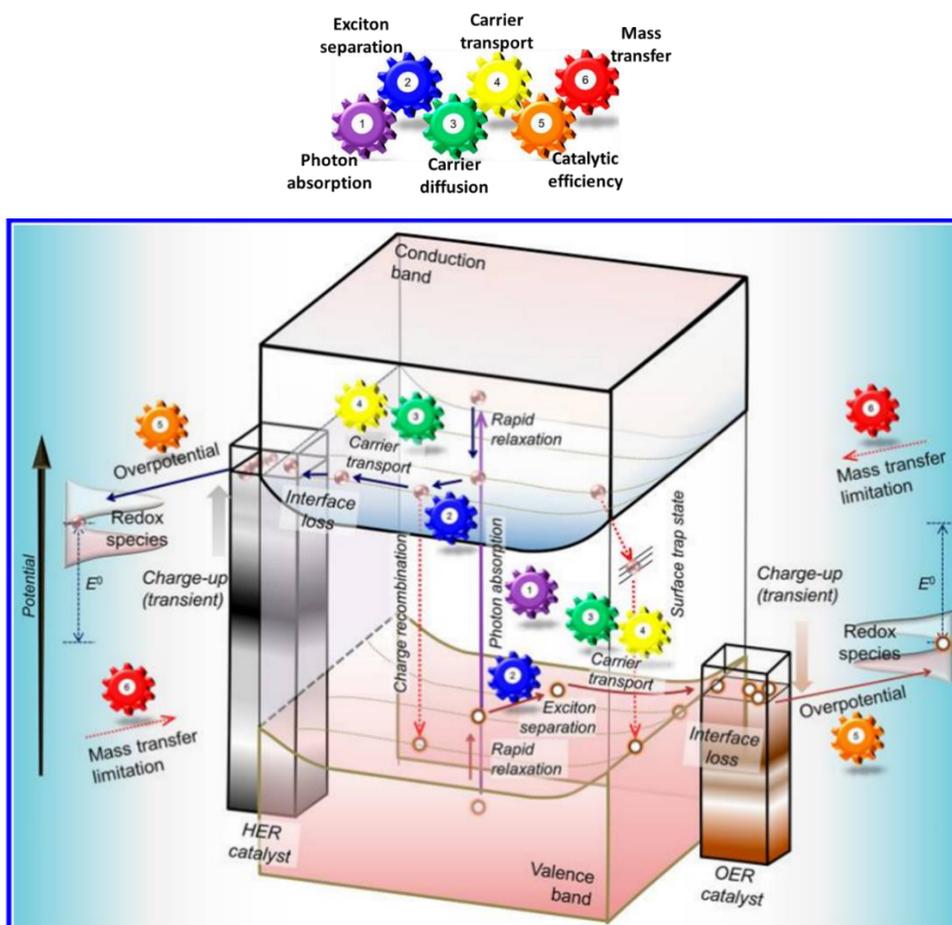


Figure I.13 : Représentation schématique des différentes étapes du mécanisme de la photocatalyse.^[60]

La production totale d'hydrogène est limitée par la surtension, la migration des réactifs/produits, ainsi que le processus de recombinaison. On parlera de recombinaison lorsque deux porteurs de charges opposées se recombinent, ne participant donc pas aux réactions. Cette recombinaison peut avoir lieu dans le matériau (*bulk*) ou à sa surface.

2.3.2 Approche photoélectrochimique

L'approche photoélectrochimique (PEC) utilise un semi-conducteur immobilisé sur une électrode. Un des premiers exemples de cellule PEC est celle de Fujishima et Honda, ^[61] qui ont utilisé du dioxyde de titane comme semi-conducteur photoactif en tant que « photoanode ». Sous illumination ultra-violette (UV), les trous photogénérés migrent à la surface du semi-conducteur pour réaliser l'OER, tandis que les électrons à l'anode circulent via un circuit externe jusqu'à une cathode pour faire l'HER (cf : **Figure I.14**). Cette approche offre l'avantage de pouvoir appliquer un potentiel entre les deux électrodes, pour favoriser la séparation et le transport des charges photogénérées. De plus, l'hydrogène et l'oxygène sont formés dans leurs compartiments respectifs, empêchant une réaction inverse recombinant les produits et garantissant leur pureté finale.

Un autre avantage d'une cellule PEC est qu'elle est composée de différents matériaux, avec différentes combinaisons possibles : soit en utilisant un semi-conducteur et une électrode, soit en employant une photoélectrode avec des co-catalyseurs à sa surface ou bien en employant deux photoélectrodes distinctes réalisant chacune l'OER ou l'HER. Chaque matériau utilisé peut donc assurer un rôle spécifique dans le mécanisme de dissociation de l'eau (absorption lumineuse, transport et transfert des charges, catalyse de réaction, OER, HER). Ceci permet d'ajuster séparément leurs propriétés et d'améliorer l'efficacité globale de la production d'hydrogène.

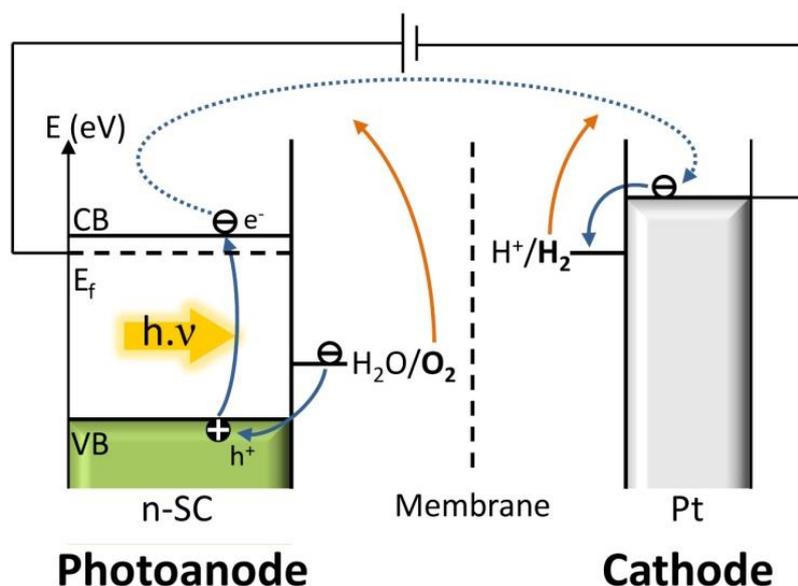


Figure I.14 : Représentation schématique d'une cellule photoélectrochimique.

Différents semi-conducteurs peuvent être utilisés comme photoélectrode (photoanode ou photocathode) dans l'approche photoélectrochimique : TiO_2 , ZnO , Si , Fe_2O_3 , WO_3 , BiVO_4 , GaAs , GaP , CdS , InP , TaON et Ta_2N_5 pour en citer quelques-uns.^[62] Par ailleurs, plusieurs configurations de cellule photoélectrochimique sont possibles.

Afin d'évaluer leur efficacité de conversion, le facteur *STH* (*solar to hydrogen*) est calculé selon l'Équation I.15.^[63]

$$STH = \frac{V_{H_2} \times 237}{P \times S} = \frac{|J_{sc}| \times 1,23 \times \eta_F}{P \times S} \quad \text{Équation I.15}$$

Où V_{H_2} est la vitesse d'évolution de l'hydrogène ; J_{sc} la densité de photocourant généré sous une illumination ; η_F l'efficacité faradique de l'HER ; 1,23 V et 237 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont respectivement le potentiel et l'enthalpie libre de la réaction de dissociation de l'eau ; P la puissance de l'illumination incidente et S est la surface illuminée.

Une cellule simple comportant une photoélectrode unique peut avoir un *STH* théorique maximal de 17,9%.^[64] Actuellement, les *STH* reportés s'élèvent rarement au-delà de 1% pour une photoélectrode stable dans le temps.^[65]

En utilisant des jonctions entre semi-conducteurs (jonction n/p et multi-jonctions), il est possible de repousser la limite théorique *STH*. Ainsi pour une cellule tandem de deux semi-conducteur, le *STH* théorique maximal est de 31,1%.^[66] Parmi les meilleures cellules PEC du moment, les groupes *Varadhan et al.* et *Verlage et al.* ont reporté pour des jonctions n/p de InGaP/GaAs des *STH* allant de 6% à 10,5% avec une stabilité supérieure à 40h.^[67,68] D'autre part, des cellules multicouches basées sur le semi-conducteur GaAs ont été reportées avec des rendements élevés *STH* entre 13,1% et 19%.^[69-71] Cependant un matériau à base de GaAs possède un coût élevé et une faible résistance à la corrosion, ce qui limite son application à grande échelle.^[72] D'autre part, il est à noter que les coûts de fabrication de multi-jonctions sont élevés.

Une photoélectrode peut également être connectée à un système photovoltaïque, ce dernier générant un potentiel qui permet au système de fonctionner.^[73] Le groupe *Shi et al.* a reporté un tandem PEC + *DSSC* (*dye-sensitized solar cell*) intégrant une photoanode $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ et une électrode *DSSC*- TiO_2 avec un *STH* de 7,1% stable.^[74] D'autre part, une cellule tandem PEC + PV stable avec du $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et c-Si a été reportée par *Kim et al.* avec un *STH* de 7,7%.^[75] La combinaison PEC et photovoltaïque permet d'obtenir des valeurs *STH* intéressantes avec des cellules stables.

Il est à noter qu'un couplage entre une cellule PV et un électrolyseur montre actuellement de meilleurs résultats *STH* qu'une cellule PEC, pouvant aller jusqu'à un *STH* de 30% avec une cellule PV à triple jonctions $\text{nGaP}/\text{GaAs}/\text{GaInNASb}$.^[76] Néanmoins, le

photovoltaïque est considéré comme une technologie mature, alors que la PEC est toujours en développement dans les laboratoires. De plus, un système PV + électrolyseur peut être très coûteux ($> 150 \text{ US}\$.m^{-2}$) et combiner PEC + PV permet d'obtenir de l'hydrogène à un prix plus économique.^[77] Dans le long terme, il est estimé que la PEC devrait devenir une source principale d'hydrogène pour subvenir au besoin de l'humanité.^[77] L'étude des semi-conducteurs innovants, composants majeurs d'une cellule PEC, est donc nécessaire pour que la technologie PEC arrive à maturité.

3. Semi-conducteurs pour une application photoélectrochimique

Les semi-conducteurs sont une classe de matériaux possédant de nombreuses applications notamment pour les composants électroniques. Les semi-conducteurs tirent leurs propriétés, en grande partie de leur structure de bandes.

3.1 Structure électronique

3.1.1 Bandes d'énergie

Un atome isolé possède des niveaux d'énergie définis et discrets. Plusieurs atomes proches peuvent interagir entre eux pour gagner en stabilité en créant des orbitales communes, cela multiplie les niveaux d'énergie disponibles de l'ensemble diatomique ou polyatomique (cf : **Figure I.15**).^[78]

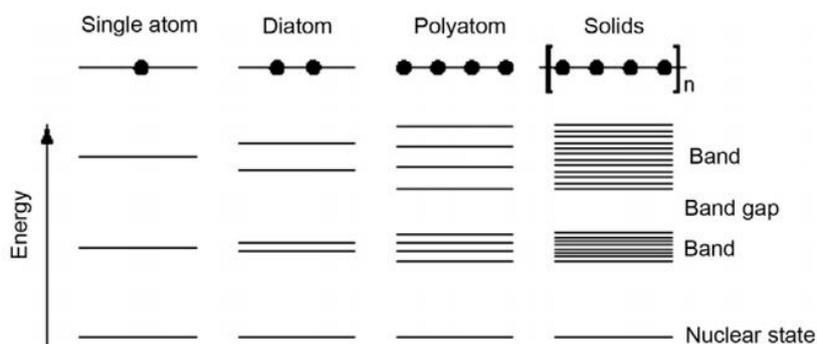


Figure I.15 : Présentation schématique des niveaux d'énergie dans un atome jusqu'à un solide.^[79]

Dans le cas d'un solide, qui est constitué d'un ensemble infini d'atome liés entre eux, un grand nombre de niveaux d'énergie se retrouvent alors proches et il devient impossible de les différencier expérimentalement. Ils sont alors qualifiés comme « bande d'énergie », que les électrons disponibles vont remplir par énergie croissante tout en respectant le principe d'exclusion de Pauli. Les niveaux susceptibles d'être occupés par un électron ne sont pas distribués homogènement, et leur répartition est définie par la densité d'état électronique $D(E)$, variant en fonction de l'énergie E . Le niveau de Fermi (E_F) est défini comme le niveau

d'énergie dont la probabilité d'occupation des électrons est de 50%. La probabilité d'occupation des niveaux d'énergie par les électrons, dépendante de la température, est définie par l'équation de Fermi-Dirac (Équation I.16).

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}} \quad \text{Équation I.16}$$

3.1.2 Propriétés électroniques

3.1.2.1 Métal, isolant et semi-conducteur

Les positions relatives de la densité d'état et du niveau de Fermi définissent en grande partie les propriétés des matériaux. Comme illustré sur la **Figure I.16**, on peut distinguer 3 grands types de comportement : métal, isolant et semi-conducteur.

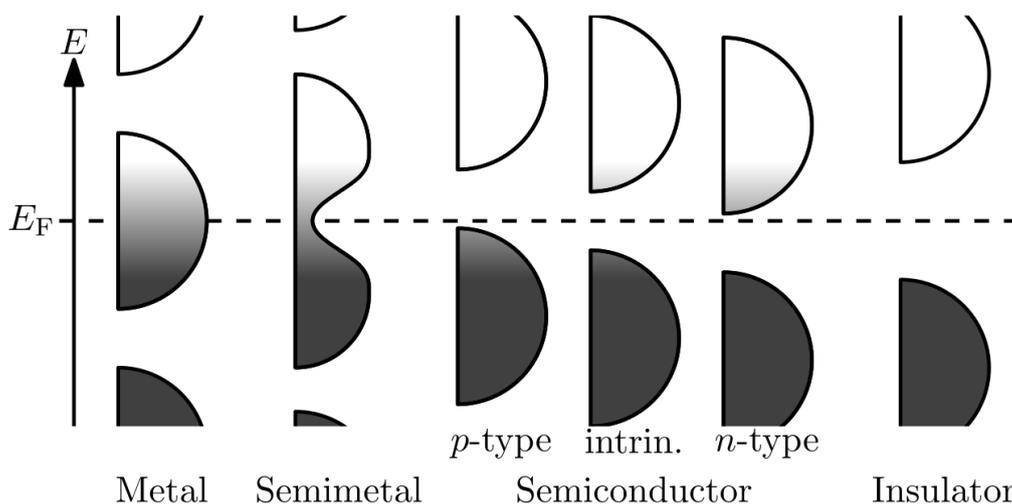


Figure I.16 : Représentation simplifiée de la densité d'état par rapport au niveau de Fermi de différents types de matériaux.^[80,81]

- Lorsque E_F est positionné dans une bande d'énergie permise, les électrons peuvent changer facilement de niveau d'énergie, ce qui leur donne une grande mobilité. On parlera alors d'un matériau conducteur (**métal**). Si la densité d'état électronique est plus faible autour du E_F , la conductivité diminue et l'on parlera de **semi-métal**.
- Lorsque E_F se situe entre deux bandes qui sont séparées par une large bande interdite (ou *band gap* ; *BG*), les électrons ne peuvent pas se déplacer d'une bande à l'autre. La dernière bande occupée par les électrons est alors totalement remplie, ce qui empêche la mobilité des charges et le matériau est **isolant**.
- Lorsque E_F se situe entre deux bandes qui sont séparées par un *band gap* de valeur plus faible. L'activation thermique de la distribution de Fermi-Dirac implique qu'une petite quantité d'électrons peut être promu dans la BC. Les porteurs de charge deviennent alors

mobiles comparés à un matériau isolant, et on parlera dans ce cas d'un **semi-conducteur**.^[82]

Un semi-conducteur ne contenant pas ou peu d'impuretés est un semi-conducteur intrinsèque. Son comportement électrique dépend alors principalement de sa structure électronique.^[83] Il présente une même concentration d'électrons (n) dans la bande de conduction que de trous (p) dans sa bande de valence. Si le semi-conducteur contient des impuretés, il est qualifié d'extrinsèque. Les impuretés (ou dopage) et défauts de réseau cristallin dans un semi-conducteur peuvent induire des niveaux localisés dans sa bande interdite.

- Si les niveaux localisés sont de type « donneur d'électron » (proches de la CB), le semi-conducteur est de type n . La concentration d'électrons est alors plus importante que la concentration de trous ($n \gg p$), et E_F se rapproche de la BC (cf : Équation I.17). Les électrons sont définis comme les porteurs de charge majoritaires et les trous comme porteurs de charge minoritaires.
- Dans le cas contraire, si les niveaux localisés sont de type « accepteur d'électron » (proches de la BV), le semi-conducteur est de type p . La concentration de trous est alors plus importante que la concentration d'électrons ($n \ll p$), E_F se rapproche de la BV (cf : **Équation I.18**), et les trous sont définis comme les porteurs de charge majoritaires et les électrons en tant que porteurs de charge minoritaires.

$$E_F = E_C - k_B T \times \log\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad \text{type } n \quad \text{Équation I.17}$$

$$E_F = E_V + k_B T \times \log\left(\frac{N_V}{N_A}\right) \quad \text{type } p \quad \text{Équation I.18}$$

Avec E_C et E_V qui sont respectivement les énergies du minimum de la BC et du maximum de la BV ; k_B est la constante de Boltzmann ; T la température ; N_C et N_V les densités d'état électronique respectives de la BC et BV ; N_D est la concentration d'atomes donneurs et N_A la concentration des atomes accepteurs.

3.1.2.2 Band gap direct et indirect

Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie (E) et un vecteur d'onde (k). Si le maximum de la BV d'un semi-conducteur et son minimum de la BC sont associés au même vecteur d'onde, on parlera d'un semi-conducteur à *band gap* direct. Dans le cas contraire, lorsque les extremums de la BV et BC ne sont pas alignés sur le même vecteur d'onde, alors on parlera de *band gap* indirect (cf : **Figure I.17**).

La nature du *band gap* est importante pour les applications qui mettent en jeu des électrons et des photons. Lors de la création d'une paire électron-trou ou leur recombinaison,

l'énergie et le vecteur d'onde doivent être obligatoirement conservés.^[78] Dans le cas du *band gap* direct, leurs conservations sont assurées, car les BV et BC possèdent le même vecteur d'onde. Tandis que pour un semi-conducteur à *band gap* indirect, la participation d'un phonon (une vibration du réseau) est nécessaire lors de la transition électronique pour conserver le même vecteur. En conséquence, le mécanisme de transition d'un *band gap* indirect fait intervenir trois particules (photon, phonon, électron) comparé à deux pour un *band gap* direct (photon, électron), ce qui explique pourquoi l'absorption de lumière et la recombinaison des porteurs de charge varient en fonction de la nature du *band gap* du semi-conducteur.^[78] Ainsi un semi-conducteur à *band gap* direct aura une plus grande absorption de la lumière, mais aussi une plus grande probabilité de recombinaison de ses charges par rapport à un *band gap* indirect.

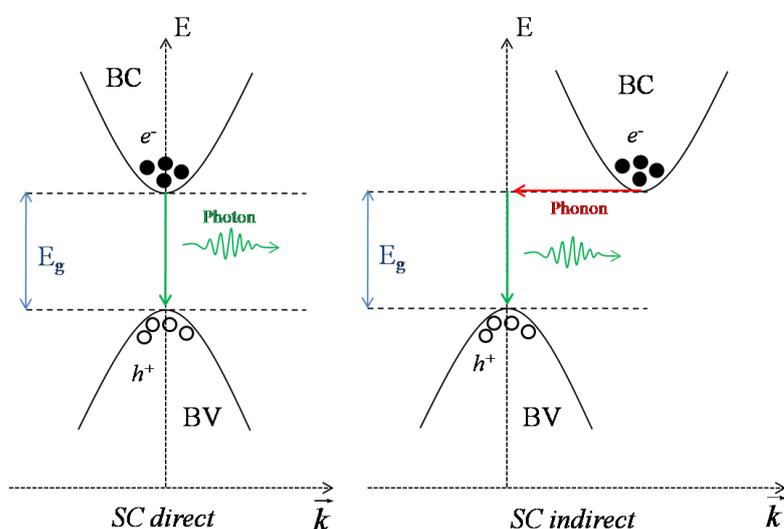


Figure I.17 : Représentation schématique de transition dans des semi-conducteurs à *band gap* direct et indirect.^[84]

3.1.3 Courbures de bande

3.1.3.1 Semi-conducteur dans le noir

Lorsque qu'un semi-conducteur est mis en contact avec un électrolyte, un mouvement d'électrons s'effectue au sein du semi-conducteur, afin d'équilibrer les potentiels électrochimiques de l'électrolyte (E_{redox}) et le niveau de Fermi du semi-conducteur. Le déplacement des électrons dans le semi-conducteur près de l'interface électrolyte/semi-conducteur peut induire une région ayant un déséquilibre de concentration entre les électrons et trous par rapport au cœur : c'est la zone de charge d'espace (ZCE). La charge de cette ZCE, d'une épaisseur entre 10 et 1000 nm,^[83] va être compensée par des ions de charge opposée à l'interface avec l'électrolyte : la couche d'Helmholtz. Trois configurations sont présentées sur la **Figure I.18** pour un semi-conducteur de type *n* qui rentre en contact avec l'électrolyte :

- Si avant le contact E_F est équivalent à E_{redox} , alors il n'y a pas d'accumulation de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Le cœur et la surface du semi-conducteur auront une concentration de porteurs similaire, résultant à un **régime de bandes plates** et une absence de ZCE.
- Si avant le contact $E_F < E_{redox}$, alors les électrons migrent du cœur du semi-conducteur vers l'électrolyte et s'accumulent dans la zone de charge d'espace. L'excès de charge dans la ZCE est compensé par des ions positifs présents dans la couche Helmholtz. Les énergies des BV et BC étant ancrées à l'interface, une courbure de bandes apparaît.^[85,86] Cette situation est définie comme le **régime d'accumulation**.
- Si avant le contact $E_F > E_{redox}$, alors des électrons migrent de l'interface électrolyte/semi-conducteur vers le cœur de matériau. Les charges positives dans la ZCE sont compensées par les ions négatifs de la couche Helmholtz, c'est le **régime d'appauvrissement**.^[87]

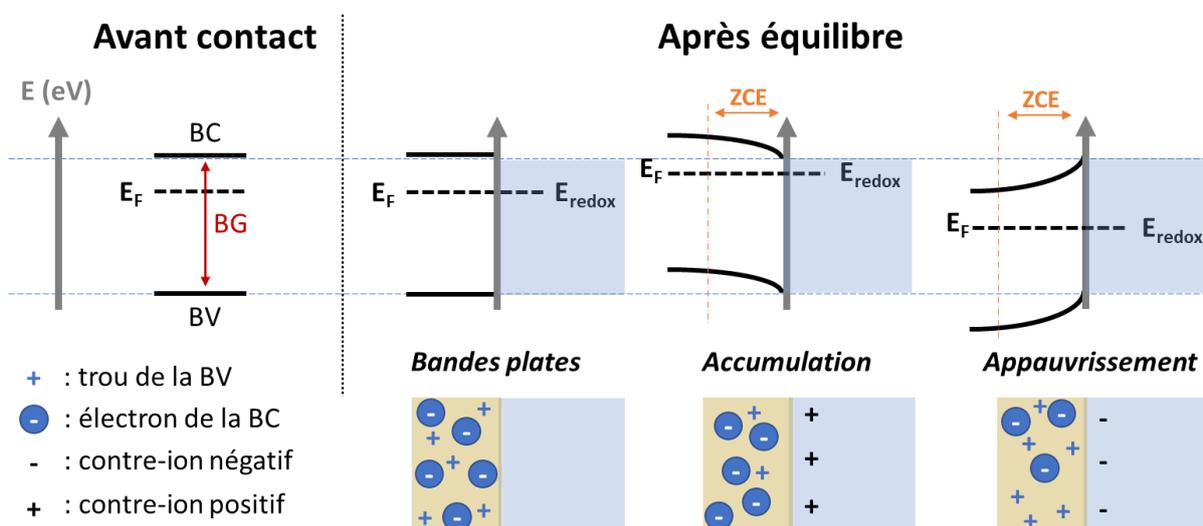


Figure I.18 : Représentation schématique de courbure de bandes d'un semi-conducteur de type n .

3.1.3.2 Semi-conducteur sous illumination

L'apparition d'une ZCE dans le semi-conducteur va favoriser la séparation des charges photogénérées, limitant leurs recombinaisons.^[83] Dans le cas d'un semi-conducteur de type n , l'illumination génère un apport d'électrons qui élève le niveau de Fermi, ce qui a pour conséquence de réduire la courbure des bandes et de diminuer la ZCE. La différence entre les niveaux de Fermi dans le noir et sous illumination est définie comme photopotential (*cf* : **Figure I.19**). Il est à noter que la photogénération de porteurs de charge dans le semi-conducteur perturbe les concentrations d' e^- et de h^+ , des quasi-niveaux de Fermi sont alors utilisés pour les décrire : $E_{F,p}$ pour les trous et $E_{F,n}$ pour les électrons.

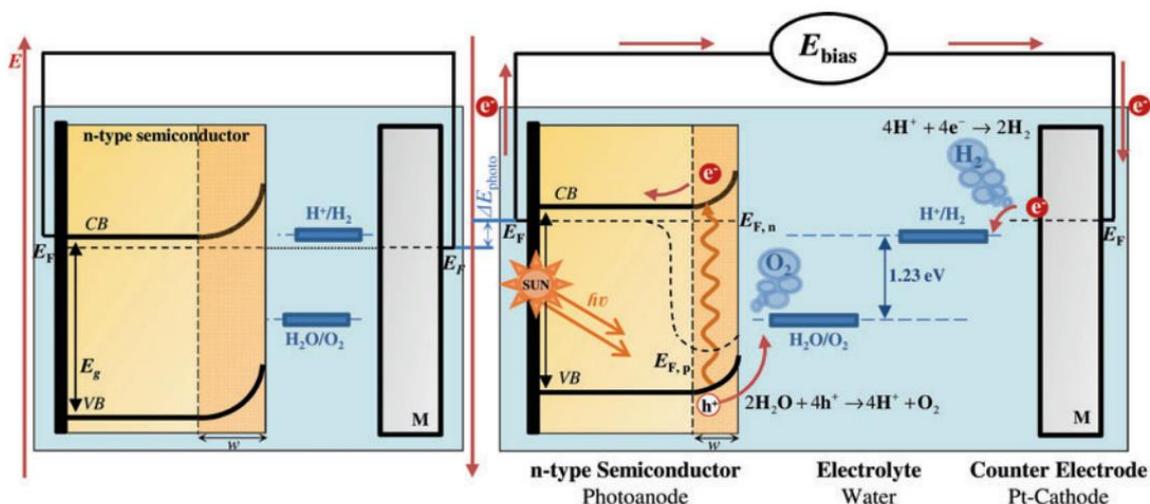


Figure I.19 : Diagramme d'énergie d'une cellule PEC photoanode/métal, dans le noir (gauche) et sous illumination (droite).^[88]

3.2 Prérequis d'une photoélectrode pour une application solaire

3.2.1 Position des bandes

Pour la réaction de dissociation de l'eau, il faut que les électrons et les trous soient suffisamment énergétiques afin de réaliser l'HER et l'OER. Ainsi la BV du semi-conducteur doit se situer à un potentiel plus oxydant que le potentiel du couple O_2/H_2O , tandis que la BC à un potentiel plus réducteur que H_2/H_2O . Par conséquent certains semi-conducteurs, bien qu'ils absorbent efficacement la lumière solaire, comme le silicium (Si), ne possèdent pas de *band gap* assez large pour le *water splitting*. En outre, d'autres semi-conducteurs comme Fe_2O_3 ou $BiVO_4$, avec une bande interdite supérieure à 1,23 eV, ne peuvent pas réaliser à eux seuls la dissociation de l'eau, car la position d'une de leurs bandes n'est pas bien située par rapport aux couples de l'eau. La **Figure I.20** représente les structures électroniques de différents semi-conducteurs reportant les positions de leurs BV et BC par rapport aux couples rédox de l'eau.

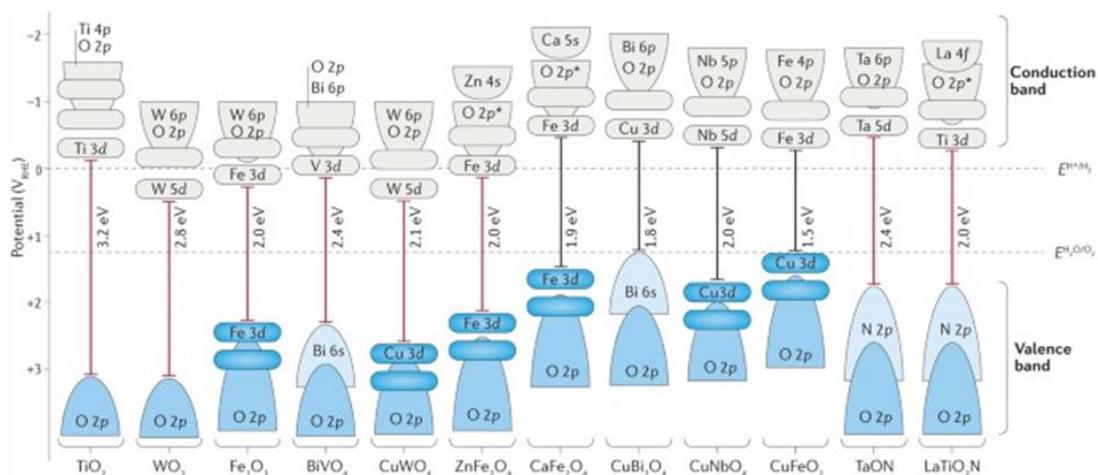


Figure I.20 : Position des bandes de différents semi-conducteurs à pH=0 par rapport aux couples rédox de l'eau.^[89]

3.2.2 Séparations des charges

La mobilité des charges dans le matériau est aussi un facteur important à considérer, car les porteurs de charge photogénérés doivent pouvoir migrer de l'intérieur du semi-conducteur jusqu'à sa surface, vers les sites de réaction. Dans une approche classique, la distance moyenne que peuvent parcourir les porteurs de charge avant de se recombiner est appelée le **libre parcours moyen**. Il dépend du temps de vie (τ) et du coefficient de diffusion (D) de la charge dans le matériau, comme présenté à l'Équation I.19.

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad \text{Équation I.19}$$

L'oxyde de fer (Fe_2O_3), jugé intéressant pour une application PEC, est très fortement limité par la dynamique de ses trous.^[90] Effectivement, leur libre parcours moyen est de seulement 4 nm, réduisant considérablement la concentration de trous disponibles pour l'OER.^[91]

Pour séparer les porteurs de charge, il est possible de diriger leurs mouvements avec une différence de potentiel dans la ZCE. Ceci peut être fait avec l'application d'un potentiel électrique ou d'un potentiel chimique (une différence de concentrations H^+ entre les compartiments des électrodes).

3.2.3 Absorption de la lumière solaire

Tous les photons du spectre solaire ne peuvent pas participer à la réaction de dissociation de l'eau. La proportion théorique de photons que le semi-conducteur peut utiliser pour cette réaction ($E_{h\nu} > 1,23 \text{ eV}$) est représentée sur la **Figure I.21** avec « J_1 ». Néanmoins, en conditions réelles, des pertes thermodynamique ($\approx 0,3\text{-}0,4 \text{ eV}$) et des surtensions ($\approx 0,4\text{-}0,6 \text{ eV}$) sont à prévoir,^[88] résultant en une valeur de bande interdite idéale pour un semi-conducteur d'environ 2 eV, dont la proportion d'absorption est représentée par « J_2 » sur la **Figure I.21**.^[92,93] Des semi-conducteurs avec un *band gap* supérieur à 2 eV ont aussi la capacité de réaliser la dissociation de l'eau, mais absorbent moins efficacement les photons du spectre solaire. C'est le cas du TiO_2 non-dopé pris comme exemple à la **Figure I.21**, qui ne peut théoriquement qu'utiliser la proportion « J_3 » du spectre solaire.

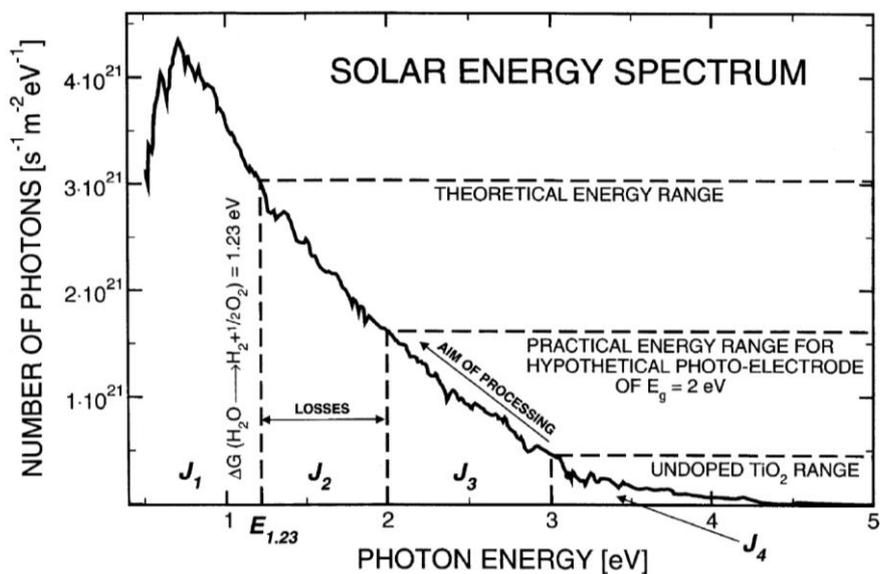


Figure 1.21 : Représentation de l'utilisation possible du spectre solaire par un semi-conducteur pour la réaction de dissociation de l'eau.^[92]

3.2.4 Stabilité et coût

La photoélectrode pour une application PEC doit répondre à différents critères déjà énoncés précédemment : avoir un prix **<150 US\$.m⁻²**, avoir une production d'hydrogène raisonnable (**STH ≥10%**, $J=8,3 \text{ mA.cm}^{-2}$) et être fonctionnelle sur une longue durée (**10 ans** de stabilité).^[94-96] C'est pourquoi les matériaux à base d'oxydes métalliques sont très étudiés, car ils sont relativement peu coûteux, généralement stables et résistants à la photocorrosion, la corrosion électrochimique, ainsi qu'à la dissolution dans l'électrolyte.^[92]

3.3 Conclusion

Pour résumer, une photoélectrode pour une application photoélectrochimique doit répondre à différents critères (optiques, catalytiques et économiques) :

- 1- Pouvoir absorber le spectre solaire efficacement.
- 2- Avoir une bonne position de ses bandes par rapport au couple de l'eau.
- 3- Avoir de bonnes propriétés électroniques : séparer et utiliser les charges efficacement.
- 4- Être stable dans le temps.
- 5- Avoir un prix abordable et une synthèse facile.

4. Optimisation de la photoanode

A présent que nous avons vu les différents prérequis nécessaires à un semi-conducteur pour une application de dissociation de l'eau photoactivée, nous allons pouvoir aborder la question des choix faits pour optimiser la photoanode utilisée pour ces travaux.

4.1 Choix du matériau dioxyde de titane

Le TiO_2 est l'un des oxydes métalliques très prometteurs pour des applications PEC.^[97] Il valide aisément les deux derniers critères de la conclusion 3.3 ci-dessus : être un matériau stable et avec un prix inférieur à 150 $\text{US}\$.m^{-2}$. Dans cette partie, nous allons voir ses propriétés et comment on peut modifier le TiO_2 , afin de les améliorer pour la photoélectrochimie.

4.1.1 Généralités

Le titane est le 22^{ème} élément du tableau périodique. Il a été découvert par William Gregor en 1791, puis nommé par Martin Heinrich « titane » en référence aux *Titans* de la mythologie grecque.^[98] C'est le 9^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre et le 5^{ème} métal.^[99] Dans le but de substituer l'oxyde de plomb (PbO) alors utilisé comme pigment, la production de dioxyde de titane (TiO_2) s'est popularisée au début du XX^{ème} siècle.^[100] Il a l'avantage de ne pas être toxique chimiquement, peu coûteux, accessible, biocompatible, d'une grande stabilité chimique et absorbe principalement dans l'ultra-violet. Le TiO_2 est très utilisé dans l'industrie, notamment pour la cosmétique^[101] en tant que composant de crème solaire et dentifrice,^[102] ainsi que comme colorant pour la peinture et l'alimentaire.^[103,104] Il a aussi d'autres applications plus techniques comme la photodégradation de polluants,^[105,106] l'élimination photoactivée d'agents toxiques ou pathogènes,^[107] l'auto-décontamination.^[108] Il peut aussi être présent dans les batteries,^[109] et dans des cellules photovoltaïques.^[110]

4.1.2 Structures cristallines

Le TiO_2 se présente majoritairement sous trois phases cristallines : le rutile, l'anatase et la brookite (cf : **Figure I.22**). L'anatase est la phase métastable du TiO_2 : sa cinétique de formation est la plus rapide, tandis que le rutile est la phase la plus stable thermodynamiquement. C'est pourquoi à basse température, le TiO_2 cristallise généralement en anatase, et au-delà de cette température la structure cristalline du TiO_2 se réorganise de manière irréversible en rutile.^[111] La brookite est une phase plus rare que les deux premières présentées, car elle est synthétisée dans des conditions extrêmes (haute pression).^[112] Toutes ces phases ont en commun d'être un assemblage d'atomes de titane (Ti^{4+}) en coordination octaédrique d'oxygène (O^{2-}). Les géométries, longueurs de liaisons et paramètres de maille de chaque phase sont reportés dans le **Tableau I.1**.^[113]

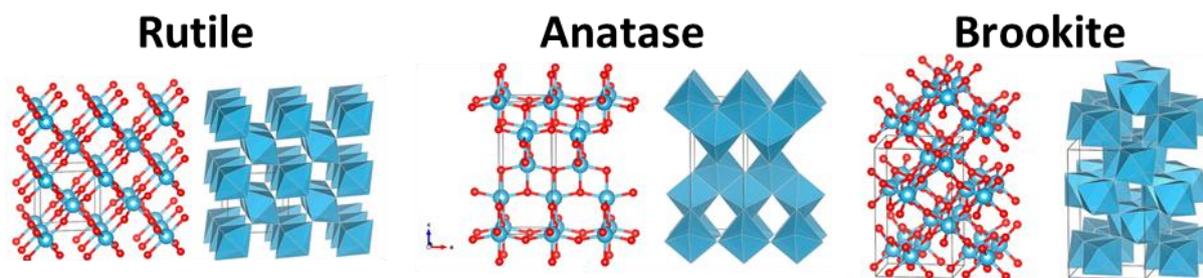


Figure I.22 : Structures de trois polymorphes du TiO_2 .^[114]

Tableau I.1 : Caractéristiques physiques des trois principales phases du TiO₂.^[113]

	Anatase	Rutile	Brookite
Système	Tétragonal	Tétragonal	Rhomboédrique
Groupe d'espace	I4 ₁ /amd	P4 ₂ /mm	Pbca
Paramètre de maille a (Å)	3,78	4,59	9,16
Paramètre de maille b (Å)	= a	= a	5,43
Paramètre de maille c (Å)	9,51	2,96	5,13
Rapport c/a	2,51	0,64	0,560
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3,83	4,24	4,17
Compacité	0,645	0,705	0,655
Bande interdite (eV)	3,2	3,0	3,3
Indice de réfraction n ₀	2,32	2,70	2,20-2,22
Constante diélectrique ε ₀	5,37	7,32	4,83-4,91
Longueur liaison Ti-O (Å)	1,93 – 1,98	1,95-1,99	1,86-2,04

4.1.3 Propriétés électroniques

Le TiO₂ est un oxyde métallique semi-conducteur de type *n*, qui possède des niveaux donneurs d'électrons dans sa bande interdite. Ils sont dus à des lacunes d'atome d'oxygène et à des atomes de Ti situés en position interstitielle dans la structure cristalline.^[83] Les trois principaux polymorphes du TiO₂ sont en théorie capables par la position de leurs bandes de valence et de conduction, de faire la réaction de dissociation de l'eau complète sans un potentiel externe appliqué.^[115,116] Ceci permet au TiO₂ de remplir la deuxième condition de la conclusion 3.3. Il est cependant à noter que le brookite et l'anatase possèdent une meilleure position de leur BC pour la réduction des protons par rapport au rutile (cf : **Figure I.23**).^[117]

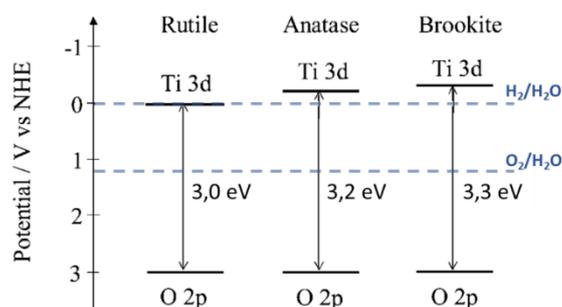


Figure I.23 : Schéma des bandes de trois polymorphes du TiO₂ par rapport aux couples de l'eau.^[117]

Il est admis que la phase anatase du TiO_2 ($E_{gap} = 3,2 \text{ eV}$) est plus active d'un point de vue photocatalytique que la phase du rutile, bien que cette dernière soit capable d'absorber plus de lumière solaire ($E_{gap} = 3,0 \text{ eV}$).^[118] Ceci peut être expliqué par le fait que l'anatase possède de meilleures propriétés électroniques.^[119] Ces différences peuvent être justifiées par différents points: **(1)** Les phases cristallines d'anatase et de rutile possèdent des surfaces différentes, ce qui implique que leurs propriétés d'adsorption et de transfert de charges sont également différentes.^[120] Effectivement l'anatase est connue pour avoir plus de groupements hydroxydes à sa surface que le rutile,^[121] pouvant piéger les porteurs de charge à la surface et prolonger leur temps de vie.^[122,123] De plus, les faces exposées les plus stables de l'anatase (110); (100) et du rutile (101); (001) ont une adsorption différentes des molécules.^[124,125] **(2)** L'anatase possède un *band gap* indirect, tandis que celui du rutile montre un comportement direct. Or, les semi-conducteurs à *band gap* indirect ont généralement des porteurs de charge avec un temps de vie plus long, toutefois, ils absorbent aussi moins de lumière.^[126] **(3)** Le transport des charges dans le matériau peut aussi varier en fonction de l'arrangement des atomes: la mobilité des porteurs de charge étant meilleure pour l'anatase.^[119] Par conséquent, avec un meilleur temps de vie et une meilleure mobilité, la diffusion des charges est meilleure dans l'anatase ($L_e \approx 1-10 \mu\text{m}$) que dans le rutile ($L_e \approx 10-100 \text{ nm}$).^[127] La phase cristalline anatase du TiO_2 a des propriétés électroniques plus intéressantes que le rutile pour une application PEC et elle a donc été sélectionnée comme matériau de base dans ces travaux.

4.2 Nanostructuration 1D

4.2.1 Optimisation de la séparation des charges

Réduire le semi-conducteur à l'échelle nanométrique permet de diminuer la distance que doivent parcourir les porteurs de charge minoritaires pour arriver à l'interface électrolyte/semi-conducteur. Ces porteurs de charge auront donc plus de chances d'éviter les recombinaisons et de participer à l'*OER*.^[128] Un autre effet bénéfique de la nanostructuration est d'augmenter le ratio de surface accessible par rapport au volume total du matériau: la surface spécifique, ce qui permet d'augmenter le nombre de sites réactifs.^[129]

4.2.2 Dimensions du matériau et diffusion des charges

La génération des paires e^-/h^+ est proportionnelle à l'intensité de la lumière,^[130] cette dernière variant en fonction la pénétration de lumière dans le matériau. Une mesure physique notable d'un matériau est la profondeur de pénétration, qui est l'inverse du coefficient d'absorption ($\delta = \alpha^{-1}$).^[131] La profondeur de pénétration ainsi que la génération des paires e^-/h^+ sont toutes deux dépendantes de la longueur d'onde du photon λ . Dans le cas du TiO_2 qui a un coefficient d'absorption élevé pour les longueurs d'onde situées dans l'UV, la longueur de pénétration de ces dernières est courte et le semi-conducteur génère donc principalement

des paires e^-/h^+ à proximité de la surface. Pour les longueurs d'onde dont le $\alpha(\lambda)$ est moins important, les longueurs de pénétration sont beaucoup plus longues, de par le fait que le TiO_2 interagit moins avec ces dernières et les paires d'électron-trou photogénérées peuvent alors être créées plus en profondeur.^[132]

4.2.2.1 Diffusion des porteurs minoritaires

Il a été reporté que pour une séparation optimale des charges dans une couche de semi-conducteur, il faut que sa profondeur de pénétration de la lumière corresponde à la distance moyenne de diffusion de ses porteurs de charge minoritaires (notée à la **Figure I.24** : L_{h^+} dans le cas d'un semi-conducteur de type n).^[133] C'est une restriction pour un matériau tel qu'une couche d'oxyde, car souvent la diffusion des porteurs minoritaires est faible par rapport à la profondeur de pénétration de la lumière. C'est pourquoi l'utilisation de nanostructures comme un agrégat de nanoparticules (NPs) ou des nanotubes (NTs) est intéressante pour la séparation des charges. Effectivement, les diamètres des NPs ou l'épaisseur des parois des NTs peuvent être adaptés en fonction de la distance qu'ont à parcourir les porteurs de charge minoritaires, idéalement égale à 2 fois la distance de diffusion de la charge. Ainsi les porteurs minoritaires, photogénérés à une distance plus grande que la profondeur de pénétration, peuvent facilement atteindre une interface semi-conducteur/électrolyte et être utilisés pour réaliser la réaction d'oxydation.

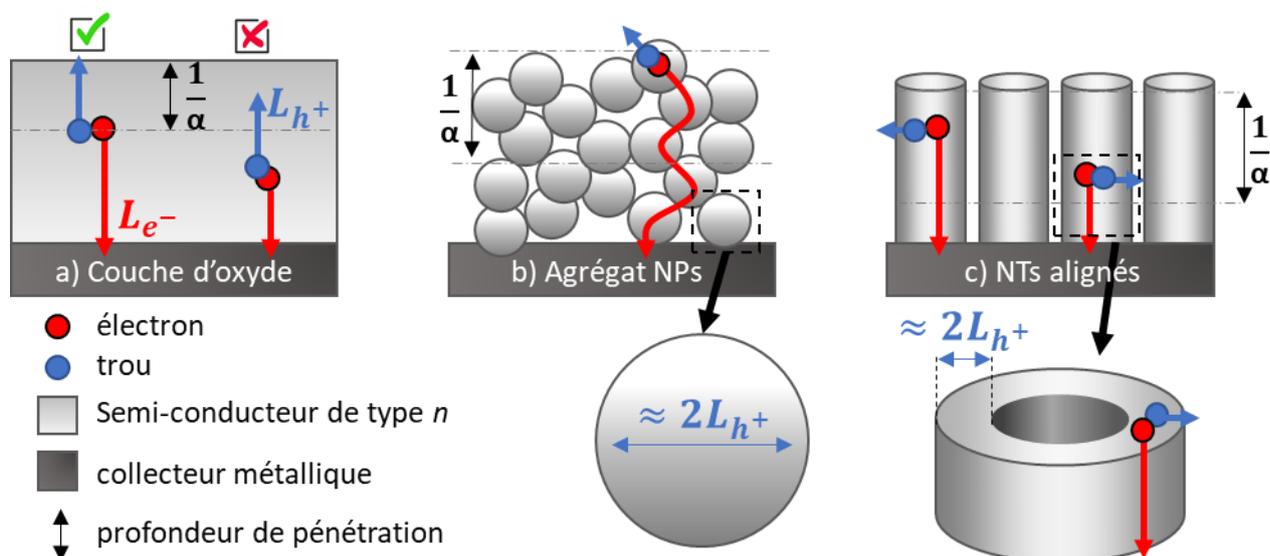


Figure I.24 : Schémas du parcours des porteurs de charge dans différentes structures de photoanodes.

4.2.2.2 Diffusion des porteurs majoritaires

Dans une cellule PEC à la photoanode, le semi-conducteur est relié à un matériau conducteur qui permet de collecter les électrons générés afin de les transférer à la cathode où se déroule l'HER. Dans la configuration de la **Figure I.24** où des NPs sont déposées sur un

collecteur métallique, si un électron est photogénéré sur une particule non-adjacente à la partie métallique, il doit migrer de NP en NP en passant par des joints de grains pour atteindre le collecteur d'électrons, ce qui augmente sa probabilité de recombinaison.^[134] De plus pour des NTs alignés orthogonalement au substrat, les diffusions des porteurs de charge minoritaires et majoritaires se font sur des axes perpendiculaires,^[128] limitant leurs recombinaisons. La structure de nanotubes est donc privilégiée pour une application PEC, car elle permet une bonne séparation et utilisation des porteurs de charge (majoritaires et minoritaires).^[135,136]

4.2.2.3 Influence de l'épaisseur du film photoactif

Considérant les phénomènes décrits précédemment, la longueur optimale des films de NPs ou de NTs est donc un compromis entre l'absorption du matériau et de la longueur de diffusion des porteurs de charge majoritaires dans celui-ci. Sur la **Figure I.25**, trois situations sont présentées : **a)** Les NTs sont trop courts pour collecter efficacement la lumière irradiée. **b)** La longueur des NTs est optimale, car la lumière est correctement absorbée tandis que les électrons photogénérés peuvent être collectés. **c)** Les NTs sont trop longs, la lumière est absorbée efficacement par le semi-conducteur, mais les électrons ont un trajet trop long à parcourir jusqu'au collecteur métallique.

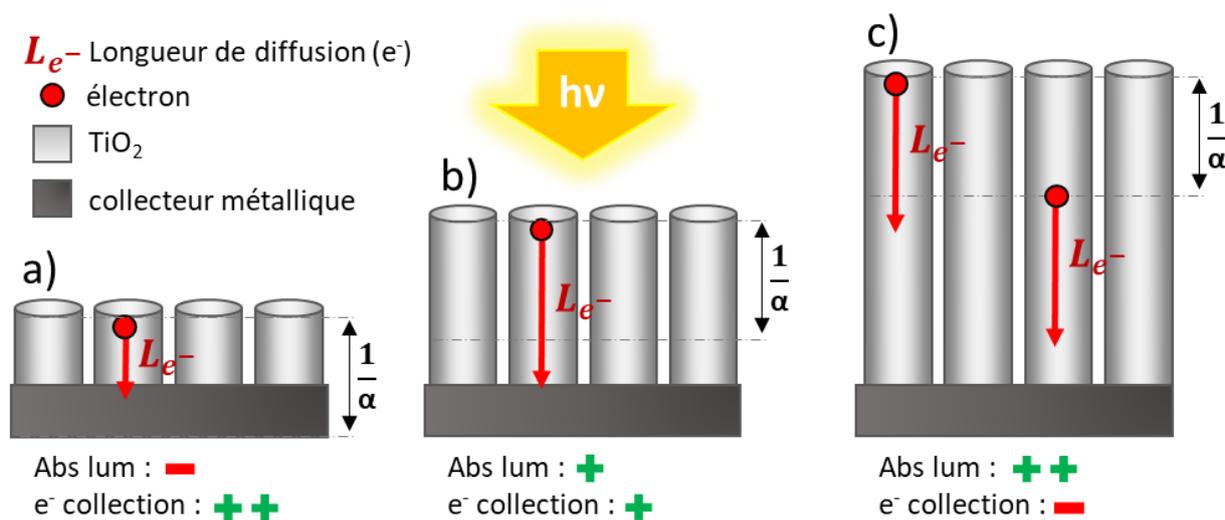


Figure I.25 : Schéma représentant le compromis entre l'absorption de la lumière et la collecte des électrons pour des nanotubes de différentes longueurs.

En conclusion, nanostructurer le matériau permet de pouvoir augmenter son épaisseur afin d'absorber plus de lumière sans impacter la diffusion des charges dans celui-ci. Une structure de nanotubes ayant une épaisseur adaptée favorise la séparation des porteurs de charge. Ainsi 4 des 5 conditions, qui déterminent si un semi-conducteur peut être efficace pour générer de l'hydrogène à partir de l'eau, peuvent être remplies par des nanotubes de TiO_2 avec une structure cristalline d'anatase.

Cependant la dernière condition est de pouvoir absorber efficacement la lumière solaire, mais le TiO_2 de par son *band gap* de 3,2 eV absorbe principalement dans l'ultra-violet, ce qui ne représente qu'environ 5% du spectre solaire. Par conséquent, sa valeur maximale *STH* théorique est de 1,3%, ce qui n'est pas assez élevé par rapport au *STH* de 10% requis. Toutefois, la grande stabilité du TiO_2 va permettre de le modifier chimiquement pour étendre son absorption de lumière dans le visible, ce qui permettrait d'obtenir un matériau viable pour une application de génération d'hydrogène.

4.3 Modification chimique par dopage

Insérer des hétéroatomes dans la structure cristalline du TiO_2 peut conduire à une apparition de niveaux d'énergie localisés situés dans la bande interdite du semi-conducteur. Ces niveaux localisés peuvent permettre l'absorption de photons de plus basse énergie, résultant en un matériau capable d'absorber plus efficacement dans le visible.^[137] On parlera alors de « dopage » de matériau.

4.3.1 Dopage simple

4.3.1.1 Principe

Le dioxyde de titane, comme la plupart des oxydes métalliques, a sa bande de valence qui est formée à partir des niveaux d'énergie 2p de l'oxygène et sa bande de conduction à partir des niveaux d'énergie du métal, ici Ti 3d.^[83] Une distinction est faite entre les dopants visant à substituer les ions négatifs O^{2-} : c'est le dopage anionique et les dopants qui visent à substituer le Ti^{4+} : le dopage cationique (cf : **Figure I.26**).

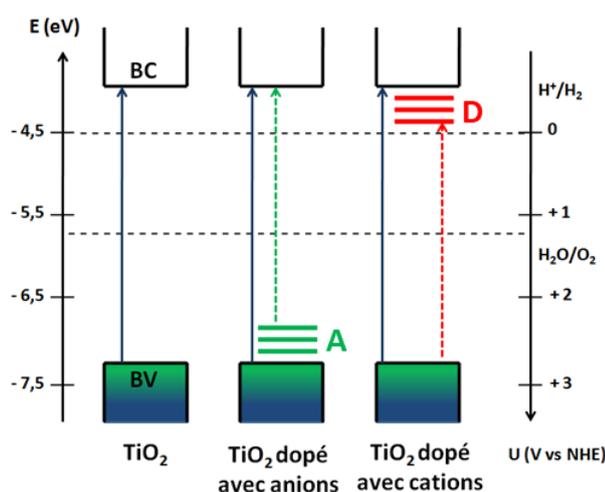


Figure I.26 : Structures de bande du TiO_2 anatase non-dopé, avec un dopage anionique et avec un dopage cationique où A sont des atomes accepteurs d'électrons et D donneurs.^[84]

4.3.1.2 Dopage cationique

Le dopage cationique permet de former un état intermédiaire en dessous du minimum de la bande de conduction. Pour le dopage cationique du TiO_2 , plusieurs espèces sont

reportées dans la littérature comme le V, Cr, Mn, Fe, Sn, Mo, Ru, Os, Re et Rh,^[105,137–141] qui résultent en de meilleures performances en photocatalyse pour la dégradation d'espèces organiques.^[138] Toutefois, dans le cas d'une application de production d'hydrogène avec du TiO₂, insérer des niveaux d'énergie en dessous de la bande de conduction afin d'augmenter l'absorption du spectre solaire n'est pas pertinente.^[142] Effectivement, si le niveau d'énergie de la BC est diminué dans le cas du TiO₂, les électrons situés dans cette dernière ne seront plus assez énergétiques pour réaliser l'HER.

4.3.1.3 Dopage anionique

Le dopage anionique, insère lui des niveaux au-dessus de la bande de valence. Dans le cas du TiO₂ cela est plus intéressant, car l'énergie des trous de la BV est largement assez oxydante par rapport au couple O₂/H₂O, ce qui permet donc de pouvoir augmenter l'énergie de la BV sans faire obstacle à la réaction d'évolution de l'oxygène. Différentes espèces dopantes sont envisageables comme le S, C, N, F, P et B. Parmi eux, le dopage par azote (N) est privilégié, car il a la particularité d'introduire des niveaux d'énergie N 2p proche de la BV du TiO₂ qui peuvent se superposer avec les niveaux O 2p.^[143] On distingue deux types d'additions d'espèces dopantes dans une structure cristalline : **(1)** le dopage substitutionnel, où l'atome va prendre la place d'un atome d'O dans la structure du TiO₂. **(2)** Le dopage interstitiel, où l'atome dopant va s'insérer entre les atomes de la maille cristalline.

Les insertions interstitielles et substitutionnelles d'azote conduisent respectivement à des niveaux N 2p situés à 0,73 eV et 0,14 eV par rapport au maximum de la bande de conduction du TiO₂,^[144] permettant d'augmenter l'absorption dans le visible du matériau. Il a été reporté que l'azote se place préférentiellement dans les sites interstitiels par rapport aux sites substitutionnels (dû à une barrière d'énergie de 2,34 eV pour substituer O par N).^[145] Puis, après saturation des sites interstitiels (reportée à 1,53%_{at}),^[142] les atomes d'azote vont se localiser dans les sites de substitutions.

L'ajout d'atomes N³⁻ substitutionnels induit par ailleurs des lacunes d'oxygène, qui ajoutent un supplément de niveaux accepteurs proches de la BV participant à l'augmentation de l'absorption de la lumière visible. Les dopants N et les lacunes d'oxygène favorisent l'absorption de photons peu énergétiques. Cependant, ces états localisés sont connus pour être des centres de recombinaison des porteurs de charge, car ces derniers y ont une mobilité réduite.^[146]

Par conséquent, la diffusion des charges est impactée. Or celle-ci est essentielle pour une activité photocatalytique efficace. C'est pourquoi il a été reporté que : bien qu'un dopage anionique permette une amélioration significative de l'absorption de lumière visible, l'augmentation globale de l'activité photocatalytique du matériau, reste mineure, voire est diminuée.^[147]

4.3.2 Co-dopage et co-alliage

Afin de limiter les défauts dans la structure, qui agissent comme centres de recombinaison, une solution est de compenser les charges des espèces dopantes ajoutées en introduisant à la fois un dopage anionique et un dopage cationique, on parlera alors de co-dopage. En introduisant en quantité stœchiométrique des dopage anions (A^{n-}) et des cations (M^{n+}), les charges dans la structure sont compensées comme le décrit l'Équation I.20.^[148]



Un autre avantage de ce type de dopage est qu'il permet d'insérer des espèces dopantes en plus grande quantité comparé à un simple monodopage. Cela peut résulter en un continuum entre les états introduits N 2p et les niveaux O 2p de la bande de valence et permettre de réduire les états localisés. En formant un continuum d'énergie, les charges peuvent se mouvoir plus librement, ce qui inhibe les centres de recombinaison (cf : **Figure I.27**). On parlera dans ce cas là d'une diminution de la bande interdite et on définira ce matériau comme un « co-alliage », car sa teneur en espèces dopantes est supérieure à la définition usuelle du dopage.

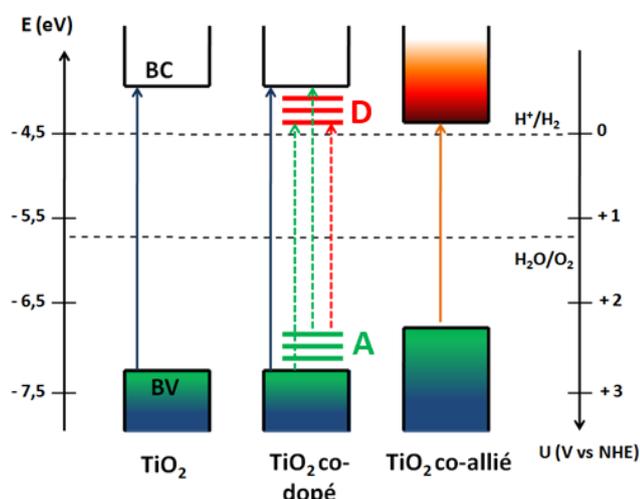


Figure I.27 : Structures de bandes du TiO_2 , TiO_2 co-dopé et du TiO_2 co-allié.^[84]

Le choix de l'ion dopant cationique pour une application de dissociation de l'eau, doit se porter sur les atomes possédant des niveaux d'énergie plus élevés que le Ti 3d, car l'objectif ici est uniquement de compenser la charge anionique et non d'introduire des niveaux d'énergie sous la bande de conduction. Le groupe Yin et al. a déterminé par calcul DFT (*density functional theory*) des candidats potentiels pour un co-dopage du TiO_2 anatase pour une application de dissociation de l'eau. En prenant en compte les charges, diamètres et les énergies des orbitales des espèces dopantes calculées par DFT par rapport au Ti et au O (cf : **Figure I.28**), plusieurs combinaisons de dopage anionique et cationique ont été analysées. Ils

ont conclu que (Mo-N) et (W-N) sont les meilleures combinaisons accepteur-donneur, pour une concentration faible de dopant. D'un autre côté, pour une forte concentration de dopants insérés, ce sont (Ta-N) et (Nb-N) pour lesquels les combinaisons ont été déterminées comme étant les plus performantes pour une amélioration PEC de la dissociation de l'eau avec le TiO₂. Il a été observé expérimentalement pour du TiO₂, que les combinaisons (Mo-N), (Ta-N) et (Nb-N) permettent d'étendre l'absorption du matériau dans le visible sans toutefois avoir de diminution d'activité dans l'UV (signe de limitation de la présence de défauts et centres de recombinaison).^[148–150]

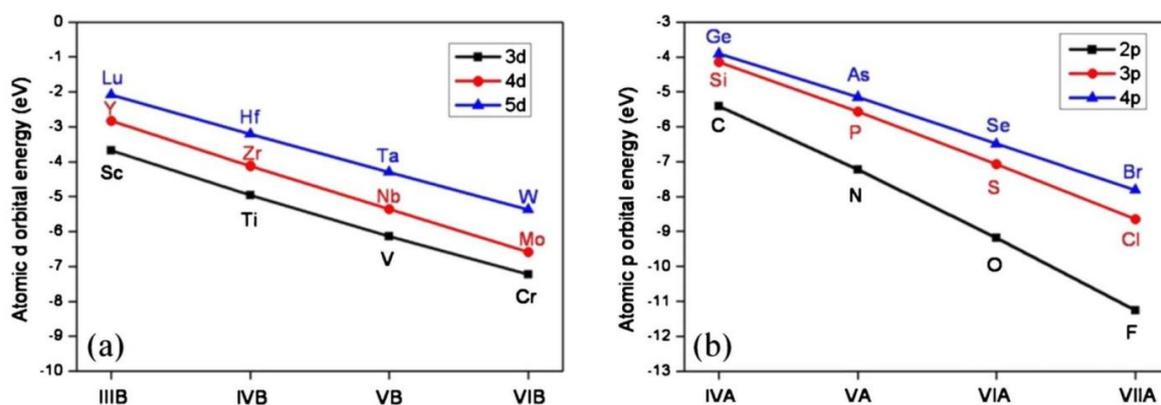


Figure 1.28 : Représentation des énergies des orbitales de différents candidats pour un dopage cationique (a) et anionique (b) du TiO₂ calculée par DFT (Density Functional Theory).^[151]

En conclusion, la méthode de co-alliage offre de nombreux avantages permettant de former à partir du TiO₂ un nouveau matériau capable d'absorber plus efficacement le spectre solaire, tout en limitant l'impact négatif du dopage sur la diffusion des charges. Le matériau utilisé dans cette thèse sera donc du dioxyde de titane co-allié par des anions (N) et des cations (Ta / Nb).

4.3.3 Impact du dopage sur les propriétés du matériau

Il a été vu que l'insertion d'espèces dopantes fait varier les propriétés du matériau. Effectivement, par une modification chimique, l'absorption de lumière, la diffusion et le transfert des charges,^[137,152] ainsi que la courbure de bandes du semi-conducteur,^[72] peuvent être impactées. Les propriétés du matériau vont donc varier en fonction du dopage. Dans le cas du co-alliage, un grand nombre de combinaisons est possible en termes de nature et de concentration des espèces dopantes anioniques et cationiques. Chaque combinaison va avoir son propre impact sur les propriétés du matériau formé, notamment l'absorption de la lumière et la diffusion des porteurs de charge.

4.4 Conclusion

Il a été vu qu'afin d'obtenir une photoélectrode performante pour une application PEC de dissociation de l'eau, le matériau utilisé doit répondre à différents critères : **(1)** Absorber la lumière solaire. **(2)** Posséder une bonne position des bandes par rapport au couple de l'eau. **(3)** Avoir une bonne diffusion de ses charges. **(4)** Présenter une excellente stabilité. **(5)** Avoir un prix accessible.

Pour ces travaux, il a été choisi d'utiliser des nanotubes de TiO_2 cristallisés en anatase, car ces derniers possèdent de bonnes propriétés requises pour un matériau solaire et remplissent 4 des 5 critères énoncés. Sa limitation reste de pouvoir absorber efficacement la lumière solaire, de par son large *band gap*. Néanmoins, la grande stabilité du TiO_2 va permettre de modifier le matériau chimiquement en réalisant un dopage, afin d'étendre sa photoactivité dans le visible. Il a été vu que la stratégie de co-alliage avec des atomes d'azote, de niobium ou de tantale pourrait s'avérer efficace pour remplir le dernier critère requis pour obtenir en théorie une photoanode idéale à des fins de génération d'hydrogène à partir de l'énergie solaire.

Un accent a été mis sur le fait que l'épaisseur du film de nanotubes est un facteur important sur l'efficacité PEC du matériau. Une longueur de nanotube optimale existe, qui est un compromis entre les propriétés d'absorption de la lumière et de diffusion des porteurs de charge du matériau. Par ailleurs, il a aussi été vu que l'insertion de dopant impacte ces deux propriétés. Il est donc évident que le dopage aura une influence sur l'épaisseur optimale du matériau. Cependant, de nombreuses combinaisons de dopage existent pour un matériau co-allié, en termes de natures et concentrations des espèces dopantes. Ces nombreuses combinaisons impactent à leur manière les propriétés du matériau. Par conséquent, chaque matériau dopé aura sa propre valeur d'épaisseur de film optimale.

Or déterminer les épaisseurs optimales pour toutes ces différentes compositions peut se révéler couteux en temps et en matériel, si cela est fait par synthèses et caractérisations de plusieurs électrodes de longueur de NTs différentes pour chaque dopage. D'où l'intérêt de développer une méthode permettant de caractériser rapidement la longueur optimale d'un matériau. Le développement d'une telle méthode fait partie intégrante des objectifs de cette thèse.

5. Objectifs de la thèse

L'objectif de la thèse est d'étudier l'impact de modifications morphologiques et électroniques sur l'efficacité de photoconversion des nanotubes de TiO_2 .

Pour ce faire, nous allons voir dans le **deuxième chapitre** comment le TiO_2 a été structuré en nanotubes au moyen d'une synthèse électrochimique. Puis nous étudierons l'influence de la morphologie des TiO_2 -NTs sur leur photoconversion et comment une

longueur optimale pour les TiO₂-NTs a été déterminée, aux moyens des caractérisations de voltamétrie cyclique et de rendement quantique externe.

Dans un second temps, nous allons voir comment les dopages anionique (N) et cationique (Nb ou Ta) ont été introduits dans la maille des TiO₂-NTs. Une approche de co-alliage a été employée, visant à introduire en quantité stœchiométrique des hétéroatomes de charges opposées. Ces matériaux formés seront ensuite caractérisés pour observer leurs morphologies et dimensions. Des analyses pour déterminer l'absorbance, la composition chimique et la structure cristalline des nanotubes formés seront menées. Nous allons ensuite observer l'impact des modifications électroniques sur les propriétés d'absorption du matériau co-allié, ainsi que l'élargissement de sa photoréponse dans le domaine du visible.

L'insertion de dopants influant sur les propriétés d'absorption et de diffusion des porteurs de charge au sein de la photoélectrode, nous allons donc voir comment ces différentes modifications électroniques apportées au TiO₂ vont impacter les longueurs optimales des NTs dans le **troisième chapitre**.

Pour ce faire, nous verrons en premier l'élaboration de la méthode de caractérisation rapide de la longueur optimale des NTs. Cette dernière requiert (i) un échantillon possédant un gradient de longueur de nanotubes et (ii) une méthode de caractérisation photoélectrochimique localisée. Nous verrons donc la méthode de synthèse originale qui a été développée durant ces travaux, permettant d'obtenir différentes longueurs de NTs sur une seule électrode. En parallèle, le système de caractérisation localisée assemblé et optimisé pendant la thèse sera présenté.

Cette méthode de caractérisation rapide sera ensuite appliquée pour différents types de matériau (non-dopé, dopé et co-allié) et les longueurs optimales en fonction du dopage seront déterminées. Après avoir obtenu des résultats sur l'évolution de la réponse PEC des différents matériaux en fonction de leurs longueurs de NTs, nous allons aborder comment des modélisations ont été appliquées, afin d'extraire de ces résultats des informations sur les propriétés de diffusion des porteurs de charge et d'absorption de la lumière des matériaux en fonction de leur dopage.

6. Bibliographie :

- [1] Gapminder DATA.
- [2] M. Roser, H. Ritchie, E. Ortiz-Ospina, *Our World Data* **2019**.
- [3] P. Gerland, A. E. Raftery, H. ev ikova, N. Li, D. Gu, T. Spoorenberg, L. Alkema, B. K. Fosdick, J. Chunn, N. Lalic, G. Bay, T. Buettner, G. K. Heilig, J. Wilmoth, *Science* **2014**, *346*, 234.
- [4] H. Ritchie, M. Roser, *Our World Data* **2014**.
- [5] British Petroleum, *BP Statistical Review of World Energy 2019*.
- [6] IEA Online Data Services. World Energy Balances.
- [7] I. Dincer, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2000**, *4*, 157.
- [8] I. Dinçer, C. Zamfirescu, *Sustainable energy systems and applications*, Springer US, Berlin, **2011**.
- [9] R. Hannah, M. Roser, *CO₂ and Greenhouse Gas Emissions*, Our World in Data, **2020**.
- [10] A. J. Coale, *Science* **1970**, *170*, 428.
- [11] U.S. Energy Information Administration, **2020**.
- [12] K. R. Rao, *Wind Energy for Power Generation: Meeting the Challenge of Practical Implementation*, Springer Nature, **2019**.
- [13] C. L. Archer, *J. Geophys. Res.* **2005**, *110*, D12110.
- [14] M. Bilgili, A. Yasar, E. Simsek, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 905.
- [15] J. Limberger, T. Boxem, M. Pluymaekers, D. Bruhn, A. Manzella, P. Calcagno, F. Beekman, S. Cloetingh, J.-D. van Wees, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 961.
- [16] B. Viswanathan, *Energy sources: fundamentals of chemical conversion processes and applications*, Elsevier, Amsterdam ; Boston, **2017**.
- [17] A. Dhahi, *Renewable Power Generation Costs in 2017*, IRENA (2018), **2018**.
- [18] R. Perez, M. Perez, **2009**, *50*.
- [19] S. Yun, Y. Qin, A. R. Uhl, N. Vlachopoulos, M. Yin, D. Li, X. Han, A. Hagfeldt, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 476.
- [20] R. Právālie, C. Patriche, G. Bandoc, *J. Clean. Prod.* **2019**, *209*, 692.
- [21] CAISO, *What the duck curve tells us about managing a green grid*, **2016**.
- [22] V. M. Fthenakis, T. Nikolakakis, In *Comprehensive Renewable Energy* (Ed.: Sayigh, A.), Elsevier, Oxford, **2012**, pp. 199–212.
- [23] B. Kroposki, B. Johnson, Y. Zhang, V. Gevorgian, P. Denholm, B.-M. Hodge, B. Hannegan, *IEEE Power Energy Mag.* **2017**, *15*, 61.
- [24] M. Zinaddinov, S. Mil'shtein, **2019**.
- [25] Noé van Hulst, *The clean hydrogen future has already begun – Analysis*, **2019**.
- [26] D. Rowe, S. Sayeef, G. Platt, In *Future of Utilities Utilities of the Future* (Ed.: Sioshansi, F. P.), Academic Press, Boston, **2016**, pp. 129–150.
- [27] K. H. Solangi, M. R. Islam, R. Saidur, N. A. Rahim, H. Fayaz, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 2149.
- [28] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15729.
- [29] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J. K. Stolarczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7372.
- [30] O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. LaTempa, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 731.
- [31] W. Grochala, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 264.
- [32] E. Vangioni, M. Cassé, *Front. Life Sci.* **2017**, *10*, 84.
- [33] G. Marban, T. Valdés-Solís, *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32*, 1625.
- [34] D. E. Demirocak, In *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Hydrogen Production, Storage, and Utilization* (Eds.: Chen, Y.-P.; Bashir, S.; Liu, J. L.), Springer, Berlin, Heidelberg, **2017**, pp. 117–142.
- [35] G. Gondor, Pour le stockage de l'hydrogène : Analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir. phdthesis, Université de Franche-Comté, **2008**.
- [36] The Future of Hydrogen – Analysis, IEA, Paris, **2019**.
- [37] B. Sørensen, G. Spazzafumo, In *Hydrogen and Fuel Cells (Third Edition)* (Eds.: Sørensen, B.; Spazzafumo, G.), Academic Press, **2018**, pp. 5–105.
- [38] F. Barbir, In *PEM Fuel Cells (Second Edition)* (Ed.: Barbir, F.), Academic Press, Boston, **2013**, pp. 469–508.
- [39] A. J. (Texas A. and M. U. (US)) Appleby, F. R. (Univ of T. (CA)) (Foulkes, **1988**.
- [40] C. M. White, R. R. Steeper, A. E. Lutz, *Int. J. Hydrog. Energy* **2006**, *31*, 1292.
- [41] M. Balat, *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, *33*, 4013.
- [42] M. Voldsund, K. Jordal, R. Anantharaman, *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41*, 4969.
- [43] CEA : Le stockage embarqué de l'hydrogène., Les clefs CEA, **2004**.
- [44] G. Petitpas, Étude du reformage d'hydrocarbures liquides assisté par plasma hors-équilibre pour la production de gaz de synthèse. thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, **2008**.
- [45] D. S. Newsome, *Catal. Rev.* **1980**, *21*, 275.

- [46] H. Balat, E. Kırtay, *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 7416.
- [47] T. A. Milne, C. C. Elam, R. J. Evans, *Hydrogen from biomass: state of the art and research challenges*, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), **2002**.
- [48] R. Rugescu, *Application of Solar Energy*, BoD – Books on Demand, **2013**.
- [49] A. Duigou, J. Borgard, B. Larousse, D. Doizi, R. Allen, B. Ewan, G. Hpriestman, R. Elder, R. Devonshire, V. Ramos, *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32*, 1516.
- [50] B. Yildiz, M. S. Kazimi, *Int. J. Hydrog. Energy* **2006**, *31*, 77.
- [51] S. T. Revankar, In *Storage and Hybridization of Nuclear Energy*, Elsevier, **2019**, pp. 49–117.
- [52] G. F. Naterer, I. Dincer, C. Zamfirescu, *Hydrogen Production from Nuclear Energy*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [53] I. Roger, M. A. Shipman, M. D. Symes, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0003.
- [54] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *29*, 573.
- [55] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, S. Few, *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 30470.
- [56] The Future of Hydrogen – Analysis, .
- [57] P. Larscheid, L. Lück, A. Moser, *Renew. Energy* **2018**, *125*, 599.
- [58] K. J. Balkus, In *New and Future Developments in Catalysis* (Ed.: Suib, S. L.), Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 213–244.
- [59] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446.
- [60] D. Leung, X. Fu, C. Wang, M. Ni, M. K. H. Leung, X. Wang, *ChemSusChem* **2010**, *0*, 1.
- [61] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [62] B. Alfaifi, H. Ullah, S. Alfaifi, A. Tahir, T. Mallick, *Veruscript Funct. Nanomater.* **2018**, *2*, BDJOC3.
- [63] H. Dotan, N. Mathews, T. Hisatomi, M. Grätzel, A. Rothschild, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3330.
- [64] S. Wang, G. Liu, L. Wang, *Chem. Rev.* **2019**, *119*.
- [65] A. Thakur, D. Ghosh, P. Devi, K.-H. Kim, P. Kumar, *Chem. Eng. J.* **2020**, *397*, 125415.
- [66] S. Hu, C. Xiang, S. Haussener, A. D. Berger, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2984.
- [67] P. Varadhan, H.-C. Fu, Y.-C. Kao, R.-H. Horng, J.-H. He, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1.
- [68] E. Verlage, S. Hu, R. Liu, R. J. R. Jones, K. Sun, C. Xiang, N. S. Lewis, H. A. Atwater, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3166.
- [69] D. Kang, J. L. Young, H. Lim, W. E. Klein, H. Chen, Y. Xi, B. Gai, T. G. Deutsch, J. Yoon, *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17043.
- [70] J. L. Young, M. A. Steiner, H. Döscher, R. M. France, J. A. Turner, T. G. Deutsch, *Nat. Energy* **2017**, *2*, 1.
- [71] W.-H. Cheng, M. H. Richter, M. M. May, J. Ohlmann, D. Lackner, F. Dimroth, T. Hannappel, H. A. Atwater, H.-J. Lewerenz, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 1795.
- [72] H. Narayanan, B. Viswanathan, K. R. Krishnamurthy, H. Nair, In *Solar Hydrogen Production*, Elsevier, **2019**, pp. 419–486.
- [73] A. Rothschild, H. Dotan, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 45.
- [74] X. Shi, H. Jeong, S. J. Oh, M. Ma, K. Zhang, J. Kwon, I. T. Choi, I. Y. Choi, H. K. Kim, J. K. Kim, J. H. Park, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11943.
- [75] J. H. Kim, J.-W. Jang, Y. H. Jo, F. F. Abdi, Y. H. Lee, R. van de Krol, J. S. Lee, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13380.
- [76] J. Jia, L. C. Seitz, J. D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J. W. D. Ng, T. Bilir, J. S. Harris, T. F. Jaramillo, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13237.
- [77] S. Ardo, D. Fernandez Rivas, M. A. Modestino, V. Schulze Greiving, F. F. Abdi, E. Alarcon Llado, V. Artero, K. Ayers, C. Battaglia, J.-P. Becker, D. Bederak, A. Berger, F. Buda, E. Chinello, B. Dam, V. Di Palma, T. Edvinsson, K. Fujii, H. Gardeniers, H. Geerlings, S. M. H. Hashemi, S. Haussener, F. Houle, J. Huskens, B. D. James, K. Konrad, A. Kudo, P. P. Kunturu, D. Lohse, B. Mei, E. L. Miller, G. F. Moore, J. Muller, K. L. Orchard, T. E. Rosser, F. H. Saadi, J.-W. Schütttauf, B. Seger, S. W. Sheehan, W. A. Smith, J. Spurgeon, M. H. Tang, R. van de Krol, P. C. K. Vesborg, P. Westerik, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 2768.
- [78] C. Ngô, H. Ngô, *Physique des semi-conducteurs*, Dunod, Paris, **2012**.
- [79] D. Shi, Z. Guo, N. Bedford, In *Nanomaterials and Devices* (Eds.: Shi, D.; Guo, Z.; Bedford, N.), William Andrew Publishing, Oxford, **2015**, pp. 1–23.
- [80] Nanite, *Band structure diagrams for metal, semimetal, semiconductor and insulator*, **2013**.
- [81] Z. Raheem, *Kittel, Charles - Introduction To Solid State Physics 8Th Ed*, **2019**.
- [82] C. Jiang, S. J. A. Moniz, A. Wang, T. Zhang, J. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4645.
- [83] N. Satō, *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*, Elsevier, Amsterdam ; New York, **1998**.
- [84] Thomas FAVET, Conversion de l'énergie solaire en carburant H₂ par photoélectrolyse de l'eau sur des nanomatériaux hybrides à base de TiO₂/nanoparticules. Chimie / Matériaux - Photoélectrochimie, université de Strasbourg, Strasbourg, **2019**.
- [85] N. Guijarro, M. S. Prévot, K. Sivula, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15655.
- [86] Z. Zhang, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5520.

- [87] Basic Theories of Semiconductor Electrochemistry, In *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*, Kluwer Academic Publishers, Boston, **2004**, pp. 1–43.
- [88] P. Dias, A. Mendes, In *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology* (Ed.: Meyers, R. A.), Springer, New York, NY, **2017**, pp. 1–52.
- [89] K. Sivula, R. van de Krol, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 1.
- [90] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 432.
- [91] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W.-N. Su, B.-J. Hwang, *Nanoscale Horiz.* **2016**, *1*, 243.
- [92] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. C. Sorrell, *Int. J. Hydrog. Energy* **2002**, *27*, 991.
- [93] A. B. Murphy, P. R. F. Barnes, L. K. Randeniya, I. C. Plumb, I. E. Grey, M. D. Horne, J. A. Glasscock, *Int. J. Hydrog. Energy* **2006**, *31*, 1999.
- [94] B. A. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, B. D. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller, T. F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1983.
- [95] M. Dumortier, S. Tembhurne, S. Haussener, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3614.
- [96] B. D. James, G. N. Baum, J. Perez, K. N. Baum, *Technoeconomic Analysis of Photoelectrochemical (PEC) Hydrogen Production*, Directed Technologies, Inc., Arlington, **2009**.
- [97] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 8269.
- [98] L. Trengove, *Ann. Sci.* **1972**, *29*, 361.
- [99] F. W. Clarke, H. S. Washington, *The Composition of the Earth's Crust*, U.S. Government Printing Office, **1924**.
- [100] R. E. Krebs, *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*, Greenwood Publishing Group, **2006**.
- [101] P. M. S. Monk, *Physical Chemistry: Understanding our Chemical World*, John Wiley and Sons, **2008**.
- [102] M. Trivedi, J. Murase, **2017**.
- [103] J. H. Braun, A. Baidins, R. E. Marganski, *Prog. Org. Coat.* **1992**, *20*, 105.
- [104] M.-H. Ropers, H. Terrisse, M. Mercier-Bonin, B. Humbert, **2017**.
- [105] Y. Zhang, Z.-R. Tang, X. Fu, Y.-J. Xu, *ACS Nano* **2010**, *4*, 7303.
- [106] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *49*, 1.
- [107] T. A. Saleh, V. K. Gupta, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *371*, 101.
- [108] H. Yaghoubi, N. Taghavinia, E. K. Alamdari, *Surf. Coat. Technol.* **2010**, *204*, 1562.
- [109] H. Liu, W. Li, D. Shen, D. Zhao, G. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13161.
- [110] A. J. Frank, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1165.
- [111] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 855.
- [112] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, *Catalysts* **2013**, *3*, 36.
- [113] P. Barrois, Textiles de protection fonctionnalisés auto-décontaminants vis-à-vis d'agents chimiques associant des propriétés photocatalytiques et d'adsorption/filtration. thesis, Strasbourg, **2018**.
- [114] H. Zhang, J. F. Banfield, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9613.
- [115] P. Deák, J. Kullgren, B. Aradi, T. Frauenheim, L. Kavan, *Electrochimica Acta* **2016**, *199*, 27.
- [116] J. Buckeridge, K. Butler, R. Catlow, A. Logsdail, D. Scanlon, S. Shevlin, S. Woodley, A. Sokol, A. Walsh, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3844–3851.
- [117] K. Shimura, H. Yoshida, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2467.
- [118] L. Liu, H. Zhao, J. M. Andino, Y. Li, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1817.
- [119] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 1.
- [120] A. L. Linsebigler, Guangquan. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- [121] J. Augustynski, *Electrochimica Acta* **1993**, *38*, 43.
- [122] A. Sclafani, J. M. Herrmann, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13655.
- [123] M. Anne. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 341.
- [124] K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9754.
- [125] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53.
- [126] M. Xu, Y. Gao, E. M. Moreno, M. Kunst, M. Muhler, Y. Wang, H. Idriss, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 138302.
- [127] Y. Yamada, Y. Kanemitsu, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 133907.
- [128] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9385.
- [129] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2904.
- [130] M. A. Butler, *J. Appl. Phys.* **1977**, *48*, 1914.
- [131] F. Calise, M. D. D'Accadia, M. Santarelli, A. Lanzini, D. Ferrero, *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies*, Academic Press, **2019**.
- [132] M. Yang, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15205.
- [133] H.-J. Lewerenz, L. Peter, L. M. Peter, *Photoelectrochemical Water Splitting: Materials, Processes and Architectures*, Royal Society of Chemistry, **2013**.
- [134] N. D. Sankir, M. Sankir, *Photoelectrochemical Solar Cells*, John Wiley & Sons, **2018**.
- [135] C. A. Grimes, G. K. Mor, *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*, Springer Science & Business Media, **2009**.

- [136] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14943.
- [137] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503.
- [138] J. Zhang, Y. Wu, M. Xing, S. A. K. Leghari, S. Sajjad, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 715.
- [139] X. Lü, X. Mou, J. Wu, D. Zhang, L. Zhang, F. Huang, F. Xu, S. Huang, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 509.
- [140] Z. Zhang, Md. F. Hossain, T. Takahashi, *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 8528.
- [141] X. Zhang, K. Huo, L. Hu, Z. Wu, P. K. Chu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 2771.
- [142] J. Wang, D. N. Tafen, J. P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi, M. Li, N. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12290.
- [143] R. Asahi, *Science* **2001**, *293*, 269.
- [144] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, *Chem. Phys.* **2007**, *339*, 44.
- [145] W. Zhu, X. Qiu, V. Iancu, X.-Q. Chen, H. Pan, W. Wang, N. M. Dimitrijevic, T. Rajh, H. M. Meyer, M. P. Paranthaman, G. M. Stocks, H. H. Weiering, B. Gu, G. Eres, Z. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 226401.
- [146] H. Wang, Y. Yang, J. Wei, L. Le, Y. Liu, C. Pan, P. Fang, R. Xiong, J. Shi, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2012**, *106*, 341.
- [147] A. Samokhvalov, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *72*, 981.
- [148] J. J. Brancho, B. M. Bartlett, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7207.
- [149] H. Liu, Z. Lu, ling Yue, J. Liu, Z. Gan, C. Shu, T. Zhang, J. Shi, R. Xiong, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 9355.
- [150] T. Cottineau, N. Béalu, P.-A. Gross, S. N. Pronkin, N. Keller, E. R. Savinova, V. Keller, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2151.
- [151] W.-J. Yin, H. Tang, S.-H. Wei, M. M. Al-Jassim, J. Turner, Y. Yan, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 045106.
- [152] W. Wang, X. Feng, C. Luan, J. Ma, *Ceram. Int.* **2018**, *44*, 2432.

Chapitre II : Synthèse et caractérisations des nanotubes de dioxyde de titane

Table des matières

1. Structuration du dioxyde de titane	44
1.1 Principe de la synthèse par anodisation.....	44
1.2 Mécanisme de croissance des nanotubes.....	45
1.2.1 Formation de l'oxyde métallique.....	45
1.2.2 Dissolution de la couche d'oxyde	46
1.2.3 Auto-organisation de la structure poreuse	47
1.2.4 Croissance des nanotubes	48
1.2.5 Formation de nanotubes distincts	48
1.2.6 Paramètres de synthèse	49
2. Photoanodes de nanotubes de TiO ₂	51
2.1 Méthode de synthèse et de caractérisation	51
2.1.1 Conditions de synthèse.....	51
2.1.2 Caractérisations structurales des électrodes.....	53
2.2 Résultats	54
2.2.1 Anodisation	54
2.2.2 Evolution de la longueur des nanotubes en fonction de la densité de charge	55
2.2.3 Structure cristalline.....	57
3. Mesures photoélectrochimiques	58
3.1 Techniques expérimentales photoélectrochimiques.....	58
3.1.1 Cellule photoélectrochimique	58
3.1.2 Voltamétrie cyclique	59
3.1.3 Rendement quantique externe.....	61
3.2 Résultats et discussion des mesures PEC sur les nanotubes de TiO ₂	62
3.2.1 Observations des nanotubes par voltamétrie cyclique	62
3.2.2 Rendement quantique externe des nanotubes de TiO ₂	66
4. Conclusion pour les échantillons TiO ₂ de référence	67
5. Matériaux dopés et co-alliages	67
5.1 Principe	67

5.2 Stratégies possibles d'insertion de dopants.....	68
5.2.1 Dopants cationiques	68
5.2.2 Dopants anioniques	68
5.3 Méthodes de synthèse des matériaux co-alliés	69
5.3.1 Insertion du dopage cationique	69
5.3.2 Insertion du dopant anionique	69
5.4 Morphologie des nanotubes de TiO ₂ dopés et co-dopés.....	70
5.5 Propriétés optoélectroniques.....	71
5.6 Structure cristalline	73
5.6.1 Tailles des cristallites	74
5.6.2 Fraction de rutile dans l'oxyde métallique	74
5.6.3 Paramètre de mailles	75
5.7 Spectroscopie de photoélectrons X.....	76
5.8 Réponse photoélectrochimique	80
5.8.1 Voltamétrie cyclique	80
5.8.2 Rendement quantique externe.....	84
5.9 Conclusion pour les échantillons dopés et co-alliés.....	89
6. Conclusion générale	90
7. Bibliographie	92

1. Structuration du dioxyde de titane en nanotubes

Il a été vu dans le chapitre I que la morphologie de tubes offre les avantages d'augmenter la surface spécifique du matériau et de favoriser la séparation des charges, ce qui est propice pour la réaction de dissociation de l'eau. Il existe différentes voies de synthèse pour structurer le dioxyde de titane à l'échelle nanométrique.^[1] Afin d'obtenir une morphologie de nanotubes, diverses voies de synthèse peuvent être utilisées : sol-gel,^[2] hydrothermales,^[3] modelage (*template*),^[4] anodisation.^[5] La dernière suscite beaucoup d'intérêt, car elle permet d'obtenir en une seule étape des nanotubes ordonnés et alignés orthogonalement à un support métallique, qui peut être utilisé comme collecteur d'électrons. Cette approche est donc intéressante pour des applications photoélectrochimiques et sera utilisée dans ce travail.

1.1 Principe de la synthèse par anodisation

Une anodisation consiste à immerger deux électrodes dans un électrolyte et à appliquer une différence de potentiel entre l'anode et la cathode. Un courant électrique est alors généré : une oxydation se passe à l'anode et une réduction à la cathode (*cf* : **Figure II.1**). Dans notre cas, l'anode est une feuille de titane métallique, qui va être oxydée en TiO_2 .

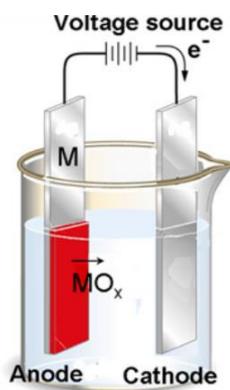


Figure II.1 : Représentation schématique d'une cellule d'anodisation. ^[6]

Pour la synthèse de nanotubes de TiO_2 (TiO_2 -NTs), la présence d'ions fluorures (F^-) dans l'électrolyte est nécessaire, car ces derniers permettent de dissoudre le dioxyde de titane formé, afin d'obtenir une couche d'oxyde poreuse. Cette approche a été reportée dans la littérature en 1979^[7] et des structures poreuses ont été observées à haute résolution dès 1984.^[8] Ce n'est toutefois qu'au début du 21^{ème} siècle que les premiers nanotubes de TiO_2 , formés par anodisation, ont été observés. Ils ont ensuite été développés intensivement par les groupes de C. Grimes *et al.*^[9] et P. Schmuki *et al.*^[10]

Au fil du temps la synthèse de nanotubes s'est perfectionnée, permettant d'obtenir de nanotubes plus longs, mieux ordonnés et moins rugueux.^[11] Les nanotubes sont alors

classés en différentes « générations »,^[12] selon la nature de l'électrolyte utilisé lors de la synthèse :

- Dans la **première génération**, l'électrolyte est aqueux et contient de l'acide fluorhydrique (HF). Dans ces conditions acides de par la présence d'HF, le TiO₂ formé se dissout très vite. Les NTs obtenus sont donc généralement courts avec une longueur maximale de 0,5 µm.^[13]
- Pour la **deuxième génération**, l'acide fluorhydrique est remplacé par des sels fluorés (ex : NH₄F, NaF), ce qui permet de faire croître des NTs plus longs (≈5 µm), car l'action des ions fluorures présents est moins intense lorsque l'électrolyte est moins acide.^[14,15]
- Enfin, pour la **troisième génération** des sels fluorés sont dissous dans des solvants organiques. Dans ce dernier cas, les mécanismes de synthèse, détaillés dans le paragraphe suivant, sont alors plus facilement contrôlables. Cette synthèse donne des nanotubes plus ordonnés et avec des parois lisses, contrairement aux deux premières générations (cf : **Figure II.2.a**). La taille de NTs de 3^{ème} génération peut dépasser la centaine de micromètres.^[16,17]

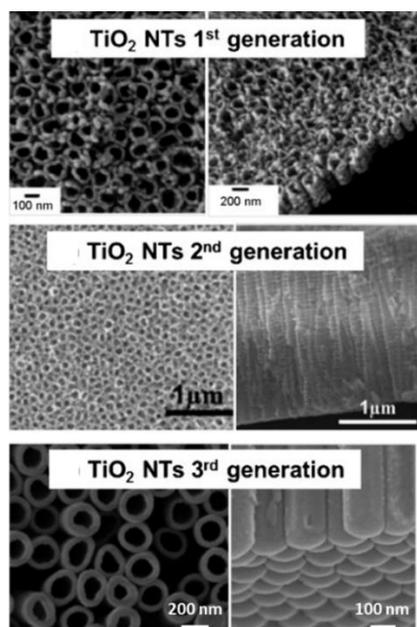


Figure II.2 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de TiO₂-NTs de différentes générations.^[11]

1.2 Mécanisme de croissance des nanotubes

1.2.1 Formation de l'oxyde métallique

La première étape d'une synthèse de nanotubes est la formation de la couche d'oxyde métallique à la surface du substrat de Ti, telle que représentée à la **Figure II.3**. La dissociation de l'eau est favorisée par le champ électrique, conduisant à la présence d'ions O²⁻ et OH⁻ à la

surface de l'électrode (Équation II.1).^[18] Par l'application d'un potentiel, le titane s'oxyde en Ti^{4+} selon l'Équation II.2. Les Ti^{4+} réagissent ensuite avec les ions OH^- , pour former une couche d'hydroxyde à la surface du Ti (cf : Équation II.3 et **Figure II.3.b**). Sous l'effet du champ électrique, les ions Ti^{4+} migrent à travers le film d'oxyde en formation vers l'électrolyte, puis continuent de s'oxyder à l'interface oxyde/électrolyte. En parallèle, les ions O^{2-} migrent à travers la couche d'oxyde, pour oxyder le Ti métallique à l'interface métal/oxyde (cf : Équation II.4 et **Figure II.3.c**). La réaction anodique globale est décrite à l'Équation II.5. Les protons produits par la dissociation de l'eau sont réduits à la cathode en hydrogène.

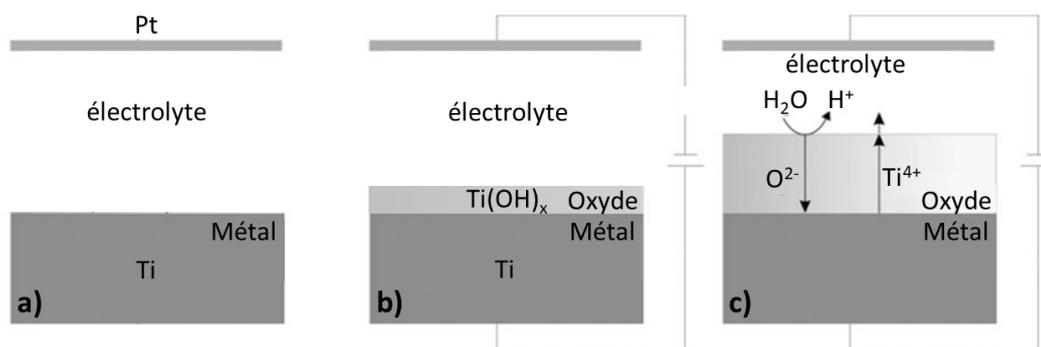
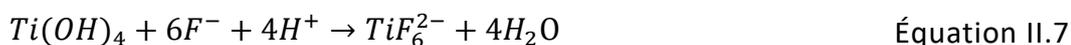
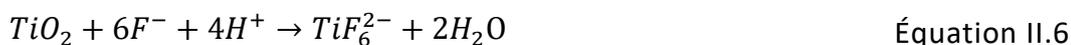


Figure II.3 : Schéma de la formation de la couche d'oxyde sans l'intervention des ions fluorures, a) avant l'application du potentiel, puis b) et c) l'évolution de la couche d'oxyde.

1.2.2 Dissolution de la couche d'oxyde

En parallèle à la formation de la couche d'oxyde, les ions fluorures présents dans l'électrolyte peuvent dissoudre l'oxyde métallique (Équation II.6), l'hydroxyde (Équation II.7) et complexer l'ion métallique (Équation II.8).^[11] Les complexes fluorés $[TiF_6]^{2-}$ sont très stables ($\Delta G = -2118 \text{ kJ.mol}^{-1}$) comparés à l'oxyde ($\Delta G = -821 \text{ kJ.mol}^{-1}$), impliquant que la présence d'ions F^- dans l'électrolyte conduit à une dissolution contrôlée de l'oxyde.^[19] Cette dissolution est facilitée par l'effet du champ électrique, qui attire les ions F^- vers l'interface oxyde/métal et en parallèle polarise et affaiblit les liaisons Ti-O et Ti-OH.^[11]



1.2.3 Auto-organisation de la structure poreuse

L'auto-organisation de la structure poreuse vers une morphologie de nanotubes se déroule en différentes étapes schématisées sur la **Figure II.4.a** : **(1)** Dans un premier temps, la dissolution de la couche d'oxyde se fait de manière désordonnée, **(2)** puis le champ électrique devient plus intense dans les pores, de par la réduction de l'épaisseur de la couche d'oxyde séparant le métal conducteur et l'électrolyte. Ceci favorise localement les flux de courant et d'ions,^[20] conduisant à une formation préférentielle d'oxyde dans les pores.^[21] **(3)** En parallèle, la réaction d'oxydation du titane avec l'eau produit des protons (cf : Équation II.5), ce qui induit une baisse du pH dans le fond des pores, favorisant la dissolution de l'oxyde. Ces formation/dissolution privilégiées impliquent une accélération de la croissance au niveau de ces premiers pores formés. **(4)** L'auto-organisation de la structure poreuse s'explique d'un point de vue plus macroscopique, au niveau de la surface globale de l'électrode : le champ électrique va tendre à s'homogénéiser, en conduisant l'auto-organisation des pores vers un arrangement 2D hexagonal compact, afin de minimiser le désordre local.^[22] Les mécanismes intervenant dans la formation des nanotubes sont représentés sur la **Figure II.4.b**.

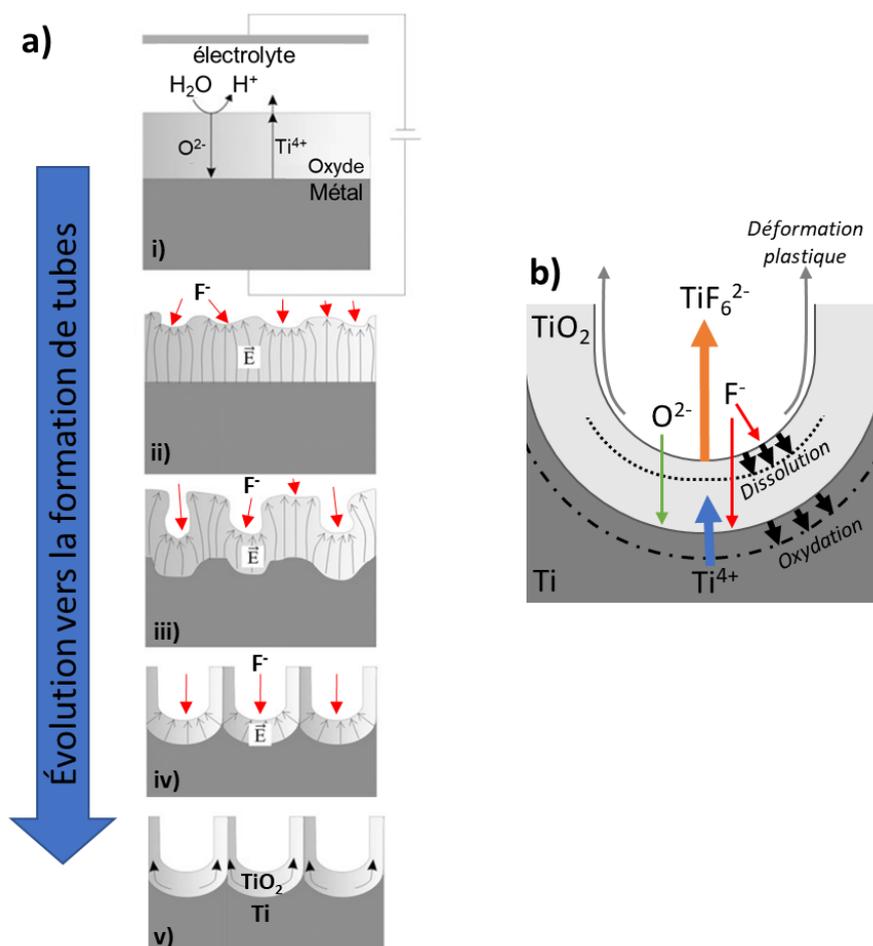


Figure II.4 : a) Représentation des différentes étapes allant de la formation de la couche d'oxyde, jusqu'à son auto-organisation en structure de nanotubes (schéma de la référence [16]).
 b) Représentation des mécanismes de formation de nanotubes.

1.2.4 Croissance des nanotubes

Le terme « croissance » est utilisé pour décrire l'évolution des nanotubes, car ce n'est pas uniquement un creusement du Ti au niveau des pores qui conduit à la structure tubulaire. Les NTs « poussent » du bas vers le haut. Le phénomène de croissance des TiO₂-NTs est similaire à celui déjà observé pour l'oxyde d'aluminium.^[23] La conversion du Ti en oxyde métallique conduit à une extension volumique de la matière.^[24] En parallèle, sous l'effet du champ électrique, le mouvement anionique (O²⁻, F⁻) important dans la couche d'oxyde à la base des NTs, la rend plus ductile.^[5] Par ailleurs, l'accumulation d'ions fluorures à l'interface oxyde/métal induit une faible adhésion du film d'oxyde en formation sur le métal.^[25] Ces phénomènes vont conduire à une électrostriction de la couche d'oxyde à l'interface métal/oxyde, c'est-à-dire une modification de sa forme par l'effet d'un champ électrique appliqué,^[26] lui permettant de se déplacer en s'écoulant de manière plastique vers les parois des NTs.^[27] Sous l'effet de l'expansion volumique, liée à la transformation du métal en oxyde, les contraintes vont pousser les parois des tubes vers le haut,^[28] résultant en la croissance des NTs. Le mécanisme de croissance par écoulement plastique a été confirmé par les faits que : **(1)** l'épaisseur de la couche d'oxyde poreuse expérimentale, obtenue avec des ions F⁻ présents, est plus grande d'un facteur de ≈2,3 par rapport à une couche simple d'oxyde métallique obtenue sans présence d'ions F⁻, ce qui suggère une expansion des NTs par le mouvement de l'oxyde.^[29] **(2)** Le suivi d'un marqueur (tungstène, W) avant/après anodisation a permis de suivre l'écoulement de la couche d'oxyde.^[29] **(3)** Une forte concentration de fluorures dans la paroi extérieure des NTs a été observée. Elle est issue d'une accumulation initiale de F⁻ à l'interface oxyde/métal, qui s'est déplacée par l'action de contraintes mécaniques.^[28]

1.2.5 Formation de nanotubes distincts

Cette accumulation de fluorures est aussi à l'origine de la séparation distincte entre les nanotubes formés, schématisée sur la **Figure II.5**.^[28] Les ions fluorures, ayant un petit rayon atomique et étant chargés négativement, vont se déplacer, sous l'effet du champ électrique, avec une vitesse de migration deux fois supérieure à celle des O²⁻.^[25] Ils s'accumulent à l'interface oxyde/métal et par l'action de l'écoulement plastique, se retrouvent dans les parois externes des NTs. La dissolution du TiO₂ est favorisée dans ces zones riches en fluorures,^[5] ce qui par conséquent conduit à une séparation distincte entre les nanotubes.

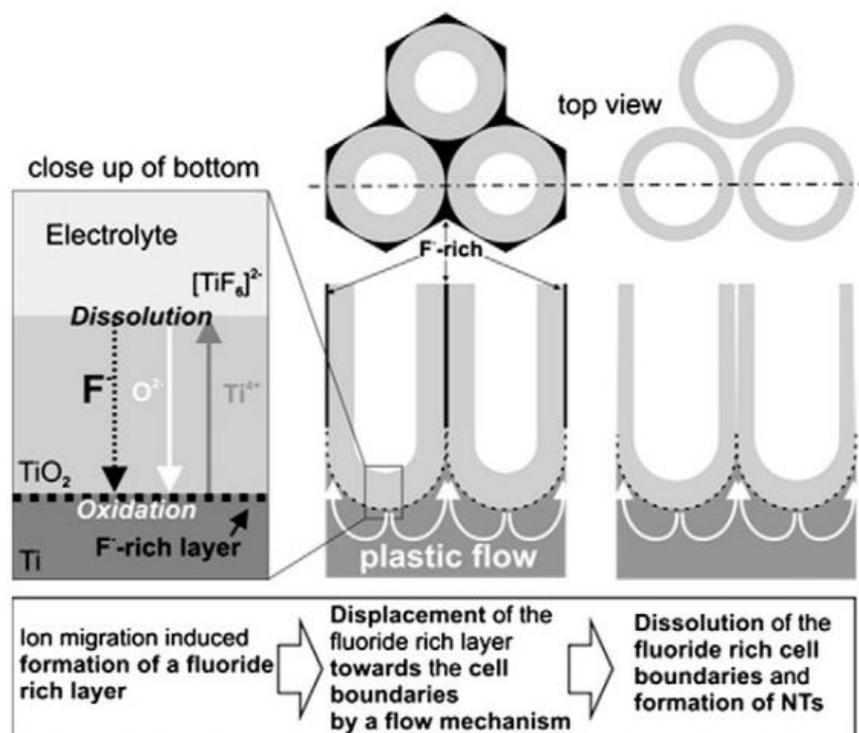


Figure II.5 : Représentation schématique de l'accumulation d'ions fluorures à l'interface oxyde/métal, du déplacement plastique de cette couche et de sa dissolution, conduisant à la formation de nanotubes distincts.^[28]

1.2.6 Paramètres de synthèse

C'est le contrôle de l'équilibre entre la formation et la dissolution de l'oxyde, qui permet d'obtenir la structure de nanotubes. La composition de l'électrolyte joue donc un rôle important sur l'aspect de la couche d'oxyde poreuse formée lors de la synthèse, les concentrations d'eau et de fluorures influant sur la formation et dissolution de l'oxyde. D'autre part, la morphologie finale des nanotubes est aussi dépendante des conditions de la synthèse électrochimique et plusieurs paramètres rentrent en jeu :

- La **concentration d'ions fluorures**, ainsi que la **nature de la source de fluorures** vont être déterminantes pour la structure poreuse.^[30] La concentration des F^- va influencer sur la vitesse de dissolution de l'oxyde, comme vu précédemment. Sa valeur étant usuellement entre 0,3 et 0,6%_m. Par ailleurs, la nature de la source de fluorures peut impacter le pH de l'électrolyte. Un milieu acide favorisant la dissolution de la couche d'oxyde (voir Équation II.6 à Équation II.8),^[15] il peut avoir un intérêt à s'affranchir de l'acide fluorhydrique, en le remplaçant par des sels fluorés : ceci permet d'avoir un meilleur contrôle de la synthèse et de faire croître une couche de NTs d'une plus grande longueur. L'influence de la nature des sels a été étudiée,^[31] elle va jouer sur la solubilité du F^- et l'homogénéité de la dissolution. Les sels reportés donnant une croissance de NTs uniforme étant NH_4F et NaF .

- La **teneur en eau** dans l'électrolyte va influencer sur la formation de l'oxyde et sur la formation des complexes $[\text{TiF}_6]^{2-}$,^[32] ce qui impacte la vitesse de formation des nanotubes. Une forte teneur en eau dans l'électrolyte (>2%_v) favorise son électrolyse à l'anode, générant des bulles d'oxygène, perturbant la croissance des NTs et conduisant à l'apparition de stries sur la paroi des NTs.^[33] Il est à noter que l'équilibre entre la concentration d'eau et d'ions fluorures impacte la morphologie finale des NTs.^[34] Il a été observé que ce ratio modifie le diamètre des tubes, ainsi que leurs espacements.^[35]
- La **température** va influencer sur la viscosité de l'électrolyte, spécialement dans le cas des électrolytes organiques.^[36] Lorsque la température s'élève, la viscosité diminue et la diffusion des espèces (F^- , TiF_6^{2-}) est accélérée, ce qui affecte la dissolution et la formation de l'oxyde.^[36]
- L'**électrolyte organique** employé (diméthylsulfoxyde, formamide, éthylène glycol, glycérol ou N-méthylformamide)^[16,37] impacte aussi la structure des NTs, car chacun possède sa valeur de constante diélectrique et par conséquent la migration des espèces chargées varie.^[38]
- Le **potentiel appliqué** lors de la synthèse détermine la distribution du champ électrique sur l'électrode. Or l'organisation des pores est guidée par ce champ électrique, donc le potentiel appliqué va impacter sur l'espacement entre les tubes et leurs diamètres (**Figure II.6**),^[39,40] influençant la surface spécifique accessible des NTs.^[41] La valeur du potentiel appliqué détermine également l'épaisseur maximale de la couche d'oxyde.^[6,42]
- Le **temps de synthèse** définit la longueur des NTs. En effet, l'oxydation du titane est reliée au nombre d'électrons échangés durant la synthèse (Équation II.5), et il existe une relation linéaire entre le temps de synthèse et la taille des NTs.^[43]

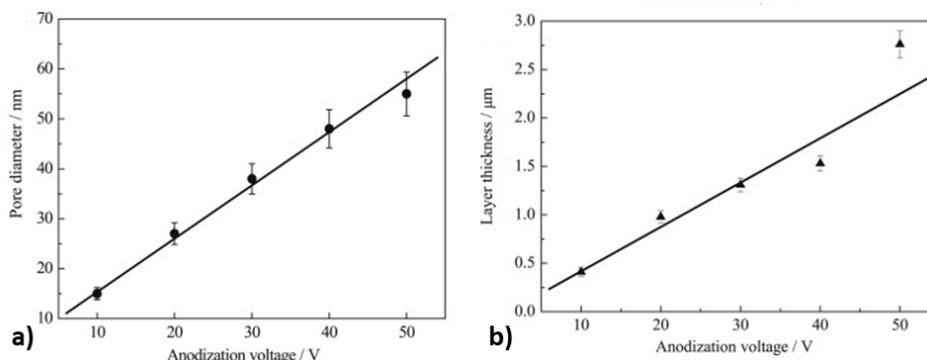


Figure II.6 : Dépendance linéaire entre a) les diamètres des pores et b) la longueur des nanotubes en fonction du potentiel appliqué, lors d'une synthèse de 30 min avec un électrolyte d'éthylène glycol avec une teneur de 2%_v H₂O et 0,25%_m de NaF.^[39]

En conclusion, de nombreux paramètres rentrent en jeu dans une synthèse de TiO₂-NTs par anodisation, tels que la composition et la température de l'électrolyte (solvant

organique, teneur en H₂O et F⁻), le potentiel appliqué et le temps de synthèse. Grâce à la compréhension des mécanismes intervenant dans la croissance des nanotubes, il va être possible de varier la synthèse, pour des adaptations ultérieures.

2. Photoanodes de nanotubes de TiO₂

Nous allons voir dans cette partie, nos échantillons de nanotubes synthétisés et leurs caractérisations.

2.1 Méthode de synthèse et de caractérisation

Il est décrit ici, les conditions de synthèse utilisées pour la fabrication des échantillons de nanotubes, ainsi que les détails expérimentaux des méthodes de caractérisations utilisées.

2.1.1 Conditions de synthèse

2.1.1.1 Électrolyte et cellule de synthèse

L'électrolyte est constitué de 1%_v d'eau (MilliQ ; 18,2 MΩ.cm) avec 0,3%_m de NH₄F (Sigma-Aldrich ; 98% ; soit 0,09 mol.L⁻¹) dissout dans de l'éthylène glycol (Sigma-Aldrich ; 99,8%). La température de l'électrolyte est maintenue à 25°C (±1°C) durant la durée de la synthèse, à l'aide d'un bain thermostaté. La cellule électrochimique est constituée d'une cuve en téflon, un matériau résistant à l'attaque chimique des ions fluorures. Elle est fermée par un couvercle, pour éviter à l'électrolyte hydrophile d'absorber l'humidité contenue dans l'air, lors de l'anodisation. Pour la synthèse de nanotubes, l'électrode de titane est placée dans une cellule d'anodisation à une distance de 30 mm d'une contre-électrode en platine (4 cm² ; Mateck ; 99,9%), qui est alignée parallèlement à l'électrode de titane. La totalité de la surface des électrodes est immergée dans 100 mL d'électrolyte. La **Figure II.7** présente une photographie de la cellule d'anodisation (**a**) et son schéma (**b**).

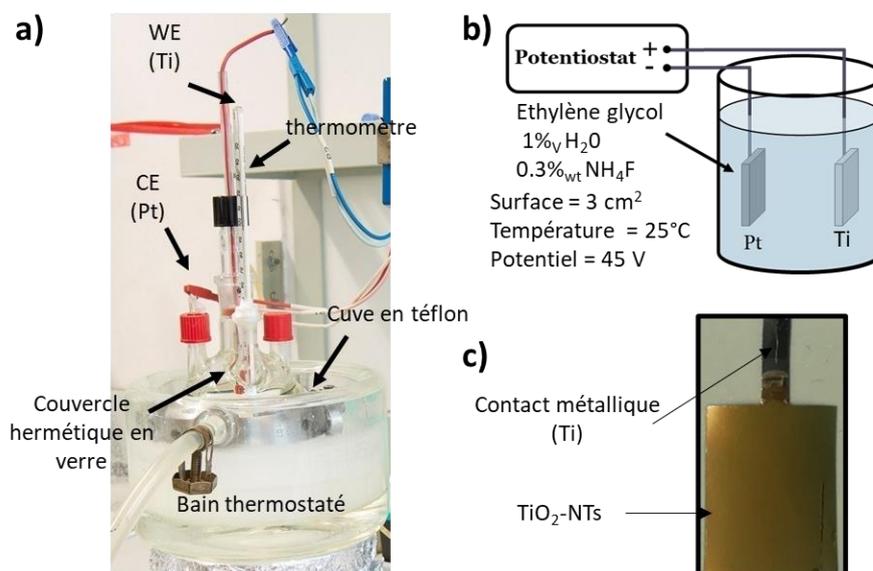


Figure II.7 : a) Photographie de la cellule de synthèse. b) Schéma de l'anodisation. c) Photo d'une électrode de TiO₂-NTs.

2.1.1.2 Préparation des électrodes de titane

Les électrodes sont fabriquées à partir d'une feuille de titane de 50 μm d'épaisseur (*Mateck GmbH* ; 99.6%), découpées en rectangle (20x15 mm) et avec une « patte » jouant le rôle de contact électrique. Les feuilles sont initialement nettoyées de manière successive, à l'aide un bain à ultrason, dans de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau MilliQ), pour une durée de 15 minutes dans chaque solvant. Les électrodes sont ensuite séchées sous flux d'azote (N_2).

2.1.1.3 Anodisation

Les deux électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat (*Biologic SP300*). Après 3 minutes au potentiel de circuit ouvert, un potentiel est appliqué entre l'électrode de travail de Ti (*working electrode* ; WE) et la contre-électrode (*counter electrode* ; CE), avec une rampe de 1 V.s^{-1} jusqu'à 45 V, comme représenté sur la **Figure II.8.a**. Le potentiel est maintenu à 45 V jusqu'à l'arrêt de la synthèse, lorsque la densité de charge Q (C.cm^{-2}) passée durant l'anodisation atteint une valeur cible. L'électrode est ensuite immédiatement rincée dans une solution d'eau MilliQ et séchée sous flux d'azote, 6 fois consécutives, pour s'assurer que les ions fluorures ne soient plus présents dans les tubes, de façon à éviter une dissolution non contrôlée du TiO_2 .

Il a été reporté que l'ordre et l'adhésion des nanotubes sont améliorés lorsque leur croissance est réalisée sur une électrode ayant déjà subie une première anodisation.^[21] Les empreintes, laissées sur le Ti par le décollement des premiers TiO_2 -NTs, facilitent l'organisation des pores pour la seconde croissance de NTs. Une première croissance de NTs, appelée « préanodisation », est donc réalisée avant l'anodisation des électrodes. Les conditions de synthèse sont similaires à l'anodisation, excepté la durée, qui est de 90 minutes. Suite à cette préanodisation, les NTs sont décrochés à l'aide d'un scotch adhésif et l'électrode est rincée à l'eau MilliQ et séchée, en vue de l'anodisation finale.

2.1.1.4 Traitement thermique

Après la synthèse, les NTs obtenus sont amorphes et un traitement thermique doit donc être effectué. Pour cela, l'échantillon est placé dans le réacteur du four (*Annealsys AS-micro Rapid Thermal Processing System*). Un flux d'air de 100 mL.min^{-1} est passé dans la chambre durant la calcination. La température de la chambre est ensuite montée jusqu'à 500°C , avec une rampe de 5°C.min^{-1} et est maintenue à cette température durant 4 heures. Puis l'échantillon est ramené à température ambiante avec une rampe de 5°C.min^{-1} (**Figure II.8.b**). Une photographie d'une électrode de TiO_2 -NTs obtenue après synthèse et calcination est montrée sur la **Figure II.7.c**.

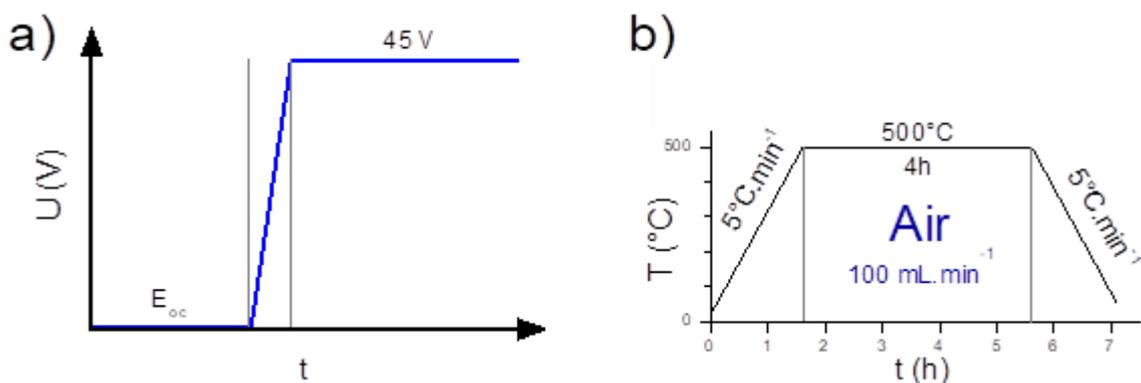


Figure II.8 : a) Programmes d'anodisation des électrodes de Ti métalliques et b) Programme de calcination des électrodes anodisées.

2.1.2 Caractérisations structurales des électrodes

Différentes méthodes de caractérisations ont été utilisées pour analyser les matériaux formés. Les paramètres et conditions d'observation sont détaillés dans les paragraphes suivants.

2.1.2.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet une caractérisation morphologique d'un échantillon à haute résolution. Le microscope utilisé lors de cette thèse est un Zeiss (Gemini SEM-500). Un canon à émission de champs (*field emission gun* ; FEG) est utilisé comme source d'électrons. Ceux-ci sont accélérés avec un champ électrique de 6 kV et traversent la colonne sous vide avant d'atteindre l'échantillon situé à une distance de travail d'environ 6 mm.

Dans notre cas, l'échantillon est positionné sur un support à 45°, ce qui permet d'observer la tranche des nanotubes et de déterminer leurs morphologies (longueurs et diamètres). Les images MEB obtenues ont ensuite été traitées avec le logiciel *Image J*. Des statistiques ont été faites, en déterminant les moyennes des longueurs et des diamètres à partir de 4 zones différentes par échantillon, avec un minimum de 10 mesures prises par zone, pour 40 mesures au total.

2.1.2.2 Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* ; XPS) est utilisée pour caractériser la composition chimique de l'échantillon. Son principe est de détecter les photoélectrons produits par l'échantillon, suite à son irradiation par des rayons X d'une longueur d'onde définie. L'énergie de ces photoélectrons est caractéristique de chaque élément, ce qui va permettre d'en déduire la composition de l'échantillon. Les photoélectrons ne sont produits qu'à une distance de quelques nanomètres de la surface, ce qui fait de l'XPS une caractérisation de surface. Des informations comme l'état d'oxydation des atomes

peuvent aussi être obtenues. L'XPS qui a servi à caractériser les échantillons de cette thèse est un *Thermo VG Scientific*, avec une sensibilité en dessous de 1% atomique. La source de rayons X est une anode d'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV) et le diamètre du faisceau atteignant l'échantillon est de 0,25 cm. Un spectre large est réalisé en premier pour voir l'ensemble des éléments présents (*pass energy* : 50 eV ; pas : 0,40 eV). Puis des spectres plus résolus sont réalisés sur des régions (*pass energy* : 20 eV ; pas : 0,20 eV), à des énergies caractéristiques des différents éléments attendus (C 1s, O 1s, Ti 2p, ...). Le logiciel *CasaXPS* est utilisé pour traiter les données acquises. Les différentes régions ont été calibrées, en fixant le pic du carbone de contamination à 285,0 eV.

2.1.2.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) une technique couramment utilisée pour caractériser les matériaux, donnant des informations sur la structure de la phase cristalline (paramètres de maille, taille des cristallites). L'appareil utilisé est un diffractomètre *Bruker D8 Advance*, sa source de rayons X est une anticathode en cuivre et le détecteur est un *LynxEye*. L'analyse des échantillons est réalisée en configuration Bragg-Brentano θ/θ , la gamme 2θ allant de 20° à 100° avec un pas de $0,0079^\circ$ et une durée d'analyse de 4,5 secondes chacun. Les films de NTs observés ont une faible épaisseur (de l'ordre du micromètre), impliquant un temps long d'analyse pour augmenter le rapport signal/bruit.

2.2 Résultats

2.2.1 Anodisation

La synthèse électrochimique permet d'acquérir, durant la croissance des NTs, l'intensité de courant i et la densité de charge passée Q . Une courbe d'anodisation typique obtenue lors de la synthèse des TiO₂-NTs est représentée sur la **Figure II.9.a**. L'intensité varie en augmentant la rampe de potentiel, puis diminue en fonction du temps. Un épaulement est visible lors de la montée en potentiel et est mis en évidence dans l'agrandissement de la **Figure II.9.a**.

Ces variations de courant d'anodisation observées correspondent aux différentes étapes de la formation des nanotubes.^[44] Une courbe théorique d'anodisation est représentée sur la **Figure II.9.b** et est séparée en 3 parties : (I) La couche d'oxyde commence à croître sur l'électrode de titane. Tandis que son épaisseur augmente, le courant diminue, car l'intensité de courant d'anodisation est en partie dépendante de l'épaisseur de la couche.^[17,45] (II) Les ions fluorures présents dissolvent ensuite l'oxyde, réduisant la distance entre le métal et l'électrolyte, ce qui favorise à nouveau la formation de l'oxyde, résultant en une augmentation visible du courant. (III) Un équilibre s'établit entre la dissolution de l'oxyde et sa formation, le courant évolue de manière asymptotique vers un plateau. Il est à noter qu'une anodisation en

absence d'ions fluorures conduit à une couche d'oxyde compacte et l'intensité de courant observée tend rapidement vers 0.^[5]

Sur la courbe expérimentale de la **Figure II.9.b**, l'étape II apparaît comme un épaulement, car elle a simultanément lieu avec l'augmentation de courant liée à la rampe du potentiel.

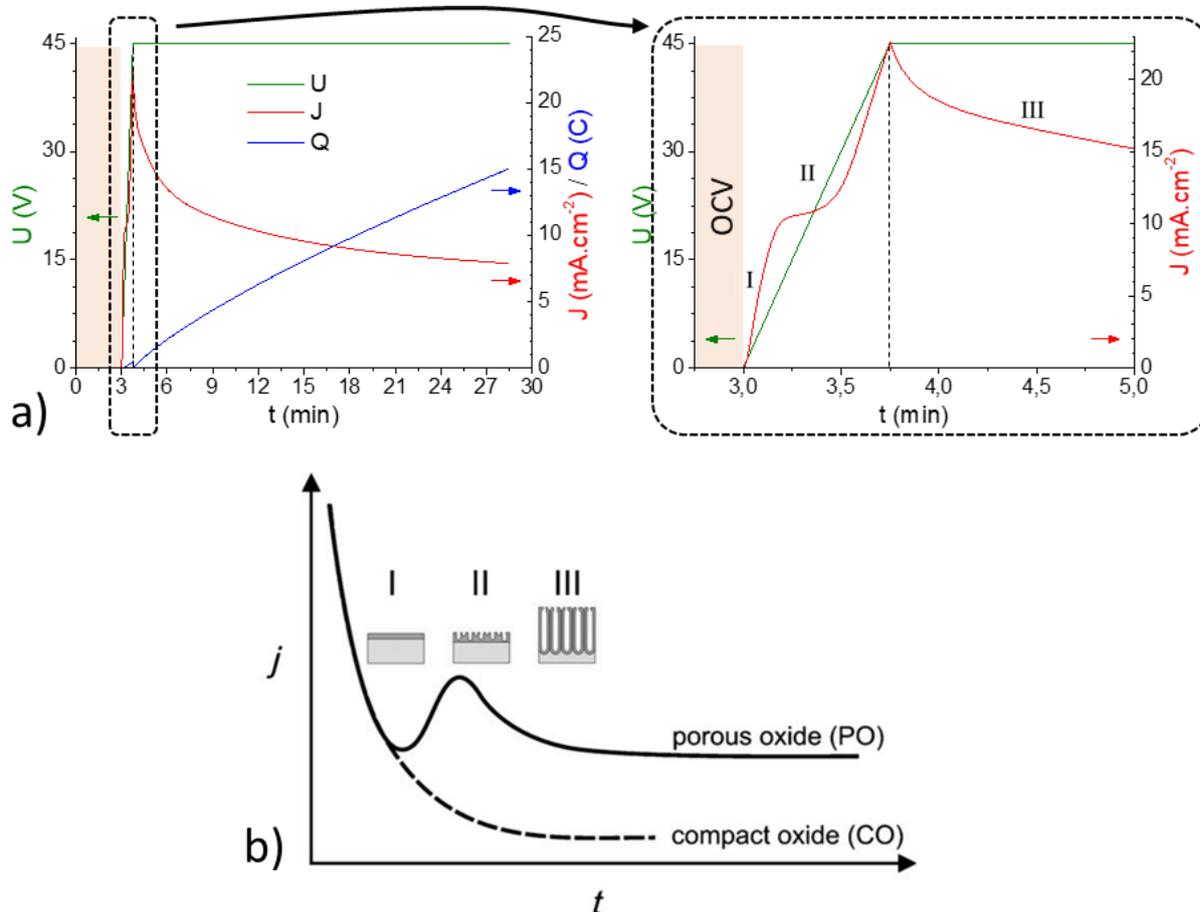


Figure II.9 : a) Courbes expérimentales représentant la différence de potentiel U , la densité de courant J (ou i/S) et la quantité de charges Q fournie durant la synthèse et son agrandissement.

b) Représentation schématique d'une courbe d'anodisation théorique, associant la fluctuation de courant lors de l'anodisation et le mécanisme de formation des NTs.^[44]

2.2.2 Evolution de la longueur des nanotubes en fonction de la densité de charge

Usuellement, le paramètre utilisé pour contrôler la longueur des nanotubes est le temps de synthèse. En effet, il existe une relation linéaire entre les deux, pour des conditions de synthèse fixées (composition de l'électrolyte, température, etc...)^[5] Dans notre cas, il a été choisi de travailler avec la densité de charge, car plusieurs compositions d'électrolyte seront utilisées (cf : Chapitre III) et différents alliages métalliques seront anodisés. Utiliser la densité de charge est donc plus judicieux, afin de pouvoir comparer les nanotubes formés dans

différentes conditions. Effectivement, Q est liée à la quantité de TiO_2 formée, comme indiqué dans l'Équation II.5.

Afin d'observer l'évolution de la longueur des TiO_2 -NTs en fonction de la densité de charge passée durant la synthèse, différents échantillons avec des valeurs Q différentes ont été synthétisés. Pour ce faire, les synthèses des différents échantillons ont été stoppées lorsque qu'une densité de charge de 3, 4, 5 ou 7 C.cm^{-2} a été atteinte. Les courbes d'anodisation obtenues sont représentées sur la **Figure II.10.a**. Les évolutions des intensités durant les synthèses sont similaires, avec un courant qui décroît continuellement en fonction du temps d'anodisation, dû au fait que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente.

Les longueurs L et les diamètres externes D des TiO_2 -NTs, caractérisés au MEB pour les différentes électrodes, ont été mesurés et leurs moyennes sont reportées à la **Figure II.10.b**. Les images MEB correspondantes aux différentes densités de charges appliquées sont montrées sur la **Figure II.11**. On constate que la longueur des TiO_2 -NTs varie en fonction du nombre d'électrons ayant circulés durant la synthèse. Entre une densité de charge appliquée de 3 et 7 C.cm^{-2} , la longueur des NTs évolue de 2,4 à $5,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$, tandis que le diamètre ne varie pas de façon significative avec une moyenne de $100 \pm 10 \text{ nm}$. Un modèle linéaire de type $L = f_c \times Q$ a été simulé pour relier la longueur des TiO_2 -NTs et la densité de charge. Le facteur de croissance f_c est à $762 \text{ nm.C}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,996.

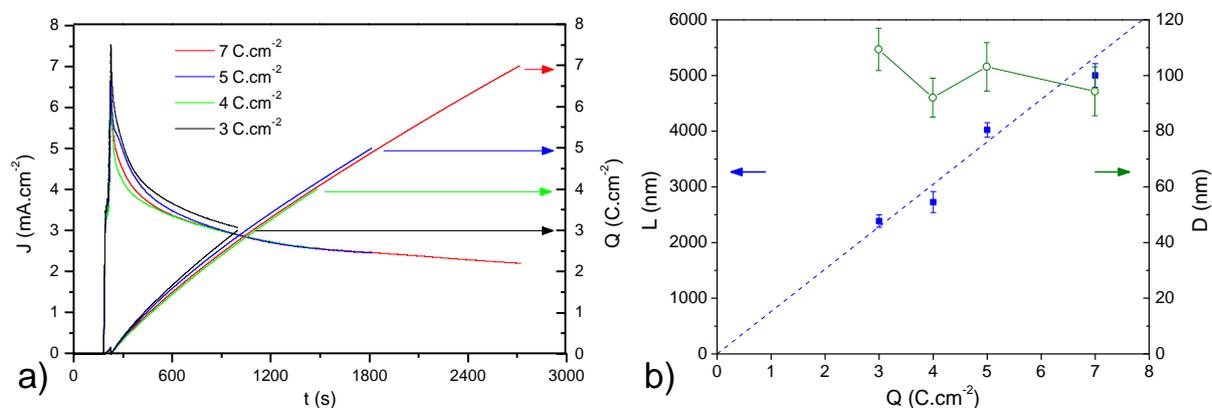


Figure II.10 : a) Courbes d'anodisation d'électrodes de 3,4,5 et 7 C.cm^{-2} . b) Longueurs et diamètres externes des nanotubes en fonction de la densité de charge appliquée durant la synthèse.

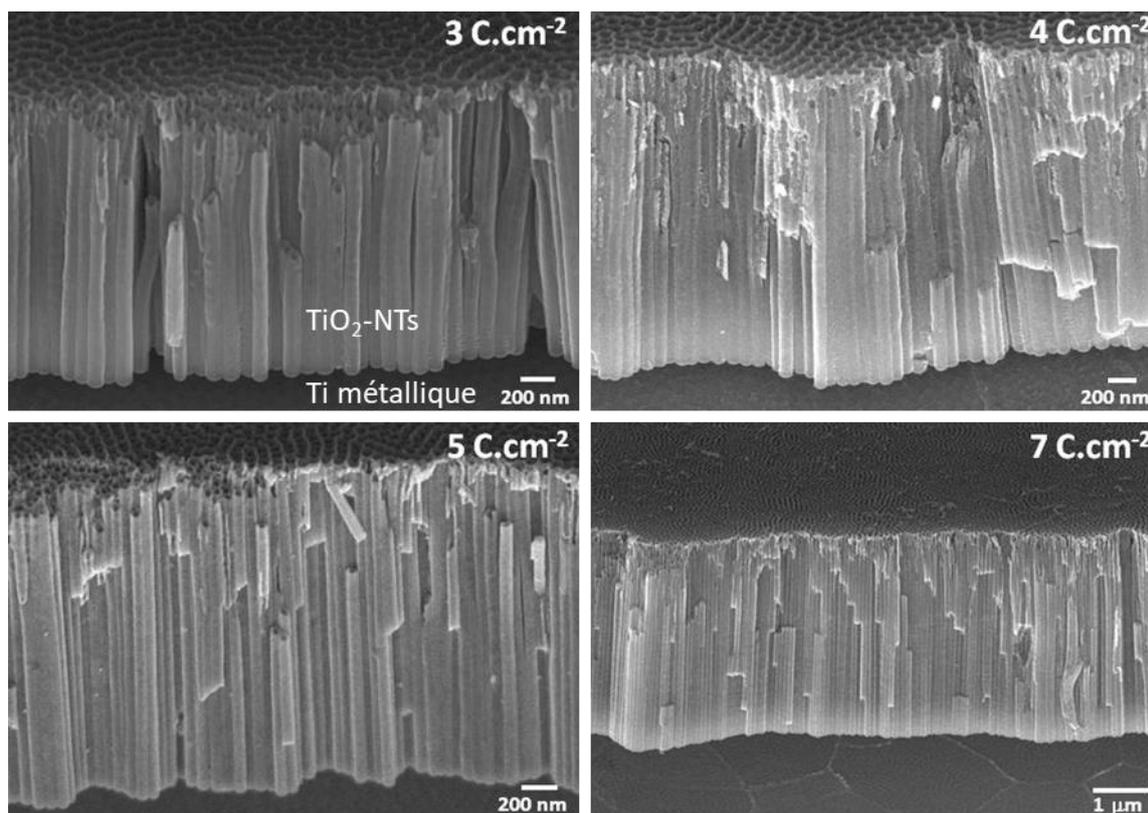


Figure II.11 : Images MEB de différents échantillons, réalisés avec des densités de charge appliquées durant la synthèse de 3, 4, 5 et 7 C.cm⁻².

2.2.3 Structure cristalline

Le diffractogramme obtenu par DRX, d'une électrode de TiO₂-NTs de 5 C.cm⁻² traitée thermiquement sous air à 500°C durant 4h, est tracé sur la **Figure II.12**, avec ceux des poudres de références de 100% d'anatase (UV100 ; *Sachleben*) et de 100% de rutile (P90 ; *Degussa* ; traitée thermiquement durant 12h à 800°C, pour obtenir 100% de rutile). Un diffractogramme d'une feuille métallique de Ti est aussi présenté. L'échantillon de TiO₂-NTs possède les pics caractéristiques du titane métallique (Ti- α), dont les principaux se situent aux angles 2 θ de valeur 38,4°, 40,1°, 44,1°, 52,9°, 62,9° et 70,6° (fiche *COD 9016190* ; voir annexe). Ils sont associés à la feuille de Ti, sur laquelle les NTs ont été synthétisés durant l'anodisation. Par ailleurs, après le traitement thermique de l'échantillon amorphe, il apparaît d'autres pics, dont les principaux se situent aux angles 2 θ de 25,3° et 37,8° sur le diffractogramme de TiO₂-NTs. Ils correspondent à la phase cristalline d'anatase TiO₂ (fiche *COD 720675*, voir annexe). Des pics de faible intensité sont aussi observés à 27,5° et 36,3°. Ils sont associés à la phase cristalline du rutile du TiO₂ (fiche *COD 9007531*, voir annexe).

D'après ces résultats, la phase majoritaire de l'oxyde après une calcination à 500°C est l'anatase, ce qui est cohérent avec la littérature reportant que cette phase métastable est favorisée à des températures <600°C.^[46,47] D'après la littérature, la faible quantité de rutile présente est formée dans une fine couche, à l'interface du titane métallique et des nanotubes

de TiO_2 .^[48] L'échantillon de TiO_2 -NTs est donc principalement cristallisé en anatase après le traitement thermique, ce qui est souhaité car cette dernière présente de meilleures propriétés électroniques pour une application PEC.^[49]

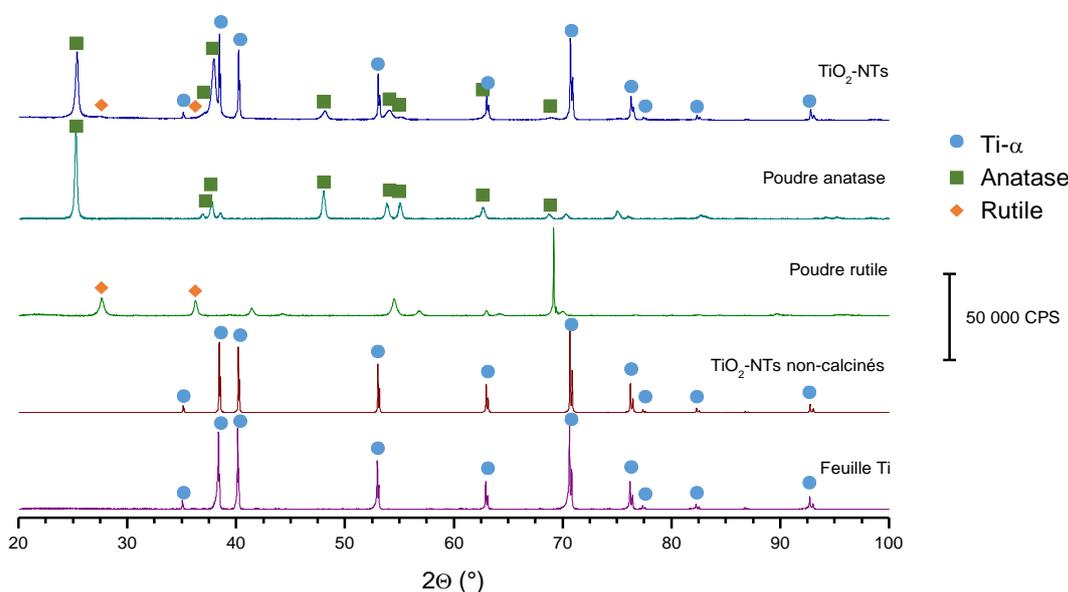


Figure II.12 : Diffractogrammes d'une électrode de référence de TiO_2 -NTs, d'une référence d'anatase, d'une référence de rutile, d'une électrode de TiO_2 -NTs non calcinés et du support métallique Ti à partir duquel les NTs sont synthétisés.

3. Mesures photoélectrochimiques

Les photoréponses des échantillons de nanotubes sous lumière ont été caractérisées par deux techniques photoélectrochimiques (voltamétrie cyclique et mesure de rendement quantique externe). Il est décrit dans cette partie les détails expérimentaux, ainsi que les résultats obtenus pour les TiO_2 -NTs.

3.1 Techniques expérimentales photoélectrochimiques

3.1.1 Cellule photoélectrochimique

La cellule utilisée pour les caractérisations photoélectrochimiques, de voltamétrie cyclique et de rendement quantique externe, est une cellule à trois électrodes (voir **Figure II.13**). Elle est constituée d'une électrode de référence (RE) au sulfate de mercure saturée (*mercury/mercurous sulphate electrode* ; MSE ; $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$; +0,64V vs. SHE ; Équation II.9), d'une grille de platine comme contre électrode (CE) et d'un échantillon de TiO_2 -NTs comme électrode de travail (WE). L'échantillon est placé dans le compartiment indiqué, tout en laissant une patte de l'électrode accessible pour un contact électrique. La RE est placée dans le même compartiment que la WE, tandis que la CE est positionnée dans un second compartiment, séparé du premier par un verre fritté, qui laisse passer l'électrolyte mais est peu perméable aux gaz.

Sauf mention contraire, la cellule est remplie avec un volume de 100 mL d'électrolyte basique pH=12 (0,01M de NaOH ; *Acros Organics* ; 98% et 0,1M de Na₂SO₄ ; *Roth* ; 99%). L'électrolyte est ensuite dégazé dans la cellule à l'aide d'un bullage d'azote durant 15 minutes, qui est ensuite maintenu lors des mesures PEC. L'avant de la cellule est constitué d'une vitre en quartz, un matériau possédant une bonne transmission de la lumière visible et UV. La surface de l'électrode de TiO₂-NTs exposée dans la cellule PEC est de 0,4418 cm², définie par un joint torique.

Tous les potentiels, mesurés avec la MSE, sont reportés au potentiel de l'électrode réversible à hydrogène E_{RHE} (*reversible hydrogen electrode*) selon l'Équation II.9 :

$$E_{RHE} = E_{SHE} \times 0,059 \times pH = E_{MSE} + 0,64 + 0,059 \times pH \quad \text{Équation II.9}$$

Avec E_{SHE} le potentiel de l'électrode standard à hydrogène et E_{MSE} le potentiel de l'électrode de sulfate de mercure.

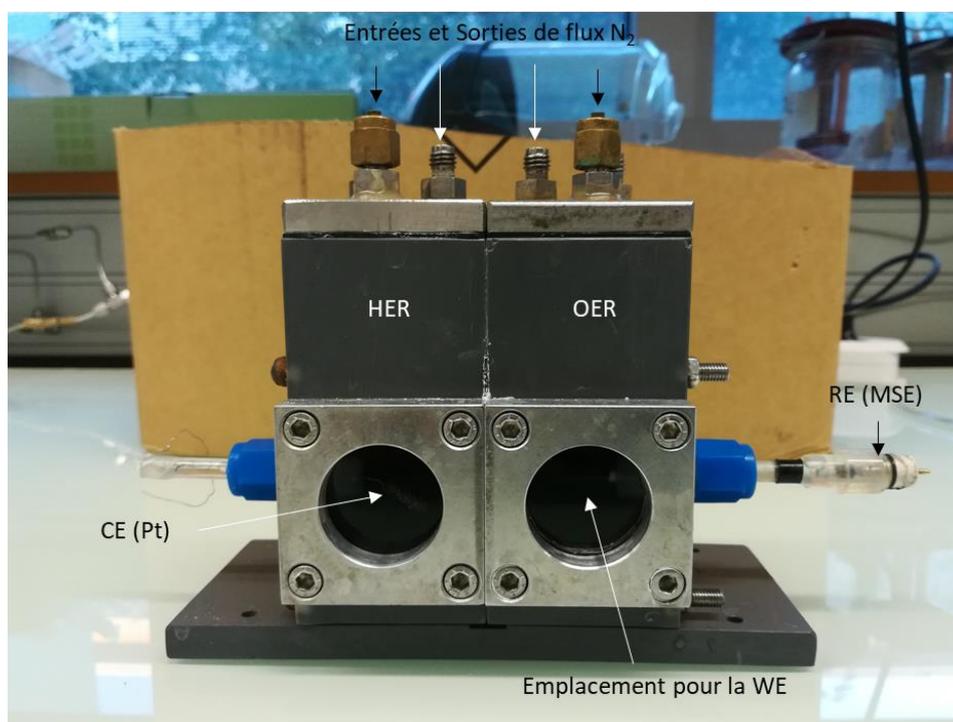


Figure II.13 : Photographie de la cellule utilisée pour les mesures photoélectrochimiques.

3.1.2 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (CV) est une caractérisation électrochimique permettant d'observer les réactions d'oxydo-réduction se produisant à la WE. Son principe consiste à enregistrer le courant entre l'électrode de travail et la contre électrode, tandis que le potentiel entre la WE et RE est varié de manière continue et cyclique. Dans nos expériences, le potentiel est balayé entre les bornes de -0,15 V à 1,05 V vs. RHE, avec une vitesse de 10 mV.s⁻¹.

La spécificité de la mesure photoélectrochimique est que l'échantillon peut être irradié de lumière durant la mesure. Cela permet d'observer sa photoréponse en fonction du potentiel appliqué. Le protocole de mesure est de faire dans l'ordre : des CV de l'échantillon dans le noir, puis sous irradiation solaire simulée et enfin uniquement avec de la lumière visible ($\lambda > 400$ nm). Le schéma de la cellule PEC et la photographie du montage CV sont représentés sur la **Figure II.14**.

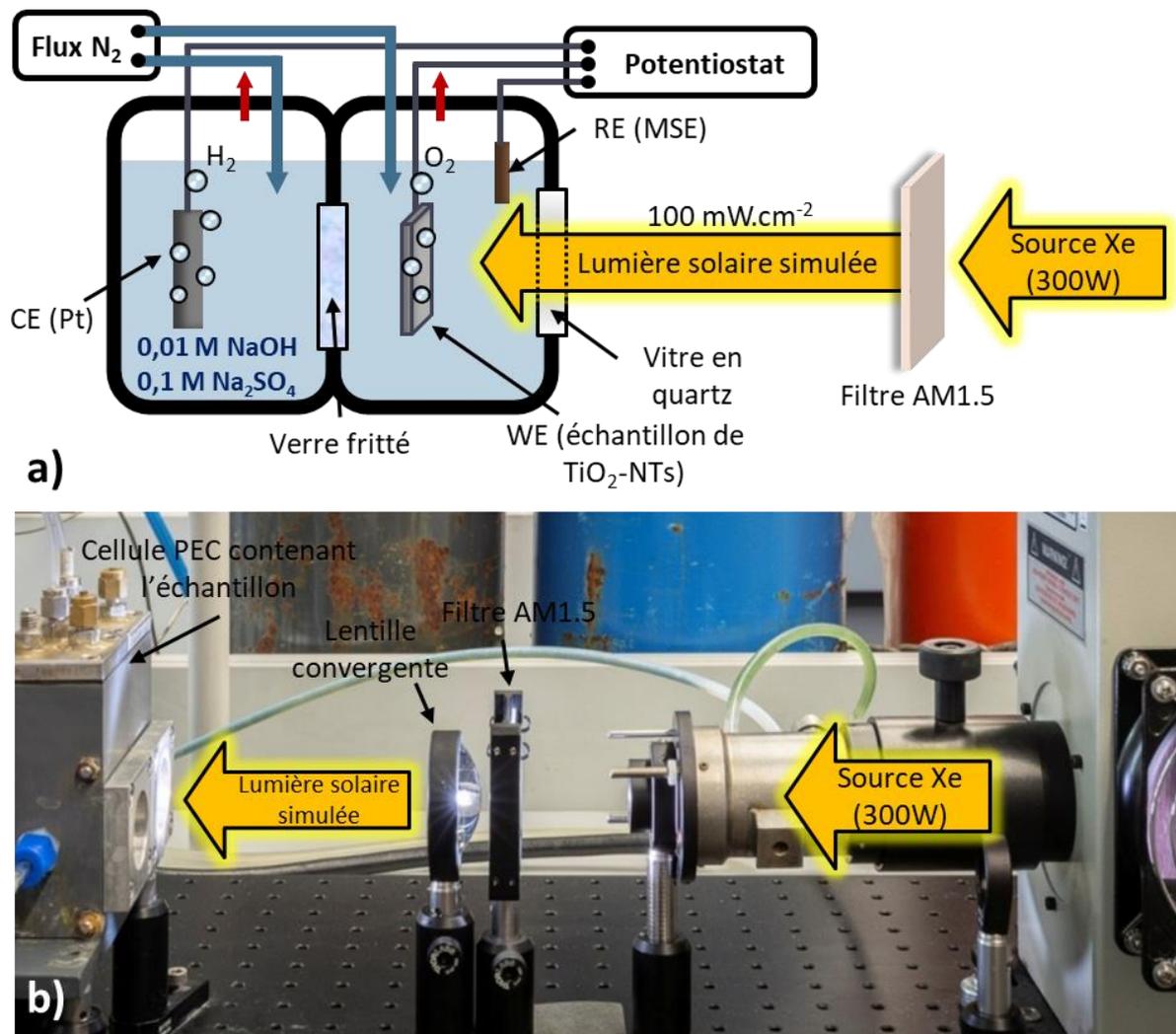


Figure II.14 : a) schéma et b) photographie du montage de voltamétrie cyclique avec un filtre AM1.5.

La source lumineuse utilisée est une lampe à arc Xénon (Xe ; Newport 66902) de 300 W. Le faisceau produit passe par des filtres, puis est focalisé à l'aide d'une lentille convergente, avant d'atteindre l'échantillon. Un filtre AM1.5 est utilisé pour simuler la lumière solaire. Le terme AM (Air Mass) est utilisé pour décrire l'interaction de l'atmosphère terrestre avec la lumière solaire, durant son trajet optique par rapport au zénith et le terme « 1.5 » précise la distance qu'a parcourue la lumière dans l'atmosphère, qui est de 1,5 fois le zénith.^[50] La lumière AM1.5G correspond à l'illumination moyenne du soleil, des pays situés dans l'hémisphère nord. Pour observer la réponse de l'échantillon uniquement dans le visible, un

second filtre, absorbant les longueurs d'onde <400 nm est ajouté. Les densités de puissance de la lumière arrivant à l'échantillon ont été définies avec un photodétecteur (919P-003-10 ; Newport) et elles sont respectivement de 100 et 79 mW.cm⁻² pour les filtres AM1.5 et la combinaison des filtres AM1.5 et LP400. La distribution spectrale a été mesurée avec un spectrophotomètre (STS-UV ; Ocean Insight) pour les différents filtres et est représentée avec le spectre solaire AM1.5G sur la **Figure II.15**

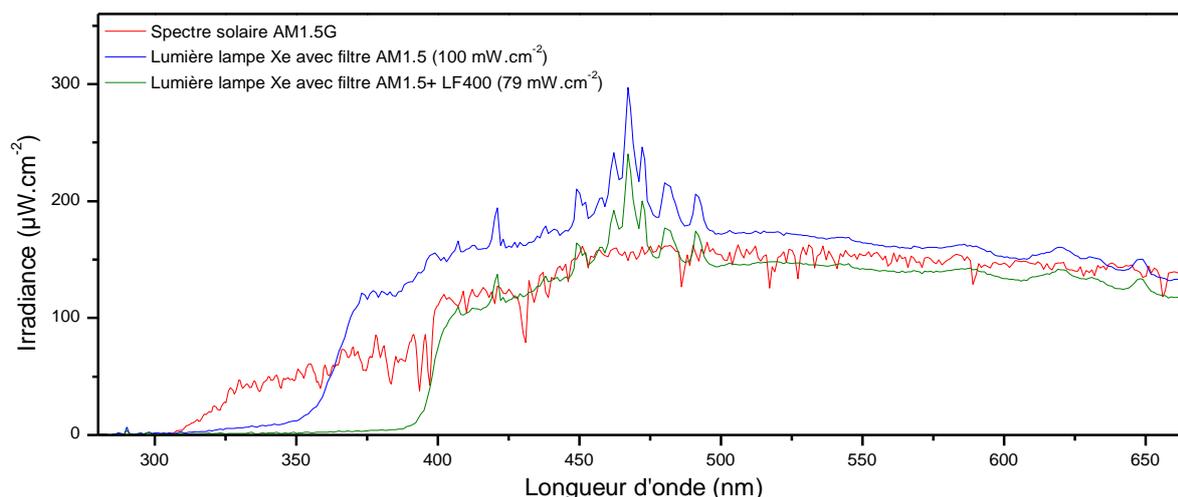


Figure II.15 : Irradiance en fonction de la longueur d'onde du spectre solaire AM1.5G réel (rouge), du spectre solaire simulé à l'aide d'un filtre AM1.5 (bleu) et du spectre solaire simulé dont la partie UV est filtrée en combinant les filtres AM1.5 et LP400 (vert).

3.1.3 Rendement quantique externe

Les échantillons sont aussi caractérisés par une mesure photoélectrochimique, qui détermine leur rendement quantique externe (ou *external quantum efficiency* ; EQE) en fonction de la longueur d'onde. L'EQE est sans unité, allant de 0 à 1, et représente le ratio entre le nombre d'électrons photogénérés n_{e^-} collectés par le potentiostat et le nombre de photons incidents n_{hv} sur l'échantillon. Ainsi, un EQE d'une valeur de 1 signifie que tous les photons d'une longueur d'onde donnée ont été convertis par la photoélectrode en électrons utilisables. L'EQE est défini selon l'Équation II.10.

$$EQE(\lambda) = \frac{n_{e^-}}{n_{hv}} = \frac{hc}{e} \frac{J(\lambda)}{P(\lambda) \times \lambda} \quad \text{Équation II.10}$$

Où h est la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$) ; c la célérité de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) ; e la charge élémentaire de l'électron ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) ; $J(\lambda)$ est le photocourant de l'échantillon de TiO₂-NTs à la longueur d'onde λ et $P(\lambda)$ est la densité de puissance d'illumination.

Pour les mesures EQE, l'échantillon est placé dans la même cellule que pour la voltamétrie cyclique, mais dans ce cas le potentiel appliqué entre la RE et la WE est constant (usuellement $E_{EQE} = 1,05 \text{ V vs. RHE}$), et c'est la longueur d'onde d'illumination qui est variée.

Elle est balayée sur la gamme allant de 280 à 800 nm, avec un pas de 8 nm à l'aide d'un monochromateur (*Oriel 1/8m Cornerstone ; Newport*) placé devant une lampe à arc Xe (*Oriel ; Newport*). Le schéma du montage EQE est représenté sur la **Figure II.16**. La densité de puissance du faisceau est contrôlée lors de l'acquisition à chaque longueur d'onde, au moyen d'un photodétecteur (*Powermeter 1918C ; Newport*), sur lequel arrive une partie du faisceau lumineux, qui a été divisé grâce à une séparatrice placée entre le mono-chromateur et l'échantillon. Il est à noter que le courant de l'échantillon est stabilisé dans le noir au potentiel de l'EQE, avant la mesure sous illumination.

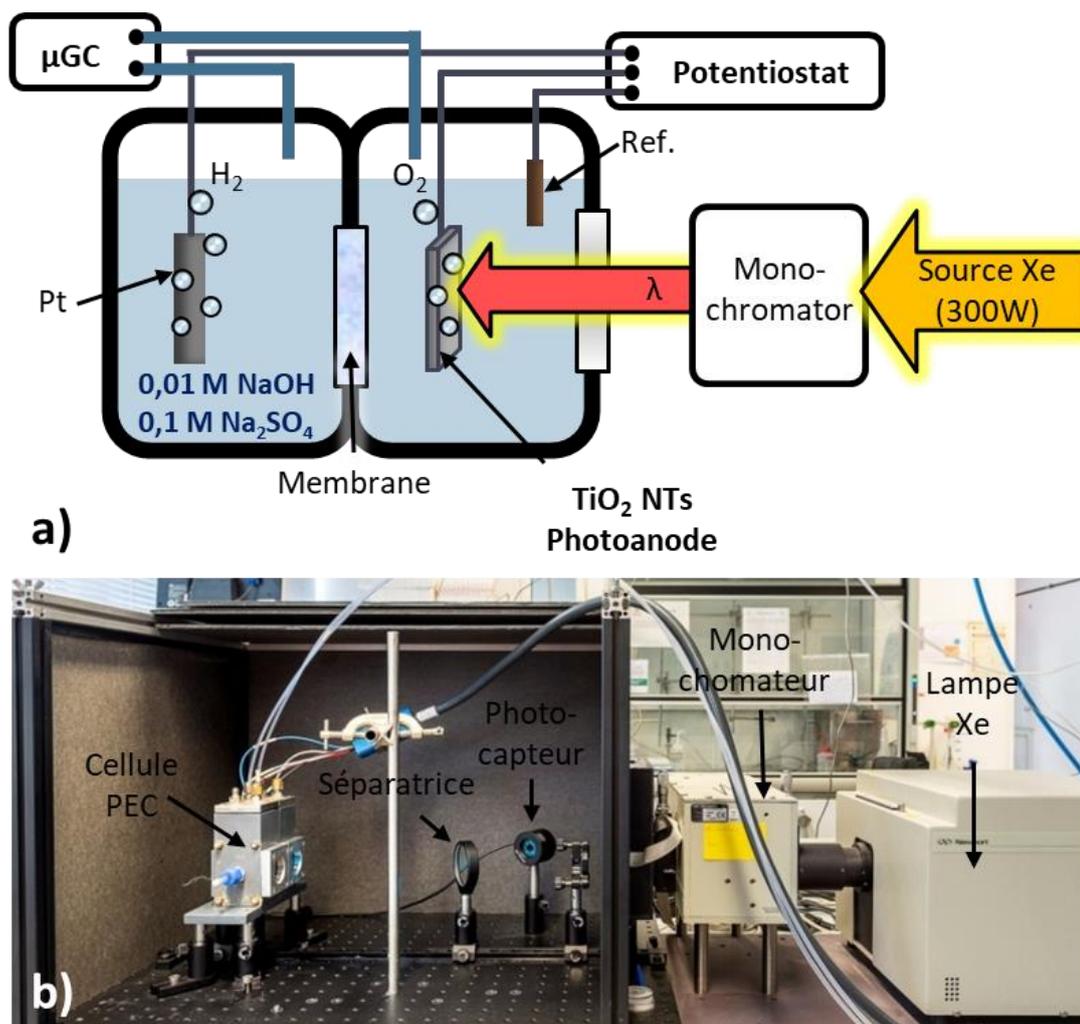


Figure II.16 : a) Représentation schématique du montage de détermination du rendement quantique externe. b) Photographie du montage.

3.2 Résultats et discussion des mesures PEC sur les nanotubes de TiO₂

3.2.1 Observations des nanotubes par voltamétrie cyclique

Plusieurs électrodes avec différentes tailles de nanotubes de TiO₂ ont été synthétisées, en faisant varier la densité de charge fournie durant l'anodisation. Pour permettre de

déterminer la longueur de nanotubes, qui possède le meilleur photocourant sous illumination solaire, ces électrodes ont été caractérisées par CV. Les courbes de voltamétrie cyclique des échantillons de TiO₂-NTs de différentes longueurs de NTs sont représentées sur la **Figure II.17**.

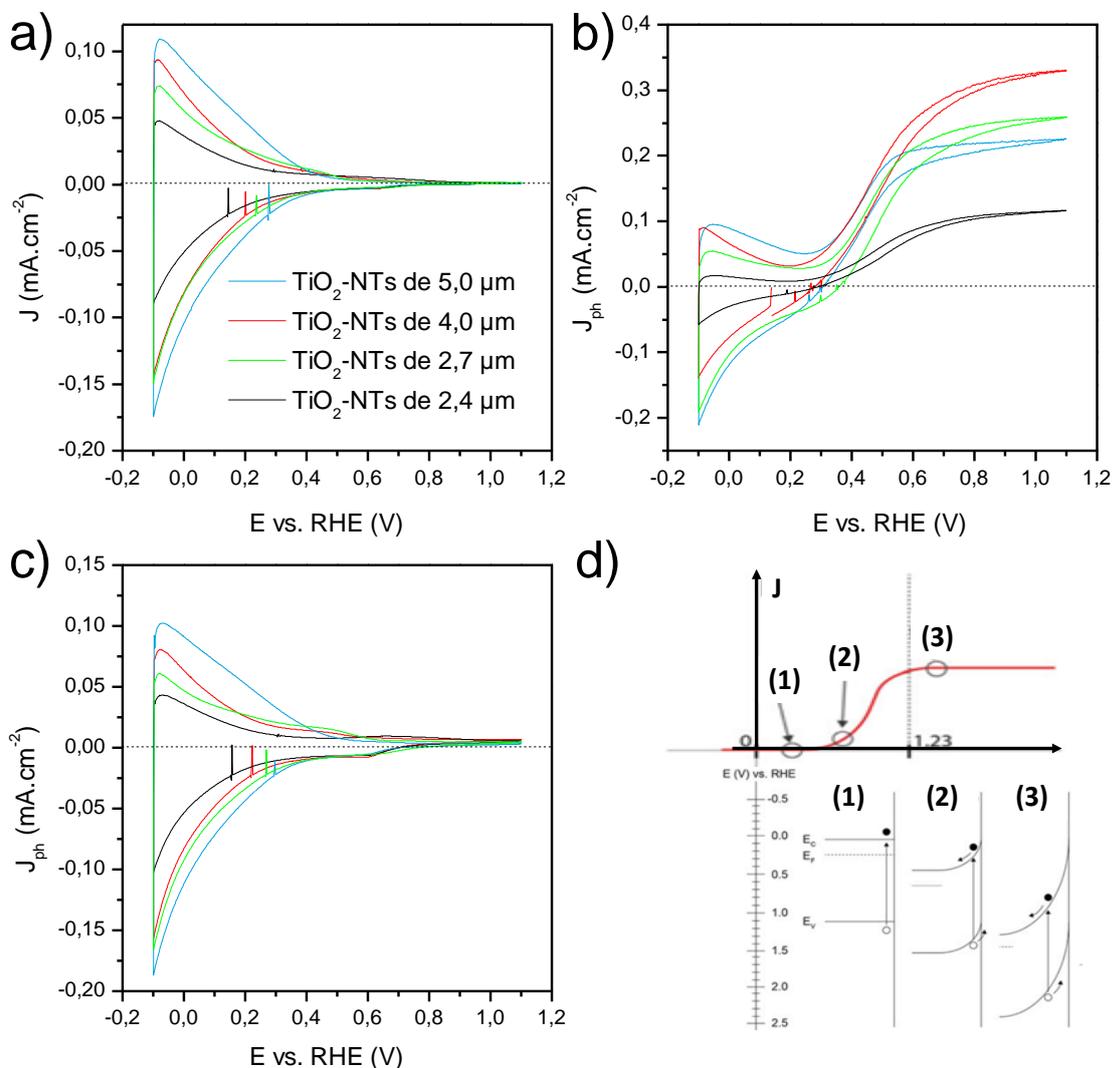


Figure II.17 : Voltamétrie cyclique d'échantillons de différentes longueurs de TiO₂-NTs : a) dans le noir, b) sous lumière solaire AM1.5 et c) sous lumière visible. d) Diagrammes de bandes d'un semi-conducteur de type *n*, associé à 3 différentes situations avec : (1) un potentiel de bande plate, (2) un potentiel appliqué suffisant pour la séparation des charges, (3) un large potentiel appliqué.^[51]

Lorsque l'échantillon est balayé aux potentiels supérieurs à 0,6V dans le noir, la valeur du courant observé est faible (voir **Figure II.17.a**). A des valeurs de potentiel appliquées inférieures à 0,2 V vs. RHE, un courant en réduction et en oxydation apparaît, qui confère à la courbe une forme triangulaire. Ce triangle s'élargie en fonction de la taille des NTs et le courant est attribué au flux d'électrons liés à l'insertion de protons à la surface du TiO₂ et au remplissage des niveaux de piège, deux phénomènes réversibles.^[52,53] L'élargissement du triangle est expliqué par le fait que la surface spécifique de l'échantillon, en contact avec

l'électrolyte, augmente avec la longueur des NTs. Ceci a pour conséquence d'accentuer le phénomène d'insertion de protons en surface du TiO_2 (cf : **figure annexe 1**).

Lorsque l'échantillon est illuminé avec une lumière AM1.5, un courant apparaît aux potentiels supérieurs à 0,2 V vs. RHE, puis évolue jusqu'à un plateau (voir **Figure II.17.b**). La différence du courant généré dans le noir et sous illumination est définie comme étant le photocourant J_{ph} . Le photocourant produit par les échantillons augmente en fonction de la longueur des TiO_2 -NTs jusqu'à la longueur de 4 μm , puis au-delà de cette longueur, il diminue. Les valeurs du photocourant en fonction de la longueur des nanotubes sont reportées dans le **Tableau II.1**.

Pour tous les échantillons, le photocourant varie en fonction du potentiel appliqué. Ceci est expliqué par le fait que l'application d'un potentiel permet de faciliter la séparation des charges photogénérées, ce qui augmente à la fois le nombre de trous disponibles pour l'OER et le nombre d'électrons pour l'HER. La **Figure II.17.d** schématise l'influence du potentiel appliqué sur la courbure de bandes d'un semi-conducteur de type n et le photocourant résultant. Dans le cas **(1)**, la valeur du potentiel appliqué correspond au potentiel de bandes plates du semi-conducteur (E_{FB}). De par l'absence de ZCE, les paires e^-/h^+ générées ne sont pas séparées et aucun photocourant n'est mesuré. Dans le cas **(2)**, le potentiel appliqué est suffisant pour atteindre un régime d'appauvrissement du semi-conducteur, une ZCE se forme, permettant la séparation des charges et l'apparition d'un photocourant. Enfin, dans le cas **(3)**, un large potentiel est appliqué et il est observé que le photocourant atteint un plateau, car la séparation des charges n'est plus limitante. Le photocourant dépend alors de la quantité des paires générées, liée principalement à l'illumination du matériau.

La faible hystérèse observée lors des mesures des TiO_2 -NTs peut être expliquée par un phénomène d'accumulation des charges en surface, conduisant à une augmentation de la recombinaison des charges, et ainsi à une diminution du courant lors du balayage vers les potentiels négatifs. Il est aussi possible que l'oxygène produit lors de l'OER bloque partiellement les pores, ce qui entraîne une baisse du photocourant.

Lorsque l'échantillon est illuminé uniquement avec la partie visible du spectre solaire simulé, le photocourant produit est très faible (voir **Figure II.17.c**). Ce résultat est attendu dans le cas d'un échantillon TiO_2 , car c'est un semi-conducteur qui possède un *band gap* de 3,2 eV pour la phase d'anatase, ce qui ne permet pas en théorie l'absorption de photons aux longueurs d'onde du visible. Les valeurs de photocourant sous illumination visible produit par les échantillons avec différentes longueurs de TiO_2 -NTs sont reportées au **Tableau II.1**. Ces faibles valeurs de courant sont associées à des transitions électroniques sur des défauts, qui peuvent par exemple être induites par la présence de lacunes d'oxygène dans le TiO_2 .^[13]

Tableau II.1 : Récapitulatif des valeurs de photocourant sous illumination AM1.5 et sous illumination visible d'échantillons de TiO₂-NTs avec différentes tailles de NTs.

L _{NTs}	J _{ph} AM1.5	J _{ph} visible
2,4 μm	115 μA.cm ⁻²	4,4 μA.cm ⁻²
2,7 μm	258 μA.cm ⁻²	3,5 μA.cm ⁻²
4,0 μm	330 μA.cm ⁻²	5,8 μA.cm ⁻²
5,0 μm	225 μA.cm ⁻²	2,5 μA.cm ⁻²

A partir des courbes de voltamétrie cyclique, il est possible de déterminer le rendement photoélectrochimique η de la réaction. Ce dernier est le *ratio* entre l'énergie chimique générée par l'échantillon divisée par l'énergie lumineuse fournie au système, tout en prenant en compte l'énergie électrique apportée au système. ΔE est la différence entre le potentiel appliqué E et le potentiel de circuit ouvert de l'échantillon sous irradiation (E_{OC}), comme décrit à l'Équation II.11. Le rendement photoélectrochimique η de la réaction est décrit par l'Équation II.12 :

$$\Delta E = |E - E_{OC}| \quad \text{Équation II.11}$$

$$\eta = \frac{J_{ph}(1,23 - \Delta E)}{P} \times 100 \quad \text{Équation II.12}$$

Avec J_{ph} la densité de photocourant ; 1,23 représente le potentiel nécessaire à la réaction de dissociation de l'eau ; et P la densité de puissance d'illumination de l'échantillon.

Les rendements photoélectrochimiques η des différentes tailles de NTs sont représentés en fonction du potentiel appliqué au système (ΔE) sur la **Figure II.18** pour une illumination de l'échantillon sous lumière solaire. Ce dernier varie en fonction de la longueur de TiO₂-NTs avec le même ordre que pour les CV : $\eta_{4\mu m} > \eta_{2,7\mu m} > \eta_{5\mu m} > \eta_{2,3\mu m}$. Le meilleur rendement atteint, pour les NTs de 4 μm, a une valeur $\eta = 0,2\%$ pour un potentiel appliqué de +0,5V.

L'optimum de ces courbes est expliqué par le fait que le potentiel électrique appliqué aide la séparation des charges et par conséquent le rendement η augmente. Toutefois, comme expliqué précédemment, la séparation des charges atteint un maximum à partir d'un certain potentiel, au-delà l'énergie électrique apportée au système est superflue, se traduisant par une diminution du rendement de la réaction η . Les optimums de rendement photoélectrochimique sont atteints à des valeurs de potentiel appliqué d'environ 0,5 V, ce qui est significativement plus faible par rapport à une électrolyse de l'eau sans apport d'énergie photonique (expérimentalement à $\approx 1,8$ V). Les électrodes avec des nanotubes d'une taille de

4,0 μm ($Q = 5 \text{ C.cm}^{-2}$) ont montré la meilleure photoréponse sous lumière solaire simulée, elles sont donc prises comme référence pour la suite.

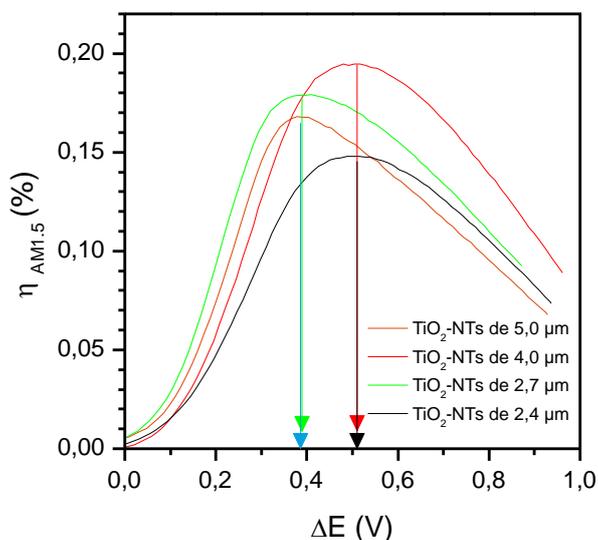


Figure II.18 : Rendements photoélectrochimiques exprimés en fonction de ΔE pour des échantillons de différentes longueurs de TiO_2 -NTs sous illumination AM1.5.

3.2.2 Rendement quantique externe des nanotubes de TiO_2

Pour connaître la réponse spectrale des échantillons en fonction de la longueur d'onde, des mesures de rendement quantique externe ont été réalisées. Les résultats sont représentés sur la **Figure II.19.a**. Des valeurs d'EQE supérieures à 33% sont atteintes dans l'UV, ce qui signifie qu'à ces longueurs d'onde, 1 électron est collecté par le potentiostat pour 3 photons incidents au matériau. Il est constaté, d'après les résultats EQE, que les échantillons de TiO_2 sont principalement actifs dans l'ultra-violet et très peu sous lumière visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$), ce qui est en accord avec les mesures CV.

Un *band gap* électrochimique du matériau peut être approximé d'une manière similaire à la détermination du *band gap* optique par la loi de Tauc, en exprimant la quantité $(\text{EQE} \times h\nu)^k$ en fonction de l'énergie.^[54,55] Le graphique a été tracé sur la **Figure II.19.b**, en prenant $k=0,5$ car le TiO_2 est un semi-conducteur à *band gap* indirect.^[56] Les 4 échantillons de différentes longueurs de TiO_2 -NTs ont une tangente à leur pente qui coupe l'axe des abscisses à l'énergie $E = 3,15 \pm 0,01 \text{ eV}$. Cette valeur correspond à la bande interdite connue de la phase cristalline d'anatase du TiO_2 (3,2 eV), présente majoritairement dans les échantillons d'après l'analyse DRX. Il est constaté que les *band gaps* des TiO_2 -NTs ne varient pas en fonction de leurs longueurs. Ces valeurs correspondent bien à la littérature, où il est reporté des *band gaps* estimé à 3,15 eV avec cette même méthode.^[55]

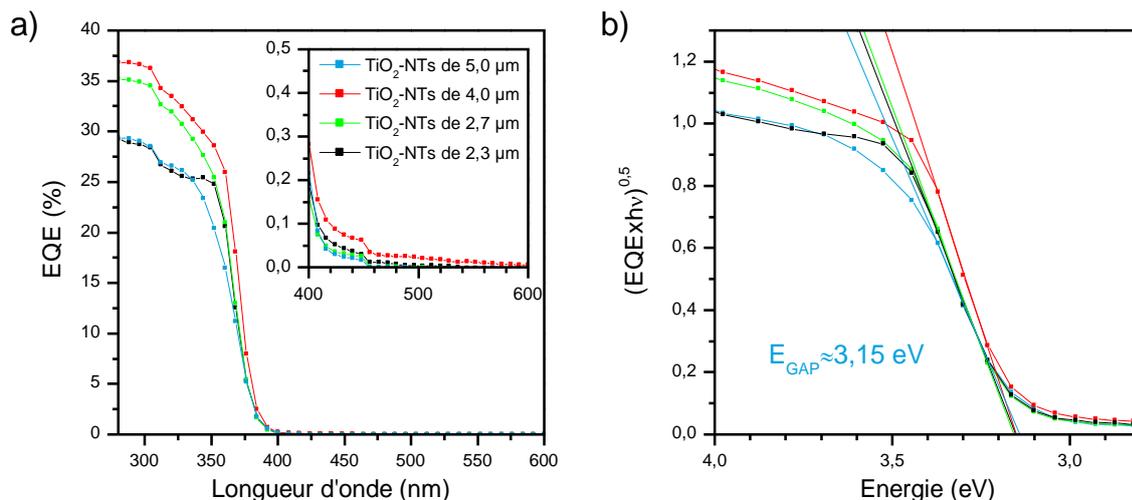


Figure II.19 : Observation PEC d'échantillons de TiO₂-NTs de différentes longueurs : a) Rendement quantique externe exprimé en fonction de la longueur d'onde, dont l'insert représente l'EQE de la partie visible. b) Estimation du *band gap* à partir de l'EQE pour différentes longueurs de NTs.

4. Conclusion pour les échantillons TiO₂ de référence

Les résultats de ce chapitre montrent que la longueur des nanotubes de dioxyde de titane, obtenus par anodisation, peut être ajustée de 2 à 5 µm en contrôlant la densité de charge transférée lors de la synthèse, tandis que leurs diamètres restent constants d'une moyenne de 100 ± 10 nm. La calcination sous air à 500°C pendant 4h permet de cristalliser ces échantillons amorphes en une phase majoritaire d'anatase. Les méthodes d'observation photoélectrochimique (CV et EQE) ont permis d'observer la photoréponse des matériaux. Plusieurs échantillons de TiO₂-NTs, avec différentes longueurs de tubes, ont été caractérisés. Une longueur de tubes optimale a été déterminée pour une valeur de 4000 ± 150 nm. Par ailleurs, il a été mis en évidence que les TiO₂-NTs sont principalement actifs dans l'ultra-violet, mais peu dans le visible, ce qui est dû au large *band gap* du matériau, estimé à 3,15 eV.

5. Matériaux dopés et co-alliages

5.1 Principe

Dans cette partie, nous allons voir comment étendre la réponse des échantillons vers des plus grandes longueurs d'onde, en utilisant une stratégie de dopage. Comme vu dans le chapitre I, notre stratégie est d'employer une combinaison d'un dopage anionique et cationique pour former un matériau « co-allié ». Ce terme étant appliqué pour des matériaux à concentrations de dopants élevées (> 1%) et possédant une stœchiométrie entre les charges insérées par le dopage anionique et le dopage cationique.

5.2 Stratégies possibles d'insertion de dopants

Afin d'insérer un dopant cationique dans le TiO_2 avec une morphologie 1D, plusieurs méthodes ont été reportées.

5.2.1 Dopants cationiques

Le dopage cationique peut se faire par dépôt physique par pulvérisation,^[57] par implémentation ionique,^[58] par anodisation d'alliage,^[5] ainsi que par anodisation d'une feuille de titane avec des espèces dopantes contenues dans l'électrolyte de synthèse.^[59]

Le choix des espèces dopantes cationiques s'est porté sur des métaux de transition, car certains sont adéquats pour un dopage du TiO_2 . Il est requis que l'énergie de leurs orbitales d soit supérieure à celle du Ti, pour assurer que l'énergie de la bande de conduction ne soit pas diminuée, et que la mobilité des électrons soit maintenue.^[60] Différents métaux de transition d ont été testés avec succès lors de tests préliminaires et les meilleurs résultats obtenus ont été avec les dopants Nb et Ta.^[61,62] Ces éléments ont donc été sélectionnés pour les travaux présentés ici.

Parmi les techniques existantes pour réaliser un dopage cationique du TiO_2 , l'anodisation d'une feuille d'alliage métallique composée d'un mélange de titane et de l'espèce dopante (ex : Ti-Nb ou Ti-Ta), semble particulièrement adaptée pour nos échantillons de nanotubes. Cette approche a l'avantage de ne pas rajouter d'étape ou d'appareillage supplémentaire.^[5]

5.2.2 Dopants anioniques

Dans le cas du dopage anionique, c'est l'espèce N qui a été choisie, car elle a déjà fait ses preuves dans la littérature,^[5,63] et pour nos nanotubes de TiO_2 .^[61] Les espèces N^{3-} insérées dans la structure du TiO_2 ont des orbitales avec une énergie plus élevée que l'oxygène, ce qui génère des niveaux dans la bande interdite du semi-conducteur.

Pour le dopage anionique plusieurs méthodes sont envisageables, comme l'implantation ionique de N^{3-} , efficace mais coûteuse,^[58,64] par imprégnation, plus abordable, mais induit des impuretés résiduelles,^[65] par traitement thermique sous atmosphère azoté,^[66,67] par synthèse hydrothermale,^[68] par plasma de N_2 ,^[69] par dépôt électrochimique,^[70] et par dépôt physique.^[71,72]

Le traitement thermique sous atmosphère d'ammoniac (NH_3) a été sélectionné, car il est facilement réalisable sur nos échantillons, n'ajoute pas d'étape de synthèse supplémentaire, et a déjà fait ses preuves pour le dopage à l'azote du TiO_2 .^[61,66]

5.3 Méthodes de synthèse des matériaux co-alliés

5.3.1 Insertion du dopage cationique

Le dopage cationique par anodisation d'une feuille d'alliage se fait avec les mêmes paramètres de synthèse que lors d'une anodisation classique, à l'exception que les feuilles de titane sont remplacées par des feuilles d'alliage (*HMW Hauner GmbH & Co.* avec 5%_{at} d'éléments dopants Nb ou Ta). Par la suite, les nanotubes amorphes obtenus peuvent être cristallisés par un traitement thermique sous air (pour former des NTs avec un mono-dopage cationique), ou sous ammoniac (pour former un matériau co-allié).

5.3.2 Insertion du dopant anionique

Il est possible d'introduire l'espèce N^{3-} dans la structure des nanotubes lors d'une calcination sous atmosphère ammoniac. Le traitement thermique utilisé est constitué de deux étapes. L'échantillon est d'abord monté en température, sous flux d'air pendant $5^{\circ}C.min^{-1}$ jusqu'à $450^{\circ}C$. Cette étape sert à éliminer de l'échantillon les espèces organiques, provenant de l'électrolyte de synthèse.^[61] Puis, l'air présent dans la chambre de réaction est remplacé par de l'ammoniac et la température est augmentée à $500^{\circ}C$ sous atmosphère statique. Cette étape de 12 heures doit permettre l'insertion d'azote pour le dopage anionique.^[73,74] La descente en température se fait à $5^{\circ}C.min^{-1}$, l'ammoniac est purgé et remplacé par de l'azote. Ces différentes étapes sont représentées à la **Figure II.20**.

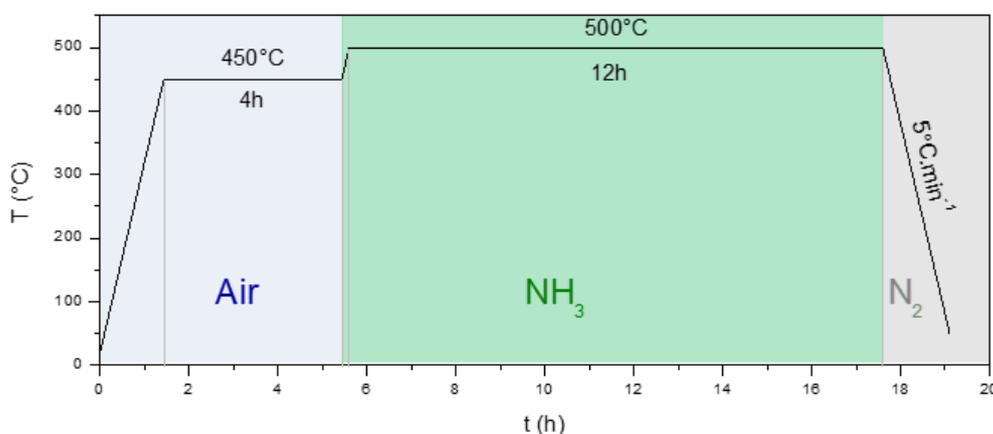


Figure II.20 : Représentation schématique du traitement thermique sous atmosphère d'ammoniac.

Par la suite, les échantillons de référence sans dopage seront notés TiO_2 , ceux avec un mono-dopage cationique avec les éléments tantale et niobium seront notés respectivement : TiO_2-Ta et TiO_2-Nb . Lorsque ces échantillons sont traités thermiquement sous ammoniac, ils seront indiqués comme TiO_2-N , $TiO_2-(Ta,N)$ et $TiO_2-(Nb,N)$.

5.4 Morphologie des nanotubes de TiO_2 dopés et co-dopés

Les échantillons obtenus à partir de l'anodisation de feuilles d'alliage (Ti-Nb ; Ti-Ta) ont été observés par microscopie électronique à balayage. Sur la **Figure II.21** sont représentées les images MEB de deux échantillons de TiO_2 -NTs, l'un traité thermiquement sous air (TiO_2) et l'autre sous atmosphère d'ammoniac (TiO_2 -N), ainsi que deux échantillons avec un dopage cationique : TiO_2 -Nb et TiO_2 -Ta. Il est visible que la morphologie de nanotubes est conservée dans les cas d'un dopage anionique ou cationique, ce qui coïncide avec la littérature.^[5] À partir de ces images, les longueurs, diamètres externes, diamètres internes et épaisseurs de parois ont été mesurés à l'aide du logiciel *ImageJ* et reportés dans le **Tableau II.2**. Les dimensions des nanotubes des différents matériaux sont similaires, avec une longueur moyenne d'environ $4,4 \mu\text{m}$, un diamètre externe de 130 nm , un diamètre interne de 50 nm , et une épaisseur de parois de 40 nm . Les diamètres des matériaux avec un dopage cationique sont toutefois légèrement plus petits que ceux réalisés à partir d'une feuille de Ti (d'environ 10 nm), néanmoins l'épaisseur de parois des tubes est conservée.

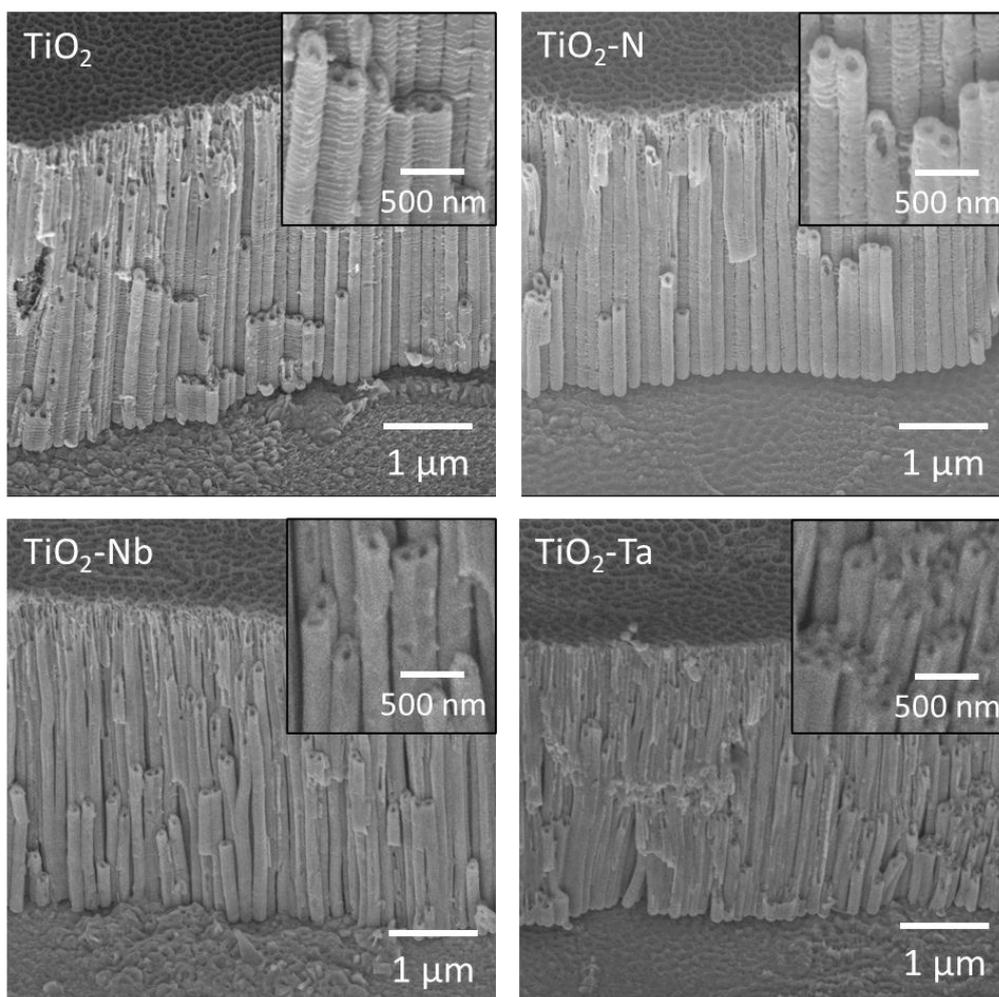


Figure II.21 : Images MEB des échantillons de TiO_2 , TiO_2 -N, TiO_2 -Nb et TiO_2 -Ta.

Tableau II.2 : Tableau récapitulatif des longueurs, diamètres externes, diamètres internes et épaisseurs de parois des nanotubes de TiO₂, TiO₂-N, TiO₂-Nb et TiO₂-Ta.

Échantillon	Longueur	Diamètre extérieur	Diamètre intérieur	Épaisseur de parois
TiO ₂	4400 ± 200 nm	140 ± 20 nm	60 ± 10 nm	40 ± 10 nm
TiO ₂ -N	4500 ± 200 nm	140 ± 20 nm	50 ± 10 nm	45 ± 10 nm
TiO ₂ -Nb	4550 ± 200 nm	130 ± 20 nm	50 ± 10 nm	40 ± 10 nm
TiO ₂ -Ta	4300 ± 200 nm	110 ± 20 nm	40 ± 10 nm	35 ± 10 nm

5.5 Propriétés optoélectroniques

Deux séries d'échantillons de nanotubes ont été faites, avec chacune trois échantillons de TiO₂, TiO₂-Ta et TiO₂-Nb. L'une a été traitée thermiquement sous atmosphère d'ammoniac (décrit à 5.3.2), tandis que la seconde a suivi un traitement thermique identique, mais sous air uniquement. Une différence de couleur a été remarquée à l'œil nu pour les échantillons avec une calcination sous NH₃ (teintés de vert), comparés à ceux sous air (couleur brune), montrant une première indication d'une modification possible du matériau par l'insertion supposée de l'azote dans la structure du TiO₂.

Le film de nanotubes est décroché de son support grâce à une anodisation à 45V, avec la même composition d'électrolyte d'éthylène glycol à 1%_v d'H₂O et 0,3%_m de NH₄F, mais à 60°C. La croissance de la deuxième couche d'oxyde pousse et détache le film par contraintes mécaniques. Après environ 3-5 min de potentiel appliqué, le film de NTs se détache de son support et l'anodisation est stoppée. Le film est ensuite séparé de la couche d'oxyde formée et de la feuille métallique, puis rincé abondamment avec de l'eau *MilliQ*, avant d'être séché à l'air libre pendant plusieurs jours.

Une mesure UV-vis a ensuite été réalisée, afin de confirmer la modification des propriétés optoélectroniques des échantillons. Les morceaux de films de nanotubes ont été observés en mode réflexion, en utilisant une sphère d'intégration avec un spectromètre *Perkin Elmer Lambda 950*, de 800 à 200 nm, avec un pas de 1 nm. Le résultat obtenu a été converti en pseudo-absorbance $F(R)$ avec Équation II.13 de Kubelka-Munk (voir **Figure II.22.a**).

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Équation II.13}$$

Où K est le coefficient d'absorption ; S le coefficient de diffusion et R la réflectance mesurée par spectrométrie UV-vis.

Il est ensuite possible de relier la pseudo-absorbance avec l'énergie de la bande interdite, selon la loi de Tauc décrit à l'Équation II.14. Le résultat est ensuite exprimé en fonction de l'énergie des longueurs d'onde à la **Figure II.22.b**.

$$(F(R) \cdot h \cdot \nu)^k = a(h \cdot \nu - E_g) \quad \text{Équation II.14}$$

Avec h qui est la constante de Planck ; ν la fréquence ; E_g l'énergie de la bande interdite et a une constante. Ici k prend la valeur de $\frac{1}{2}$, car le TiO_2 cristallisé en anatase est un semi-conducteur à *band gap* indirect.

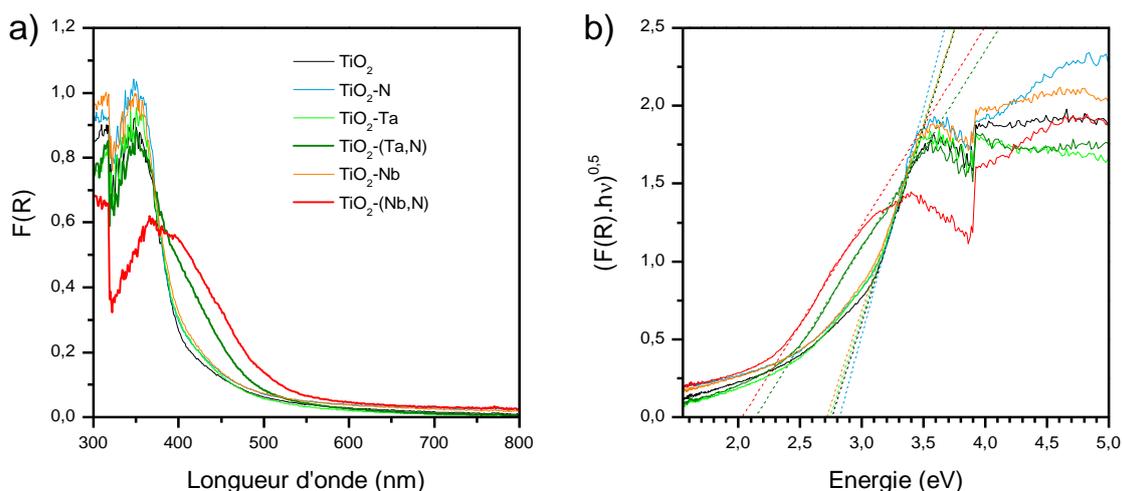


Figure II.22 : a) Fonction de K-M exprimée en fonction de la longueur d'onde. b) Détermination du *band gap* optique en exprimant $(F(R) \cdot h\nu)^{0.5}$ en fonction de l'énergie $h\nu$, des différents échantillons non-dopés, dopés et co-alliés.

Pour tous les échantillons, un front d'absorption est visible vers la longueur d'onde de 400 nm sur la **Figure II.22.a**. Pour les nanotubes co-alliés, un second front d'absorption est visible aux environs de 480 nm. Le décalage entre les matériaux co-alliés et les autres est aussi visible sur la **Figure II.22.b**.

Le *band gap* optique peut être approximé pour les matériaux, en prenant l'intersection entre l'axe des abscisses et la droite tangente au point d'inflexion de la courbe de la **Figure II.22.b**. Les valeurs de *band gap* déterminées par cette méthode sont représentées dans le **Tableau II.3**.

Ces valeurs sont éloignées de celles attendues pour ce type d'échantillons avec et sans dopage.^[75] Un échantillon non-dopé devrait avoir un *band gap* optique vers les $\approx 3,0\text{-}3,2$ eV, or ici il est déterminé à 2,75 eV. Cela est dû au fait que la diffusion n'est pas correctement compensée lors des mesures, ce qui est visible aux énergies < 2 eV de la **Figure II.22.b**, où la pente devrait normalement être nulle.

Tableau II.3 : Valeurs des *band gaps* optiques déterminées par l'équation de Tauc des différents échantillons non-dopés, dopés et co-alliés.

Échantillon	<i>Band gap</i> optique déterminé
TiO ₂	2,75 eV
TiO ₂ -N	2,82 eV
TiO ₂ -Ta	2,74 eV
TiO ₂ -(Ta,N)	2,13 eV
TiO ₂ -Nb	2,71 eV
TiO ₂ -(Nb,N)	2,03 eV

Toutefois, des tendances peuvent être déduites de ces mesures. Les valeurs du *band gap* optique déterminées des échantillons non-dopés et avec un mono-dopage sont vers 2,75 eV, tandis que lorsque la stratégie de co-alliage est employée, le *band gap* optique est réduit aux environs de 2,10 eV. Dans le cas des matériaux co-alliés, une tendance de diminution de l'énergie de bande interdite est donc observée. La réduction du *band gap* des échantillons co-alliés est possiblement due à une hybridation entre les orbitales O 2p et N 2p.

Ces résultats, cumulés au front d'absorption apparaissant pour les co-alliages sur la **Figure II.22.a**, donnent une première indication que la stratégie de co-alliage a fonctionné.^[76] L'azote a donc bien été introduit dans la structure du TiO₂ lors de la calcination sous ammoniac pour les co-alliages. Une combinaison d'un dopage anionique et cationique a permis d'étendre l'absorption du matériau dans le visible et de réduire le *band gap* optique du semi-conducteur.

5.6 Structure cristalline

Ces échantillons ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X et leurs diffractogrammes sont tracés sur la **Figure II.23**. Tout comme un échantillon de TiO₂ calciné à 500°C pendant 4h, ces échantillons présentent toujours des pics de titane métallique, avec un mélange de phases cristallines de rutilite et d'anatase. Cette dernière est toujours la phase majoritaire, même avec un temps de calcination de 12h à 500°C.

Les échantillons avec un dopage cationique ne possèdent pas de pics de diffraction supplémentaires, comparés aux échantillons de TiO₂ non-dopés. Le fait qu'aucun pic de diffraction, d'une phase associée au tantale ou niobium métallique, ou d'un oxyde cristallin de Ta ou Nb, ne soit observé suggère que l'espèce dopante a été intégrée dans la maille cristalline du TiO₂ ou qu'elle est sous forme amorphe.

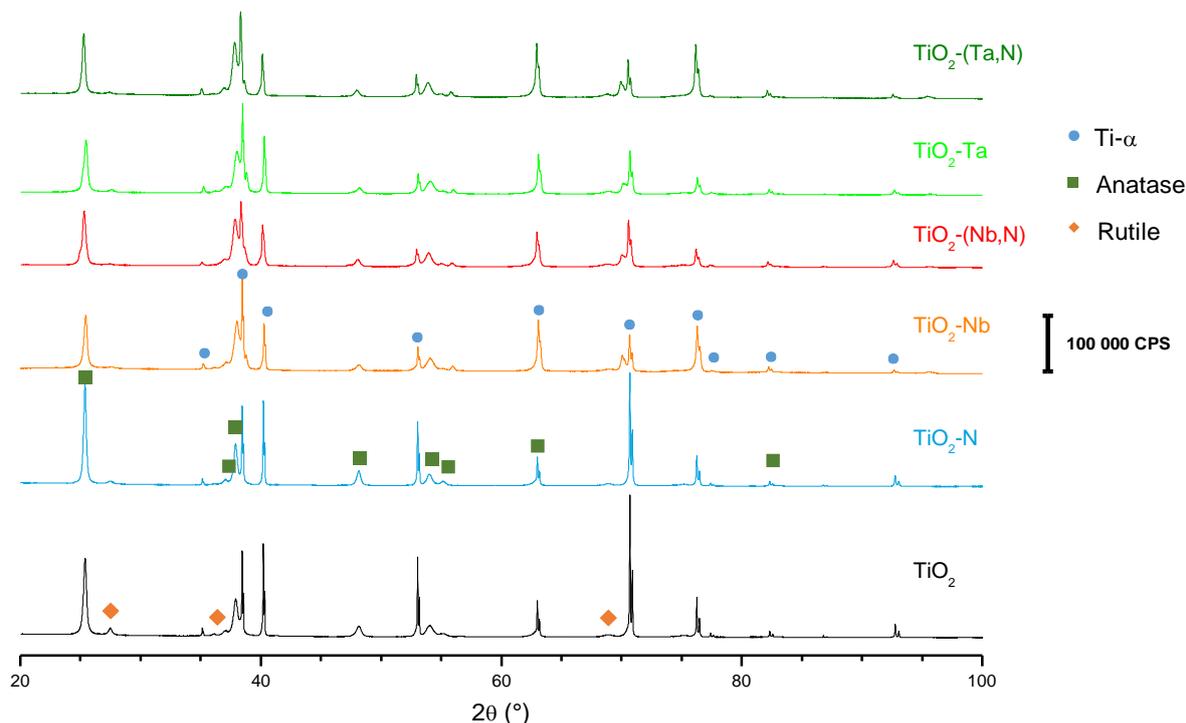


Figure II.23 : Diffractogrammes des échantillons de nanotubes non-dopés, dopés et co-alliés.

5.6.1 Tailles des cristallites

Les tailles moyennes de cristallites des phases de rutile et d'anatase ont été calculées avec la formule de Debye-Sherrer (cf: Équation II.15), selon leurs principaux pics situés respectivement aux 2θ de $25,3^\circ$ (101) et $27,5^\circ$ (110).

$$t = \frac{k \times \lambda}{H \times \cos(\theta)} \quad \text{Équation II.15}$$

Avec t la taille moyenne approximée des cristallites ; k un facteur de correction dépendant de la morphologie des particules (ici : 0,89) ; λ la longueur d'onde des rayons X ; H la largeur à mi-hauteur du pic et θ l'angle du pic de diffraction considéré.

Tous les échantillons de nanotubes ont une taille moyenne de cristallites ne variant pas significativement, de 27 ± 3 nm pour l'anatase et de 24 ± 2 nm pour le rutile.

5.6.2 Fraction de rutile dans l'oxyde métallique

La fraction de la phase rutile contenu dans l'oxyde a été estimée avec l'Équation II.16, en prenant en compte l'aire des pics principaux de l'anatase (A_A) et du rutile (A_R) et le facteur de sensibilité entre ces deux phases k . Ce facteur a été déterminé expérimentalement par une étude de DRX de mélanges de poudre, avec des proportions connues d'anatase et de rutile. Sa valeur est de 0,52.^[62]

$$F_R = \frac{A_R}{kA_A + A_R} \quad \text{Équation II.16}$$

La fraction de rutile augmente significativement entre la calcination des échantillons de TiO₂ à 500°C de 4h (montrée précédemment à la partie **2.2.3**) et celle de 12h, avec des valeurs respectives de 3% et 13%. Ceci est expliqué par le fait que la transition de la phase cristalline d’anatase vers le rutile soit endothermique et requiert une quantité d’énergie. Avec une calcination plus longue, plus d’énergie thermique est apportée à l’échantillon, ce qui a pour conséquence d’augmenter la teneur en rutile dans l’échantillon.^[77] Dans notre cas, entre 4h et 12h de calcination, la fraction F_R est augmentée par 4.

D’autre part, les échantillons calcinés 12h avec un dopage cationique présentent, respectivement pour les TiO₂-Nb et TiO₂-Ta, une proportion de rutile de 5% et 7%. Il est donc observé que l’insertion d’espèces Ta ou Nb dans le TiO₂ diminue la fraction de rutile dans l’oxyde. En effet, il a été reporté dans la littérature que le dopage du TiO₂ par du Nb augmente la température de transition anatase vers le rutile.^[77,78] De par la réduction du ratio F_R pour le TiO₂-Ta par rapport au TiO₂ ($F_R=13\%$), il est supposé que le dopage du Ta agisse de manière similaire et augmente la température de transition entre les phases d’anatase et de rutile.

Lorsque les TiO₂-NTs sont traités thermiquement sous ammoniac, le F_R change par rapport à un traitement sous air. Les TiO₂ et TiO₂-N ont des valeurs respectives F_R de 13% et 5%. Ceci est cohérent avec la littérature, car le dopage à l’azote est connu pour augmenter la température de transition de la phase anatase à rutile.^[79]

Ces deux effets, des dopages anionique et cationique sur la fraction de rutile contenue dans l’échantillon, semblent se cumuler. Les matériaux co-alliés ont une fraction F_R de 2% et 3% respectivement pour le TiO₂-(Nb,N) et le TiO₂-(Ta,N). Ces valeurs sont significativement inférieures à celles des autres échantillons calcinés pendant 12h à 500°C.

5.6.3 Paramètre de mailles

A partir de la position des pics de diffraction d’une phase cristalline, il est possible de déterminer les paramètres de maille avec la méthode Le Bail. Cette méthode a été appliquée en collaboration avec Christophe Lefèvre à l’IPCMS de Strasbourg, qui a fait les affinements des diffractogrammes des échantillons de TiO₂, TiO₂-(Nb,N) et TiO₂-(Ta,N). Les paramètres de maille déterminés de la phase d’anatase sont représentés au **Tableau II.4**.

Tableau II.4 : Paramètres de maille de nanotubes de TiO₂, TiO₂-(Nb,N) et TiO₂-(Ta,N) déterminés par méthode Le Bail.

Echantillon	a ± 0,001 Å	b ± 0,001 Å	c ± 0,001 Å	Variation (%)
TiO ₂	3,780	= a	9,492	0% (référence)
TiO ₂ -(Nb,N)	3,787	= a	9,499	0,445%
TiO ₂ -(Ta,N)	3,782	= a	9,543	0,644%

Les paramètres de maille augmentent de 0,445% et 0,644% respectivement pour le $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ et le $\text{TiO}_2\text{-(Ta,N)}$ par rapport à l'échantillon non-dopé. Les paramètres de mailles s'élargissent donc par la présence d'un co-dopage.

Par ailleurs, il avait été déterminé sur des nanotubes de notre équipe avec un mono-dopage cationique par méthode Rietveld, que les paramètres a et c augmentent respectivement de 0,472% et 0,493% avec du $\text{TiO}_2\text{-Nb}$ et du $\text{TiO}_2\text{-Ta}$ par rapport au TiO_2 .^[61] Cet élargissement de la maille par insertion d'espèce Nb ou Ta dans la structure du TiO_2 est aussi observé dans la littérature.^[80] L'augmentation des paramètres de maille laisse supposer que les cations insérés ont substitué les atomes Ti et que les espèces Nb et Ta sont solubles dans le TiO_2 ,^[81,82] de par leurs rayons atomiques similaires ($R_{\text{Ti}^{4+}}$: 0,061 nm ; $R_{\text{Ta}^{5+}}$: 0,064 nm ; $R_{\text{Nb}^{5+}}$: 0,064 nm).^[83-85] D'autre part, les variations des paramètres a et c de la maille du TiO_2 sont du même ordre de grandeur entre le mono-dopage cationique et le co-alliage. L'addition du dopage à l'azote ne semble donc pas avoir une influence sur l'élargissement de la maille.

En conclusion, il a été observé par DRX pour l'ensemble de nos échantillons non-dopés, dopés et co-alliés, que la phase cristalline majoritaire est l'anatase avec une taille de cristallites moyenne d'environ 27 ± 3 nm. Il a été constaté que les dopages anionique et cationique ont une influence sur la quantité de rutile contenue par l'échantillon, sa formation étant inhibée par la présence des dopants. Par ailleurs, d'après les méthodes Le Bail et Rietveld, les nanotubes anodisés à partir de feuille d'alliage Ti-Nb et Ti-Ta ont des paramètres de maille plus grands. Il est donc supposé que les atomes Nb et Ta sont présents dans la structure du TiO_2 et intégrés dans la maille.

5.7 Spectroscopie de photoélectrons X

La composition chimique de la surface des échantillons non-dopés, dopés et co-alliés a été analysée par XPS, après les mesures photoélectrochimiques. La **Figure II.24** représente les spectres larges de tous les échantillons, les régions C 1s, Ti 2p et O 1s de l'échantillon TiO_2 et les régions Nb 3d et Ta 4d des échantillons $\text{TiO}_2\text{-Nb}$ et $\text{TiO}_2\text{-Ta}$. Les spectres XPS de tous les échantillons sur chaque région sont représentés sur la **Figure annexe 2**, avec des tableaux d'attributions.

On observe dans la région C 1s trois contributions. Le pic à l'énergie de liaison à 285,0 eV, C 1s A correspond à des liaisons C-C et C-H. Le second pic C 1s B situé à $286,5 \pm 0,3$ eV est attribué aux liaisons C-O et le dernier pic C 1s C situé à $288,9 \pm 0,3$ eV aux liaisons C=O (carbonyle).^[86,87] Le premier pic, le plus intense, provient de la pollution organique carbonée résiduelle et il a été utilisé comme pic de référence pour calibrer les spectres XPS.

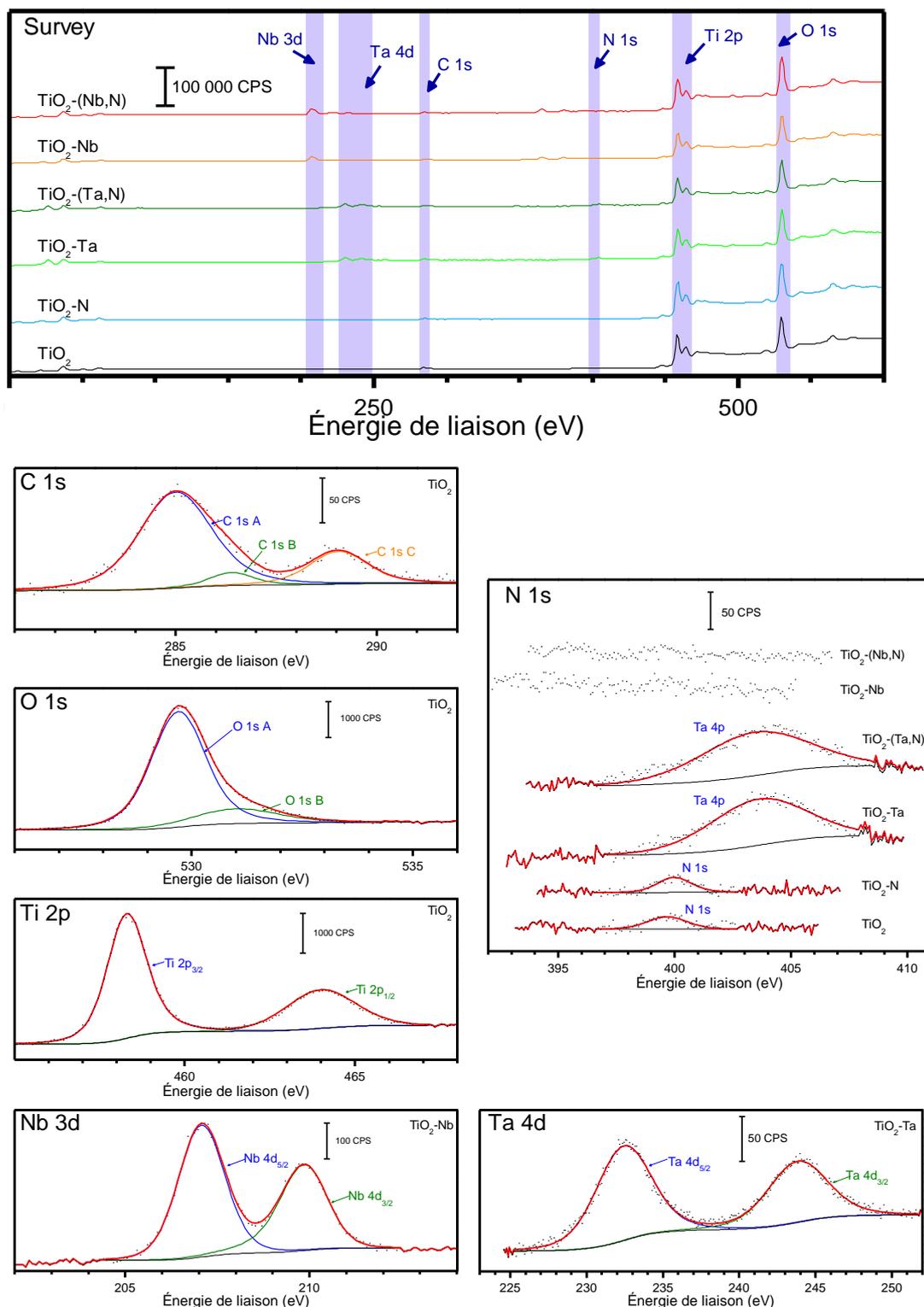


Figure II.24 : Spectres XPS larges et région N1s de tous les échantillons non-dopés, dopés et co-alliés, ainsi que les régions C 1s, O 1s, Ti 2p du TiO₂ ; Nb 3d du TiO₂-Nb ; Ta 4d du TiO₂-Ta. Les points noirs représentent les données expérimentales, la courbe rouge le résultat de déconvolution, et les courbes de couleur bleue, verte et orange les différentes contributions.

Dans la région Ti 2p du TiO₂, deux pics sont visibles aux énergies de liaison $458,8 \pm 0,1$ eV et $464,5 \pm 0,1$ eV. Ils correspondent respectivement au doublet Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2} et d'après l'écart entre ces pics, ils correspondent au Ti⁴⁺ dans un environnement de TiO₂.^[88] La position

de ces pics ne varie pas lors de l'introduction de Ta, Nb ou N dans le matériau, laissant supposer qu'il n'y a pas de modification significative de l'environnement chimique du titane lors du dopage. De plus, aucun pic ne pouvant correspondre à l'espèce Ti^{3+} n'a été observé, même dans le cas d'insertion de cations de valence 5+ avec un traitement thermique sous air. Le titane maintient donc son degré d'oxydation 4+, ce qui a déjà été observé dans la littérature lors de dopage du TiO_2 avec l'espèce Nb.^[89,90]

Dans la région O 1s, les échantillons observés possèdent un signal présentant deux contributions avec des énergies de liaison se situant à $530,0 \pm 0,2$ eV et $531,1 \pm 0,2$ eV. Le pic étroit avec l'énergie la plus basse est attribué à la liaison Ti-O,^[91] tandis que le second est attribué aux groupements hydroxyles de surface (-OH) et éventuellement aux O impliqués dans les groupements carbonés.^[92] La position de ces pics ne varie pas significativement avec l'introduction de dopage.

Un doublet dans la région Nb 3d est visible pour les échantillons synthétisés à partir de feuille d'alliage Ti-Nb. Ces pics sont situés aux énergies $207,5 \pm 0,1$ eV et $210,3 \pm 0,1$ eV et correspondent respectivement au Nb $3d_{5/2}$ et Nb $3d_{3/2}$. Ils sont attribués à l'espèce Nb^{5+} présente dans l'oxyde.^[93] La région Ta 4d présente aussi un doublet aux énergies de liaison 232,7 et $244,2 \pm 0,1$ eV, qui correspond au Ta $4d_{5/2}$ et Ta $4d_{3/2}$, et il est attribué à l'espèce Ta^{5+} .^[94]

Dans la région N 1s, il est observé dans le cas des échantillons contenant du tantale, un large pic à l'énergie de liaison $404,2 \pm 0,1$ eV. Ce pic ne correspond pas à l'azote, mais au Ta $4p_{3/2}$ de l'espèce Ta^{5+} se trouvant dans ce domaine d'énergie de liaison.

Des pics significatifs correspondant à l'azote sont uniquement observés dans le cas de deux échantillons synthétisés à partir de feuille de titane et sont situés à l'énergie $400,0 \pm 0,3$ eV. Parmi ces deux échantillons, l'un a été calciné sous air, laissant supposer que l'azote observé ici ne provient pas du traitement thermique sous ammoniac, mais plutôt d'une pollution. Le signal observé pouvant correspondre à des espèces azotées (NO^{2-} ; N-H) adsorbées en surfaces des NTs de TiO_2 .^[95]

Ces résultats XPS de l'azote ne sont pas en accord avec l'analyse UV-vis. Effectivement une amélioration de l'absorbance dans le visible, ainsi qu'une diminution du *band gap* optique ont été observées pour matériaux co-alliés. Ceci est attribué à un meilleur dopage des nanotubes par de l'azote. Cependant les espèces N ne sont pas visibles avec l'XPS pour les matériaux co-alliés.

Une explication pourrait être que l'XPS est une technique de caractérisation d'extrême surface, et qu'ici, les échantillons ont été observés après les tests photoélectrochimiques. Or la stabilité du dopage à l'azote est faible. Effectivement, Kitano *et al.* ont reporté que la surface du film se dégrade lors des mesures photoélectrochimiques. Ils ont constaté par XPS une

diminution du dopage à l'azote dans du TiO_2 après leur analyse PEC.^[96] Ils ont par ailleurs conclu que seule la surface du matériau est impactée par cette oxydation et que le dopage à l'azote dans le cœur de matériau reste stable, car leurs spectres UV-vis sont similaires avant et après la photoélectrolyse de l'eau. Ils ont appuyé leur hypothèse en observant les spectres XPS de la surface oxydée de TiO_2 dopé à l'azote avant et après bombardement de la surface avec des ions Ar^+ , qui abrase l'extrême surface du matériau et permet d'observer le matériau plus en profondeur. L'intensité du pic N 1s, qui a diminué après l'observation PEC, a été à nouveau retrouvée par caractérisation XPS après ablation. Cette détérioration de la surface lors des mesures photoélectrochimiques pourrait expliquer pourquoi l'azote n'a pas été observé par XPS dans le cas de nos échantillons.

Pour confirmer cette supposition, deux échantillons $\text{TiO}_2\text{-N}^{\text{BIS}}$ et $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}^{\text{BIS}}$ ont été synthétisés et observés par XPS avant leurs caractérisations PEC. Le résultat est montré sur la **Figure II.25**, où des pics liés au N 1s sont visibles. Cela laisse penser que la surface de nos matériaux a bien été modifiée lors des analyses PEC.

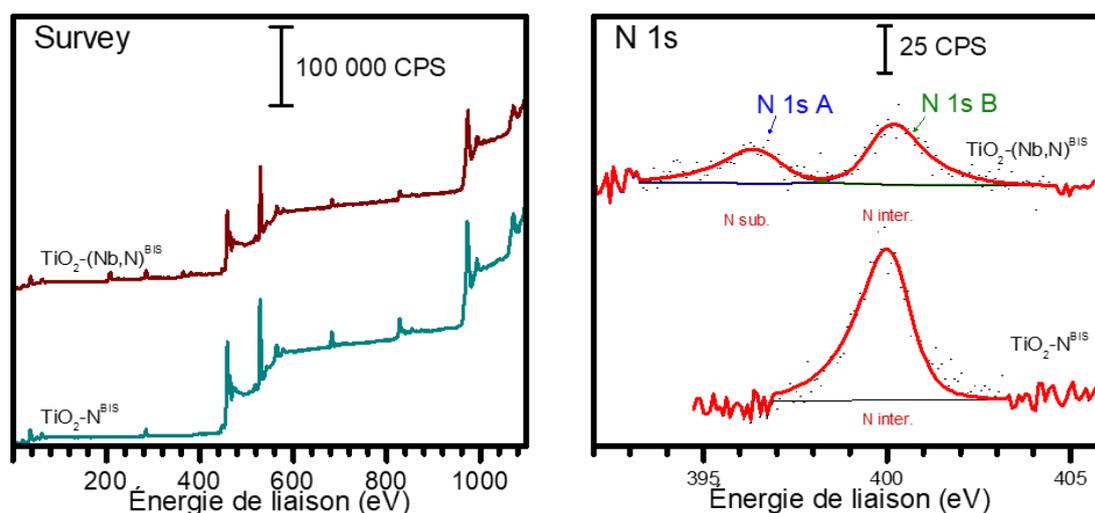


Figure II.25 : Spectres XPS larges et de région N 1s des échantillons $\text{TiO}_2\text{-N}^{\text{BIS}}$ et $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}^{\text{BIS}}$ observés avant analyse PEC.

Une différence sur le spectre XPS de la région N 1s est observée entre les échantillons $\text{TiO}_2\text{-N}^{\text{BIS}}$ et $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}^{\text{BIS}}$. L'échantillon $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}^{\text{BIS}}$ présente deux pics, alors que le $\text{TiO}_2\text{-N}^{\text{BIS}}$ n'en présente qu'un. Le pic commun entre les deux échantillons à $400,0 \pm 0,3$ eV correspond à de l'azote en position interstitielle.^[97,98] Le second à 396,6 eV est attribué aux atomes d'azote en position substitutionnelle dans un environnement Ti-N.^[99] Le $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}^{\text{BIS}}$ présente de l'azote en position substitutionnelle alors que le $\text{TiO}_2\text{-N}^{\text{BIS}}$ non. Il semble que l'utilisation de feuille d'alliage favorise l'insertion d'azote en position substitutionnelle, ce qui a déjà été reporté dans la littérature.^[62,100] Il est généralement considéré que l'azote en position substitutionnelle permet une meilleure absorption de la lumière visible par le TiO_2 que celui en position interstitielle.^[101]

L'analyse XPS permet aussi de faire de la quantification des espèces chimiques à la surface. Les valeurs des concentrations déterminées à partir des déconvolutions de pics ont été reportées dans le **Tableau II.5**.

Il est à noter que le ratio atomique de l'espèce dopante sur la quantité totale de métal est supérieure à celui annoncé par le fournisseur (5%_{at}) ou par rapport à celui déterminé par d'autres caractérisations ($\approx 7-8\%$ _{at}) réalisées sur ces feuilles d'alliages.^[61] Ceci laisse supposer que la concentration de dopants cationiques n'est pas homogène dans le matériau et qu'elle est supérieure en surface.

Tableau II.5 : Concentrations atomiques de surface des échantillons non-dopés, dopés et co-alliés.

Élément	TiO ₂	TiO ₂ -N	TiO ₂ -Nb	TiO ₂ -(Nb,N)	TiO ₂ -Ta	TiO ₂ -(Ta,N)	TiO ₂ -N ^{BIS}	TiO ₂ -(Nb,N) ^{BIS}
C	10,1	7,1	10,0	7,3	9,9	8,1	14,2	20,5
Ti	27,0	29,4	23,7	24,2	24,6	25,1	27,7	22,1
O	62,4	62,9	62,2	64,2	62,0	63,2	56,3	52,7
Nb			4,1	4,3				3,3
Ta					3,5	3,5		
N	0,4	0,6					1,8	1,5
M/M+Ti			14,8 %	15 %	12,3 %	12,4 %		12,8 %

En conclusion, l'analyse XPS a permis de mettre en évidence la présence de dopants cationiques de degré d'oxydation M⁵⁺ dans le TiO₂, dans le cas des échantillons anodisés à partir de feuille d'alliage. La caractérisation de l'azote n'a cependant pas été concluante pour la série et il est supposé que la surface des matériaux ait été oxydée lors des mesures PEC. Il est observé que le titane conserve son degré d'oxydation 4+, même avec l'insertion de dopants cationiques et anioniques.

5.8 Réponse photoélectrochimique

5.8.1 Voltamétrie cyclique

Les échantillons ont été caractérisés par la méthode de voltamétrie cyclique, afin d'observer les effets du dopage anionique et cationique sur leurs réponses photoélectrochimiques.

5.8.1.1 Nanotubes de TiO₂ et monodopage anionique

Les résultats des échantillons calcinés durant 12h des TiO₂ et TiO₂-N sont représentés sur la **Figure II.26.a**, avec une électrode de TiO₂-NTs calcinée à 500°C durant 4 heures, à titre

comparatif. Une différence de photocourant maximal sous lumière solaire est observable entre l'échantillon TiO_2 calciné 12h ($0,21 \pm 0,01 \text{ mA.cm}^{-2}$) et celui de 4h ($0,17 \pm 0,01 \text{ mA.cm}^{-2}$). Cela se traduit aussi par une augmentation du rendement électrochimique, visible à la **Figure II.26.b**, et dont les valeurs ont été reportées dans le **Tableau II.6**. La composition chimique et les paramètres de synthèse étant les mêmes pour ces deux échantillons, il est supposé que cet écart soit dû à la différence de temps de calcination. Un traitement thermique de 12h permettrait donc d'obtenir de meilleurs résultats qu'avec un traitement de 4 heures. Les propriétés du matériau peuvent effectivement être influencées par le temps de calcination, donnant des photocourants différents.^[102]

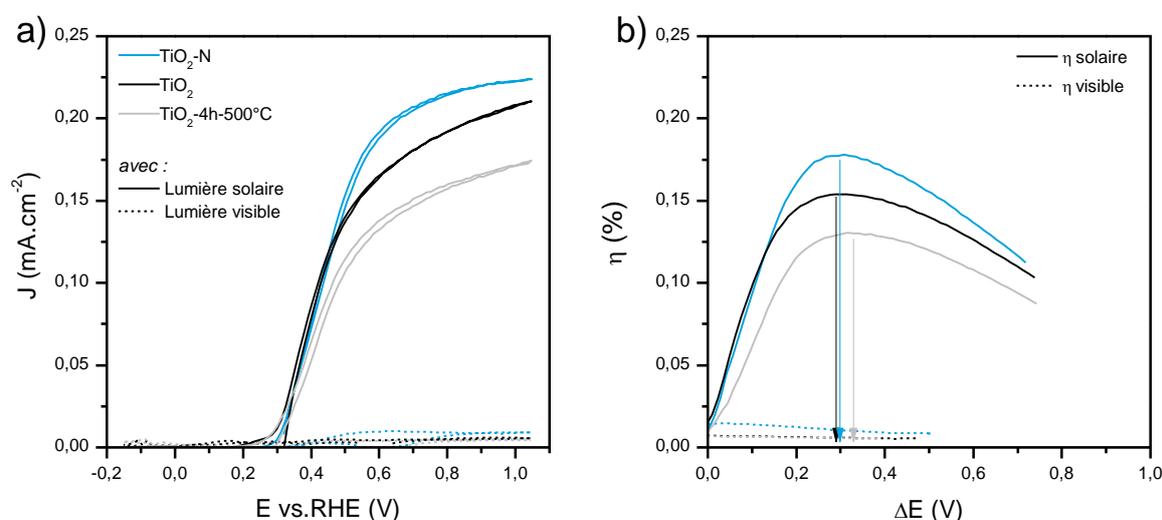


Figure II.26 : a) Photocourants et b) rendements électrochimiques des échantillons $\text{TiO}_2\text{-4h-500}^\circ\text{C}$, TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-N}$ en fonction du potentiel appliqué.

L'échantillon de $\text{TiO}_2\text{-N}$ calciné sous atmosphère d'ammoniac présente, sous lumière simulée solaire, de meilleures performances avec un photocourant de $0,22 \pm 0,01 \text{ mA.cm}^{-2}$. La photoréponse sous lumière visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$) du $\text{TiO}_2\text{-N}$ ($9,2 \mu\text{A.cm}^{-2}$) est supérieure par rapport au TiO_2 non-dopé ($5,6 \mu\text{A.cm}^{-2}$), ce qui semble confirmer la présence d'un dopage anionique.

Dans le cas d'un monodopage anionique, il aurait été attendu que J_{ph} soit plus faible sous AM1.5, car les charges introduites ne devraient pas être compensées et des défauts devraient apparaître dans la structure. Toutefois, le photocourant observé est supérieur au TiO_2 non-dopé. Cette augmentation de $0,01 \text{ mA.cm}^{-2}$ est située dans l'incertitude, mais il a été observé sur une moyenne de 4 séries d'échantillons que le J_{ph} du $\text{TiO}_2\text{-N}$ est supérieur à TiO_2 de l'ordre de $0,01\text{-}0,02 \text{ mA.cm}^{-2}$. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la quantité d'espèces anioniques présente soit faible, n'introduisant que peu de défauts, et ne limitant pas le photocourant. Une autre explication pourrait venir du fait que, comme le suggère la DRX, l'échantillon TiO_2 possède une plus grande proportion de rutile dans l'oxyde que celui de

TiO₂-N. Or cette phase cristalline, située à l'interface NTs/Ti_{métallique}, est moins conductrice et peut donc avoir un effet négatif sur la génération du photocourant.^[103]

5.8.1.2 Nanotubes avec un monodopage cationique

Les voltamétries cycliques des échantillons synthétisés à partir des feuilles d'alliage (Ti-Ta ; Ti-Nb) et calcinés sous air, visibles sur la **Figure II.27.a**, présentent un décalage en potentiel de l'apparition du photocourant d'environ +0,2 V. Au potentiel de 1,05 V vs. RHE, les valeurs de densités de courant des nanotubes de TiO₂-Ta et TiO₂-Nb sous lumière solaire sont respectivement de 0,20 et 0,21 ±0,01 mA.cm⁻², ce qui est comparable au TiO₂. Toutefois le rendement électrochimique η , qui prend en compte le potentiel appliqué et la puissance lumineuse fournie à l'électrode, indique que les réponses PEC sous lumière visible des matériaux avec un dopage cationique sont équivalentes avec $\eta=0,172\%$ (voir **Figure II.27.b**). Leur rendement est supérieur à celui du TiO₂ qui est de 0,154%. Il en va de même pour leurs photoréponses dans le visible, avec comme valeurs de photocourant respectives pour le TiO₂-Ta et le TiO₂-Nb de 7,6 et 7,1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, comparées à celle de l'échantillon TiO₂ de 5,6 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Le fait que la photoréponse globale soit améliorée dans le cas d'un monodopage cationique est un phénomène déjà observé avec des matériaux similaires.^[61] Il est supposé qu'ici, l'augmentation de l'activité PEC ne soit pas liée à une meilleure absorption de la lumière, car les niveaux introduits par Ta et Nb devraient se situer au-delà de la bande de conduction.^[60] En revanche, il est possible que l'insertion des éléments Ta et Nb dans la structure du TiO₂ ait amélioré les propriétés électriques du matériau. Effectivement il a été reporté qu'une faible concentration d'espèces dopantes Nb dans une structure de TiO₂ peut influencer de manière positive l'activité PEC du matériau, en augmentant la mobilité des électrons.^[104,105] D'autre part, l'insertion de cations inhibe la présence de rutile dans l'échantillon, comme le suggère l'analyse DRX, ce qui peut aussi augmenter la conductivité du matériau.

Le décalage en potentiel visible entre les matériaux avec un dopage cationique et le TiO₂ n'impacte pas le rendement électrochimique. Ceci est dû à une différence entre les valeurs de circuit ouvert E_{OC} observées pour ces échantillons. Un échantillon TiO₂ à une valeur d' E_{OC} de 0,30 V vs. RHE, tandis que ceux de TiO₂-Ta et TiO₂-Nb sont respectivement de 0,42 et 0,62 V vs. RHE. Ce décalage de potentiel pourrait indiquer que le dopage a introduit des défauts de surface.^[106] La valeur du potentiel de circuit ouvert est liée au potentiel de bande plate du semi-conducteur et au potentiel des couples redox de l'électrolyte.^[107] Il a déjà été reporté que l'insertion de Ta ou Nb dans du TiO₂ entraîne un déplacement du potentiel de bande plate vers des valeurs plus positives.^[108,109]

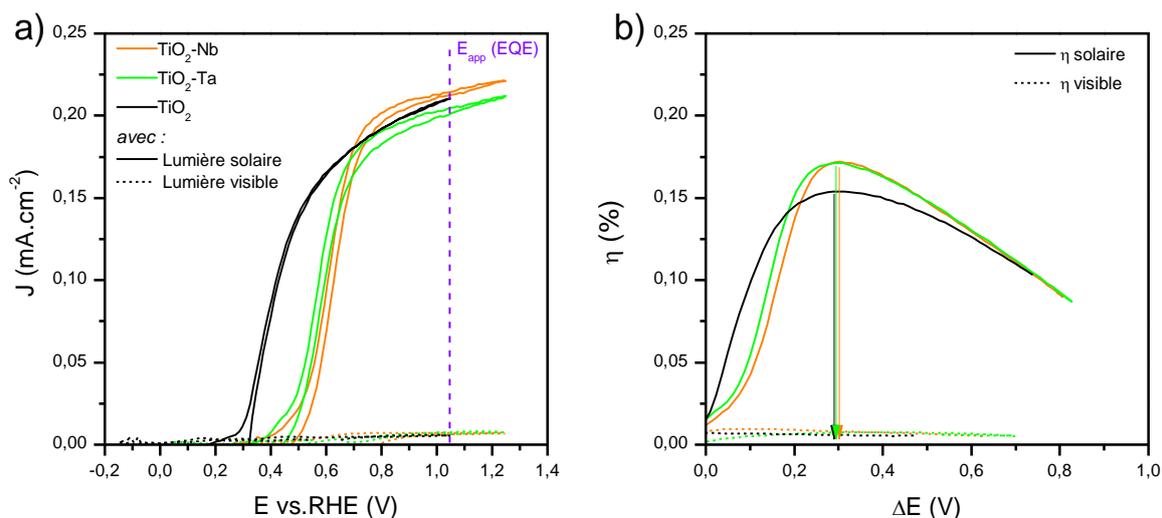


Figure II.27 : a) Photocourants et b) rendements électrochimiques des échantillons TiO₂ et TiO₂-Ta et TiO₂-Nb en fonction du potentiel appliqué.

5.8.1.3 Nanotubes avec un co-alliage

Dans le cas des échantillons avec une combinaison d'un dopage anionique et cationique, le potentiel d'apparition du photocourant est décalé de +0,4 V par rapport au TiO₂, et de +0,2 par rapport au TiO₂-Nb et TiO₂-Ta (cf : **Figure II.28.a**). Pour les co-alliages, le potentiel à appliquer pour obtenir l'optimal de rendement électrochimique par rapport aux autres échantillons est supérieur de 0,2V (cf : **Figure II.28.b**). Ceci est possiblement dû au fait que l'insertion de N³⁻ en grande quantité dans la structure de TiO₂ diminue la cinétique d'évolution de l'oxygène du matériau.^[110] Par conséquent, un plus grand potentiel doit être appliqué pour permettre l'évolution de l'OER.

Les densités des photocourants sont aussi impactées par l'introduction d'un dopage anionique. La valeur de photocourant du TiO₂-(Ta,N) sous illumination solaire et au potentiel 1,05 V vs. RHE est de 0,19 ±0,01 mA.cm⁻², tandis que celle du TiO₂-(Nb,N) est à 0,16 ±0,01 mA.cm⁻². Les valeurs maximales des rendements pour les échantillons TiO₂-(Ta,N) et TiO₂-(Nb,N) sont respectivement de 0,138% et 0,118%. Sous illumination solaire, ces rendements sont inférieurs à ceux des autres matériaux (cf : **Tableau II.6**). L'échantillon de TiO₂-N présente le meilleur rendement, d'une valeur de 0,178%, suivi des échantillons avec un dopage cationique TiO₂-Ta et TiO₂-Nb (0,172%), de l'échantillon calciné sous air TiO₂ (0,154%), puis de l'échantillon TiO₂-4h-500°C (0,130%).

Les variations les plus remarquables sont cependant sous lumière visible. Les échantillons de TiO₂-(Ta,N) et TiO₂-(Nb,N) ont une densité de courant à 1,05 V vs. RHE de respectivement 36,8 μA.cm⁻² et 27,1 μA.cm⁻². La photoréponse dans le visible du TiO₂-(Ta,N) observée est alors plus de 6x supérieure à celle de l'échantillon de TiO₂, 4x à celle du TiO₂-N, et 5x à celle du TiO₂-Ta. La photoréponse du TiO₂-(Nb,N) est plus faible que celle du TiO₂-

(Ta,N), mais significativement plus grande que tous les autres matériaux non-dopés ou mono-dopés. D'après ces résultats, il est possible de déduire que la stratégie de co-alliage permet une amélioration significative de la réponse des échantillons dans le visible.

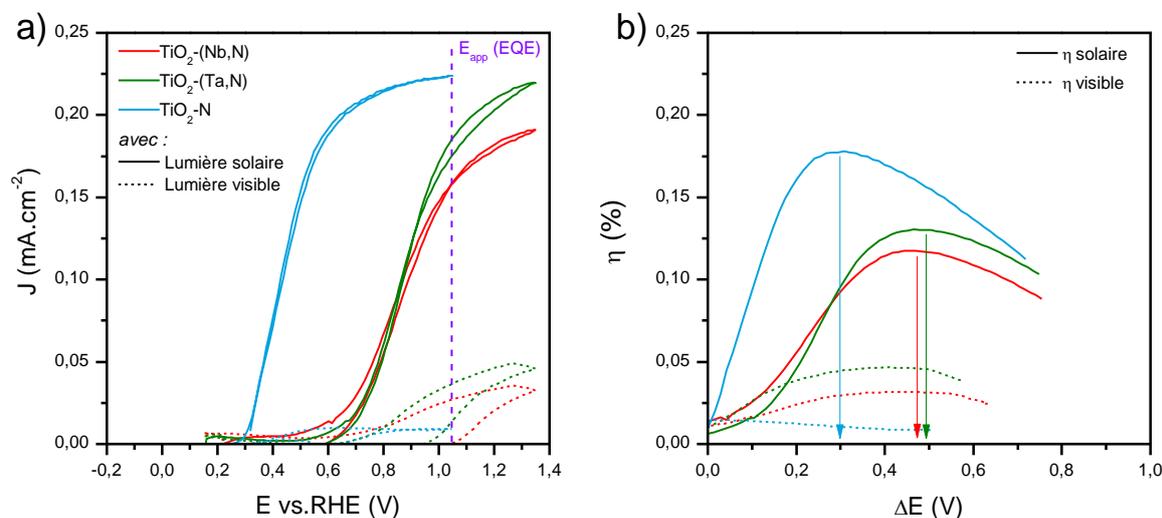


Figure II.28 : a) Photocourants et b) rendements électrochimiques des échantillons TiO₂-N et TiO₂-(Ta,N) et TiO₂-(Nb,N) en fonction du potentiel appliqué.

Tableau II.6 : Récapitulatif des valeurs de photocourant à 1,05 V vs. RHE sous lumière AM1.5 et uniquement visible, ainsi que leurs rendements électrochimiques associés.

Échantillon	J_{ph} AM1.5 mA.cm ⁻²	J_{ph} visible μ A.cm ⁻²	η AM1.5 %	η visible % ($\lambda > 400$ nm)
TiO ₂ -référence	0,17 ±0,01	4,5 ±0,1	0,130	0,005
TiO ₂	0,21 ±0,01	5,6 ±0,1	0,154	0,006
TiO ₂ -Ta	0,20 ±0,01	7,6 ±0,1	0,172	0,008
TiO ₂ -Nb	0,21 ±0,01	7,1 ±0,1	0,172	0,007
TiO ₂ -N	0,22 ±0,01	9,2 ±0,1	0,178	0,010
TiO ₂ -(Ta,N)	0,19 ±0,01	36,8 ±0,1	0,138	0,047
TiO ₂ -(Nb,N)	0,16 ±0,01	27,1 ±0,1	0,118	0,032

5.8.2 Rendement quantique externe

Afin d'obtenir des informations sur la réponse de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde d'illumination, des spectres de rendement quantique externe ont été acquis avec un potentiel appliqué de 1,05V vs. RHE pour tous les échantillons, dans le but de pouvoir comparer les résultats entre eux.

5.8.2.1 Nanotubes de TiO_2 et monodopage anionique

Les nanotubes de TiO_2 ont un meilleur rendement quantique dans l'UV avec le traitement thermique de 12h, comparé à celui de 4h (voir **Figure II.29**). Leurs rendements quantiques externes dans le domaine du visible sont similaires de l'ordre de 0,10%, avec une longueur d'onde d'irradiation de 420 nm. La tendance d'une meilleure réponse PEC pour l'échantillon avec une calcination de 12h comparé à 4h avait déjà été observée avec la voltamétrie cyclique.

Lorsqu'un dopage anionique est réalisé sur un échantillon de TiO_2 , la photoréponse de d'échantillon est étendue jusqu'à 500 nm, et le rendement à 420 nm est augmenté de 40%. La réponse du TiO_2 -N est aussi améliorée dans l'UV avec une valeur à 280 nm de 27,2%. Cette augmentation est cohérente avec les résultats observés par CV. Il a été remarqué que, de par l'introduction d'un dopage anionique, le début de la photoréponse dans la partie UV se retrouve légèrement décalée à de plus basses longueurs d'onde. Ce phénomène est possiblement dû aux défauts créés lors du dopage anionique.

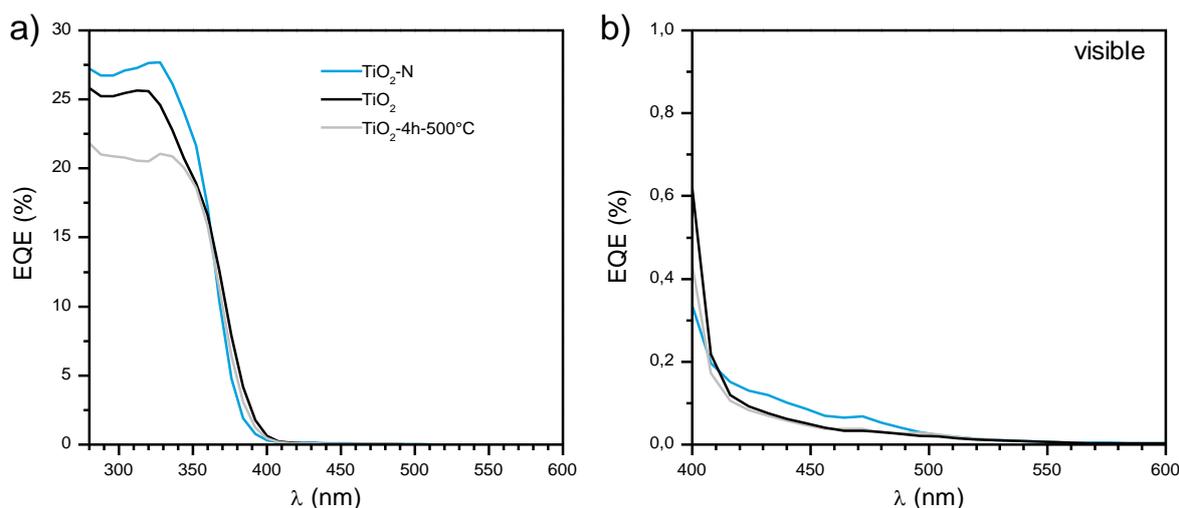


Figure II.29 : EQE en fonction de la longueur d'onde de a) 280 à 600 nm et b) son agrandissement dans le visible d'un échantillon de référence de TiO_2 (calciné sous air durant 4h à $500^\circ C$), d'un échantillon TiO_2 (calciné sous air durant 12h à $500^\circ C$) et du TiO_2 -N (calciné sous NH_3 durant 12h à $500^\circ C$)

5.8.2.2 Nanotubes avec un monodopage cationique

L'échantillon de TiO_2 -Ta présente un rendement à 280 nm de 24,3% et celui de TiO_2 -Nb de 25,9%, tandis que le TiO_2 a un EQE de 25,8%. Les rendements quantiques des échantillons avec un dopage cationique sont du même ordre de grandeur que le TiO_2 (voir **Figure II.30.a** et le **Tableau II.7** qui récapitule des valeurs EQE de 280 nm et 420 nm).

Les échantillons TiO_2 -Ta et TiO_2 -Nb ont une activité à 420 nm de respectivement 0,14% et 0,15%. Ces valeurs sont proches de celle du TiO_2 -N (cf : **Figure II.30.b**). L'augmentation de

la réponse visible du TiO₂-Nb et TiO₂-Ta pourrait être due à la meilleure conductivité du matériau et/ou à la diminution de la teneur en phase rutile.

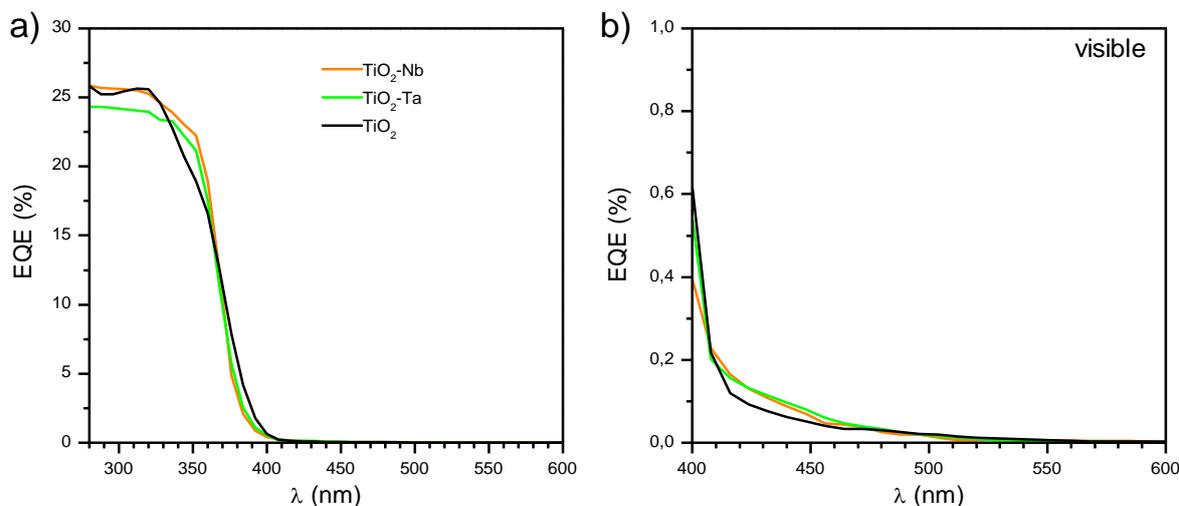


Figure II.30 : EQE en fonction de la longueur d'onde de a) 280 à 600 nm et b) son agrandissement dans le visible pour les échantillons TiO₂, TiO₂-Nb et TiO₂-Ta à 1,05V vs. RHE.

5.8.2.3 Nanotubes co-alliés

Les matériaux avec un dopage cationique ont réagi de deux manières différentes au traitement thermique sous ammoniac. Sur la **Figure II.31**, il est visible que la réponse des échantillons avec un co-alliage est augmentée jusqu'aux longueurs d'onde égales à 550nm, ce qui est probablement lié au dopage anionique.

Dans le cas du TiO₂-(Nb,N), l'EQE à 280 nm est de 29,5%, ce qui est une augmentation par rapport à l'EQE du TiO₂-Nb de 14%. L'augmentation du rendement dans la partie UV par rapport à l'échantillon TiO₂-Nb est possiblement dû au fait que le dopage anionique a permis de compenser des charges introduites par le dopage cationique, limitant donc les défauts, agissant comme centres de recombinaison.

Dans le visible à 420 nm, l'EQE du TiO₂-(Nb,N) est de 0,26%. Le rendement obtenu dans le visible est significativement supérieur aux échantillons de TiO₂ et TiO₂-N avec une augmentation respective de 170% et 70%. Cette amélioration du rendement dans le visible permet de supposer que le dopage à l'azote est plus efficace avec l'addition d'un dopage cationique.

Dans le cas de TiO₂-(Ta,N), le rendement quantique externe à 280 nm est de 19,3% et dans le visible à 420 nm il atteint la valeur de 0,64%. Par rapport au monodopage cationique TiO₂-Ta, l'EQE a baissé dans l'UV de 20%.

La photoréponse dans le visible du TiO₂-(Ta,N) est largement supérieure aux autres matériaux, avec plus de 6x plus que le TiO₂ ou TiO₂-Ta, 4,5x aux TiO₂-N ou TiO₂-Nb et 2,5x par

rapport au co-allié $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$. Il est supposé que la forte amélioration de la réponse dans le visible soit liée à une meilleure insertion d'azote dans le TiO_2 rendu possible par la stratégie du co-alliage.

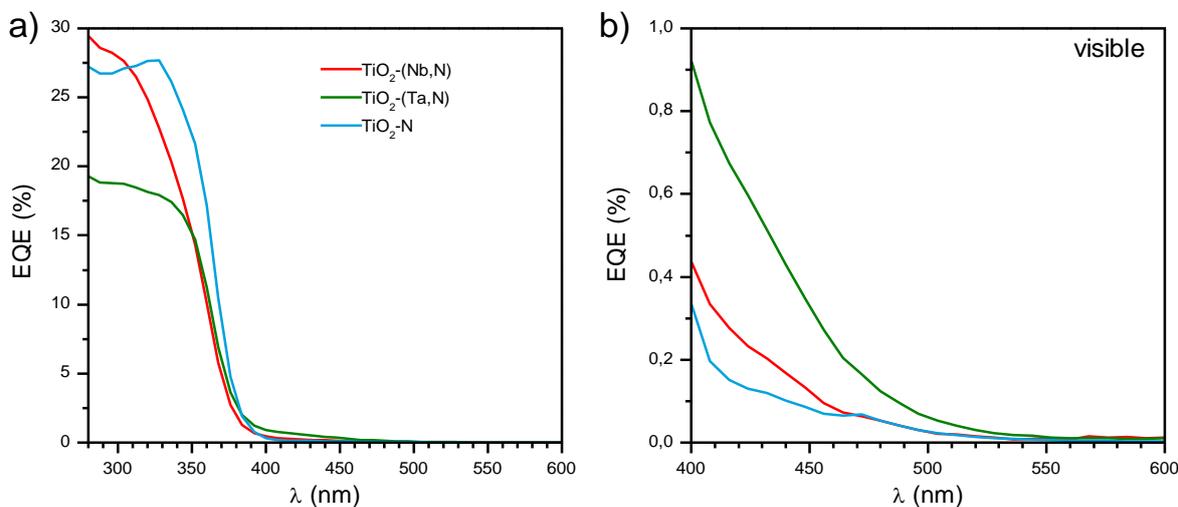


Figure II.31 : EQE en fonction de la longueur d'onde de a) 280 à 600 nm et b) son agrandissement dans le visible des échantillons $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ et $\text{TiO}_2\text{-(Ta,N)}$ à 1,05V vs. RHE.

Tableau II.7 : Récapitulatif des valeurs de rendement quantique externe de la série d'échantillon non-dopés, dopés et co-alliés à 1,05V vs. RHE.

Échantillon	EQE à 280 nm	EQE à 420 nm
$\text{TiO}_2\text{-4h-500}^\circ\text{C}$	21,8%	0,10%
TiO_2	25,8%	0,11%
$\text{TiO}_2\text{-Ta}$	24,3%	0,14%
$\text{TiO}_2\text{-Nb}$	25,9%	0,15%
$\text{TiO}_2\text{-N}$	27,2%	0,14%
$\text{TiO}_2\text{-(Ta,N)}$	19,3%	0,64%
$\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$	29,5%	0,26%

Pour plus de clarté, il est montré à la **figure annexe 3** tous les spectres EQE des échantillons de TiO_2 non-dopés, dopés et co-alliés.

L'utilisation d'un dopage anionique décale le front des spectres EQE vers des longueurs d'onde plus basses. Ce décalage impacte de manière négative la réponse de l'échantillon. Ceci pourrait expliquer pourquoi l'échantillon de $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$, qui présente un meilleur EQE aux longueurs d'onde 280 et 420 nm par rapport au $\text{TiO}_2\text{-N}$, a tout de même une photoréponse sous lumière solaire moins importante.

Afin d’avoir une meilleure vision sur l’activité photoélectrochimique des échantillons en fonction du domaine spectral, le photocourant produit par les échantillons en fonction des longueurs d’onde a été calculé. L’Équation II.17 permet de déterminer le photocourant théorique produit sous irradiation par une source lumineuse à partir des rendements quantiques externes mesurés d’un échantillon.^[59] Dans notre cas, les valeurs J_{EQE} des échantillons ont été calculées à partir du spectre de la lampe Xe AM1.5 utilisée pour les voltamétries cycliques.

$$J_{EQE} = \frac{e}{h \times c} \times \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} EQE(\lambda) \times P_{Xe}(\lambda) \times \lambda \cdot d\lambda \quad \text{Équation II.17}$$

P_{Xe} est la densité de puissance d’illumination de la lampe Xe et λ la longueur d’onde.

Les photocourant J_{EQE} dépendant de la longueur d’onde des échantillons TiO_2 , TiO_2-N , $TiO_2-(Nb,N)$ et $TiO_2-(Ta,N)$ ont été calculés faisant une intégrale de l’EQE avec la P_{Xe} de 280 nm jusqu’à une longueur d’onde λ_{max} . Les résultats obtenus en variant λ_{max} de 280 jusqu’à 600 nm sont représentés à la **Figure II.32**, avec le spectre de la lampe Xe à titre indicatif.

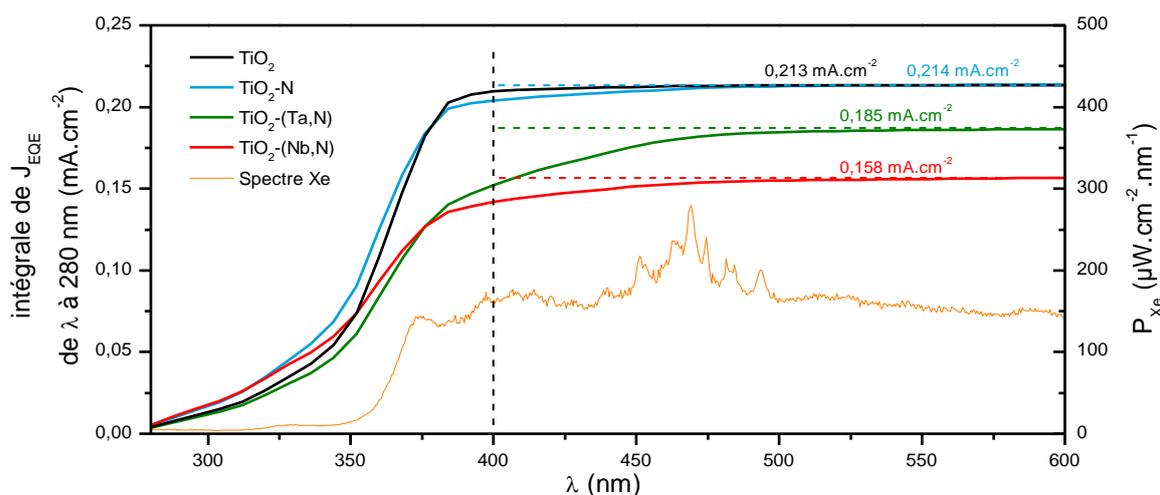


Figure II.32 : Cumul du photocourant calculé à partir de l’EQE intégré sur le spectre Xe en fonction de la longueur d’onde.

Les photocourants mesurés par CV (à $E=1,05$ V vs.RHE) et calculés à partir de l’intégrale de J_{EQE} jusqu’à 600 nm se correspondent avec moins de 5% d’erreur pour tous les échantillons (voir **Figure II.32**), ce qui montre que les mesures de CV et d’EQE sont cohérentes entre elles.

Avec les intégrales J_{EQE} , il est possible de voir quelles sont les contributions des différentes longueurs d’onde d’irradiation au photocourant global. Ainsi, l’illumination UV participe majoritairement aux photocourants générés par les échantillons. L’échantillon TiO_2 a une contribution de seulement 2,6% de la part de l’irradiation visible au photocourant

global, tandis le TiO₂-N a une contribution du visible améliorée à 4,5%. Toutefois, avec la stratégie de co-alliage, les échantillons présentent une contributions du visible plus importante, avec une valeur allant jusqu'à 15% pour le TiO₂-(Ta,N) (voir **Tableau II.8**).

Tableau II.8 : Récapitulatif des valeurs de photocourant mesurées par voltamétrie cyclique et calculées à partir de l'EQE en mA.cm⁻², avec leur ratio visible en %.

Échantillon	J _{CV} AM1.5	J _{CV} visible	% J _{CV} visible	J _{EQE} AM1.5	J _{EQE} visible	% J _{EQE} visible
TiO ₂	0,211	0,006	2,6	0,213	0,004	1,8
TiO ₂ -N	0,224	0,009	3,9	0,214	0,010	4,5
TiO ₂ -(Ta,N)	0,186	0,037	16,5	0,185	0,033	15,1
TiO ₂ -(Nb,N)	0,159	0,027	14,6	0,158	0,017	9,7

La **Figure II.32** montre que les valeurs de l'EQE doivent être considérées avec attention. Effectivement, la faible amélioration dans le domaine du visible des échantillons, apportée par le dopage du matériau, a une grande influence sur le photocourant total produit par l'échantillon, due au fait que l'irradiance du spectre solaire est beaucoup plus importante aux longueurs d'onde du visible.

En conclusion, il a été observé que le dopage anionique permet d'étendre la photoréponse de l'échantillon vers les longueurs d'onde du visible. L'augmentation significative des résultats PEC dans le domaine du visible confirme que la stratégie de co-alliage a permis d'insérer le dopant anionique dans le matériau de façon plus efficace par rapport à un simple monodopage. Toutefois, les différents comportements des matériaux co-alliés (dégradation ou amélioration de la réponse dans l'UV) suggèrent que les quantités d'anions dopants n'ont pas été insérées dans la structure de manière similaire. Cela souligne la difficulté de contrôler la quantité des espèces dopantes à insérer de manière stœchiométrique dans ce type de synthèse pour obtenir un matériau co-allié.^[62,101]

5.9 Conclusion pour les échantillons dopés et co-alliés

Il a été vu dans cette partie la stratégie de co-alliage employée dans le but d'étendre la réponse du TiO₂ dans le visible. Un dopant cationique a été inséré dans la structure du matériau en anodisant des feuilles d'alliages (Ti-Ta, Ti-Nb, 5%_{at}) dans des conditions de synthèse similaires aux TiO₂-NTs. Puis un traitement thermique des échantillons sous ammoniac à 500°C durant 12 heures a été réalisé dans le but d'insérer les espèces dopantes anioniques.

Il a été observé au MEB que la morphologie des nanotubes est conservée, avec des dimensions (longueurs et diamètres) comparables à celles des échantillons non-dopés.

D'après les analyses DRX, la phase cristalline anatase est conservée après un traitement thermique de 12h à 500°C sous air. Par ailleurs, il a été constaté que l'insertion de Nb⁵⁺ ou Ta⁵⁺ dans le matériau favorise la présence de cette phase.

Les mesures d'UV-vis ont montré que les échantillons co-alliés possèdent une absorption plus élevée dans le visible que les autres échantillons. Cette augmentation a été associée à l'azote inséré dans la structure du TiO₂.

La présence du dopage cationique M⁵⁺ (M= Ta ou Nb) a été mise en évidence par la technique de caractérisation XPS. Il a aussi été détecté que la présence d'espèce N³⁻ à la surface des matériaux co-alliés diminue après les observations photoélectrochimiques, suggérant une oxydation de la surface du matériau lors des mesures.

D'après les analyses photoélectrochimiques, la présence du dopage anionique permet aux échantillons d'étendre leur photoréponse dans le domaine du visible jusqu'à la longueur d'onde de 550 nm. Les rendements quantiques externes des matériaux co-alliés sont significativement supérieurs dans le visible par rapport à un monodopage, montrant que la stratégie du co-alliage a fonctionné.

Les matériaux obtenus en appliquant la stratégie de co-alliage ont permis d'étendre la photoréponse du TiO₂ dans le visible, cette dernière contribuant à une proportion pouvant aller jusqu'à 15% du photocourant total produit par le matériau.

6. Conclusion générale

En résumé, dans ce chapitre il a été vu qu'il est possible d'obtenir une structure de nanotubes d'oxyde métallique par l'anodisation de feuilles de titane, l'épaisseur de cette couche étant contrôlable en fonction du temps d'anodisation ainsi que de la densité de charge appliquée durant la synthèse. Après un traitement thermique à 500°C sous air durant 4 heures, la phase cristalline majoritaire de l'oxyde observée est l'anatase d'après l'analyse DRX. La longueur de nanotubes de TiO₂ donnant les meilleures performances PEC sous lumière visible a été déterminée à une longueur de 4 µm et il a été mis en évidence que l'échantillon est principalement photoactif dans le domaine de l'ultra-violet.

Par la stratégie de co-alliage, nous avons montré qu'il est possible d'étendre la photoréponse des nanotubes dans le visible jusqu'à 550 nm, sans impacter la morphologie des NTs et en conservant la phase cristalline majoritaire d'anatase.

Comme le suggèrent les observations UV-vis, les propriétés d'absorption du matériau ont été changées par l'insertion des espèces dopantes anioniques et cationiques. Il est supposé, d'autre part, de par les variations des différents EQE dans le domaine ultra-violet, que le dopage a un impact sur la diffusion des porteurs de charge dans le matériau.

Par conséquent, la longueur optimale de 4 μm déterminée pour les TiO_2 -NTs, qui est un compromis entre l'absorption et la diffusion des électrons dans le TiO_2 , devrait aussi s'en trouver modifiée. D'autre part, il est attendu que ces deux propriétés varient en fonction de la nature du dopage, du choix des espèces insérées et de leurs concentrations. Or avec la stratégie du co-alliage, il existe un nombre important de combinaisons possibles de dopage.

Il n'est donc pas possible d'utiliser la même méthode présentée dans ce chapitre pour déterminer la longueur optimale pour chaque matériau. Effectivement, synthétiser et caractériser différentes séries d'échantillons de différentes longueurs de nanotubes, pour chaque combinaison de dopage, serait une étude paramétrique fastidieuse, couteuse en temps et en matériel.

C'est pourquoi une autre méthode a été développée, permettant de déterminer rapidement la longueur optimale des nanotubes. Nous allons donc voir au chapitre suivant comment fonctionne cette méthode, déterminer la longueur optimale pour des nanotubes non-dopés, dopés et co-alliés et discuter de l'impact du dopage sur les propriétés des matériaux.

7. Bibliographie

- [1] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891.
- [2] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* **1998**, *14*, 3160.
- [3] H.-H. Ou, S.-L. Lo, *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *58*, 179.
- [4] P. Hoyer, *Langmuir* **1996**, *12*, 1411.
- [5] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2904.
- [6] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**, *11*, 3.
- [7] J. J. Kelly, *Electrochimica Acta* **1979**, *24*, 1273.
- [8] M. Assefpour-Dezfuly, C. Vlachos, E. H. Andrews, *J. Mater. Sci.* **1984**, *19*, 3626.
- [9] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 3331.
- [10] R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, *Electrochem. Solid State Lett.* **2003**, *6*, B12.
- [11] D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2013**, *74*, 377.
- [12] Y. Fu, A. Mo, *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13*, 187.
- [13] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, *Small* **2012**, *8*, 3073.
- [14] M. Ge, Q. Li, C. Cao, J. Huang, S. Li, S. Zhang, Z. Chen, K. Zhang, S. S. Al-Deyab, Y. Lai, *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1600152.
- [15] J. M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2100.
- [16] M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H. E. Prakasam, O. K. Varghese, G. K. Mor, T. A. Latempa, A. Fitzgerald, C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16179.
- [17] H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7235.
- [18] Z. Su, M. Bühl, W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8697.
- [19] A. J. Bard, R. Parsons, J. (eds) Jordan, **1985**.
- [20] K. Yasuda, J. M. Macak, S. Berger, A. Ghicov, P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, C472.
- [21] J. M. Macak, S. P. Albu, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.* **2007**, *1*, 181.
- [22] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.* **2007**, *1*, R65.
- [23] S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 681.
- [24] H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, S. Nagata, K. Takayama, Y. Oda, P. Skeldon, G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, B263.
- [25] H. Habazaki, K. Fushimi, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1222.
- [26] K. Ueno, S. P. I. M. Seo, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4519.
- [27] S. J. Garcia-Vergara, L. Iglesias-Rubianes, C. e Blanco-Pinzon, P. Skeldon, G. e Thompson, P. Campestrini, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2006**, *462*, 2345.
- [28] S. Berger, S. P. Albu, F. Schmidt-Stein, H. Hildebrand, P. Schmuki, J. S. Hammond, D. F. Paul, S. Reichlmaier, *Surf. Sci.* **2011**, *605*, L57.
- [29] D. J. LeClere, A. Velota, P. Skeldon, G. E. Thompson, S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, H. Habazaki, S. Nagata, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, C487.
- [30] C.-C. Chen, S.-J. Hsieh, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, K125.
- [31] J. M. Macak, L. V. Taveira, H. Tsuchiya, K. Sirotna, J. Macak, P. Schmuki, *J. Electroceramics* **2006**, *16*, 29.
- [32] W. Wei, S. Berger, C. Hauser, K. Meyer, M. Yang, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1184.
- [33] D. Regonini, A. Satka, A. Jaroenworarluck, D. W. E. Allsopp, C. R. Bowen, R. Stevens, *Electrochimica Acta* **2012**, *74*, 244.
- [34] S. P. Albu, P. Schmuki, *Electrochimica Acta* **2013**, *91*, 90.
- [35] D. Kowalski, J. Mallet, J. Michel, M. Molinari, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6655.
- [36] J. Wang, Z. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4026.
- [37] J. M. Macak, P. Schmuki, *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 1258.
- [38] K. Shankar, G. K. Mor, H. E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 065707.
- [39] Y. Sun, K.-P. Yan, *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39*, 11368.
- [40] S. Ozkan, N. T. Nguyen, A. Mazare, I. Cerri, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2016**, *69*, 76.
- [41] S. A. Ali Yahia, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, E. M. M. Sutter, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, K83.
- [42] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2499.
- [43] S. P. Albu, P. Roy, S. Virtanen, P. Schmuki, *Isr. J. Chem.* **2010**, *50*, 453.
- [44] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9385.
- [45] K. J. Vetter, *Electrochimica Acta* **1971**, *16*, 1923.
- [46] T. B. Ghosh, S. Dhabal, A. K. Datta, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 4577.
- [47] J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, C. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1766.
- [48] S. Das, R. Zazpe, J. Prikryl, P. Knotek, M. Krbal, H. Sopha, V. Podzemna, J. M. Macak, *Electrochimica Acta* **2016**, *213*, 452.

- [49] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 2042.
- [50] C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan, Eds., *Light, Water, Hydrogen*, Springer US, Boston, MA, **2008**.
- [51] Z. Chen, T. G. Deutsch, H. N. Dinh, K. Domen, K. Emery, A. J. Forman, N. Gaillard, R. Garland, C. Heske, T. F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsstein, E. Miller, K. Takanabe, J. Turner, In *Photoelectrochemical Water Splitting*, Springer New York, New York, NY, **2013**, pp. 63–85.
- [52] H. Yu, J. Ma, Y. Zhang, X. Zhang, W. Shi, *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 6498.
- [53] Y. S. Kim, V. Balland, B. Limoges, C. Costentin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 17944.
- [54] W. W. Gärtner, *Phys. Rev.* **1959**, 116, 84.
- [55] H. Tsuchiya, J. M. Macak, A. Ghicov, A. S. Räder, L. Taveira, P. Schmuki, *Corros. Sci.* **2007**, 49, 203.
- [56] T. M. Ng, M. T. Weller, G. P. Kissling, L. M. Peter, P. Dale, F. Babbe, J. de Wild, B. Wenger, H. J. Snaith, D. Lane, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 1192.
- [57] K. Obata, H. Irie, K. Hashimoto, *Chem. Phys.* **2007**, 339, 124.
- [58] A. Ghicov, J. M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey, P. Schmuki, *Nano Lett.* **2006**, 6, 1080.
- [59] T. Cottineau, N. Béalu, P.-A. Gross, S. N. Pronkin, N. Keller, E. R. Savinova, V. Keller, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 2151.
- [60] W.-J. Yin, H. Tang, S.-H. Wei, M. M. Al-Jassim, J. Turner, Y. Yan, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 045106.
- [61] Thomas FAVET, Conversion de l'énergie solaire en carburant H₂ par photoélectrolyse de l'eau sur des nanomatériaux hybrides à base de TiO₂/nanoparticules. Chimie / Matériaux - Photoélectrochimie, université de Strasbourg, Strasbourg, **2019**.
- [62] T. Favet, D. Ihiawakrim, V. Keller, T. Cottineau, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2018**, 73, 22.
- [63] R. Asahi, *Science* **2001**, 293, 269.
- [64] O. Diwald, T. L. Thompson, E. G. Goralski, S. D. Walck, J. T. Yates, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 52.
- [65] Y.-C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 2698.
- [66] Y. Zhang, Q.-B. Ma, L. Gao, E. J. M. Hensen, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 282, 174.
- [67] R. P. Vitiello, J. M. Macak, A. Ghicov, H. Tsuchiya, L. F. P. Dick, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 544.
- [68] S. Wang, J. Xu, H. Ding, S. Pan, Y. Zhang, G. Li, *CrystEngComm* **2012**, 14, 7672.
- [69] K. S. Han, J. W. Lee, Y. M. Kang, J. Y. Lee, J. K. Kang, *Small* **2008**, 4, 1682.
- [70] S. Li, S. Lin, J. Liao, N. Pan, D. Li, J. Li, *Nitrogen-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with Enhanced Photoelectrochemical Property*, Vol. 2012, Hindawi, **2012**, p. e794207.
- [71] T. Lindgren, J. M. Mwabora, E. Avendaño, J. Jonsson, A. Hoel, C.-G. Granqvist, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5709.
- [72] J. M. Mwabora, T. Lindgren, E. Avendaño, T. F. Jaramillo, J. Lu, S.-E. Lindquist, C.-G. Granqvist, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 20193.
- [73] J. Graciani, L. J. Álvarez, J. A. Rodriguez, J. Fdez. Sanz, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 2624.
- [74] R. G. Palgrave, D. J. Payne, R. G. Egdell, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 8418.
- [75] L. K. Preethi, R. P. Antony, T. Mathews, L. Walczak, C. S. Gopinath, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 14314.
- [76] J. Lim, P. Murugan, N. Lakshminarasimhan, J. Y. Kim, J. S. Lee, S.-H. Lee, W. Choi, *J. Catal.* **2014**, 310, 91.
- [77] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, *J. Mater. Sci.* **2011**, 46, 855.
- [78] J. Arbiol, J. Cerdà, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 853.
- [79] X. Bu, G. Zhang, C. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 7997.
- [80] V. Stengl, V. Houšková, S. Bakardjieva, N. Murafa, P. Bezdicka, *Microsc. Microanal.* **2010**, 25, 2015.
- [81] T. Hitosugi, Y. Furubayashi, A. Ueda, K. Itabashi, K. Inaba, Y. Hirose, G. Kinoda, Y. Yamamoto, T. Shimada, T. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, L1063.
- [82] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 252101.
- [83] D. S. A. Simakov, Y. Tsur, *J. Nanoparticle Res.* **2008**, 10, 77.
- [84] R. C. Pullar, S. J. Penn, X. Wang, I. M. Reaney, N. McN. Alford, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, 29, 419.
- [85] Y. Q. Jia, *J. Solid State Chem.* **1991**, 95, 184.
- [86] Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method - McCafferty - 1998 - Surface and Interface Analysis - Wiley Online Library, .
- [87] S. P. Krumdieck, R. Boichot, R. Gorthy, J. G. Land, S. Lay, A. J. Gardecka, M. I. J. Polson, A. Wasa, J. E. Aitken, J. A. Heinemann, G. Renou, G. Berthomé, F. Charlot, T. Encinas, M. Braccini, C. M. Bishop, *Sci. Rep.* **2019**, 9, 1883.
- [88] G. M. Ingo, S. Dirè, F. Babonneau, *Appl. Surf. Sci.* **1993**, 70–71, 230.
- [89] A. M. Ruiz, G. Dezanneau, J. Arbiol, A. Cornet, J. R. Morante, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 862.
- [90] A. V. Manole, M. Dobromir, M. Gîrtan, R. Mallet, G. Rusu, D. Luca, *Ceram. Int.* **2013**, 39, 4771.
- [91] P.-O. Larsson, A. Andersson, L. R. Wallenberg, B. Svensson, *J. Catal.* **1996**, 163, 279.
- [92] F. Lange, H. Schmelz, H. Knözinger, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1991**, 57, 307.
- [93] A. Kubacka, G. Colón, M. Fernández-García, *Catal. Today* **2009**, 143, 286.
- [94] D. D. Sarma, C. N. R. Rao, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, 20, 25.

- [95] J. Lynch, C. Giannini, J. K. Cooper, A. Loiudice, I. D. Sharp, R. Buonsanti, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 7443.
- [96] M. Kitano, K. Funatsu, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25266.
- [97] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, *Chem. Phys.* **2007**, *339*, 44.
- [98] B. Yuan, Y. Wang, H. Bian, T. Shen, Y. Wu, Z. Chen, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *280*, 523.
- [99] L. Zeng, W. Song, M. Li, X. Jie, D. Zeng, C. Xie, *Appl. Catal. Gen.* **2014**, *488*, 239.
- [100] T. M. Breault, J. J. Branco, P. Guo, B. M. Bartlett, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9363.
- [101] T. M. Breault, B. M. Bartlett, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8611.
- [102] R. Liu, L.-S. Qiang, W.-D. Yang, H.-Y. Liu, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 1458.
- [103] T. Cottineau, H. Cachet, V. Keller, E. M. M. Sutter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 31469.
- [104] Beneficial effect of Nb doping on the photoelectrochemical properties of TiO₂ and TiO₂-polyheptazine hybrids - ScienceDirect, .
- [105] X. Lü, X. Mou, J. Wu, D. Zhang, L. Zhang, F. Huang, F. Xu, S. Huang, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 509.
- [106] C. Malagù, V. Guidi, M. C. Carotta, G. Martinelli, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4158.
- [107] J. Liu, H. Yang, W. Tan, X. Zhou, Y. Lin, *Electrochimica Acta* **2010**, *56*, 396.
- [108] M. Yang, B. Ding, J.-K. Lee, *J. Power Sources* **2014**, *245*, 301.
- [109] X. Feng, K. Shankar, M. Paulose, C. A. Grimes, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2009**, *48*, 8095.
- [110] C. L. Muhich, J. Y. Westcott, T. Fuerst, A. W. Weimer, C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27415.

Chapitre III :
Synthèses et
caractérisations locales
d'un gradient de
longueur de nanotubes

Table des matières

1. Introduction.....	95
2. Synthèse d'électrodes avec une longueur variable de nanotubes	95
2.1 Principe et spécificité de la synthèse	96
2.2 Gradient de longueur de nanotubes de TiO ₂	97
2.2.1 Partie expérimentale	97
2.2.2 Résultats d'anodisation.....	97
2.2.3 Observation de l'échantillon avec un gradient de longueur de nanotubes par microscopie.....	99
2.2.4 Relation entre la longueur des NTs et la densité de charge.....	101
3. Système de mesures photoélectrochimiques localisées	102
3.1 Montage expérimental	102
3.1.1 Cellule photoélectrochimique	102
3.1.2 Système optique	103
3.2 Calibration du système d'analyse localisée	104
3.2.1 Taille de spot.....	104
3.2.2 Puissance lumineuse	105
3.2.3 Photoréponse d'un échantillon classique.....	106
4. Caractérisations photoélectrochimiques localisées d'échantillons avec un gradient de longueur de tubes	109
4.1 Détermination de la longueur optimale avec un échantillon de gradient de TiO ₂ -NTs	109
4.2 Détermination de la longueur optimale des nanotubes par SPECM	112
4.2.1 Montage expérimental	112
4.2.2 Résultats.....	113
4.2.3 Analyses de défauts par SPECM.....	114
4.3 Conclusion	116
5. Optimisation des paramètres de synthèse	117
5.1.1 Etude préliminaire des variations des paramètres de synthèse sur des électrodes de référence.....	117

5.1.2	Variation des paramètres de synthèse sur des électrodes avec un gradient de longueur	118
5.2	Synthèse optimisée de gradient de longueur de NTs de matériaux co-alliés.....	123
6.	Détermination de la longueur optimale pour les échantillons dopés et co-alliés.....	127
6.1	Résultats des observations photoélectrochimiques localisées des gradients de longueur de matériaux non-dopés, dopés et co-alliés	127
6.1.1	Observation du gradient de longueur de TiO ₂ -NTs	127
6.1.2	Observation du gradient de longueur avec un dopage anionique	128
6.1.3	Observation du gradient de longueur avec un dopage cationique	129
6.1.1	Observation du gradient de longueur des co-alliages	130
6.1.2	Vérification de la photoréponse sur des échantillons avec une longueur de nanotubes constante	131
6.2	Discussions des observations localisées des échantillons avec gradient.....	134
6.3	Simulation de l'évolution de l'EQE en fonction de la longueur des nanotubes.....	136
6.3.1	Paramètres du modèle	136
6.3.2	Application du modèle	138
6.3.3	Résultats de simulation.....	138
7.	Conclusion	140
	Bibliographie	143

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons observé que la longueur optimale de $4,0 \mu\text{m}$ pour les nanotubes de TiO_2 est un compromis entre l'absorption de lumière du matériau et la longueur de diffusion des électrons en son sein. Il a aussi été vu que la modification chimique du matériau impacte son absorption lumineuse et influe aussi possiblement la diffusion des porteurs de charge.^[1-3] Il est donc probable que cette longueur optimale soit différente pour des matériaux dopés et co-dopés.

Pour les matériaux co-alliés, il existe de nombreuses combinaisons possibles en termes de nature et de concentration de dopant et la longueur optimale des NTs peut varier pour chacune de ces modifications du matériau. Or la détermination de l'épaisseur optimale peut s'avérer couteuse en temps, si elle est réalisée par synthèses et caractérisations de plusieurs électrodes avec différentes longueurs de NTs pour chacune de ces compositions de dopage.

Pour cette raison, nous avons développé une méthode permettant de caractériser rapidement la longueur optimale des NTs pour des applications PEC. Cette caractérisation rapide nécessite deux éléments : **(1)** Un échantillon avec un gradient contrôlé de taille de NTs **(2)** et un système de caractérisations photoélectrochimiques localisées et mobiles (cf : **Figure III.1**).

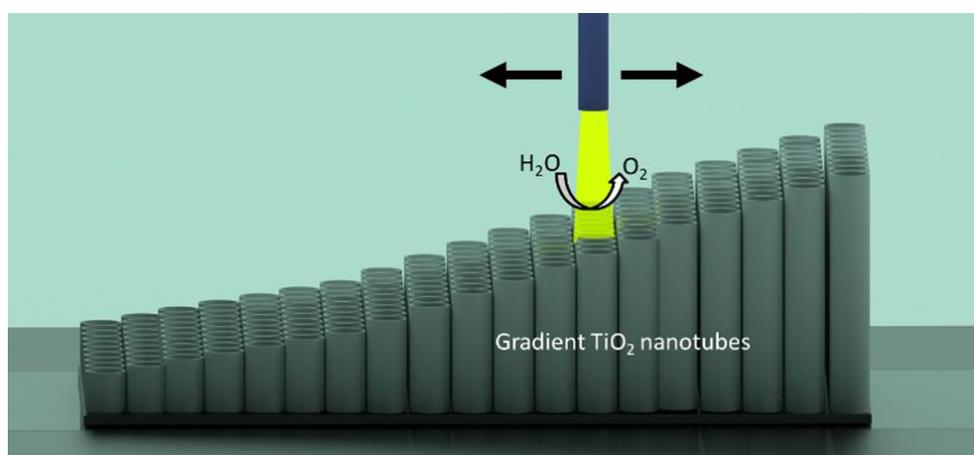


Figure III.1 : Principe de la caractérisation rapide de la longueur optimale de NTs.

2. Synthèse d'électrodes avec une longueur variable de nanotubes

L'échantillon avec le gradient de longueur doit présenter une variation de plusieurs micromètres, avec la longueur optimale des nanotubes ($\approx 4 \mu\text{m}$ d'après nos résultats préliminaires) comprise entre les longueurs minimale et maximale des NTs. De plus, afin de pouvoir déduire des informations sur la réponse photoélectrochimique de l'échantillon en fonction de la longueur, seul ce paramètre doit varier le long de l'électrode. La variation

d'autres paramètres avec l'évolution de la longueur de nanotubes tel que le diamètre des NTs n'est donc pas souhaitée.

2.1 Principe et spécificité de la synthèse

La méthode de synthèse de gradients de longueur de NTs, développée dans cette thèse, consiste à faire varier le temps d'immersion de l'électrode de titane dans l'électrolyte durant l'anodisation. Ceci est réalisé en diminuant progressivement le niveau de l'électrolyte contenu dans la cellule de synthèse à l'aide d'une pompe comme représenté sur la **Figure III.2**. La croissance des NTs se faisant en fonction de leurs temps d'exposition à l'électrolyte, les nanotubes plus courts seront donc en haut de l'électrode, et les plus longs en bas. Un gradient d'épaisseur de film de NTs est ainsi obtenu sur un unique échantillon.

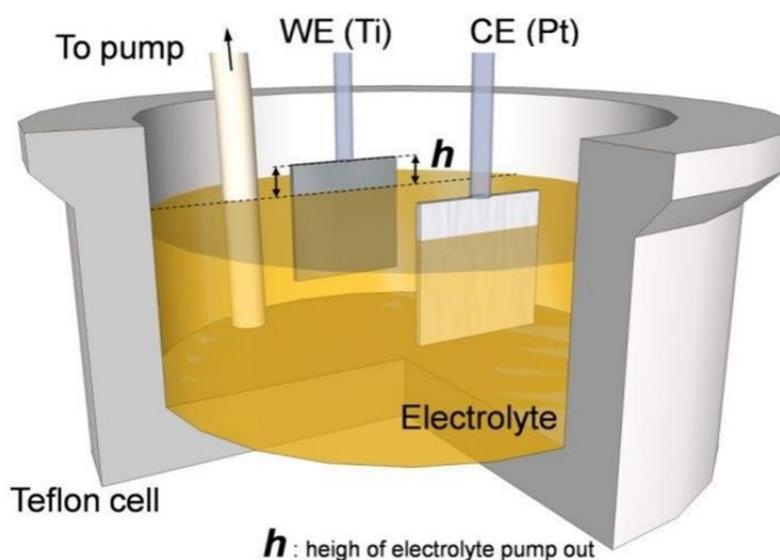


Figure III.2 : Schéma du montage d'anodisation pour la formation d'un gradient de longueur de NTs par pompage de l'électrolyte.

Il est à noter que certains échantillons de type gradient ont été reportés dans la littérature. Loget *et al.* ont utilisé une méthode d'anodisation bipolaire afin d'appliquer un gradient de potentiel à l'électrode lors de la synthèse, ce qui résulte en une électrode avec une taille de TiO₂-NTs variable.^[4] Cependant, comme indiqué au chapitre deux, varier le potentiel influe aussi sur le diamètre des tubes. Dans notre cas, nous souhaiterions étudier l'influence d'un seul paramètre, la longueur. Nous cherchons donc à développer une nouvelle méthode de synthèse permettant de réaliser un gradient affectant uniquement la longueur. A notre connaissance, le seul exemple proche de notre synthèse a été réalisé par Ni *et al.*,^[5] qui ont utilisé un bras mécanique qui immerge progressivement l'électrode dans l'électrolyte durant l'anodisation. Ainsi le temps d'anodisation varie également selon la position de l'électrode. Néanmoins durant leur synthèse, le potentiel appliqué est modifié (de 5 à 20 V) et

l'électrolyte utilisé est de première génération (aqueux + HF), ce qui conduit à une longueur de NTs variant seulement de 300 à 500 nm.

2.2 Gradient de longueur de nanotubes de TiO₂

2.2.1 Partie expérimentale

Les prétraitements des électrodes sont identiques à la synthèse classique de NTs. La feuille de titane est donc nettoyée de manière successive au bain à ultrasons dans de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau. Puis une préanodisation est réalisée sur l'échantillon.

Dans un premier temps, les conditions de synthèse identiques aux TiO₂-NTs de référence ont été utilisées, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus pour un gradient de longueur de NTs avec nos références. Le potentiel appliqué est de 45 V avec un électrolyte composé d'éthylène glycol avec 1%_v d'H₂O et 0,3%_m de NH₄F.

Une pompe péristaltique (*Watson-Marlow 323*) est ajoutée pour extraire progressivement l'électrolyte du réacteur durant la synthèse avec un débit de l'ordre de 1 mL.min⁻¹. Lorsque l'électrode de titane n'est plus en contact avec l'électrolyte de synthèse, l'anodisation est stoppée. L'étape de rinçage et le traitement thermique de l'échantillon obtenu sont similaires aux électrodes de référence.

Par la suite, afin d'accentuer le gradient de longueur de NTs, le potentiel et diverses compositions d'électrolyte ont été testés et seront détaillés dans la **partie 5**.

2.2.2 Résultats d'anodisation

Une feuille de titane métallique a été anodisée selon les conditions de synthèse de référence à 45 V, avec le système de pompage de l'électrolyte. Les données d'anodisation en fonction du temps sont représentées sur la **Figure III.3**. Au temps $t=0$ s, le potentiel est appliqué avec une rampe de 1 V.s⁻¹ pour atteindre 45 V (représenté en bleu).

A $t_p=100$ s, la pompe est mise en marche. La distance h entre le haut de l'électrode ($h=0$ mm) et le niveau de l'électrolyte augmente (représenté en vert) selon l'Équation III.1. Son calcul prend en compte le débit de la pompe (V_p), le temps de mise en route du pompage (t_p) et le coefficient K dépendant de la géométrie de la cellule électrochimique (correspondant au volume d'électrolyte pompé nécessaire pour changer la hauteur h de 1 mm). Ici pour un diamètre de cellule de 7,0 cm, le coefficient $K=3,85$ mL.mm⁻¹.

$$h(t) = \frac{V_p(t - t_p)}{K} \quad \text{Équation III.1}$$

La courbe d'anodisation obtenue est similaire à celle des synthèses de référence vues au chapitre II, excepté que le courant $I(t)$ tend vers zéro lors du régime d'équilibre entre la

formation et la dissolution de l'oxyde (représenté en rouge à la **Figure III.3**). Ceci est dû à la diminution progressive de la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte, exprimée par l'Équation III.2, et par conséquent à une plus faible quantité d'oxyde formée.

$$S(t) = W(L - h(t))$$

Équation III.2

Avec W et L représentant la largeur et la longueur de l'électrode. Grâce au calcul de cette surface et avec les données de l'intensité $I(t)$, mesurée à chaque instant t de l'anodisation, la densité de la charge passée selon le temps de synthèse peut être déterminée selon l'Équation III.3 :

$$Q(t) = \int_0^t \frac{I(t)}{S(t)} dt$$

Équation III.3

Pour le bas de l'électrode la densité de charge passée lors de la synthèse (représenté en marron) évolue graduellement et atteint une valeur maximale supérieure à 7 C.cm^{-2} . Ainsi, l'ensemble de ces calculs permet de connaître le temps d'exposition et la densité de charge passée pour chaque position h de l'électrode. Par exemple, pour des nanotubes situés à un h de 5 mm, l'exposition à l'électrolyte est de 16 minutes et la densité de charge passée est de $4,7 \text{ C.cm}^{-2}$.

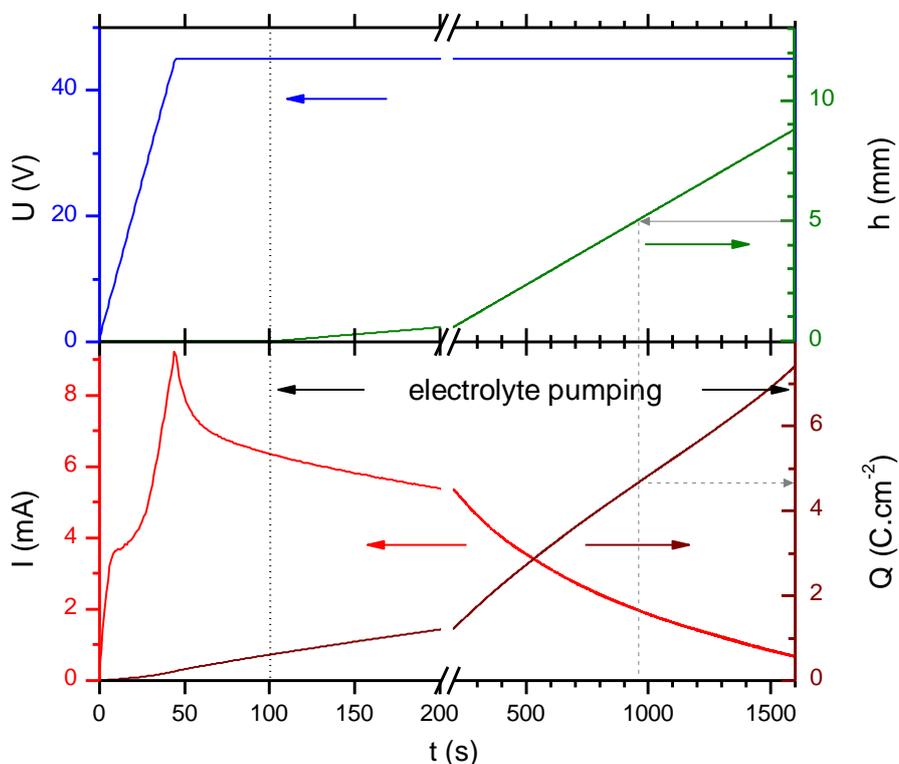


Figure III.3 : Représentation du potentiel (bleu), du courant (rouge), du niveau de l'électrolyte (vert) et de la densité de charge (marron) en fonction de temps de la synthèse de VaTLE.

2.2.3 Observation de l'échantillon avec un gradient de longueur de nanotubes par microscopie

Sur l'échantillon obtenu, une différence visuelle est observée entre le haut et le bas de l'électrode (voir la **Figure III.4**). Des iridescences sont visibles le long de l'axe h de l'électrode. Elles sont dues aux interférences constructives et destructives entre les photons, d'une même longueur d'onde, réfléchis à la surface et ceux réfléchis à l'interface TiO_2 -NTs/titane après s'être propagés dans le film de nanotubes.^[6] Ces interactions entre la lumière et le film d'oxyde sont dépendantes de la longueur de NTs.^[7] Cette différence visuelle le long de l'axe h donne donc une première indication d'une potentielle variation de l'épaisseur de film.

Ces iridescences s'atténuent vers le bas de l'électrode. Cela pourrait être dû à des défauts dans le film, conduisant à une irrégularité de l'épaisseur. Par conséquent, la définition des interférences devient moins bonne et ces dernières disparaissent.

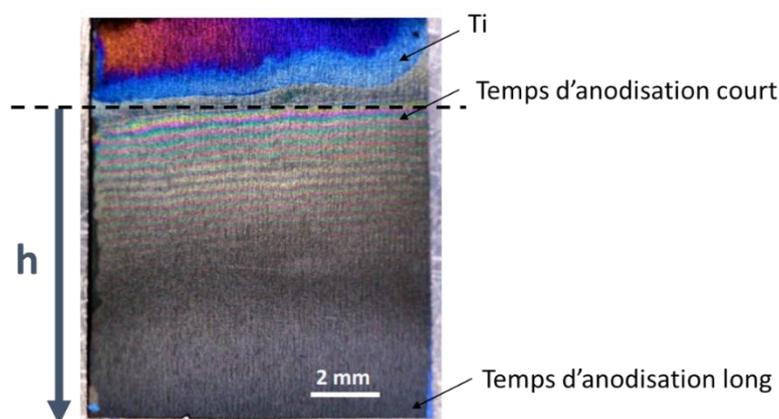


Figure III.4 : Photographie d'une électrode possédant un gradient de longueur de NTs.

Par la suite, les échantillons avec une longueur variable de tubes (ou *Variable Tube Length Electrode* ; VaTLE) ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (Zeiss, GeminiSEM-500). Les images MEB acquises sur un échantillon VaTLE en fonction de l'axe h sont représentées sur la **Figure III.5**. Il y est visible que des nanotubes de différentes longueurs ont été obtenus sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Des NTs courts, de quelques centaines de nanomètres, sont situés en haut de l'électrode à $h=0,33$ mm, tandis que des NTs de plusieurs microns sont observés en bas de l'électrode. La présence d'un gradient de longueur de tubes en fonction de l'axe h est donc confirmée.

Par ailleurs, à partir de $h > 9,1$ mm, on observe un changement de morphologie sur le haut des tubes et la longueur des NTs ne semble plus augmenter. Ce phénomène est dû à une trop longue exposition des NTs à l'électrolyte durant la synthèse : l'épaisseur des parois des NTs se réduit par dissolution de l'oxyde (cf : chapitre II, **partie 1.2**). Celui-ci peut éventuellement se dissoudre totalement au sommet des NTs, ce qui entraîne un

effondrement du haut des NTs, on parlera alors de structure de « *nano-grass* ».^[8] La transition des nanotubes aux *nano-grass* est clairement visible sur la **Figure III.6**, où des images MEB du sommets des NTs ont été prises à différentes hauteurs h (proportionnelles au temps d'anodisation).

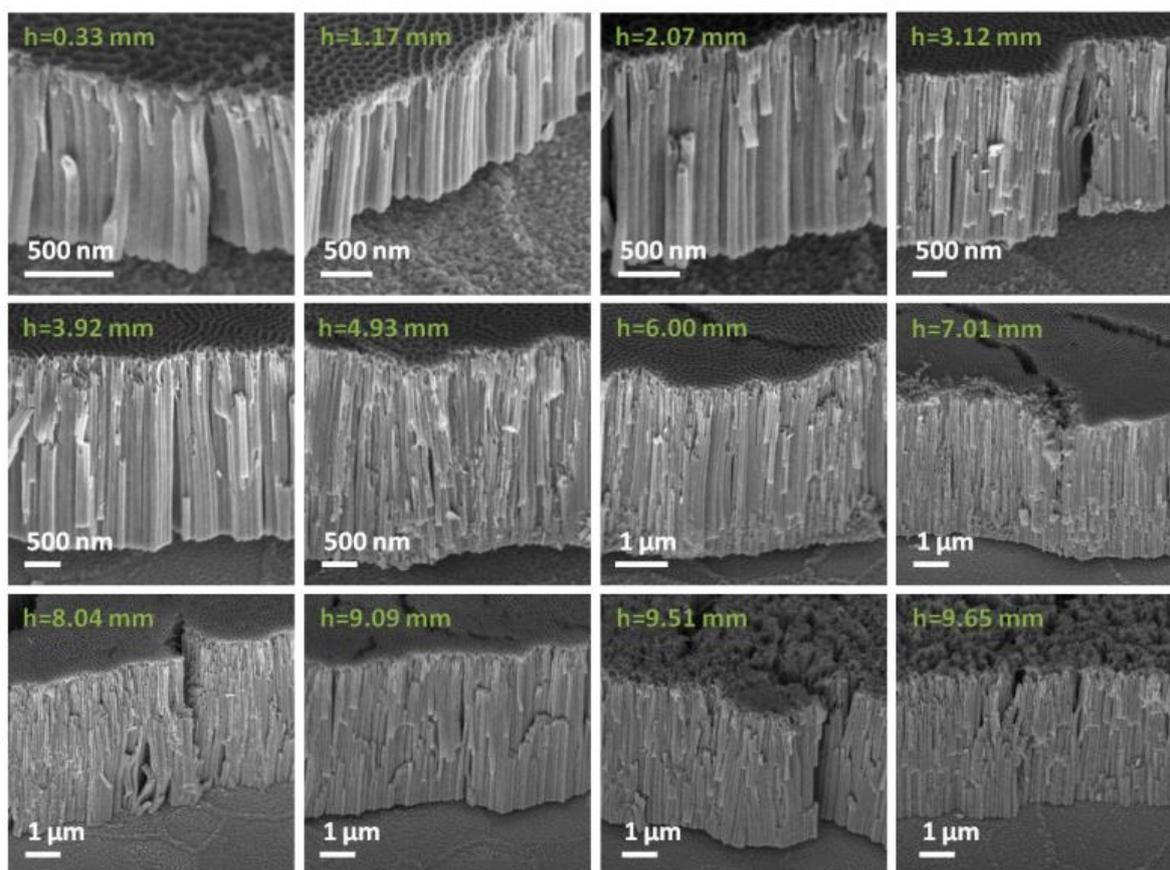


Figure III.5 : Images MEB prises sur une unique VaTLE à différentes positions h de l'électrode.

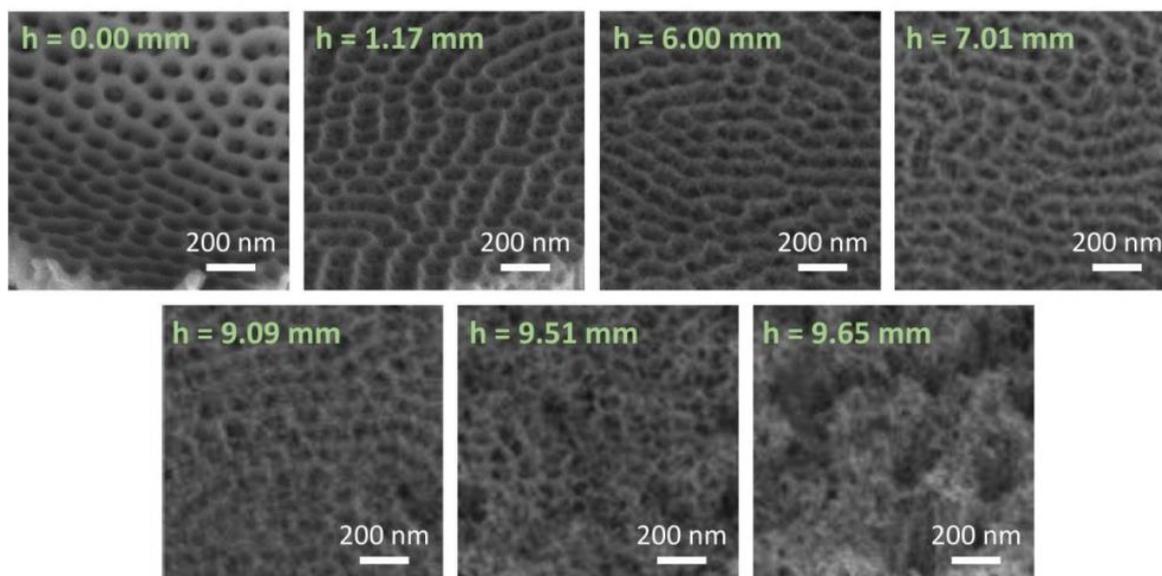


Figure III.6 : Images MEB du sommet des NTs selon l'axe h .

Les moyennes des longueurs et diamètres des NTs, mesurées à l'aide d'image J sur un minimum de 10 nanotubes pour chaque position, ont été reportées sur la **Figure III.7**. La longueur des NTs évolue en fonction de l'axe h allant de 780 à 5950 ± 200 nm, tandis que le diamètre externe des NTs ne varie pas significativement le long de l'électrode, avec une valeur moyenne de 102 ± 10 nm. Le fait que le diamètre n'évolue pas avec la longueur des nanotubes est cohérent avec les études obtenues sur les échantillons de référence, qui ont montré que la moyenne des diamètres est de 100 ± 10 nm pour des nanotubes d'une longueur de 2,4 à $5 \pm 0,2$ μm . Ces observations confirment que la méthode de synthèse permet l'obtention d'une électrode avec un gradient de longueur allant jusqu'à plusieurs micromètres.

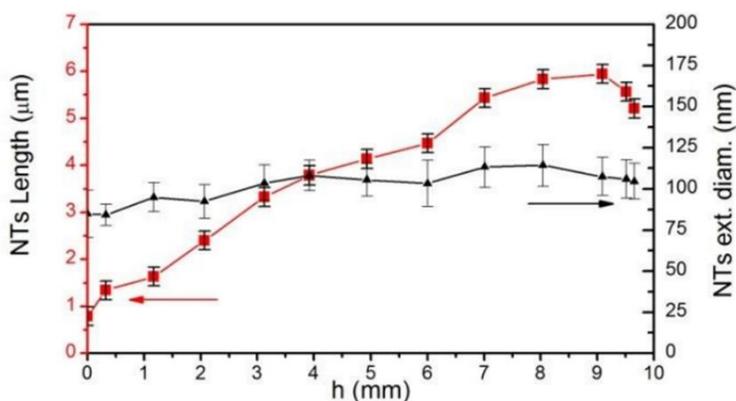


Figure III.7 : Longueurs et diamètres moyens des NTs mesurés pour la VaTLE de la Figure III.5 en fonction de l'axe h .^[9]

2.2.4 Relation entre la longueur des NTs et la densité de charge

Il a été vu au chapitre II qu'il existe une relation entre la longueur des NTs et la densité de charge fournie durant la synthèse. Ceci a aussi pu être vérifié dans le cas d'une VaTLE. Avec la mesure MEB, l'évolution de la longueur des nanotubes le long de l'axe h est connue. La densité de charge passée durant la synthèse a aussi été calculée en fonction de l'axe h (cf : **Figure III.1**). Ainsi en combinant ces deux informations, la longueur L des TiO_2 -NTs peut être exprimée en fonction de la densité de charge Q , telle que représenté sur la **Figure III.8**.

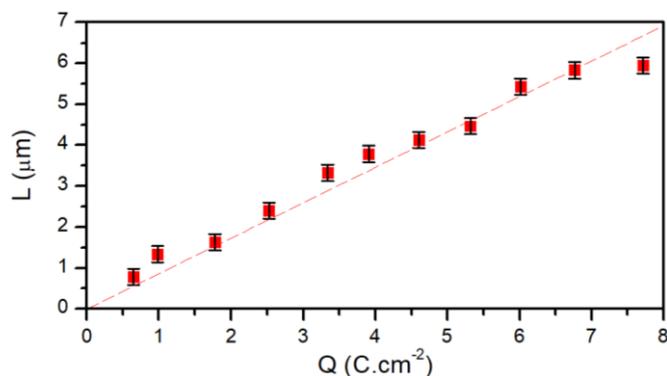


Figure III.8 : Evolution entre la longueur des NTs et la densité de charge fournie lors de la synthèse d'une VaTLE.

Il est visible que la relation entre L et Q est linéaire avec un facteur de $865 \text{ nm.C}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, ce qui est du même ordre de grandeur que les résultats obtenus à partir de différentes électrodes avec des longueurs de NTs constante de $762 \text{ nm.C}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.

Ainsi, avec des paramètres d'anodisation identiques, l'échantillon avec un gradient donne une morphologie de NTs comparable et cohérente avec la synthèse classique d'électrode avec une longueur constante. Par la suite, ces VaTLE vont être caractérisées localement pour observer la réponse photoélectrochimique des nanotubes en fonction de leurs longueurs.

3. Système de mesures photoélectrochimiques localisées

3.1 Montage expérimental

Le principe général du système de caractérisation photoélectrochimique localisé est d'obtenir un spot lumineux défini, qu'il est possible de déplacer le long de l'échantillon afin d'observer la photoréponse de l'électrode en fonction du changement de morphologie des TiO_2 -NTs le long de l'axe h .

3.1.1 Cellule photoélectrochimique

La cellule utilisée pour les mesures localisées photoélectrochimiques des gradients est une cellule à trois électrodes composée d'un polymère résistant aux pH basiques. La WE, l'échantillon de TiO_2 -NTs, est fixée sur une lame de microscope en verre, qui est ensuite immobilisée dans la cellule (cf : **Figure III.9**). Un fil de platine, positionné parallèlement à une distance de 2 cm de la WE, joue le rôle de la CE. La RE est une électrode MSE insérée dans un capillaire, dont l'entrée est positionnée à une distance de 1 cm par rapport au point d'illumination. La cellule est remplie de 60 mL d'électrolyte tamponné à pH 12 (0,05 M de Na_2HPO_4 ; >99% ; *Sigma-Aldrich*, 0,018 M de NaOH ; 50%_m ; *Across-Organics*). Les WE, CE et RE sont ensuite reliées à un potentiostat (*Gamry*, Reference 600) pour réaliser les mesures électrochimiques de l'échantillon.

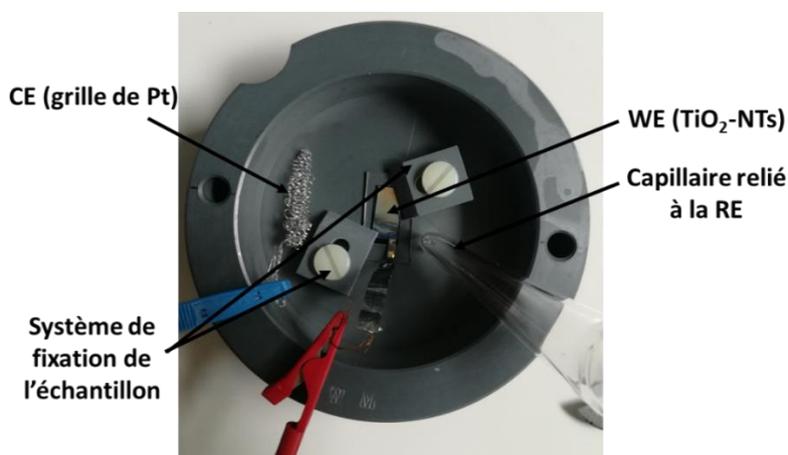


Figure III.9 : Photographie de la cellule photoélectrochimique pour les mesures localisées.

3.1.2 Système optique

La cellule contenant l'échantillon est ensuite positionnée sur une table micrométrique, sur laquelle est focalisé le faisceau lumineux arrivant du système optique situé au-dessus (cf : **Figure III.10**). La table micrométrique permet de déplacer l'échantillon avec une précision de $\pm 10 \mu\text{m}$ selon deux axes x et y, tandis que le point d'illumination, la RE et la CE restent fixes, permettant d'illuminer différentes zones de l'échantillon et d'observer leurs réponse PEC. La source lumineuse utilisée est, soit une LED (*Thorlabs*, M365LP1) de longueur d'onde centrale d'illumination est de 365 nm avec une largeur à mi-hauteur de 9 nm, soit une LED avec une longueur d'onde de 420 nm (*Thorlabs*, M420L3) avec une largeur à mi-hauteur de 15 nm. Une lentille convergente est placée devant la LED, afin de rendre le faisceau parallèle avant que la lumière atteigne le premier diaphragme (D1). Ce diaphragme dont l'ouverture est réglable (*Thorlabs*, SM1D12D) permet de déterminer la taille du spot lumineux arrivant à l'échantillon (voir **3.2.1**). Le faisceau parallèle passant à travers ce diaphragme va ensuite être convergé par une lentille d'une distance focale de 6 cm (*Thorlabs*, LB1723-A) sur l'échantillon. Avant de l'atteindre, le faisceau passe par un second diaphragme (D2, *Thorlabs*, SM2D25D) qui permet d'éliminer les rayons lumineux qui ne sont pas parfaitement focalisés sur l'échantillon.

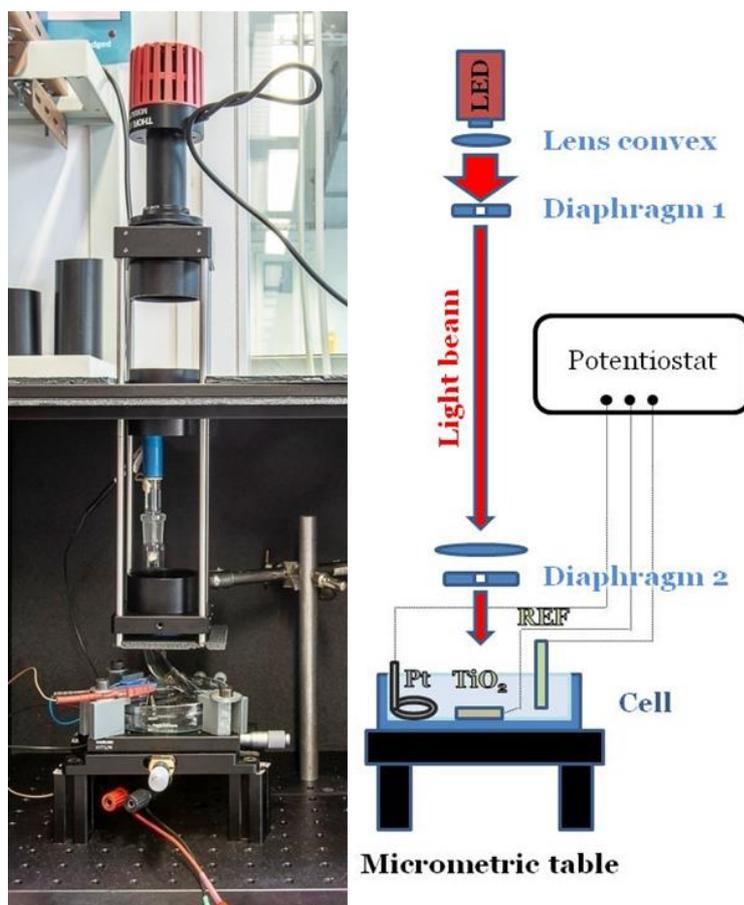


Figure III.10 : Photographie et schéma du système de mesures photoélectrochimiques locales.

3.2 Calibration du système d'analyse localisée

Dans cette partie nous allons voir comment la mesure localisée a été calibrée. Dans un premier temps les dimensions du spot lumineux vont être caractérisées et ajustées. Ensuite, nous allons voir comment la densité de puissance peut être variée. Et enfin, nous allons observer la photoréponse d'un échantillon de référence sans gradient de longueur et la comparer au résultat d'EQE obtenu avec le montage classique présenté au chapitre deux.

3.2.1 Taille de spot

Afin de déterminer la taille du spot arrivant sur l'échantillon et de vérifier si ce dernier est bien défini, un photodétecteur (*SM1PD2A*; *Thorlabs*) a été positionné à la place de l'échantillon. Puis une plaque opaque a été déposée à sa surface, de sorte à ne recouvrir que la moitié de la photodiode. Ensuite, le faisceau lumineux est déplacé à l'aide de la table micrométrique de la plaque opaque vers la photodiode comme décrit à la **Figure III.11**. Simultanément à ce déplacement selon X , le courant mesuré par le photodétecteur est enregistré, donnant la variation de l'intensité lorsque le spot est dirigé à la surface de la photodiode. Le résultat typique de cette expérience est présenté à la **Figure III.11**.

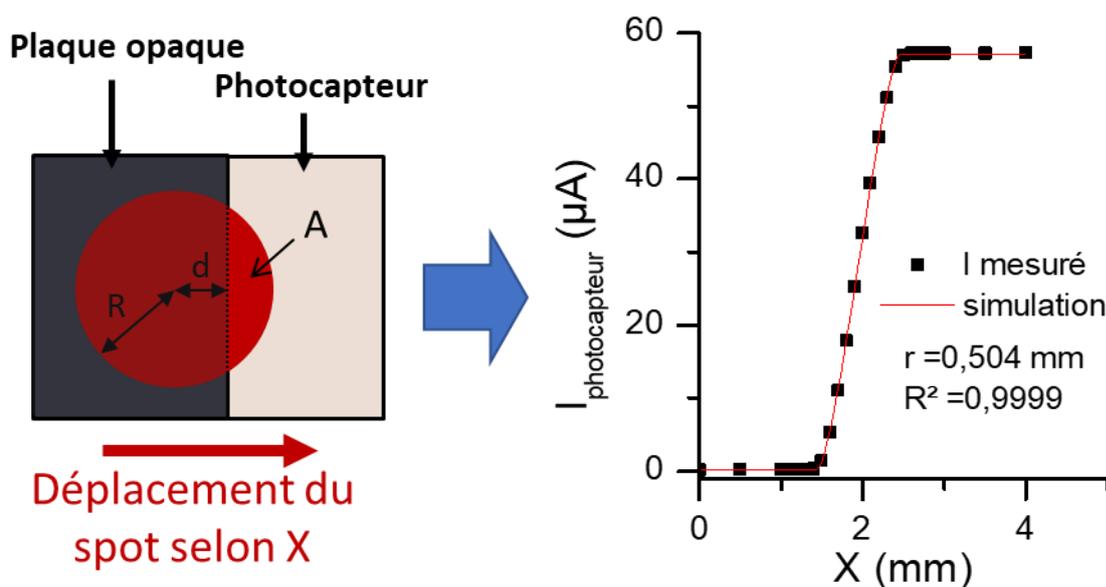


Figure III.11 : Représentation schématique de l'expérience de détermination du rayon du spot lumineux et le résultat associé observé par le photodétecteur avec le courant mesuré en fonction du déplacement du spot.

Si la densité de puissance lumineuse du faisceau est homogène, l'intensité produite par la photodiode est proportionnelle à l'aire du spot (A) qui l'atteint. Il est visible sur les données expérimentales de la **Figure III.11**, que le photocourant est à zéro avant que le faisceau lumineux arrive sur le photodétecteur, et qu'il reste à une valeur constante lorsque l'ensemble du disque est sur la photodiode, montrant que le point lumineux est bien délimité, avec aucune lumière émise en dehors du spot.

Cette expérience permet de déterminer l'aire du point d'illumination. Supposant que la forme du *spot* est circulaire, une simulation a été appliquée aux résultats obtenus, selon l'Équation III.4 du segment de cercle, en prenant en compte l'aire d'une portion de cercle en fonction de son déplacement sur le capteur.

$$A = r^2 \cos^{-1} \left(\frac{d}{r} \right) - d \sqrt{r^2 - d^2} \quad \text{Équation III.4}$$

Avec r qui est le rayon du *spot* et d la distance entre la corde de l'arc de cercle et son centre.

La simulation de l'équation, représentée en rouge sur la **Figure III.11**, décrit bien le comportement de l'intensité obtenue par le déplacement du *spot* sur le photocapteur, avec un coefficient de corrélation de $R^2=0,9999$. Il est donc possible de conclure que le faisceau de la caractérisation localisée est homogène avec une forme de cercle. D'autre part, il est possible à partir de ce modèle de connaître les dimensions du point lumineux. Dans l'exemple présenté ici le rayon du *spot* est de $0,504 \pm 0,01$ mm.

L'ouverture du diaphragme D1 pouvant être ajustée pour contrôler la taille de *spot*, cette expérience a été réalisée sur différentes ouvertures afin de déterminer les dimensions du *spot* obtenu. Il en a été déduit que le diamètre du *spot* est ajustable entre $0,40$ et $2,10 \pm 0,01$ mm de rayon. Nous avons alors décidé par la suite de travailler avec un *spot* d'un rayon de $0,50 \pm 0,01$ mm.

3.2.2 Puissance lumineuse

La densité de puissance du point lumineux et la longueur d'onde d'illumination sont aussi réglables avec ce système de mesure PEC localisé. Ce système a été assemblé de sorte qu'interchanger les LED n'impacte pas la dimension du *spot*. Ce point est utile si un échantillon doit être caractérisé à la fois dans le visible ou sous lumière ultra-violet. Il est à noter que la densité de puissance pouvant être fournie par ces LED varie en fonction de la longueur d'onde. Deux moyens peuvent être utilisés pour contrôler l'intensité lumineuse du *spot* : ajuster l'intensité électrique fournie pour alimenter la LED utilisée comme source lumineuse, ou jouer avec l'ouverture du deuxième diaphragme D2 situé après la dernière lentille convergente.

Les graphiques **a** et **c** de la **Figure III.12** représentent la densité de puissance du *spot* en fonction de l'intensité passée à la LED de 365 nm, avec deux ouvertures différentes du diaphragme D2 : l'ouverture D2-A est plus grande que D2-B. Dans les deux cas, la densité de puissance du *spot* lumineux a une évolution linéaire avec l'intensité fournie à la LED. Avec D2-A le *spot* peut atteindre une densité de puissance de 132 mW.cm^{-2} pour 365 nm, tandis qu'avec l'ouverture D2-B la densité de puissance n'excède pas les $26,5 \text{ mW.cm}^{-2}$. L'ouverture du diaphragme D2 permet donc de contrôler la densité de puissance du *spot*. La configuration D2-B permet d'obtenir un meilleur contrôle de la densité de puissance à des valeurs plus basses. Les rayons des *spots* pour les deux ouvertures du D2 ont été mesurés à $0,49$ mm, donc

le diaphragme D2 n'influence pas la taille du spot, qui est définie uniquement par le diaphragme D1.

Le graphique c de **Figure III.12** représente l'intensité de la LED 420 nm obtenue avec la même ouverture de diaphragme D2-A que sur la **Figure III.12.a**. Il est constaté que le rayon du spot ne varie pas, confirmant que les sources lumineuses peuvent être interchangeables facilement. La densité de puissance pouvant être fournie par la LED 420 nm va de 6,5 à 560 mW.cm⁻². Il est à noter que dans ce cas, une plus grande intensité a été appliquée à cette LED afin d'obtenir un maximum de puissance, car il est anticipé que la photoréponse du TiO₂ à cette longueur d'onde visible soit plus faible.

Pour conclure, il est possible de varier l'intensité du spot lumineux avec l'intensité fournie aux LEDs et avec le diaphragme D2. Pour la LED 365 nm, elle est ajustable de 1,3 à 140 mW.cm⁻² et pour celle à 420 nm de 6,5 à 560 mW.cm⁻². A titre indicatif, la densité de puissance de la partie UV de la lampe Xe utilisée lors des mesures de voltamétrie cyclique est de $\approx 10 \text{ mW.cm}^{-2}$

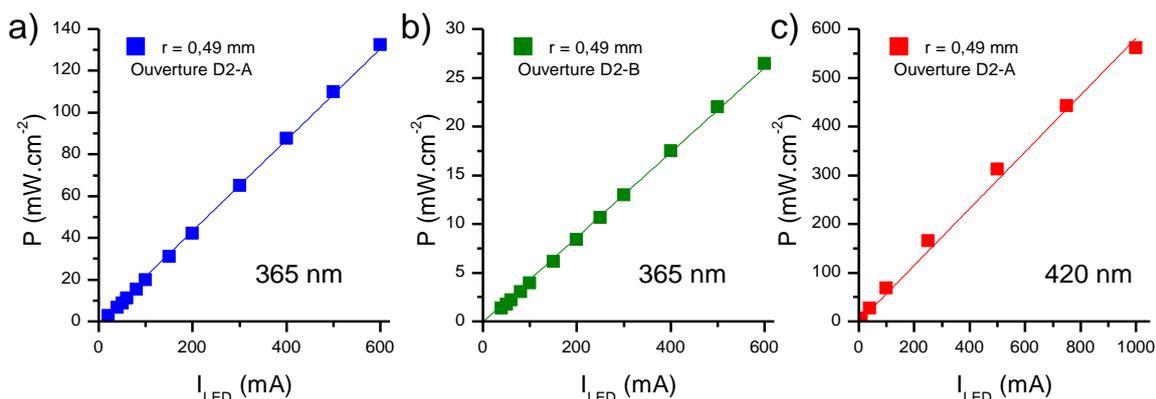


Figure III.12 : Densité de puissance du point lumineux en fonction de l'intensité fournie aux LEDs avec différentes ouvertures de diaphragme D2 (entre a et b) et différentes sources lumineuses (entre a et c).

3.2.3 Photoréponse d'un échantillon classique

A présent que la taille du *spot* et sa densité de puissance sont bien contrôlées, nous allons observer la photoréponse d'un échantillon de TiO₂-NTs de référence obtenue avec ce système d'analyses photoélectrochimiques localisées et la comparer aux résultats obtenus par rapport à la mesure EQE.

3.2.3.1 Linéarité de la photoréponse des TiO₂-NTs en fonction de la densité de puissance

Premièrement, la réponse du TiO₂ en fonction de la densité de puissance du spot a été analysée. L'électrolyte utilisé ici est acide à pH=1, afin d'éviter une variation du pH local de par

l'OER, qui peut générer des protons en grande quantité sous forte irradiation à 365 nm. Le photocourant produit par l'échantillon de référence TiO₂-NTs est mesuré en fonction de la densité de puissance d'illumination aux longueurs d'onde de 365 nm et 420 nm. Les valeurs relevées sont représentées à la **Figure III.13**, où il est visible que la densité de courant évolue de façon linéaire par rapport à la densité de puissance. Le photocourant généré par l'échantillon de TiO₂-NTs, à la longueur d'onde de 365 nm, peut atteindre des valeurs supérieures à 12 mA.cm⁻² avec une illumination de 225 mW.cm⁻², soit environ 30 à 40 fois plus intense que la part UV de spectre solaire. A 420 nm, la densité de courant maximale produite est de 0,105 mA.cm⁻² avec une densité de puissance d'illumination de 560 mW.cm⁻². A titre comparatif, lors des CV sous lampe Xe avec un filtre AM1.5 avec le même électrolyte, un échantillon de référence produit un photocourant maximal < 0,40 mA.cm⁻². Pour les mesures locales, ce courant est obtenu avec une densité de puissance lumineuse de 7,4 mW.cm⁻² pour la LED 365 nm.

Par la suite, sauf mention contraire, la densité de puissance utilisée lors des expériences pour les LED 365 nm et 420 nm sont respectivement de 8,4 mW.cm⁻² et 560 mW.cm⁻² pour rester dans des conditions réalistes.

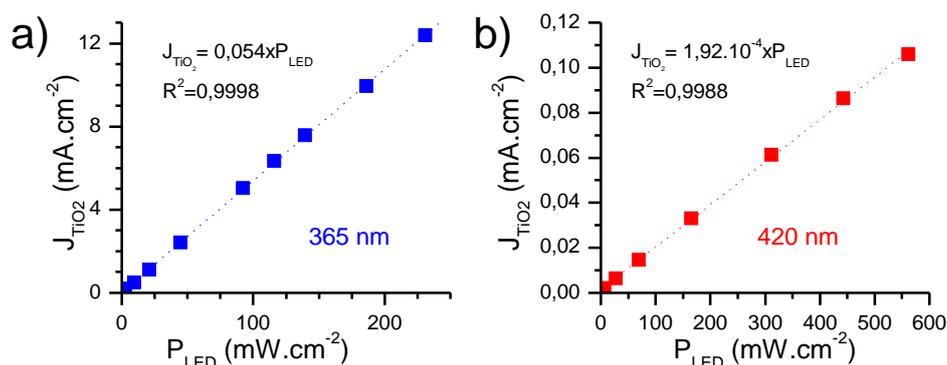


Figure III.13 : Densité de courant d'un échantillon de TiO₂-NTs en fonction de la densité de puissance mesurée avec le système d'analyses PEC localisé a) en milieu acide à 365 nm et b) à 420 nm.

3.2.3.2 Comparaison du système localisé par rapport à la mesure EQE

La photoréponse d'un échantillon de référence a ensuite été comparée avec nos autres moyens de caractérisation photoélectrochimique. Connaissant le photocourant de l'échantillon, la longueur d'onde d'illumination et sa densité de puissance, il est possible de calculer le rendement quantique externe de l'échantillon à partir des mesures locales. La **Figure III.14.a** représente l'EQE en fonction de la densité de puissance d'illumination de la mesure localisée à 365 nm. Les valeurs EQE calculées sont homogènes pour $P_{spot} < 3$ mW.cm⁻² avec une valeur moyenne de 18,1%.

La **Figure III.14.b** représente la mesure EQE classique du même échantillon. Le rendement quantique externe est de 17,9 % à la longueur d'onde de 365 nm, ce qui donne une erreur de 1,1% par rapport à la valeur déterminée par mesure locale. Les deux systèmes de mesures PEC, localisée et classique, ont obtenu des EQE similaires pour le même échantillon caractérisé à 365 nm, montrant que les mesures sont cohérentes entre elles.

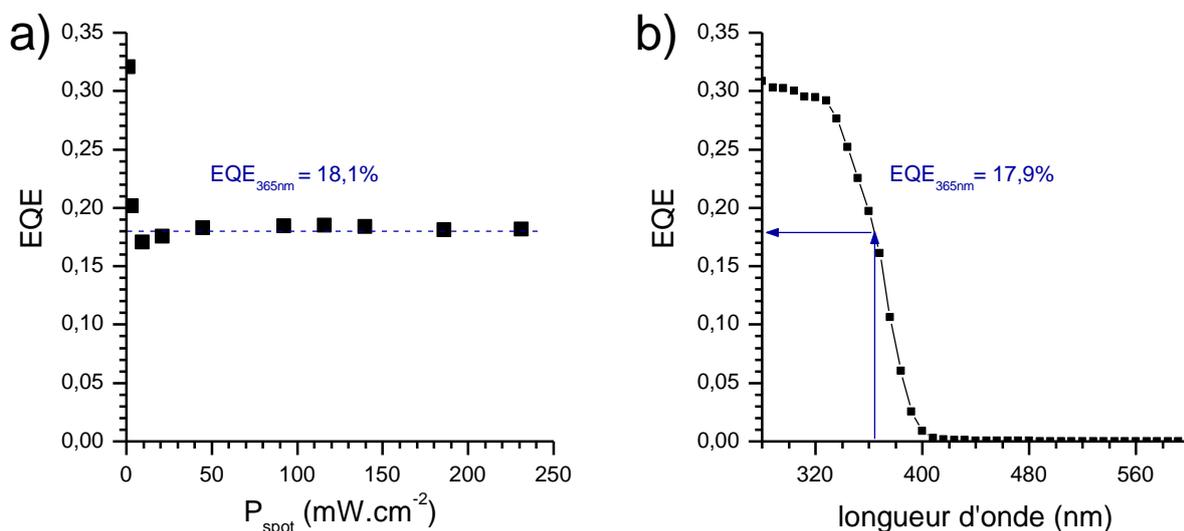


Figure III.14 : a) Rendement quantique externe en milieu acide déterminé à partir de la mesure PEC localisée en fonction de la puissance d'illumination. b) Mesure d'EQE en fonction de la longueur d'onde du même échantillon de référence.

3.2.3.3 Détermination de l'incertitude

Pour vérifier que la photoréponse observée ne varie ni en fonction de l'axe h ou d'autres paramètres, le photocourant produit par l'illumination à différentes positions aléatoires a été mesuré sur une électrode de référence, possédant une longueur de nanotubes constante. La densité de puissance utilisée a été limitée à $1,3 mW \cdot cm^{-2}$, afin d'éviter une variation locale de pH avec l'électrolyte basique.

Les mesures ont été faites sur une électrode avec une vingtaine de points répartis de façon aléatoire selon les axes X et Y de la mesure. Les résultats sont représentés sur la **Figure III.15.a**. Les valeurs EQE semblent bien indépendantes de la position selon les axes X et Y , ainsi qu'en fonction du temps, comme représenté sur la **Figure III.15.b**. L'EQE ne varie que peu en fonction de sa position sur l'électrode avec une moyenne de 17,1% et avec un écart-type de $\pm 0,4\%$, soit une incertitude de $\pm 2,3\%$. On peut toutefois noter que pour les mesures des TiO_2 -NTs proches des fixations de l'électrode, l'EQE diminue à une valeur $< 16,6\%$. Il est possible que la pression exercée sur l'électrode à l'aide des attaches impacte le photocourant des NTs avoisinants. Cela pourrait entraîner des craquelures dans le film d'oxyde et ces défauts impacteraient sur le photocourant. La réponse PEC observée avec notre système d'analyses localisées est donc indépendante de la position d'observation sur l'échantillon

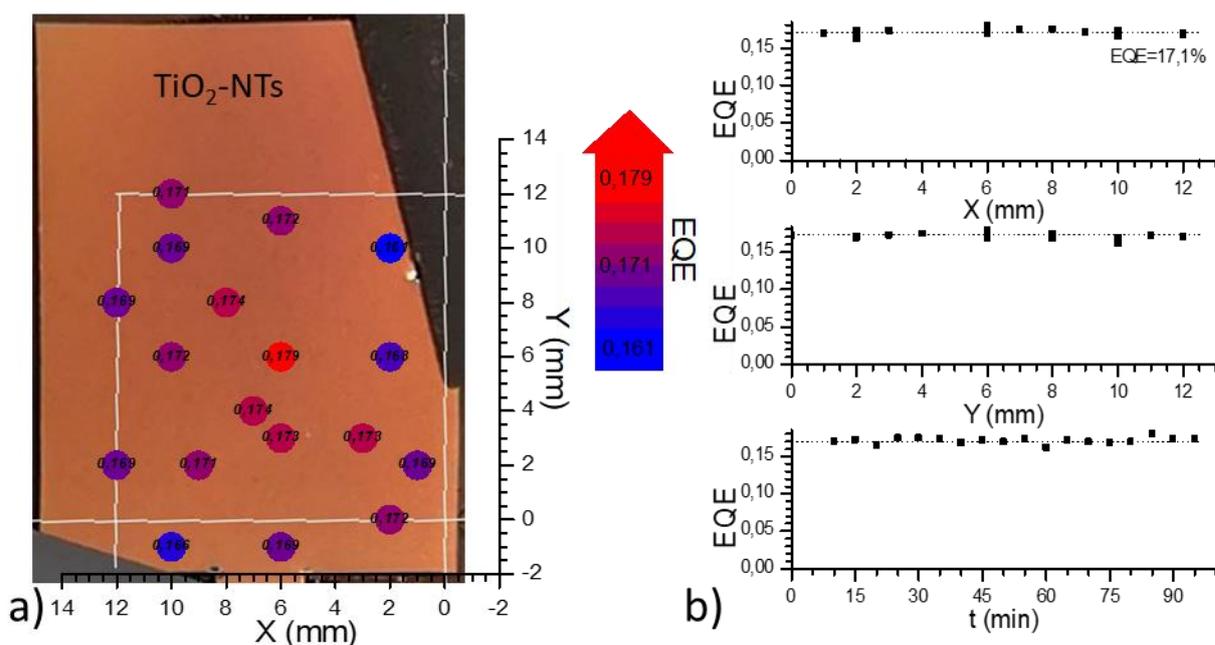


Figure III.15 : a) Représentation des valeurs EQE mesurées sur une électrode de TiO₂-NTs en fonction de positions aléatoires et b) leur représentation en fonction de la position X, Y et du temps t de la mesure.

En conclusion, le système d'analyses PEC localisées permet d'avoir une taille de *spot* réglable avec une densité de puissance ajustable. Il est possible de déplacer ce spot lumineux sur l'échantillon à l'aide d'une table micrométrique avec une précision de $\pm 10 \mu\text{m}$. Il a été observé, sur un échantillon de référence avec une taille de TiO₂-NTs constante, que le photocourant ne varie que peu selon la position sur l'électrode et nous avons déterminé une incertitude des valeurs EQE de 2,3%. De plus, la réponse observée est cohérente avec la caractérisation EQE classique. Ce système d'analyses localisées va ensuite être utilisé pour étudier l'impact de la variation de la longueur des NTs sur le rendement quantique externe pour les VaTLE.

4. Caractérisations photoélectrochimiques localisées d'échantillons avec un gradient de longueur de tubes

Dans un premier temps, nous allons déterminer l'optimum de longueur des nanotubes et le comparer à nos études précédentes faites sur des électrodes individuelles (*cf*: chapitre deux, partie 3.2). Puis une fois cette méthode validée, nous allons caractériser la photoréponse des matériaux avec différents dopages en fonction de l'épaisseur de la couche des nanotubes.

4.1 Détermination de la longueur optimale avec un échantillon de gradient de TiO₂-NTs

Un échantillon avec un gradient de longueur obtenu avec un électrolyte de 1%_vH₂O et 0,3%_m de NH₄F à 25°C a été observé avec le système de mesures PEC localisées, en fonction

de l'axe h de la VaTLE. Le spot est d'un diamètre de 1,0 mm avec une densité de puissance de 31 mW.cm⁻² et la LED à 365 nm est utilisée comme source lumineuse.

Le résultat est représenté à la **Figure III.16**, avec le photocourant en fonction de h et la conversion EQE en fonction de la longueur L des nanotubes. Avec un échantillon possédant un gradient de longueur, le photocourant observé varie selon l'axe h de l'électrode. Sur le haut de l'électrode, là où la surface de l'électrode n'était pas exposée à l'électrolyte durant l'anodisation ($h < 0$ mm), le photocourant garde une valeur moyenne de 0,20 mA.cm⁻². Lorsque le spot lumineux atteint la zone avec les NTs, le photocourant augmente et évolue jusqu'à 1,59 mA.cm⁻², puis à des valeurs de $h > 10$ mm, il diminue progressivement jusqu'à 1,38 mA.cm⁻². Un optimum de photocourant est donc observé sur l'électrode et sa variation est significative par rapport à l'incertitude de 2,3% déterminée dans la partie précédente (soit ici $\pm 0,036$ mA.cm⁻²).

Sur la **Figure III.16.b**, l'EQE est exprimé en fonction de la longueur des nanotubes. Le rendement quantique externe maximal observé est de 17,9% pour une longueur de NTs de 4200 nm. Toutefois, l'échantillon présente d'autres longueurs de nanotubes ayant un EQE proche de la valeur maximale et étant comprises dans l'incertitude de la mesure. C'est pourquoi il a plutôt été choisi de définir la longueur optimale des nanotubes, comme étant le centre de la zone de toutes les longueurs de nanotubes qui présentent des rendements compris dans l'incertitude de la mesure EQE par rapport à la valeur de l'optimum de l'EQE. Par exemple, ici l'incertitude de la mesure EQE est de 2,3% de la valeur EQE maximale qui est de 17,9%, soit une incertitude d'EQE = $\pm 0,04\%$. On cherche donc la zone, ayant un EQE compris entre $17,9 \pm 0,04\%$: elle s'étend de 3950 à 5200 nm. Par conséquent, la longueur optimale des nanotubes est définie à 4575 ± 625 nm.

Cette longueur optimale déterminée pour nos gradients de nanotubes de TiO₂ est cohérente avec celle de l'étude précédente réalisée sur différentes électrodes individuelles, vu que la longueur de 4 μm est proche et se trouve dans l'intervalle de 3,95 μm et 5,2 μm . Par ailleurs, d'autres équipes ont également reporté une longueur de film de TiO₂-NTs optimale pour des valeurs entre 4 et 6 μm .^[10,11]

Ainsi, en une seule synthèse de gradient et une caractérisation locale, la longueur optimale des NTs a été déterminée. Un autre avantage de cette méthode est qu'un grand nombre de points EQE=f(L) est obtenu, permettant de déterminer l'épaisseur optimale avec plus de précision.

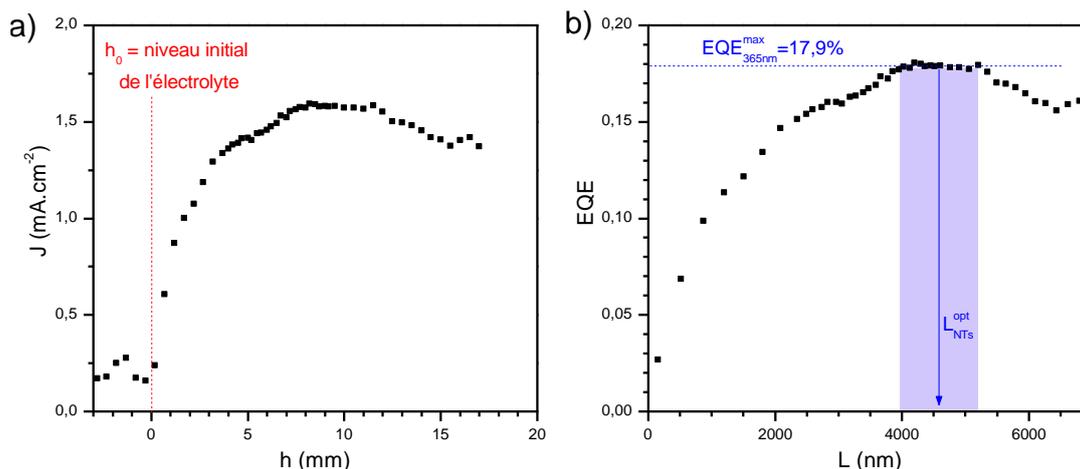


Figure III.16 : Photoréponse d'une VaTLE avec a) le photocourant en fonction de h , b) l'EQE en fonction de la longueur des NTs.

Sur la zone à $h < 0$ mm de la **Figure III.16.a**, un photocourant d'une valeur de $0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ est observé sur une zone sans nanotubes. Ce faible photocourant peut être associé à une couche d'oxyde, provenant soit de l'étape de préanodisation réalisée sur l'électrode avant la synthèse de gradient, soit de l'oxydation du titane métallique lors du traitement thermique. Pour vérifier cette supposition, une électrode de titane préanodisée et une feuille métallique ont été traitées thermiquement pendant 4 h à 500°C . Leurs photoréponses ont ensuite été observées avec la mesure EQE classique. Le résultat obtenu est représenté à la **Figure III.17**, où il est visible que les valeurs EQE à 365 nm sont de 18,7%, 7,0% et 1,2% respectivement pour des TiO_2 -NTs, la couche de préanodisation et la feuille de Ti. Cela confirme que la photoréponse de la couche de préanodisation, bien qu'elle soit inférieure à celle des nanotubes, n'est pas négligeable. D'autre part, l'électrode de titane calcinée présente aussi une faible activité, probablement due à une couche dense d'oxyde formée par oxydation thermique du titane lors de la calcination. La photoréponse de ces couches d'oxydes peut donc expliquer le photocourant résiduel observé pour la zone sans NTs de la VaTLE.

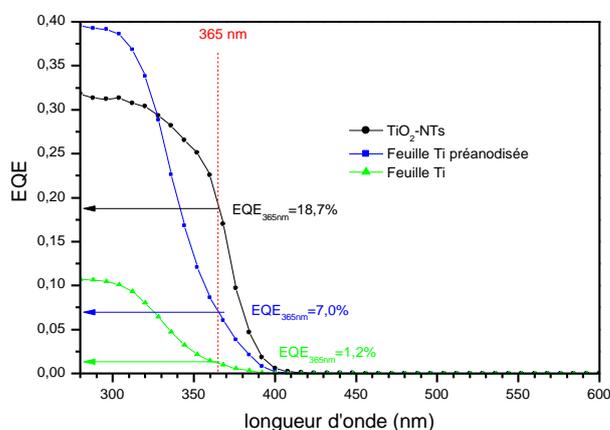


Figure III.17 : EQE de TiO_2 -NTs, d'une couche d'oxyde laissée par une préanodisation et d'une feuille de titane, calcinées à 500°C pendant 4 heures.

4.2 Détermination de la longueur optimale des nanotubes par SPECM

Afin de vérifier que notre méthode fonctionne avec d'autres caractérisations locales, les échantillons de gradient de longueur de TiO_2 -NTs ont été analysés par SPECM (*Scanning photoelectrochemical microscopy*), en collaboration avec D. Zigah (ISM CNRS / Univ. Bordeaux).^[9,12]

4.2.1 Montage expérimental

Le montage SPECM et son principe de fonctionnement sont représentés sur les **a** et **b** de la **Figure III.18**. Ce système de caractérisation PEC localisé utilise une fibre optique d'une ouverture numérique de 0,22 et d'un diamètre de 200 μm . Cette fibre optique est reliée à la source de lumière produite par une lampe Mercure-Xénon (LC8 ; Hamamatsu) centrée sur la longueur d'onde 365 nm. Un contrôleur de position permet de déplacer la fibre optique le long de l'échantillon tout en enregistrant sa position selon x, y et z (cf : **Figure III.18.c**). La vitesse de balayage utilisée ici est de 400 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, avec un pas de 40 μm chaque 0,1 s. La distance entre la fibre et la surface a été gardée constante à 20 μm durant la mesure. La cellule PEC est à trois électrodes avec une électrode Ag/AgCl (NaCl 3M) comme référence, une grille de platine comme CE et l'électrode avec un gradient de TiO_2 -NTs comme WE (cf : **Figure III.18.d**). L'électrolyte est une solution de NaOH à 0,1M et le potentiel appliqué est à 1,57 V vs. RHE. Ce système offre l'avantage d'avoir une meilleure résolution spatiale grâce à son déplacement précis et automatisé, ainsi qu'à son petit diamètre de spot de l'ordre du micromètre.^[13]

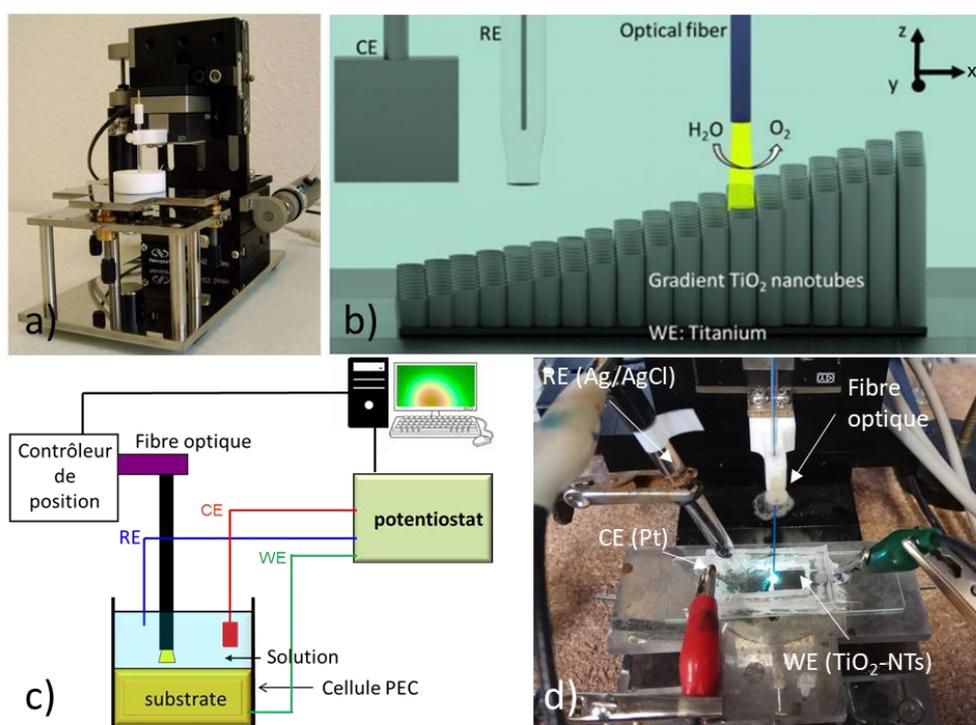


Figure III.18 : a) Photographie, b) et c) principe de fonctionnement et d) cellule PEC du SPECM.

4.2.2 Résultats

Le photocourant produit par l'échantillon VaTLE a été observé en fonction de la position de la fibre optique sur l'échantillon dans le noir et sous illumination UV. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure III.19**, avec une image 2D du gradient de longueur des TiO₂-NTs sur une zone de 10x2 mm², où à gauche les NTs sont les plus courts et à droite les plus longs. Dans le noir, le courant observé est en dessous de 6,5 μ A. Tandis que sous illumination UV, ce dernier augmente significativement, même pour les NTs de courte longueur (*cf* : **Figure III.19.a**). Ce courant correspond à l'oxydation photoélectrochimique de l'eau, qui a lieu uniquement sous le spot lumineux.

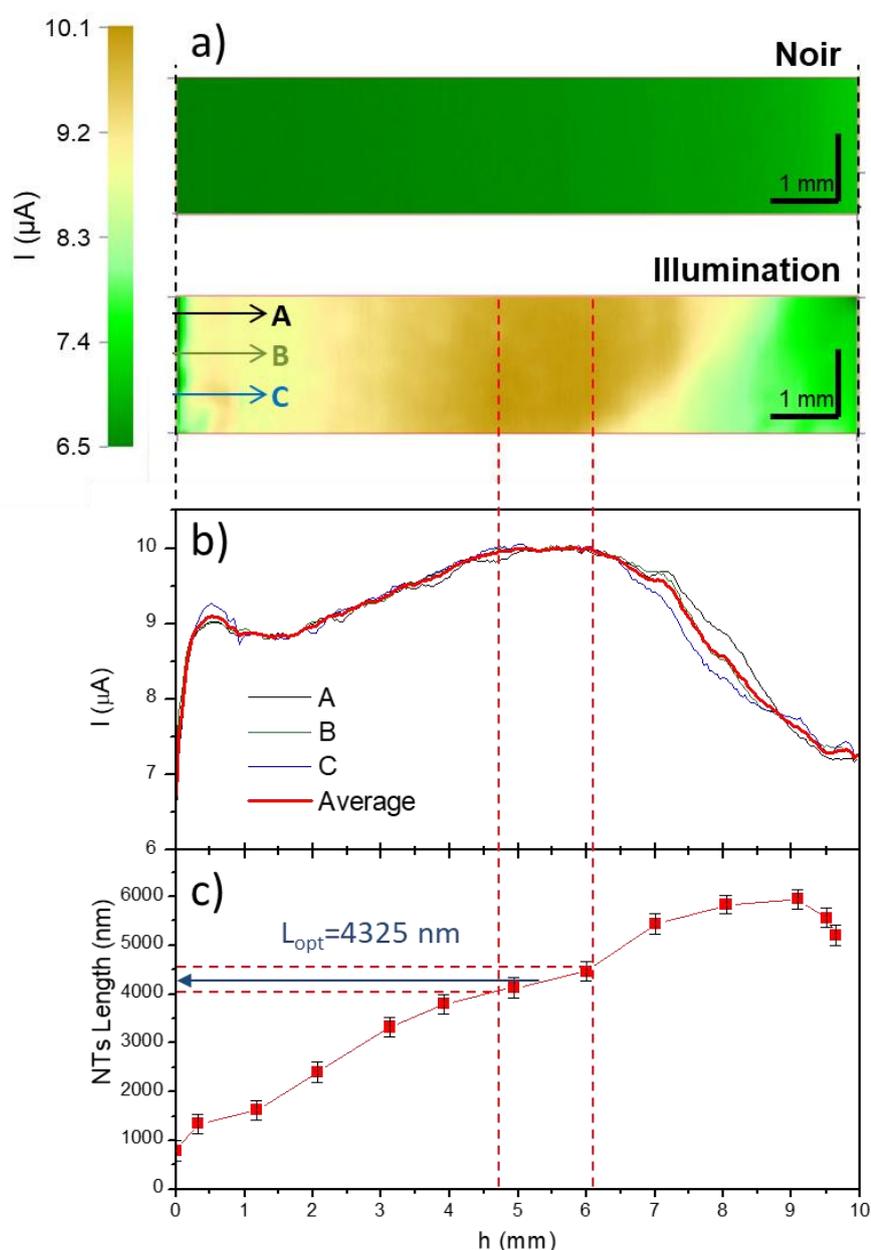


Figure III.19 : a) Résultats SPECM de la VaTLE observée dans le noir et sous illumination 365 nm. b) Les profils de photocourant aux trois positions A, B et C. c) Les longueurs des TiO₂-NTs en fonction de leurs positions sur l'axe h de la VaTLE observée.

Le photocourant varie en fonction de l'axe h de l'électrode. Le courant mesuré selon les trois parcours A, B et C réalisé sur la VaTLE avec la fibre optique est représenté sur la **Figure III.19.b**. Il augmente progressivement en partant des NTs courts ($\approx 9 \mu\text{A}$) jusqu'au milieu de l'électrode ($\approx 10 \mu\text{A}$), puis diminue lorsque les tubes deviennent plus longs ($\approx 7 \mu\text{A}$). Un optimum de la réponse PEC en fonction de la taille des TiO_2 -NTs est donc aussi observé avec la mesure SPECM.

Il est possible de corrélérer la longueur des NTs et leurs réponses PEC, car toutes deux sont exprimés en fonction de h . Le photocourant maximum de la moyenne des parcours A, B et C est atteint sur l'intervalle $4,75 \text{ mm} < h < 6,20 \text{ mm}$ (cf : **Figure III.19.b**). Ceci correspond à un intervalle de longueurs de TiO_2 -NTs de 4050 à 4600 nm, dont la valeur est centrée à 4325 nm (cf : **Figure III.19.c**). La longueur optimale déterminée avec le SPECM est donc de $4325 \pm 275 \text{ nm}$, ce qui est en accord avec celle déterminée avec notre système localisé de $4575 \pm 625 \text{ nm}$. Le SPECM possède une plus haute résolution, de par sa taille de spot 5 fois plus petite que notre système et par son contrôle spatial d'un pas plus petit, donnant un résultat plus affiné et précis de la longueur optimale de nos nanotubes.

Il est à noter qu'un maximum local est atteint à $h=0,5 \text{ mm}$. Il est supposé que ce maximum local correspond à une contribution partielle de la couche dense de TiO_2 située à l'interface entre les NTs et leur support métallique Ti.^[14] Lorsque les NTs deviendraient plus longs, moins de lumière atteindrait cette couche dense d'oxyde et donc la contribution de cette dernière deviendrait plus faible, ce qui pourrait expliquer pourquoi le photocourant produit diminue localement.

4.2.3 Analyses de défauts par SPECM

Par ailleurs, l'analyse SPECM, de par sa haute résolution, pourrait potentiellement permettre d'observer des défauts présents sur l'électrode. Pour démontrer cela, nous avons pris une seconde électrode VaTLE synthétisée dans les mêmes conditions que celle testée dans la partie précédente. Le coefficient de croissance calculé ($850 \text{ nm.C}^{-1}.\text{cm}^2$) et la morphologie des nanotubes sont similaires par rapport à la première observée au SPECM ($865 \text{ nm.C}^{-1}.\text{cm}^2$). La surface de cette seconde VaTLE a été rayée et poinçonnée avec une pointe. Cette VaTLE a ensuite été observée avec le SPECM et la cartographie indique des variations de photocourant aux positions des défauts sur l'électrode (cf : **Figure III.20**).

Les lignes avec un photocourant plus faible observées dans la zone b de l'électrode (à gauche de l'image SPECM) correspondent aux rayures faites à la surface. D'après l'observation MEB de la **Figure III.20.b**, ces dernières ont une largeur d'environ $10 \mu\text{m}$. Le diamètre du spot du SPECM est plus large, mais sa bonne résolution en courant lui permet de localiser ces rayures. De façon similaire, le coup porté avec la pointe à la zone c est aussi visible sur la cartographie SPECM. Cette zone a été caractérisée en parallèle par microscopie optique

(Figure III.20.c). Les positions de ces défauts observés par SPECM correspondent parfaitement à celles déterminées par caractérisation de microscopies optique et électronique à balayage, confirmant que cette méthode permet d'identifier des défauts présents sur l'échantillon.

En outre, la cartographie du photocourant sur le bord de l'électrode (zone d) a aussi montré une forte baisse de l'intensité produite par l'échantillon. Cette observation peut être corrélée avec la Figure III.20.d, qui montre par microscopie optique que les TiO₂-NTs, qui apparaissent en rouge, sont décollés du support Ti (en gris) au bord de l'électrode. Ce phénomène est probablement dû à la découpe de l'électrode faite avant l'étape de calcination. Cette baisse de photocourant observée est donc liée à une absence des nanotubes sur la zone observée.

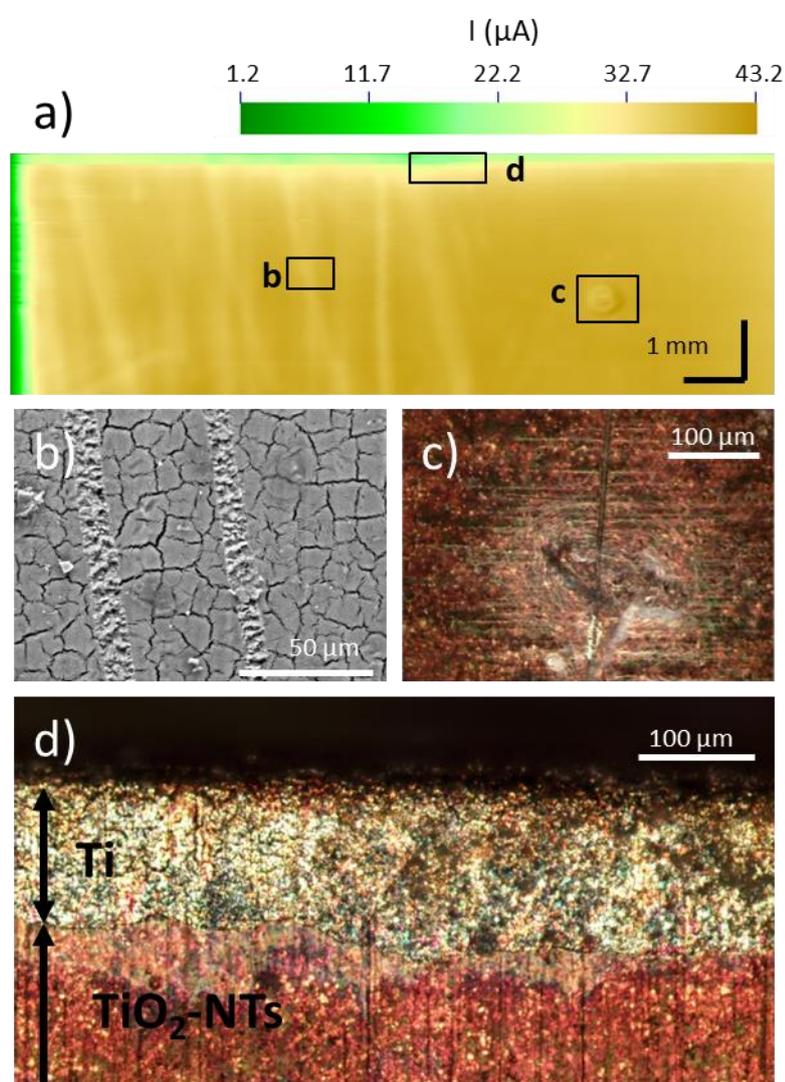


Figure III.20 : a) Cartographie SPECM de la VaTLE avec des défauts. b) Images MEB des rayures faites avec l'aiguille. c) Images de microscope optique en *dark field* de l'impact fait avec l'aiguille et d) du bord de l'électrode VaTLE.

Le SPECM a permis de vérifier la fiabilité de notre méthode de synthèse et de caractérisation des gradients de longueur de nanotubes. La détermination de la longueur optimale fonctionne donc avec plusieurs caractérisations locales. La mesure SPECM, de par sa plus haute résolution électrochimique et spatiale, a permis d'affiner la longueur optimale à 4325 ± 275 nm pour les TiO₂-NTs fait à 45V et 25°C dans un électrolyte d'éthylène glycol contenant 1%_v d'H₂O et 0,3%_m de NH₄F.

Par ailleurs, la bonne résolution spatiale du SPECM ouvre des perspectives de détection de défauts sur un échantillon pour une application PEC. Cela pourrait être utile pour étudier rapidement des effets d'usure, de dissolution ou de modification chimique de semi-conducteurs lors de tests photoélectrochimiques en réalisant une cartographie 2D de l'échantillon.

4.3 Conclusion

Il a été vu dans cette partie que notre système d'analyses photoélectrochimiques localisées possède une taille de spot d'illumination bien définie et réglable, à la fois en dimension et en densité de puissance avec différentes longueurs d'onde, déterminée par la LED. Ce spot peut être déplacé sur un échantillon, ce qui permet d'observer le photocourant produit par les nanotubes uniquement situés sous l'illumination. Ce système a été comparé à une autre caractérisation photoélectrochimique (EQE) montrant que sa réponse est cohérente. Le photocourant observé sur une électrode de référence est constant et indépendant de la position, tandis que sur une VaTLE il varie significativement. Un optimum de longueurs de NTs a été trouvé à 4575 ± 625 nm pour des TiO₂-NTs synthétisés à 45 V et à 25°C avec un électrolyte d'éthylène glycol contenant 1%_v de H₂O et 0,3%_m de NH₄F. Ceci est cohérent avec la longueur optimale de 4 μm déterminée par notre étude réalisée sur 4 électrodes avec une taille constante de TiO₂-NTs. Une caractérisation avec un autre système localisé à plus haute définition (SPECM) a permis de confirmer ces résultats, en affinant la gamme de longueur optimale à 4325 ± 275 nm pour nos nanotubes. Cette méthode de caractérisation rapide de la longueur optimale des NTs fonctionne et est cohérente entre ces différentes mesures locales.

Dans la partie suivante, nous allons appliquer cette méthode de caractérisation rapide sur différentes VaTLE dopés et co-alliées, dont le gradient de longueur a été optimisé afin d'obtenir une plus grande variation de longueurs de NTs. Le photocourant produit par ces matériaux aux longueurs d'onde 365 nm et 420 nm sera donc obtenu en fonction de la longueur des NTs. De plus, de par le fait que cette méthode permet d'acquérir un grand nombre de points expérimentaux $EQE=f(L)$, une modélisation faite sur la photoréponse de l'échantillon en fonction de la longueur des NTs va permettre d'en déduire certaines propriétés du matériau.

5. Optimisation des paramètres de synthèse

Le gradient de longueur de NTs obtenu sur une unique électrode va jusqu'à 6 μm , ce qui est beaucoup plus prononcé par rapport à la méthode similaire reportée dans la littérature (de 300 à 500 nm).^[5] Ces résultats sont concluants, néanmoins nous avons cherché par la suite un moyen pour obtenir un gradient de longueur encore plus prononcé. Pour ce faire, les conditions de synthèse (voltage appliqué ; composition et température de l'électrolyte) ont été modifiées afin d'obtenir une croissance plus rapide des NTs, ce qui devrait résulter en une longueur maximale de tubes plus grande sur l'électrode.

5.1.1 Etude préliminaire des variations des paramètres de synthèse sur des électrodes de référence

Dans un premier temps, le voltage appliqué lors de l'anodisation a été augmenté, ce qui permet de faire croître les nanotubes plus rapidement.^[15] Deux électrodes ont été synthétisées dans un électrolyte d'éthylène glycol contenant 1%_v d' H_2O et 0,3%_m de NH_4F jusqu'à ce que la densité de charge atteigne la valeur $5\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, avec deux potentiels appliqués différents de 45V et de 60V. Ces conditions sont nommées respectivement A (condition de référence) et B.

Les électrodes synthétisées dans ces conditions ont été observées au MEB et les valeurs moyennes de leurs longueurs et diamètres de TiO_2 -NTs sont reportées dans le **Tableau III.1**. Les longueurs des nanotubes des conditions A ($3980 \pm 80\text{nm}$) et B ($3860 \pm 90\text{nm}$) sont comparables pour une même densité de charge appliquée de $5\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le diamètre des NTs dans les conditions B ($135 \pm 15\text{nm}$) est plus grand que pour A ($115 \pm 10\text{nm}$). Ce phénomène d'élargissement du diamètre des pores en fonction du potentiel d'anodisation a déjà été largement reporté dans la littérature.^[16-18] Par ailleurs, il est constaté que la croissance des nanotubes est deux fois plus rapide à 60V (15 min), qu'à 45V (31 min).

Tableau III.1 : Différentes paramètres d'anodisation testés et leurs nanotubes résultants.

Condition	E_{app}	% _v H_2O	% _m NH_4F	L (nm)	D_{ext} (nm)	$t_{\text{synthèse}}$
A (référence)	45V	1 %	0,3%	3980 ± 80	115 ± 10	31 min
B	60V	1 %	0,3%	3860 ± 90	135 ± 15	15 min
C	60V	2 %	0,6%	4600 ± 260	110 ± 20	7 min

Afin d'optimiser le temps de croissance des nanotubes, différentes compositions d'électrolyte ont été testées à 60 V,^[19-21] avec des variations de teneurs en H_2O allant de 0,5 à 5%_v et des teneurs en NH_4F allant de 0,3 à 0,9 %. Les meilleures conditions obtenues permettant une croissance rapide d'un film de NTs adhérent à leur support métallique est

avec un électrolyte composé de 2%_v H₂O et 0,6%_m NH₄F. Ces conditions sont nommées C et les nanotubes obtenus pour une densité de charge de 5C.cm⁻² sont représentés sur la **Figure III.21**, avec les conditions A et B.

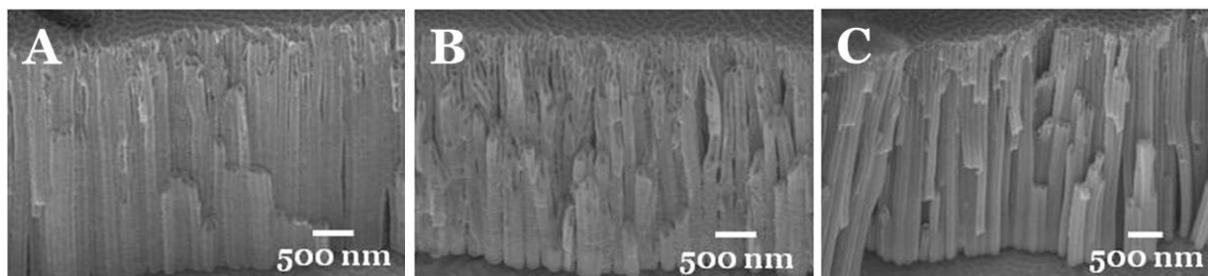


Figure III.21 : Images MEB d'électrodes de 5 C.cm⁻² réalisées dans les conditions A, B et C.

Les nanotubes synthétisés dans les conditions C ont une valeur moyenne de 4600 ±260 nm et sont plus longs, comparé aux conditions A et B, pour une même densité de charge appliquée. D'autre part, pour atteindre 5C.cm⁻², le temps d'anodisation des conditions C est 2 fois plus rapide comparé aux conditions B et 4 fois plus rapide comparé aux conditions de référence A.

Cette optimisation des paramètres de synthèse sur des électrodes avec une longueur de nanotubes constante a donc été concluante, permettant d'obtenir des nanotubes plus longs, avec un temps de synthèse 4 fois plus court que les conditions de référence. Ces conditions seront ensuite transférées aux synthèses de VaTLE.

5.1.2 Variation des paramètres de synthèse sur des électrodes avec un gradient de longueur

L'objectif de cette étude est d'obtenir sur une VaTLE, le gradient le plus prononcé avec une longueur de nanotubes maximale sur une distance de 10 mm.

5.1.2.1 Modifications avec un potentiel appliqué de 60 V

Des électrodes avec un gradient de longueur ont été synthétisées avec les conditions A, B et C. Un manque d'adhésion de la couche d'oxyde sur l'électrode de Ti, dans le cas de la synthèse des VaTLE pour les conditions B et C, a cependant été remarqué. Ce problème a été résolu en baissant la température de l'électrolyte durant la synthèse de 25°C à 20°C, permettant une meilleure adhérence de la couche d'oxyde, mais en contrepartie la vitesse de croissance des NTs s'en est retrouvée diminuée.^[22] Sulka et al. ont déjà observé une diminution de l'ordre de 30%, pour une réduction de la température de 30°C à 20°C.^[22] Cette baisse de vitesse de croissance pourrait expliquer la meilleure adhésion des NTs à leur support, rendant moins fragile la couche dense à l'interface TiO₂-NTs/Ti.

Les VaTLE des conditions B et C ont été synthétisées à 20°C et la VaTLE A de référence à 25°C, puis les 3 électrodes ont été observées au MEB. Les valeurs mesurées des longueurs et diamètres des NTs selon leurs axes h sont représentées à la **Figure III.22.a**. Deux coefficients de croissance ont été déterminés à partir de ces mesures, le premier f_L décrit l'évolution de la longueur des NTs selon h , et le second f_D décrit l'évolution des diamètres des nanotubes selon leur longueur (en considérant les longueurs au-delà de 1 μm , car avant cette longueur les nanotubes ne sont pas bien définis). Il est souhaité que f_L soit le plus grand possible pour obtenir un gradient prononcé, et que f_D soit le plus petit possible pour que le diamètre ne varie pas en fonction de la longueur des NTs. Ces coefficients de croissance sont reportés dans le **Tableau III.2**.

Les conditions A et B ont des coefficients de croissance f_L comparables, avec une valeur de $500 \text{ nm}\cdot\text{mm}^{-1}$. Le coefficient de croissance de la condition C est plus que doublé par rapport aux conditions A et B, avec une valeur de $1200 \text{ nm}\cdot\text{mm}^{-1}$. Il en est donc déduit que l'effet de la réduction de la température de synthèse de 5°C limite le facteur de croissance. En effet, à 25°C le temps nécessaire pour atteindre la même densité de charge entre les conditions A et B est divisé par 2. Ici, les conditions A à 25°C et B à 20°C ont un facteur de croissance similaire. La diminution de température de 5°C a donc ralenti le facteur de croissance des nanotubes. Toutefois, les conditions C à 20°C permettent d'obtenir un gradient deux fois plus prononcé que les A et d'obtenir sur 10 mm une longueur variant de 0 à 9500 nm.

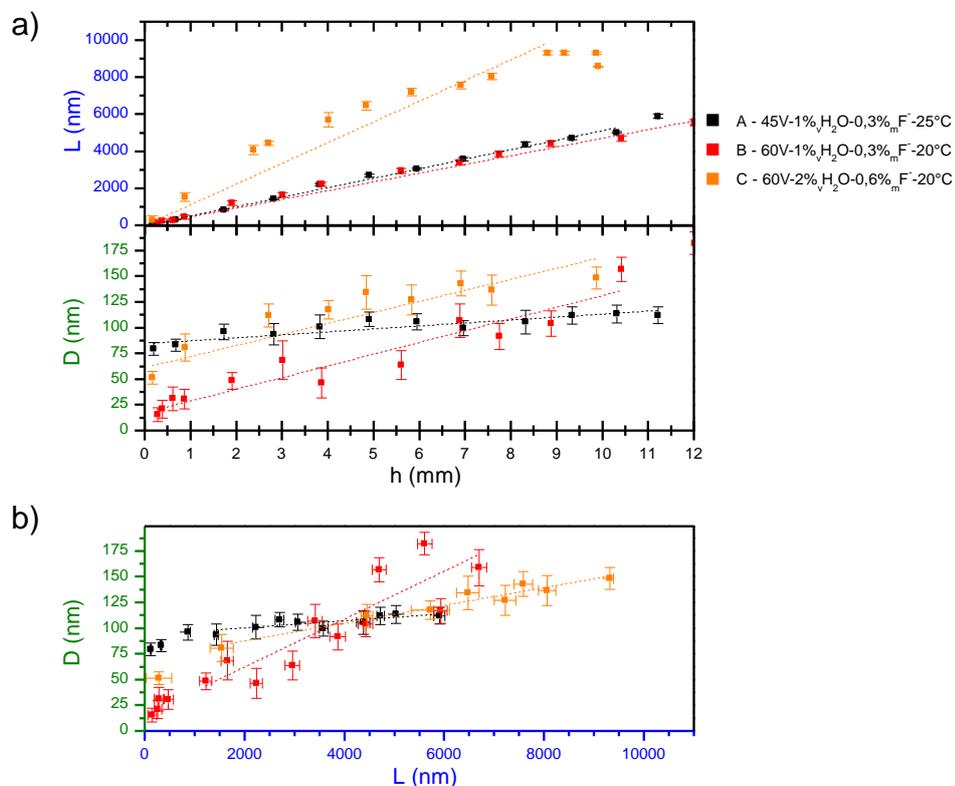


Figure III.22 : a) Représentation des longueurs et diamètres mesurés sur les VaTLE réalisées dans les conditions A, B et C en fonction de l'axe h , ainsi que b) l'évolution des diamètres des nanotubes en fonction de leurs longueurs.

Cependant il est visible sur la **Figure III.22.b** que le diamètre évolue de manière différente en fonction de la longueur des nanotubes pour les différentes conditions. A 45 V avec les conditions A, le diamètre évolue peu, tandis qu'avec un potentiel appliqué de 60 V, le f_D est respectivement de 23,3 et 8,6 nm. μm^{-1} pour les conditions B et C. En comparant les conditions A et B, il est possible d'affirmer que le potentiel appliqué lors de l'anodisation et/ou la température influent sur les f_D . D'autre part, en comparant les conditions B et C, il est visible que les teneurs d'eau et d'ions fluorures ont une influence sur le f_L , qui est doublé, ainsi que sur le f_D . En effet, il est connu que la composition de l'électrolyte a un effet sur le diamètre des nanotubes obtenus.^[23,24]

Néanmoins, une évolution du diamètre et de la longueur des nanotubes le long de l'axe h n'est pas souhaitable. Un potentiel de 45 V semble donc plus approprié pour réduire le f_D . C'est pourquoi, il a été choisi par la suite de travailler avec un potentiel de 45 V et de varier la composition de l'électrolyte afin d'augmenter le coefficient de croissance de la longueur de nos nanotubes f_D .

5.1.2.2 Modifications de la composition de l'électrolyte avec un potentiel appliqué de 45 V

Ayant observé qu'il est possible d'améliorer la vitesse de croissance des NTs en modifiant la composition de l'électrolyte, à partir des différentes synthèses faites sur les électrodes à 60 V, une étude similaire a été menée avec un potentiel appliqué de 45V sur des VaTLE. Les résultats obtenus les plus significatifs sont représentés sur la **Figure III.23** et leurs conditions sont répertoriées dans le **Tableau III.2**. La concentration d'eau a été fixée à 2%_v, la température est gardée à 20°C, tandis que la concentration de NH₄F contenue dans l'électrolyte est variée avec les valeurs 0,3 ; 0,45 et 0,6 %_m pour les conditions respectives D, E et F.

Les coefficients de croissance f_L sont de 400, 630 et 950 nm.mm⁻¹ respectivement pour les conditions respectives D, E et F. L'augmentation de la concentration d'ions fluorures permet d'obtenir, sur une même distance d'anodisation, une plus grande longueur maximale de NTs, ce qui est cohérent avec la littérature.^[19,23,25] A titre indicatif, le coefficient de croissance de A est de 520 nm.mm⁻¹. D'autre part, les facteurs de croissance f_D sont à respectivement 3,3 ; 4,0 et 2,1 nm. μm^{-1} pour les conditions D, E et F, ce qui est proche de celui de A : 3,4 nm. μm^{-1} . Avec un potentiel appliqué de 45 V, les diamètres des NTs évoluent donc moins avec la longueur qu'à 60 V.

Dans ces conditions, seule la longueur est variée significativement en fonction de l'axe h et le coefficient de croissance entre A et F est augmenté de 180%. Une dernière étude a été menée, afin d'optimiser ce gradient en modifiant la température d'anodisation.

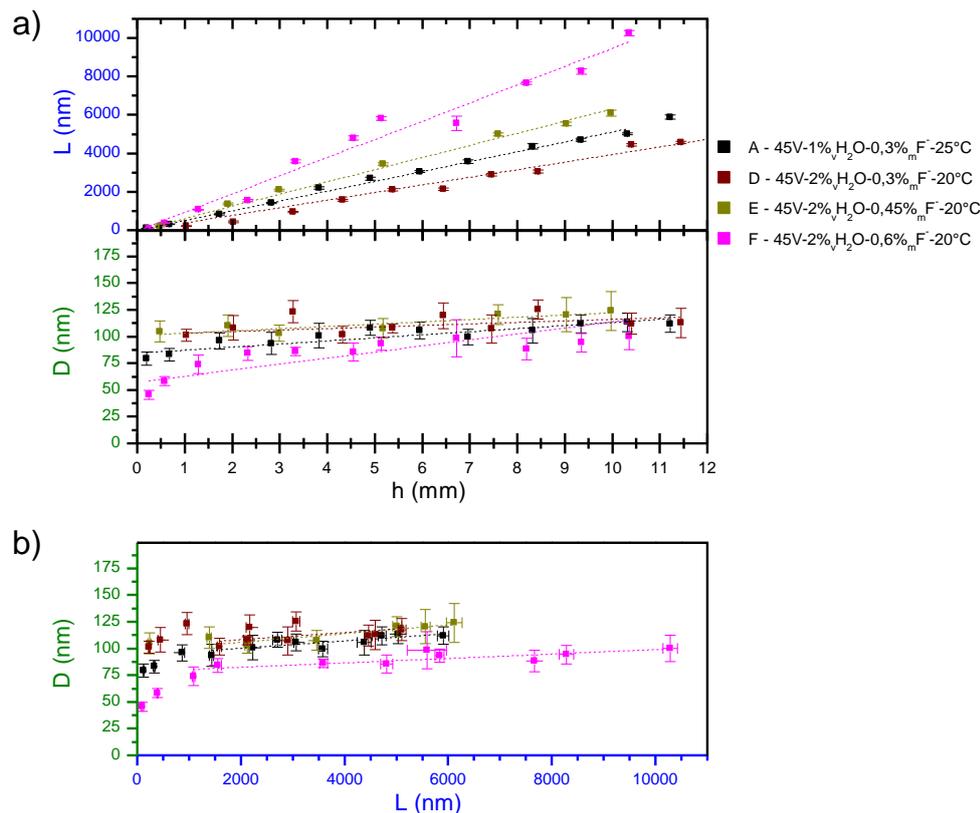


Figure III.23 : a) Représentation des longueurs et diamètres mesurés sur les VaTLE réalisées dans les conditions A, D, E et F en fonction de l'axe h. b) Diamètres des nanotubes en fonction de leurs longueurs, mettant en valeur l'influence de la concentration en ions fluorures de l'électrolyte sur les NTs.

5.1.2.3 Modifications de la température de synthèse

L'augmentation de la température lors de l'anodisation devrait permettre une croissance plus rapide des nanotubes, sans influencer sur leur diamètre.^[22] Les conditions de référence A et les conditions prometteuses E et F ont été modifiées en augmentant la température de 5°C. Ainsi, la température des conditions G est de 30°C (initialement A) et celle des conditions H et I (correspondant aux E et F) de 25°C.

Des électrodes avec un gradient de longueur de NTs ont été synthétisées selon les conditions G, H et I. Cependant, un problème d'adhérence du film de TiO₂-NTs au support métallique de titane a été constaté pour la condition I, utilisant l'électrolyte avec 2%_v d'eau et 0,6%_m NH₄F à 25°C. Ces conditions ont donc été abandonnées. La **Figure III.24** présente les résultats obtenus pour les conditions G et H, comparés à ceux des conditions A et E.

Avec une différence de 5°C, pour une même composition d'électrolyte, les facteurs de croissances f_l de A et G sont respectivement de 520 et 833 nm.mm⁻¹, soit une augmentation de 160%. Pour E et H, les longueurs des NTs évoluent selon l'axe h avec un coefficient respectif de 630 et 1050 nm.mm⁻¹, soit une augmentation de 165%. Pour nos nanotubes, la longueur

augmente entre une synthèse à 20°C et à 25°C d'un pourcentage $\approx 160\%$ à 45 V. Les conditions H permettent d'obtenir, sur une distance de 10 mm, un gradient de longueur de TiO₂-NTs allant jusqu'à 10 μm . Le facteur de croissance du diamètre des nanotubes f_D en fonction de leurs longueurs est de 2,9 nm. μm^{-1} pour les conditions H et pour les conditions G de 0,6 nm. μm^{-1} , ce qui reste plus faible que pour les conditions A (3,4 nm. μm^{-1}).

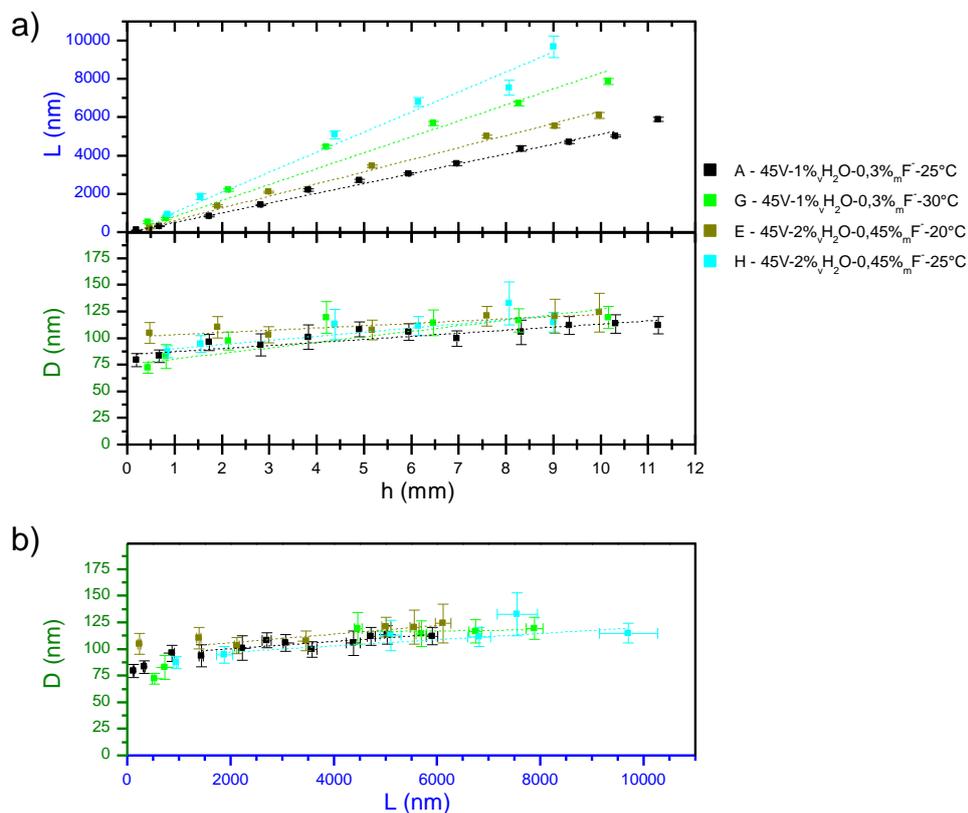


Figure III.24 : a) Représentation des longueurs et diamètres mesurés sur les VaTLE réalisées dans les conditions A, E, G et H en fonction de l'axe h. b) Valeur des diamètres des nanotubes en fonction de leurs longueurs, mettant en avant l'impact de la température d'anodisation sur les NTs.

5.1.2.1 Conclusions sur l'étude des paramètres de synthèse

Différents paramètres de synthèse ont été variés tels que le potentiel d'anodisation, les concentrations d'eau et d'ions fluorures contenues dans l'électrolyte, ainsi que la température de l'électrolyte lors de l'anodisation, afin d'obtenir un gradient plus prononcé.

Il a été observé qu'augmenter le potentiel appliqué de 45 V à 60 V, permet d'améliorer le facteur de croissance de la longueur des nanotubes. Cependant, le diamètre augmente aussi significativement en fonction de la longueur des TiO₂-NTs pour ce potentiel appliqué. Ne souhaitant pas la variation d'une autre propriété que la longueur des NTs selon l'axe h, il a été décidé de travailler avec un potentiel appliqué de 45 V et de modifier la composition de l'électrolyte, afin d'augmenter le facteur de croissance des nanotubes. Différentes compositions ont été testées et il a été observé qu'augmenter la concentration d'ions

fluorures et la température de l'électrolyte conduit à une augmentation du facteur de croissance des nanotubes f_L .

A partir de ces observations, il est déduit que les conditions optimales pour la synthèse de gradients de longueurs de nanotubes sont avec un potentiel appliqué de 45 V et avec un électrolyte à 25°C composé de 2%_v d'H₂O et de 0,45%_m de NH₄F. Le facteur de croissance f_L est de 1050 nm.mm⁻¹, ce qui permet d'avoir une variation plus significative, tandis que le f_D est de 2,9 nm.μm⁻¹. Ces conditions de synthèse optimisées vont permettre de synthétiser des gradients deux fois plus prononcés que nos conditions initiales, sans variation significative du diamètre des nanotubes. Un film de nanotubes avec une bonne adhérence au support métallique peut donc être obtenu sur une distance de 10 mm, avec un gradient d'épaisseur allant de 0 à plus de 10 μm et avec une variation de diamètre des NTs faible. Ces conditions sont meilleures que les conditions de référence, ce qui permettraient d'avoir un gradient de longueur de TiO₂-NTs allant seulement à 5,2 μm sur une distance de 10 mm.

Tableau III.2 : Récapitulatifs des différentes conditions présentées et de leurs coefficients de croissance.

Condition	E _{app} (V)	H ₂ O (% _v)	NH ₄ F (% _m)	T (°C)	f _L (nm.mm ⁻¹)	f _D (nm.μm ⁻¹)
A	45	1	0,3	25	520	3,4
B ^a	60	2	0,3	20	470	23,3
C ^a	60	2	0,6	20	1120	8,6
D	45	2	0,3	20	400	3,3
E	45	2	0,45	20	630	4,0
F	45	2	0,6	20	950	2,1
G	45	1	0,3	30	830	0,6
H	45	2	0,45	25	1050	2,9
I ^b	45	2	0,6	25	/	/

(a : les conditions B et C des électrodes avec une longueur constante de NTs présentées dans la partie 5.1.1 ont été réalisées à 25°C ; b : nanotubes détachés)

5.2 Synthèse optimisée de gradient de longueur de NTs de matériaux co-alliés.

Trois feuilles métalliques de titane (Ti) et d'alliage (Ti-Nb et Ti-Ta) ont ensuite été anodisées dans les conditions optimisées avec une distance de pompage de l'électrolyte h supérieure à 10 mm. Une fois l'anodisation terminée, ces trois électrodes ont été sectionnées

dans le sens de la longueur. Une moitié a été traitée thermiquement sous air, tandis que l'autre moitié a subi un traitement sous atmosphère d'ammoniac pour insérer le dopage anionique et former des co-alliages. Ainsi, 6 échantillons avec un gradient de longueur ont été obtenus : TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-Nb}$, $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$, $\text{TiO}_2\text{-Ta}$ et $\text{TiO}_2\text{-(Ta,N)}$.

Ces électrodes ont été caractérisées au MEB et les images acquises selon la position sur l'axe h de l'électrode sont représentées sur la **Figure III.26**. Il est à noter que l'anodisation de feuille d'alliage (Ti-Nb ou Ti-Ta) donne une morphologie similaire de nanotubes, comme vu dans le chapitre précédent.

Pour les trois électrodes, la longueur des nanotubes situés en haut de l'échantillon est de plusieurs centaines de NTs. Cette longueur évolue clairement en fonction de sa position selon l'axe h , jusqu'à atteindre des valeurs supérieures à $14\ \mu\text{m}$ en bas de l'échantillon. Les valeurs moyennes des longueurs et diamètres des nanotubes mesurées sur les trois électrodes sont représentées en fonction de leur position h sur la **Figure III.25**, ainsi que l'évolution du diamètre en fonction de la longueur des NTs. Leurs coefficients de croissances f_L et f_D observés sont reportés dans le **Tableau III.3**.

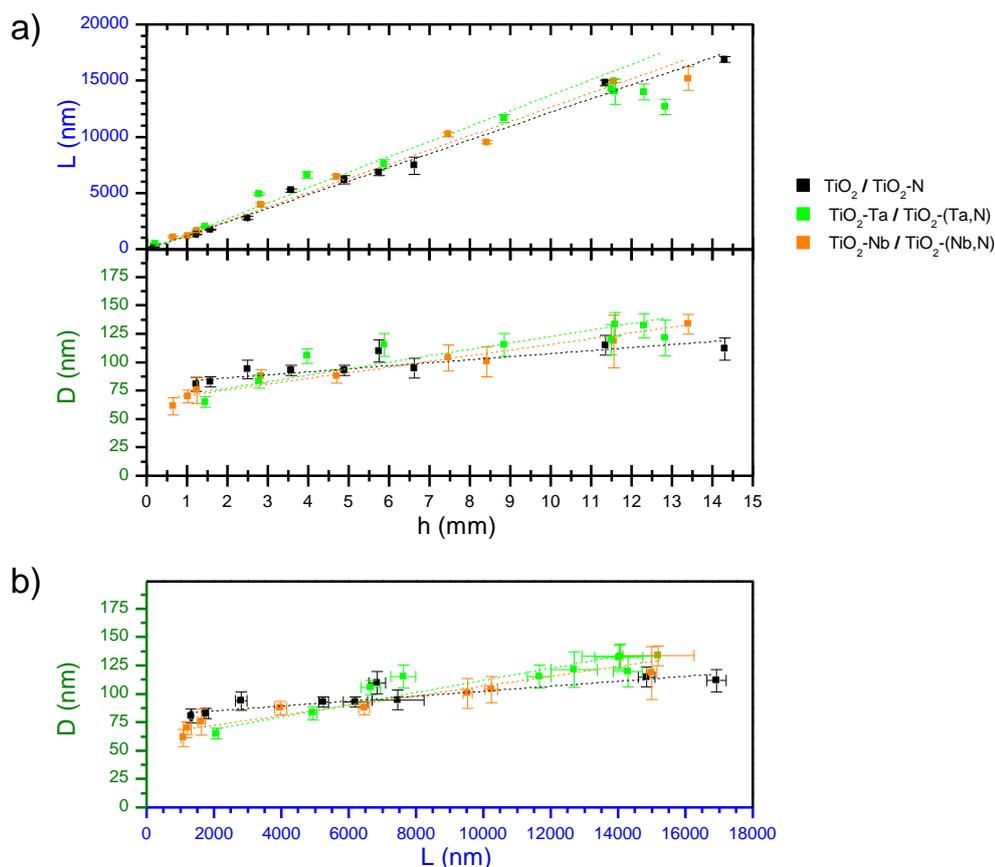


Figure III.25 : a) Représentation des longueurs et diamètres en fonction de l'axe h des VaTLE réalisées à partir de différents alliage métallique (Ti, Ti-Ta et Ti-Nb) dans les conditions optimisées. b) Diamètres en fonction de la longueur des nanotubes.

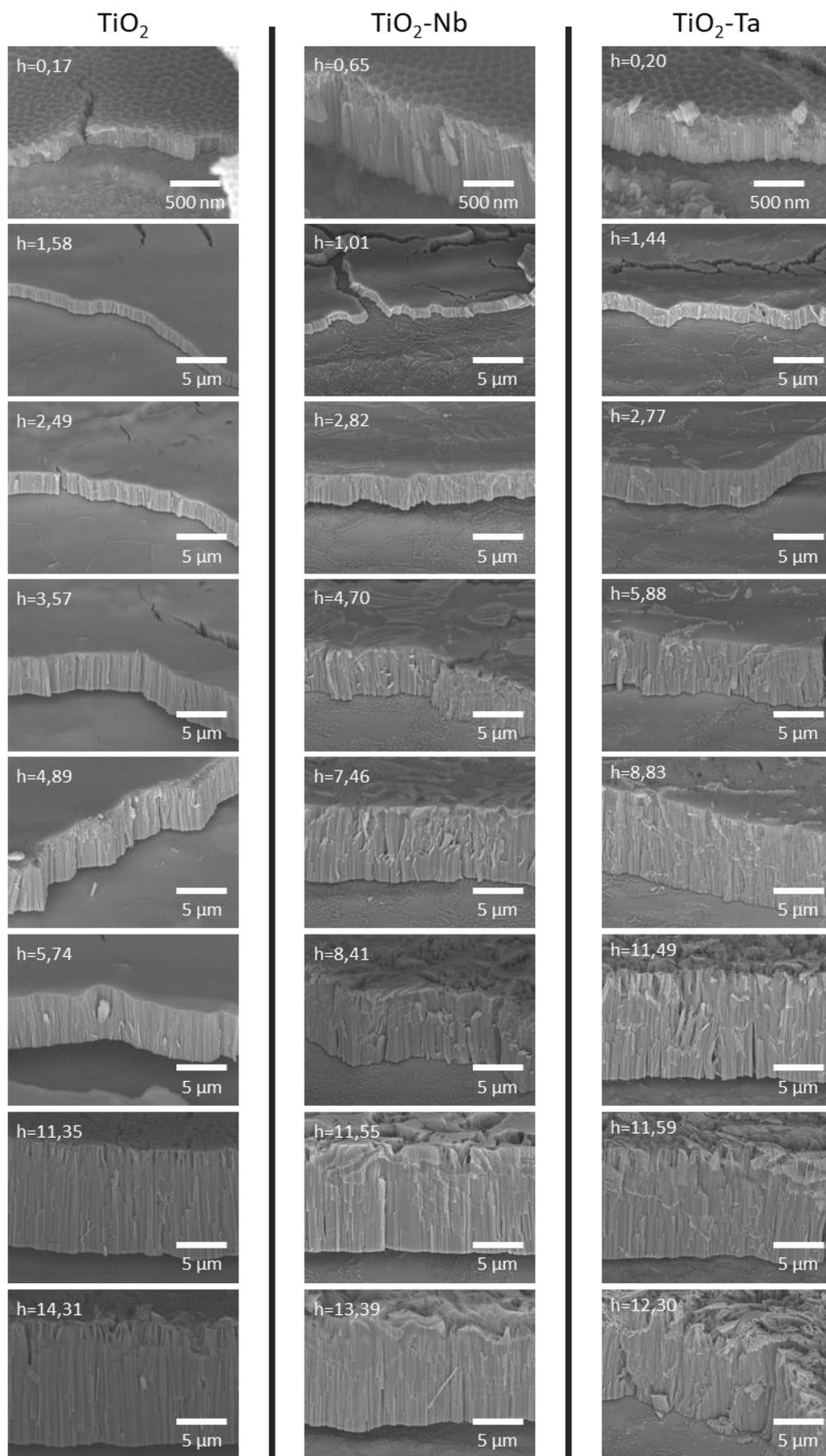


Figure III.26 : Images MEB des VaTLE TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Nb}$ et $\text{TiO}_2\text{-Ta}$ synthétisées avec l'électrolyte 2% H_2O ; 0,45% mNH_4F à 25°C et à 45 V. La position h est en millimètre.

Tableau III.3 : Coefficients de croissance des longueurs et diamètre en fonction de h , ainsi que le coefficient de croissance de f_D des VaTLE TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-Nb}$, $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ et $\text{TiO}_2\text{-Ta}$ et $\text{TiO}_2\text{-(Ta,N)}$.

Échantillon	f_L (nm.mm ⁻¹)	f_D (nm.µm ⁻¹)	f_Q (nm.C ⁻¹ .cm ²)	L_{\max} (nm)	D (nm)
TiO₂ / TiO₂-N	1223	2,2	965	14 650 ± 260	97 ± 12
TiO₂-Nb / TiO₂- (Nb,N)	1254	4,3	1080	15 190 ± 105	93 ± 23
TiO₂-Ta / TiO₂- (Ta,N)	1201	5,4	1125	14 280 ± 120	110 ± 23

Les coefficients de croissance de la longueur des nanotubes en fonction de h sont à $\approx 1225 \text{ nm.mm}^{-1}$ pour tous les alliages. Il est constaté que dans le cas des alliages Ti-Ta et Ti-Nb, les diamètres évoluent deux fois plus en fonction de la longueur que pour le Ti.

Pour les électrodes $\text{TiO}_2\text{-Nb}$ et $\text{TiO}_2\text{-Ta}$, la longueur des NTs augmente linéairement selon l'axe h , puis diminue légèrement, à partir de $h > 13,39$ et $h > 11,59$ mm respectivement. A ces positions, il est observé sur les échantillons un changement de morphologie de nanotubes vers des *nanograss* (cf: **Figure III.25**), qui peut expliquer cette diminution de longueur des NTs comme déjà discuté auparavant.

En excluant les longueurs associées au *nanograss*, la longueur des nanotubes a été corrélée à la densité de charge passée lors de la synthèse, qui a été calculée de la même manière qu'expliquée précédemment dans la **Partie 2.2.4**. Le résultat est représenté à la **Figure III.27**. Comme constaté précédemment, la relation entre la longueur des NTs et la densité de charge Q est linéaire, avec le facteur de croissance des nanotubes en fonction de Q , f_Q , de 965, 1080 et 1125 $\text{nm.C}^{-1}\text{cm}^2$ pour les électrodes TiO_2 (ou $\text{TiO}_2\text{-N}$), $\text{TiO}_2\text{-Nb}$ (ou $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$) et $\text{TiO}_2\text{-Ta}$ (ou $\text{TiO}_2\text{-(Ta,N)}$) respectivement. Ces coefficients sont du même ordre de grandeur, la croissance des nanotubes est donc similaire pour des anodisations des différentes feuilles métalliques Ti, Ti-Ta et Ti-Nb. A titre indicatif, les coefficients de croissance obtenus pour les VaTLE synthétisées dans un électrolyte avec 1%_v d'eau et 0,3%_m d'ions fluorures sont $\approx 850 \text{ nm.C}^{-1}\text{cm}^2$.

Pour conclure, 6 échantillons avec un gradient de longueur de NTs de matériaux non-dopés (TiO_2), dopés ($\text{TiO}_2\text{-N}$; $\text{TiO}_2\text{-Nb}$; $\text{TiO}_2\text{-Ta}$) et co-alliés ($\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$; $\text{TiO}_2\text{-(Ta,N)}$) ont été synthétisés avec un gradient sur une distance de 15 mm. Leurs longueurs maximales de nanotubes vont jusqu'à 14 µm, tandis que leurs diamètres des NTs ne subissent pas de modifications trop importantes. Ces VaTLE sont ensuite caractérisées au moyen de la mesure

PEC localisée pour observer l'impact de la longueur des NTs sur le photocourant produit en fonction de la nature du matériau.

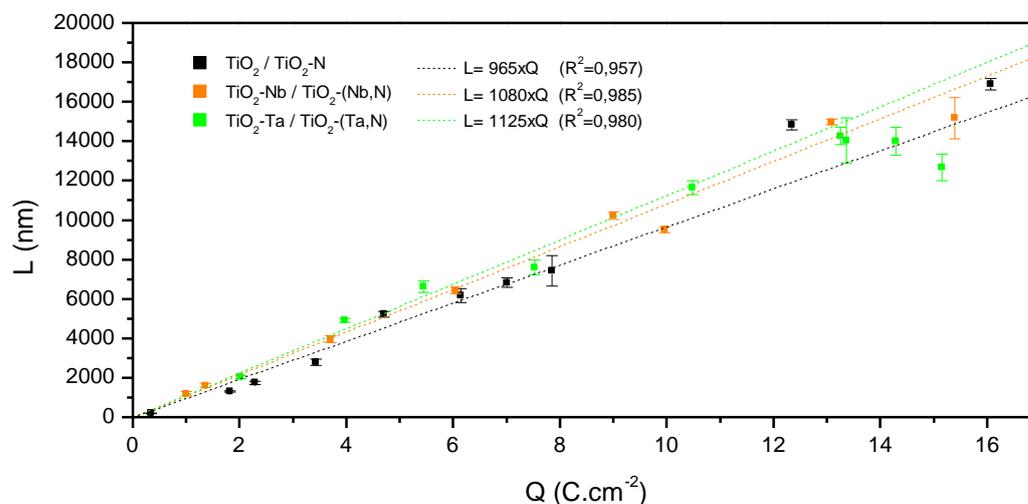


Figure III.27 : Longueurs observées au MEB des nanotubes sur les électrodes en fonction de la densité de charge passée durant la synthèse.

6. Détermination de la longueur optimale pour les échantillons dopés et co-alliés

Les gradients optimisés de nanotubes ont été caractérisés avec le système de mesures photoélectrochimiques localisées. Les EQE aux longueurs d'onde 365 nm et 420 nm ont été obtenus en fonction de la position du spot sur l'axe h de l'électrode. Pour plus de clarté, les résultats présentés dans la partie suivante seront ceux des EQE en fonction de la longueur des nanotubes.

Pour estimer la longueur des NTs selon leur position h pour les différentes électrodes, nous avons utilisé le facteur f_L , dont les valeurs ont déjà été présentées dans le **Tableau III.3**.

6.1 Résultats des observations photoélectrochimiques localisées des gradients de longueur de matériaux non-dopés, dopés et co-alliés

6.1.1 Observation du gradient de longueur de TiO₂-NTs

Le gradient optimisé des TiO₂-NTs a été caractérisé avec le système de mesures localisées et le résultat des EQE caractérisés, à 365 nm et 420 nm, en fonction de la longueur des tubes extrapolée, est représenté sur la **Figure III.28**.

L'EQE mesuré le long de l'électrode avec la longueur d'onde 365 nm change significativement en fonction de la longueur des nanotubes irradiés. Il est observé un comportement similaire à celui-ci déjà observé auparavant pour les gradients non optimisés

de la **partie 2.2**, avec une augmentation de l'EQE jusqu'à un optimum, puis une décroissance lorsque les NTs deviennent trop longs.

La longueur optimale a été déterminée de la même manière qu'à la **partie 4.1** : la zone hachurée représente les longueurs des NTs possédant des valeurs EQE comprises dans l'incertitude de la valeur maximale du rendement quantique externe observée. Dans ces conditions de synthèse optimisées, la longueur optimale des TiO₂-NTs se situe à 6280 ±1890 nm, avec un EQE de 12,3%.

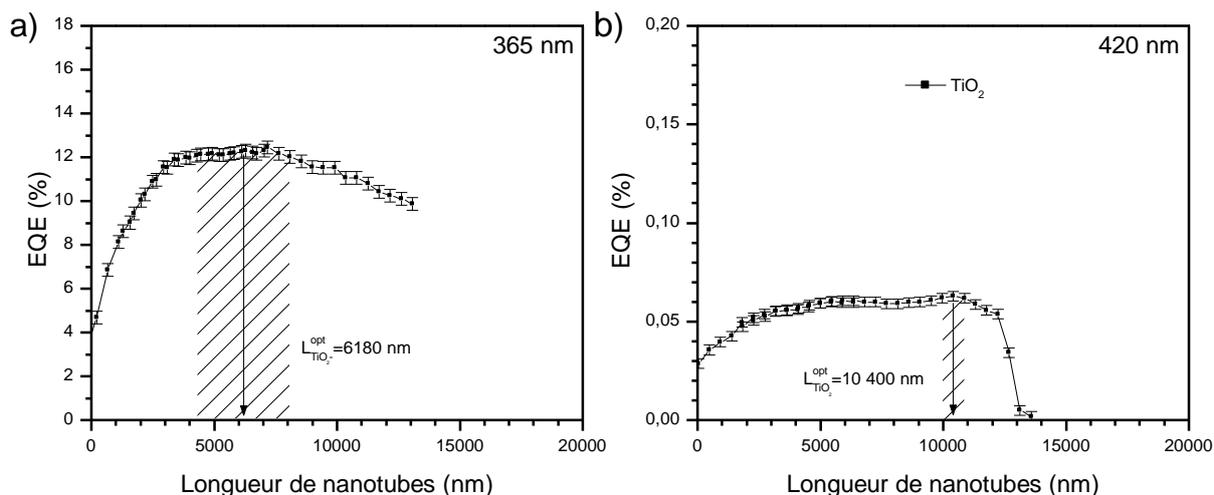


Figure III.28 : Résultats de la mesure PEC localisée sur la VaTLE TiO₂ avec l'EQE en fonction de la longueur des nanotubes, observés avec une longueur d'onde a) UV de 365 nm et b) visible de 420 nm.

Par ailleurs à 420 nm, la photoréponse de l'échantillon se comporte différemment. L'EQE augmente avec la longueur des nanotubes, puis se stabilise à une valeur proche de 0,06 % pour les longueurs de NTs > 5000 nm. Un faible optimum a été observé à 10 400 ±450 nm, mais il ne semble pas significatif. Cette fluctuation pourrait provenir de défaut sur l'électrode.

6.1.2 Observation du gradient de longueur avec un dopage anionique

Le résultat de la caractérisation PEC localisée pour la VaTLE TiO₂-N est représenté sur la **Figure III.29**, avec celui du TiO₂.

A 365 nm, la longueur optimale des nanotubes TiO₂-N dopés à l'azote est de 4250 ±920 nm pour un rendement quantique externe de 12,3%. L'optimal est plus prononcé comparé à la VaTLE TiO₂, car l'EQE diminue plus rapidement en fonction de la longueur.

La réponse à une longueur d'onde de 420 nm de l'échantillon dopé à l'azote est différente de celle obtenue sans dopage. Un optimal d'EQE est trouvé pour une longueur de

nanotubes plus courte de 4760 ± 2020 nm avec une valeur de 0,074%, ce qui est légèrement plus haut que l'optimum du TiO_2 non-dopé.

Pour les deux mesures à 365 et 420 nm, les valeurs des EQE mesurées baissent brusquement vers les longueurs maximales de NTs. Cette chute d'EQE est due au fait que le point d'illumination commence à dépasser le bout de l'électrode observée. Les nanotubes n'étant plus irradiés, le photocourant observé diminue rapidement.

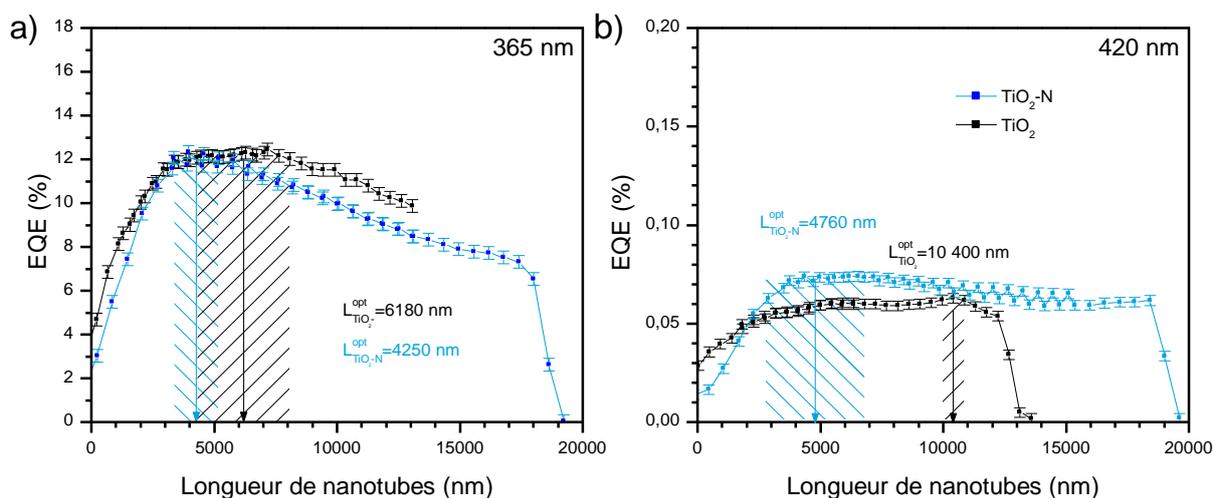


Figure III.29 : Résultats de la mesure PEC localisée sur les VaTLE $\text{TiO}_2\text{-N}$ et TiO_2 avec l'EQE en fonction de la longueur des nanotubes, observés aux longueurs d'onde a) 365 nm et b) 420 nm.

6.1.3 Observation du gradient de longueur avec un dopage cationique

Les résultats de la mesure localisée des gradients de longueurs faite à partir d'alliages de Ti-Nb et Ti-Ta et traités thermiquement sous air sont représentés à la **Figure III.30**, avec le TiO_2 .

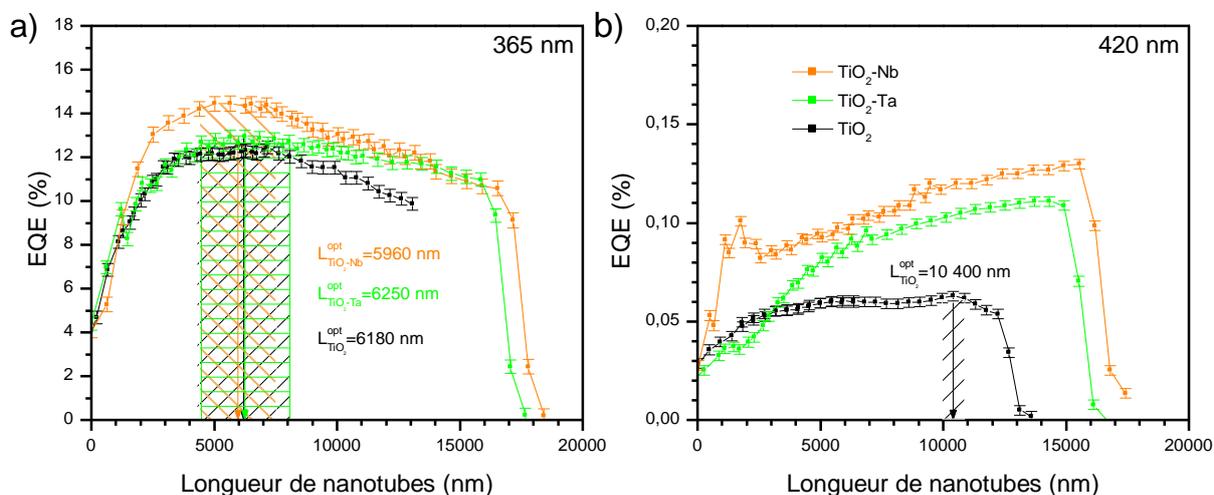


Figure III.30 : Résultats de la mesure PEC localisée avec l'EQE en fonction de la longueur des nanotubes, observés sur les VaTLE TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Nb}$ et $\text{TiO}_2\text{-Ta}$ avec une irradiation a) de 365 nm et b) de 420 nm.

Le dopage cationique $\text{TiO}_2\text{-Nb}$ montre une meilleure photoréponse que le TiO_2 , avec un EQE optimal de 14,5% à la longueur 5960 ±1570 nm. Cela avait aussi été constaté dans le chapitre II, où le $\text{TiO}_2\text{-Nb}$ (fait dans les conditions d'anodisation de 45 V à 25°C et avec de l'éthylène glycol contenant 1%_v H_2O et 0,3%_m NH_4F) présentait un rendement plus élevé que la référence. Le dopage cationique $\text{TiO}_2\text{-Ta}$ possède une valeur maximale d'EQE à 365 nm de 13,0% à la longueur 6250 ±1800 nm, ce qui est similaire au TiO_2 .

Sous une illumination de 420 nm, les matériaux avec un dopage cationique se comportent différemment par rapport au TiO_2 . Le photocourant évolue en fonction de la longueur des NTs en augmentant continuellement. Les maximums de la photoréponse sont atteints en bas de l'électrode aux longueurs maximales de NTs dépassant les 15,5 µm pour le $\text{TiO}_2\text{-Nb}$ et ≥ 13,7 µm pour le $\text{TiO}_2\text{-Ta}$, avec une valeur respective d'EQE de = 0,130% et 0,111%. Les optimums de rendement ne peuvent donc pas être déterminés, car ils sont possiblement à des longueurs de NTs plus grandes. A partir d'une épaisseur de film de 3 µm, les rendements quantiques externes des matériaux avec un mono-dopage cationique sont supérieurs à ceux du TiO_2 .

6.1.1 Observation du gradient de longueur des co-alliages

Les résultats de l'observation PEC localisée des électrodes avec un dopage cationique traitées thermiquement sous atmosphère d'ammoniac sont représentés à la **Figure III.31**. La variation de la photoréponse des co-alliages en fonction de la longueur des NTs et de la longueur d'onde est beaucoup plus visible par rapport aux autres matériaux. Afin de comparer l'évolution de l'EQE en fonction de la longueur entre les échantillons, l'ensemble des résultats des matériaux non-dopés, dopés et co-alliés sont regroupés sur la **figure annexe 4**.

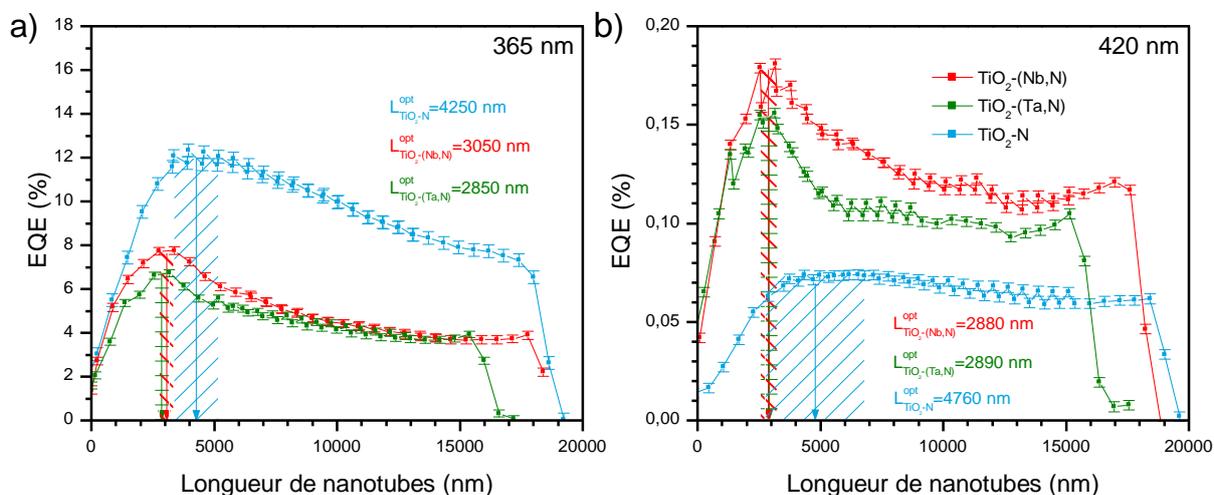


Figure III.31 : Résultats de la mesure PEC localisée avec l'EQE en fonction de la longueur des nanotubes, observés sur les échantillons $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-(Ta,N)}$ et $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ a) à 365 nm b) et 420 nm.

A 365 nm, les EQE et les longueurs optimales pour le $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ et $\text{TiO}_2\text{-(Ta,N)}$ sont respectivement de 7,8% à 3050 ± 310 nm et 6,8% à 2850 ± 300 nm. Les longueurs optimales des matériaux co-alliés sont donc décalées vers des longueurs de NTs plus petites, avec une longueur optimale $\leq 2,9 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$. Les optimums de longueur sont plus marqués pour les co-alliages que pour les autres échantillons, causés par une diminution plus rapide de l'EQE en fonction de la longueur des nanotubes.

A 420 nm des optimums locaux sont observés dans la gamme de longueurs testées pour les matériaux co-alliés, contrairement à ceux avec un mono-dopage cationique. La longueur optimale est à 2880 ± 340 nm pour le $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ avec une valeur EQE de 0,181% et celle du $\text{TiO}_2\text{-(Ta,N)}$ est à 2890 ± 370 nm avec un EQE de 0,156%. L'addition d'azote dans les matériaux avec un dopage cationique augmente donc significativement la photoréponse à 420 nm. Cette augmentation du photocourant dans le visible est cohérente avec l'étude précédente de l'influence du dopage sur la photoréponse faite dans le deuxième chapitre.

Par ailleurs, cette détermination rapide de l'évolution de l'EQE en fonction de la longueur des nanotubes permet de voir, dans le cas des co-alliages, que les longueurs optimales des NTs à 365 nm et 420 nm sont situées vers les $3 \mu\text{m}$. Or lors du chapitre deux, l'ensemble des échantillons testés et comparés entre eux avaient une longueur supérieure, de $4 \mu\text{m}$.

6.1.2 Vérification de la photoréponse sur des échantillons avec une longueur de nanotubes constante

Afin de vérifier ces résultats, deux électrodes avec une longueur de nanotubes uniforme de $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ ont été synthétisées dans les mêmes conditions (avec un électrolyte contenant 2%_v d'eau et 0,45%_m de NH_4F) dans l'objectif d'obtenir des longueurs de 3 et 6 μm . Elles ont ensuite été caractérisées par les mesures CV et EQE classiques et comparées par rapport à une référence TiO_2 .

6.1.2.1 Sélection de la longueur constante des électrodes par la densité de charge

Un autre avantage de notre synthèse de gradient est qu'elle permet de corrélérer facilement et rapidement les longueurs des nanotubes formés avec la densité de charge appliquée, selon le type matériau et les conditions de synthèse utilisées (voir **Figure III.27**). D'après la **partie 5.2**, pour les conditions à 45 V et avec un électrolyte à 25°C contenant 2%_v d' H_2O et 0,45%_m de NH_4 , les facteurs de croissance f_Q sont connus pour les feuilles métalliques de Ti ($f_Q = 965 \text{ nm}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^2$) et de Ti-Nb ($f_Q = 1080 \text{ nm}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^2$). Ainsi pour un échantillon de TiO_2

dans ces conditions avec une densité de charge appliquée de 5 C.cm^{-2} (comme pour les références précédentes du chapitre deux), la longueur théorique est de 4825 nm. Le résultat expérimental de cet échantillon est représenté sur la **Figure III.32.a** et sa longueur moyenne a été mesurée à $4760 \pm 180 \text{ nm}$.

Avec un raisonnement similaire, pour l'anodisation d'un alliage Ti-Nb, et afin d'obtenir une longueur théorique de 3000 nm, la densité de charge à appliquer est de $Q=2,78 \text{ C.cm}^{-2}$. De même, pour une $L_{\text{théo}}= 6000 \text{ nm}$ la densité de charge est de $Q=5,56 \text{ C.cm}^{-2}$. Cette longueur de 6000 nm a été choisie, car c'est l'optimum des échantillons non dopés dans les conditions optimisées. Des échantillons de $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ ont été synthétisés à ces densités de charge et les résultats MEB sont visibles sur les **b** et **c** de la **Figure III.32**. Les longueurs expérimentales, pour Q respectifs de $2,78 \text{ C.cm}^{-2}$ et $5,56 \text{ C.cm}^{-2}$, sont de $3070 \pm 100 \text{ nm}$ et $5900 \pm 120 \text{ nm}$.

Un très bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est observé, montrant que cette méthode est fiable. Par ailleurs, ces résultats montrent que la relation entre la densité de charge et l'épaisseur du film de nanotubes est identique entre les synthèses de référence ou de VaTLE. Cela permet de déduire rapidement les conditions de synthèse pour l'obtention de l'épaisseur optimale de films de NTs et ouvre des perspectives pour une optimisation rapide de l'épaisseur d'un film produit par voie électrochimique.

Tableau III.4 : Coefficients de croissance, calcul entre densité de charge et longueur et moyennes des longueurs observées pour différentes électrodes synthétisées à partir d'un électrolyte à 25°C contenant $2\%_v$ d' H_2O et $0,45\%_m$ de NH_4F .

	Coef. f_Q ($\text{nm.C}^{-1}.\text{cm}^2$)	$L_{\text{théo}}$ (nm)	Q (C.cm^{-2})	L_{exp} (nm)
TiO_2	965	4825	$\leftarrow 5,00$	$4760 \pm 180 \text{ nm}$
$\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$	1080	$3000 \rightarrow$	2,78	$3070 \pm 100 \text{ nm}$
	1080	$6000 \rightarrow$	5,56	$5900 \pm 120 \text{ nm}$

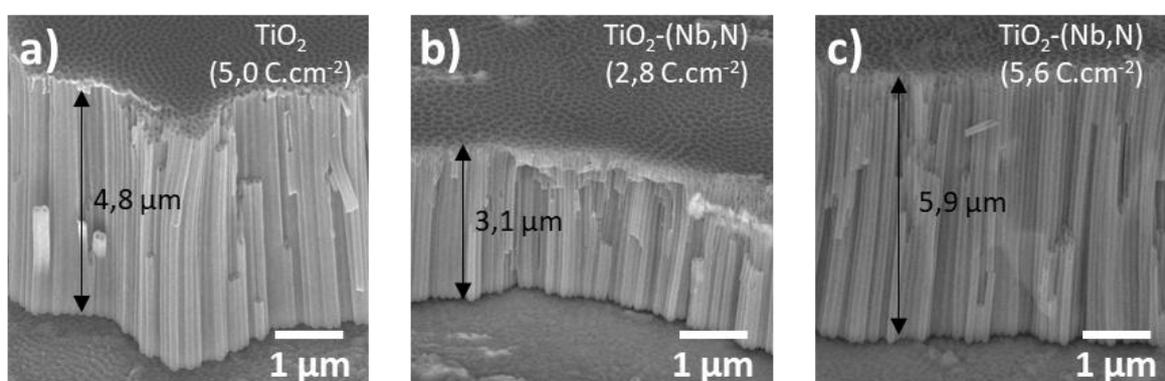


Figure III.32 : Images MEB des échantillons de a) TiO_2 avec $Q=5,0 \text{ C.cm}^{-2}$ et de $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ avec b) $Q=2,8 \text{ C.cm}^{-2}$ et c) $Q=5,6 \text{ C.cm}^{-2}$ synthétisés avec les conditions optimisées d'anodisation.

6.1.2.2 Vérification de la photoréponse par mesures PEC

Ces échantillons ont été observés par les mesures de voltamétrie cyclique et d'EQE classique. Les résultats obtenus des CV sont montrés sur la **figure annexe 5** et ceux d'EQE à la **Figure III.33**. Dans le visible, la photoréponse de l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ de 3 μm est supérieure à celle du $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ de 6 μm , qui elle est supérieure à celle du TiO_2 . Les valeurs à 420 nm sont respectivement pour ces trois échantillons de 0,26%, 0,15% et 0,09%.

Dans la partie UV, le $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ de 3 μm et la référence non-dopée TiO_2 présentent un EQE comparable, qui sont tous deux supérieurs à celui du $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ de 6 μm . Cependant, le front de l'EQE est décalé entre les TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$, par conséquent à 365 nm, les valeurs EQE des échantillons de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ de 3 μm et $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ de 6 μm sont respectivement de 11,7%, 6,3% et 2,9%.

Ces valeurs ont un écart par rapport à celle déterminée par mesure locale, mais la tendance est la même, avec les échantillons co-alliés $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ qui ont un meilleur rendement quantique externe dans le visible, mais avec leur EQE impacté dans l'UV, comparé au TiO_2 non-dopé. De plus, pour le $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ il est observé une photoréponse plus élevée dans le visible et dans l'UV pour les nanotubes de 3 μm comparés à ceux de 6 μm , ce qui confirme que la longueur de 3 μm est optimale pour les nanotubes co-alliés synthétisés dans ces conditions.

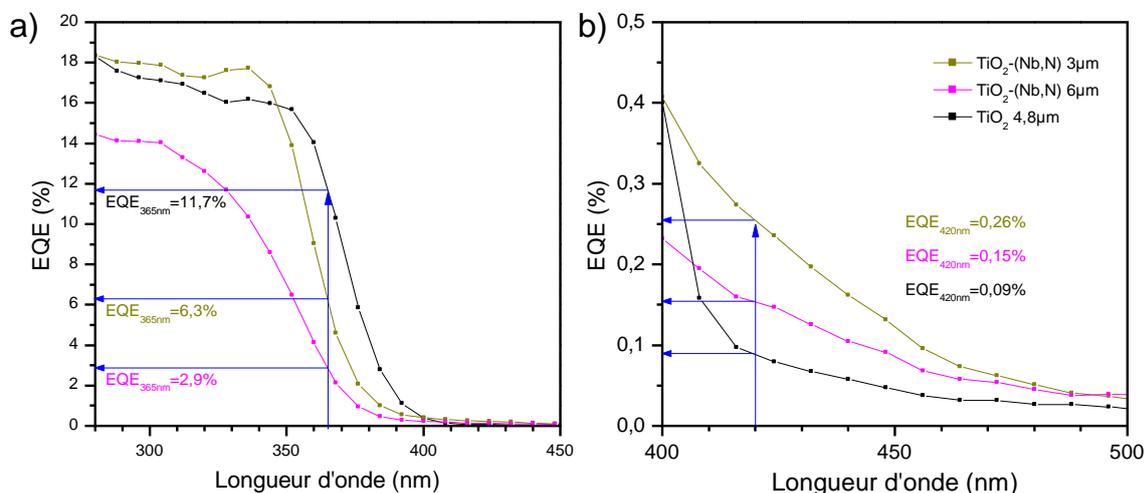


Figure III.33 : Mesures EQE en fonction de la longueur d'onde d'illumination des échantillons a) entre 280-450 nm et b) 400-500 nm des nanotubes de TiO_2 de 4,8 μm , de $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ de 3 μm et de $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ de 6 μm , faits dans les conditions de synthèse (45 V ; 25 °C ; 2%v,H₂O ; 0,3%NH₄F).

Cette méthode de caractérisation rapide de la longueur optimale a permis de déterminer dans le cas des matériaux co-alliés que la longueur optimale se situe vers les 3 μm . Il a été confirmé par mesure EQE d'une électrode d'une longueur de NTs constante que des NTs de 3 μm présentent de meilleures performances à la fois à 365 nm et à 420 nm, comparées à une longueur de 6 μm . Cette méthode de caractérisation est cohérente, rapide et elle

présente donc un potentiel intéressant pour l'optimisation de l'épaisseur d'un matériau de photoélectrode.

6.2 Discussions des observations localisées des échantillons avec gradient.

Les valeurs des longueurs optimales déterminées à 365 nm et 420 nm pour tous les échantillons non-dopés, dopés et co-alliés sont reportées dans le **Tableau III.5**.

Tableau III.5 : Récapitulatifs des longueurs optimales déterminées par l'analyse PEC localisée à 365 nm et 420 nm des échantillons avec un gradient de longueur de nanotubes.

Echantillon	EQE _{max}	L _{opt}	EQE _{max}	L _{opt}
	à 365 nm	à 365 nm	à 420 nm	à 420 nm
VaTLE TiO ₂	12,3%	6180 ±1890 nm	0,063%	10 400 ±450 nm
VaTLE TiO ₂ -N	12,3%	4250 ±920 nm	0,074%	4760 ±2020 nm
VaTLE TiO ₂ -Ta	13,0%	6250 ±1800 nm	0,111%	≥ 13,7 μm
VaTLE TiO ₂ -Nb	14,5%	5960 ±1570 nm	0,130%	≥ 15,5 μm
VaTLE TiO ₂ -(Ta,N)	6,8%	2850 ±300 nm	0,156%	2890 ±370 nm
VaTLE TiO ₂ -(Nb,N)	7,8%	3050 ±310 nm	0,181%	2880 ±340 nm

Des longueurs optimales ont été observées pour tous les matériaux avec la longueur d'onde de 365 nm. Il est observé que la modification chimique par insertion de cations et/ ou d'anions dans la structure du TiO₂ impacte sur les longueurs optimales et les rendements quantiques externes du matériau.

Dans le cas du TiO₂ non dopé synthétisé à 45 V dans un électrolyte contenant 2%_v d'eau et 0,45%_m de NH₄F à 25°C, la longueur optimale a été caractérisée à 6180 ±1890 nm avec une illumination UV de 365 nm. A titre comparatif, avec la composition d'électrolyte de 1%_v d'eau et 0,3%_m de NH₄F il est obtenu par la même méthode une longueur optimale de 4580 ±620 nm. Il est donc évident que la longueur optimale des nanotubes peut être influencée par les conditions de synthèse, même sans modification chimique. Les caractérisations classiques d'EQE et de CV ont aussi montré un changement de la photoréponse des échantillons, les conditions optimisées donnant un moins bon rendement que celles présentées dans le chapitre deux. Cela explique en partie pourquoi il est reporté dans la littérature différentes épaisseurs optimales de films de TiO₂-NTs selon différentes équipes. Une explication possible pourrait venir du fait que des diamètres différents impacterait la densité des NTs sur l'électrode. Dès lors, la quantité globale de TiO₂ sur la surface serait différente et par conséquent l'absorption du matériau serait modifiée.

A une irradiation de 420 nm, le rendement produit par l'échantillon de TiO₂ est faible et presque stable à partir de la longueur de 4 µm. Le fait que l'EQE n'évolue plus et se stabilise à partir d'une certaine longueur de NTs pourrait être dû à une faible interaction entre le matériau (TiO₂ non-dopé) et les photons de longueur d'onde 420 nm. De par le faible coefficient d'absorption à 420 nm, il devient difficile de déterminer une longueur optimale.

Lorsqu'un dopage anionique est réalisé sur les TiO₂-NTs, la longueur optimale passe de 6180 ±1890 nm à 4250 ±920 nm pour la longueur d'onde de 365 nm. Ce décalage de la longueur optimale des NTs pourrait être dû à une modification des propriétés d'absorption du matériau et/ou de la longueur de diffusion des électrons. Ce dernier est encore plus visible à la longueur d'onde 420 nm, où une longueur optimale définie apparaît à 4,8 ±2,0 µm. Les valeurs EQE augmentent aussi, ce qui donne une indication d'une possible modification de coefficient d'absorption du matériau à cette longueur d'onde.

L'insertion d'un dopage cationique permet d'obtenir un meilleur EQE à 365 nm. Il est possible que cette augmentation du rendement soit liée à une meilleure diffusion des électrons dans ce type de matériau dopé, comme décrit dans le chapitre précédent. A la longueur d'onde 420 nm, le comportement des échantillons TiO₂-Ta et TiO₂-Nb ne présente pas d'optimum et l'EQE augmente continuellement en fonction de la longueur de nanotubes. Il est supposé, de par la faible absorption du matériau à cette longueur d'onde du visible, que la gamme de la longueur optimale des nanotubes soit élargie et décalée vers des longueurs de NTs plus grande.^[26]

D'autre part, les maximums atteints par les dopages cationiques ont en moyenne un EQE plus élevé que le TiO₂ et ils augmentent significativement en fonction de la longueur. Des échantillons de TiO₂ avec un mono-dopage de Nb⁺⁵ ont été reportés dans la littérature pour avoir une photoréponse améliorée dans le domaine du visible.^[27,28] De par le fait que longueurs optimales, pour les échantillons avec un mono-dopage cationique, se trouvent au-delà de la gamme de longueurs de NTs observée, suggère que la conductivité du matériau ait été améliorée.

Dans le cas des matériaux co-alliés, les EQE mesurés à 365 nm sont plus bas que ceux des autres matériaux, cela a aussi été observé au chapitre précédent. Les longueurs optimales sont aussi fortement impactées, elles sont mieux définies (avec un écart de ±300 nm) et leurs valeurs se situent vers des nanotubes plus courts d'environ 3000 nm. D'autre part, les rendements de ces matériaux co-dopés dans le visible sont largement supérieurs aux autres échantillons non-dopés ou mono-dopés. Les longueurs optimales sont fortement impactées et contrairement au matériau avec un dopage cationique, la présence d'un optimum distinct est observée à une de longueur nanotubes vers les 2900 ±370 nm.

De manière générale, il est constaté que les échantillons non dopés ou avec un dopage cationique présentent une faible interaction avec les photons de longueur d'onde 420 nm, expliquant l'absence d'un optimum défini. Cependant par l'utilisation d'un dopage à l'azote, une augmentation de la photoréponse dans le visible est observée, ce qui laisse supposer que le dopage anionique permet aux nanotubes d'absorber plus efficacement à la longueur de 420 nm. L'influence des N^{3-} est aussi visible sur l'optimum de longueur à 365 et 420 nm, celle-ci diminue et est plus prononcée. Cette modification est particulièrement visible dans le cas des matériaux co-alliés. Il est donc possible que les propriétés de diffusion des porteurs de charge dans le matériau aient été modifiées par l'introduction de dopage, qui introduisent des niveaux de piège.

Afin de pouvoir vérifier ces différentes hypothèses, nous avons essayé de modéliser les résultats obtenus, en prenant en considération les propriétés physiques d'absorption de lumière et de diffusion des porteurs de charge dans le matériau.

6.3 Simulation de l'évolution de l'EQE en fonction de la longueur des nanotubes

En plus de pouvoir caractériser rapidement la longueur optimale, notre méthode permet d'obtenir un grand nombre de points de données, ce qui est propice pour réaliser des simulations du comportement de l'EQE en fonction de la longueur des nanotubes.

6.3.1 Paramètres du modèle

Un modèle simple a été appliqué, considérant deux couches de matériaux. En partant de la source de lumière, la première couche est un film de nanotubes, considérée comme une couche homogène, d'épaisseur L_{NTs} et la seconde est associée à la couche dense d'oxyde située à l'interface entre les NTs et le titane métallique (voir **Figure 34**).

Il a été considéré que l'absorption des nanotubes suit la Loi de Beer-Lambert et que la lumière commence à être absorbée par le haut des NTs. Le nombre de photons à une profondeur x du matériau $n_{ph}(x)$ peut donc être déterminé avec l'Équation III.5 :

$$n_{ph}(x) = n_{ph}^0 \times 10^{(-\alpha \cdot x)} = n_{e-}^g(x) \quad \text{Équation III.5}$$

Avec α le coefficient d'absorption et n_{ph}^0 le nombre initial de photons arrivant à la surface des nanotubes. Il est approximé que tous les photons absorbés par le matériau donnent 1 électron à chaque position x dans le matériau. Le nombre d'électrons générés à une profondeur x n_{e-}^g est donc égale au nombre de photon $n_{e-}^g(x)$.

Dans la couche de NTs, il est considéré que la diffusion des électrons suit un modèle balistique en prenant en compte leur longueur de diffusion $L_{diff e-}$. Les électrons générés à une profondeur x doivent parcourir une distance équivalente à $L_{NTs}-x$, pour rejoindre le collecteur métallique. Ainsi, la probabilité de collecte est définie par Équation III.6, avec n_{e-}^c le nombre d'électrons collectés :

$$n_{e^-}^c(x) = n_{e^-}^g(x) \cdot \exp\left(-\frac{L_{NTs} - x}{L_{diff\ e^-}}\right) \quad \text{Équation III.6}$$

Avec ces propriétés d'absorption et de diffusion des porteurs de charge définies, les quantités de photons reçue $n_{ph}(x)$ et d'électrons photogénérés $n_{e^-}^g(x)$ à différentes profondeurs de pénétration de la lumière x , puis la probabilité de collecte des électrons vers le titane $n_{e^-}^c(x)$ pour chaque profondeur x ont été calculées. Ensuite, l'intégrale de ces $n_{e^-}^c(x)$ est faite pour toute la longueur du nanotube, donnant un nombre total d'électrons collectés $\sum_0^{L_{NTs}} n_{e^-}^c$ pour une longueur de NTs. Ce calcul a été réalisé pour chaque longueur de nanotubes du gradient.

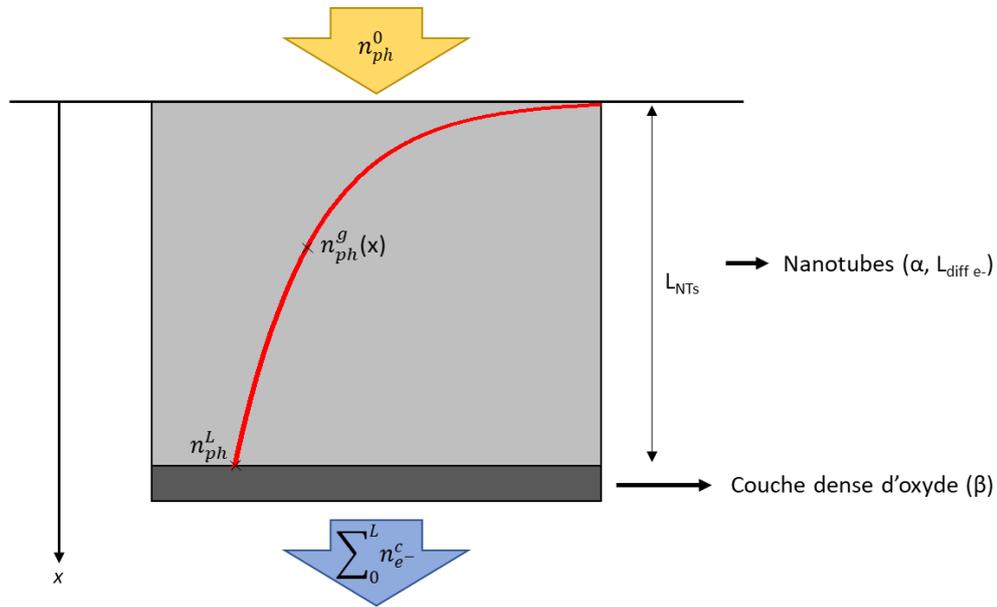


Figure 34 : Schéma représentant le modèle simple considéré.

Il est considéré que les photons non absorbés par les NTs vont générer des électrons dans la couche dense avec une probabilité β . Dans cette couche, la diffusion des électrons n'est pas prise en compte, car cette couche est supposée très fine et en contact direct avec le collecteur métallique. Le nombre de photons arrivant à la couche dense se calcule selon Beer-Lambert avec $x=L_{NTs}$.

Ainsi, au final un nombre d'électrons collectés à partir d'un nombre de photons incidents au matériau peut être obtenu, soit un rendement quantique externe. L'Équation III.7 décrit le calcul de l'EQE simulé en fonction de la longueur des nanotubes :

$$EQE_{sim}(L_{NTs}) = \left(\frac{\sum_0^{L_{NTs}} n_{e^-}^c}{n_{ph}^0}\right) + \beta \cdot 10^{-\alpha L_{NTs}} \quad \text{Équation III.7}$$

6.3.2 Application du modèle

Il a été vu que la longueur des NTs évolue de manière linéaire par rapport à la position h de l'électrode, ce qui permet de connaître lors de nos mesures la réponse photoélectrochimique en fonction de la taille des nanotubes. Il est considéré que les longueurs de nanotubes $> 15\ 000$ nm correspondent aux *nanograss*, ces longueurs ne seront donc pas prises en compte pour la simulation.

Le coefficient β de la couche dense d'oxyde est approximé en première approche avec les mesures d'EQE sur la zone sans nanotubes. Ensuite pour chaque échantillon, les valeurs α , β et $L_{diff\ e^-}$ sont ajustées pour minimiser l'écart entre les valeurs EQE expérimentales et mesurées pour chaque L_{NTs} . Par ailleurs, grâce à cette modélisation, la longueur optimale de nanotubes L_{NTs}^{opt} est aussi calculée à partir des paramètres affinés.

6.3.3 Résultats de simulation

Les résultats finaux des simulations sont représentés sur la **Figure III.35** et les valeurs des propriétés physiques utilisées sont reportées dans le **Tableau III.6**.

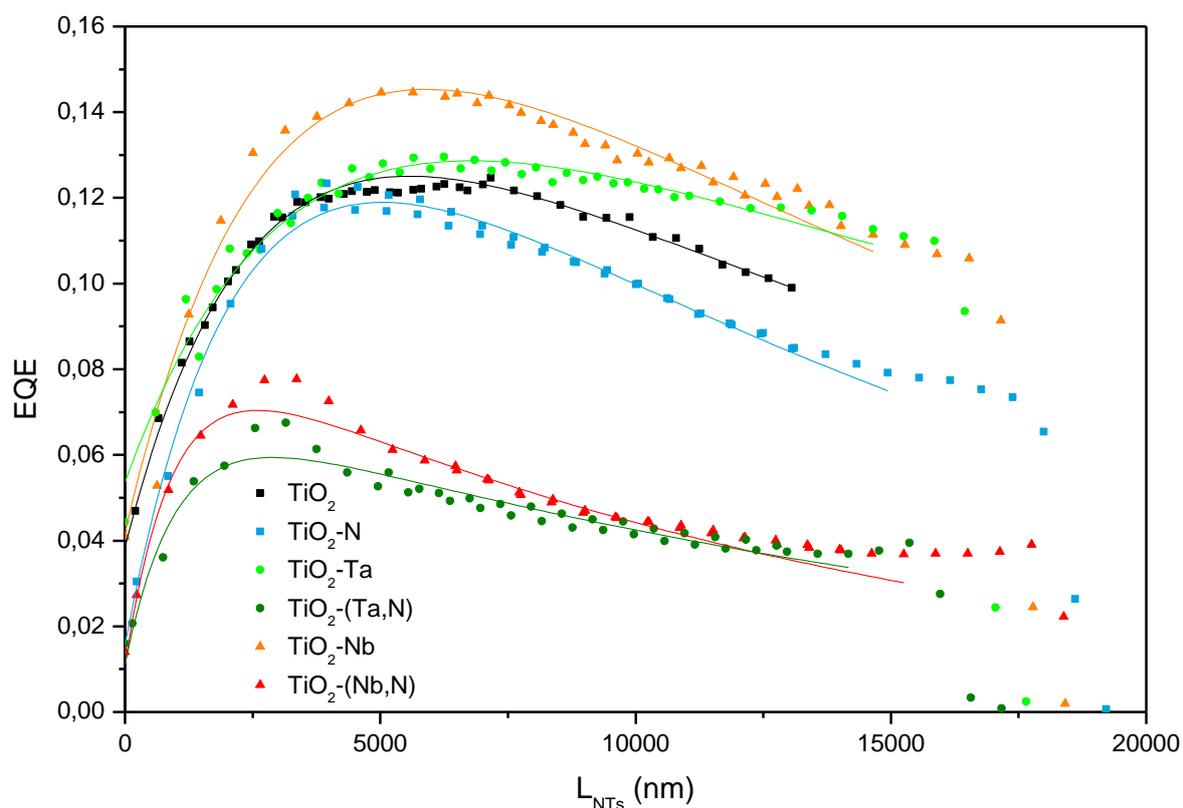


Figure III.35 : Résultats des simulations des matériaux non-dopés, dopés et co-alliés, avec les points les données expérimentales et les courbes les résultats de modélisation.

Tableau III.6 : Récapitulatif des valeurs de α , de $L_{diff e^-}$ et de la constante dépendant de la couche d'oxyde dense β utilisée pour les simulations, ainsi que le résultat de la longueur maximale L^{opt}_{NTs} de la simulation et expérimentale L^{opt}_{XP} .

Echantillon	α (nm^{-1})	$L_{diff e^-}$ (nm)	β	L^{opt}_{NTs} (nm)	L^{opt}_{XP} (nm)
TiO ₂	$2,07 \cdot 10^{-5}$	2650	$3,85 \cdot 10^{-2}$	5541	6180 \pm 1890 nm
TiO ₂ -N	$2,67 \cdot 10^{-5}$	2340	$1,57 \cdot 10^{-2}$	4980	4250 \pm 920 nm
TiO ₂ -Ta	$1,49 \cdot 10^{-5}$	3270	$5,36 \cdot 10^{-2}$	6808	6250 \pm 1800 nm
TiO ₂ -Nb	$2,29 \cdot 10^{-5}$	3020	$4,18 \cdot 10^{-2}$	5920	5960 \pm 1570 nm
TiO ₂ -(Ta,N)	$2,40 \cdot 10^{-5}$	1000	$1,10 \cdot 10^{-2}$	2862	2850 \pm 300 nm
TiO ₂ -(Nb,N)	$3,15 \cdot 10^{-5}$	950	$1,11 \cdot 10^{-2}$	2619	3050 \pm 310 nm

Les longueurs L^{opt}_{NTs} déterminées par la simulation et déterminées expérimentalement sont cohérentes et se correspondent plutôt bien.

Il est observé d'après les données extraites des simulations, que les échantillons TiO₂, TiO₂-Ta et TiO₂-Nb ont un coefficient d'absorption α proche. Par ailleurs, par l'insertion d'azote dans le matériau ce coefficient d'absorption a une tendance à augmenter. Ceci est cohérent avec la littérature reportant que le dopage à l'azote augmente l'absorption du matériau.^[29-31]

D'autres part, la longueur de diffusion des électrons est aussi modifiée par le dopage du matériau. Il est constaté qu'une insertion de dopant cationique (Nb ou Ta) dans la structure du TiO₂ a plutôt tendance à augmenter la longueur de diffusion des électrons. Il a effectivement été reporté que le dopage du TiO₂ par du Nb augmente la conductivité du matériau et la mobilité de ses électrons,^[2,32] causée par l'introduction d'états proches de la bande de conduction.^[33]

L'influence du dopage anionique sur la longueur de diffusion des électrons $L_{diff e^-}$ est aussi observée. Pour un mono-dopage cationique, elles sont d'environ 3100 nm, alors que pour les co-alliages, elles sont diminuées à \approx 1000 nm. L'insertion de N³⁻ dans les nanotubes réduit donc fortement $L_{diff e^-}$, spécialement pour les matériaux co-alliés. Ceci est en accord avec le fait que l'insertion d'azote dans le TiO₂ génère des défauts, agissant comme des centres de recombinaison, ce qui par conséquence impacte la distance de diffusion des électrons en la réduisant.^[34]

Par ailleurs, le dopage anionique a aussi un impact sur la couche d'oxyde dense, d'après les variations du coefficient β . Ce dernier diminue lorsqu'un traitement thermique sous ammoniac est effectué. Bien que cette couche soit mince, la réduction de la $L_{diff e^-}$ par l'introduction d'azote est aussi visible. Il est possible que les défauts créés dans cette couche dense soient encore plus limitants pour le transport des électrons que pour les nanotubes.

Effectivement, cette couche est supposée cristallisée en rutile, une phase cristalline qui possède de moins bonnes propriétés électroniques que l'anatase. La $L_{diff\ e^-}$ serait donc fortement impactée par l'insertion d' N^{3-} .

Pour conclure, ce modèle a donné des tendances cohérentes. Les influences du dopage du matériau ont pu être mises en valeur et les longueurs optimales déterminées. Ces résultats prometteurs, obtenus à partir des nombreuses données expérimentales acquises en une unique mesure, pourraient être améliorés en prenant en compte des géométries plus réalistes pour les nanotubes dans le modèle. Ce dernier pourrait aussi être amélioré, en modélisant de façon plus complète la génération et le transport des charges, ainsi qu'en prenant en compte l'effet de la réflexion de la lumière (à la surface des NTs et/ou à l'interface NTs/titane métallique).

7. Conclusion

Il a été vu dans ce chapitre qu'il est possible d'obtenir un gradient de longueur de TiO_2 -NTs sur une unique électrode en une seule synthèse simple et innovante. Le gradient de longueur des nanotubes obtenu dans les conditions standards (45 V ; 25°C ; 1% $_v$ H $_2$ O ; 0,3% $_m$ NH $_4$ F) a été caractérisé au MEB et va jusqu'à 5950 \pm 200 nm, tandis que le diamètre externe des NTs ne varie que peu avec une valeur moyenne de 102 \pm 10 nm. Il a été constaté que la relation entre la densité de charge Q et la longueur des NTs mesurée au MEB est linéaire, avec un coefficient de croissance de 865 nm.C $^{-1}$.cm 2 .

En modifiant les paramètres de synthèse, nous avons obtenu un gradient plus prononcé de longueurs de nanotubes. L'influence du potentiel appliqué, des concentrations d'H $_2$ O et de NH $_4$ F ainsi que de la température a été étudiée. Les conditions 45 V ; 25°C ; 2% $_v$ H $_2$ O ; 0,45% $_m$ NH $_4$ F ont permis d'obtenir un gradient optimisé de NTs, pour des feuilles de Ti et également pour des feuilles d'alliages de Ti-Ta et Ti-Nb. La longueur de NTs maximale obtenue sur ces électrodes est supérieure à 14 μ m, ce qui est une amélioration significative par rapport aux premiers paramètres. Les morphologies entre les nanotubes de TiO_2 et ceux dopés au Nb ou Ta sont comparables. A partir de la longueur des NTs et de leur densité de charge associée, des coefficients de croissance ont été déterminés, avec 966 nm.C $^{-1}$.cm 2 pour le TiO_2 et respectivement 1082 nm.C $^{-1}$.cm 2 et 1048 nm.C $^{-1}$.cm 2 pour les échantillons faits à partir des feuilles de Ti-Nb et Ti-Ta.

Un système d'analyse PEC localisée a été développé pour caractériser ces échantillons de gradients. Ce système permet une illumination à différentes longueurs d'onde, avec une taille de spot réglable entre 0,40 et 1,05 \pm 0,01 mm. Le point d'illumination est un cercle parfaitement défini et homogène avec une densité de puissance d'illumination ajustable entre 1,3 et 140 mW.cm $^{-2}$ pour la longueur d'onde 365 nm et entre 7 et 560 mW.cm $^{-2}$ pour 420 nm.

Il a été vérifié que la réponse de ce système est cohérente avec la mesure photoélectrochimique de rendement quantique externe.

Ce système d'analyse photoélectrochimiques localisées sur une électrode VaTLE faite dans les conditions standards (45 V ; 25°C ; 1%_vH₂O ; 0,3%_mNH₄F) montre que le photocourant produit par l'illumination à 365 nm atteint un optimal pour une longueur de 4580 ±620 nm. Cette longueur optimale est cohérente avec notre étude réalisée sur des électrodes avec une taille constante de NTs, qui avait déterminé une taille optimale de 4000 nm.

Ces premiers résultats ont été confirmés par une autre mesure locale, le SPECM, qui de par sa résolution spatiale plus élevée, a permis d'affiner la longueur optimale de NTs à 4325 ±275 nm. Par ailleurs, le SPECM peut aussi être utilisé pour identifier des défauts présents sur l'électrode, ce qui ouvre des perspectives pour le diagnostic de surface d'une photoélectrode, pouvant être utile à des études sur la stabilité des cellules par cartographies photoélectrochimiques.

Après avoir confirmé la fiabilité de cette méthode de caractérisation avec nos échantillons faits dans les conditions standards (45 V ; 25°C ; 1%_vH₂O ; 0,3%_mNH₄F), elle a été appliquée à nos gradients optimisés de matériaux avec différents dopages. Ainsi, la photoréponse des échantillons de TiO₂, TiO₂-N, TiO₂-Ta, TiO₂-(Ta,N), TiO₂-Nb et TiO₂-(Nb,N) a été observée en fonction de la longueur des nanotubes, aux longueurs d'onde 365 nm et 420 nm. L'introduction du dopage anionique à l'azote améliore la photoréponse des matériaux à 420 nm, spécialement pour les co-alliages. Une différence de comportement du photocourant en fonction de la longueur des NTs est observée, laissant supposer que les propriétés d'absorption de la lumière et/ou de diffusion des porteurs de charge ont été modifiées par le dopage pour tous les matériaux.

Par la suite, ayant vu que cette méthode de détermination de la longueur optimale a l'avantage d'obtenir un grand nombre de données expérimentales de l'EQE produit par l'échantillon en fonction de la longueur des nanotubes observés, des modélisations ont été faites sur nos résultats. A partir de ces dernières, des tendances d'évolution des propriétés physiques d'absorption et de diffusion des électrons ont été dégagées en fonction du dopage. Il a été conclu que l'insertion d'azote augmente le coefficient d'absorption du matériau, mais diminue aussi la distance de diffusion des électrons. L'insertion des espèces Nb et Ta dans la structure du TiO₂ a eu pour effet d'augmenter la longueur de diffusion des électrons.

Nous avons ainsi développé une méthode qui permet de caractériser l'épaisseur optimale d'un matériau semi-conducteur pour des applications photoélectrochimiques. Cette méthode offre de multiples avantages : avec une seule synthèse et une seule caractérisation, l'épaisseur optimale du film photoactif est déterminée. Ceci permet un gain important de temps et de matériel. De plus, le nombre de données acquises est important, ce qui garantit

la précision de la détermination. D'autre part, ce grand nombre de données est propice pour réaliser des simulations, à partir desquelles il est possible d'extraire les propriétés physiques d'absorbance et de diffusion des porteurs de charge en fonction des modifications des matériaux.

8. Bibliographie

- [1] G. Liu, L. Wang, C. Sun, X. Yan, X. Wang, Z. Chen, S. C. Smith, H.-M. Cheng, G. Q. Lu, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1266.
- [2] D. Kurita, S. Ohta, K. Sugiura, H. Ohta, K. Koumoto, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 096105.
- [3] T. Hitosugi, H. Kamisaka, K. Yamashita, H. Nogawa, Y. Furubayashi, S. Nakao, N. Yamada, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 111203.
- [4] G. Loget, S. So, R. Hahn, P. Schmuki, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17740.
- [5] J.-H. Ni, C. J. Frandsen, L.-H. Chen, Y.-Y. Zhang, J. Khamwannah, G. He, T.-T. Tang, S. Jin, *Adv. Eng. Mater.* **2013**, *15*, 464.
- [6] G. L. Chiarello, A. Zuliani, D. Ceresoli, R. Martinazzo, E. Selli, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1345.
- [7] T. Cottineau, H. Cachet, V. Keller, E. M. M. Sutter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 31469.
- [8] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2904.
- [9] F. Gelb, Y.-C. Chueh, N. Sojic, V. Keller, D. Zigah, T. Cottineau, *Sustain. Energy Fuels* **2019**.
- [10] C. B. D. Marien, T. Cottineau, D. Robert, P. Drogui, *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *194*, 1.
- [11] X. Zhang, K. Huo, L. Hu, Z. Wu, P. K. Chu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 2771.
- [12] D. Zigah, J. Rodríguez-López, A. J. Bard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12764.
- [13] D. Zigah, E. Lojou, A. Poulpiquet, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 5524.
- [14] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9385.
- [15] S. P. Albu, P. Roy, S. Virtanen, P. Schmuki, *Isr. J. Chem.* **2010**, *50*, 453.
- [16] K. Yasuda, J. M. Macak, S. Berger, A. Ghicov, P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, C472.
- [17] J. M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *621*, 254.
- [18] J. V. Pasikhani, N. Gilani, A. E. Pirbazari, *Nano-Struct. Nano-Objects* **2016**, *8*, 7.
- [19] C.-C. Chen, S.-J. Hsieh, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, K125.
- [20] W. Wei, S. Berger, C. Hauser, K. Meyer, M. Yang, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1184.
- [21] K. Shankar, G. K. Mor, H. E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 065707.
- [22] G. D. Sulka, J. Kapusta-Kołodziej, A. Brzózka, M. Jaskuła, *Electrochimica Acta* **2013**, *104*, 526.
- [23] J. Kim, B. Kim, C. Oh, J. Ryu, H. Kim, E. Park, K. No, S. Hong, *Sci. Rep.* **2018**, *8*.
- [24] D. Kowalski, J. Mallet, J. Michel, M. Molinari, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6655.
- [25] X. Wang, Y. Li, H. Song, Y. Huang, R. Su, F. Besenbacher, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 18333.
- [26] R. P. Lynch, A. Ghicov, P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, G76.
- [27] K. Michalow, D. Flak, A. Heel, M. Parlinska-Wojtan, M. Rekas, T. Graule, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2012**, *19*, 3696.
- [28] W. Wang, X. Feng, C. Luan, J. Ma, *Ceram. Int.* **2018**, *44*, 2432.
- [29] J. Wang, K. Tapio, A. Habert, S. Sorgues, C. Colbeau-Justin, B. Ratier, M. Scarisoreanu, J. Toppari, N. Herlin Boime, J. Bouclé, *Influence of Nitrogen Doping on Device Operation for TiO₂-Based Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: Photo-Physics from Materials to Devices*, **2016**.
- [30] C. O. Ayieko, R. J. Musembi, S. M. Waita, B. O. Aduda, P. K. Jain, *Int. J. Energy Eng.* **2012**, *2*, 67.
- [31] T. M. Breault, B. M. Bartlett, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8611.
- [32] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 252101.
- [33] C. Das, P. Roy, M. Yang, H. Jha, P. Schmuki, *Nanoscale* **2011**, *3*, 3094.
- [34] K. Yamanaka, T. Morikawa, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1286.

Conclusion générale et perspectives

Parmi les alternatives aux ressources fossiles, l'énergie solaire est l'un des candidats prometteurs, car elle délivre sur terre environ 1200 fois plus d'énergie par année que la consommation humaine annuelle. Un vecteur d'énergie prometteur pour l'exploitation de lumière solaire est l'hydrogène, par le procédé de *water-splitting*. L'hydrogène possède une densité énergétique supérieure aux carburants traditionnels et a l'avantage de ne pas générer de CO₂ lors de sa combustion. Le principe de la dissociation de l'eau est d'utiliser un semi-conducteur capable, par absorption de la lumière, de générer des paires e^-/h^+ , qui peuvent réaliser les réactions d'oxydo-réduction de l'eau. Pour cette application, le TiO₂ est l'un des matériaux les plus utilisés de par sa grande stabilité à la photo-corrosion, son coût compétitif, sa synthèse modulable, sa non-toxicité et ses bonnes propriétés photocatalytiques. Toutefois son absorption lumineuse est limitée au domaine de l'UV du fait de son large *band gap* (≥ 3 eV).

Après avoir introduit le concept de la dissociation de l'eau photoactivée reposant sur les matériaux semi-conducteurs, nous avons passé en revue les différentes propriétés requises d'une photoanode pour une application PEC : (1) absorber le spectre solaire efficacement, (2) avoir une bonne position de ses bandes par rapport au couple de l'eau, (3) avoir de bonnes propriétés électroniques : séparer et utiliser les charges efficacement, (4) être stable dans le temps et (5) avoir un prix abordable et une synthèse facile. Les différentes modifications apportées au TiO₂, afin d'améliorer ces propriétés pour satisfaire ces prérequis, ont été présentées : (1) la nanostructuration du matériau, (2) le dopage chimique du matériau (stratégie de co-alliage) et (3) l'optimisation des dimensions de la couche d'oxyde.

L'objectif de cette thèse est de caractériser l'impact des modifications morphologiques et électroniques sur l'efficacité de photoconversion d'une couche d'oxyde de TiO₂.

Le dopage permet d'étendre son absorption de la lumière au visible et de modifier chimiquement le matériau par dopage. Néanmoins par cette modification, plusieurs propriétés du matériau sont changées notamment l'absorption du matériau et la diffusion des porteurs de charges. Or ces deux dernières propriétés sont déterminantes pour l'épaisseur optimale du matériau permettant d'obtenir le meilleur rendement PEC. Il existe un grand nombre de combinaisons possibles de dopage (nature et concentration des espèces dopantes) pour le TiO₂. En conséquence, l'optimisation du matériau dopé, par les moyens conventionnels (voltamétrie cyclique et rendement quantique externe), résulterait en une étude paramétrique coûteuse en temps et en matériel. C'est pourquoi nous avons visé à développer une méthode qui permet de caractériser rapidement l'épaisseur optimale d'un matériau.

Nous avons utilisé l'anodisation électrochimique d'une feuille métallique pour réaliser la nanostructuration du TiO₂, qui permet d'obtenir des nanotubes alignés verticalement à leur support métallique. Cette synthèse est facilement mise en œuvre et offre la possibilité de varier différents paramètres pour contrôler la morphologie finale des nanotubes. Les différents paramètres de synthèse des nanotubes utilisés durant ces travaux ont été présentés, ainsi que les traitements thermiques permettant une cristallisation du TiO₂ amorphe. En vue des nombreuses variations des paramètres de synthèse (compositions d'électrolyte, différents métaux anodisés), nous avons préféré de nous référer à la densité de charge passée durant la synthèse pour contrôler les morphologies des nanotubes, plutôt que le temps d'anodisation, car la densité de charge est reliée à la quantité de TiO₂ formée durant la synthèse. Une étude de l'influence de la densité de charge appliquée durant la synthèse sur la longueur des NTs a été menée. Il a été observé que la relation entre les deux est linéaire avec un coefficient de 762 nm.C⁻¹.cm⁻². La caractérisation en microscopie électronique à balayage a permis d'observer que seule la longueur des nanotubes évolue avec la densité de charge appliquée et que le diamètre externe des nanotubes reste constant à 100 ±10 nm.

Les analyses de diffraction des rayons X ont indiqué que les nanotubes de TiO₂ calcinés à 500°C présentent comme phase cristalline principale l'anatase, ainsi qu'une faible proportion de rutile. Le fait que les échantillons soient principalement cristallisés en anatase est favorable pour une application PEC, car celle-ci possède de meilleures propriétés électroniques que le rutile.

Des échantillons possédant des longueurs différentes de NTs ont été analysés par la technique de mesure photoélectrochimique de voltamétrie cyclique. Les rendements électrochimiques des échantillons en fonction de la longueur de nanotubes ont été déterminés. Il a été déduit que la longueur optimale pour nos TiO₂-NTs est de 4 μm, avec un rendement de η= 0,2% pour un potentiel appliqué de +0,5V. Cette longueur optimale de 4 μm a été confirmée par mesures de rendements quantiques externes. Par ailleurs, les spectres EQE en fonction de la longueur d'onde d'irradiation, ont été utilisés pour estimer le *band gap* des TiO₂-NTs, qui a été mesuré à 3,15 eV, donc ils absorbent principalement l'UV. C'est pourquoi nous avons employé par la suite une stratégie de co-alliage, qui vise à étendre la photoréponse du matériau dans le visible. Le principe de cette stratégie est d'insérer en quantité stœchiométrique un dopage anionique et un dopage cationique, afin d'équilibrer les charges finales dans la structure du TiO₂ et de limiter les défauts. Différentes voies de dopage de nanotubes de TiO₂ par des espèces anioniques et cationiques ont été discutées, puis les protocoles employés pour réaliser le dopage de nos matériaux ont été décrits. Le dopage cationique a été réalisé en anodisant des feuilles métalliques d'alliage (Ti-Ta ou Ti-Nb ; 5%) et le dopage anionique visant à insérer les espèces N³⁻ dans le TiO₂ a été fait par traitement thermique des nanotubes amorphes sous atmosphère d'ammoniac.

La microscopie électronique à balayage a révélé que les longueurs et diamètres des NTs entre les échantillons non-dopés, dopés et co-alliés sont comparables. Les propriétés optoélectroniques des différents matériaux ont été observées par spectrométrie UV-vis et il a été vu que les matériaux co-alliés présentent un front d'absorption dans le visible. Les *band gaps* optiques ont été déterminés avec la loi de Tauc et les résultats démontrent que les matériaux co-alliés ont un *band gap* réduit par rapport au TiO₂ non-dopé ou dopé cationiquement. La structure cristalline des différents dopages indique que l'insertion d'un dopant cationique inhibe la transition de la phase anatase vers le rutile et le même effet a été constaté pour le dopage anionique. La phase cristalline majoritaire observée pour tous les matériaux est donc toujours l'anatase. Les variations des paramètres de maille du matériau par l'insertion de dopants ont été déterminées par la méthode Le Bail. Il a été constaté que la maille est élargie pour les matériaux co-alliés, comparée au TiO₂ non-dopé. Cet élargissement a été attribué à l'insertion des espèces Nb et Ta, démontrant que ces dernières sont bien intégrées dans la structure du matériau. La spectroscopie de photoélectrons X réalisée pour caractériser la composition chimique superficielle de nos échantillons a confirmé la présence d'espèces de dopant cationique M⁵⁺ (M= Ta ou Nb) dans le TiO₂. Il a par ailleurs été vu que la surface des matériaux est modifiée chimiquement lors des mesures PEC, diminuant la concentration des N³⁻ à la surface du matériau. Il a été observé que dans le cas d'un co-alliage, l'insertion de l'azote à la position substitutionnelle est favorisée par rapport à un monodopage anionique, suggérant que cette dernière est facilitée par la présence de M⁵⁺.

Les réponses photoélectrochimiques des matériaux non-dopés, dopés et co-alliés ont été observées par voltamétrie cyclique et par mesures de rendement quantique externe. Les échantillons co-alliés présentent une amélioration significative de leurs activités sous lumière visible comparées aux autres matériaux. La stratégie de co-alliage a donc fonctionné et les propriétés d'absorption du matériau sont donc bien modifiées par l'insertion de dopants. D'autre part, l'activité des matériaux co-alliés dans le domaine UV a également été impactée et nous avons émis l'hypothèse que la diffusion des porteurs de charge est aussi modifiée par l'insertion de dopant. Le dopage va donc modifier la longueur optimale des NTs, qui est un compromis entre ces deux propriétés.

Sachant qu'il existe de nombreuses combinaisons possibles de dopage (natures et concentrations des espèces dopantes), une méthode permettant de caractériser rapidement l'épaisseur optimale du film de NTs a dû être développée. Cette méthode nécessite deux éléments : l'obtention d'un gradient de longueur de nanotubes sur une seule électrode et une analyse photoélectrochimique localisée et mobile.

La synthèse innovante du gradient de longueur de nanotubes consiste à anodiser une électrode métallique, en faisant varier son temps d'immersion dans l'électrolyte de synthèse le long de son axe vertical. Les résultats d'une électrode avec un gradient obtenu dans les

mêmes conditions d'anodisation qu'une référence montrent qu'il est possible d'obtenir des TiO₂-NTs allant jusqu'à 6 µm sur une unique photoanode. Le diamètre de ces nanotubes ne varie pas en fonction de leurs longueurs avec une moyenne de 102 ±10 nm. La relation entre la longueur de NTs et la densité de charge appliquée durant la synthèse est similaire à celle de l'électrode de référence, impliquant que les morphologies des nanotubes des gradients de longueur et des électrodes avec une longueur constante de NTs sont comparables pour des conditions de synthèse identiques.

Le système d'analyses photoélectrochimiques localisées, développé durant cette thèse, permet de choisir la taille du *spot* (entre 0,40 et 2,10 ±0,01 mm de rayon), sa densité de puissance lumineuse (de 1,3 à 140 mW.cm⁻² pour 365 nm), ainsi que la longueur d'onde d'illumination en interchangeant les LED. La photoréponse de ce système est cohérente aux mesures de rendements quantiques externes. Après avoir vérifié que la photoréponse des TiO₂-NTs sous illumination localisée est linéaire en fonction de la puissance lumineuse, la photoconversion d'une électrode d'une longueur de nanotubes unique a été observée en fonction de la position d'illumination, résultant en un photocourant produit constant. L'électrode sans gradient est donc homogène et il en a été déterminé une incertitude de mesure.

Après la calibration des paramètres d'observation, une VaTLE a été caractérisée avec le système localisé. L'épaisseur optimale de la couche d'oxyde a été trouvée pour des TiO₂-NTs d'une longueur de 4575 ±625 nm. Cette longueur optimale déterminée est cohérente avec celle obtenue avec l'étude précédente faite avec plusieurs électrodes de longueur de NTs constante. Cette méthode permet, avec une seule synthèse et une seule mesure, d'obtenir l'épaisseur optimale d'un matériau de manière plus précise, avec plus de points de données et moins de temps que l'approche classique avec plusieurs électrodes. Cette méthode est donc plus efficace et permet à la fois un gain de temps et de matériels.

En parallèle, un échantillon de gradient de longueur a été caractérisé par *Scanning photoelectrochemical microscopy*, une autre caractérisation localisée, avec une meilleure résolution spatiale. L'épaisseur optimale du film de nanotubes a été déterminée à 4325 ±275 nm, ce qui a permis d'affiner la longueur optimale de nos nanotubes. Par ailleurs, la mesure SPECM s'est montrée être une technique efficace pour la caractérisation de défauts. La cartographie de la photoréponse de l'échantillon en fonction de la position illuminée, ouvre des perspectives pour la compréhension des phénomènes de dégradation et le diagnostic de la surface des semi-conducteurs pour une application PEC.

Ensuite, nous avons cherché à obtenir sur une électrode VaTLE une longueur maximale de TiO₂-NTs plus élevée. Différents paramètres de synthèse ont été étudiés, comme le potentiel appliqué, les teneurs en H₂O ou NH₄F et la température de l'électrolyte. Le résultat de cette étude a montré qu'il était possible d'obtenir un gradient allant de 0 à 10 µm sur une

longueur de 10 mm, pour une anodisation à 45 V dans un électrolyte à 25°C composé de 2%_vH₂O et 0,45%_m de NH₄F. Cette valeur correspond à deux fois la taille maximum des gradients synthétisés à partir des conditions de référence.

Avec les conditions de synthèse améliorées, des VaTLE de TiO₂, TiO₂-N, TiO₂-Nb, TiO₂-(Nb,N), TiO₂-Ta et TiO₂-(Ta,N) ont été réalisées. Toutes ces électrodes ont montré un gradient de NTs allant d'une longueur de 0 à plus de 14 μm. Les coefficients de croissance pour les synthèses à partir des différentes feuilles métalliques Ti, Ti-Nb et Ti-Ta ont respectivement été déterminées à 965, 1080 et 1125 nm.C⁻¹.cm². Ces valeurs relativement proches, montrent une fois de plus que les morphologies des nanotubes entre matériaux dopés et non-dopés obtenus par anodisation sont comparables.

Les gradients optimisés de longueur de NTs de différents matériaux (non-dopés, dopés et co-alliés) ont ensuite été observés aux longueurs d'onde 365 et 420 nm. La longueur optimale des nanotubes, déterminée pour chaque matériau, varie en fonction du type de dopage.

La détermination rapide avec le système localisé a permis de constater que la longueur optimale des nanotubes est d'environ 3 μm pour les matériaux co-alliés. Pour vérifier ces résultats, deux électrodes de TiO₂-(Nb,N) ayant une longueur constante de nanotubes de 3 et 6 μm ont été synthétisées. Ces électrodes de longueurs de NTs constantes de TiO₂-(Nb,N) ont ensuite été caractérisées par la mesure EQE et les résultats confirment que la longueur de nanotubes de 3 μm présente de meilleures performances photoélectrochimiques.

Enfin, grâce aux nombreux points de données obtenues par la méthode d'analyse localisée, il a pu être possible de réaliser des modélisations. Les propriétés physiques d'absorption et de diffusion des électrons dans les matériaux ont été affinées dans un modèle qui a permis d'estimer leur évolution en fonction du dopage. D'après la simulation à 365 nm, des tendances cohérentes ont pu être identifiées : le dopage anionique améliore le coefficient d'absorption des matériaux, mais en contrepartie la longueur de diffusion des électrons diminue. Le dopage des nanotubes de TiO₂ par les espèces Ta ou Nb améliore leur conductivité. D'autre part, il a été extrait à partir de la simulation une longueur optimale pour les différents nanotubes, qui est cohérente avec celle déterminée expérimentalement.

Pour conclure, la méthode de caractérisation rapide de la longueur optimale, développée durant ces travaux, permet d'acquérir un grand nombre de données en une seule mesure sur une unique photoanode. L'épaisseur optimale de la couche d'oxyde a été caractérisée pour tous nos matériaux non-dopés, dopés et co-alliés et il est constaté qu'elle varie en fonction du dopage. Une modélisation de ces données permet de déterminer les propriétés du matériau. Il a été mis en évidence que le type de dopage utilisé influe sur les

propriétés d'absorption et de diffusion des porteurs de charges, et donc sur l'épaisseur optimale du film de nanotubes.

Afin de compléter ces travaux, il serait intéressant de caractériser les différents matériaux non-dopés, dopés et co-alliés obtenus par des mesures de conductivité à différentes épaisseurs de film de nanotubes. Ainsi, des informations sur la diffusion des porteurs de charges en fonction du dopage seraient obtenues, ce qui permettrait de pouvoir comparer ces valeurs expérimentales aux valeurs théoriques extraites à partir de la simulation. D'autre part, des mesures plus poussées de l'absorption du matériau pourraient permettre de voir si le coefficient d'absorption estimé par la simulation correspond à ceux réels de nos matériaux. Par ailleurs, réaliser des matériaux co-alliés avec différentes concentrations de dopage anionique, ainsi que de déterminer leurs impacts sur le photocourant, pourrait permettre une optimisation de notre photoanode. Cependant, l'insertion d'azote est difficilement contrôlable par un traitement thermique sous atmosphère d'ammoniac. De plus, varier la température de traitement thermique impacterait sur la cristallinité du TiO_2 , en modifiant le ratio entre les phases rutile et anatase. Ce qui modifie aussi les propriétés électroniques du matériau et la distance de diffusion des porteurs de charge. Une solution serait d'utiliser d'autres voies d'introduction de l'azote dans les nanotubes, par exemple en utilisant d'autres précurseurs azotés tel que l'urée.

La méthode présentée dans ces travaux est performante, rapide et ouvre des perspectives pour diverses applications.

Le SPECM s'avère être une technique efficace pour une cartographie d'un matériau avec une haute résolution. Il offre la possibilité de caractériser des surfaces de matériaux et d'analyser leurs efficacités pour la photoélectrolyse de l'eau ou la dégradation de polluants organique. Le SPECM permet de détecter et quantifier les radicaux hydroxyles photogénérés par illumination, ainsi que d'observer leurs cinétiques réactions avec les couples rédox des espèces présentes dans l'électrolyte (ex : CH_3OH , H_2O , ...). D'autre part, le SPECM présente un bon potentiel pour analyser les défauts d'un matériau photoactif et de réaliser des diagnostics sur des photoanodes.

Les gradients de nanotubes obtenus en une seule synthèse offrent plusieurs possibilités. Pour la caractérisation la photoconversion des nanotubes en fonction de leur longueur, il serait intéressant de caractériser les gradients avec différentes longueurs d'onde et différentes puissances d'illumination pour observer si la longueur de diffusion des électrons évolue. D'autre part, d'autres types de co-alliage peuvent être synthétisés et caractérisés pour en déterminer l'épaisseur optimale. Il serait possible d'anodiser des feuilles d'alliages de Ti-Mo ou Ti-W d'une manière similaire à celle présentée dans ces travaux. Ces dopages cationiques, combinés à un dopage à l'azote devraient être un bon choix pour de faibles quantités de dopant dans la structure du TiO_2 d'après Yin et *al.*

Par ailleurs, avec une méthode d'analyse photoélectrochimique localisée il serait possible de déterminer un optimum de concentration d'un gradient de dépôt de catalyseur. Une déposition électrochimique pourrait permettre d'obtenir un gradient de concentration de catalyseur, en variant le temps d'exposition de l'échantillon à la solution de dépôt contenant le précurseur, avec un système de pompe similaire à la synthèse de VaTLE.

D'autre part, il serait possible de faire une combinaison des gradients d'épaisseur et de catalyseur. Un gradient à 2 dimensions pourrait être obtenu, en variant l'épaisseur du matériau selon un axe de l'échantillon et en déposant perpendiculairement à celui-ci, un gradient de concentration de catalyseur. Une cartographie par technique localisée de ce type de gradient 2D pourrait permettre, en une seule mesure, d'obtenir la concentration optimale de catalyseur à déposer sur un matériau d'une épaisseur définie, et ainsi d'optimiser plusieurs paramètres à la fois.

Enfin, ces méthodes de synthèse de gradient de longueur, de déposition de gradient de catalyseur et d'analyses photoélectrochimiques localisés pourraient être appliquées à plusieurs matériaux photoactifs, permettant une optimisation du rendement de photoconversion pour différentes photoélectrodes.

Annexes

Liste des annexes

I.	Fiche de diffractions des rayons X du Ti- α (COD 9016190) :.....	151
II.	Fiche de diffraction des rayons X de TiO ₂ -anatase (COD 7206075) :.....	152
III.	Fiche de diffraction des rayons X de TiO ₂ -rutile (COD 9007531) :.....	153
IV.	Relation entre surface des nanotubes et courant associé à l'insertion de protons	154
V.	Résultats XPS des échantillons non dopés, dopés et co-allié	155
VI.	Tableaux d'attributions et paramètres de déconvolution XPS des échantillons TiO ₂ , TiO ₂ -Ta et TiO ₂ -(Nb,N) ^{BIS}	156
VII.	Mesures photoélectrochimiques de rendement quantique externe des échantillons de TiO ₂ non-dopés, dopés et co-alliés	157
VIII.	Mesure photoélectrochimique localisée des gradients de longueurs d'échantillons de TiO ₂ non-dopés, dopés et co-alliés	158
IX.	Mesures photoélectrochimiques de voltamétrie cyclique des échantillons TiO ₂ 4,8 μm , TiO ₂ -(Nb,N) 3 μm et TiO ₂ -(Nb,N) 6 μm	159

I. Fiche de diffractions des rayons X du Ti- α (COD 9016190) :

Fiche : COD 9016190

Name: **Titanium- α**

Lattice : Hexagonal

S.G. : P 63/m m c (194)

a=b= 2,950

c= 4,680

d	2 θ	I fix	h	k	l
2,55480	35,097	255	1	0	0
2,34000	38,439	256	0	0	2
2,24240	40,182	999	1	0	1
1,72560	53,025	128	0	1	2
1,47500	62,965	134	1	1	0
1,33140	70,699	130	0	1	3
1,27740	74,173	18	2	0	0
1,24780	76,242	131	1	1	2
1,23230	77,378	93	2	0	1
1,17000	82,352	17	0	0	4
1,12120	86,791	21	2	0	2
1,06380	92,788	18	0	1	4

Radiation wavelength : 1,54060

Primary Reference : Glavatskikh S. F., Gorshkov A. I., "Natural analog of alphas-titanium in the exhalation products of the Great Tolbachik Fissure Eruption (Kamchatka)", Doklady Akademii Nauk SSSR 327 (1992) 123-127.

II. Fiche de diffraction des rayons X de TiO₂-anatase (COD 7206075) :

Fiche : COD 7206075

Name: **Anatase**

Lattice : Tetragonal

S.G. : I 41/a m d (141)

a=b= 3,785

c= 9,520

d	2θ	I fix	h	k	l
3,51720	25,302	1000	0	1	1
2,43170	36,936	66	0	1	3
2,37990	37,770	210	0	0	4
2,33290	38,561	65	1	1	2
1,89250	48,037	271	0	2	0
1,70090	53,857	168	0	1	5
1,66660	55,058	162	1	2	1
1,49350	62,098	27	1	2	3
1,48130	62,667	130	0	2	4
1,36480	68,722	49	1	1	6
1,33820	70,287	60	2	2	0
1,27980	74,011	4	0	1	7
1,26500	75,025	89	1	2	5
1,25070	76,034	23	0	3	1
1,18990	80,687	4	0	0	8
1,17240	82,147	6	0	3	3
1,16640	82,662	45	2	2	4
1,16080	83,149	15	1	3	2
1,06020	93,198	5	1	2	7
1,05170	94,182	21	0	3	5
1,04340	95,167	24	2	3	1
1,01870	98,254	17	0	1	9
1,00740	99,750	10	0	2	8

Radiation wavelength : 1,54060

Primary Reference : Rezaee Masih, Mousavi Khoie Seyyed Mohammad, Liu Kun Hua, "The role of brookite in mechanical activation of anatase-torutiletransformation of nanocrystalline TiO₂: An XRD and Raman spectroscopyinvestigation", CrystEngComm 13(16) (2011) 5055.

III. Fiche de diffraction des rayons X de TiO₂-rutile (COD 9007531) :

Fiche : COD 9007531

Name: **Rutile**

Lattice : Tetragonal

S.G. : P 42/m n m (136)

a=b= 4,594

c= 2,959

d	2θ	I fix	h	k	l
3,24850	27,434	1000	1	1	0
2,48760	36,077	446	1	0	1
2,29700	39,188	68	2	0	0
2,18750	41,236	181	1	1	1
2,05450	44,040	66	1	2	0
1,68760	54,316	542	2	1	1
1,62430	56,619	159	2	2	0
1,47940	62,756	75	0	0	2
1,45280	64,040	75	1	3	0
1,42380	65,506	6	2	2	1
1,36000	68,999	188	3	0	1
1,34640	69,796	92	1	1	2
1,30410	72,410	10	3	1	1
1,27420	74,391	2	2	3	0
1,24380	76,532	20	2	0	2
1,20060	79,822	11	2	1	2
1,17030	82,327	39	3	2	1
1,14850	84,242	26	4	0	0
1,11420	87,474	9	1	4	0
1,09370	89,547	63	2	2	2
1,08280	90,697	35	3	3	0
1,04270	95,251	61	4	1	1
1,03660	95,993	46	3	1	2
1,02730	97,151	27	2	4	0

Radiation wavelength : 1,54060

Primary Reference : Baur W. H., Khan A. A.,

"Rutile-type compounds. IV.SiO₂, GeO₂ and a comparison with other rutile-type structures",
Acta Crystallographica, Section B 27(11) (1971)
2133-2139.

IV. Relation entre surface des nanotubes et courant associé à l'insertion de protons

Lors du balayage aux potentiels $< 0,2$ V vs. RHE des échantillons de TiO_2 -NTs par voltamétrie cyclique, il a été observé que les courants produits varient selon la longueur de nanotubes de l'échantillon observé. Ce courant a été attribué à l'insertion de protons dans les nanotubes, qui est réversible et il devrait donc être dépendant de la surface exposée des NTs à l'électrolyte.

Il a été tracé sur la **Figure annexe 1**, la quantité de charge passée lors des CV en fonction de la surface calculée des nanotubes. La densité de charge a été déterminée en intégrant l'aire sous les courbes CV en fonction du temps de balayage. La surface des nanotubes a été déterminée à partir de leurs longueurs, diamètre interne et diamètre externe, en considérant les surfaces internes et externes des nanotubes, avec un alignement hexagonal compact.^[1,2]

Il semble effectivement y avoir une relation entre le courant observé par CV et la surface des nanotubes, confirmant que ce courant est associé à l'insertion/désinsertion de protons dans le TiO_2 .

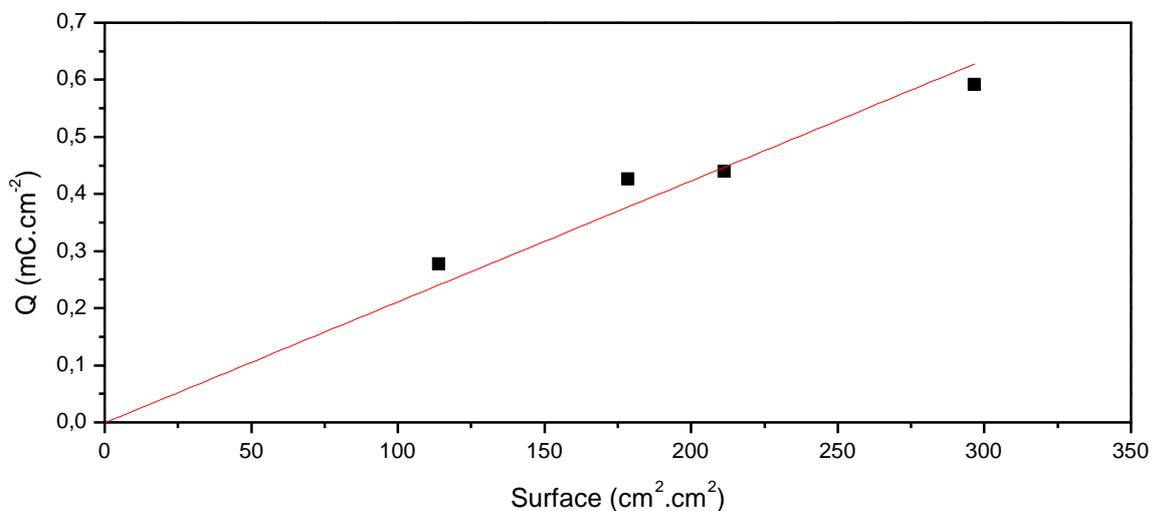


Figure annexe 1 : Densités de charges calculées à partir des mesures de voltamétrie cyclique représentées en fonction de la surface des nanotubes observés de 2,4 ; 2,7 ; 4,0 et 5,0 μm .

- [1] A. G. Kontos, A. Katsanaki, T. Maggos, V. Likodimos, A. Ghicov, D. Kim, J. Kunze, C. Vasilakos, P. Schmuki, P. Falaras, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *490*, 58.
- [2] A. G. Kontos, A. I. Kontos, D. S. Tsoukleris, V. Likodimos, J. Kunze, P. Schmuki, P. Falaras, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 045603.

V. Résultats XPS des échantillons non dopés, dopés et co-allié

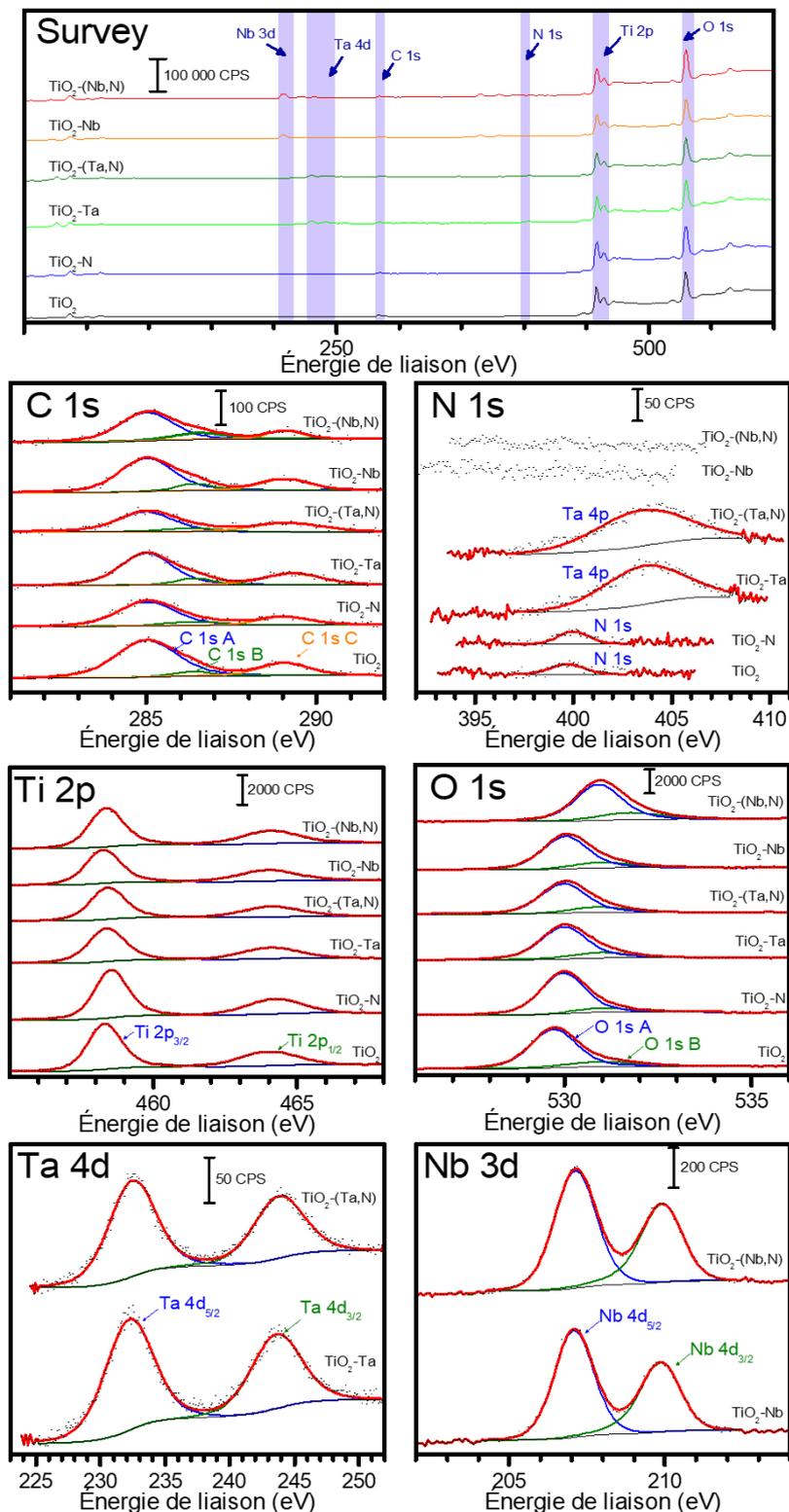


Figure annexe 2 : Spectres XPS large et des régions C 1s, N 1s, Ti 2p, O 1s, Nb 3d et Ta 4d des échantillons non-dopés, dopés et co-alliés. Pour les spectres des régions, les points noirs sont les données expérimentales, le rouge est le résultat de la déconvolution et le vert, bleu et orange sont les contributions.

VI. Tableaux d'attributions et paramètres de déconvolution XPS des échantillons TiO₂, TiO₂-Ta et TiO₂-(Nb,N)^{BIS}

Tableau annexe 1 : Tableau d'attribution pour le TiO₂

Eléments	Position	FWHM	Taux (%)	Attribution
O 1s			62,4	
O1s A	529,8	1,44	52,3	Ti-O
O1s B	531,1	2,23	10,2	-OH
Ti 2p 3/2	458,8	1,36	27,0	Ti ⁴⁺
C 1s			10,1	
C 1s A	285,0	2,12	7,5	C-C et C-H
C1s B	286,4	1,25	0,6	C-O
C1s C	289,1	1,70	2,0	C=O
N 1s	400,2	1,97	0,4	N position interstitielle

Tableau annexe 2 : Tableau d'attribution pour le TiO₂-Ta

Eléments	Position	FWHM	Taux (%)	Attribution
O 1s			62,2	
O1s A	530,0	1,45	51,3	Ti-O
O1s B	531,1	1,73	10,7	-OH
Ti 2p 3/2	458,8	1,46	24,6	Ti ⁴⁺
C 1s			9,9	
C 1s A	285,0	1,82	6,5	C-C et C-H
C1s B	286,4	1,26	0,9	C-O
C1s C	289,3	1,99	2,5	C=O
Ta 4d 5/2	232,7	4,03	3,5	Ta ⁵⁺

Tableau annexe 3 : Tableau d'attribution pour le TiO₂-(Nb,N)^{BIS}

Eléments	Position	FWHM	Taux (%)	Attribution
O 1s			52,7	
O1s A	530,1	1,49	46,0	Ti-O
O1s B	531,0	1,90	6,7	-OH
Ti 2p 3/2	459,1	1,50	22,1	Ti ⁴⁺
C 1s			20,5	
C 1s A	285,0	1,79	16,2	C-C et C-H
C1s B	286,6	1,39	1,5	C-O
C1s C	289,3	3,02	2,8	C=O
N 1s			1,5	
N1s A	396,6	1,72	0,6	N position substitutionnelle
N1s B	400,0	1,56	0,9	N position interstitielle
Nb 3d 5/2	207,5	1,70	3,3	Nb ⁵⁺

VII. Mesures photoélectrochimiques de rendement quantique externe des échantillons de TiO_2 non-dopés, dopés et co-alliés

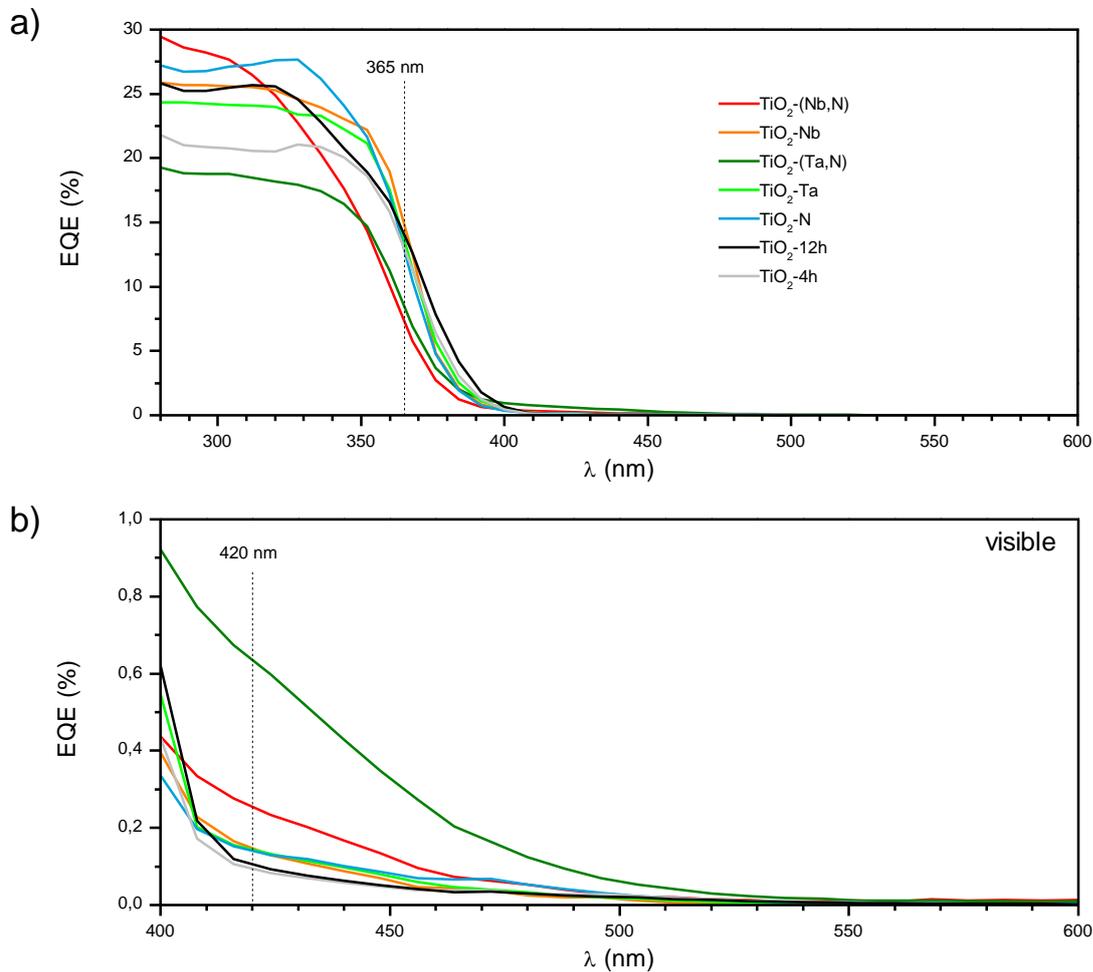


Figure annexe 3 : Spectres EQE des échantillons TiO_2 , TiO_2 -N, TiO_2 -Nb, TiO_2 -Ta, TiO_2 -(Nb,N) et TiO_2 -(Ta,N) a) de 280 à 600 nm et b) un agrandissement aux longueurs d'ondes visibles.

VIII. Mesure photoélectrochimique localisée des gradients de longueurs d'échantillons de TiO_2 non-dopés, dopés et co-alliés

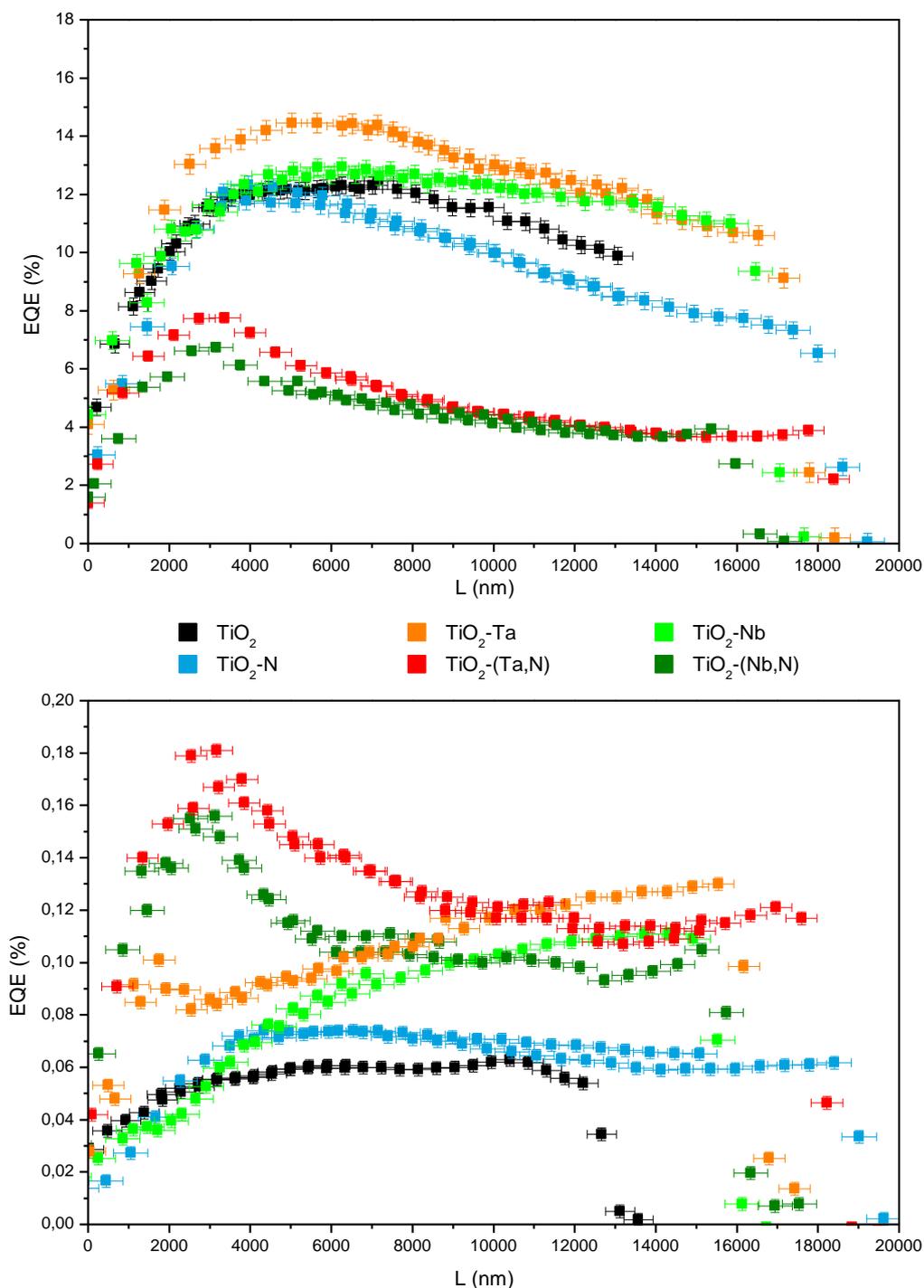


Figure annexe 4 : Résultats de la mesure localisée sur les gradients de longueur des nanotubes de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-Nb}$, $\text{TiO}_2\text{-Ta}$, $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ et $\text{TiO}_2\text{-(Ta,N)}$ avec l'EQE exprimé en fonction de la longueur des nanotubes sous illumination a) à 365 nm et b) à 420 nm.

IX. Mesures photoélectrochimiques de voltamétrie cyclique des échantillons TiO_2 4,8 μm , $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ 3 μm et $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ 6 μm

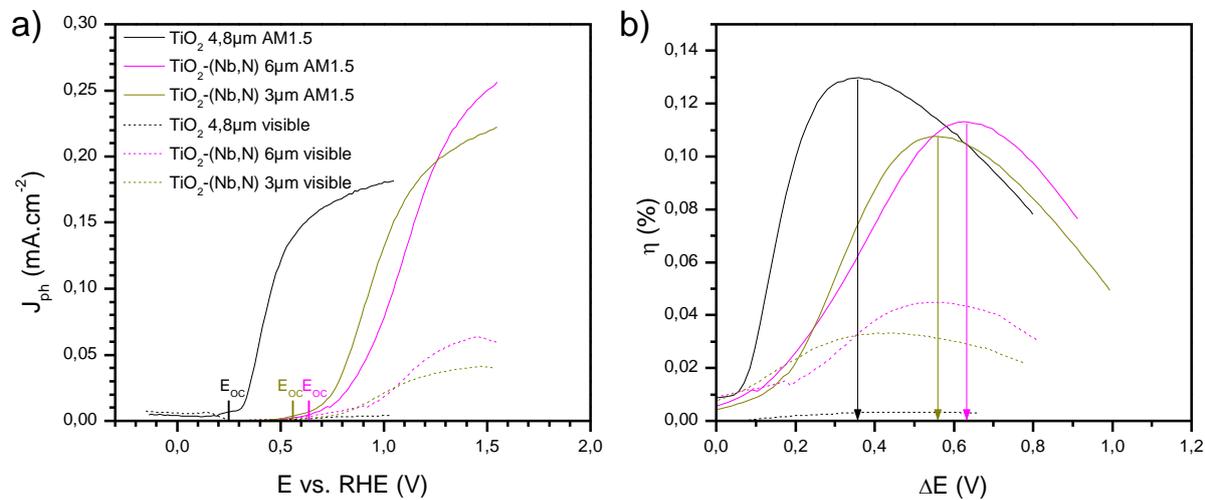


Figure annexe 5 : a) Résultats de voltamétrie cyclique et b) rendements photoélectrochimiques associés des échantillons TiO_2 4,8 μm , $\text{TiO}_2\text{-(Nb,N)}$ 3 μm et TiO_2 (Nb,N) 6 μm synthétisés à 45 V avec un électrolyte composé d'éthylène glycol contenant 2%v d' H_2O et 0,45% de NH_4F .

Développement d'une méthode de caractérisation photoélectrochimique localisée pour déterminer l'impact de modifications morphologiques et électroniques sur l'efficacité de photoconversion des nanotubes de TiO₂

Résumé

L'exploitation de l'énergie solaire permettrait de faire face au réchauffement climatique et à la demande grandissante d'énergie. L'énergie solaire peut être convertie directement en énergie chimique. Dans ce contexte, il est présenté une photoanode de TiO₂ capable, par l'absorption de lumière, de dissocier l'eau et de générer de l'hydrogène : un carburant.

Pour optimiser la photoconversion du matériau, le TiO₂ a été nanostructuré, afin d'améliorer l'utilisation des charges photogénérées et une stratégie de co-alliage a été employée pour étendre la photoréponse du matériau. Une morphologie de nanotubes a été obtenue par synthèse électrochimique. Les espèces anioniques (N³⁺) et cationiques (Nb⁵⁺/Ta⁵⁺) insérées dans la structure du TiO₂ ont permis au matériau d'absorber dans le visible, en modifiant ses propriétés électroniques. Cependant, leur modification influe aussi sur l'épaisseur optimale du matériau, qui donne le meilleur rendement de photoconversion. Afin de caractériser rapidement cette épaisseur optimale, une synthèse innovante d'un gradient de longueur de nanotubes, ainsi qu'un système d'analyse localisée ont été développés. Les résultats de la mesure localisée du gradient de longueur ont permis de caractériser efficacement et avec précision l'épaisseur optimale des différents matériaux dopés. Grâce au nombre important de données acquises avec cette méthode, une simulation a été réalisée, à partir de laquelle des informations sur les propriétés d'absorbance et de diffusion des porteurs de charge ont pu être obtenues pour les différents types de dopage.

Mots-clés : Photoélectrochimie, TiO₂, nanomatériaux, production H₂, synthèse électrochimique.

Résumé en anglais

The solar light has a great potential to face the challenge of clean energy production for limiting global warming. Solar energy can be directly converted into storable chemical energy. Therefore, this thesis presents a TiO₂ photoanode, which is able by light absorption to dissociate water and generate hydrogen: a solar fuel.

To optimize the photoconversion efficiency of the material, TiO₂ was nanostructured in order to improve the use of the photogenerated charges, and a co-alloy strategy was employed to extend the material's photo-response. Nanotubes morphology was obtained by an electrochemical synthesis. The anionic (N³⁺) and cationic (Nb⁵⁺/Ta⁵⁺) species inserted in TiO₂ structure allowed a visible light absorption, by modification of the material's electronics properties. However, their modifications influence the optimal thickness of the material, which gives the best photoconversion efficiency. To rapidly determine this thickness, a novel synthesis of a nanotubes length gradient and a local characterization were developed during these works. The local measurements of the length gradient allowed to determine quickly and accurately the optimal thickness of the different doped material. Thanks to the quantity of data acquired by the method, simulations were performed, which gave information about absorbance and charge carriers diffusion properties, for the different doped synthesized materials.

Keywords: Photoelectrochemistry, TiO₂, nanomaterials, H₂ production, electrochemical synthesis.