



ECOLE DOCTORALE 352

CINaM/UMR 7325

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de
docteur

Discipline : Physique et Science de la Matière

Spécialité : Matière Condensée et Nanosciences

Maïssa BARR

Titre de la thèse : Fonctionnalisation de surface par "Atomic Layer
Deposition" pour la réalisation de dispositifs électrochimiques de
stockage et de production de l'énergie.

Soutenance le 02/12/2016 devant le jury :

Michel CASSIR	Ecole nationale supérieure de chimie de Paris	Rapporteur
Philippe MIELE	Université de Montpellier 2	Rapporteur
Elena BARANOVA	Université d'Ottawa	Examinatrice
Philippe KNAUTH	Université d'Aix-Marseille	Examineur
Lionel SANTINACCI	Université d'Aix-Marseille	Co-directeur de thèse
Margrit HANBUCKEN	Université d'Aix-Marseille	Directrice de thèse

Table des matières

Introduction	1
1 Etat de l'art	5
1.1 Batteries Li-ion	6
1.1.1 Introduction	6
1.1.2 Types de batteries	6
1.1.3 Principe de fonctionnement	8
1.1.4 Grandeurs caractéristiques	9
1.1.5 Matériaux d'anode	11
1.1.6 Conclusion	14
1.2 Piles à combustible	14
1.2.1 Introduction	14
1.2.2 Les types de piles à combustible	15
1.2.3 Grandeurs caractéristiques	16
1.2.4 Principe de fonctionnement des piles à combustible à éthanol	17
1.2.5 Les catalyseurs à base de Pd	19
1.2.6 Le mécanisme réactionnel de l'électro-oxydation de l'éthanol sur le Pd	21
1.2.7 Conclusion	22
1.3 Cellules photoélectrochimiques	22
1.3.1 Introduction	22
1.3.2 Principe de fonctionnement	24
1.3.3 Grandeurs caractéristiques	27

1.3.4	Matériaux de photoélectrodes	29
1.3.5	Conclusion	32
2	Nanostructuration électrochimique de surfaces et fonction-	
	nalisation	33
2.1	Nanostructuration électrochimique	34
2.1.1	Introduction	34
2.1.2	Les membranes d'alumine poreuse	35
2.1.3	Les nanotubes de dioxyde de titane	42
2.2	Fonctionnalisation de Surfaces	
	Nanostructurées	55
2.2.1	Introduction	55
2.2.2	Principe général	56
2.2.3	Réacteurs ALD	58
2.2.4	Paramètres influents	58
2.2.5	Avantages et limites de l'ALD	62
2.3	Méthodes de caractérisations	64
2.4	Conclusion	65
3	Elaboration d'une anode hybride pour les batteries Li-ion	67
3.1	Introduction	68
3.2	Dépôt de SnO ₂	69
3.2.1	Paramètres expérimentaux	70
3.2.2	Analyse de la morphologie et de la structure	71
3.2.3	Analyse de la composition chimique	74
3.3	Caractérisations électrochimiques	75
3.4	Conclusion	80
4	Elaboration d'électrodes nanostructurées pour les piles à com-	
	bustibles	81
4.1	Introduction	82
4.2	Dépôt de Pd sur SnO ₂ /nt-TiO ₂	84
4.2.1	Paramètres expérimentaux	84
4.2.2	Analyse morphologique et structurale	85

4.2.3	Analyse chimique	89
4.3	Caractérisation électrochimique	91
4.3.1	Effet du recuit	93
4.3.2	Effet de la charge en Pd	94
4.3.3	Effet du dépôt de SnO_2	98
4.4	Conclusion	100
5	Fabrication d'une photocathode multimatériaux pour la production de dihydrogène	101
5.1	Introduction	102
5.2	Dépôt des films de NiO	103
5.2.1	Paramètres expérimentaux	103
5.2.2	Analyse morphologique et structurale	106
5.2.3	Analyse chimique	108
5.3	Dépôt des films de Sb_2S_3	110
5.3.1	Paramètres expérimentaux	110
5.3.2	Analyse morphologique et structurale	110
5.3.3	Analyse chimique	113
5.4	Caractérisation optique et photoélectrochimique	114
5.5	Conclusion	117
	Conclusion	119
A	Microscopie électronique à balayage	123
B	Microscopie électronique en transmission	127
B.1	Principe de fonctionnement et éléments du microscope	127
B.2	Préparation des échantillons	130
C	Diffraction de rayons X	133
C.1	Les rayons X	133
C.2	Méthode et mesures	134

D	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	137
D.1	Principe général	137
D.2	Processus d'excitation	138
D.3	Instrumentation	139

Table des figures

1.1	(a) Comparaison des différentes technologies de batteries en termes de densité d'énergie massique et volumique [10]. (b) Diagramme de Ragone permettant de comparer les performances énergétiques de différents systèmes [10].	7
1.2	Schéma du principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion [11].	8
1.3	Les différents types de matériaux d'anode pour les batteries Li-ion[13]	12
1.4	Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible directe à éthanol	18
1.5	(a) Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule photoélectrochimique. (b) Exemple d'une cellule photoélectrochimique à deux électrodes	25
1.6	Exemple d'une cellule photoélectrochimique selon le processus "Z-scheme"	26
1.7	Superposition des structures de bandes de différents matériaux et des potentiels redox pour la photodissociation de l'eau [54].	30
1.8	Superposition des structures de bandes de différents matériaux de cathode et des potentiels redox pour la photodissociation de l'eau [67].	32
2.1	Schéma de principe du procédé de double anodisation : (a) électropolissage, (b) 1 ^{re} anodisation (c), dissolution de la couche d'oxyde dans H ₂ CrO ₄ , (d) 2 ^e anodisation, (e) dissolution du substrat métallique, (f) ouverture des pores.	37

2.2	Images MEB d' Al_2O_3 . (a) AAM polydomaine et (b) AAM monodomaine après pré-structuration par LIL (d'après [102]). Les pointillés sur l'image (a) délimitent les domaines alors qu'ils indiquent le réseau hexagonal parfait induit par la pré-structuration sur l'image (b).	39
2.3	Correspondances entre la tension d'anodisation et d_i . Ce graphique permet de résumer les différentes géométries de la couche poreuse. Les symboles pleins et vides correspondent respectivement aux modes de croissance "douce" et "dure".	40
2.4	Diagramme décrivant les différentes géométries disponibles selon les modes d'anodisation : anodisation "douce" (rose) et anodisation "dure" (vert). Elargissement des géométries disponibles en utilisant la LPMA (bleu).	41
2.5	Schéma de principe de la formation des nanotubes de TiO_2 par oxydation anodique : (a) formation d'une couche de TiO_2 compacte, (b) piqûration de la couche de TiO_2 (c), élargissement des piqûres, croissance des pores, (d) dissolution interpore (e) élongation des nanotubes de TiO_2	43
2.6	Evolution de la densité de croissance lors de la formation des nanotubes de TiO_2 par oxydation anodique dans H_3PO_4 1M+ NaOH 1M + HF 0,5 % à 20 V pendant 1h	46
2.7	Images MEB de nanotubes de TiO_2 formés en milieu aqueux. L'image (a) montre une vue de dessus des tubes et l'insertion montre une vue de côté. L'image (b) montre le dessus et le fond des nanotubes.	47
2.8	Evolution du diamètre des nt- TiO_2 , formés en milieu aqueux, en fonction de la durée de la polarisation (a) et de la tension appliquée (b). (c) montre l'évolution de la longueur des nt- TiO_2 en fonction de la durée d'anodisation.	48

2.9	Images MEB (a) et MET (b) de nanotubes de TiO_2 formés dans l'éthylène glycol ($U = 60 \text{ V}$, NH_4F 0,5% + H_2O 1%). Les encarts présentés en (a) et (b) montrent respectivement une coupe MEB et une vue de dessous. (c) Evolution de L_t en fonction de la durée d'anodisation.	49
2.10	(a) Images MEB de nt- TiO_2 formés dans le glycérol ($U = 60 \text{ V}$, NH_4F 1,3% + H_2O 5%). (b) Evolution de la densité de courant en fonction de la teneur en H_2O dans la solution.	49
2.11	Images MEB de nt- TiO_2 formés dans le glycérol ($U = 60 \text{ V}$, NH_4F 1,3% + H_2O 5%).(a) 1h (b)3h et (c) 5h. (d) Evolution du diamètre (en rouge) et de la longueur (en bleu) en fonction du temps d'anodisation	50
2.12	Images MEB de nt- TiO_2 formés dans le glycérol ($U = 60 \text{ V}$, NH_4F 1,3% + H_2O 5%).(a) 20 V (b) 60 V et (c) 90 V. (d) Evolution du diamètre en fonction du potentiel d'anodisation	51
2.13	Vues de dessus de nt- TiO_2 élaborés dans le dans l'éthylène glycol ($U = 60 \text{ V}$, NH_4F 0,5% + H_2O 1%) : (a) après anodisation de 30 min, (b) après anodisation 15 min et immersion dans HF 1% 90s et (c) après anodisation 30 min et immersion dans HF 1% 90s, (d) après anodisation 1 h et immersion dans HF 1% 90s.	52
2.14	Vues de dessus de nt- TiO_2 élaborés dans le glycérol ($U = 60 \text{ V}$, NH_4F 1,3% + H_2O 5%) : (a) après anodisation, (b) après anodisation et immersion dans l'isopropanol et (c) après anodisation, immersion dans l'isopropanol sous ultra-sons.	53
2.15	Diffractogrammes X montrant l'évolution de la structure cristalline des nt- TiO_2 en fonction de la durée (30 min, 2 et 4 h) de recuit à $T = 450^\circ\text{C}$	54

2.16	Schéma de principe de l'ALD : exemple du dépôt d' Al_2O_3 . (a) Surface hydroxylée. (b) Exposition au 1 ^{er} précurseur : $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. (c) Pompage et purge des produits de réactions et de l'excès de réactifs. (d) Surface modifiée. (e) Exposition au 2 ^e précurseur : H_2O . (f) Pompage et purge des produits de réactions et de l'excès de réactifs. (g) Fin du cycle ALD et obtention d'une monocouche. (h) Multicouches après N cycles ($N=3$).	57
2.17	Représentation schématique des deux familles de géométries de réacteurs ALD : <i>showerhead</i> (a) et <i>cross flow</i> (b).	59
2.18	Différentes familles de précurseurs contenant un métal utilisées en ALD	60
2.19	Représentation schématique de la vitesse de croissance en fonction de la température du procédé. La zone hachurée correspond à la "fenêtre ALD".	61
2.20	Comparaison des différentes méthodes de dépôt de couches minces (d'après [150]), MBE correspond à l'épitanie par jet moléculaire, Sput. à la pulvérisation cathodique, Evap à l'évaporation sous vide et PLD au dépôt pulsé par laser	64
3.1	Représentation schématique du principe de fabrication des électrodes négatives hybrides $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$. (a) Anodisation du Ti pour faire croître les nanotubes et (b) fonctionnalisation avec SnO_2 par ALD.	69
3.2	Épaisseur des couches de SnO_2 sur Si a) en fonction de la température de dépôt avec $N_{\text{SnO}_2} = 100$ cycles et b) à 200°C en fonction de la durée d'injection de TDMASn avec $N_{\text{SnO}_2} = 50$ cycles.	71
3.3	Représentation schématique du mécanisme de croissance du SnO_2 à partir du TDMASn et de H_2O_2 : (a) injection du TDMASn , (b) purge et pompage, (c) injection du H_2O_2 et (d) purge et pompage.	71
3.4	Épaisseur des couches de SnO_2 sur Si à 200°C en fonction du nombre de cycles ALD.	72

3.5	Image MEB de a) nt-TiO ₂ et nt-TiO ₂ recouverts de SnO ₂ (b) 20 (c) 50 (d) 100 et (e) 150 cycles.	73
3.6	Images MET de nt-TiO ₂ recouverts avec 100 cycles de SnO ₂ (a) vue de l'embouchure et (b) vue du fond d'un nanotube (la barre d'échelle correspond à 20 nm).	74
3.7	Diffractogramme de rayons X de nt-TiO ₂ après 500 cycles ALD de SnO ₂ avant (en bas) et après (en haut) à 450°C.	75
3.8	Spectres XPS du dépôt de SnO ₂ ($N_{\text{SnO}_2} = 50$ cycles) sur les nanotubes de TiO ₂ , (a) vue générale, (b) vue resserée sur Sn 3d et (c) vue resserée sur O 1s.	76
3.9	Voltammétrie cyclique sur les électrodes négatives SnO ₂ /nt-TiO ₂	77
3.10	Evolution de la capacité surfacique en fonction du nombre de cycles charge/décharge des électrodes négatives SnO ₂ /nt-TiO ₂ ($N_{\text{SnO}_2} = 0, 10, 20$ et 30 cycles).	78
3.11	Evolution de la capacité surfacique, pour différents régimes de charge/décharge, en fonction du nombre de cycles charge/décharge des électrodes négatives SnO ₂ /nt-TiO ₂	80
4.1	Représentation schématique du principe de fabrication des catalyseurs nanostructurés Pd/SnO ₂ /TiO ₂ . (a) Croissance des nanotubes de TiO ₂ par anodisation du Ti. (b) ALD du film mince de SnO ₂ . (c) ALD des nanoparticules de Pd sur les nanotubes de TiO ₂ recouverts de SnO ₂	83
4.2	Représentation schématique du mécanisme de croissance du Pd à partir de Pd(hfac) ₂ et de CH ₂ O : (a) exposition du substrat au Pd(hfac) ₂ , (b) purge et pompage, (c) exposition à CH ₂ O et (d) purge et pompage.	84
4.3	(a) Images MEB de nanotubes de TiO ₂ recouverts de SnO ₂ (N_{SnO_2}) après 600 cycles ALD de Pd	86
4.4	Images MET de SnO ₂ /nt-TiO ₂ recuits après dépôt de Pd (a) vue en coupe, (b) image haute résolution d'une paroi externe (d) diffraction électronique d'une région visible en (b)	87

4.5	Distribution de la taille des nanoparticules de Pd sur (a) SnO ₂ /nt-TiO ₂ non recuits avec $N_{Pd} = 400$ cycles, (b) SnO ₂ /nt-TiO ₂ recuits avec $N_{Pd} = 400$ cycles, (c) SnO ₂ /nt-TiO ₂ non recuits avec $N_{Pd} = 600$ cycles (d) SnO ₂ /nt-TiO ₂ recuits avec $N_{Pd} = 600$ cycles	89
4.6	Spectres XPS, (a) vue générale du système Pd/SnO ₂ /nt-TiO ₂ avant et après les tests électrochimiques. (b) Vue resserrée sur Pd 3d avant les tests électrochimiques. (c) Vue resserrée sur Pd 3d après les tests électrochimiques	90
4.7	Comparaison de la réponse électrochimique des SnO ₂ /nt-TiO ₂ recuits après dépôt de Pd ($N_{Pd} = 100, 300, 600$ et 800 cycles). Les CV ont été réalisées dans 1 M KOH à $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	93
4.8	Comparaison de la réponse électrochimique pour des SnO ₂ /nt-TiO ₂ non recuits et recuits en présence d'éthanol avec une charge en Pd constante ($N_{Pd} = 500$ cycles). Les CV ont été réalisées dans 1 M KOH et 1 M C ₂ H ₅ OH à $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	95
4.9	Comparaison de la réponse électrochimique des SnO ₂ /nt-TiO ₂ recuits après dépôt de Pd ($N_{Pd} = 300, 400, 500, 600$ et 800 cycles) en présence d'éthanol. Les CV ont été réalisées dans KOH 1 M et C ₂ H ₅ OH 1 M à $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	96
4.10	Comparaison des CA mesurées sur les SnO ₂ /nt-TiO ₂ recuits après dépôt de Pd ($N_{Pd} = 100, 300, 600$ et 800 cycles) en présence d'éthanol. Les CV ont été réalisées dans KOH 1 M et C ₂ H ₅ OH 1 M à $-0,2 \text{ V}$	97
4.11	Comparaison de la réponse électrochimique des nt-TiO ₂ et SnO ₂ /nt-TiO ₂ , recuits et non recuits, après dépôt de Pd ($N_{Pd} = 500$ cycles) en présence d'éthanol. Les CV ont été réalisées dans KOH 1 M et C ₂ H ₅ OH 1 M à $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	99
5.1	Représentation schématique de la cellule photoélectrochimique composée de $p\text{-NiO}/i\text{-Sb}_2\text{S}_3$ nanostructuré à la photocathode (a). Diagramme de bande de cette jonction p/i (b).	103

5.2	Représentation schématique du principe de fabrication des nano-jonctions p -NiO/ i -Sb ₂ S ₃ . (a) Anodisation en deux étapes d'une feuille d'Al, (b) dissolution chimique de l'Al et ouverture des membranes, (c)ALD de NiO, (d) ALD de Sb ₂ S ₃ et (e) dépôt d'une couche d'or par pulvérisation cathodique	104
5.3	Evolution de l'épaisseur des couches de NiO en fonction du nombre de cycles ALD sur Si par éllipsométrie.	105
5.4	(a) Image MEB d'une vue en coupe d'une membrane d'alumine recouverte de NiO, (b) image MEB à fort grossissement du fond d'un pore. Les barres d'échelles blanche et noire correspondent respectivement à 2 μ m et 100 nm. Les spectres EDX réalisés (c) en haut et (d) en bas de la AAM montrent les différents éléments présents. (d) Image MET d'une vue en coupe de deux pores recouverts de NiO.	106
5.5	Vue de dessus par MET d'une membrane d'alumine recouverte de NiO : (a) image d'un seul pore, (b) vue générale de différents pores, (c) cliché de SAED et (d) image à haute résolution du film de NiO dans la membrane d'alumine.	107
5.6	Diffractogrammes de rayons X d'une membrane d'alumine avant (en gris) et après (en rouge) ALD de NiO. Les positions de références sont indiquées par les barres noires d'après le fichier JCPDS-00-044-1159.	109
5.7	Spectres XPS de NiO déposés sur Si. Le spectre général (a) est présenté ainsi qu'un spectre à plus haute résolution de la région Ni 2p _{3/2} (b) et O 1s (c).	110
5.8	Vue de dessus par MET d'une membrane d'alumine recouverte de NiO et Sb ₂ S ₃ : (a) image d'un seul pore, (b) vue générale de différents pores, (c) cliché de SAED et (d) image haute résolution des dépôts successifs Sb ₂ S ₃ /NiO dans la membrane d'alumine.	111
5.9	Images AFM de Si recouvert de NiO (a) et de Sb ₂ S ₃ (b) non recuit et (c) recuit.	112

5.10	Diagrammes de DRX d'une membrane d'alumine recouverte de NiO et de Sb ₂ S ₃ avant (bleu foncé) et après (bleu clair) recuit à 315°C. Le fichier de référence du Sb ₂ S ₃ est indiqué par les barres noires (JCPDS-00-042-1393) et celle de NiO par les lignes en pointillés rouges (JCPDS-00-044-1159)	113
5.11	Spectres XPS de Sb ₂ S ₃ déposé sur Si/NiO. Le spectre général (a) est présenté ainsi qu'un spectre à plus haute résolution de la région Sb 3d et O 1s (b) avant recuit et (c) après recuit. . .	114
5.12	Spectre de réflectivité diffuse de l'électrode nanosturée à chaque étape de fabrication.	115
5.13	Voltammogrammes obtenus sur les jonctions NiO/Sb ₂ S ₃ co-axiales dans 0,5 M Na ₂ HPO ₄ à 20 mV.s ⁻¹ dans l'obscurité et sous illumination (AM1.5). (a) Polarisation cathodiques. (b) Polarisation anodiques de la jonction NiO/Sb ₂ S ₃ avant et après recuit dans l'obscurité ou sous illumination. L'encart montre une vue resserrée de la zone des faibles courants	116
A.1	(a) Emissions de l'échantillon sous l'effet du bombardement électronique incident. (b) Poire de diffusion.	124
A.2	Schéma de la colonne d'observation du microscope électronique à balayage.	126
B.1	Schéma de la colonne d'observation du microscope électronique en transmission.	129
B.2	Schéma (a) de l'assemblage pour 2 briquettes et (b) de l'échantillon observé au MET.	131
C.1	Illustration de la diffraction de rayons X et du diffractogramme associé.	135
D.1	Bilan énergétique lors de l'absorption d'un photon dans le cas de l'atome seul (a) et du solide (b). Le potentiel d au noyau ainsi que les niveaux d'énergie des électrons sont schématisés [214].	139

Liste des tableaux

1	Abréviations	xiv
2	Constantes Physiques	xv
2.1	Paramètres d'anodisation des AAM	41
4.1	Indexation du cliché de diffraction électronique de Pd/SnO ₂ /nt-TiO ₂ recuit.	88
5.1	Indexation des anneaux de diffraction électronique d'une couche de NiO déposée dans une AAM.	108
5.2	Indexation des anneaux de diffraction électronique d'une couche de Sb ₂ S ₃ déposée dans une AAM recouverte de NiO.	112

Table 1: Abréviations

AAM	Anodic Aluminum Membrane
AFC	Akaline Fuel Cell
AFM	Atomic Force Microscope
ALD	Atomic Layer Deposition
ALE	Atomic Layer Epitaxy
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
CA	Chrono Ampérométrie
CV	Voltammétrie Cyclique
CVD	Chemical Vapor Deposition
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell
DFAFC	Direct Formic Acid Fuel Cell
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DRX	Diffraction de Rayons X
EDS	Energy au Dispersive X-ray Spectrometry
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
ESM	Electrode au Sulphate de Mercure
ETA	Extremely Thin de Absorber
fém	force électro motrice
OLED	Oganic Light Emitting Diode
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique à Transmission
PAFC	Phosphoric Acid à Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PDL	Pulsed Deposition Layer
PVD	Physical Vapor Deposition
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TDMASn	TetrakisDiMéthylamino Tin
nt-TiO₂	Nano-tube de TiO₂
TMA	TriMéthyl Aluminium
XPS	Spectroscopie de Photo-électrons X

Table 2: Constantes Physiques

Charge de l'électron	q	$1,602217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron	m	$9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Constante de Boltzmann	k	$1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	R	$8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de Faraday	F	$96485,309 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Introduction

Un des grands défis de notre siècle est de répondre à une demande croissante en énergie et de diminuer les impacts néfastes sur l'environnement. Une réelle prise de conscience a eu lieu de la part des citoyens et des pouvoirs publics quant à la nécessité de changer nos habitudes de consommation de l'énergie. Un constat alarmant est fait par différentes agences nationales sur la raréfaction des sources d'énergies fossiles et de la pollution générée par les modes de production et de consommation actuels. De plus, un récent rapport du GIEC¹ démontre l'impact néfaste de l'Homme sur l'environnement depuis le début de l'ère industrielle. Les nombreuses conférences et rapports sur l'environnement ont clairement montré la nécessité d'agir au plus vite. Le besoin de développer de nouvelles sources d'énergie propre est donc devenu incontournable. Dans le même temps, une attention particulière a été portée sur le développement de nouvelles technologies pour des dispositifs portables plus performants et plus petits. C'est donc dans ce contexte de miniaturisation des dispositifs et de besoin d'énergie verte que réside un des enjeux majeurs de la recherche mondiale. Or, les ressources d'énergie renouvelable proviennent principalement du soleil, du vent et de l'eau. Sachant que ces sources d'énergie ont un caractère intermittent, il est primordial de concevoir des systèmes de stockage et de production d'énergie non polluants, plus petits et plus efficaces. Parmi les voies explorées, la structuration des matériaux à l'échelle nanométrique est des plus prometteuses. Les nanotechnologies offrent de nouvelles perspectives dans le développement de ces nouveaux dispositifs. En effet, elles permettent de concilier le besoin de

1. Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat

hautes performances énergétiques avec un coût réduit et une diminution de l'impact sur l'environnement. Cependant, les nanotechnologies sont souvent méconnues, ce qui donne naissance à des controverses importantes soulevant parfois des questions d'éthique. Les nanosciences se sont véritablement imposées dans les années 1980 avec la capacité d'observer les atomes à l'aide du microscope à effet tunnel. Cette découverte valut l'obtention du prix Nobel de physique à G. Benning et H. Rohrer en 1986. Dès lors, les matériaux nanostructurés ont fait l'objet de nombreuses recherches. En effet, en passant à l'échelle nanométrique, les propriétés physico-chimiques intrinsèques sont améliorées ou bien de nouvelles propriétés sont révélées. Par exemple, le Si devient luminescent et biocompatible lorsqu'il est structuré à cette échelle alors qu'il ne l'est pas lorsqu'il est massif. A ces dimensions, il est possible de découvrir de nouvelles fonctionnalités car ce sont les propriétés liées à la surface qui deviennent prépondérantes. En effet, la diminution de la taille permet d'augmenter le rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atomes dans le volume. Il est donc possible de modifier les propriétés optiques, électriques et/ou mécaniques. De la même façon, l'utilisation de matériaux poreux permet d'augmenter la surface active. Les interactions et les échanges entre la surface du matériau et son environnement sont donc accrus. Ceci permet de grandement améliorer les propriétés des matériaux, tout particulièrement pour le domaine de l'énergie. Par la suite, ces nanostructures peuvent être fonctionnalisées afin d'obtenir des structures cœur-coquille, par exemple. Ce type de géométrie permet de combiner les propriétés des deux matériaux. Dans le cas des nanostructures avec des forts rapports d'aspect, il est nécessaire de trouver une technique adaptée. Deux approches sont possibles pour la structuration des matériaux à l'échelle nanométrique : l'approche descendante dite "top-down" et l'approche ascendante dite "bottom-up". La première consiste à réduire jusqu'au nanomètre des matériaux massifs par des méthodes de broyage, de compactage ou de gravure. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie de la microélectronique. L'approche bottom-up, consiste quant à elle, en l'assemblage de briques élémentaires, atomes ou molécules. Les nanostructures élaborées selon cette méthode sont particulièrement intéressantes pour le domaine de l'énergie.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. L'approche bottom-up est mise en jeu dans cette étude pour la réalisation d'électrodes pouvant être utilisées dans des dispositifs électrochimiques de stockage et de production de l'énergie. La réalisation de substrats nanostructurés, nanotubes de TiO_2 et membranes d'alumine nanoporeuse, est effectuée par anodisation. Cette méthode d'élaboration électrochimique est très intéressante car elle est facile à mettre en œuvre, peu onéreuse, utilisable sur de grandes surfaces et procure un contrôle précis de la géométrie des nanostructures. Par la suite, ces substrats sont fonctionnalisés avec une technique de dépôt par couche atomique appelée "Atomic Layer Deposition" (ALD). Cette technique est en plein développement et permet de fabriquer des nano-objets inédits. Bien que les procédés ALD soient parfois lents, cette technique est d'ores et déjà utilisée en production dans l'industrie de la microélectronique. C'est pour ces différentes raisons que le couplage de ces deux méthodes est prometteur. Trois domaines d'application sont visés dans ces travaux : la photocatalyse, l'électrocatalyse et les batteries au lithium.

Dans le premier chapitre, un état de l'art est présenté sur différents moyens de stockage et de production de l'énergie, tels que les batteries au lithium, les piles à combustible et les cellules photoélectrochimiques. Le principe de fonctionnement de chacun de ces dispositifs ainsi que les travaux menés à l'heure actuelle pour l'amélioration de leurs performances sont décrits.

Dans le deuxième chapitre, l'intérêt de l'utilisation de substrats nanostructurés dans le domaine de l'énergie est présenté. Les dispositifs expérimentaux employés lors de la nanostructuration par voie électrochimique sont décrits. Deux types de nanostructures sont principalement étudiés, les nanotubes de TiO_2 et les membranes d'alumine nanoporeuse. Une description précise de la méthode d'élaboration et des différents types de nanostructures disponibles est présentée. Enfin, le dispositif expérimental de fonctionnalisation par ALD est décrit ainsi que son principe de fonctionnement.

Le troisième chapitre est dédié à la fabrication et à la caractérisation d'électrodes hybrides pouvant être utilisées dans les batteries au lithium. Ces électrodes sont constituées de nanotubes de TiO_2 et de SnO_2 déposé

par ALD. Les résultats obtenus montrent que cette approche est prometteuse pour l'amélioration du stockage de l'énergie.

Le quatrième chapitre est consacré à la description et à l'étude du dépôt d'un catalyseur (le palladium) par ALD sur des nanotubes de TiO_2 recouverts de SnO_2 . L'application visée est l'électro-oxydation de l'éthanol dans les piles à combustibles. Les résultats obtenus, montrent là encore, l'intérêt de combiner la nanostructuration par voie électrochimique et la fonctionnalisation par ALD pour des dispositifs de conversion de l'énergie.

Le dernier chapitre a pour objet la fabrication d'une jonction i/p nanotubulaire pour la génération de dihydrogène à partir de la réduction de l'eau. Cette jonction est constituée de Sb_2S_3 et de NiO . Ces deux matériaux sont déposés par ALD dans des membranes d'alumine à fort rapport d'aspect. Cette étude est une démonstration de principe, de nouvelles recherches sont en cours afin atteindre les performances attendues.

Nous avons utilisé une méthodologie commune pour l'étude de ces trois types de nanostructures. La structure cristalline, la composition chimique et la morphologie du dépôt ont été caractérisées par diffraction des rayons X, spectrométrie photoélectronique x et microscopies électroniques. Ces techniques de caractérisation permettent de comprendre et d'optimiser les processus mis en jeu lors de la fonctionnalisation des substrats nanostructurés. Une étude des propriétés électrochimiques a été effectuée. Grâce à ce travail, nous pouvons établir un lien entre les caractéristiques des matériaux et les performances des électrodes et ainsi envisager d'améliorer à nouveau leurs performances.

Chapitre 1

Etat de l'art des dispositifs de stockage et de production d'énergie

1.1 Batteries Li-ion

1.1.1 Introduction

Les batteries (ou batteries d'accumulateurs) sont des systèmes rechargeables qui permettent de convertir l'énergie électrique en énergie chimique par des réactions rédox. Les batteries lithium-ion sont celles qui sont le plus répandues pour le stockage d'énergie et sont utilisées dans de nombreux domaines d'application [1]. En effet, ces batteries présentent une grande densité d'énergie, une forte reversibilité, pas d'effet mémoire et peu d'auto-décharge [1, 2]. Elles sont principalement utilisées pour l'électronique portable tel que les téléphones, les tablettes numériques ou les ordinateurs portables. Il est aussi possible d'utiliser ces batteries pour les véhicules électriques. Cependant, l'utilisation de ces batteries comme systèmes de stockage stationnaires pose des problèmes de coût, de sécurité et de durabilité. De nombreuses recherches sont donc en cours pour passer à la nouvelle génération de batteries. C'est dans le contexte de miniaturisation des systèmes de stockage et d'amélioration des performances que les microbatteries 3D Li-ion ont été développées. Cette nouvelle technologie permettrait l'utilisation de ces batteries dans les implants médicaux, les cartes à puces, les capteurs ou les marqueurs passifs assistés par batteries. Poizot et *coll.* ont montré l'avantage d'utiliser des nanostructures comme électrode par rapport aux matériaux massifs [3]. Cette approche de nanostructuration des électrodes a été par la suite grandement explorée [2–9] et semble être une voie favorable à l'amélioration des performances tout en réduisant la taille. Une partie du travail effectué dans cette thèse s'inscrit dans ces problématiques. Dans la section suivante, les différents types de batteries et le principe de fonctionnement seront présentés.

1.1.2 Types de batteries

L'invention des batteries date du 19^e siècle, la première a été inventée par Alessandro Volta. Il existe un grand nombre de types de batteries. Dans un premiers temps, il faut différencier les batteries primaires non rechargeables (piles alcalines...) et les batteries secondaires rechargeables. Contrai-

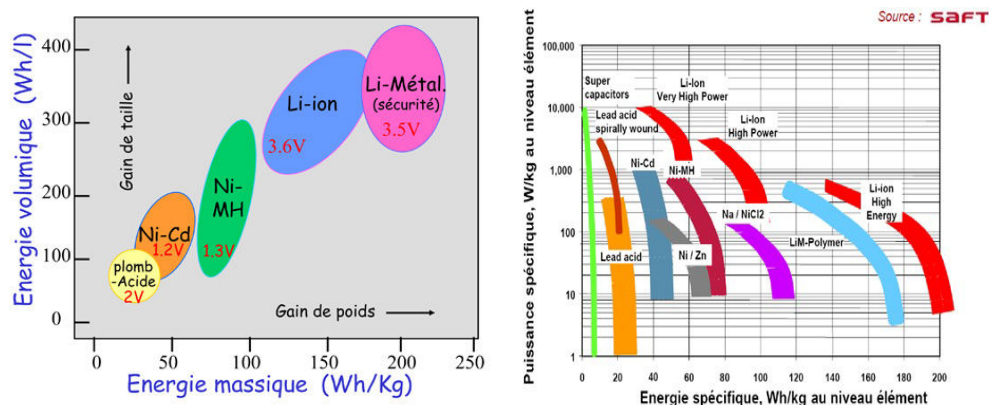


Fig. 1.1: (a) Comparaison des différentes technologies de batteries en termes de densité d'énergie massique et volumique [10]. (b) Diagramme de Ragone permettant de comparer les performances énergétiques de différents systèmes [10].

rement aux systèmes primaires qui ne peuvent subir qu'une seule décharge les systèmes secondaires commercialisés peuvent subir au minimum 500 cycles de charge-décharge. Ces accumulateurs sont appelés batteries par abus de langage. En effet, il s'agit d'accumulateurs montés en série pour augmenter la tension ou en parallèle pour augmenter la capacité. La catégorie des batteries rechargeables est riche et se classe suivant le métal utilisé (Pb, Ni, Li, Na, Zn...). Dans la Figure 1.1a, les principaux types de batteries secondaires sont présentés et sont classés suivant l'énergie volumique et l'énergie massique. Il apparaît clairement que plus l'énergie massique et l'énergie volumique sont grandes moins la batterie sera lourde et volumineuse. Les batteries au plomb représentent une grande proportion des batteries commercialisées, pour les véhicules notamment, mais les faibles performances, le poids important et la toxicité du plomb posent problème. De la même façon, les batteries composées de cadmium sont toxiques et peu performantes. Les batteries Li-Métal sont performantes mais la formation de dendrites, durant les cycles de charge/décharge, entraînent des courts-circuits qui posent des problèmes de sécurité. Les batteries Li-ion présentent de grands avantages : l'énergie massique et l'énergie volumique sont élevées ce qui signifie qu'il est possible de réduire le poids et la taille. Le diagramme de Ragone, Figure 1.1b, permet de comparer ces différentes batteries en terme d'autonomie et de vitesse de

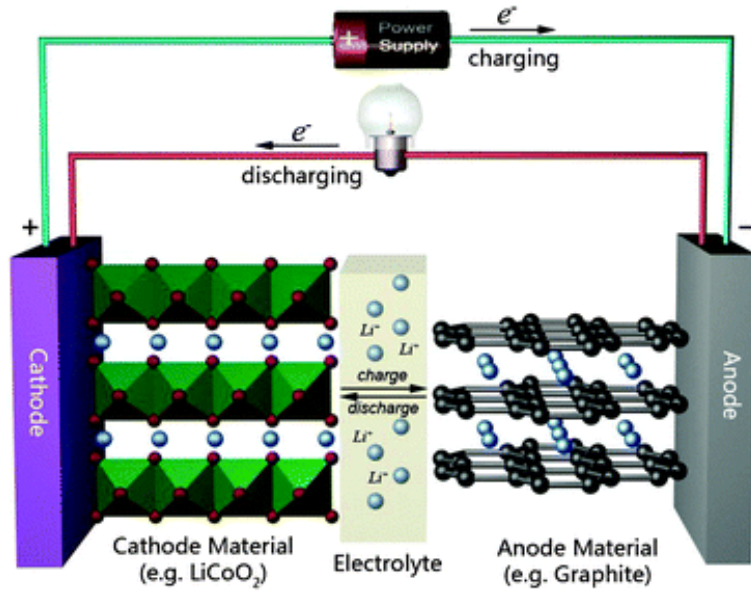


Fig. 1.2: Schéma du principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion [11].

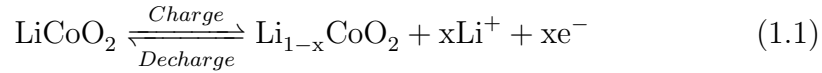
réaction. Il est possible de voir qu'il existe différentes technologies de batteries Li-ion (forte puissance ou forte énergie). Ainsi suivant le type de besoin, de puissance ou d'énergie, différentes catégories de batteries seront utilisées. Dans cette étude, l'intérêt se porte sur la technologie Li-ion dont on décrit premièrement le fonctionnement.

1.1.3 Principe de fonctionnement

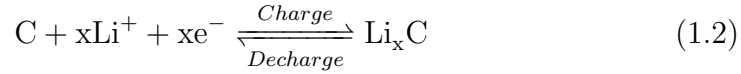
Les batteries Li-ion sont des systèmes de stockage qui permettent de convertir l'énergie électrique en énergie chimique. Ce processus se produit selon des réactions rédox entre des ions lithium et l'électrode positive ou négative. La Figure 1.2 est une représentation schématique d'une batterie Li-ion. Les électrodes positives et négatives sont généralement des matériaux conducteurs ioniques et électriques qui doivent permettre l'insertion ou la déinsertion des ions Li^+ de façon réversible. Les ions Li^+ sont transportés par l'électrolyte qui doit donc être un bon conducteur ionique. Les électrons transitent quant à eux par le circuit extérieur. Lors de la décharge, les ions

Li^+ et les électrons sont produits à l'électrode négative (anode). L'oxydation de cette électrode permet la désinsertion des ions lithium qui migrent à travers l'électrolyte jusqu'à l'électrode positive (cathode) dans laquelle ils s'insèrent. Les électrons, quant à eux, sont utilisés par le circuit extérieur. Lors de la charge, l'énergie extérieure fournie au dispositif permet d'inverser les réactions et donc de stocker cette énergie sous forme chimique. Dans ce cas, l'électrode positive et l'électrode négative deviennent respectivement l'anode et la cathode. Les deux électrodes sont isolées par un séparateur pour éviter les court-circuits.

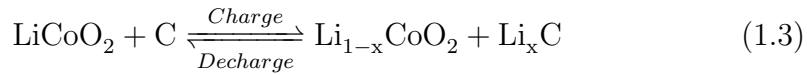
Dans les batteries commercialisées, les électrodes négatives, appelées anodes, sont généralement composées de graphite et les électrodes positives, cathodes, sont majoritairement composées de LiCoO_2 . Les réactions électrochimiques mises en jeu dans ce processus sont les suivantes :



à l'électrode positive



à l'électrode négative



au total.

Pour évaluer les performances des batteries il est nécessaire de définir des grandeurs caractéristiques. C'est ce qui est proposé dans la section suivante.

1.1.4 Grandeurs caractéristiques

Pour assurer les échanges des ions et des électrons, il faut veiller à ne pas obtenir une force électromotrice nulle. La batterie idéale est celle qui associe un réducteur dont le potentiel standard est le plus bas possible (électrode

négative) avec un oxydant dont le potentiel standard est le plus haut possible (électrode positive). Le potentiel d'équilibre de la batterie (U) ou force électromotrice est directement lié à la différence entre ces deux potentiels. Les potentiels d'équilibre sont obtenus par l'équation de Nernst 1.4.

$$E_1 = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{Ox_1}^x}{C_{Red_1}^y} \right) \quad (1.4)$$

C_{Ox_1} et C_{Red_1} sont les concentrations de l'oxydant et du réducteur, respectivement et s'expriment en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. E° est le potentiel standard, x et y sont les coefficients stœchiométriques, z est le nombre d'électrons échangés, F est le nombre de Faraday et T est la température de fonctionnement.

La capacité (Q), exprimée en ampère-heures ou en coulombs, correspond à la quantité d'énergie que peut restituer la batterie dans des conditions idéales à température ambiante. Cette capacité est purement théorique. La capacité théorique de chaque matériau est obtenue par la loi de Faraday, l'équivalent d'un gramme de matériau d'électrode peut fournir 96487 C ou 26,8 Ah. Pour comparer les différents matériaux d'électrode cette capacité est généralement exprimée en capacité gravimétrique ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) ou volumétrique ($\text{mAh}\cdot\text{L}^{-1}$) ou surfacique ($\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$).

La capacité spécifique est directement liée au nombre d'ions Li^+ échangés et s'exprime donc de la façon suivante :

$$Q_m = \frac{Q}{m} = \Delta x \cdot F \cdot \frac{m}{M} \cdot \frac{1}{m} \quad (1.5)$$

Q_m est la quantité d'électricité produite pour une mole de composé au cours d'un cycle charge/décharge, dans l'hypothèse où le lithium est totalement ionisé. Q_m s'exprime en $\text{Ah}\cdot\text{g}^{-1}$, m est la masse de composé exprimée en gramme, Δx le nombre d'ion Li^+ échangé, F est la constante de Faraday (96487 C) et M est la masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La densité d'énergie massique est aussi une grandeur qu'il faut prendre en compte pour l'étude des performances des batteries. Elle correspond à la quantité d'énergie pouvant être stockée par unité de masse et s'exprime en

fonction de la tension de la cellule et de la capacité :

$$E_m = U \times Q_m \quad (1.6)$$

E_m est exprimé en $\text{Wh}\cdot\text{g}^{-1}$, U la tension de la cellule en V et Q_m en $\text{Ah}\cdot\text{g}^{-1}$. La densité de puissance correspond à la puissance délivrée par unité de masse et est donnée par la relation suivante :

$$P_m = \frac{E_m}{t} \quad (1.7)$$

P_m est exprimé en $\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$, E_m est exprimé en $\text{Wh}\cdot\text{g}^{-1}$ et t est le temps d'utilisation et s'exprime en heure. Enfin, il est nécessaire de définir le regime de charge/décharge. Il correspond au courant appliqué à la batterie pour lui faire subir une charge ou une décharge. Il s'exprime en fonction de la la capacité et le nombre d'heure nécessaire pour effectuer cette charge ou décharge :

$$i = \frac{Q}{n} \quad (1.8)$$

i est le courant appliqué et s'exprime en A, et n est le temps, en heure, nécessaire pour effectuer une charge ou une décharge .

1.1.5 Matériaux d'anode

Dans cette partie, l'intérêt est porté sur l'électrode négative. Le choix du matériau d'anode influence fortement les performances électrochimiques telles que la cyclabilité, le régime de charge/décharge et la densité d'énergie. Comme précisé précédemment le graphite est le matériau le plus utilisé pour les anodes. Cependant sa capacité gravimétrique est faible. De plus, ce matériau ne permet plus de répondre à la demande d'augmentation de la densité d'énergie et de la puissance. Il n'est donc pas possible de l'utiliser dans les véhicules à grande autonomie [12]. Pour améliorer les performances de ces électrodes, le carbone a été associé à d'autres matériaux pour former des anodes composites. Cependant, les électrodes basées sur les composés carbonés souffrent d'un grande irréversibilité, de problèmes de stabilité, d'une

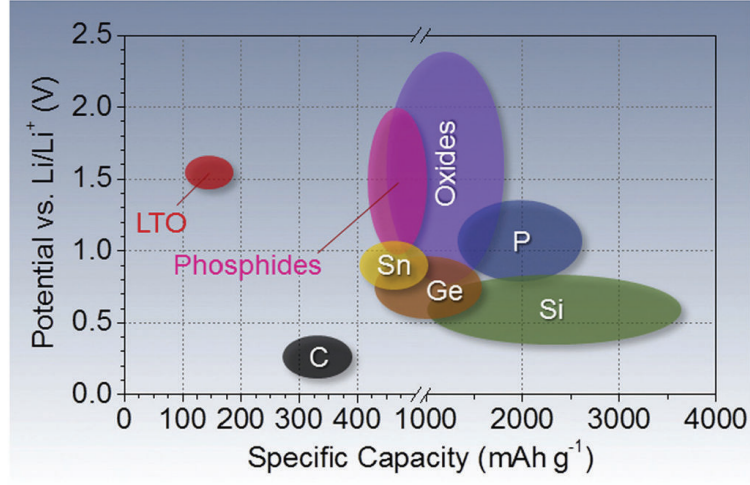
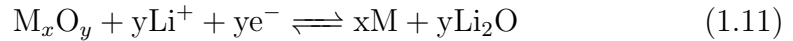
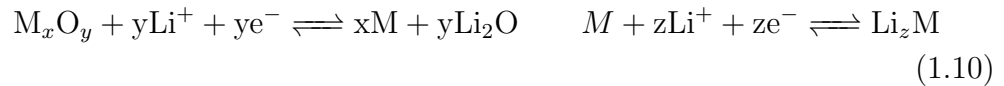


Fig. 1.3: Les différents types de matériaux d'anode pour les batteries Li-ion[13]

forte perte de capacité et d'une faible capacité volumétrique. Il est donc nécessaire d'étudier de nouveaux matériaux. Dans la Figure 1.3, les principaux types de matériaux d'anodes sont répertoriés.

Les oxydes apparaissent comme fortement intéressants pour cette application. Leur conductivité est faible mais elle peut être ajustée. Lorsque ces oxydes sont mis en forme à l'échelle nanométrique, ils démontrent des caractéristiques prometteuses [3]. Ces oxydes se décomposent en trois groupes suivant le mécanisme d'intercalation/désintercalation du lithium. Il existe les matériaux d'insertion, d'alliage et de conversion, les équations suivantes présentent respectivement les différents processus :



Le mécanisme le plus répandu est le mécanisme d'insertion Eq 1.9. Les matériaux de cette catégorie ont une faible variation structurale pendant le cyclage et une faible capacité. Le TiO_2 , le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et de nombreux

matériaux de cathode font partie de cette catégorie. Les réactions d'alliage Eq 1.10 avec le lithium permettent d'obtenir une grande capacité spécifique. Cependant, ces réactions s'accompagnent d'une forte variation volumique et donc d'une diminution de la capacité au cours du temps. En effet, l'intégrité de l'électrode est endommagée par ces variations volumiques. Les matériaux composés de Si, Sb, Ge, Bi et de Sn appartiennent à cette catégorie. Enfin le dernier mécanisme concerne les oxydes contenant des métaux de transitions (M_xO_y , $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu...}$). Ces matériaux ont une forte capacité théorique et peuvent incorporer plus d'un Li par métal. De nombreux articles de revue donnent une description plus précise des matériaux d'anode et de cathode ainsi que les enjeux et les verrous existants sur la technologie des batteries [1, 3–7, 9, 10, 12–16].

Le TiO_2 possède des propriétés très intéressantes comme matériau d'anode. L'insertion du lithium a lieu à haut potentiel comparé aux autres matériaux d'anode (1,5-1,8 V vs Li/Li^+ au lieu de 0 V vs Li/Li^+). La fenêtre de potentiel utilisée permet d'éviter la formation d'une couche solide issue de la décomposition de l'électrolyte appelée "solide electrolyte interface" en anglais (SEI). Il n'y a pas de formation de dendrites et pas d'emballement thermique contrairement aux anodes composées de carbone. Cependant, l'utilisation de ce matériau nécessite une association avec un matériau de cathode à haut potentiel. La capacité théorique du TiO_2 est faible, environ $168 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. La nanostructuration du TiO_2 permet d'améliorer la capacité gravimétrique. Il a, par exemple, été rapporté que les nanoparticules de TiO_2 [17] ou les nanotubes [18] possèdent une plus grande capacité que les films minces. Le SnO_2 est aussi un matériau qui a été intensivement étudié pour remplacer les anodes en carbone. La capacité théorique du SnO_2 est de $781 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, plus du double que celle du graphite. Lors du premier cycle, le SnO_2 est converti en Sn. L'étain est un matériau d'alliage et comme précisé plus haut les réactions d'alliage sont accompagnées d'une forte variation du volume. Dans le cas de l'étain la variation du volume est d'environ 255%. Une forte perte de capacité est donc souvent observée pour ces électrodes car progressivement, au cours des cycles de charge et de décharge, l'électrode se détériore. De nombreuses recherches sur la nanostructuration du SnO_2 ont montré qu'il

était possible de diminuer la perte de capacité liée à l'expansion durant l'insertion du Li^+ [19–23]. Comme dans le cas du Si, la structuration du Sn ou du SnO_2 sous forme de nanofils, de nanotubes ou de nanosphères permet une meilleure tolérance à la variation du volume. Une capacité élevée peut donc être conservée plus longtemps. Il est enfin possible de combiner les propriétés électrochimiques du TiO_2 et du SnO_2 avec la nanostucturation pour améliorer les performances de stockage de ces anodes. La fabrication et la caractérisation de cette électrode hybride de TiO_2 et SnO_2 est le sujet du chapitre 3.

1.1.6 Conclusion

Dans cette partie, les différents types de batteries et les mécanismes réactionnels ont été décrits. La technologie des batteries Li-ion est connue depuis longtemps et a été intensivement étudiée depuis plusieurs décennies. Ces recherches effectuées sur les batteries Li-ion sont aussi une bonne base pour la compréhension des mécanismes mis en jeu dans les batteries nouvelles génération. Cependant, il est nécessaire de diminuer les coûts et d'améliorer les performances pour permettre un développement plus important à l'échelle industrielle. L'utilisation des batteries dans les voitures électriques, par exemple, est problématique car le coût, la sûreté et la faible autonomie de ces dernières restent un frein. Il reste donc un grand effort à fournir dans ce domaine d'application. De plus, l'utilisation de voitures électriques nécessite l'installation de borne de recharge. Ces infrastructures ne sont pas encore démocratisées et ne permettent pas toujours d'effectuer des recharges rapides.

1.2 Piles à combustible

1.2.1 Introduction

L'invention des piles à combustible (PAC) a débuté avec les travaux de Sir Wiliam Grove au 19^e siècle. Il étudia une seule cellule de pile à combustible

dans laquelle une grande quantité de platine était utilisée [24]. Pourtant, ce n'est qu'en 1889 qu'apparaît le terme de pile à combustible introduit par Ludwig Mond et Carl Langer. Ils connectèrent plusieurs cellules en série ce qui donna naissance à la première pile à combustible. Les densités de courant mesurées étaient d'environ $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en utilisant 1 gramme de platine. Ce qui reviendrait à utiliser un kilogramme de platine pour un kilowatt d'électricité. De nombreuses études ont donc été menées pour diminuer la quantité de platine nécessaire et pour optimiser les rendements et la température de fonctionnement. Dans un premier temps le dihydrogène est utilisé comme source d'énergie dans les piles à combustible car c'est une source très abondante [16, 25]. De plus, ce combustible est non toxique et très énergétique [15, 26]. Cependant, le dihydrogène n'existe pas sous cette forme à état naturel mais il peut être obtenu à partir de l'eau (section 1.3) et principalement des hydrocarbures. Il existe aussi un important problème de sécurité lié à son stockage qui nécessite l'utilisation de hautes pressions et de matériaux adaptés. Ces dernières années, l'utilisation de piles à combustible directe de liquide est donc envisagée pour des micro-dispositifs mobiles. Ces systèmes reposent sur la rupture des liaisons C–C de petites molécules organiques comme l'acide formique, le méthanol, l'éthanol ou le glycérol. De plus, le combustible est consommé au fur et à mesure qu'il est produit et peut être obtenu à grande échelle à partir de la biomasse. Dans cette section, le principe de fonctionnement des piles à combustible est brièvement décrit. Les différents types de piles à combustible sont passés en revue et les solutions apportées dans cette étude sont exposées.

1.2.2 Les types de piles à combustible

Il existe différents types de piles à combustible. Elles sont généralement classées suivant la température de fonctionnement, du type d'électrolyte ou encore du type de combustible. Les piles de combustible dites basse température fonctionnent de la température ambiante jusqu'à 200°C . Les piles à combustible faisant partie de cette catégorie sont : les piles alcalines (*Alkaline Fuel Cells, AFC*), les piles à membranes échangeuses de protons

(*Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC*), les piles à combustible directs à molécules organiques du type méthanol (*Direct Methanol Fuel Cells, DMFC*), éthanol (*Direct Ethanol Fuel Cells, DEFC*), acide formique (*Direct Formic Acid Fuel Cells, DFAFC*) ou acide phosphorique (*Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC*). Les autres types fonctionnant à haute température, plus de 600°C, sont les piles à carbonates fondus (*Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC*) ou les piles à oxydes solides (*Solid Oxide Fuel Cells, SOFC*). Une description plus détaillée de chaque type de piles à combustible est proposée par Larminie et Dicks [24]. Dans cette étude, une attention plus particulière a été portée sur les piles à combustible à éthanol. Ces dernières peuvent être utilisées dans l'industrie automobile. Elles sont de bons candidats de par leur non-toxicité, leur forte densité d'énergie et l'origine renouvelable du combustible [27]. Pour la suite de cette étude, il est nécessaire de définir les grandeurs physiques et chimiques qui caractérisent les piles à combustible. Dans la partie suivante, un intérêt particulier est porté sur les phénomènes thermodynamiques.

1.2.3 Grandeurs caractéristiques

Les performances idéales d'une pile à combustible sont principalement définies par le potentiel de Nernst qui donne accès à la tension de la pile. L'équation de Nernst établit une relation entre le potentiel standard (E°) et le potentiel d'équilibre à des conditions de température et de pressions différentes (conditions de fonctionnement). Pour l'équation bilan suivante (demi-réaction) :



l'équation de Nernst s'écrit :

$$E_1 = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{Ox_1}^x}{C_{Red_1}^y} \right) \quad (1.13)$$

C_{Ox_1} et C_{Red_1} sont les concentrations de l'oxydant et du réducteur, respectivement, et s'expriment en mol·L⁻¹. E° est le potentiel standard, x, et y sont

les coefficients stœchiométriques, z est le nombre d'électrons échangés, F est le nombre de Faraday et T est la température de fonctionnement. D'après cette équation, le potentiel sera plus élevé, à une température donnée, pour des concentrations en réactifs élevées. La force électromotrice (fém), grandeur caractéristique des performances des piles à combustible, correspond à la différence du potentiel de Nernst de chaque demi-réaction. Elle peut également être exprimée comme la variation de l'énergie libre de la réaction totale. Le travail électrique maximum, à température et pression constantes, est donné par variation de l'énergie libre de la réaction (ΔG) :

$$W_{el} = \Delta G = -zFE = -zF(E_2 - E_1) \quad (1.14)$$

de la même façon que précédemment z est le nombre d'électrons échangés, F le nombre de Faraday, et E le potentiel de la pile ($E_2 - E_1$, E_1 et E_2 étant le potentiel de Nernst pour la demi-réaction à l'électrode positive et négative, respectivement). Le travail maximum disponible pour un combustible est relié à l'énergie libre de la réaction et à l'enthalpie de réaction, il s'écrit :

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S \quad (1.15)$$

La différence entre la quantité maximum d'énergie électrique disponible (ΔG_r) et la quantité totale d'énergie thermique (ΔH_r) est proportionnelle à la variation de l'entropie (ΔS). $T\Delta S$ correspond à la quantité de chaleur produite par une pile à combustible, si la réaction est réversible.

1.2.4 Principe de fonctionnement des piles à combustible à éthanol

Dans les piles à combustible, l'énergie électrique provient de la conversion d'énergie chimique via des réactions redox à l'anode et à la cathode. Afin d'optimiser les performances de ces systèmes et d'obtenir des courants utilisables les électrodes sont généralement plates et disposées en parallèle. La distance inter-électrode (épaisseur de l'électrolyte) est minimisée afin d'éviter

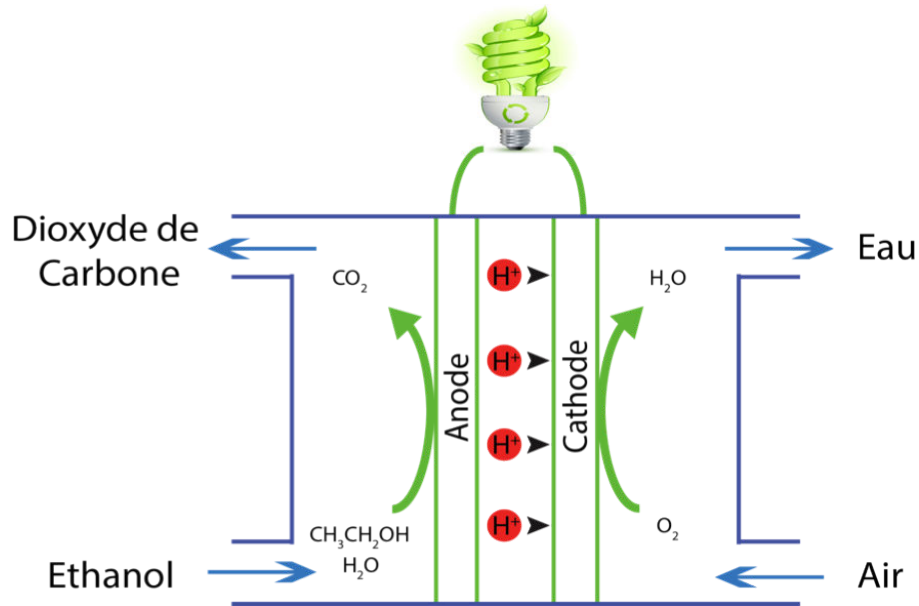
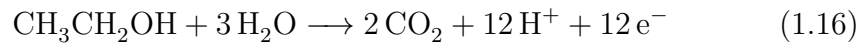


Fig. 1.4: Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible directe à éthanol

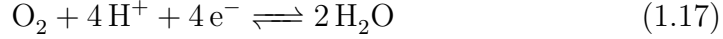
la perte et la diffusion des ions dans l'électrolyte. Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible directe à éthanol est décrit schématiquement dans la Figure 1.4.

La pile à combustible se décompose en deux compartiments, anodique et cathodique, séparés par une membrane perméable aux protons. Le compartiment anodique est alimenté par une solution aqueuse d'éthanol tandis que le compartiment cathodique est alimenté par de l'air. Pour permettre l'électro-oxydation de l'éthanol, il est nécessaire d'ajouter un catalyseur. Dans cette étude, on s'est focalisé sur la partie anodique, c'est à dire l'oxydation de l'éthanol (1.16). L'éthanol est oxydé à l'anode d'après la réaction suivante [28] :



Cette réaction mène à la formation de dioxyde de carbone, d'électrons et de protons. Les électrons circulent vers le circuit externe et peuvent alimenter un dispositif électrique. Les protons traversent la membrane séparant les deux

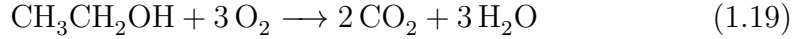
compartiments et réagissent avec l'oxygène provenant de l'air pour produire de l'eau d'après la réaction suivante :



Le potentiel standard de réaction à l'anode est $E_1^\circ = 0,084 \text{ V vs. ENH}$ (Electrode Normale à Hydrogène). Le potentiel standard cathodique est $E_2^\circ = 1,229 \text{ V vs. ENH}$. Ce qui implique une force électromotrice définie de la façon suivante :

$$E_{\text{fem}}^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{12F} = 1,145 \text{ V vs. ENH} \quad (1.18)$$

Pour la réaction globale suivante :



Cette réaction correspondant à une énergie libre de Gibbs de $\Delta G^\circ = -1326 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour favoriser cette réaction, plusieurs catalyseurs sont envisageables, notamment ceux à base de métaux nobles tels que le platine et le palladium [29, 30]. Dans cette étude, le choix s'est porté sur le Pd comme catalyseur, c'est un métal noble moins coûteux que le Pt et il est moins sensible que ce dernier à l'empoisonnement par les produits de réaction.

1.2.5 Les catalyseurs à base de Pd

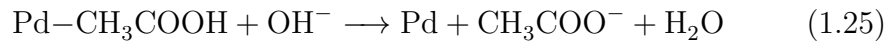
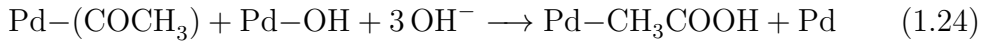
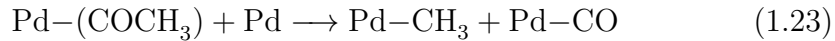
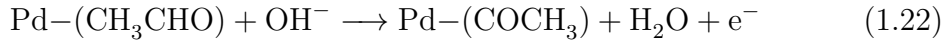
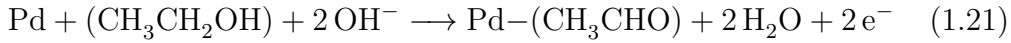
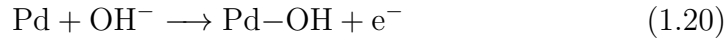
Dans cette partie, les différentes méthodes de synthèse de catalyseurs à base de Pd [28] sont décrites ainsi que les alternatives envisagées pour améliorer leurs performances. La voie de synthèse la plus courante pour les électro-catalyseurs à base de Pd est la réduction ou le traitement hydrothermal de composés contenant du Pd. La voie sol-gel et la synthèse par microémulsion permettent d'obtenir des solutions colloïdales de particules de Pd ou des micelles inversées qui par la suite sont déposées sur un support conducteur adapté [30]. Les méthodes électrochimiques telles que

l'électrodépôt permettent, quant à elles, de faire croître des films, des nanofils ou des nanoparticules. Suivant la méthode de synthèse, le type et le nombre de précurseurs métalliques, il est possible de synthétiser des alliages ou des matériaux composites. Les meilleures performances pour l'électro-oxydation de l'éthanol ont été démontrées sur des nanoparticules. L'utilisation de particules de tailles nanométriques est souvent nécessaire mais elle n'est pas suffisante pour assurer une forte activité catalytique ou pour combiner cette forte activité catalytique avec la stabilité. De nombreuses études sur la synthèse d'alliage avec le Pd ont été menées. En effet, l'alliage du Pd avec un métal moins noble permet de réduire la quantité de Pd et donc le coût mais aussi d'améliorer l'activité catalytique. Les métaux utilisés pour réaliser ces alliages sont principalement le ruthénium, l'or, l'étain et le cuivre. De nombreux facteurs sont déterminants quant à l'efficacité de ces catalyseurs. En effet, la morphologie, la géométrie, la dispersion des particules et le choix du support ont une importance cruciale sur les performances. Le support le plus utilisé actuellement est le noir de carbone. Différentes géométries ont été étudiées telles que les microsphères, les nanofils ou les nanotubes pour améliorer les propriétés catalytiques du Pd. Cependant, les supports carbonés ne sont pas stables car ils se corrodent dans les conditions de réaction et posent parfois un problème de dispersion des nanoparticules. L'utilisation d'oxydes tels que CeO_2 , ZrO_2 , MgO , Co_3O_4 , Mn_3O_4 , NiO ou In_2O_3 montre une meilleure durabilité et une forte augmentation de l'activité catalytique du Pd. L'utilisation d'oxydes exclusivement en tant que support est donc apparue comme une alternative sérieuse aux supports carbonés. En effet, les membranes d'alumine nanoporeuse et les nanotubes de TiO_2 [31] sont couramment utilisés comme support pour les catalyseurs. Ces nanostructures sont particulièrement intéressantes pour ces applications (Chapitre 2). En effet, elles présentent une grande surface active qui peut être fonctionnalisée. L'approche choisie dans cette étude pour améliorer l'activité catalytique du Pd est l'utilisation d'un substrat approprié. Le TiO_2 a été choisi comme support pour le Pd. En effet, le TiO_2 est un substrat qui est couramment utilisé. Le dioxyde de titane est connu pour avoir une grande stabilité et il montre une forte MSI avec les métaux nobles pour la catalyse de réactions

en phase gazeuse [32]. Les systèmes catalytiques issus de l'association du Pd et du TiO₂ structuré à l'échelle nanométrique montrent une réactivité et une stabilité améliorée. Dans cette étude, des modifications structurales et chimiques du support ont permis d'améliorer les performances électrochimiques du Pd.

1.2.6 Le mécanisme réactionnel de l'électro-oxydation de l'éthanol sur le Pd

Le mécanisme réactionnel de l'électro-oxydation de l'éthanol sur des catalyseurs composés de Pd a été montré par Liang et coll. Les tests électrochimiques nécessaires à l'élaboration de ce mécanisme ont été effectués par voltammétrie cyclique (CV) en milieu alcalin car le Pd n'est pas actif en milieu acide. Les principales réactions mises en jeu lors l'électro-oxydation de l'éthanol sont les suivantes :



Une des étapes clés est l'élimination des ions OH⁻ adsorbés à la surface. L'adsorption de l'éthanol sur Pd en présence de OH⁻ mène à la formation d'un acétyle (Eq.1.22) via l'adsorption d'un acétaldéhyde (Eq.1.21). Cet acétyle peut, par la suite, réagir avec les OH⁻ adsorbés en solution soit pour

cliver des liaisons C–C (Eq.1.23) soit pour former d’abord de l’acide acétique (Eq.1.24) puis de l’acétate (Eq.1.25). Ce mécanisme réactionnel montre que l’un des principaux produits de réaction est l’acétate qui ne peut pas être oxydé par la suite. Cependant, il est possible de casser les liaisons C–C par l’électro-oxydation de l’éthanol.

Dans une récente étude qui couple de la simulation et une technique de spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de phase, il a été proposé un mécanisme réactionnel différent. En effet, il semble que la formation d’acétate provienne préférentiellement de l’adsorption d’un diol geminal (diol adsorbé) et non de l’acétyle. Cependant, l’acétyle est bien une espèce centrale pour le clivage des liaisons C–C [33]. Ces études permettent de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et de mettre au point des catalyseurs plus efficaces.

1.2.7 Conclusion

Dans cette partie, les mécanismes réactionnels pour l’électro-oxydation de l’éthanol ont été décrits. De plus, les motivations sur le choix du catalyseur ont été exposées. Il est nécessaire de s’assurer de l’origine renouvelable du combustible pour qualifier ces systèmes de convertisseurs d’énergie renouvelable. C’est déjà le cas pour la production d’alcools à partir de la biomasse, mais aussi à partir des cultures agricoles, de micro-algues ou des déchets organiques. Cependant, ces filières de biocarburants peuvent soulever des problèmes lorsqu’elles sont mise en concurrence avec la filière alimentaire dans le cas où les biocarburants sont issus des cultures agricoles.

1.3 Cellules photoélectrochimiques

1.3.1 Introduction

L’énergie provenant du soleil est une source inépuisable, la quantité d’énergie reçue en une heure est supérieure à la consommation annuelle mondiale. Cependant, il existe de nombreux besoins auxquels il faut répondre afin d’uti-

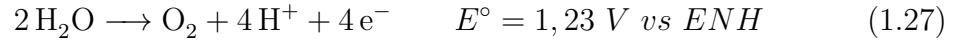
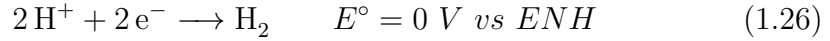
liser l'énergie solaire pour la demande globale d'énergie. Premièrement, il est important que la conversion, le stockage et la distribution de cette énergie soit en accord avec les enjeux environnementaux. Deuxièmement, il est nécessaire de produire un flux d'énergie disponible à tout moment [34]. Le caractère intermittent de l'énergie solaire est donc une forte contrainte. Cela explique la part faible qu'elle occupe dans le mix énergétique [35]. Une des stratégies envisagées est la conversion de cette énergie en combustible dits "carburants solaires" [36]. Les dispositifs permettant cette conversion doivent être peu coûteux et avoir une forte efficacité pour atteindre une production d'énergie compétitive avec les systèmes basés sur les énergies fossiles. En 1972, Honda et Fujishima ont montré qu'il était possible de produire de l' H_2 et de l' O_2 par la photodissociation de l'eau en utilisant du TiO_2 sous éclairage solaire [37]. Cette découverte a permis d'ouvrir de nombreuses perspectives pour la production d'hydrogène de façon durable et sans pollution. En effet, actuellement l'hydrogène est principalement obtenu à partir de ressources fossiles (reformage, combustion...). La méthode photoélectrochimique de production est comparable à la photosynthèse. Ainsi elle est aussi appelée photosynthèse artificielle. Lorsque le H_2 est produit par la photodissociation de l'eau, il est suffisamment pur pour être directement utilisé dans les piles à combustibles. L'hydrogène parmi tous les carburants solaires est l'un des plus prometteur. En effet, il présente une forte densité d'énergie, $33 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$, il n'est pas toxique et sa combustion n'entraîne pas de production de CO_2 . Cependant, le rendement des cellules photoélectrochimiques est faible et ne permet pas leur commercialisation. Il est donc nécessaire d'augmenter le rendement et la stabilité de ces cellules tout en diminuant le coût. De nombreuses recherches sont donc en cours sur les matériaux et les géométries qui permettraient de résoudre ces problèmes. Le but ultime étant d'obtenir une cellule qui permette d'obtenir efficacement l'hydrogène et l'oxygène de façon durable et peu onéreuse.

Durant ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux dispositifs permettant la production d'hydrogène par la photodissociation de l'eau. Dans un premier temps, le principe et les grandeurs caractéristiques des cellules photoélectrochimiques (PEC) seront décrits. Par la suite, la problématique

lié aux matériaux et la stratégie envisagée sont présentées.

1.3.2 Principe de fonctionnement

Une cellule photoélectrochimique est un dispositif qui permet de réaliser des réactions électrochimiques induites par la lumière. Parmi ces réactions, la production de carburants solaires comme le dihydrogène est la plus étudiée actuellement. La photodissociation de l'eau se découple en deux demi-réactions. Le dihydrogène est produit par la réduction de l'eau à la photocathode Eq.1.26, c'est la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). L'oxygène, quant à lui, est produit par l'oxydation de l'eau à la photoanode Eq.1.27, c'est la réaction d'évolution de l'oxygène (OER). La réaction globale est donnée par l'équation Eq.1.28.



Les potentiels standard d'oxydo-réduction (E°) sont donnés par rapport à l'électrode normale à hydrogène. La variation d'énergie libre (ΔG) dans les conditions standard est de $237,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans le cas idéal, un seul semi-conducteur peut convertir la lumière absorbée en charges électriques, paires électron/trou, pour générer de l' O_2 et de l' H_2 . La Figure 1.5a présente le principe de fonctionnement d'une cellule photoélectrochimique. Le semiconducteur doit posséder une largeur de bande interdite (E_g) supérieure ou égale à 1,23 eV (soit une longueur d'onde inférieure ou égale à 1000 nm) pour absorber des photons suffisamment énergétiques capables de convertir l'énergie solaire en H_2 et O_2 . Pour générer une molécule de H_2 , il faut 2 paires e^-/h^+ et il faut 4 paires e^-/h^+ pour une molécule de O_2 . De plus, l'énergie de la bande de conduction (BC) et l'énergie de la bande de valence (BV) doivent chevaucher les potentiels électrochimiques $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ et $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$. Ainsi l'électron photogénéré dans la bande de conduction est transféré vers la solu-

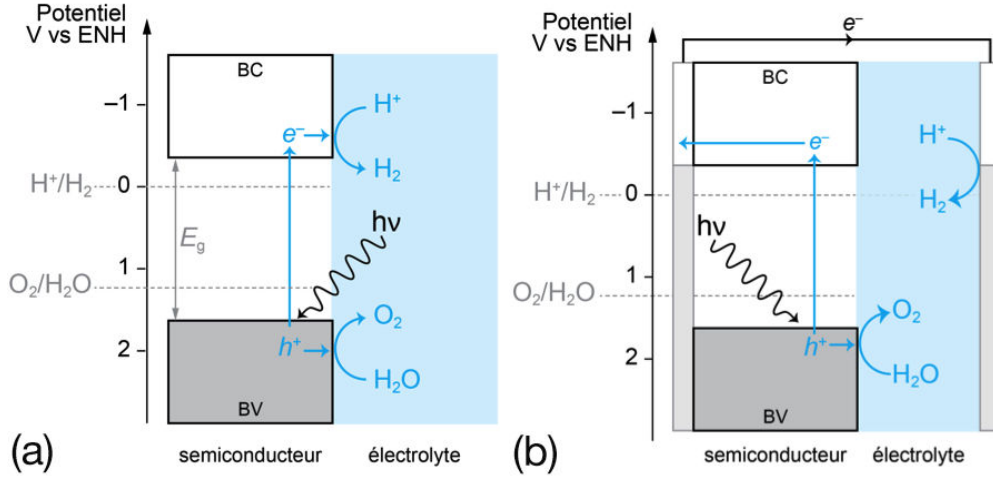


Fig. 1.5: (a) Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule photoélectrochimique. (b) Exemple d'une cellule photoélectrochimique à deux électrodes

tion pour réduire l'eau en H_2 et parallèlement le trou apparu dans la bande de valence est injecté à l'électrolyte pour oxyder l'eau en O_2 . Il faut éviter la recombinaison des paires électrons/trous et la réaction inverse, c'est à dire la formation de H_2O à partir de dihydrogène et de dioxygène. Ce semiconducteur doit donc permettre des transferts de charges rapides, absorber la lumière et être stable dans les conditions de réaction.

Il existe peu de semiconducteurs capables de réunir toutes ces propriétés. De nouvelles configurations ont donc été envisagées. L'approche prédominante est la séparation des deux demi-réactions sur deux électrodes différentes [38]. En général, les cellules sont composées d'un semiconducteur de type n comme photoanode et d'un métal comme cathode, Figure 1.5b. Selon le même principe, il existe la configuration inversée, dans laquelle on utilise un semiconducteur de type p et un métal, respectivement, comme photocathode et anode. Dans ce cas le métal est souvent du platine ce qui rend ce type de PEC très coûteux.

Pour remplacer ce métal noble, il est possible d'utiliser deux semiconducteurs différents pour réaliser d'une part la production d' H_2 et d'autre part la production d' O_2 . Les meilleures performances ont été mesurées pour

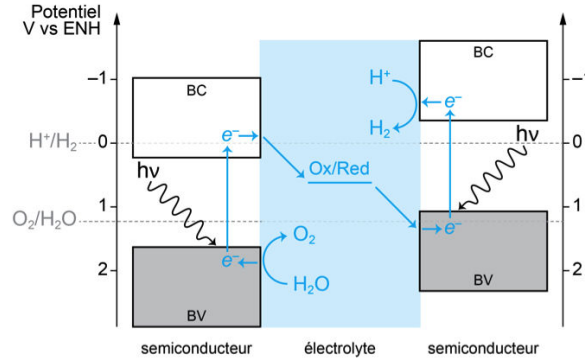


Fig. 1.6: Exemple d’une cellule photoélectrochimique selon le processus “Z-scheme”

des cellules de types tandem [39]. Dans ce type de cellules, les deux semi-conducteurs (type n et type p) sont associés au sein d’un même monolithe en contact avec des solutions différentes. L’avantage de cette configuration est que des matériaux avec un E_g plus petit peuvent être utilisés. Ceci permet d’absorber une plus grande fraction de lumière. Comme pour les cellules photovoltaïques, il existe des dispositifs multi-jonctions dans lesquels des matériaux avec différentes E_g sont combinés. Ceci permet de couvrir très efficacement l’ensemble du spectre solaire. Les rendements varient entre 12,4% et 18% pour les cellules tandems et multi-jonctions, respectivement. Ces valeurs correspondent à environ la moitié des limites théoriques, 24,4% pour les tandems et 30% pour les multijonctions. Le coût de ces cellules est très élevé et les matériaux des photoélectrodes ne sont pas stables dans les conditions d’utilisation, ils subissent une forte photocorrosion. Une autre approche particulièrement intéressante est la décomposition de l’absorption de la lumière en deux étapes. La Figure 1.6 décrit schématiquement cette approche. Les largeurs de bande interdite sont sélectionnées de façon à optimiser l’absorption de la lumière et un couple redox est ajouté dans l’électrolyte pour servir de médiateur. Le parcours des électrons décrit un Z, cette approche est donc appelée en anglais “Z-scheme”. Une description plus précise des différentes configurations est proposée par Walter et *coll.* [34]. Il existe de nombreuses approches pour améliorer l’efficacité des PEC. Les matériaux utilisés, la géométrie des électrodes et le revêtement ou la fonctionnalisation

de la surface des électrodes sont fortement étudiés. Depuis la découverte de la photodissociation de l'eau sur le TiO_2 de nombreux matériaux ont été utilisés tels que les oxydes, les semiconducteurs élémentaires ou composés de type III-V ou II-VI. Une description plus détaillée est proposée dans la section 1.3.4. La géométrie des électrodes est aussi un paramètre déterminant. La micro- et nanostucturation des électrodes permet d'augmenter les performances photoélectrochimiques, tout particulièrement les structures filaires [40]. En effet, cette morphologie induit une orthogonalisation des parcours des photons et des charges dans les fils. La longueur des fils augmente l'absorption de la lumière qui s'effectue longitudinalement alors que le parcours des porteurs de charges est raccourci puisqu'il s'effectue radialement [41, 42]. Enfin, le revêtement par une couche mince de la surface des électrodes permet d'augmenter la cinétique de réaction, de limiter les recombinaisons de surface ou d'éviter la photocorrosion. Dans la section suivante, les grandeurs caractéristiques des cellules photoélectrochimiques sont présentées.

1.3.3 Grandeurs caractéristiques

L'efficacité des PEC est dépendante des photoélectrodes qu'elles soient solides ou sous forme de particules dispersées. En effet, pour un électrolyte fixé ce sont les électrodes qui détermineront la quantité de lumière absorbée et la cinétique de réaction. Sachant que les charges jouent un rôle important, il est nécessaire de connaître le lien entre la conversion des photons en charges électriques, l'injection de charges vers le circuit externe et la production d'énergie chimique par des charges électriques pour déterminer l'efficacité de photoconversion. Cette grandeur est le ratio entre la quantité d'énergie maximale pouvant être récoltée (dans ce cas sous la forme de O_2 ou H_2) et la quantité d'énergie apportée sous forme de lumière.

Les mesures d'efficacité de photoconversion énergétique de la lumière en charges trouvent ses bases dans le domaine du photovoltaïque et dans la théorie sur les jonctions semiconducteur/électrolyte (similaires aux jonctions semiconducteur/métal) [43]. Il est donc nécessaire de connaître les limitations provenant de l'énergie solaire pour la production de dihydrogène dans

le cas idéal. Pour caractériser les performances photoélectrochimiques des électrodes, les mesures sont effectuées sous les conditions standard d'illumination nommées AM1.5. Ces paramètres correspondent aux conditions moyennes atmosphériques aux Etats-Unis. Elle sont définies dans le cas où un absorbeur plan est incliné de 37° par rapport à l'équateur et que le soleil est à un angle de $48,19^\circ$ par rapport au zénith [44]. L'irradiance totale solaire est normalisée à $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ en considérant les variations des conditions atmosphériques. Il faut au minimum des photons d'énergie 1,23 eV pour la dissociation de l'eau. Cette énergie correspond à une longueur d'onde 1100 nm. Par conséquence 77% de l'énergie solaire est utilisable pour la photodissociation de l'eau.

Le paramètre déterminant pour maximiser l'absorption de la lumière est la largeur de la bande interdite. Cependant, il existe des pertes associées à tous processus de conversion d'énergie solaire. Ces pertes proviennent de différents phénomènes. Premièrement, seuls les photons d'énergie supérieure à E_g sont absorbés, le reste est perdu. Deuxièmement, une part de l'énergie absorbée est perdue sous forme de chaleur pendant la relaxation des électrons jusqu'à E_g . Cette perte correspond à la différence entre l'énergie des photons absorbés et E_g . Troisièmement, seule une partie de l'énergie (environ 75%) est convertie en travail ou stocké en énergie chimique. Enfin, il existe des pertes provenant d'émissions spontanées telles que la fluorescence. L'efficacité théorique basée sur la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique est donnée par l'équation suivante :

$$\eta_{\text{theo}} = \frac{F_g * \mu_{\text{ex}} * \phi_{\text{conv}}}{S} \quad (1.29)$$

F_g est le flux d'énergie absorbé, μ_{ex} est la différence entre le potentiel chimique à l'état excité et à l'état fondamental, ϕ_{conv} est le rendement quantique des photons absorbés et S est l'irradiance solaire totale exprimée en $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette limite théorique ne prend pas en compte les pertes provenant des recombinaisons non-radiatives ou des surtensions nécessaires pour l'HER ou l'OER [45–48]. Il a été montré qu'une énergie de 1,6 - 2,4 eV par paire e^-/h^+ est nécessaire pour la photoélectrolyse si ces pertes sont

prises en compte [47, 49]. Comme pour le domaine du photovoltaïque, le calcul du facteur de forme donne des indications sur l'efficacité des cellules photoélectrochimiques :

$$FF = \frac{I_{\text{mp}} * V_{\text{mp}}}{I_{\text{sc}} * V_{\text{oc}}} \quad (1.30)$$

I_{mp} est le courant au point de puissance maximal et V_{mp} est la tension au point de puissance maximal. Le facteur FF est calculé à partir du potentiel en circuit ouvert V_{oc} et I_{sc} est le courant de court-circuit. Un paramètre important pour évaluer les performances des cellules est l'efficacité de conversion des photons incidents en électrons (IPCE, Incident Photon to electron Conversion Efficiency). Il correspond au ratio entre le nombre d'électrons généré dans la cellule et le nombre de photons incidents à une longueur d'onde donnée

$$\text{IPCE} = \frac{N_{\text{electrons}}}{N_{\text{photons}}} = \left(\frac{hc}{e} \right) \left(\frac{j_p}{P\lambda} \right) = 1241 * \frac{j_p}{P\lambda} \quad (1.31)$$

j_p est la densité de photocourant mesurée en $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, P est la densité de puissance de l'illumination en $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et λ est la longueur d'onde de la lumière incidente. L'ICPE est calculé en fonction de la longueur d'onde.

1.3.4 Matériaux de photoélectrodes

Le phénomène de photodissociation a été démontré pour la première fois avec du TiO_2 comme photoanode et du platine comme cathode. Depuis, de nombreux autres matériaux ont été utilisés. Les photoélectrodes doivent satisfaire plusieurs impératifs pour obtenir des performances électrochimiques optimales. Comme évoqué précédemment, il faut que la largeur de la bande interdite permette une absorption maximale des radiations solaires. Il faut également que les niveaux d'énergie de la bande de valence et de la bande de conduction encadrent les potentiels électrochimique de l'HER et de l'OER. De plus, il est nécessaire que la profondeur de pénétration (L_p) de la lumière dans le matériau soit la plus longue possible afin d'utiliser toute l'électrode. Il est aussi primordial d'éviter les recombinaisons des paires e^-/h^+ en maximi-

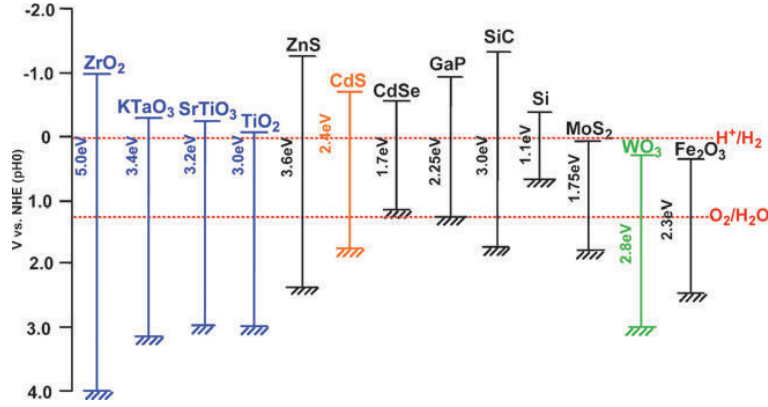


Fig. 1.7: Superposition des structures de bandes de différents matériaux et des potentiels redox pour la photodissociation de l'eau [54].

sant la longueur de diffusion (D_p) des porteurs minoritaires soit leur durée de vie. Dans la Figure 1.7 sont présentés les matériaux d'électrodes pour la photodissociation de l'eau. Les oxydes de métaux de transition ont été intensivement étudiés car ils sont peu onéreux et abondants. Ils sont majoritairement de type n et sont donc utilisés comme photoanodes. Ils sont stables dans les conditions d'oxydation de l'eau [50]. Cependant, ils présentent majoritairement une large bande interdite qui limite l'absorption dans l'ultra-violet et la cinétique d'oxydation est lente. Les rendements pour l'oxydation de l'eau sur le TiO₂ n'ont pas dépasser 1% malgré les nombreuses recherches sur ce matériau [51]. Par la suite, de nombreuses recherches se sont portées sur l'hématite (α -Fe₂O₃) [52] et l'oxyde de tungstène (WO₃) pour la photodissociation de l'eau. Il existe de nombreux autres oxydes de type n comme ZnO, BiVO₄, SrTiO₃, SnO₂ et MnO₂ [34, 53] possédant des propriétés intéressantes pour la photodissociation. Dans la suite de ces travaux, l'intérêt est porté sur les photocathodes. Les principaux matériaux utilisés comme photocathodes sont présentés dans la Figure 1.8.

Il existent très peu d'oxydes de type p et donc très peu de photocathodes composées d'oxydes. Les plus connus sont CuO, CuO₂, Bi₂O₃, p-Fe₂O₃, p-ZnO, NiO ou encore CaFe₂O₄. Cependant la majorité de ces oxydes se décomposent dans les conditions de réduction de l'eau. Les semiconducteurs élémentaires et composés sont des matériaux qui permettent d'atteindre

les meilleurs performances à l'heure actuelle. Le Si est un des matériaux le plus étudié car il possède les propriétés physiques requises. Sa largeur de bande interdite est de 1,1 eV ce qui permet une absorption de la lumière dans toute la gamme du visible contrairement aux oxydes. La longueur de pénétration de la lumière est élevée ($L_p = 11 \mu\text{m}$ pour $\lambda = 800 \text{ nm}$ [40]) et la longueur de diffusion des porteurs minoritaires peut atteindre plusieurs centaines de μm . Il peut être utilisé comme photoanode ou photocathode dans des cellules simples ou tandem [55, 56]. De plus, c'est un matériau abondant et non toxique. Tous ces avantages font du Si un sérieux candidat pour les futurs dispositifs commerciaux. Cependant, la formation d'oxyde de silicium est courante et peut bloquer la photoactivité du Si. Il faut éviter sa formation car il est nécessaire de déposer un catalyseur onéreux pour dépasser la barrière cinétique de réduction des protons. Les semiconducteurs composés ont aussi montré leur efficacité pour la photoélectrolyse de l'eau. Les semiconducteurs de type III-V tels que GaP [57], InP [58], GaAs [59], GaN [60] et GaInP₂ [61] sont principalement utilisés comme photocathodes. Ce sont les matériaux qui ont permis d'atteindre les plus hauts rendements. Les cellules constituées de multijonctions GaInP₂/GaAs peuvent atteindre jusqu'à 18% [62]. Les semiconducteurs composés de type II-VI sont principalement utilisés dans le photovoltaïque mais certains peuvent aussi servir de photocathode. C'est le cas de CdS [63], CdSe [64], CdTe [65], Cd_{1-x}Zn_xS [66] et CdInGaSe (GIGS). Ces matériaux possèdent de bonnes propriétés pour la photoélectrolyse mais sont sujet à la photocorrosion. Le coût et la toxicité de certains de ces matériaux ne permettent d'envisager leur utilisation à grande échelle.

Récemment, il a été démontré dans le photovoltaïque que des absorbeurs extrêmement fins (ETA, Extremely Thin Absorber) étaient des matériaux pouvant être utilisés dans les cellules solides à colorant [36, 68–76]. C'est cette approche qui a été développée dans ces travaux. Il est possible de découpler les fonctions sur deux matériaux différents. L'absorption et la photogénération de paires électrons/trous est assurée par un ETA, le Sb₂S₃. La séparation et le transport de charge sont assurés par un semiconducteur de type *p*, le NiO. Cette démarche sera plus amplement décrite dans le chapitre 5.

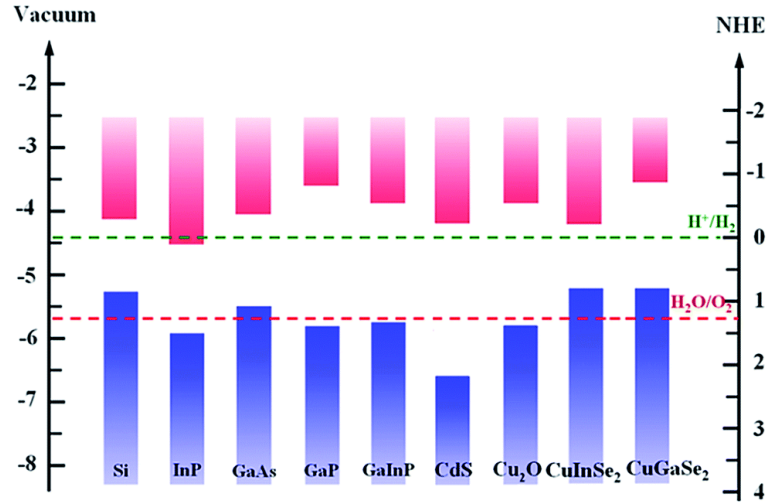


Fig. 1.8: Superposition des structures de bandes de différents matériaux de cathode et des potentiels redox pour la photodissociation de l'eau [67].

1.3.5 Conclusion

Dans cette partie le principe de fonctionnement des PEC et les enjeux de ces dispositifs ont été exposés. Il a été montré que la photodissociation de l'eau était une approche intéressante pour la production d'hydrogène via l'énergie solaire. Cependant, la route vers des dispositifs commerciaux est encore longue. L'apport de la nanostructuration des photoélectrodes permettra sans doute d'accélérer le développement de cette technologie.

Chapitre 2

Nanostructuration électrochimique de surfaces et fonctionnalisation

2.1 Nanostructuration électrochimique

2.1.1 Introduction

De nombreux travaux sur l'élaboration et l'optimisation de substrats structurés à l'échelle nanométrique sont menés depuis plusieurs décennies. A l'instar des nanotubes de carbone découverts en 1991 [77], les nanostructures monodimensionnelles (nanofils, nanotubes, nanobâtonnets etc...) révèlent de nouvelles propriétés ou une modification de ces dernières, ce qui ouvre des perspectives intéressantes dans de nombreux domaines d'applications. En effet, cette géométrie particulière permet, par exemple, d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques en diminuant les recombinaisons électrons/trous. Les méthodes de structuration directe sont actuellement privilégiées via des approches dites "*bottom up*" face aux techniques indirectes faisant intervenir des étapes de lithographies (*top down*). Cependant, ces dernières sont encore majoritairement utilisées dans l'industrie de la microélectronique. Les processus électrochimiques s'accordent parfaitement avec cette tendance. Ils permettent en particulier de réaliser des nano-objets à faibles coûts sur de grandes surfaces. De nombreux exemples sont présentés dans la littérature, parmi lesquels on peut citer la dissolution anodique du Si qui conduit à la formation de nanopores [78], ou à la croissance de nanofils de Ge [79], la formation de nanofils ou nanopores de Si par *Metal-assited Chemical Etching* (MaCE), le dépôt cathodique de nanobâtonnets de ZnO [80] ou encore la croissance de nanotubes de TiO₂ [81]. En 1995 [82], Masuda et Fukuda ont montré qu'il était possible d'obtenir une couche d'alumine poreuse auto-organisée présentant une grande uniformité des diamètres de pores et un ordre à courte distance par voie électrochimique. Grâce à cet arrangement de qualité, ces structures hexagonales peuvent être utilisées comme cristaux photoniques [83] ou servir de gabarits pour y déposer d'autres matériaux actifs [84]. Depuis les découvertes réalisées sur les propriétés des nanotubes de TiO₂ et des membranes d'Al₂O₃, il existe un fort engouement pour l'élaboration et la fonctionnalisation d'oxydes métalliques. Désormais le champs de recherche s'élargit à de nombreux métaux tels que le Zr [85], Nb [86], W [87], Ta [88],

Hf [89], Fe [90] mais aussi à leurs alliages TiAl [91], TiNb [92], TiZr [93], ...

Dans cette étude deux types de substrats nanostructurés ont été fabriqués et fonctionnalisés pour des applications dans le stockage et la production d'énergie. Il s'agit des membranes d'alumine nanoporeuse et des nanotubes de TiO_2 . Leurs propriétés physico-chimiques sont très différentes. Les premières sont utilisées pour leur caractère inerte et la possibilité d'obtenir une auto-organisation sur de grandes surfaces (plusieurs cm^2). Les morphologies possibles sont très nombreuses et exhibent de grands facteurs de forme. Les seconds possèdent de même une grande surface spécifique mais aussi des propriétés semiconductrices et optiques très intéressantes. Dans ce chapitre, le dispositif électrochimique et les mécanismes de croissances seront décrits. Les différentes morphologies et structures seront présentées. Ces nanostructures peuvent présenter de forts rapports d'aspect. Il est donc nécessaire d'utiliser une méthode adaptée pour les fonctionnaliser. Dans cette étude, la technique de dépôt de couche atomique ou *Atomic Layer Deposition* (ALD) est utilisée pour la fonctionnalisation de surfaces. En effet, cette méthode permet d'obtenir des dépôts purs et conformes sur de grandes surfaces. Dans un second temps, l'intérêt de la fonctionnalisation de ces substrats par ALD sera abordée, le principe de cette technique et les principaux paramètres influant le dépôts seront décrits.

2.1.2 Les membranes d'alumine poreuse

2.1.2.1 Introduction

Le processus de croissance électrochimique de l'alumine poreuse est connu depuis les années 1960 [94] et a suscité un fort intérêt. Cependant, il faut attendre 1995 pour que la méthode de double anodisation soit développée [82] pour obtenir des membranes auto-organisées et ordonnées à une courte distance. Ces nanostructures ont été rapidement utilisées comme cristaux photoniques [95] ou membranes filtrantes. La fabrication de ces nanostructures par voie électrochimique est simple à mettre en œuvre, rapide et peu onéreuse ce qui a permis un transfert vers l'industrie. En effet, la commercialisation de ces filtres nanométriques existe depuis longtemps sous le nom *Anodisc*TM

par la société *Whatman*TM. Les membranes d'Al₂O₃ sont particulièrement exploitées en tant que gabarit pour la fabrication de nano-objets fonctionnels dans différents domaines tels que le magnétisme [96] ou la biologie [97]. Dans cette étude les applications visées sont le stockage ou la production d'énergie. Leur caractère inerte ainsi que leur grande surface active rendent ces membranes d'alumine particulièrement attractives. En effet, dans ce domaine les performances dépendent fortement des réactions de surface. Il est donc possible de fonctionnaliser ces nanostructures avec des matériaux actifs tels que des semiconducteurs en fonction de l'application visée.

2.1.2.2 Mécanisme de croissance

La croissance de membranes d'alumine poreuse (ou Anodic Alumina Membrane AAM) avec un ordre à courte distance, en réseau hexagonal se réalise par une méthode de double anodisation, proposée par Masuda et Fukuda en 1995 [82], présentée schématiquement dans la Figure 2.1. La première anodisation permet d'obtenir une couche d'Al₂O₃ poreuse qui s'auto-organise progressivement au cours de la croissance des pores. Cette couche, dite "sacrificielle", est ensuite dissoute avec un acide afin d'obtenir une surface d'Al pré-structurée. Une seconde anodisation est effectuée, lors de cette étape la croissance des pores se fera suivant les structurations induites précédemment. Cette approche permet l'obtention d'une couche poreuse de la longueur désirée avec une faible distribution de diamètres de pores. Elle possède une grande surface développée grâce à un grand rapport d'aspect (quotient du diamètre d'un pore par sa longueur) très important, jusqu'à 1:2000. La morphologie peut facilement être modifiée et contrôlée sur une grande surface. La croissance des pores s'effectue à l'interface métal/oxyde (Al/Al₂O₃) et la réaction mise en jeu est indiquée ci-dessous :



Les ions Al³⁺ et O²⁻ migrent dans l'électrolyte sous l'effet du champ électrique généré par la polarisation anodique appliquée entre l'aluminium et la contre-électrode. Les contraintes induites par cette migration provoquent

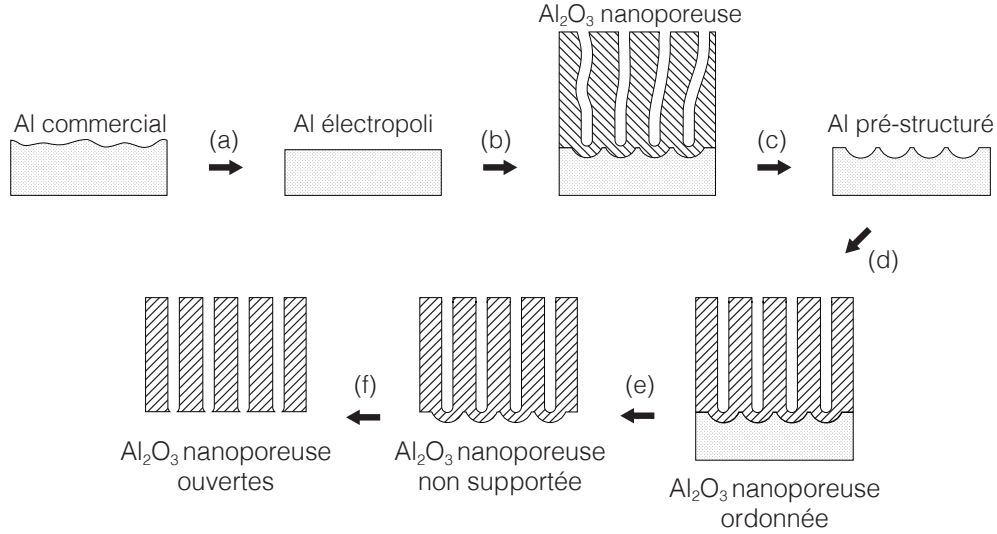


Fig. 2.1: Schéma de principe du procédé de double anodisation : (a) électropolissage, (b) 1^{re} anodisation (c), dissolution de la couche d'oxyde dans H_2CrO_4 , (d) 2^e anodisation, (e) dissolution du substrat métallique, (f) ouverture des pores.

l'apparition de dépressions de tailles diverses et faiblement organisées à la surface du substrat d'aluminium. Au cours du temps, la croissance de ces dépressions se poursuit et les pores vont peu à peu apparaître et s'organiser jusqu'à former des domaines présentant une organisation hexagonale et un diamètre de pores uniforme. Il existe une grande variété de géométries de membranes, le diamètre des pores varie de 20 à 180 nm (voire 450 nm si on ajoute une étape de dissolution chimique) et l'épaisseur peut atteindre plusieurs centaines de μm . La tension appliquée détermine le diamètre des pores (d_p) d'après la relation suivante :

$$d_p = \lambda_p \times U \quad (2.2)$$

où d_p est exprimé en nm, U est la tension appliquée en volts et λ_p est une constante empirique de l'ordre de $1,29 \text{ nm} \cdot V^{-1}$ [98]. Bien que la tension soit un paramètre déterminant pour le diamètre des pores, il faut aussi sélectionner l'électrolyte adéquate afin d'optimiser la régularité des pores. Cette méthode de double anodisation s'effectue principalement dans H_2SO_4 ,

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ou H_3PO_4 . D'autres types d'électrolyte ont été utilisés avec succès mais ces trois acides restent de loin les plus employés. La distance interpore (d_i) est aussi déterminée par le potentiel appliqué. Là encore, une relation empirique a été proposée pour lier le diamètre des pores et leur interdistance [99] :

$$d_i = 2,5 \times d_p \quad (2.3)$$

Les tensions appliquées étant élevées, un échauffement local peut être généré. Il est donc primordial de contrôler la température pour évacuer la chaleur, éviter un emballement de la réaction et maintenir une organisation de la structure poreuse. Selon le diamètre de pore voulu, la température des cellules électrochimiques peut varier de -1 et 8°C .

Un des derniers paramètres déterminant pour contrôler la morphologie des membranes est la durée d'anodisation. L'épaisseur de la couche poreuse est définie par ce paramètre. Elle varie linéairement avec le temps d'anodisation. En général, la vitesse de croissance des membranes est de quelques μm par heure. Il est possible d'augmenter cette vitesse en utilisant une méthode appelée anodisation "dure" [100] (ou *hard anodization*, HA), en opposition avec la méthode proposée par Fukuda et Masuda dite anodisation "douce" (ou *mild anodization*, MA). En plus d'augmenter la vitesse de croissance de la couche poreuse d'un facteur 30 environ, la porosité est diminuée d'un facteur 2. La relation 2.3 devient alors :

$$d_i = 5 \times d_p \quad (2.4)$$

Ainsi, en appliquant des tensions d'anodisation beaucoup plus élevées et en utilisant un électrolyte d'acide oxalique ou d'acide sulfurique, la vitesse de croissance des membranes d'alumine nano-poreuse peut être jusqu'à 40 fois supérieure. En alternant les conditions d'anodisation "douce" et "dure", on peut moduler périodiquement la morphologie des pores [101]. On crée ainsi des super-réseaux tridimensionnels. Cependant, l'organisation des membranes est moindre dans le cas d'anodisation "dure" en comparaison à la méthode "douce". Dans les deux cas une parfaite organisation en réseau

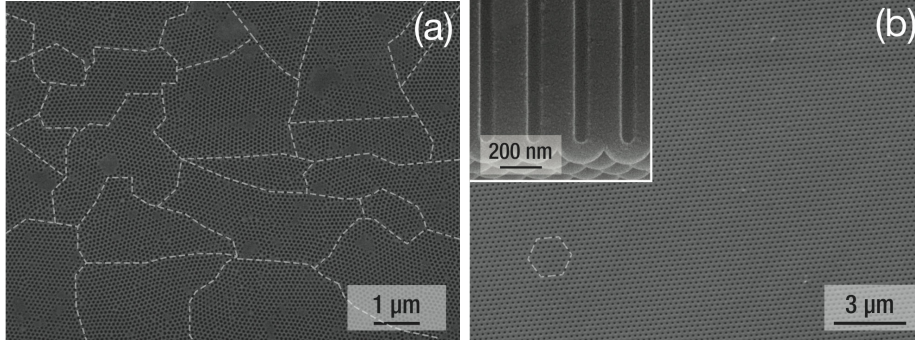


Fig. 2.2: Images MEB d' Al_2O_3 . (a) AAM polydomaine et (b) AAM monodomaine après pré-structuration par LIL (d'après [102]). Les pointillés sur l'image (a) délimitent les domaines alors qu'ils indiquent le réseau hexagonal parfait induit par la pré-structuration sur l'image (b).

hexagonal est limitée à quelques μm^2 . Ces membranes sont qualifiées de membranes “polydomaines” (Figure 2.2a). Afin d'obtenir un ordre à grande distance il faut pré-structurer la surface d'aluminium avec des techniques de lithographie électronique ou lithographie interférentielle laser (LIL). Ces membranes sont dites “monodomaines” (Figure 2.2b).

D'après Gösele *et coll.* [100], on peut résumer les géométries réalisables en traçant d_i en fonction de U (Figure 2.3). On constate ainsi que même s'il est possible de faire croître des couches poreuses avec une large variété de géométries, il semble avantageux d'élargir encore ce catalogue. Dans notre équipe, une nouvelle technique nommée anodisation douce à faible porosité (ou *low porosity mild anodization*, LPMA) [103] a été développée. Cette technique permet d'obtenir des diamètres de pores inférieurs à 10 nm mais aussi d'agrandir la palette de géométries possibles. Une étape de traitement galvanique (sous contrôle potenstiosatique anodique) est insérée entre les deux étapes d'anodisation. Les limitations existantes sont reprises sur la Figure 2.4. Les barres roses et vertes correspondent aux deux modes d'oxydation (“douce” et “dure”) décrits précédemment dans la Figure 2.3 proposée par Gösele *et coll.* [100]. Les barres bleues présentées sur la Figure 2.4 montrent les zones d'élargissement obtenue par LPMA. Ces nouvelles dimensions peuvent être utiles notamment pour le domaine du magnétisme [104].

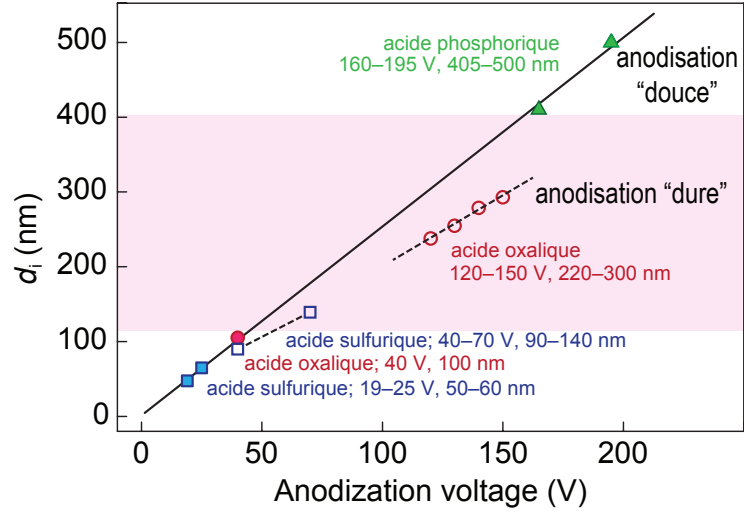


Fig. 2.3: Correspondances entre la tension d’anodisation et d_i . Ce graphique permet de résumer les différentes géométries de la couche poreuse. Les symboles pleins et vides correspondent respectivement aux modes de croissance “douce” et “dure”.

2.1.2.3 Etapes de fabrication

La méthode de croissance des AAM a été décrite précédemment et est représentée schématiquement dans la Figure 2.1. Les disques d’aluminium utilisés pour réaliser ces membranes font quatre centimètres de diamètre (Goodfellow, pureté 99,999 %, épaisseur 1 mm). L’anodisation est effectuée avec un générateur de tension Agilent N5751A pouvant délivrer jusqu’à 300 V. Pour cette étude, les principales membranes utilisées sont les membranes de 40 et 180 nm. Les différents paramètres d’anodisation pour ces deux types de membranes sont répertoriés dans le tableau 2.1. Comme évoqué précédemment les paramètres influençant la morphologie des AAM sont la nature de l’acide et sa concentration, le potentiel, la température et le temps d’anodisation. Le temps nécessaire à la formation de la couche sacrificielle est indiqué par la variable t_1 et la vitesse de formation de la couche poreuse définitive est indiquée par v_a . Au préalable, il faut effectuer un nettoyage des disques d’Al à l’isopropanol afin de retirer les contaminations dues au laminage et les autres résidus. L’électropolissage (Figure 2.1a) est réalisé dans un électrolyte constitué d’éthanol et d’acide perchloridrique (3:1) à un potentiel de 20 V. La

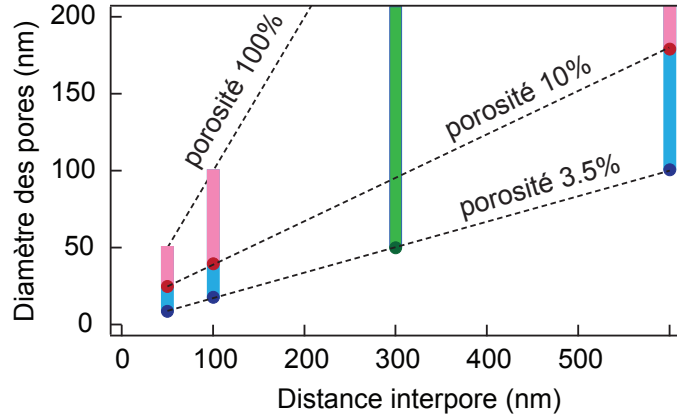


Fig. 2.4: Diagramme décrivant les différentes géométries disponibles selon les modes d'anodisation : anodisation “douce” (rose) et anodisation “dure” (vert). Elargissement des géométries disponibles en utilisant la LPMA (bleu).

d_p (nm)	d_i (nm)	Acide	[C] (M)	U (V)	T (°C)	t_1 (h)	v_a (nm·s ⁻¹)
180	600	H ₃ PO ₄	0,1	195	0	2×24	1,67
40	100	H ₂ C ₂ O ₄	0,3	40	8	24	0,8

Table 2.1: Paramètres d'anodisation des AAM

surface obtenue est très peu rugueuse et débarrassée de la couche d'oxyde. La couche "sacrificielle" d'alumine est dissoute par attaque chimique dans une solution d'acide chromique thermalisée à 50 °C. Ces étapes sont communes à tous les types de membranes. Pour les membranes de 180 nm, il faut réaliser une étape supplémentaire d'anodisation/dissolution pour obtenir une meilleure régularité (indiquée dans le tableau 2.1 par 2×24). Dans certains cas le processus peut s'arrêter après l'anodisation mais le diamètre des pores peut être élargi par la suite avec une dissolution chimique dans l'acide phosphorique. Il est aussi possible d'obtenir une membrane ouverte sur les deux faces (Figure 2.1e,f). Dans ce cas, l'aluminium présent en face arrière est chimiquement dissout dans une solution de sulfate de cuivre et d'acide chlorique. La couche barrière présente en face arrière est enlevée avec une solution

d'acide phosphorique. Il faut, cependant, veiller à protéger la face avant pour éviter toute contamination (une vidéo montrant les différentes étapes de ce procédé est disponible à l'adresse suivante : <https://vimeo.com/96069842>).

2.1.3 Les nanotubes de dioxyde de titane

2.1.3.1 Introduction

De nombreuses recherches ont été effectuées sur le TiO_2 depuis la démonstration faite en 1972 de son intérêt pour la photodissociation de l'eau [37]. Avec le développement de la nanostructuration, dans les années 90, de nombreuses nouvelles propriétés intéressantes ont été découvertes. Ce matériau peut être utilisé dans différents domaines d'application tels que l'énergie, la santé, l'optique, les capteurs ou le traitement de surfaces. Parmi les nombreuses morphologies possibles en terme de nanostructures les nanotubes de TiO_2 se sont révélés particulièrement intéressants dans tous ces domaines [105]. Les propriétés photoélectrochimiques sont grandement améliorées par cette géométrie, plus précisément la séparation et le transport des charges photogénérées [106]. Le faible nombre de joints de grains et l'orthogonalisation des trajets des électrons et des trous permettent de diminuer le nombre de recombinaisons [107]. Les propriétés optiques sont aussi positivement impactées telles que l'absorption de la lumière. La faible épaisseur des parois permet une utilisation totale du matériau et donc une augmentation du rendement. Toutes ces améliorations font des nanotubes de TiO_2 un matériau de choix pour une utilisation dans les cellules photovoltaïques à colorant [108–110] ou la photodissociation [111]. Récemment, il a été montré une possible utilisation comme matériau d'anode dans les batteries Li-ion en remplacement du graphite [112, 113]. Une utilisation de ces nanotubes dans les prothèses orthopédiques [114] ou l'élimination des cellules cancéreuses [115] a récemment été proposée. Cette géométrie tubulaire permet une étude fondamentale du transport de charges en milieu confiné unidimensionnel [116]. Dans cette étude, les nanotubes TiO_2 sont utilisés pour le stockage d'énergie, batterie Li-ion et piles à combustibles à éthanol. Cette partie permettra de décrire le mécanisme de croissance de ces nanostructures ainsi que les

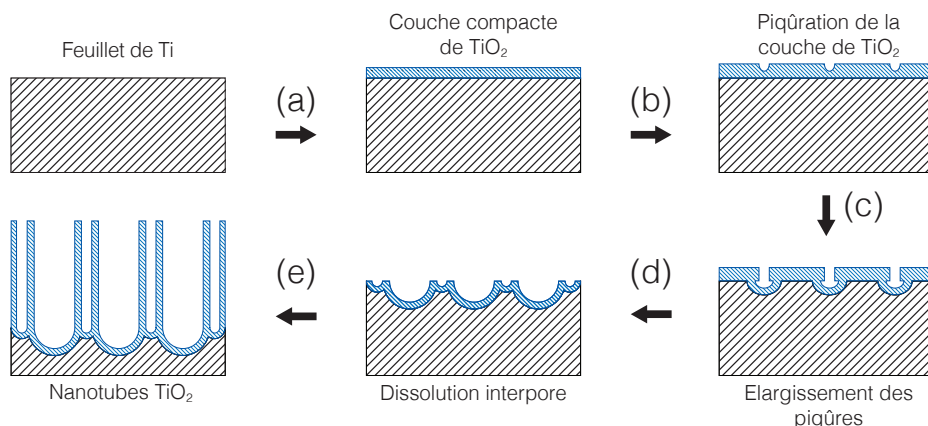


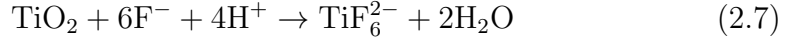
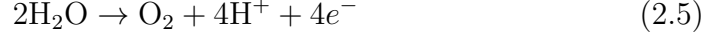
Fig. 2.5: Schéma de principe de la formation des nanotubes de TiO_2 par oxydation anodique : (a) formation d'une couche de TiO_2 compacte, (b) piqûration de la couche de TiO_2 (c), élargissement des piqûres, croissance des pores, (d) dissolution interpore (e) élongation des nanotubes de TiO_2

différentes morphologies obtenues suivant les conditions expérimentales.

2.1.3.2 Mécanisme de croissance et Etape de fabrication

Les nanotubes de TiO_2 (nt- TiO_2) peuvent être synthétisés par différentes méthodes telles que la synthèse hydrothermale [117], un procédé sol-gel [118], l'électrospinning [119] ou par voie électrochimique [120]. Cette dernière méthode présente de nombreux avantages : un faible coût, l'obtention de grandes surfaces et la facilité de mise en oeuvre. Dans ce cas, les nanotubes sont formés par oxydation sous forte polarisation anodique de Ti. Il est possible d'utiliser une feuille de titane ou du titane déposé sur un substrat rigide (Si [121], silice [122], verre conducteur [106]) ou flexible. Ce processus d'anodisation s'effectue principalement en présence d'ions F^- en solution aqueuse acide mais il peut aussi être réalisé avec d'autres halogénures tels que Cl^- ou Br^- d'après une étude récente [123]. Le mécanisme de croissance des nanotubes de TiO_2 est décrit schématiquement dans la Figure 2.5 .

Les réactions électrochimiques et chimiques mises en jeu sont présentées par les réactions 2.5, 2.6 et 2.7, respectivement.



La première phase de la croissance correspond à la formation d'une couche d'oxyde compacte à la surface du Ti (a). Lors de cette étape, les réactions 2.5 et 2.6 interviennent. La formation de cette couche d'oxyde est entretenue par la migration des ions O^{2-} vers l'interface Ti/TiO₂ et des ions Ti^{4+} vers l'électrolyte. Ce phénomène se produit sous l'effet d'un fort champ électrique qui implique un affaiblissement des liaisons Ti–O et donc favorise la dissolution des ions métalliques dans l'électrolyte et la migration des ions oxygène vers l'interface métal/oxyde. Cependant, avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde le champ électrique diminue. Par la suite, la présence des ions fluorures permet la dissolution chimique de l'oxyde formé d'après l'équation 2.7. Celle-ci induit la formation de piqûres localisées préférentiellement sur les défauts de surfaces qui s'étendent progressivement sur toute la surface (b). Par la suite, ces piquurations s'élargissent (c) ce qui donne naissance à la formation de pores qui s'auto-organisent car ils partagent des porteurs de charges entre proches voisins. La dissolution chimique se poursuit sur l'oxyde présent entre les pores (d), ce qui entraîne la séparation des pores les uns des autres et donc la formation de véritables nanotubes. La dernière étape est l'élongation des nanotubes. Elle se produit selon un régime stationnaire. En effet, il existe une compétition entre la dissolution et la formation de la couche d'oxyde, avec le temps, les vitesses de chaque réaction s'équilibrent. En milieu acide, l'épaisseur des nanotubes est limitée à quelques μm .

Pour faire varier la morphologie des nanotubes, il est possible de faire varier différents paramètres expérimentaux tels que le potentiel, la composition de l'électrolyte et le pH. Dans un électrolyte neutre, l'épaisseur peut être fortement augmentée. A ce pH, la vitesse de dissolution à l'embouchure des nanotubes est ralentie alors que celle de dissolution à la base des pores est la

même [124]. Les nanotubes formés en milieu aqueux possèdent un aspect ondulé car les hautes tensions appliquées provoquent de fortes contraintes. Dans un électrolyte visqueux, comme le glycérol ou l'éthylène glycol, les nanotubes obtenues ont des parois plus lisses car les tensions de surfaces sont diminuées [125–127] et la profondeur des nanotubes peut être fortement augmentée. Le diamètre des pores varie de 10 à 300 nm et augmente proportionnellement avec le potentiel. En le faisant varier linéairement pendant la croissance il est possible d'obtenir une morphologie conique [128] alors qu'une variation périodique conduit à une morphologie de type "bambou" voire "nanodentelle" [129]. La réduction des nanotubes en présence de sels fondus permet quant à elle d'obtenir des nanobâtonnets [130]. Et enfin, comme dans le cas des AAM, il est possible d'obtenir un réseau compact hexagonal par l'optimisation des conditions d'anodisation, l'utilisation de substrats très purs et le recours à une méthode de double anodisation [131]. Ces nanotubes sont principalement amorphes après l'anodisation mais un recuit permet une cristallisation. Après le traitement thermique, les nanotubes de TiO_2 montrent un meilleur transport de charge et une meilleure insertion des ions Li^+ [18]. Il est aussi possible de les doper (C, N, S,), d'y déposer des colorants ou des particules métalliques pour augmenter leurs propriétés de photoconversion [132] et de photocatalyse [133].

2.1.3.3 Croissance des nanotubes de TiO_2 en milieu aqueux

La croissance de nanotubes de TiO_2 par anodisation a été mise en évidence en milieu aqueux [120, 134]. Dans ces travaux, les auteurs parlaient de pores et non de nanotubes. C'est en 2001 que le terme de nanotubes est utilisé pour la première fois par le groupe de C. A. Grimes [81]. Comme évoqué précédemment, il est possible d'utiliser différentes solutions acides contenant des halogénures mais les solutions fluorées sont majoritaires car la morphologie des nanotubes est plus uniforme. Dans cette étude, l'électrolyte utilisé contient donc des ions F^- . L'anodisation est réalisée sur des feuilles de Ti dans une cellule électrochimique. Le montage est constitué de trois électrodes, le Ti, le Pt et une électrode au sulphate mercurieux (ESM, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$,

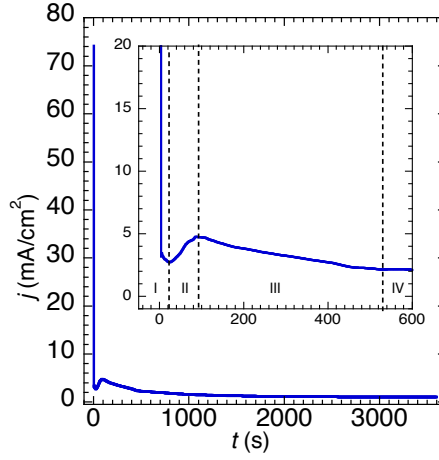


Fig. 2.6: Evolution de la densité de croissance lors de la formation des nanotubes de TiO_2 par oxydation anodique dans H_3PO_4 1M + NaOH 1M + HF 0,5 % à 20 V pendant 1h

$E^\circ = 0,64 \text{ V vs ENH}$) qui sont, respectivement, l'électrode de travail, la contre-électrode et l'électrode référence. Le potentiostat utilisé est un Modulab Solartron Analytical pouvant fournir jusqu'à 100 V. La courbe présentée dans la Figure 2.6 montre l'évolution de la densité de courant en fonction du temps. Elle peut être séparée en 4 zones. La première zone correspond à la formation de la couche d'oxyde, la deuxième zone correspond à la piqûration de cette couche, la troisième correspond au début de la croissance des tubes et enfin la dernière zone correspond au régime stationnaire. Les différents régimes sont indiqués en chiffres romains dans la Figure 2.6. La Figure 2.7 présente des images de nanotubes de TiO_2 formés dans HF 1%, H_3PO_4 1 M et NaOH 1 M à 20 V obtenues par microscope électronique à balayage (MEB). Ils présentent la morphologie typique de nanotubes de TiO_2 élaborés en solution aqueuse. Le diamètre moyen est de 80 nm et la longueur est d'environ 800 nm (Figure 2.7). Sur la Figure 2.7b, il est clairement visible que les parois s'affinent à l'embouchure et que les diamètres des nanotubes sont relativement dispersés. Cette procédure est simple à mettre en oeuvre et peu onéreuse mais elle possède certains désavantages. Il est possible de voir sur ces images que la distribution en diamètre de pores est large et que les parois des nanotubes ne sont pas lisses. Un autre inconvénient qui n'est pas visible sur ces

images est la limitation de la profondeur. Il est donc nécessaire d'étudier la morphologie de ces tubes en fonction de différents paramètres d'anodisation tels que la durée ou le potentiel appliqué (Figure 2.8).

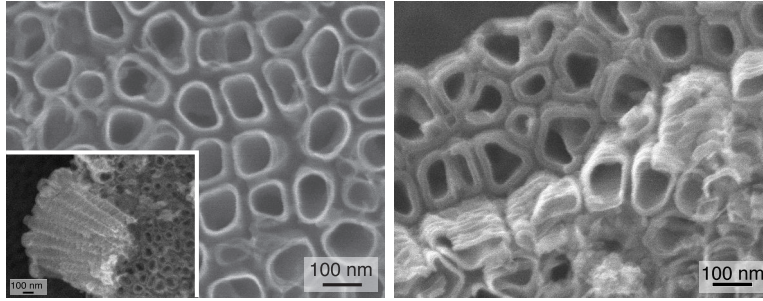


Fig. 2.7: Images MEB de nanotubes de TiO_2 formés en milieu aqueux. L'image (a) montre une vue de dessus des tubes et l'insertion montre une vue de côté. L'image (b) montre le dessus et le fond des nanotubes.

La Figure 2.8a montre l'évolution du diamètre des nanotubes (d_t) en fonction du temps. A partir d'une heure le diamètre des tubes ne varie plus et atteint une valeur de 100 nm environ. Cette limite provient de l'auto-organisation car les nanotubes croissent en fonction de leurs proches voisins. Pour changer fortement le diamètre des nanotubes, il faut faire varier le potentiel (Figure 2.8b). En effet, d_t augmente linéairement en fonction du potentiel jusqu'à 30 V. Au delà de ce potentiel, la surface est couverte de cavités et non de nanotubes. L'encombrement entre proches voisins étant maximal, il n'est pas possible d'augmenter le diamètre. La limitation évoquée précédemment sur la longueur des nanotubes est visible sur la Figure 2.8c. En effet, en mesurant l'évolution de la longueur des nanotubes (L_t) en fonction de t , il apparaît un plateau (env. 820 nm) après 120 min d'anodisation. Cette limite s'explique par l'égalisation de la vitesse de croissance au fond des tubes et la vitesse de dissolution à l'ouverture des nanotubes [124].

L'utilisation d'acide phosphorique induit une incorporation de phosphore dans les nanotubes. Donc, des méthodes d'anodisation en solution neutre ont été utilisées avec NH_4F [124] ou NaF [135] comme source de F^- dans $(\text{NH}_4\text{F})_2\text{SO}_4$ ou Na_2SO_4 , respectivement. Cependant, la longueur est toujours limitée à quelques μm . De nombreuses recherches ont montré que l'utilisation

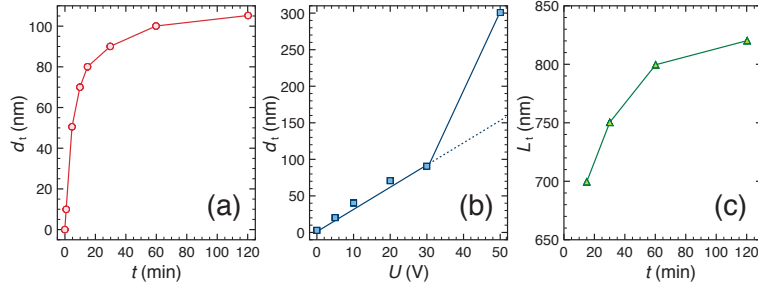


Fig. 2.8: Evolution du diamètre des nt-TiO₂, formés en milieu aqueux, en fonction de la durée de la polarisation (a) et de la tension appliquée (b). (c) montre l'évolution de la longueur des nt-TiO₂ en fonction de la durée d'anodisation.

d'autres solvants était plus efficace.

2.1.3.4 Croissance des nanotubes de TiO₂ en milieu visqueux

Nature du solvant

Comme évoqué dans la partie précédente, la croissance de nanotubes de TiO₂ en solution aqueuse possède de nombreux inconvénients. Schmuki *et coll.* ont montré qu'il était possible d'utiliser des solvants non aqueux et visqueux comme le glycérol [127] ou l'éthylène glycol [124] combinés avec du NH₄F comme source de F⁻. L'utilisation d'électrolytes organiques est donc nécessaire pour améliorer la morphologie et augmenter la longueur des nanotubes. L'utilisation de ces solvants permet de diminuer la tension de surface et de travailler à un pH neutre. Dans ces électrolytes à faible viscosité, les oscillations de courant sont réduites ce qui implique une diminution de l'ondulation [136]. Les Figures 2.9 et 2.10 montrent que cette approche fonctionne. Dans le glycérol et l'éthylène glycol, il n'y a plus de limite sur la longueur, la dispersion en diamètre est plus faible et les parois sont plus lisses. De même que pour la croissance des nt-TiO₂ en milieu aqueux le temps d'anodisation contrôle la longueur. Les nanotubes formés dans l'éthylène glycol atteignent une longueur de 10 μ m pour une heure d'anodisation. La présence d'eau affecte aussi la morphologie des nanotubes. Les ondulations augmentent avec le pourcentage d'eau. Enfin, sans eau, il n'y a pas de formation de nanotubes. La faible conductivité des électrolytes visqueux nécessite l'utilisation de po-

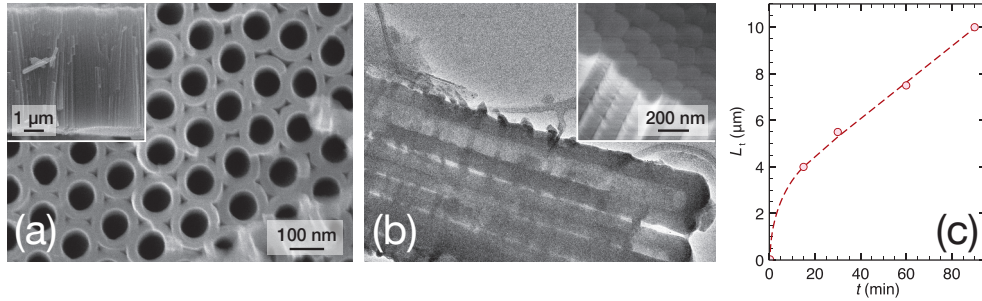


Fig. 2.9: Images MEB (a) et MET (b) de nanotubes de TiO_2 formés dans l'éthylène glycol ($U = 60 \text{ V}$, NH_4F 0,5% + H_2O 1%). Les encarts présentés en (a) et (b) montrent respectivement une coupe MEB et une vue de dessous. (c) Evolution de L_t en fonction de la durée d'anodisation.

tentiels supérieurs à ceux utilisés en milieu aqueux pour compenser la chute ohmique. Il faut appliquer une tension de 60 V en solution organique alors que seulement 20 V suffisent pour les solutions aqueuses.

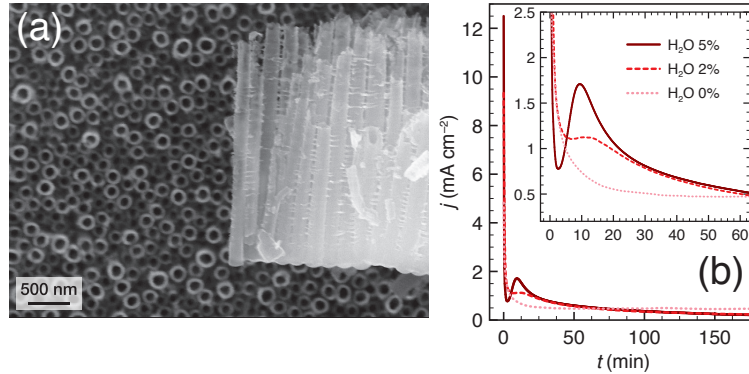


Fig. 2.10: (a) Images MEB de nt- TiO_2 formés dans le glycérol ($U = 60 \text{ V}$, NH_4F 1,3% + H_2O 5%). (b) Evolution de la densité de courant en fonction de la teneur en H_2O dans la solution.

La Figure 2.10 présente une comparaison de la densité de courant en fonction du temps pour différents pourcentages d'eau lors d'une anodisation dans le glycérol. Il apparait clairement qu'en absence d'eau, il y a une diminution continue de j . Ceci signifie que la couche d'oxyde n'est pas dissoute et donc il n'y a pas de germination de pores. Les images obtenues par MEB confirment l'absence de nanotubes pour un pourcentage d'eau de 0%. En

présence d'eau, une augmentation de la densité de courant est visible après quelques dizaines de secondes. Cette augmentation est plus importante pour un pourcentage d'eau plus élevé, la densité de courant atteint $1,7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $1,15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour 5% et 2%, respectivement. Cependant, une quantité d'eau trop importante mènera à une morphologie proche de celle obtenue en milieu aqueux [137]. De plus, la longueur des tubes diminue avec l'ajout d'eau. Par la suite, pour étudier la morphologie des nanotubes de TiO_2 en fonction du temps et du potentiel le pourcentage d'eau choisi est 5%.

Il est clairement visible sur la Figure 2.11 que la longueur des nt- TiO_2 augmente avec le temps d'anodisation et n'atteint pas de limite pour une anodisation dans le glycérol. La morphologie des nanotubes est aussi affectée par le temps d'anodisation. La Figure 2.11a,b et c, montre une vue de dessus de nanotubes de TiO_2 pour différents temps d'anodisation. Pour un long temps d'anodisation, l'embouchure des nanotubes est mieux définie et la dispersion en taille des diamètres est plus faible. Le diamètre varie peu en fonction de temps, il est égal à environ 125 nm.

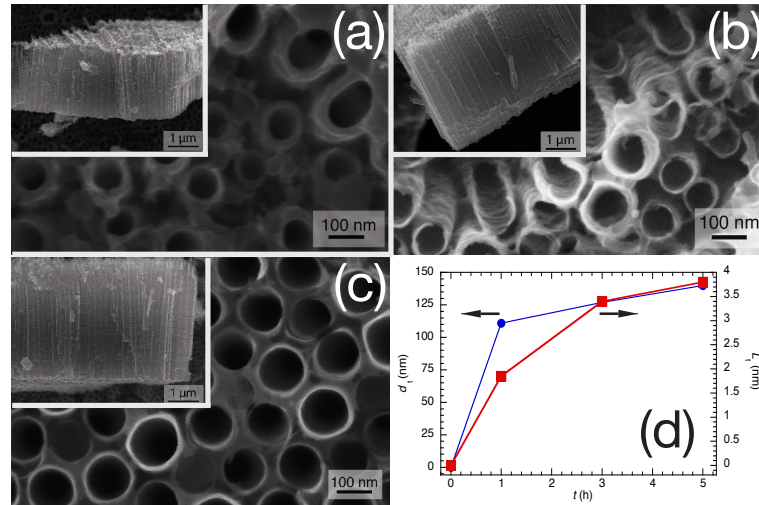


Fig. 2.11: Images MEB de nt- TiO_2 formés dans le glycérol ($U = 60 \text{ V}$, NH_4F 1,3% + H_2O 5%).(a) 1h (b) 3h et (c) 5h. (d) Evolution du diamètre (en rouge) et de la longueur (en bleu) en fonction du temps d'anodisation

La Figure 2.12 montre une comparaison des images MEB pour des nano-

tubes formés dans le glycérol à différents potentiels et l'évolution du diamètre en fonction de la tension. Le diamètre des pores augmente linéairement avec la tension appliquée. Le diamètre est de 57 nm, 127 nm et 199 nm pour 20 V, 60 V et 90 V, respectivement. L'évolution du diamètre des pores n'atteint pas de limite. L'organisation des nt-TiO₂, Figure 2.12, est améliorée avec l'augmentation du potentiel. Les ouvertures des nanotubes sont plus uniformes et la dispersion en taille des diamètres est plus faible.

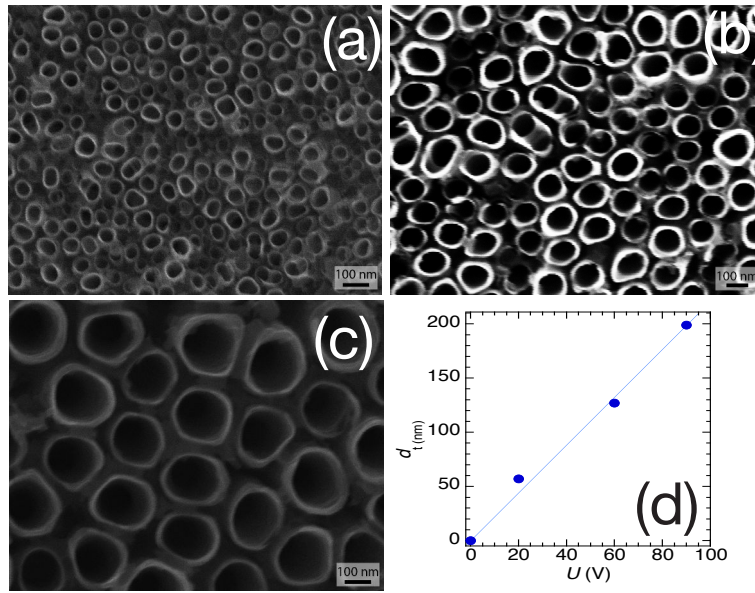


Fig. 2.12: Images MEB de nt-TiO₂ formés dans le glycérol ($U = 60$ V, NH₄F 1,3% + H₂O 5%). (a) 20 V (b) 60 V et (c) 90 V. (d) Evolution du diamètre en fonction du potentiel d'anodisation

Couche superficielle

Dans la section précédente, il a été montré que l'anodisation en milieu visqueux donne des TiO₂-nt de meilleure qualité. Cependant, une couche superficielle désordonnée est souvent présente à la surface des nanotubes. Cette couche obstrue les ouvertures des nanotubes et mesure quelques centaines de nm. Il existe très peu d'indications sur cette couche dans la littérature. Il est donc difficile de déterminer sa composition et de choisir une méthode fiable pour éviter sa formation. Kim *et coll.* mentionnent la présence de “nanograss”

lors de la croissance des nanotubes dans de l'éthylène et HF, il s'agit de restes de nanotubes qui ont été détériorés [138]. Pour éliminer cette couche superficielle les auteurs proposent un polissage de la feuille de Ti avant l'anodisation. Pourtant les nanotubes obtenus par cette méthode présentent toujours une couche superficielle poreuse désordonnée. Albu *et coll.* ont proposé d'ajouter une couche de protection (photoresist) sur le Ti avant l'anodisation [139]. D'après ces travaux, la couche superficielle peut provenir de la couche d'initiation de la croissance ou de la dissolution dans l'électrolyte. Récemment, il a été démontré que la pureté [140] et la microstructure [141] de la feuille de Ti influencent fortement la morphologie des nanotubes. D'après les observations MEB, Figure 2.13a, cette couche semble correspondre à un mélange de produits de corrosion générés lors de l'anodisation et de solvant (éthylène glycol ou glycérol) solidifié ou polymérisé.

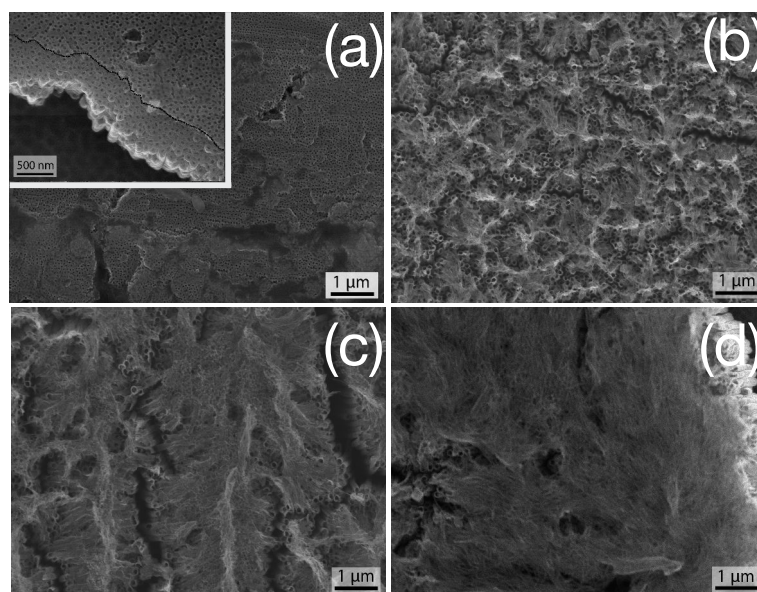


Fig. 2.13: Vues de dessus de nt-TiO₂ élaborés dans le dans l'éthylène glycol ($U = 60$ V, NH₄F 0,5% + H₂O 1%) : (a) après anodisation de 30 min, (b) après anodisation 15 min et immersion dans HF 1% 90s et (c) après anodisation 30 min et immersion dans HF 1% 90s, (d) après anodisation 1 h et immersion dans HF 1% 90s.

Une approche simple de nettoyage post-anodisation a donc été développée. Les échantillons ont été plongés dans différentes solutions pour dissoudre

cette couche superficielle : HF 1% dans l'eau, dans le méthanol puis l'acétone, le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol. Les solutions contenant du HF se sont révélées trop agressives. Les nanotubes sont partiellement dissous, la surface devenant un tapis de "nanoherbres", Figure 2.13b, c et d. La destruction des nanotubes intervient très rapidement, dès 90 s, et plus les nanotubes sont immergés plus ils se dissolvent. Le temps d'anodisation influence aussi sur la facilité à dissoudre cette couche superficielle. En effet, plus le temps d'anodisation est élevé plus il est facile de dissoudre la couche superficielle .

Le nettoyage dans l'acétone est inefficace alors que le nettoyage avec les alcools dans un bain à ultra-sons a montré une activité notable. Parmi ces alcools c'est l'isopropanol qui est le plus efficace comme il est possible de voir sur les images MEB présentées en Figure 2.14, les nanotubes sont débarrassés de toute obstruction. Il semble aussi que le temps joue sur la formation de cette couche poreuse. Lorsque le temps d'anodisation augmente la couche s'affine et devient plus facile à dissoudre. Par la suite, une méthode de double anodisation est envisagée car elle permet d'obtenir une meilleure organisation [142].

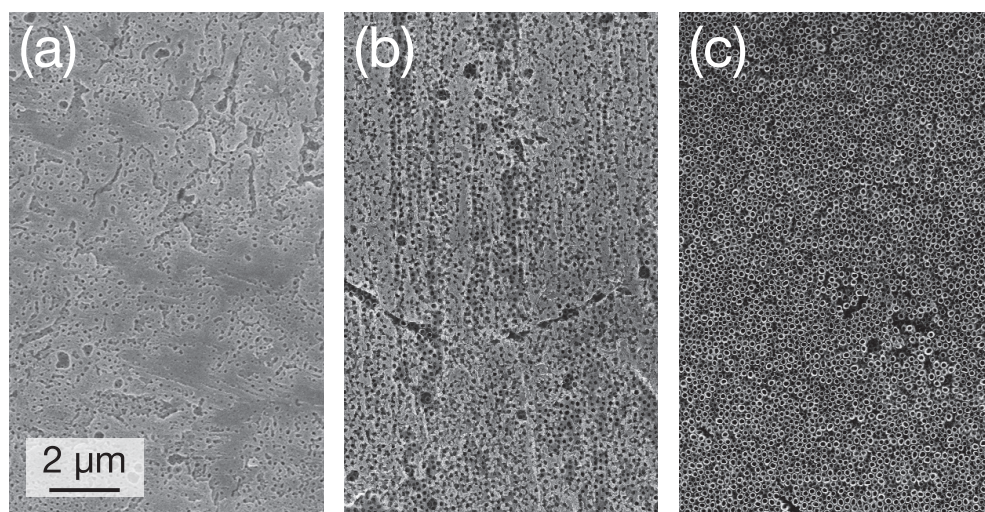


Fig. 2.14: Vues de dessus de nt-TiO₂ élaborés dans le glycérol ($U = 60$ V, NH₄F 1,3% + H₂O 5%) : (a) après anodisation, (b) après anodisation et immersion dans l'isopropanol et (c) après anodisation, immersion dans l'isopropanol sous ultra-sons.

2.1.3.5 Traitement Thermique

Les nanotubes obtenus après l'anodisation sont généralement amorphes. Ils présentent donc peu d'intérêt pour de nombreux domaines d'application. Cependant, il est possible d'effectuer un traitement thermique pour cristalliser ces nanotubes sous trois phases : anatase, rutile et brookite [143]. D'après la littérature, les phases anatase et rutile apparaissent, respectivement, à 280°C et 430°C [143]. Les analyses par diffraction de rayons X (DRX) des recuits à 450°C sous air pour différentes durées sont présentées en Figure 2.15. Aucune signature de l'oxyde cristallisé n'est visible sur le diffractogramme enregistré juste après l'anodisation. Seuls les pics correspondant au Ti, c'est à dire au substrat, sont visibles. En chauffant les nanotubes durant 30 min, 2 et 4 h, de nouveaux pics apparaissent sur les diffractogrammes. Après 30 min de recuit, on observe les pics correspondant à la phase anatase. Après 2 et 4 h, la phase rutile est, elle aussi, présente. Plus le recuit dure, plus la proportion en rutile augmente. Etant donné que c'est l'anatase qui présente les propriétés les plus adaptées aux applications visées, nous nous sommes concentrés sur l'obtention de ce matériau. La plupart du temps, un recuit de 2h à 450°C a été pratiqué. Les observations MEB des nanotubes montrent que leur morpholo-

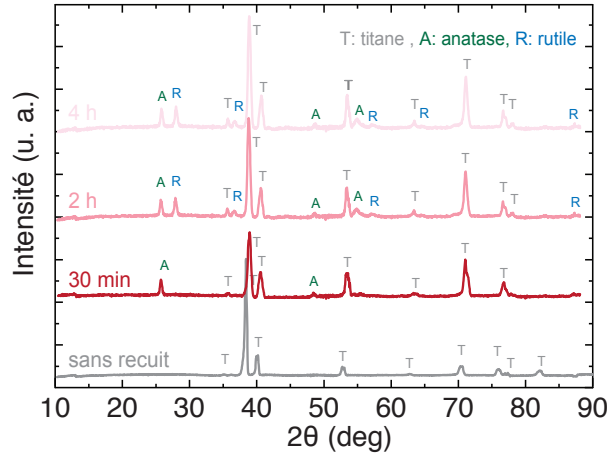


Fig. 2.15: Diffractogrammes X montrant l'évolution de la structure cristalline des nt-TiO₂ en fonction de la durée (30 min, 2 et 4 h) de recuit à $T = 450^\circ\text{C}$.

gie n'est pas modifiée par les recuits à cette température (ceci est en accord

avec la littérature [143]). A l'inverse, les recuits à plus haute température peuvent être néfastes pour les nanotubes. En effet, un traitement thermique à 750°C conduit à la destruction totale des tubes. Dans la littérature, il est indiqué que les nanotubes commencent à être altérés à partir de 580°C [144].

2.2 Fonctionnalisation de Surfaces Nanostructurées

2.2.1 Introduction

Comme précisé précédemment, le besoin d'élaborer de nouveaux matériaux est grandissant. Parmi les nombreuses techniques existantes depuis l'apparition des nanosciences, le dépôt de couche atomique montre un fort potentiel pour l'obtention de nanostructures planes ou tridimensionnelles. L'ALD appelé 'Atomic layer Epitaxy' (ALE) a été développé dans les années 1970 par Suntola et Anston (US Patent 4 058 430, 1977). Cependant, des travaux ont été entrepris dès 1952 par V. B. Aleskovski en Russie, cette étude a été très peu diffusée car écrite en langue russe. Il est possible de déposer de nombreux types de matériaux (oxydes, nitrures, sulfures, métaux..) de haute qualité sur de grandes surfaces et de façon conforme. Un défi actuel auquel l'ALD permet de répondre est la maîtrise à l'échelle nanométrique de la combinaison de différents matériaux avec différentes propriétés. Ainsi, cette méthode de dépôt s'est révélée très prometteuse dans le domaine de l'énergie [145]. De plus, cette technique est déjà fortement utilisée dans l'industrie de la micro-électronique, elle permet la fabrication de condensateurs ou de transistors. Depuis l'essor des diodes électroluminescentes organiques (OLED) et du photovoltaïque organique (OPV) une grande demande pour l'encapsulation de ces dispositifs est apparue. L'ALD semble là aussi être une technique de choix. La gamme de substrats, en terme de nature et de géométrie, utilisable en ALD est très large. Il peut s'agir de supports plans ou tridimensionnels, il est possible d'effectuer ces dépôts sur des nanoparticules, des nanotubes, des nanofils, des aérogels, des substrats biologiques ou

encore des substrats souples. Une des grandes forces de cette technique est la fonctionnalisation contrôlée des nanostructures avec de très grands rapports d'aspect (jusqu'à 1:1500) [146]. Dans cette étude, le but est de fonctionnaliser les nanostructures obtenues par anodisation (AAM et nt-TiO₂) pour des applications dans le domaine du stockage et la production d'énergie. L'ALD semble donc être une technique de choix car elle permet le tapissage de ces structures poreuses ou tubulaires de façon reproductible et conforme. Dans cette partie, le principe de fonctionnement de l'ALD et les paramètres influants sur la croissance des dépôts sont décrits.

2.2.2 Principe général

L'ALD est un cas particulier du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les gaz réactifs sont injectés séquentiellement pour réagir chimiquement à la surface du substrat. C'est ce qui différencie cette technique du CVD dans laquelle les différentes espèces chimiques réagissent entre elles dans la phase vapeur ou sur la surface de l'échantillon. La nature chimique de ce procédé est déterminante car les précurseurs sont absorbés chimiquement sur la surface. Elle met en jeu des interactions fortes. Pour permettre ces réactions chimiques, il est nécessaire d'apporter de l'énergie pour franchir la barrière d'activation (E_a). Il existe deux façons de fournir cette énergie : par chauffage ou par plasma. Dans le cas d'une activation thermique, la chambre de réaction et l'échantillon doivent être chauffés uniformément. Le procédé utilisant un plasma comme source d'énergie est appelé *Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition* (PE-ALD). Il permet de diminuer les températures utilisées en générant des radicaux très réactifs. Le principe de fonctionnement de l'ALD est décrit schématiquement dans la Figure 2.16. Le dépôt d'alumine est pris comme exemple car il est le plus simple et le plus étudié. Un cycle ALD se décompose en quatre étapes principales. Lors de la première étape (Figure 2.16b), le précurseur A, dans cet exemple le triméthylaluminium (TMA, source d'aluminium), est injecté sur une surface hydrolysée. Une fois les sites actifs occupés, la réaction avec le précurseur A ne peut plus se produire. Ainsi le processus ALD est auto-limité. Les produits de réactions et l'excédant de

précurseurs sont ensuite pompés (Figure 2.16c). Le précurseur B est injecté lors de la troisième étape (Figure 2.16e), dans ce cas, il s'agit de H_2O (source d'oxygène). Les méthyles sont remplacés par l'oxygène. De la même façon que précédemment, il ne peut y avoir qu'une seule réaction sur un site actif. L'excès de réactifs et les produits de réaction sont évacués par une purge (Ar ou N_2) et un pompage. Une monocouche d' Al_2O_3 au maximum est alors obtenue. L'encombrement stérique des molécules implique un taux de recouvrement inférieur à la monocouche. L'épaisseur du matériau est ajusté avec le nombre de cycles réalisés. Le nombre de cycles ALD est défini dans la suite par N . Les matériaux déposés par ALD sont généralement des matériaux binaires mais de nombreuses études récentes ont montrés qu'il était possible de déposer des matériaux ternaires.

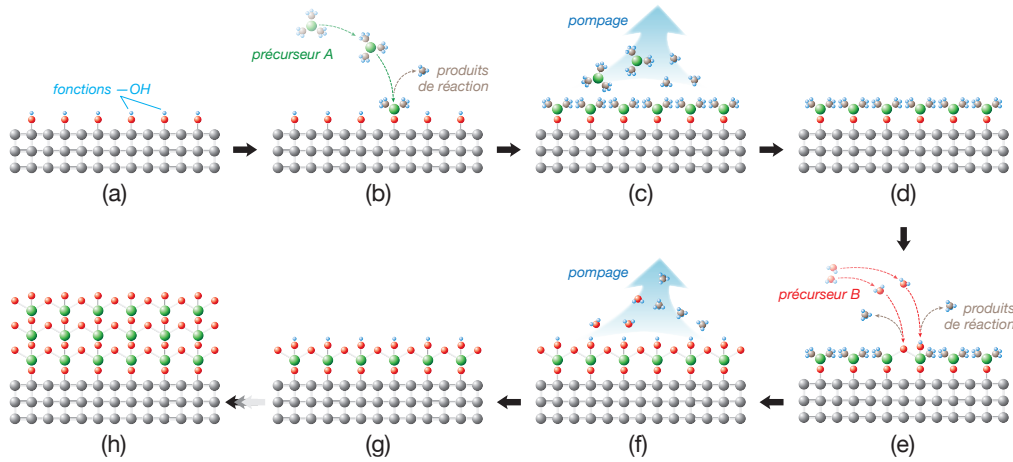


Fig. 2.16: Schéma de principe de l'ALD : exemple du dépôt d' Al_2O_3 . (a) Surface hydroxylée. (b) Exposition au 1^{er} précurseur : $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. (c) Pompage et purge des produits de réactions et de l'excès de réactifs. (d) Surface modifiée. (e) Exposition au 2^e précurseur : H_2O . (f) Pompage et purge des produits de réactions et de l'excès de réactifs. (g) Fin du cycle ALD et obtention d'une monocouche. (h) Multicouches après N cycles ($N=3$).

2.2.3 Réacteurs ALD

Il existe deux grands types de réacteurs ALD : *showerhead* et *cross flow* représentés dans la Figure 2.17. Dans le premier type de réacteur, l'écoulement laminaire des précurseurs d'un bout à l'autre du réacteur est favorisé. Dans le deuxième cas, les précurseurs sont injectés par le haut du réacteur, au dessus de l'échantillon. A l'échelle du laboratoire, il n'y a pas d'avantage à utiliser une géométrie plutôt qu'une autre. Cependant, dans l'industrie la géométrie du réacteur a un rôle prépondérant. Il est important de faire des dépôts sur de grandes surfaces rapidement. Le principal secteur utilisant l'ALD est celui de la microélectronique. Les chambres de réaction sont adaptées pour des plaquettes de silicium entre 6 et 12 pouces. L'émergence de nouvelles technologies, par exemple des OLED, nécessite la conception de nouveaux réacteurs pouvant accueillir de grandes surfaces rectangulaires (de l'ordre du mètre) ou des rouleaux plastiques (*roll-to-roll*). C'est dans cette optique que le concept de l'ALD spatiale a été développé [147]. A la différence de l'ALD classique, dite "temporelle" (injection successive des réactifs), les précurseurs sont injectés simultanément à des localisations distinctes. Cette approche permet de couvrir de grandes surfaces très rapidement et de travailler à pression atmosphérique. Dans cette étude, le réacteur ALD utilisé est un réacteur commercial de type Fiji 200 du groupe Ultratech/Cambridge Nanotech Inc. L'arrivée des précurseurs se fait par le haut. La chambre de dépôt est équipée d'un générateur de plasma pouvant appliquer une puissance de 300 W.

2.2.4 Paramètres influents

De nombreux paramètres influent sur la morphologie, la structure, la composition chimique ou la conformalité du dépôt. Il s'agit de la nature des précurseurs, de la température de la chambre, de la température du précurseur, de la pression, du type d'activation, des durées d'injection et de purge et de la nature du substrat.

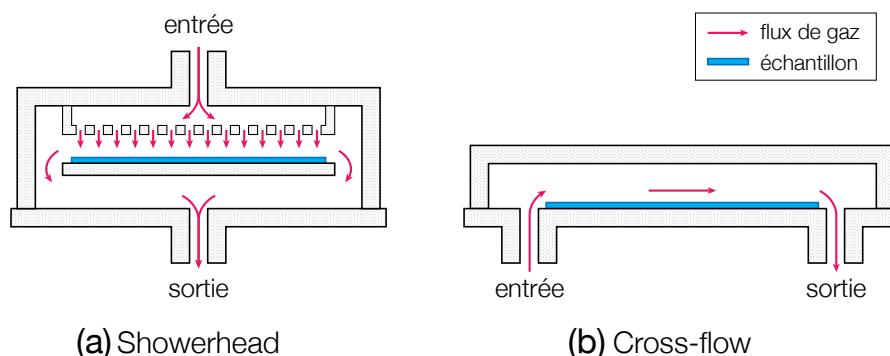


Fig. 2.17: Représentation schématique des deux familles de géométries de réacteurs ALD : *showerhead* (a) et *cross flow* (b).

2.2.4.1 Choix des précurseurs

Comme décrit précédemment, le processus ALD est issu de deux demi-réactions. Les précurseurs peuvent donc être décomposés en deux types. Les premiers sont les sources de métaux et les seconds sont les sources d'oxygène, de sulfures ou de nitrures. Dans le cas de la croissance de métaux purs, le second précurseur doit être une espèce réductrice. Dans la Figure 2.18, les principales familles de précurseurs utilisées comme sources métalliques sont répertoriées. Les halogénures étaient les sources les plus utilisées dans les premiers temps. Ils sont peu onéreux et disponibles en grande quantité. Lors du processus, des gaz corrosifs, par exemple du HCl, sont produits ce qui implique l'utilisation de réacteurs en Ti. Ces composés restent majoritairement utilisés dans l'industrie de la microélectronique. Cependant, de nombreux efforts sur la synthèse de nouveaux précurseurs sont fournis. En effet, par la suite les alkyls, les alkoxys puis les β -dicétones ont été développés. Désormais, les dérivés azotés sont très répandus. Le but est d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ces réactifs. Il faut améliorer la volatilité et la stabilité tout en préservant la réactivité avec le substrat en évitant la contamination de la couche déposée. Le coût et la toxicité du composé sont aussi pris en considération dans le choix des précurseurs. En dehors de la source métallique le choix du second précurseur est aussi important. Ce choix dépend de la na-

ture du matériau final désirée. Pour l'élaboration d'oxydes qui représentent la majorité des dépôts, les principales sources d'oxygène sont : H_2O , H_2O_2 , O_3 ou O_2 . Dans le cas des nitrures, les principaux réactifs utilisés sont NH_3 , N_2 ou NO alors que pour les sulfures il faut utiliser H_2S . La croissance de métaux s'effectue quant à elle par l'utilisation d'espèces réductrices telles que le formaldéhyde (mélange de méthanol et de formaldéhyde) ou H_2 . Ces réactifs sont des gaz ou des liquides. Ils possèdent une bonne volatilité, stabilité et réactivité. Récemment, l'utilisation de précurseurs organiques s'est révélée intéressante pour la croissance de matériaux hybrides organique/inorganique. Ainsi, il est possible de faire croître de l'alumine avec du TMA et de l'éthylène glycol ou du glycérol [148]. Ces couches hybrides ont montré une forte efficacité pour l'amélioration des performances des batteries, par exemple.

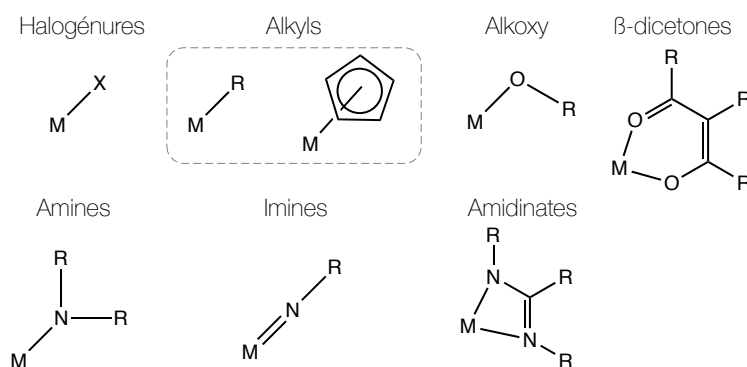


Fig. 2.18: Différentes familles de précurseurs contenant un métal utilisées en ALD

2.2.4.2 Influence de la température

Comme précisé précédemment, il est nécessaire d'apporter de l'énergie, E_a , pour permettre les réactions chimiques à la surface. La chambre de réaction et le substrat sont donc chauffés pendant le processus. Le taux de croissance (GPC, Growth Per Cycle) est fortement dépendant de la température. Il est donc nécessaire d'ajuster cette température pour effectuer le dépôt dans des conditions optimales. Dans la Figure 2.19 l'évolution du taux de crois-

sance par cycle en fonction de la température est représentée schématiquement. Il existe une zone appelée fenêtre ALD, $T_L < T < T_H$. Dans cette gamme de température la vitesse de dépôt est constante. Cette fenêtre ALD est caractéristique pour chaque espèce chimique employée. Lorsque la température est basse ($T < T_L$) le précurseur pourra se condenser à la surface ou avoir une faible réactivité. Dans ce cas, le taux de croissance ne sera pas égal à une monocouche. Il en est de même pour l'utilisation de températures élevées qui mène à la désorption ou à la décomposition de précurseur. La structure cristalline du dépôt peut être modifiée par la variation de la température dans la fenêtre ALD. En effet, à basse température la croissance de films amorphes est favorisée alors que l'utilisation de températures élevées conduit à la formation de films cristallins. La température du réservoir contenant le précurseur (canister) est aussi déterminante. La quantité de réactif introduite dans le réacteur dépend de cette dernière. Le GPC est donc fortement affecté par cette température qui doit être ajustée pour chaque précurseur. Il faut une température assez élevée pour atteindre une tension de vapeur suffisante sans décomposer le précurseur.

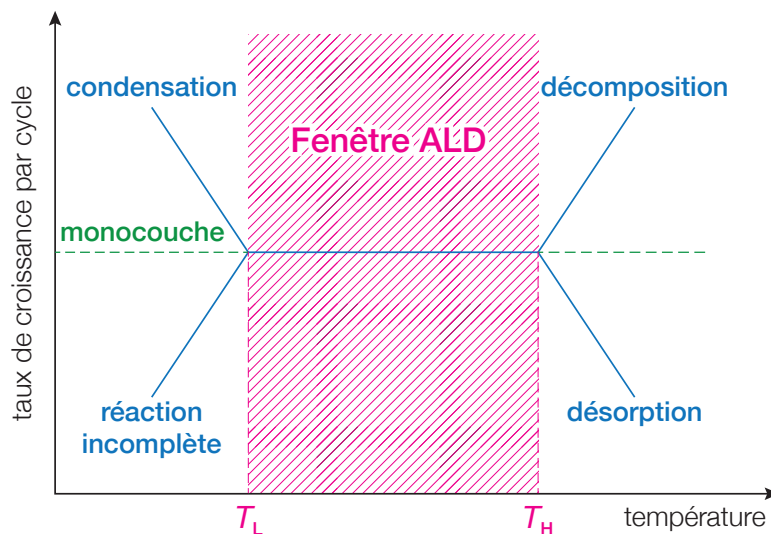


Fig. 2.19: Représentation schématique de la vitesse de croissance en fonction de la température du procédé. La zone hachurée correspond à la “fenêtre ALD”.

2.2.4.3 Séquence ALD

La séquence ALD utilisée est aussi un paramètre clé pour contrôler le dépôt. Cette séquence a été décrite précédemment et est représentée dans la Figure 2.16. Cette séquence est constituée de différentes étapes : injection et purge/pompage pour le 1^{er} précurseur puis injection et purge/pompage du 2^e. Suivant le précurseur choisi et surtout sa volatilité le temps d'ouverture des vannes pneumatiques est ajusté. La quantité de réactif injectée est contrôlée par l'ouverture de ces vannes ultra-rapides. Pour les précurseurs ayant une tension de vapeur saturante élevée tels le TMA ($P_{\text{vap}} = 9 \text{ Torr}$ à $T = 270^\circ\text{C}$) le temps d'ouverture est très court, de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes. En revanche, pour des précurseurs peu volatiles tel le barium tert-butoxyde ($P_{\text{vap}} < 10^{-5} \text{ Torr}$ à $T = 270^\circ\text{C}$) le temps d'ouverture est plus grand, de l'ordre de la seconde. L'étape la plus longue est le pompage car il faut veiller à ce que les réactifs ne se mélangent pas dans le réacteur. Si ce temps de pompage n'est pas assez élevé ; le processus en jeu sera de la CVD. Le précurseur est donc purgé avec un flux de gaz inerte (Ar ou N₂) qui est ensuite pompé avant l'injection du précurseur suivant. Les molécules sont parfois difficiles à évacuer car elles peuvent subir de fortes interactions avec la surface. Ce phénomène est accentué lors de dépôt sur des substrats 3D. Pour diminuer ce temps, un pompage continu de la chambre de réaction est mis en place. Pour les supports ayant un facteur de forme élevé, il est souvent nécessaire d'isoler la chambre de réaction du système de pompage. Ce mode de croissance est appelé "mode exposition", avant l'injection du précurseur la vanne sur le trajet du système de pompage est fermée ce qui permet aux gaz réactifs de diffuser dans la structure 3D. Puis, elle est ouverte à nouveau (pour pomper) avant l'injection du réactif suivant. Cette méthode permet d'obtenir des dépôts conformes avec une épaisseur constante le long de nanotubes ou nanopores par exemple.

2.2.5 Avantages et limites de l'ALD

Au terme de cette partie sur le fonctionnement de l'ALD et des paramètres influents, il est possible de déterminer les avantages et les inconvénients de

cette méthode. Etant une méthode dépôt couche par couche, ce procédé est lent. Cependant sur les substrats plans cette limite peut être surmontée. Comme déjà précisé précédemment, cette technique est utilisée dans l'industrie de la microélectronique pour la croissance de HfO_2 et TiN [149]. De plus, les recherches sur l'ALD spatiale permettent d'ouvrir de nouvelles perspectives quant à la façon de réduire les temps de dépôt sur de grandes surfaces. La gamme de précurseurs disponible a longtemps été une limitation car elle était restreinte. Cependant, un grand nombre de recherches sur la synthèse de précurseurs ont été menées et ont permis d'agrandir le catalogue de précurseurs et donc le nombre de matériaux pouvant être déposés par ALD. Ce n'est donc plus un véritable obstacle. Le prix des précurseurs étant élevé, il apparaît aussi comme une limitation. Le coût des réactifs est fortement dépendant de la quantité produite, la difficulté de la synthèse ou le coût des matières premières ont moins d'influence sur le prix. Il est donc possible de le réduire dans le cas d'une production industrielle.

Cette méthode de croissance couche par couche est aussi un avantage car elle permet un total contrôle de l'épaisseur à l'échelle nanométrique. La possibilité de tapisser des nanostructures 3D avec de grands facteurs de forme est aussi un des avantages de l'ALD. En effet, très peu de techniques permettent une conformité des dépôts sur structures complexes. Les matériaux déposés sont de haute qualité, continus, très peu poreux et la stœchiométrie est contrôlée. C'est donc une technique qui peut être utilisée pour l'encapsulation. Les températures utilisées en ALD sont basses (25-400°C) comparées aux températures nécessaires pour des procédés CVD. Il est donc possible de réaliser des dépôts sur des substrats sensibles aux hautes températures comme des polymères. Enfin, l'un des derniers avantages de l'ALD est la possibilité de faire des dépôts sur de grandes surfaces, c'est donc une technique transférable à grande échelle. En effet, de nombreux équipements permettent de déposer sur des surfaces de l'ordre du m^2 ou sur des rouleaux.

Le tableau présenté en Figure 2.20 résume les avantages et les inconvénients de plusieurs méthodes de dépôt en couches minces. Hormis le nombre de matériaux et la vitesse de dépôt l'ALD cumule tous les autres avantages. Les autres techniques sont intéressantes mais présentent souvent une ou plusieurs

Méthodes	ALD	MBE	CVD	Sput.	Evap.	PLD
Uniformité de l'épaisseur	▲	▶	▲	▲	▶	▶
Densité du film	▲	▲	▲	▲	▼	▲
Conformalité	▲	▼	▲▼	▼	▼	▼
Qualité d'interface	▲	▲	▲▼	▼	▲	▲▼
Nombre de matériaux	▶	▲	▼	▲	▶	▼
Dépôt à basse T	▲	▲	▲▼	▲	▲	▲
Vitesse de dépôt	▶	▼	▲	▲	▲	▲
Transfert vers l'industrie	▲	▲▼	▲	▲	▲	▼
▲ Satisfaisant ▶ Correct ▼ Insatisfaisant ▲▼ Variable						

Fig. 2.20: Comparaison des différentes méthodes de dépôt de couches minces (d'après [150]), MBE correspond à l'épitaxie par jet moléculaire, Sput. à la pulvérisation cathodique, Evap à l'évaporation sous vide et PLD au dépôt pulsé par laser .

limitations qui peuvent être rédhibitoires.

2.3 Méthodes de caractérisations

Le suivi *in-situ* de la croissance des dépôts est possible, il permet de connaître les mécanismes mis en jeu. Le réacteur ALD utilisé pour cette étude est équipé d'une micro-balance à quartz (QCM) et de hublots permettant de réaliser des suivis par ellipsométrie. L'ellipsométrie spectroscopique permet d'obtenir des informations sur la rugosité et l'épaisseur du dépôt de façon dynamique. Cette méthode optique est basée sur des mesures de constantes optiques d'un échantillon exposé à une lumière polychromatique. Les indices et constantes optiques sont propres à chaque matériau. En couplant ces données avec des modèles mathématiques, il est possible de définir l'épaisseur et la rugosité. Dans les travaux présentés par la suite les mesures ellipsométriques ont été réalisées ex-situ avec un Woollam M-2000V, pouvant travailler à des longueurs d'ondes variant de 370 à 1000 nm. Un spectromètre de masse a été couplé à la chambre de réaction pour identifier les espèces

chimiques produites lors du dépôt. Cette technique permet d'identifier les mécanismes réactionnels.

Les nanostructures élaborées par voie électrochimique fonctionnalisées par ALD sont caractérisées *ex-situ*. Une méthode de caractérisation systématique est mise en place. La composition chimique est évaluée par photoélectrons X (XPS) et spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS). La morphologie, la conformité et l'épaisseur des dépôts ont été étudiés par MEB et microscope électronique à transmission (MET). La structure cristalline a été identifiée par MET et par diffractions de rayons X. La rugosité a été mesurée par microscope à force atomique. Une description des méthodes de caractérisation est fournie en annexes.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, deux techniques d'élaboration de nanostructures 3D ont été décrites, la méthode électrochimique et la méthode de dépôt par couche atomique (ALD). Dans la suite, les résultats obtenus par l'association de ces deux techniques pour l'élaboration d'électrodes utilisables dans le domaine de l'énergie seront présentés. Les nanotubes de TiO_2 et les membranes d'alumine poreuse ont été fonctionnalisés par ALD pour le stockage de l'énergie (piles à combustibles et batteries) et la photodissociation de l'eau.

Chapitre 3

Elaboration d'une anode hybride pour les batteries Li-ion

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec l'équipe du Prof. T. Djenizian¹.

1. CMP de Gardanne (anciennement Laboratoire MADIREL à Marseille)

3.1 Introduction

Depuis plusieurs décennies, la technologie des batteries Li-ion a été intensivement étudiée par la communauté scientifique et l'industrie. Ce système de stockage présente une forte densité d'énergie et une faible auto-décharge. Cette technologie est utilisée pour les appareils électroniques portables. La nanostructuration des matériaux apporte des solutions pour l'amélioration des performances et la miniaturisation de ces dispositifs. En effet, la nanostructuration offre un grand degré de liberté sur la chimie, la taille, la géométrie, l'état de surface et distribution en masse (structures cœurs-coquilles, structures creuses ...) des matériaux. Les études sur des matériaux nanostructurés et peu coûteux se sont intensifiées et parmi tous les candidats pour les matériaux d'anodes, le TiO_2 et le SnO_2 ont reçu une grande attention. En effet, ces oxydes sont versatiles et leur nanostructure est facilement modifiable. Le dioxyde de titane possède une faible capacité théorique ($170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) mais il peut accommoder l'insertion et la désinsertion du Li^+ rapidement et sans que sa structure soit endommagée. Il a été démontré que la nanostructuration permet d'augmenter la capacité de stockage du TiO_2 [18]. Les nanotubes ont une morphologie particulièrement intéressante. Les nanotubes de TiO_2 possèdent une grande capacité, une réversibilité et une grande surface spécifique. Le SnO_2 possède une très grande capacité spécifique ($790 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), plus du double de celle du graphite. Cependant, il subit une forte variation du volume (300%) pendant l'insertion et la désinsertion du lithium qui mène à la destruction de l'électrode au cours du cyclage. Là aussi, la nanostructuration permet de diminuer cet effet. Différents types de nanostructures ont été étudiés, des structures poreuses, des sphères creuses, des structures cœurs-coquilles, des nanoparticules et des nanotubes. Il apparaît que les structures entourées d'espace vide soient appropriées à ce type de problèmes. En effet, Zamfir et *coll.* explique que cela permet l'expansion volumique de matériau, il peut ainsi "respirer" durant les cycles de charge et de décharge, comme dans le cas des nanofils de Si, par exemple [151]. Dans ce chapitre, la fabrication d'une anode hybride sera présentée. Les nanotubes de TiO_2 sont fonctionnalisés avec du SnO_2 par

ALD (Figure 3.1). Cette approche permet de coupler les avantages de ces 2 matériaux, grâce à cette géométrie nanotubulaire le SnO_2 peut respirer durant les phases de charge et de décharge.

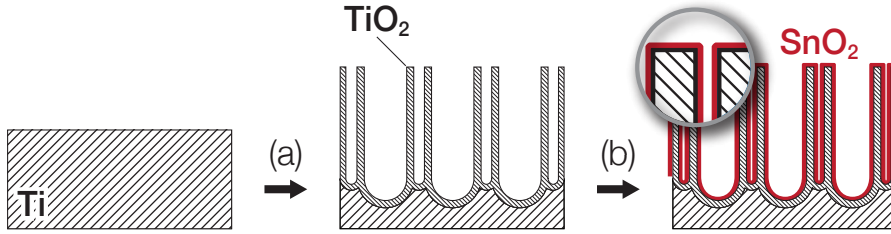


Fig. 3.1: Représentation schématique du principe de fabrication des électrodes négatives hybrides $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$. (a) Anodisation du Ti pour faire croître les nanotubes et (b) fonctionnalisation avec SnO_2 par ALD.

Dans ce chapitre, les conditions de dépôt du SnO_2 seront présentées. L'étude sur la qualité, la morphologie et la structure cristalline du dépôt seront exposées. Enfin, les résultats électrochimiques de cette anode hybride seront décrits.

3.2 Dépôt de SnO_2

L'oxyde stannique est un matériau qui a été utilisé dans de nombreux domaines d'application comme le photovoltaïque, la catalyse et la détection de gaz. Il est fortement utilisé dans l'optoélectronique car il possède une grande conductivité électrique tout en étant transparent. Pour toutes ces applications, il est nécessaire de déposer un film mince de grande qualité. Le dépôt de SnO_2 a été réalisé par pulvérisation cathodique magnétron, CVD, pyrolyse d'aérosols et ALD. L'ALD permet un contrôle très précis de l'épaisseur et de la composition chimique. De plus, c'est une technique qui permet de fonctionnaliser de façon conforme des nanostructures 3D. Dans un premier temps, les dépôts de SnO_2 par ALD étaient réalisés à partir de précurseurs halogénés du type SnCl_4 ou SnI_4 . Les vitesses de dépôt sont lentes, les températures utilisées sont élevées et les produits de réaction sont corrosifs. Une nouvelle méthode de dépôt par ALD a donc été développée par Elam et coll. [152]. La

source d'étain est le tetrakis(diméthylamino) étain (TDMASn) et différentes sources d'oxygène (H_2O , H_2O_2 et O_3) ont été testées. Nous nous sommes donc basé sur cet article pour optimiser les conditions de dépôt du SnO_2 . Les films sont réalisés sur des substrat plans (wafer de Si) et sur les nt- TiO_2 pour caractériser les propriétés physico-chimiques du SnO_2 .

3.2.1 Paramètres expérimentaux

Le dépôt de SnO_2 a été réalisé par ALD dans un réacteur Fiji 200 (Ultratech/Cambridge Nanotech.). La température du TDMASn est maintenue à 80°C afin d'augmenter sa tension de vapeur saturante ($V_p^{40}=0,04\text{Torr}$). Le peroxyde d'hydrogène est la source d'oxygène pour laquelle le meilleur taux de croissance est obtenu [152]. Les conditions de dépôt ont été optimisées en ajustant la température de dépôt et la durée d'injection. La Figure 3.2 présente la variation de l'épaisseur en fonction de la température de dépôt et de la durée d'injection du TDMASn. Il apparait clairement que le taux de croissance atteint un maximum pour une température de dépôt de 200°C . C'est donc la température choisie pour la suite des dépôts de SnO_2 . L'épaisseur varie entre 8,7 et 12,45 nm en fonction de la durée d'injection pour un nombre de cycles ALD de 50. Un plateau est atteint à partir de 2 s. Ces résultats sont en accord avec la littérature [152]. La fonctionnalisation des nanotubes de TiO_2 nécessite l'utilisation d'un mode exposition pour laisser le temps aux différents précurseurs de diffuser dans la structure poreuse. Les durées d'injections du TDMASn et du H_2O_2 sont de 1 s tandis que les durées d'exposition et de purges sont de 10 s chacune pour les deux précurseurs. Le mécanisme réactionnel du dépôt de SnO_2 a été décrit dans la littérature [152]. Il est représenté schématiquement dans la Figure 3.3. Le TDMASn réagit avec les $-\text{OH}$ présents à la surface de l'échantillon et libère deux diméthylamines. Par la suite, l'exposition à l' H_2O_2 mène à la libération des deux diméthylamines restant et à la formation de SnO_2 . Dans cette étude, un intérêt plus particulier est porté sur l'évolution de l'épaisseur et de la conformité des dépôts en fonction du nombre de cycles ALD. Dans la Figure 3.4, on trace l'évolution de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles.

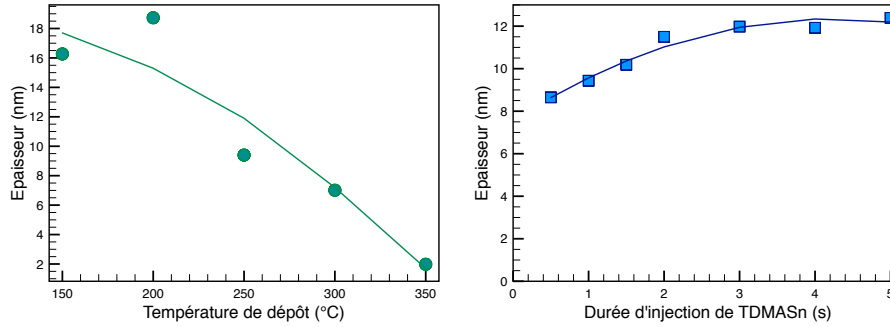


Fig. 3.2: Épaisseur des couches de SnO_2 sur Si a) en fonction de la température de dépôt avec $N_{\text{SnO}_2} = 100$ cycles et b) à 200°C en fonction de la durée d'injection de TDMASn avec $N_{\text{SnO}_2} = 50$ cycles.

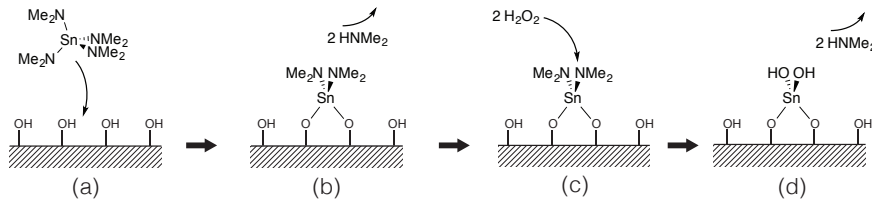


Fig. 3.3: Représentation schématique du mécanisme de croissance du SnO_2 à partir du TDMASn et de H_2O_2 : (a) injection du TDMASn, (b) purge et pompage, (c) injection du H_2O_2 et (d) purge et pompage.

Comme attendu dans un procédé ALD l'épaisseur augmente linéairement en fonction de N_{SnO_2} . Le taux de croissance mesuré à partir de la pente de cette courbe est de $0,18 \text{ nm/cycle}$. Il est légèrement supérieur à celui obtenu par Elam et *coll.* qui est de $0,13 \text{ nm/cycle}$. Cette différence peut s'expliquer par l'utilisation d'une température du canister plus élevée que ce qui est reporté dans la littérature, 80°C au lieu de 50°C .

3.2.2 Analyse de la morphologie et de la structure

La morphologie du dépôt de SnO_2 est observée, dans un premier temps, sur les nanotubes de TiO_2 par MEB. La Figure 3.5 montre les images MEB de nt- TiO_2 sans dépôt et avec différents nombres de cycles ALD de SnO_2 ($N_{\text{SnO}_2} = 20, 50, 100$ et 150 cycles). La morphologie typique des nanotubes

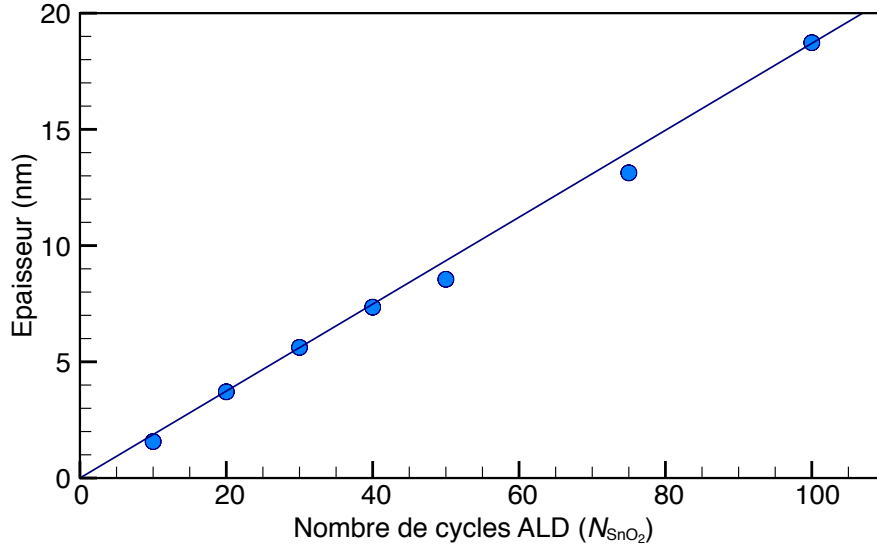


Fig. 3.4: Épaisseur des couches de SnO_2 sur Si à 200°C en fonction du nombre de cycles ALD.

des TiO_2 formés dans un milieu aqueux est observée sur la Figure 3.5a. Après le dépôt de SnO_2 , l'épaisseur des parois des nt- TiO_2 augmente linéairement avec le nombre de cycles ALD (Figure 3.5b-e). Pour $N_{\text{SnO}_2} = 150$ cycles, l'embouchure des nanotubes est presque obstruée. Ces micrographies montrent que le dépôt de SnO_2 forme une couche lisse et homogène sur les nt- TiO_2 . Le dépôt semble uniforme mais ces vues de dessus ne permettent pas d'obtenir des informations sur la conformité du film de SnO_2 . Il est donc nécessaire de faire des observations en MET pour avoir des vues en coupe.

La Figure 3.6 montre des vues en coupe obtenues par MET de nt- TiO_2 recouverts de SnO_2 avec N_{SnO_2} . Une vue à faible grossissement est présentée en Figure 3.6a, l'embouchure des nt- TiO_2 est visible ainsi que les parois en gris clair. Le film de SnO_2 apparaît en gris plus foncé et pour une meilleure clarté le dépôt est délimité par des lignes blanches en pointillés. Bien que l'espace entre les nanotubes soit petit le dépôt de SnO_2 a lieu de façon uniforme à l'extérieur et à l'intérieur des nanotubes. L'oxyde d'étain forme une couche continue et lisse sur toute la longueur des nanotubes. L'épaisseur est constante sur les différentes parties des nanotubes. Le dépôt est conforme

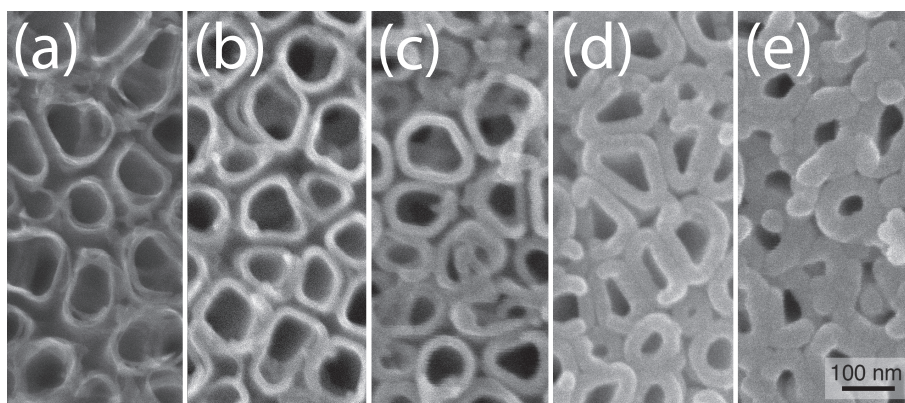


Fig. 3.5: Image MEB de a) nt-TiO₂ et nt-TiO₂ recouverts de SnO₂ (b) 20 (c) 50 (d) 100 et (e) 150 cycles.

jusqu'au fond des nanotubes (Figure 3.6b).

La structure cristalline du SnO₂ est déterminée par DRX. La Figure 3.7 présente les diffractogrammes obtenus des nt-TiO₂ recouverts de SnO₂ avant et après recuit. Avant le recuit, les pics provenant du substrat en titane (pics en vert, JCPDS 00-044-1294) sont visibles et aucun pics provenant de TiO₂ cristallin ne sont détectables car les nanotubes sont généralement amorphes après l'anodisation. Une faible contribution de la phase rutile du SnO₂ (pics en rouge) est détectée, cette phase est aussi appelée cassitérite, les pics à 26,61°, 33,91° et 51,83 ° correspondant, respectivement, aux plans (110), (101) et (211) (JCPDS 00-41-1445). Après le traitement thermique, deux pics supplémentaires provenant du Ti apparaissent à 35,00° et 38,45°, ils sont respectivement attribués aux plans (100) et (002). Le TiO₂ devient cristallin, les pics visibles sont attribués à la phase anatase (pics en bleu, JCPDS 00-021-1271) . Ces pics supplémentaires à 25.33°, 48.08°, 53.93°, 55.12° and 62.75° correspondent respectivement aux plans (101), (200), (105), (211) et (204). Après le recuit, les pics de diffraction du SnO₂ sont plus intenses et la présence de deux pics supplémentaires est visible. Ces deux pics à 37,92 ° et 39,00° sont respectivement attribués aux plans (200) et (111) de la cassitérite. Les pics du SnO₂ sont larges ce qui suggère une petite taille des cristaux.

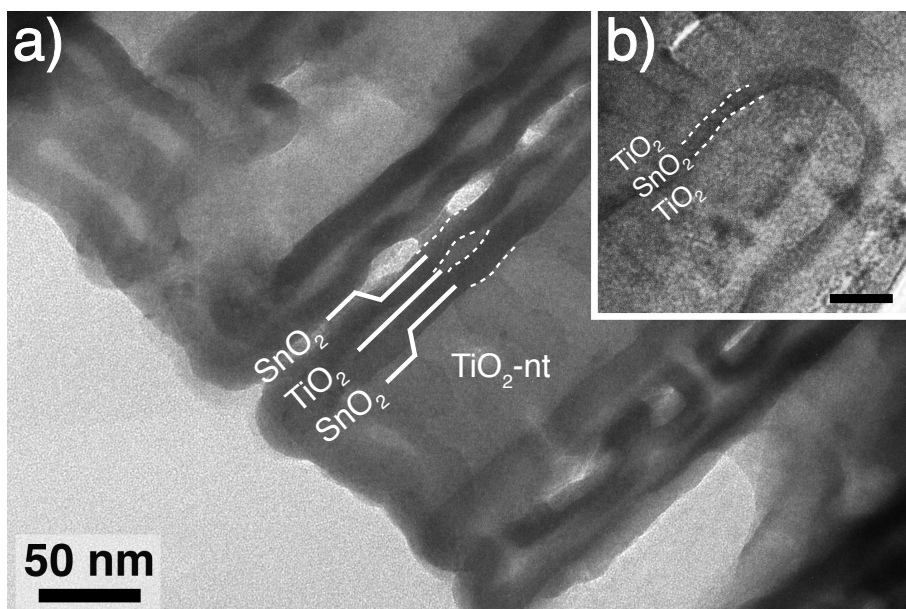


Fig. 3.6: Images MET de nt-TiO₂ recouverts avec 100 cycles de SnO₂ (a) vue de l'embouchure et (b) vue du fond d'un nanotube (la barre d'échelle correspond à 20 nm).

3.2.3 Analyse de la composition chimique

La composition chimique du dépôt de SnO₂ ($N_{\text{SnO}_2} = 50$ cycles) sur les nt-TiO₂ est déterminée par XPS. Le spectre général présenté en Figure 3.8a, montre la présence de Sn, O, et C exclusivement. Il n'y a donc peu de contamination (une faible quantité de carbone) et l'absence de pics provenant du Ti indique que les nanotubes sont parfaitement recouverts par le SnO₂. Le spectre XPS du pic Sn 3d est présenté en Figure 3.8b. Les pics centrés à 487,1 eV et 532,5 eV sont attribués aux Sn 3d_{5/2} et Sn 3d_{3/2}, respectivement. La déconvolution du pic Sn 3d révèle la présence d'atomes d'étain au degré d'oxydation +4, le dépôt est donc du SnO₂ stoechiométrique. Le spectre du pic O 1s est présenté en Figure 3.8c et la déconvolution montre la présence de deux contributions. La contribution principale centrée à 531 eV est attribuée au O²⁻ provenant du SnO₂ et la seconde positionnée à 532,5 eV est attribuée à de l'oxygène adsorbée ou à la présence d'eau.

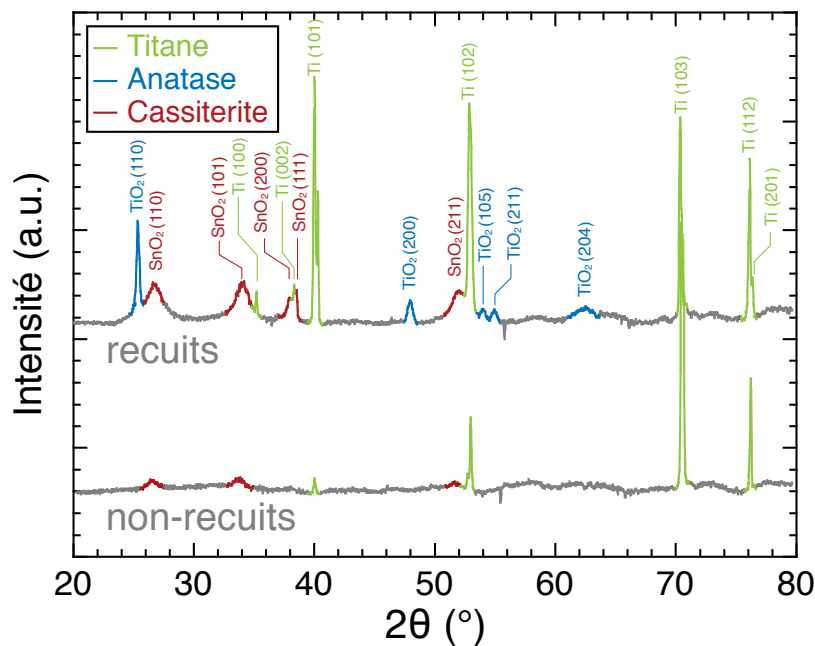


Fig. 3.7: Diffractogramme de rayons X de nt-TiO₂ après 500 cycles ALD de SnO₂ avant (en bas) et après (en haut) à 450°C.

3.3 Caractérisations électrochimiques

Pour étudier les performances électrochimiques, les nanotubes formés dans le glycérol sont recouverts de SnO₂ et recuits à 450°C. Ils sont testés sans additifs car la méthode de croissance utilisée permet d'obtenir une structure 3D auto-soutenue. Pour effectuer ces tests, les cellules électrochimiques scellées sont assemblées en boîte à gants. Les nt-TiO₂ recouverts de SnO₂ sont cyclés en demi-cellules, la contre électrode est une feuille de Li de 9 mm de diamètre. Le séparateur entre les deux électrodes est une feuille en microfibre de verre (papier Whatman) imbibée d'électrolyte commercial, 1 M LiPF₆ dans un mélange carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate diéthylène (DEC) avec un ratio de 1:1. Dans un premier temps, une voltammétrie cyclique est effectuée pour déterminer la fenêtre de potentiel dans laquelle le lithium est inséré et désinséré (Figure 3.9). Les nanotubes de TiO₂ recouverts de SnO₂ ($N_{\text{SnO}_2} = 50$ cycles) présentent plusieurs pics anodiques

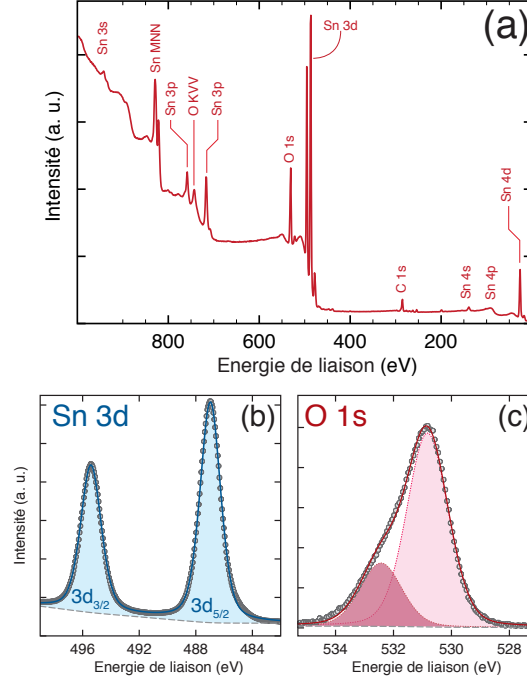
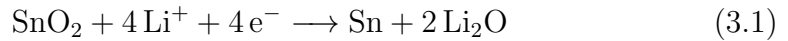
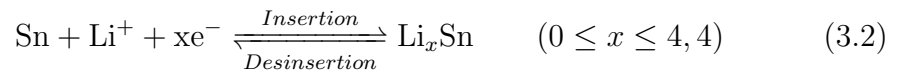


Fig. 3.8: Spectres XPS du dépôt de SnO_2 ($N_{\text{SnO}_2} = 50$ cycles) sur les nanotubes de TiO_2 , (a) vue générale, (b) vue resserée sur Sn 3d et (c) vue resserée sur O 1s.

et cathodiques annotés A_x et R_y . Lors du premier cycle (non représenté), l'oxyde d'étain est principalement réduit en Sn de façon irréversible entre 1 et 0,4 V vs. Li/Li^+ d'après la réaction suivante :



Pendant les cycles suivants, les pics principaux correspondent à l'insertion et la déinsertion du lithium dans le Sn, notés respectivement R_{Sn} et A_{Sn} . Sur la branche cathodique, le pic à 0,2 V correspond à l'alliage de Li-Sn. Cette réaction est réversible et la désinsertion du Li^+ est visible sur la partie anodique à 0,5 V. Ces réactions d'insertion et de désinsertion du lithium dans le Sn sont les suivantes :



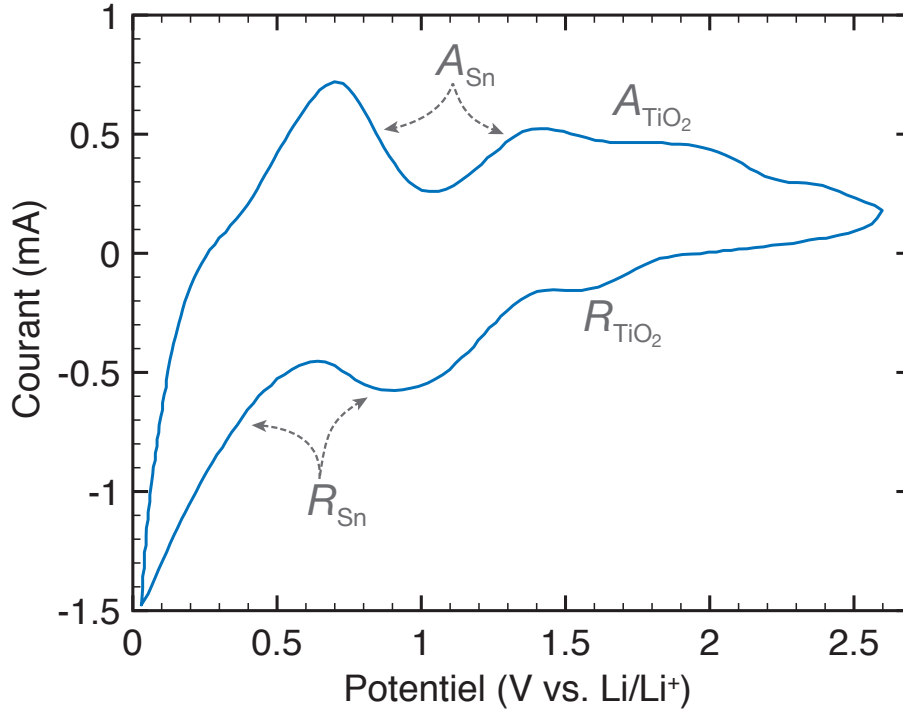
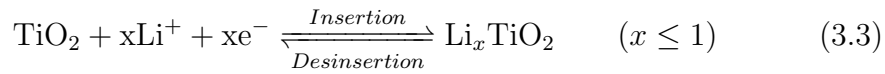


Fig. 3.9: Voltammétrie cyclique sur les électrodes négatives SnO₂/nt-TiO₂.

Les pics moins intenses à 0,9 V et à 1,25 V, respectivement en anodique et cathodique, correspondent à la partie réversible de la réaction 3.1. Les faibles et larges pics notés R_{TiO_2} et A_{TiO_2} sont, quant à eux, attribués à l'insertion et la désinsertion du lithium dans le TiO₂, d'après l'équation suivante :



L'insertion et désinsertion du Li⁺ a donc lieu à la fois dans le TiO₂ et le Sn. La fenêtre de potentiel choisie pour la suite des tests est 0 - 2,5 V vs. Li/Li⁺.

La capacité de ces électrodes hybrides est mesurée par une méthode galvanostatique pour un régime de charge/décharge de C/5. Cette méthode permet d'obtenir des informations sur la cyclabilité de cette électrode hybride. La capacité surfacique (C) obtenue est donc tracée en fonction du nombre de cycles de charge/décharge ($N_{c/d}$) pour différentes épaisseurs de SnO₂ en

comparaison aux nanotubes de TiO_2 seuls (Figure 3.10). Tout d'abord, il est

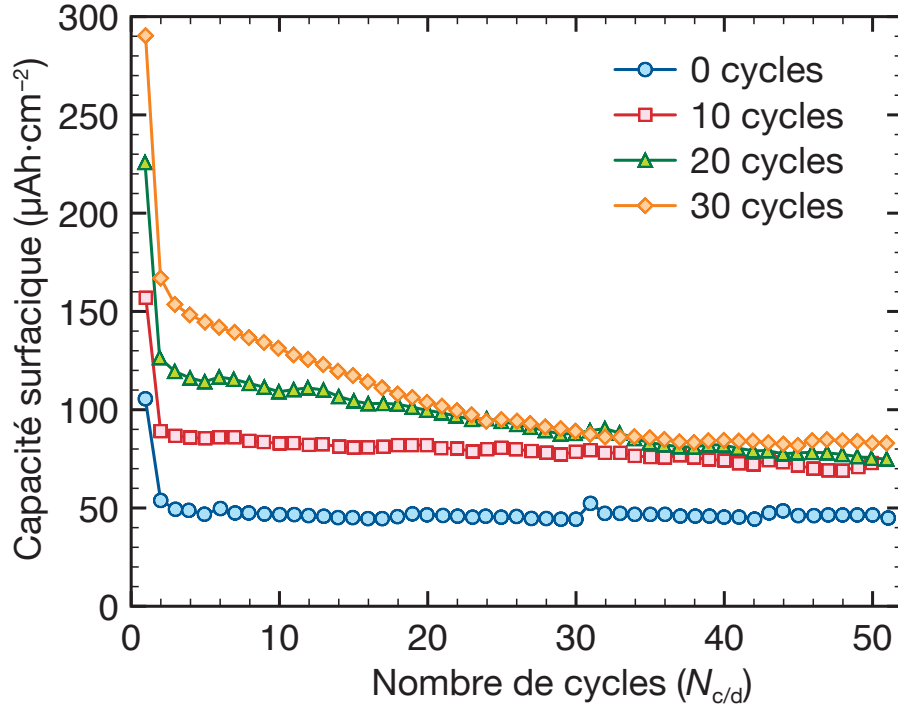


Fig. 3.10: Evolution de la capacité surfacique en fonction du nombre de cycles charge/décharge des électrodes négatives $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ ($N_{\text{SnO}_2} = 0, 10, 20$ et 30 cycles).

possible de constater que les différents échantillons peuvent subir au moins 50 cycles de charge/décharge. La capacité des nanotubes de TiO_2 non revêtus se stabilise à $50 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ après le premier cycle. La perte de capacité au cours du premier cycle provient de la formation de la SEI. Pour 10, 20 et 30 cycles ALD de SnO_2 les capacités initiales sont fortement augmentées : 155, 225 et $290 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ au lieu de $105 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les nt- TiO_2 non revêtus. Cette augmentation est linéairement dépendante de la quantité d'oxyde stannique. Il y a donc une relation directe entre la quantité de SnO_2 et la capacité. Après le premier cycle, la capacité diminue fortement due à la formation de la SEI. Pour les échantillons avec 20 et 30 cycles de SnO_2 , la capacité diminue en fonction de $N_{c/d}$ jusqu'à atteindre une asymptote de $80 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'échantillon avec la plus faible quantité de SnO_2 est celui qui se stabilise

le plus tôt. L'augmentation de la capacité avec le dépôt de SnO_2 représente une amélioration d'environ 60% par rapport aux nt- TiO_2 seuls. Il apparaît donc qu'il est préférable de déposer une faible quantité d'oxyde stannique afin d'atteindre une capacité stable plus rapidement. En effet, lors des premiers cycles de charge/décharge, la capacité augmente en fonction de la quantité de SnO_2 . Ensuite, la capacité chute rapidement (après $N_{c/d} = 20$ cycles) pour les échantillons avec le plus de SnO_2 .

L'effet de la quantité de SnO_2 sur la capacité de ces électrodes hybrides est aussi visible sur la Figure 3.11. Le régime de charge/décharge a été modifié au cours du cyclage pour des échantillons avec 50 et 150 cycles ALD de SnO_2 . Les deux échantillons subissent une forte perte de capacité lors des vingt premiers cycles. Ensuite, il apparaît clairement que l'échantillon avec une plus grande quantité de SnO_2 subit une forte perte de capacité en fonction de $N_{c/d}$. En effet, après l'utilisation d'un régime de charge/décharge plus rapide (2 C), l'échantillon avec 150 cycles ALD de SnO_2 ne récupère pas sa capacité initiale. Pour des régimes de charge/décharge de 1 C et C/5 la capacité diminue de 20% et 35% respectivement, après la passage à un régime de charge/décharge de 2 C. A l'inverse, l'échantillon avec 50 cycles ALD de SnO_2 se stabilise après les vingt premiers cycles et conserve sa capacité après le passage à un régime de charge/décharge plus rapide. Il semble donc inutile de déposer une grande masse de SnO_2 . L'augmentation de la quantité de SnO_2 rend l'insertion des ions Li^+ plus difficile dans le TiO_2 . Dans le même temps, le diamètre des nanotubes est réduit ainsi que l'espacement entre les tubes ce qui, à terme, peut diminuer le transport de composant de l'électrolyte. De plus, lorsque l'épaisseur de SnO_2 est trop importante, il ne reste plus assez d'espace pour l'expansion volumique du Sn. En effet, plus la quantité de SnO_2 est élevée plus les ions Li^+ peuvent s'y insérer et donc la couche de SnO_2 va fortement gonfler. Lors de l'insertion de Li^+ , des fissures et des craquelures peuvent se former et elles ne seront pas forcément résorbées durant la désinsertion. La couche de SnO_2 subit alors de fortes modifications géométriques qui ne favorisent pas l'insertion d'une grande quantité de lithium par la suite [153].

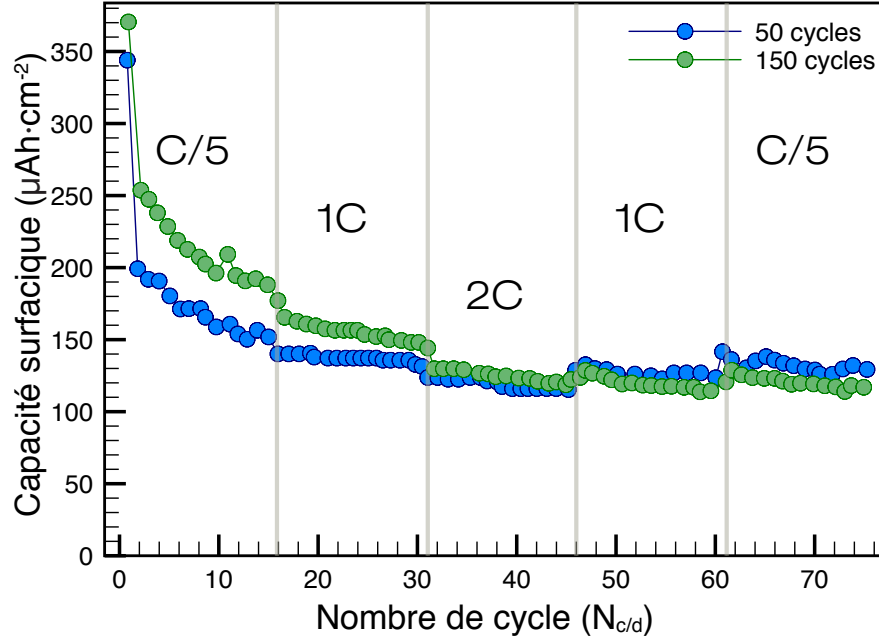


Fig. 3.11: Evolution de la capacité surfacique, pour différents régimes de charge/décharge, en fonction du nombre de cycles charge/décharge des électrodes négatives $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$.

3.4 Conclusion

Les résultats obtenus valident l'approche développée dans cette étude. La capacité des nanotubes de TiO_2 est fortement améliorée par le dépôt de SnO_2 . On observe cependant qu'il n'est pas nécessaire de déposer une épaisse couche de SnO_2 pour optimiser la capacité. Dans un futur proche, il serait intéressant d'affiner la quantité de SnO_2 afin de trouver le point de fonctionnement optimum. L'observation des électrodes (par MEB ou MET) après les tests électrochimiques permettrait de savoir si l'intégrité de l'électrode est conservée. Une fois ces ajustements effectués, il serait intéressant de déposer une couche de protection sur le SnO_2 afin d'assurer la stabilité de l'électrode. En effet, il a été démontré que le dépôt d'une couche de type alucone ou Al_2O_3 permet de conserver la stabilité de nanoparticules de Si [154].

Chapitre 4

Elaboration d'électrodes nanostructurées pour les piles à combustibles

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec l'équipe du Prof. E. A. Baranova de l'université d'Ottawa (financement : FFCR¹).

1. Fond Franco-Canadien pour la Recherche

4.1 Introduction

Les piles à combustibles à éthanol ont fait l’objet d’une forte attention depuis plusieurs décennies. En effet, il est possible de les utiliser pour le stockage de l’énergie dans les dispositifs électroniques portables ou les véhicules. Parmi les différents alcools, l’éthanol est un carburant particulièrement prometteur car il est non toxique, possède une forte densité d’énergie et peut être obtenu à partir de la biomasse. Cependant, la cinétique de l’oxydation de l’éthanol est lente en milieu acide sur des catalyseurs à base de Pt. De plus, cette réaction est incomplète et mène à la production d’acide acétique et d’acétaldéhyde. La réaction d’oxydation de l’éthanol (ROE) peut être améliorée par l’utilisation de catalyseur sans Pt ou d’alliage de Pt avec un co-catalyseur en milieu alcalin. C’est dans ce contexte que le Pd est apparu comme un métal attractif pour le remplacement du Pt en milieu alcalin. Le palladium est moins onéreux et plus abondant que le platine mais la ROE est aussi incomplète sur ce catalyseur. Il est donc nécessaire d’améliorer les propriétés catalytiques du Pd pour casser efficacement les liaisons C–C à de faibles surtensions.

De nombreuses solutions sont envisagées pour surmonter ce problème. L’une des stratégies est l’alliage du Pd avec d’autres métaux (Ru, Au, Ir, Sn, Ni...) [155–158]. Cette approche permet d’optimiser les performances du catalyseur et de diminuer les coûts. Une autre possibilité est l’utilisation d’un support adéquat possédant une grande surface active, une forte conductivité et une meilleure stabilité que le carbone. De plus, il est nécessaire que ce support stabilise le catalyseur et améliore sa dispersion. L’activité catalytique du métal peut être améliorée par le substrat via des interactions métal-support (‘metal-support interaction’, MSI). Ce phénomène peut alors modifier les propriétés électroniques du catalyseur et l’adsorption de l’éthanol ou des produits de réaction et ainsi améliorer la réactivité du catalyseur. De nombreux types de nanostructures ont démontré cet effet, principalement ceux à base de carbone et les oxydes métalliques. Parmi ces derniers, l’oxyde de titane est connu pour avoir une forte MSI et une grande stabilité dans les conditions d’oxydation de l’éthanol [32]. Parmi les différents types de nanostructures de TiO_2 , les nanotubes sont particulièrement intéressants grâce à

leur grande surface spécifique et leur géométrie. Dans une précédente étude, il a été montré que les nanotubes de TiO_2 fonctionnalisés avec des nanoparticules de Pd par ALD sont des systèmes qui permettent de casser efficacement les liaisons C–C [159]. De plus, l’effet de la structure cristalline sur l’activité catalytique a été clairement démontré.

Le SnO_2 est lui aussi un oxyde intéressant pour améliorer les propriétés catalytiques du Pd [160–163]. Plusieurs études montrent que l’oxyde stannique permet d’améliorer la dispersion du Pd et ses performances pour la ROE. Le but de cette étude est de comparer la réponse électrochimique du Pd sur deux supports différents : les nt- TiO_2 et les nt- TiO_2 recouverts de SnO_2 . Dans ce cas, la géométrie entre les deux supports n’est pas modifiée et seule l’influence de la nature chimique du support est révélée. La croissance de Pd sur les nt- TiO_2 a été étudiée durant la thèse de Loïc Assaud. J’ai activement participé à cette étude, mais dans un soucis de concision, les résultats ne sont pas présentés. Cependant, ces résultats sont résumés dans un article qui est ajouté en annexe². Les nanotubes de TiO_2 sont obtenus par anodisation, le SnO_2 et le Pd sont déposés par ALD comme indiqué schématiquement dans la Figure 4.1. Le processus est détaillé ci-dessous et l’effet positif de la couche de SnO_2 sur l’activité électrochimique du Pd sera montré.

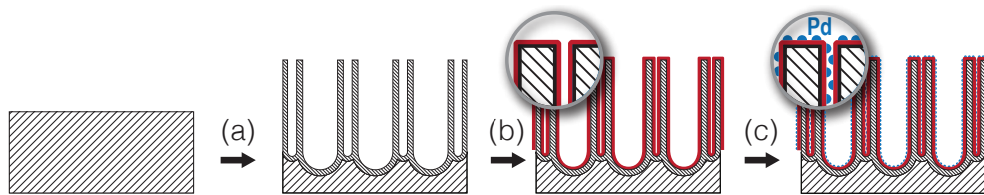


Fig. 4.1: Représentation schématique du principe de fabrication des catalyseurs nanostructurés Pd/ SnO_2 / TiO_2 . (a) Croissance des nanotubes de TiO_2 par anodisation du Ti. (b) ALD du film mince de SnO_2 . (c) ALD des nanoparticules de Pd sur les nanotubes de TiO_2 recouverts de SnO_2 .

². L. Assaud, N. Brazeau, M. K. S. Barr, M. Hanbuücken, S. Ntais, E. A. Baranova, and L. Santinacci, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 2015

4.2 Dépôt de Pd sur SnO₂/nt-TiO₂

4.2.1 Paramètres expérimentaux

Le procédé de dépôt du SnO₂ a été décrit dans le chapitre précédent, pour cette application le nombre de cycles ALD de SnO₂ est fixé à 75. La méthode de dépôt du palladium a été proposée par Elam et *coll.* [164]. La source de Pd est le palladium(II) hexafluoroacétylacétone (Pd(hfac)₂) et le précurseur réducteur est le formaldéhyde (37%) et de méthanol (10-15%) pour éviter la polymérisation. La température du réacteur est régulée à 200°C et la température du canister de Pd(hfac)₂ est fixée à 90°C. Pour améliorer le transport de ce précurseur, de l'argon est injecté dans le canister, pendant 0,25 s, avant que le précurseur ne soit envoyé dans le réacteur. Les durées d'injection du Pd(hfac)₂ et du formaldéhyde sont respectivement de 1 et 3 s alors que les temps d'exposition et de purge sont de 30 s pour chaque précurseur. Le mécanisme de dépôt a été décrit dans de nombreux travaux [165, 166]. Il ne sera pas détaillé ici mais le principe général est présenté dans la Figure 4.2. Notre intérêt est plus particulièrement porté sur la morphologie des dépôts de Pd et de la conformalité sur les nanotubes de TiO₂ recouverts de SnO₂.

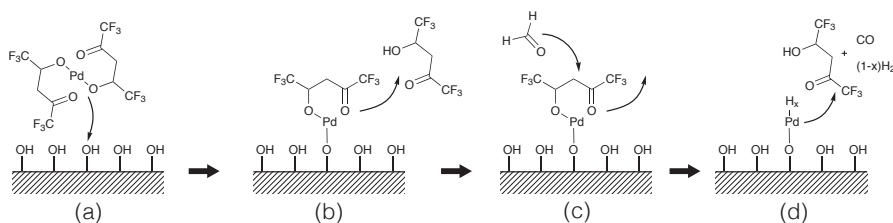


Fig. 4.2: Représentation schématique du mécanisme de croissance du Pd à partir de Pd(hfac)₂ et de CH₂O : (a) exposition du substrat au Pd(hfac)₂, (b) purge et pompage, (c) exposition à CH₂O et (d) purge et pompage.

4.2.2 Analyse morphologique et structurale

La morphologie des dépôts de Pd sur les nt-TiO₂ recouverts de SnO₂ est étudiée par MEB. La Figure 4.3 présente des images MEB de nt-TiO₂ recouverts de SnO₂ après 600 cycles ALD de Pd. Dans la partie précédente, il a été démontré que le dépôt de SnO₂ est un film continu, comme c'est le cas dans la majorité des dépôts par ALD. Les images MEB montrent que le Pd forme des nanoparticules uniformément dispersées sur les SnO₂/nt-TiO₂ et non un film métallique continu. Ce phénomène est très connu, il provient de la différence d'énergie de surface entre le métal et l'oxyde. Lin et *coll.* ont montré que le dépôt par ALD de Pt forme des îlots sur des nanofils de SnO₂ [167]. Ce mode de croissance des métaux est un avantage pour les applications dans la catalyse. En effet, les performances des catalyseurs dépendent fortement de la surface spécifique de ces derniers. Les nanoparticules de Pd sont déposées de façon uniforme le long des SnO₂/nt-TiO₂, la paroi extérieure est complètement recouverte de Pd, Figure 4.3b. Ceci indique que le dépôt a lieu dans l'espace libre situé entre les nanotubes, qui est beaucoup plus étroit que le diamètre des nanotubes. C'est donc une indication sur la conformalité de ce dépôt. Le même type de morphologie a été observé dans le cas de la croissance de Pd sur les nt-TiO₂ seuls. L'ajout de cette couche de SnO₂ semble pourtant améliorer l'uniformité des particules de Pd et leur dispersion. De plus, le dépôt montre une faible distribution de taille de particules. De nombreuses études montrent que le dépôt de Pd par ALD sur des oxydes est fortement influencé par le substrat. Il a été démontré que le dépôt de Pd sur du ZnO s'effectue plus rapidement que sur l'Al₂O₃ mais que la dispersion des nanoparticules est plus faible [168].

Pour évaluer la conformalité des dépôts, il est nécessaire de réaliser des observations MET. La Figure 4.4 montre des vues en coupe de nanotubes de TiO₂ après des dépôts successifs de SnO₂ et de Pd ($N_{\text{SnO}_2} = 75$ cycles et $N_{\text{Pd}} = 500$ cycles). Comme mentionné dans le chapitre 3, le SnO₂ recouvre entièrement les nanotubes de TiO₂, il apparaît en gris foncé et est indiqué par des flèches bleues dans la Figure 4.4a. Sur cette même image, il est clairement visible que les particules de Pd sont présentes sur toute la longueur des

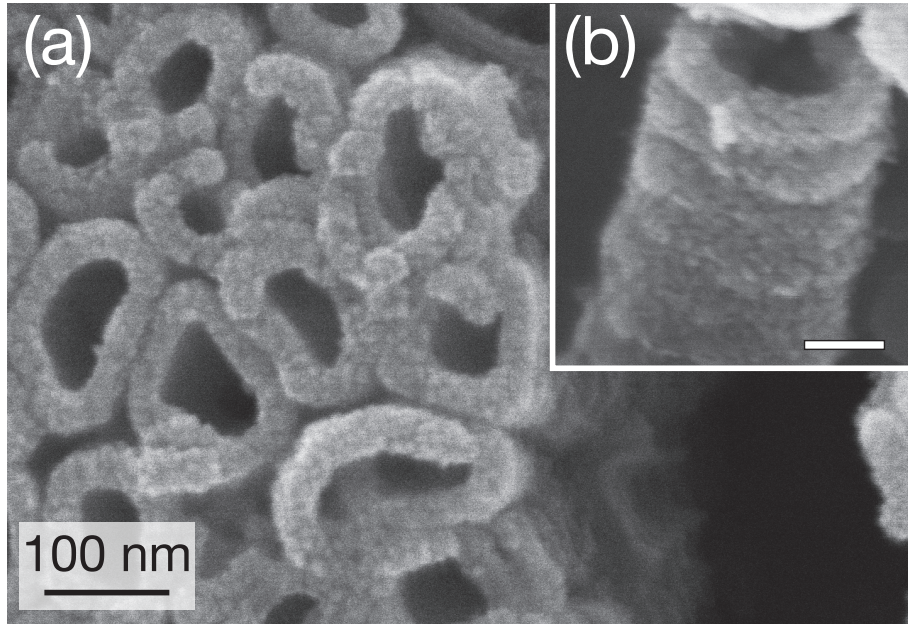


Fig. 4.3: (a) Images MEB de nanotubes de TiO_2 recouverts de SnO_2 (N_{SnO_2}) après 600 cycles ALD de Pd

nanotubes de TiO_2 recouverts de SnO_2 . La Figure 4.4c montre une vue à plus fort grossissement d'une paroi extérieure des systèmes $\text{Pd}/\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$. Pour un besoin de clarté, les différents matériaux sont délimités par des couleurs. La succession des trois matériaux apparaît alors très clairement, les nanoparticules de Pd sont déposées uniformément sur le $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$. L'image MET présentée en Figure 4.4b montre, quant à elle, que le dépôt de Pd se produit aussi à l'intérieur des $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$. Il est donc possible de conclure que l'ALD permet de couvrir uniformément les parois externes et internes du système $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ avec le Pd.

La diffraction électronique réalisée sur les $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ après l'ALD de Pd permet de connaître la structure cristalline des différents matériaux (Figure 4.4d). Le cliché est composé de plusieurs anneaux et de taches de diffraction. Les anneaux diffus sont attribués à la faible quantité de SnO_2 ou à des cristaux de petite taille. Les taches très intenses sur les anneaux sont attribuées à des cristaux de grande taille de SnO_2 . Les autres taches sont at-

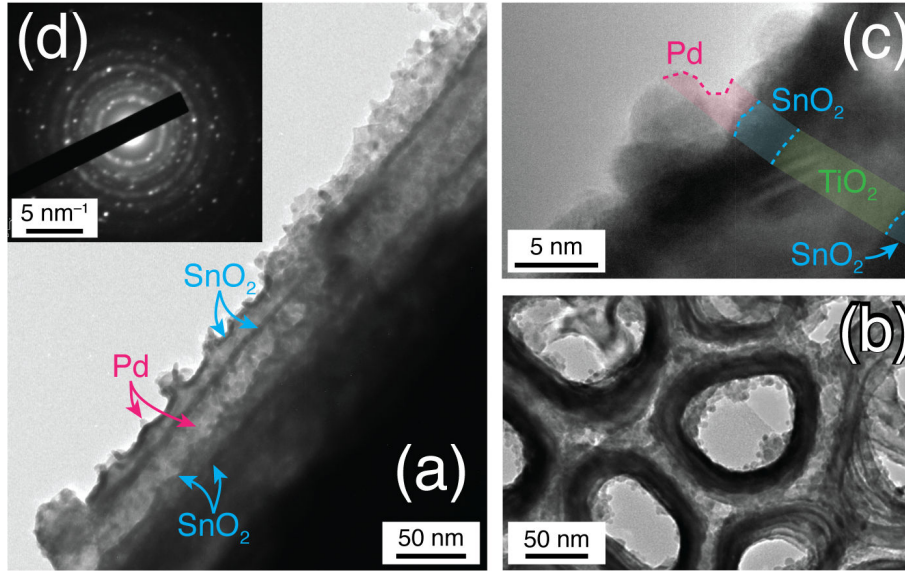


Fig. 4.4: Images MET de $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ recuits après dépôt de Pd (a) vue en coupe, (b) image haute résolution d'une paroi externe (d) diffraction électronique d'une région visible en (b)

tribuées au Pd et à la phase anatase, l'indexation des différents anneaux et taches est présentée dans la tableau 4.1. Les principaux plans des 3 phases sont visibles et aucune orientation préférentielle n'est remarquée.

La distribution en taille de particules a été évaluée à partir des images MET. L'évolution du diamètre des particules (D_{Pd}) est représentée dans la Figure 4.5. En moyenne, 300 particules ont été comptées par échantillon pour une meilleure statistique. Cependant cette méthode possède des désavantages. En effet, la qualité des images est variable et des artefacts peuvent mener à des mesures erronées. L'influence de trois paramètres sur la taille des nanoparticules de Pd est mise en évidence : le nombre de cycles ALD de Pd, la structure et la nature du substrat. La distribution de la taille de particules, présentée en Figure 4.5, est mesurée pour 2 N_{Pd} différents (400 et 600 cycles) sur 2 types de supports différents ($\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ recuits et non recuits). Pour le Pd déposé sur les supports $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ non recuits, la taille des particules augmente avec le nombre de cycles. Le D_{Pd} est respectivement

Table 4.1: Indexation du cliché de diffraction électronique de Pd/SnO₂/nt-TiO₂ recuit.

$R^{-1}/\text{\AA}$	Matériaux	Plans cristallins
3,61	TiO ₂	(011)
3,39	SnO ₂	(110)
2,67	SnO ₂	(101)
2,46	TiO ₂	(004)
2,39	SnO ₂	(200)
2,29	Pd	(111)
2,01	SnO ₂	(210)
1,95	Pd	(200)

de 9 et 10 nm après 400 et 600 cycles. Dans une précédente étude, le Pd a été directement déposé sur les nt-TiO₂ par ALD. Dans ce cas, le diamètre moyen mesuré est respectivement de 6,5 et 9 nm pour un N_{Pd} de 400 et 600 cycles. Le diamètre moyen des particules de Pd, pour un même nombre de cycles ALD, est donc plus grand sur le SnO₂ que sur le TiO₂. La nature du substrat influence donc la taille des particules. Le même type d'influence a été remarqué pour des nanoparticules de Pd déposées par ALD sur différents oxydes (TiO₂, MgO, Al₂O₃ et SiO₂). La réactivité des groupes hydroxydes à la surface est différente sur chaque oxyde et influence fortement la croissance du Pd.

La structure du substrat influence aussi la croissance de Pd par ALD. En effet, la taille des nanoparticules de Pd est plus faible sur les échantillons recuits. Pour 400 et 600 cycles ALD de Pd, le diamètre des nanoparticules est respectivement de 7 et 6 nm sur les SnO₂/TiO₂ recuits. Ce qui correspond à une diminution de respectivement 2 et 4 nm pour 400 et 600 cycles de Pd. Cependant, en tenant compte de la variation de ± 4 nm de la taille des particules, il est difficile de donner une réelle tendance. Lee et *coll.* ont montré un effet similaire sur la taille des particules lors de la croissance par ALD de Pt sur du TiO₂ amorphe et cristallin. Dans ce cas, l'anatase améliore la germination du Pt. De plus, il est visible sur les graphiques de la Figure 4.5 que la distribution en taille est plus resserrée sur les supports

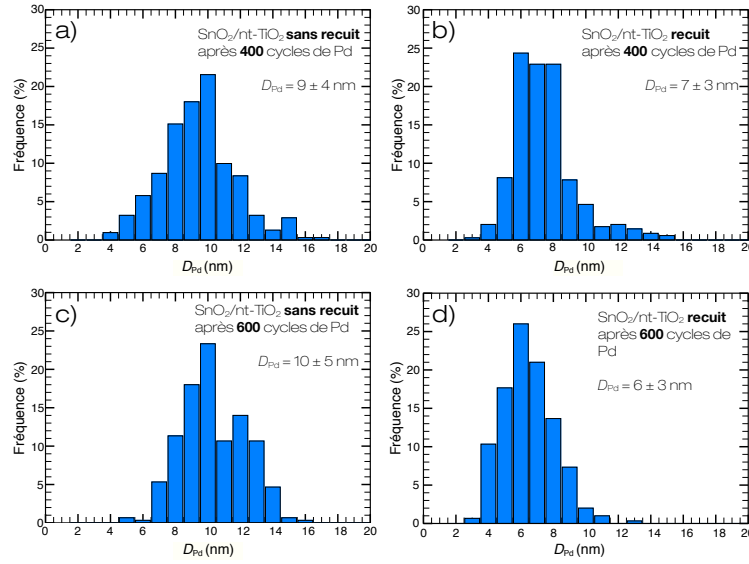


Fig. 4.5: Distribution de la taille des nanoparticules de Pd sur (a) $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ non recuits avec $N_{Pd} = 400$ cycles, (b) $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ recuits avec $N_{Pd} = 400$ cycles, (c) $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ non recuits avec $N_{Pd} = 600$ cycles (d) $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ recuits avec $N_{Pd} = 600$ cycles

recuits. Ce phénomène a aussi été reporté dans la littérature. En effet, la fonctionnalisation avec du Pd et du SnO_2 de nanotubes de TiO_2 avec une autre méthode que l'ALD montre le même effet. Lorsque les nanotubes ne sont pas recuits le Pd/ SnO_2 forme des agrégats larges et la distribution en taille est aléatoire. Dans le cas où la fonctionnalisation est effectuée sur des nanotubes recuits, c'est l'inverse. Enfin, le recuit du support affecte le nombre de particules de Pd déposées par unité de surface (n_{Pd}).

4.2.3 Analyse chimique

L'analyse de la composition chimique des systèmes Pd/ $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ est effectuée par XPS. La Figure 4.6 présente les spectres des échantillons Pd/ $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ recuits, avant et après les tests électrochimiques. La vue générale, Figure 4.6a, montre qu'avant les tests électrochimiques la présence de Pd, de Sn et de O est visible comme cela est attendu. La présence de

Ti n'est pas détectable car le dépôt de SnO_2 couvre totalement les nt- TiO_2 , comme il a été démontré dans le chapitre 3. En plus de ces pics attendus, la présence de carbone est observable. Ce carbone provient de contaminations de surface.

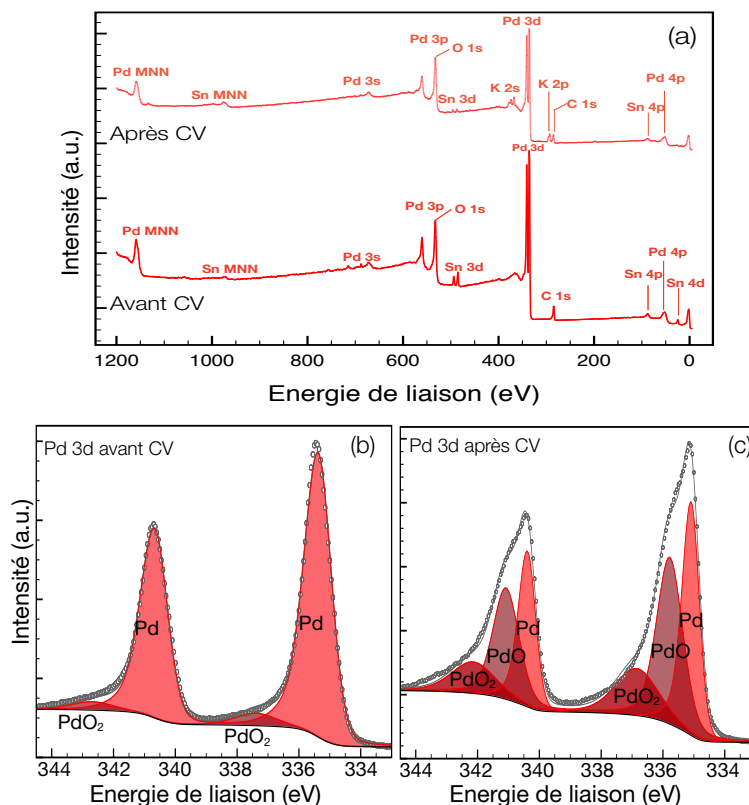


Fig. 4.6: Spectres XPS, (a) vue générale du système Pd/ SnO_2 /nt- TiO_2 avant et après les tests électrochimiques. (b) Vue resserrée sur Pd 3d avant les tests électrochimiques. (c) Vue resserrée sur Pd 3d après les tests électrochimiques

Après les tests électrochimiques, la présence de K est détectée en plus des éléments cités précédemment. Cette présence de potassium est liée à l'utilisation de KOH pour réaliser les voltammétries cycliques. Une analyse plus précise a été réalisée sur le pic du Pd 3d afin de déterminer l'état d'oxydation du Pd après le processus ALD, Figure 4.6b. La déconvolution de ce

pic montre la présence de 2 contributions. La principale, à 335,5 eV, est attribuée au Pd métallique [169]. La seconde contribution, à 337,5 eV, est faible et ne représente que 7 % du pic Pd 3d. Cette contribution est attribuée au Pd⁴⁺, elle est donc liée à la présence de PdO₂ [170]. Ce pic de Pd 3d est aussi analysé après les tests électrochimiques (Figure 4.6c). Dans ce cas, 3 contributions distinctes sont visibles. La déconvolution du pic Pd 3d montre la présence de Pd métallique à 334,1 eV, de Pd²⁺ à 336 eV et de Pd⁴⁺ à 337,1 eV. Les deux pics démontrant la présence de Pd à l'état d'oxydation 2+ et 4+ sont attribués à la présence de PdO et PdO₂, respectivement. Après les tests électrochimiques, 60% du signal du Pd provient de l'oxydation du Pd. Cette présence d'oxyde de Pd et de potassium à 293,4 eV indique qu'il est possible qu'un complexe d'oxopalladates se forme [159]. Ce produit de réaction peut mener à la diminution des performances catalytiques du Pd.

4.3 Caractérisation électrochimique

Les tests électrochimiques ont été réalisés sur les nanotubes de TiO₂ recouverts de SnO₂ recuits et non recuits après le dépôt de Pd. Dans un premier temps, les réponses électrochimiques des échantillons recuits sont comparées par voltammétrie cyclique (CV) dans KOH (1 M) en fonction de la charge de Pd. Cette charge de palladium est contrôlée par la variation du nombre de cycles ALD. Les courbes des échantillons recuits ont été sélectionnées car ce sont les échantillons qui montrent la meilleure réponse électrochimique, comme il le sera démontré par la suite. De plus, il n'y a pas de différence notable pour les CV réalisées dans KOH entre les échantillons recuits et non recuits. La Figure 4.7 présente les voltammogrammes obtenus pour N_{Pd} variant de 300 à 800 cycles. La réponse électrochimique pour l'échantillon pour 100 cycles de Pd est faible. Cependant, la vague vers -0,1 V du côté anodique correspond à l'oxydation des nanoparticules de Pd. L'oxyde ainsi formé est réduit durant la polarisation retour. On observe, en effet, une vague à -0,3 V pour le côté cathodique. Dans le cas du système Pd/nt-TiO₂ aucune réponse n'était détectée pour un nombre de cycles ALD inférieur à 500. Les autres

courbes montrent de façon plus notable les pics caractéristiques de l'oxydation et de la réduction du Pd. L'adsorption de l'hydrogène est aussi visible du côté cathodique autour de $-0,4$ V, ainsi que son symétrique du côté anodique qui correspond à sa désorption [171]. Le pic de réduction et d'oxydation du Pd augmente avec le nombre de cycles jusqu'à 600 cycles. A partir de 800 cycles, la densité de courant diminue et se rapproche de l'échantillon avec 300 cycles. L'augmentation de la charge de Pd provoque la coalescence des nanoparticules et induit donc une diminution de la surface active. L'interaction entre le métal et la surface n'a donc plus d'effet significatif car la quantité de Pd est trop importante. Dans ce cas, la structure électronique du catalyseur est moins modifiée par le substrat. Un phénomène similaire a été décrit pour la croissance de Pt sur du TiO_2 [172, 173]. L'accroissement de la charge de Pt conduisait à une diminution de la MSI et donc à une diminution de l'activité catalytique. Il apparaît donc clairement qu'il existe un optimum pour la quantité de Pd.

Il s'avère déterminant de connaître l'aire électrochimiquement active ("electrochemical surface area", ECSA) en fonction de la charge en Pd. L'ECSA est mesurée par voltammétrie cyclique dans H_2SO_4 . A partir de la charge coulombique du pic de réduction de PdO_x à différents potentiels, il est possible de déterminer la charge pour laquelle une monocouche est formée. Par la suite, il est possible de calculer l'ECSA en sachant que la densité de l'oxyde à la surface est de $420 \mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une monocouche [174–177]. Dans la suite de cette étude, les densités de courant sont normalisées par l'ECSA. Ceci permet de comparer l'activité intrinsèque des $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ en fonction du nombre de cycles ALD de Pd. Sur les nanotubes de TiO_2 recouverts de SnO_2 non recuits, l'ECSA est respectivement de 17,2, 25,1 et $24,8 \text{ cm}^{-2}$ pour un N_{Pd} de 300, 500 et 600 cycles. Lorsque les $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ sont recuits l'ECSA est respectivement de 14,8, 12,7, 13,5, 14,3 et $14,6 \text{ cm}^{-2}$ pour un N_{Pd} de 300, 400, 500, 600 et 800 cycles. L'ECSA varie moins et est inférieure pour les échantillons recuits. Dans la partie précédente, il a été montré que les tailles des particules de Pd sont réduites sur les $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ recuits. La diminution de l'ECSA est probablement due à la diminution de la taille des particules. Ce phénomène est inhabituel mais il a déjà été observé dans le cas

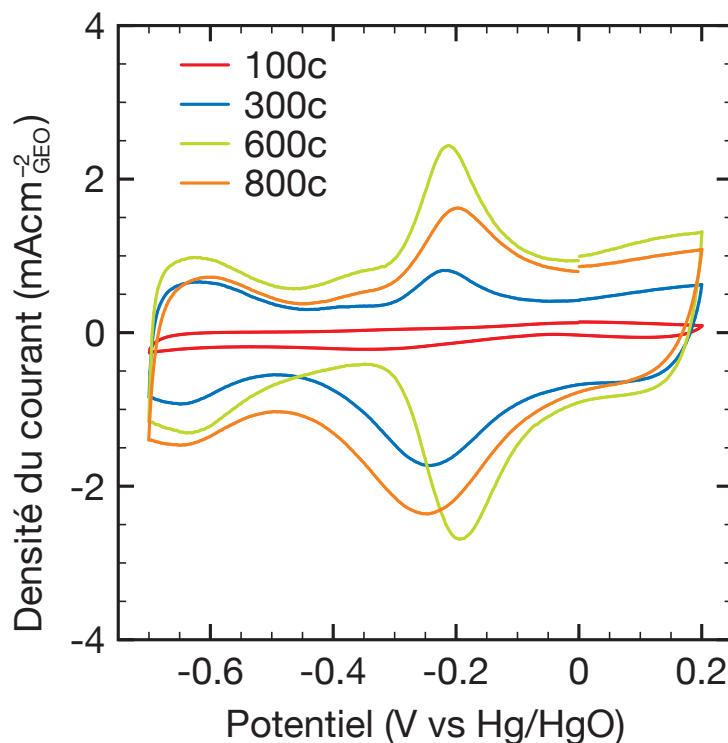


Fig. 4.7: Comparaison de la réponse électrochimique des $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ recuits après dépôt de Pd ($N_{Pd} = 100, 300, 600$ et 800 cycles). Les CV ont été réalisées dans 1 M KOH à $25\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

de dépôt de Pt sur du carbone, du TiO_2 et du SnO_2 [178]. Cette étude mentionne bien qu’habituellement la présence d’oxydes devrait améliorer l’ECSA par la diminution de la taille de particules. Cependant, il est précisé que les particules peuvent s’agglomérer et que la présence d’étain peut inhiber les sites d’adsorption de l’hydrogène, ce qui entraîne une diminution de l’ECSA.

4.3.1 Effet du recuit

La Figure 4.8 montre les CV obtenues en présence d’éthanol sur des échantillons amorphes et cristallins avec la même charge de Pd ($N_{Pd} = 500$ cycles). La densité de courant est supérieure sur toute la gamme de potentiels

pour l'échantillon recuit. La densité de courant augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale à respectivement 0,251 et 0,275 V pour l'échantillon non recuit et recuit. La diminution de la densité de courant qui suit provient de l'oxydation du Pd [179]. Les particules de Pd restent inactives jusqu'à ce que la couche d'oxyde soit totalement réduite. Cette réactivation est visible sur le retour à respectivement $-0,2$ et $-0,22$ V pour les échantillons amorphes et recuits. La densité de courant est plus élevée dans le cas où le Pd est déposé sur les $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ recuits. On révèle ainsi que le potentiel seuil d'électro-oxydation de l'éthanol est décalé vers les potentiels négatifs après le traitement thermique. Cette augmentation de l'activité catalytique du Pd est principalement due à la diminution de la taille des particules et à l'augmentation de la conductivité des deux oxydes après le traitement thermique [178, 180]. Cependant, il faut noter que les densités de courant sont normalisées par rapport à l'ECSA et que cela peut parfois biaiser les mesures. En effet, pour l'échantillon recuit l'ECSA est plus petite ce induit une forte densité de courant comparé à l'échantillon non recuit de façon mathématique. De plus, cette mesure est différente de la surface active. Dans la suite de cette étude, les performances électrochimiques présentées porteront principalement sur les échantillons recuits.

4.3.2 Effet de la charge en Pd

L'étude de l'effet de la charge de palladium est donc effectuée sur les supports $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ recuits. La Figure 4.9a montre les CV obtenues en présence d'éthanol pour différentes charge de Pd ($N_{\text{Pd}} = 300, 400, 500, 600$ et 800 cycles). Seuls les balayages allers sont tracés sur cette figure dans un souci de clarté. La réponse électrochimique pour l'électro-oxydation de l'éthanol augmente avec la charge de Pd entre 300 et 500 cycles ALD. Puis, elle diminue pour 600 et 800 cycles. Entre 300 et 500 cycles de Pd, le nombre de sites catalytiques disponibles augmente avec le nombre de cycles. Ainsi l'activité catalytique du Pd augmente avec le nombre de cycles. A partir de 600 cycles, les particules coalescent et donc le nombre sites actifs diminue. L'activité catalytique du Pd est donc plus faible. Le potentiel pour lequel

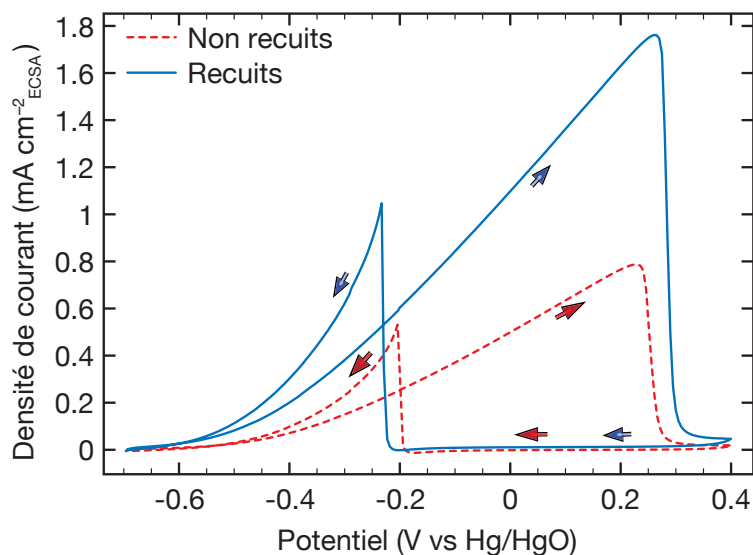


Fig. 4.8: Comparaison de la réponse électrochimique pour des $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ non recuits et recuits en présence d'éthanol avec une charge en Pd constante ($N_{\text{Pd}} = 500$ cycles). Les CV ont été réalisées dans 1 M KOH et 1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

l'électro-oxydation débute suit la même tendance. Le potentiel d'activation est respectivement de $-0,355$, $-0,385$, $-0,5$, $-0,37$ et $-0,2 \text{ V}$ pour 300, 400, 500 600 et 800 cycles de Pd. La Figure 4.9b montre les densités de courants obtenues à $-0,2 \text{ V}$ en fonction de la charge en Pd. Il est clairement visible que l'activité catalytique la plus forte est obtenue pour un N_{Pd} de 500 cycles.

Pour déterminer la stabilité des échantillons, le courant d'électro-oxydation est suivi en fonction du temps à un potentiel constant. La Figure 4.10 présente les chronoampérométries (CA) à $-0,2 \text{ V}$ (potentiel indiqué par une ligne en pointillés gris sur la Figure 4.9) pour $N_{\text{Pd}} = 300, 400, 500, 600$ et 800 cycles sur les $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ recuits. La position initiale des densités de courant pour les différents échantillons est en accord avec la hiérarchie observée sur la Figure 4.9. Dans tous les cas, le courant diminue mais seuls les échantillons avec 300 et 800 cycles de Pd se stabilisent au bout d'une heure. Pour ces échantillons, la densité de courant est faible. Pour l'échantillon avec 300

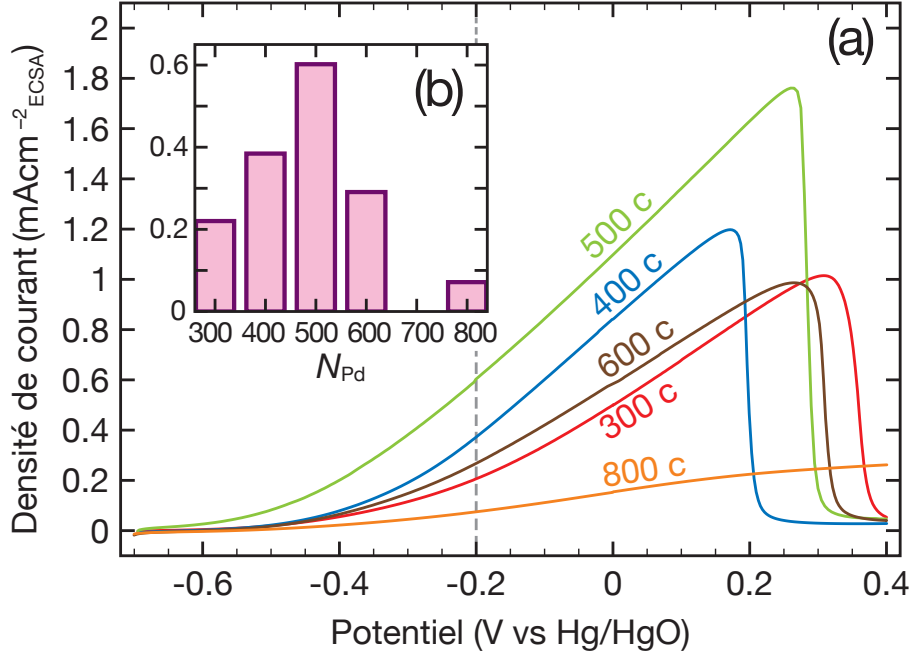


Fig. 4.9: Comparaison de la réponse électrochimique des $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ recuits après dépôt de Pd ($N_{Pd} = 300, 400, 500, 600$ et 800 cycles) en présence d'éthanol. Les CV ont été réalisées dans KOH 1 M et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M à $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

cycles, le courant passe de $0,19$ à $0,13 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en une heure, la perte est de 32%. Pour l'échantillon avec 800 cycles de Pd, le courant passe de $0,075$ à $0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, la perte est de 34%. Danc ce cas, la quantité de Pd est importante, il est donc possible que la MSI soit nulle. De plus, la densité de courant ne diminue pas car l'activité est très faible dès le début de la CA. Les échantillons avec 400, 500 et 600 cycles montrent des densités de courant initiales plus élevées, elles sont respectivement de $0,35$, $0,41$ et $0,27 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour ces échantillons, le courant diminue continuellement sans atteindre de régime stable sur cette fenêtre de temps. Au bout d'une heure, le pourcentage de perte du courant est respectivement de 50%, 55% et 40% pour 400, 500 et 600 cycles. La diminution du courant est due à l'empoisonnement des sites actifs du Pd par des groupes éthoxy absorbés ou oxopalladate, comme cela a été démontré par les analyses XPS [159]. Nous aurions pu nous at-

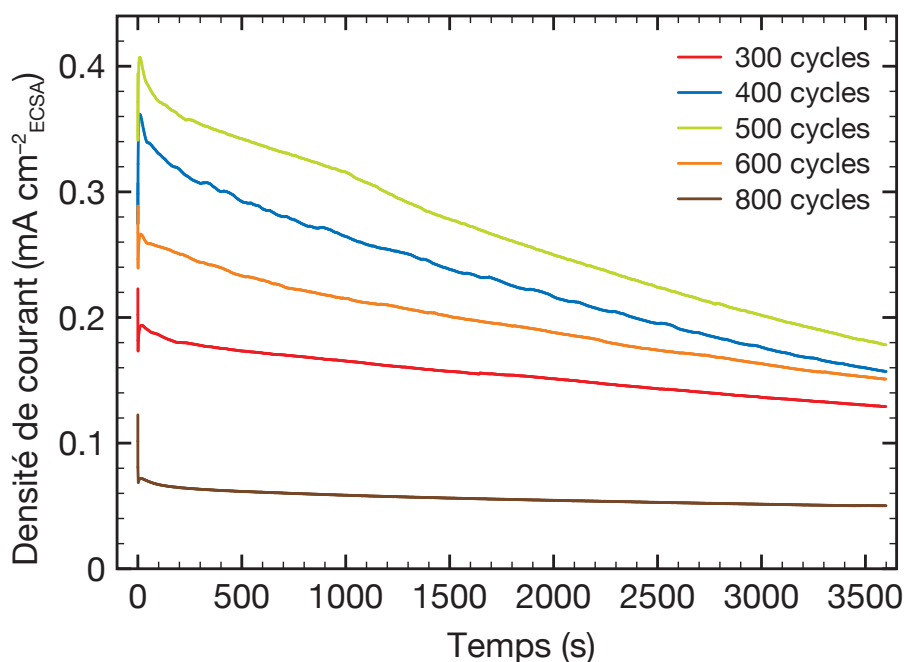


Fig. 4.10: Comparaison des CA mesurées sur les $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ recuits après dépôt de Pd ($N_{Pd} = 100, 300, 600$ et 800 cycles) en présence d'éthanol. Les CV ont été réalisées dans KOH 1 M et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 M à $-0,2$ V

tendre à obtenir la meilleure réponse électrochimique pour l'échantillon avec 300 cycles de Pd car la taille des particules est plus petite. Cependant, il est possible que dans ce cas la quantité de sites actifs par unité de surface soit trop faible. Il est donc nécessaire d'augmenter la quantité de Pd. C'est ce que l'on observe, par la suite, pour les échantillons avec 400 et 500 cycles. La densité de courant des échantillons avec 300, 400 et 500 cycles tend vers la même valeur après une heure. Dans ce cas, le nombre de sites actifs augmente en fonction de la quantité de Pd. Enfin, l'échantillon avec 600 cycle de Pd montre une activité plus faible. Ceci indique que le rapport atome de surface sur atome de volume diminue. Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter du Pd. Il est donc primordial d'ajuster la quantité de palladium afin d'optimiser son activité catalytique.

4.3.3 Effet du dépôt de SnO₂

Dans une étude réalisée précédemment [159], le dépôt de Pd a été fait sur les nanotubes de TiO₂ amorphes et recuits. Dans cette étude, il a été démontré que la meilleure réponse électrochimique était obtenue pour une charge en Pd de 500 cycles sur les nt-TiO₂ recuits. Il est donc possible de comparer l'activité du Pd pour une même charge sur différents supports. Pour chaque système, l'échantillon étudié est celui qui donne la meilleure réponse électrochimique. La Figure 4.11 montre la comparaison de la réponse électrochimique du Pd à charge constante ($N_{\text{Pd}} = 500$ cycles) sur les nt-TiO₂ amorphes et recuits et les SnO₂/nt-TiO₂ amorphes et recuits. L'effet positif du recuit du support a déjà été démontré dans une précédente étude [159] pour l'amélioration de l'activité catalytique du Pd. Cet effet du recuit est confirmé dans ces travaux. Cependant, c'est l'effet d'une modification de la composition chimique du support qui est visé. Les CV des supports non recuits de nt-TiO₂ et de SnO₂/nt-TiO₂ (courbes en pointillés) après 500 cycles de Pd permettent d'établir cet effet. La densité de courant est plus élevée pour l'échantillon recouvert de SnO₂. De plus, le potentiel d'oxydation de l'éthanol est décalé négativement dans ce cas. Il est donc clair que le SnO₂ permet d'améliorer les propriétés catalytiques du Pd pour l'électro-oxydation de l'éthanol.

Dans la littérature, ce phénomène a souvent été démontré pour des catalyseurs de Pd et de Pt. Ruiz et *coll.* ont réalisé des dépôts de Pt sur différents supports, TiO₂-C et SnO₂-C, pour l'électro-oxydation du méthanol [178]. La meilleure activité était mesurée pour l'échantillon contenant du SnO₂. Cette forte activité était attribuée à une taille des particules plus petite et une meilleure interaction entre le Pt et le dioxyde d'étain. Kim et *coll.* ont proposé un mécanisme dans lequel le Sn facilite l'oxydation des intermédiaires résiduels sur le Pt [181]. L'activité catalytique était donc améliorée. An et *coll.* ont aussi démontré l'effet positif de la présence de SnO₂ sur les propriétés catalytiques du Pd pour l'électro-oxydation du méthanol et de l'éthanol. L'ajout de SnO₂ sur du TiO₂ et des nanotubes de carbone a permis une meilleure dispersion des nanoparticules de Pd et une meilleure résistance

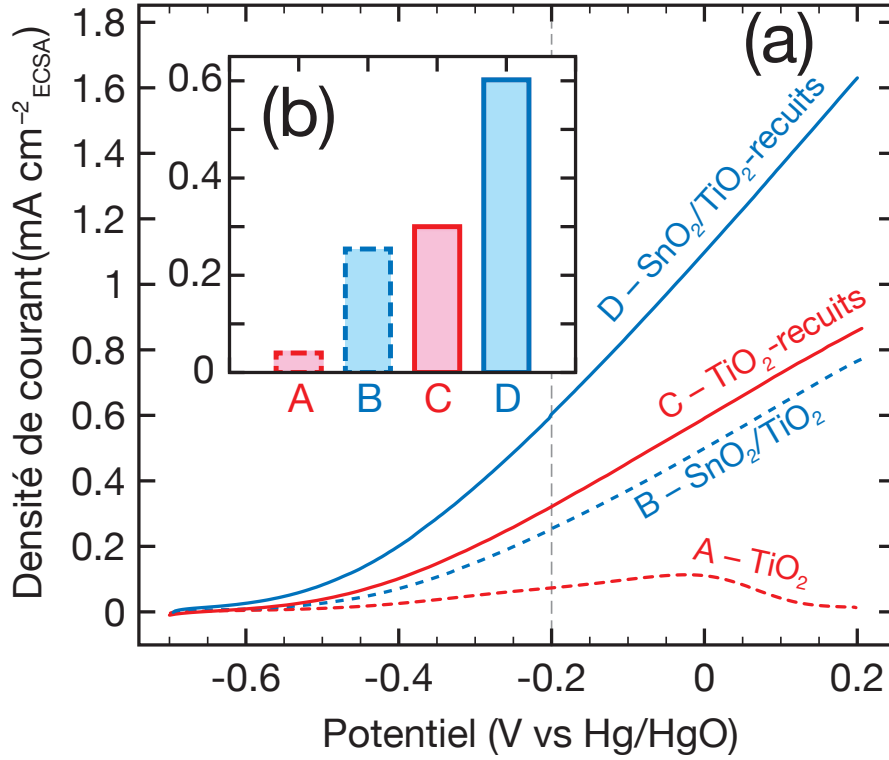


Fig. 4.11: Comparaison de la réponse électrochimique des nt-TiO₂ et SnO₂/nt-TiO₂, recuits et non recuits, après dépôt de Pd ($N_{Pd} = 500$ cycles) en présence d'éthanol. Les CV ont été réalisées dans KOH 1 M et C₂H₅OH 1 M à 25 mV·s⁻¹

à l'empoisonnement [161]. Une récente étude montre le rôle du support sur l'activité catalytique du Pd. Différents oxydes ont été utilisés tels que TiO₂, SnO₂, CeO₂ et ont été comparés au carbone [171]. Le SnO₂ est un des oxydes qui montrent les meilleurs résultats. Le SnO₂ montre une meilleure sélectivité et une MSI supérieure. Cette MSI accrue est due aux effets combinés de l'adsorption de groupes hydroxyl, de la présence d'ions O^{δ-} apportés au catalyseur par l'oxyde et de la modification du niveau de Fermi du Pd. De plus, dans une précédente étude, il a été démontré qu'aucune réponse électrochimique n'était détectée pour un nombre de cycles ALD inférieur à 500 sur les nanotubes seuls recuits ou amorphes. Dans le paragraphe 4.3.1, il est montré

qu'une activité électrochimique est détectée à partir de 100 cycles ALD de Pd avec la présence de SnO_2 . Ceci montre encore que le SnO_2 améliore les propriétés catalytiques du Pd. L'effet de l'ajout de SnO_2 est aussi visible en comparant les échantillons recuits. Le Pd déposé sur les $\text{SnO}_2/\text{nt-TiO}_2$ recuits montre les meilleures performances. Le recuit permet de diminuer les tailles des particules de Pd et d'augmenter la conductivité du support. La Figure 4.11b permet de comparer la densité de courant des différents supports à $-0,2$ V. Il est visible que les échantillons recuits présentent les résultats les plus intéressants et que le SnO_2 permet d'améliorer les performances du Pd pour l'électro-oxydation de l'éthanol.

4.4 Conclusion

Cette étude a permis de montrer que l'oxyde d'étain est un support plus actif que l'oxyde de titane pour l'électro-oxydation de l'éthanol par le Pd. Le procédé de tapissage, avec du SnO_2 et du Pd, des nanotubes de TiO_2 par ALD est maîtrisé. Cependant, il est nécessaire d'améliorer la stabilité du catalyseur. Pour cela, un dépôt d'une fine couche de SnO_2 par ALD sur les particules de Pd pourrait augmenter la stabilité du catalyseur [182]. Enfin, il serait aussi intéressant d'étudier les performances électrochimiques du Pd sur une nanostructure de SnO_2 seul.

Chapitre 5

Fabrication d'une photocathode multimatériaux pour la production de dihydrogène

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec l'université FAU d'Er-
langen (financement : le CCUFB¹ et PROCOPE).

1. Centre de Coopération Universitaire Franco-Bavarois

5.1 Introduction

Le caractère intermittent de l'énergie solaire a limité son développement à grande échelle. Elle ne représente donc qu'une faible portion dans le mix énergétique [39]. Il est donc nécessaire de transformer et de stocker cette énergie discontinue pour répondre aux besoins de consommation à tous moments. Les combustibles chimiques produits à partir de l'énergie solaire semblent donc être une alternative intéressante pour surmonter ce problème. La génération de combustibles solaires peut être effectuée par des cellules photoélectrochimiques (PEC). En effet, ces systèmes peuvent être plus efficaces que les batteries ou les piles à combustibles car la densité d'énergie est plus importante. Cependant, il existe de nombreuses contraintes pour obtenir des PEC efficaces. Il faut que l'absorption de la lumière soit maximale, que la séparation et le transport des porteurs de charge soient optimisés et enfin il est nécessaire que la structure électronique soit compatible avec les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau. Pour répondre à ces besoins, il est possible de séparer chaque demi-réaction (oxydation et réduction) sur deux électrodes différentes. Ceci permet de fabriquer et d'optimiser la photoanode et la photocathode indépendamment. Dans cette étude, l'intérêt est porté sur la génération de dihydrogène à partir de la réduction de l'eau. Sachant qu'il est difficile de trouver un matériau qui réunit les propriétés citées précédemment, la stratégie retenue est de séparer les rôles d'absorption et de transport des charges sur deux matériaux différents. La photoélectrode est donc constituée d'un absorbeur, le Sb_2S_3 , et d'un semiconducteur de type p pour la séparation et le transport des charges, le NiO . La stibine est un semiconducteur intrinsèque qui possède une large bande interdite ($E_g^{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 1,7 \text{ eV}$) qui permet l'absorption de la lumière visible. Elle est utilisée comme absorbeur extrêmement fin dans les cellules de Grätzel solides [68, 70–76]. Le NiO est un des rares oxydes semiconducteurs de type p . De plus il est transparent dans le visible. Il permet le transport des trous photo-générés dans la stibine. La structure de bande de l'oxyde de nickel est complémentaire de celle du Sb_2S_3 (Figure 5.1) pour la réduction de l'eau. Comme évoqué dans le chapitre 1, les structures verticales permettent une orthogonalisation du

parcours de la lumière et des porteurs de charge [4, 42]. Cette jonction nanotubulaire coaxiale est un réel avantage comparée à l'utilisation d'un seul semiconducteur.

Dans cette étude, les dépôts de NiO par ALD ont été caractérisés sur des substrats plans et nanostructurés en termes de composition chimique, de morphologie et de structure cristalline. La croissance de Sb_2S_3 par ALD sera décrite ainsi que l'effet du recuit sur les deux composés. Finalement, les propriétés optiques et photoélectrochimiques de cette jonction $p\text{-NiO}/i\text{-Sb}_2\text{S}_3$ nanotubulaire seront présentées. Une représentation schématique du

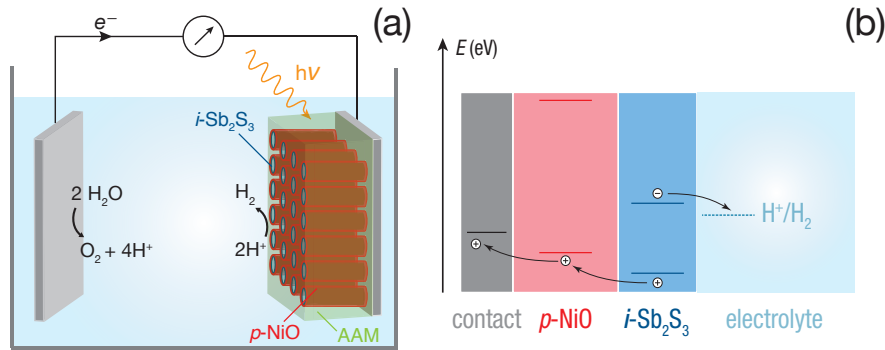


Fig. 5.1: Représentation schématique de la cellule photoélectrochimique composée de $p\text{-NiO}/i\text{-Sb}_2\text{S}_3$ nanostructuré à la photocathode (a). Diagramme de bande de cette jonction p/i (b).

procédé de fabrication de cette photocathode est présentée dans la Figure 5.2. Les dépôts ALD sont effectués sur des wafers de Si et sur des membranes d'aluminium dont la méthode de fabrication a été décrite dans le chapitre 2.

5.2 Dépôt des films de NiO

5.2.1 Paramètres expérimentaux

Le dépôt par ALD, de NiO est complexe car les précurseurs de nickel ont une faible tension de vapeur saturante ($P_{\text{NiCp}_2} = 0,179 \text{ Torr}$ à $T = 60^\circ\text{C}$) et se décomposent à une température relativement faible ($T_{\text{décomposition}} =$

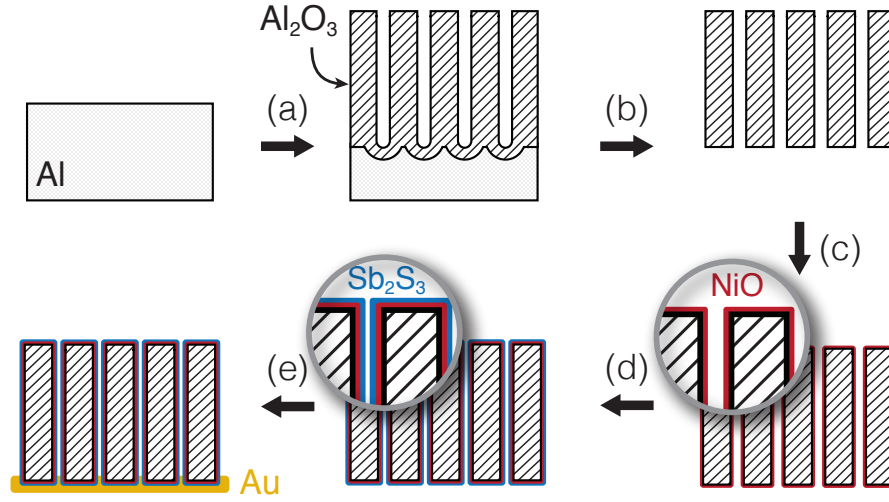


Fig. 5.2: Représentation schématique du principe de fabrication des nano-jonctions p -NiO/ i -Sb₂S₃. (a) Anodisation en deux étapes d’une feuille d’Al, (b) dissolution chimique de l’Al et ouverture des membranes, (c) ALD de NiO, (d) ALD de Sb₂S₃ et (e) dépôt d’une couche d’or par pulvérisation cathodique

225°C) [183]. La fenêtre ALD est donc très étroite pour le dépôt de NiO. De nombreux précurseurs ont été utilisés pour faire croître cet oxyde [184–187] mais ceux qui sont le plus utilisés font partie de la famille des cyclopentadiényles (Cp) tel que le bis(cyclopentadiényl)nickel (NiCp₂) [188–190], le bis(méthylcyclopentadiényl)nickel (Ni(MeCp)₂) [191] et le bis(éthylcyclopentadiényl)nickel (Ni(EtCp)₂) [192]. C’est ce dernier précurseur qui a été préféré au NiCp₂ car il se présente sous forme liquide à température ambiante, alors que le NiCp₂ est sous forme de poudre (ce dernier a précédemment été utilisé dans l’équipe et n’a pas été satisfaisant [188]). Le Ni(EtCp)₂ est donc plus volatil et permet un dépôt plus uniforme. Ce précurseur offre un confort de manipulation supérieur et une meilleure reproductibilité. Le dépôt de NiO a donc été réalisé avec du Ni(EtCp)₂ comme source de Ni et de l’ozone comme source d’oxygène. La température du réacteur est maintenue à 250 °C et celle du canister de Ni(EtCp)₂ à 90°C. Les durées d’impulsion et de diffusion des précurseurs sont respectivement 2 et 10 s pour Ni(EtCp)₂ et 0,2 et 10 s pour l’ozone. Le temps de purge du réacteur est de 10 s pour chacun des précurseurs. Pour améliorer la volatilité du précurseur de nickel un

flux d'argon est injecté dans le canister pendant 1 s avant l'injection du précurseur dans le réacteur. Les membranes d'alumine poreuse utilisées sont obtenues par anodisation à 195 V dans l'acide phosphorique à 2°C. Elles ont un diamètre de 180 nm et une longueur de 20 μm . Dans certains cas, le diamètre de ces membranes a été élargi chimiquement dans de l' H_3PO_4 pour atteindre un diamètre entre 250 et 300 nm. L'épaisseur de l'oxyde de nickel est déterminée par ellipsométrie sur des substrats plans (Si) en utilisant un modèle constitué d'oscillateurs de Tauc-Lorentz [193]. Les mesures ellipsométriques sont calibrées par des observations MET. L'évolution de l'épaisseur de NiO en fonction de N_{NiO} sur du Si est présentée dans la Figure 5.3. L'épaisseur augmente linéairement avec le nombre de cycles et aucun délai d'initiation n'est observé. Le taux de croissance est déterminé à partir de la pente de cette courbe. Il est égal à 0,028 nm/cycle. Cette valeur est en accord avec ce qui est rapporté dans la littérature, soit une valeur de 0,039 nm/cycle dans ces conditions [192].

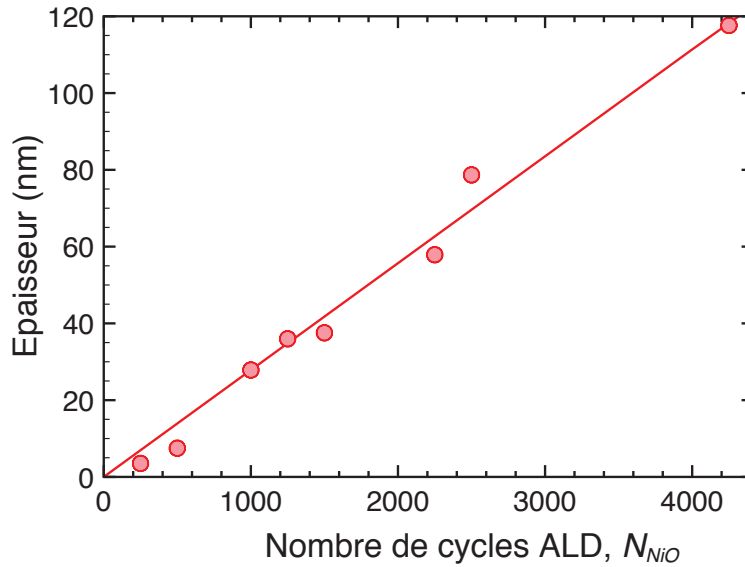


Fig. 5.3: Evolution de l'épaisseur des couches de NiO en fonction du nombre de cycles ALD sur Si par ellipsométrie.

5.2.2 Analyse morphologique et structurale

La Figure 5.4 présente une vue en coupe obtenue par MEB de AAM recouverte de NiO ($N_{\text{NiO}} = 500$ cycles). La vue à faible grossissement (Figure 5.4a) ne permet pas de mettre en évidence la présence de NiO. Cependant, cette image montre que les pores ne sont pas obstrués après le processus ALD. Une vue à plus fort grossissement (Figure 5.4b) permet d'observer une fine couche en gris clair à l'apex des pores. Cette fine couche est attribuée à la présence d'oxyde de nickel et est indiquée par une flèche rouge. Cependant, il n'est pas possible de mesurer une épaisseur sur cette image. Pour confirmer la présence de NiO sur toute la longueur des pores, une analyse chimique est réalisée en haut (Figure 5.4c) et au fond (Figure 5.4d) des pores par EDX. Sur les deux spectres, on détecte les signaux correspondant au nickel et à l'oxygène. Ceci démontre que le dépôt de NiO se produit dans toute la AAM. Les intensités relatives des pics sont similaires quelle que soit la localisation dans la couche poreuses. La croissance de NiO est donc uniforme sur toute la longueur des pores.

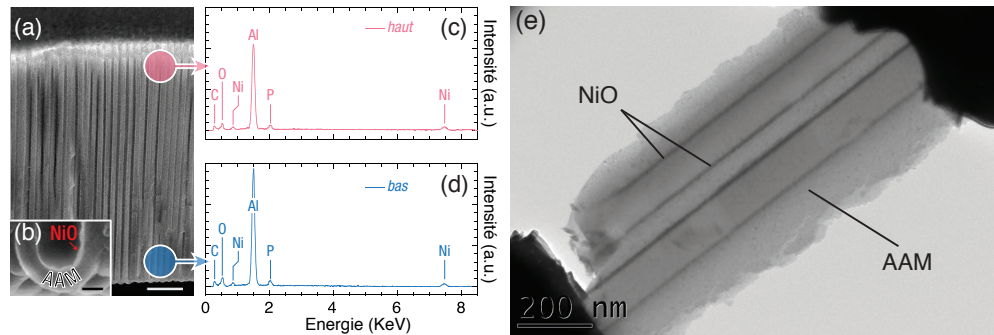


Fig. 5.4: (a) Image MEB d'une vue en coupe d'une membrane d'alumine recouverte de NiO, (b) image MEB à fort grossissement du fond d'un pore. Les barres d'échelles blanche et noire correspondent respectivement à 2 μm et 100 nm. Les spectres EDX réalisés (c) en haut et (d) en bas de la AAM montrent les différents éléments présents. (e) Image MET d'une vue en coupe de deux pores recouverts de NiO.

Ces observations sont confirmées par l'image MET présentée en Figure 5.4e. Cette vue en coupe montre deux pores d' Al_2O_3 recouverts de NiO. Le NiO apparaît en gris foncé et la AAM apparaît en gris clair. La fonctionnalisation

par ALD a donc lieu de façon uniforme sur cette nanostructure d'alumine qui exhibe un fort facteur de forme (1:70). La présence d'Al, de C et de P est aussi détectée sur les deux spectres. L'Al provient de l'alumine poreuse et le P provient de l'incorporation de phosphate dans la AAM durant l'anodisation. Le carbone, quant à lui, est lié aux contaminations de surface ou à l'incorporation de certains ligands du précurseur de Ni. Une étude plus précise de la morphologie et de la structure du dépôt de NiO dans les AAM est réalisée par MET. Ces observations sont effectuées sur des membranes ouvertes recouvertes de NiO (représentées schématiquement sur la Figure 5.2c). Pour permettre ces observations, un amincissement ionique de quelques μm est effectué le long de l'axe longitudinal des pores. La Figure 5.5a montre une vue de dessus d'un pore recouvert de NiO, la couche de NiO est indiquée en rouge. Cette image montre que le dépôt de NiO couvre uniformément tout le pore et que l'épaisseur est de 13 ± 2 nm (ce qui est en accord avec les mesures réalisées par ellipsométrie). La Figure 5.5b montre que le dépôt par ALD est homogène et a lieu dans tous les pores.

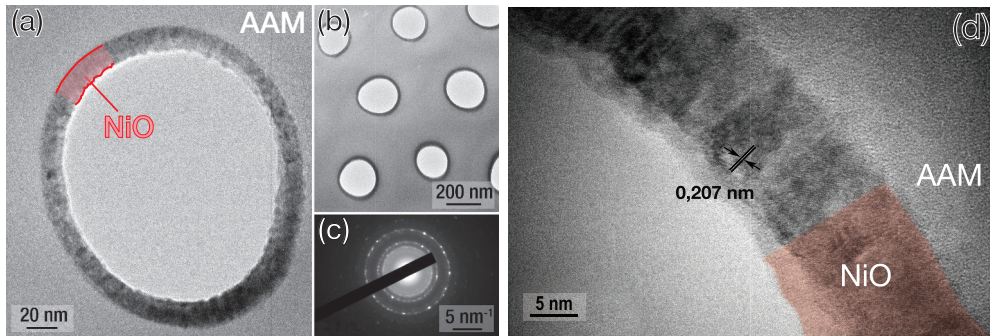


Fig. 5.5: Vue de dessus par MET d'une membrane d'alumine recouverte de NiO : (a) image d'un seul pore, (b) vue générale de différents pores, (c) cliché de SAED et (d) image à haute résolution du film de NiO dans la membrane d'alumine.

La surface du dépôt de NiO est plus rugueuse que les parois des pores avant dépôt. La rugosité a été mesurée par AFM sur les échantillons de Si recouverts de NiO. Ces mesures sont présentées par la suite (Figure 5.9). La rugosité est inférieure à 1,9 nm, ce qui est inférieur à la rugosité des dépôts obtenus avec le NiCp₂ [188]. La rugosité provient de la structure polycris-

talline du film de NiO. Il est possible de voir cette structure sur le chiché de diffraction électronique présenté dans la Figure 5.5c et sur l'image MET en haute résolution présentée dans la Figure 5.5d. Les anneaux de diffraction ont été identifiés et sont listés dans le tableau 5.1.

Table 5.1: Indexation des anneaux de diffraction électronique d'une couche de NiO déposée dans une AAM.

Rayon des anneaux R (nm ⁻¹)	R^{-1} (Å)	Plans cristallins de NiO
4,28	2,33	(111)
5,10	1,96	(200)
6,73	1,49	(220)
8,02	1,25	(311)
8,80	1,14	(222)

Des mesures de diffraction de rayons X (DRX) ont été effectuées afin d'identifier la structure cristalline et de confirmer les observations MET. Les diagrammes de DRX d'une AAM seule et d'une AAM recouverte de NiO sont présentés dans la Figure 5.6. Comme cela est attendu, l'alumine nanoporeuse est amorphe car un large pic est visible à 28°. Après la fonctionnalisation par ALD de NiO trois pics supplémentaires apparaissent. Situés à 37,2, 43,4 et 62,9°, ces pics sont respectivement attribués aux directions [111], [200] et [220] du NiO. Ceci est en accord avec la littérature pour la croissance d'oxyde de nickel dans la même gamme de température avec des précurseurs composés de Cp [189, 191, 192].

5.2.3 Analyse chimique

La composition chimique est déterminée par XPS sur les échantillons de Si après ALD de NiO. Le spectre général est présenté dans la Figure 5.7a. Les contributions majoritaires proviennent du nickel et de l'oxygène qui sont respectivement à 854 et 532 eV. Les pics provenant des transitions Auger des électrons du Ni sont aussi visibles. En plus de ces pics attendus, une contribution provenant du C 1s est visible. La présence de carbone est liée

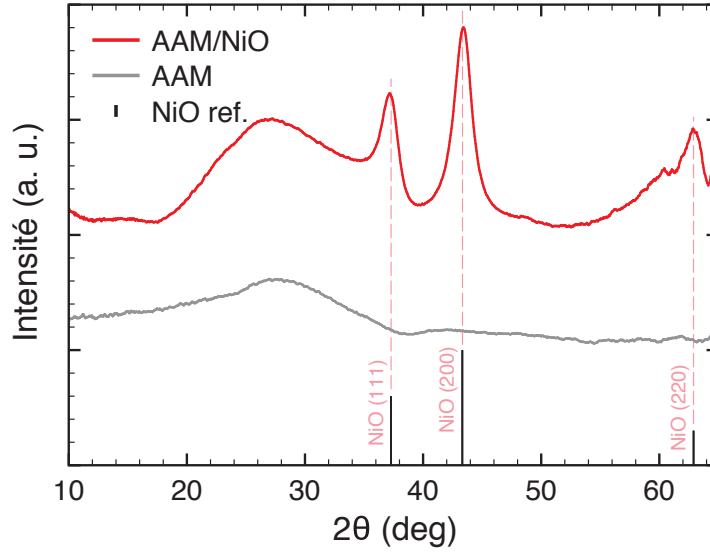


Fig. 5.6: Diffractogrammes de rayons X d’une membrane d’alumine avant (en gris) et après (en rouge) ALD de NiO. Les positions de références sont indiquées par les barres noires d’après le fichier JCPDS-00-044-1159.

aux contaminations de surface. Ce pic de carbone est utilisé pour calibrer l’axe des énergies de liaisons pour les différents spectres. Une faible contribution attribuée au Si 2p et Si 2s est visible. Ceci indique que le dépôt de NiO ne couvre pas entièrement le Si. Ces résultats sont accord avec les observations MET et AFM qui montrent que la couche de NiO est relativement rugueuse. Les spectres de photoémission du NiO sont complexes car les niveaux de cœur de Ni et O sont fortement corrélés [194]. La région du Ni 2p est généralement décomposée en 4 contributions distinctes : le Ni 2p_{3/2} à 854 eV et ses satellites autour de 862 eV et le Ni 2p_{1/2} à 873 eV et ses satellites autour de 879 eV [195]. Le pic Ni 2p_{3/2} est généralement déconvolué en 4 contributions comme il est montré dans la Figure 5.7b. Les pics I et II correspondent au Ni 2p_{3/2} alors que les pics III et IV correspondent aux satellites. La région Ni 2p permet de mettre en évidence la présence d’un seul type de nickel. La déconvolution du pic O 1s présentée en Figure 5.7c, met en évidence 2 contributions. Le pic 1 centré à 529 eV est attribué à O⁻² provenant de Ni-O. Une deuxième contribution, plus faible, centrée à 531 eV

est attribuée aux groupements $-OH$. Ces analyses XPS montrent que le film formé est majoritairement composé de NiO stœchiométrique avec une faible contribution d'hydroxyde.

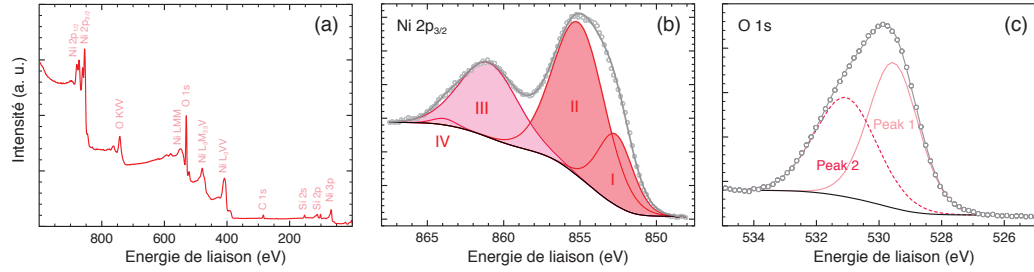


Fig. 5.7: Spectres XPS de NiO déposés sur Si. Le spectre général (a) est présenté ainsi qu'un spectre à plus haute résolution de la région Ni 2p_{3/2} (b) et O 1s (c).

5.3 Dépôt des films de Sb₂S₃

5.3.1 Paramètres expérimentaux

La croissance de Sb₂S₃ par ALD à partir de tris(diméthylamido)antimoine (Sb(NMe)₃) et de H₂S dilué à 3% dans N₂ a été développée par l'équipe de J. Bachmann [196]. La température du réacteur est fixée à 120°C et celle du réservoir de Sb(NMe)₃ à 40°C. Les séquences injection:exposition:purge pour Sb(NMe)₃ et H₂S sont respectivement, 1,5:50:60 et 0,2:50:60. La pression de la ligne de H₂S s'élève à 200 mbar. Dans ces conditions, le taux de croissance est de 0,018 nm/cycle. Dans certains cas, les multicouches AAM/NiO/Sb₂S₃ sont recuites sous atmosphère inerte (Ar) à 315°C.

5.3.2 Analyse morphologique et structurale

La morphologie et la structure cristalline du sulfure d'antimoine est étudiée par MET. Comme dans le cas du NiO sur les AAM, les échantillons AAM/NiO/Sb₂S₃ sont observés après un amincissement ionique. Une vue de dessus de ces échantillons est présentée dans la Figure 5.8. Les différents matériaux

sont délimités par des couleurs par souci de clarté. Le dépôt de Sb_2S_3 couvre les pores recouverts de NiO de façon conforme, Figure 5.8b. Cependant, la morphologie du Sb_2S_3 n'est pas aussi régulière que celle du NiO. De plus, le dépôt est moins couvrant et plus rugueux, mais il tapisse les parois des pores sur toute leur longueur. Ces observations sont confirmées par les mesures réalisées par AFM, présentées dans la Figure 5.9. Bien que ce dépôt soit rugueux, il est possible de mesurer une épaisseur qui correspond à 20 nm pour 500 cycles ALD. Cette valeur est en accord avec le GPC de 0,018 nm/cycle mesuré sur des surfaces planes [196]. La Figure 5.8b montre que le dépôt par ALD de sulfure d'antimoine a lieu uniformément dans tous les pores. La diffraction électronique réalisée sur les échantillons non recuits est présentée en Figure 5.8c. Elle montre que le Sb_2S_3 est cristallin, les différentes taches ont été identifiées et sont listées dans le tableau 5.2. Cette structure cristalline est confirmée par les observations MET haute résolution présentées dans la Figure 5.8e. Des plans cristallins distants de 0,328 nm sont visibles, ils correspondent aux plans (021). Les mesures de rugosité sont effectuées par AFM

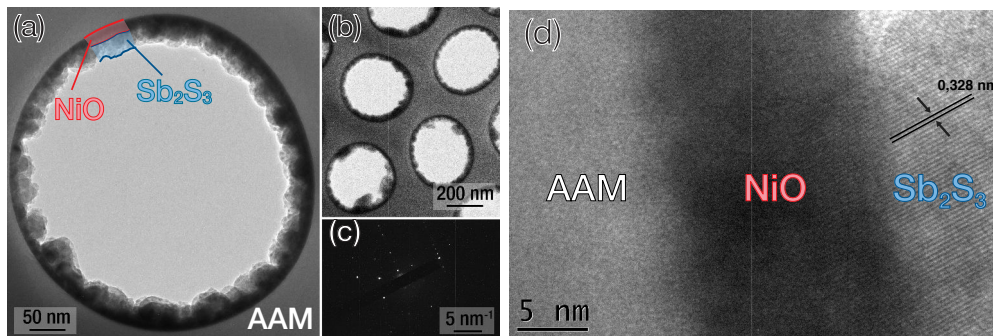


Fig. 5.8: Vue de dessus par MET d'une membrane d'alumine recouverte de NiO et Sb_2S_3 : (a) image d'un seul pore, (b) vue générale de différents pores, (c) cliché de SAED et (d) image haute résolution des dépôts successifs $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NiO}$ dans la membrane d'alumine.

sur différents échantillons, Si/NiO, Si/NiO/ Sb_2S_3 avant et après recuit. La rugosité de la couche de NiO est de 1,7 nm, celle de la couche de Sb_2S_3 est de 3,3 nm et augmente jusqu'à 12,7 nm après le recuit. Cette rugosité du sulfure d'antimoine est attribuée à la faible affinité entre le NiO et le Sb_2S_3 et à la forte mobilité de ce dernier [76, 197]. Pendant le recuit, la stibine démouille

Table 5.2: Indexation des anneaux de diffraction électronique d'une couche de Sb_2S_3 déposée dans une AAM recouverte de NiO.

Rayon des anneaux $R \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$R^{-1}(\text{\AA})$	Plans cristallins de Sb_2S_3
1,34	7,46	(101)
1,90	5,52	(201)
3,45	2,89	(211)
3,80	2,63	(212)

et donc la couche de NiO est visible. Ce phénomène a déjà été observé lors du dépôt de Sb_2S_3 sur SiO_2 [76].

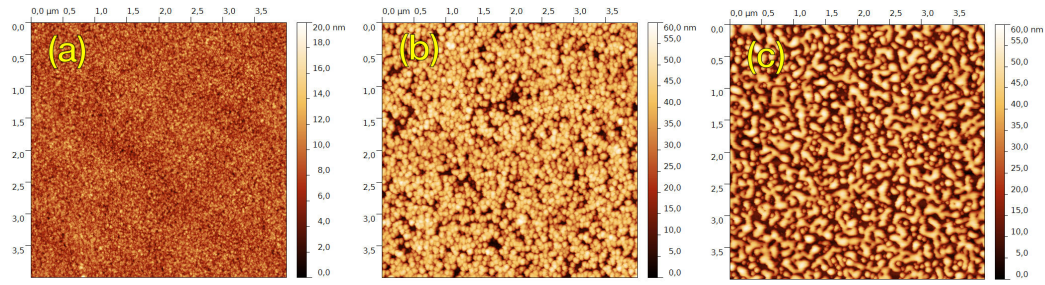


Fig. 5.9: Images AFM de Si recouvert de NiO (a) et de Sb_2S_3 (b) non recuit et (c) recuit.

La structure cristalline du dépôt de sulfure d'antimoine est déterminée par diffraction de rayon X. Les diagrammes de DRX après dépôt de Sb_2S_3 sur des AAM recouvertes de NiO avant et après recuit à 315°C sont présentés dans la Figure 5.10. Le fichier de référence JCPDS-00-042-1393 est aussi tracé sur cette figure afin de le comparer avec les résultats obtenus. Les pics provenant du NiO sont indiqués par des lignes en pointillés rouges. Avant le recuit, en plus des pics provenant du NiO, des pics très larges à $18,23^\circ$ et 33° sont visibles. Ces contributions peuvent être attribuées au Sb_2S_3 compte tenu des résultats de la SAED et des images MET. La largeur des pics provient soit d'une faible quantité de matériau soit d'une faible cristallinité. Après le recuit, de nombreux pics fins émergent et ces pics sont attribués à la stibine. Donc, la cristallinité du Sb_2S_3 augmente considérablement après le recuit.

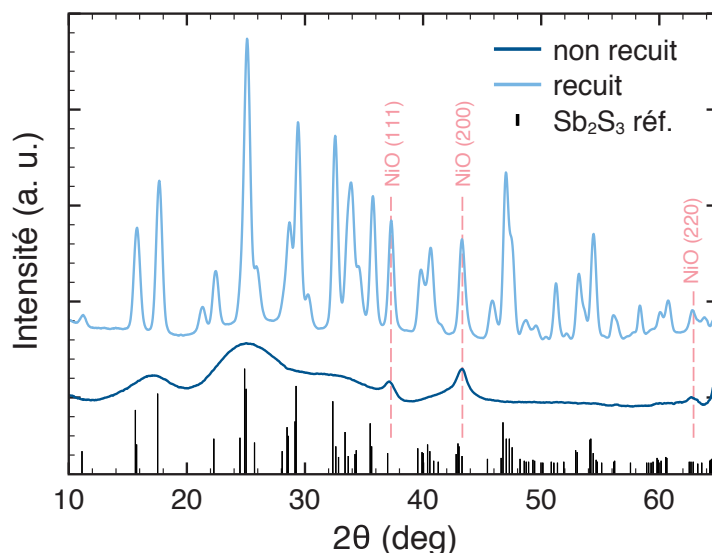


Fig. 5.10: Diagrammes de DRX d'une membrane d'alumine recouverte de NiO et de Sb₂S₃ avant (bleu foncé) et après (bleu clair) recuit à 315°C. Le fichier de référence du Sb₂S₃ est indiqué par les barres noires (JCPDS-00-042-1393) et celle de NiO par les lignes en pointillés rouges (JCPDS-00-044-1159)

5.3.3 Analyse chimique

La composition chimique des dépôts de NiO et Sb₂S₃ sur du Si est obtenue par XPS. La Figure 5.11 montre les spectres pour ces échantillons avant et après recuit. Le spectre général permet de déterminer les différents éléments présents, tels que le Sb et le S, comme cela est attendu, Figure 5.11a. Cependant la présence de Ni, O et Si est aussi visible ce qui indique que les couches de Sb₂S₃ et de NiO ne couvrent pas parfaitement le substrat. Ces analyses chimiques sont en accord avec les observations MET et les mesures AFM montrées précédemment. Comme attendu, il n'y a pas de variation de la composition avant et après le recuit. Un faible signal provenant du C 1s est détecté, le carbone provient des contaminations de surface. Le spectre de la région du niveau de cœur Sb 3d est montré dans la Figure 5.11b (non recuit) et la Figure 5.11c (recuit). Les pics à 529,4 et 538,9 eV sont respectivement attribués au Sb 3d_{5/2} et au Sb 3d_{3/2} [198, 199]. Sans recuit, les pics sont symétriques alors que dans le cas du recuit un épaulement sur le pic de

Sb 3d_{5/2} est visible. Dans les deux cas, le pic de Sb 3d est déconvolué avec un unique doublet attribué au Sb₂S₃. Ceci montre que la couche de sulfure d'antimoine est stœchiométrique. En effet, le degré d'oxydation du Sb est de +3 et aucune présence d'oxyde d'antimoine n'est visible. Une contribution à 532 eV est présente, elle est attribuée au niveau O 1s du NiO et du SiO₂. Cette contribution est plus importante dans le cas où l'échantillon est recuit, car la continuité du dépôt est altérée durant le traitement thermique.

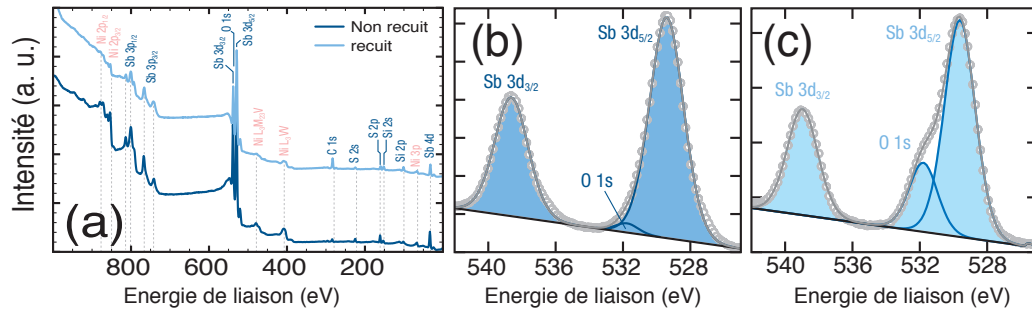


Fig. 5.11: Spectres XPS de Sb₂S₃ déposé sur Si/NiO. Le spectre général (a) est présenté ainsi qu'un spectre à plus haute résolution de la région Sb 3d et O 1s (b) avant recuit et (c) après recuit.

5.4 Caractérisation optique et photoélectrochimique

Les propriétés optiques du système multicouche AAM/NiO/Sb₂S₃ ont aussi été caractérisées. La Figure 5.12 montre l'évolution de la réflectivité diffuse à différentes étapes du procédé de fabrication. La réflectivité diminue au cours de chaque dépôt, comme attendu. L'absorption est plus intense dans les faibles longueurs d'onde après le dépôt de NiO dans la membrane d'alumine car le NiO possède une large bande interdite ($E_g^{\text{NiO}} = 3,6$ eV). Une faible diminution de la réflectivité est observée après le dépôt de Sb₂S₃. Par contre, après le recuit, la réflectivité diminue fortement dans la région des infrarouges. L'absorption devient quasiment constante dans la gamme

de longueurs d'onde étudiée. Il apparaît donc clairement qu'il est nécessaire d'effectuer ce traitement thermique pour tirer parti de l'absorption du Sb_2S_3 dans le visible.

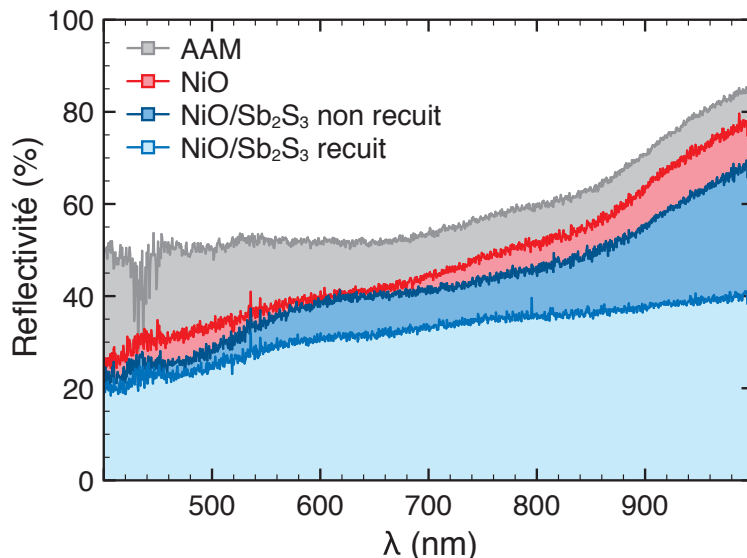


Fig. 5.12: Spectre de réflectivité diffuse de l'électrode nanosturée à chaque étape de fabrication.

Les tests préliminaires de la jonction $\text{NiO}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ ont été effectués par voltammétrie cyclique dans une solution tampon de phosphate dont le pH est ajusté à 10 pour assurer la stabilité du NiO . Les échantillons sont successivement plongés dans le noir ou éclairés avec un simulateur solaire qui permet de se placer dans les conditions AM1.5. Comme il est possible de voir sur la Figure 5.13a, les courants mesurés en polarisation cathodique ne sont pas différents dans l'obscurité ou sous illumination. Il n'y a donc quasiment aucun impact de l'éclairage. Cependant, les polarisations anodiques semblent plus intéressantes, Figure 5.13b.

En effet, lorsque les échantillons sont polarisés anodiquement, plusieurs pics sont observables et des évolutions notables en fonction des conditions expérimentales sont visibles. Les CV présentées permettent de comparer les propriétés de la jonction $\text{NiO}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ avant et après recuit, dans l'obscurité et sous illumination. Dans tous les cas, une vague anodique à 1 V et une

vague cathodique à 0,4 V sont visibles. Elles correspondent à l'oxydation et la réduction du couple $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ [185]. Ces mesures confirment que le NiO est en contact avec la solution, il n'est donc pas complètement recouvert de Sb_2S_3 . Cette observation est confirmée par les analyses MET, XPS et AFM qui montrent aussi une discontinuité de la couche de sulfure d'antimoine. En comparant les mesures réalisées dans l'obscurité, avant et après recuit, il est possible de voir l'effet du traitement thermique sur les propriétés électrochimiques. Dans l'obscurité, la surtension anodique d'oxydation de l'eau est fortement diminuée après le recuit. De plus, la densité de courant est multipliée par un facteur 5 à 1,5 V après le traitement thermique. Sachant que la couverture du NiO diminue avec le recuit, l'augmentation du courant peut être expliquée par l'injection de trous du NiO vers l'électrolyte. En effet, les surfaces composées de Ni sont modérément efficaces pour la réaction d'oxydation de l'eau [200]. La morphologie des électrodes a été observée après les tests électrochimiques et elle ne semble pas être altérée. Ceci indique donc qu'il n'y a pas de photocorrosion dans ces conditions expérimentales. De plus, la stabilité du Sb_2S_3 a été démontrée dans une autre étude[76].

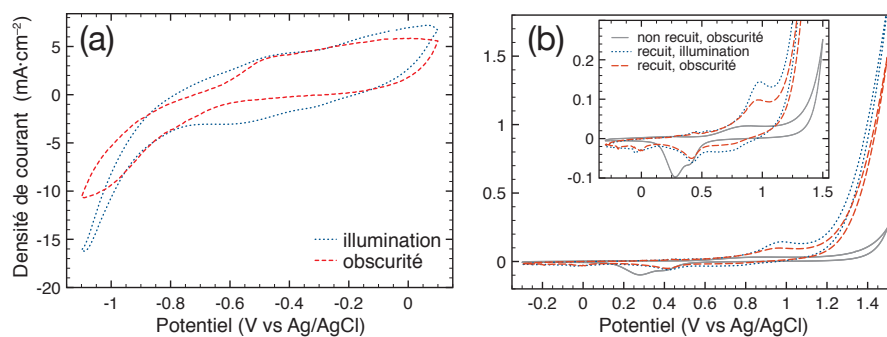


Fig. 5.13: Voltammogrammes obtenus sur les jonctions NiO/ Sb_2S_3 coaxiales dans 0,5 M Na_2HPO_4 à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans l'obscurité et sous illumination (AM1.5). (a) Polarisation cathodiques. (b) Polarisation anodiques de la jonction NiO/ Sb_2S_3 avant et après recuit dans l'obscurité ou sous illumination. L'encart montre une vue resserrée de la zone des faibles courants

La couche de sulfure d'antimoine montre, pourtant, une relative sensibilité sous illumination. La densité de courant de l'échantillon recuit est plus importante sous illumination. L'échantillon non recuit, pour lequel l'absorption

est faible, ne réagit pas sous l'effet de la lumière. Il semble donc que les trous photogénérés dans le Sb_2S_3 soient bien transférés dans le NiO , comme cela est attendu. Cependant, comme il a été vu précédemment, les trous réagissent avec l'électrolyte au lieu d'atteindre le circuit externe. Ce phénomène est bien connu dans les DSSC. La recombinaison est due à une faible mobilité des porteurs de charges dans le NiO et à une rapide cinétique de réaction à travers la jonction avec l'électrolyte [201, 202]. Pour éviter ce phénomène, il est possible d'effectuer un traitement dans Li^+ ou de déposer une fine couche barrière par ALD afin de limiter les recombinaisons [203–208]. De plus, la différence de la chimie de surface pourrait permettre le dépôt d'oxyde seulement sur le NiO et ainsi éviter le contact entre l'électrolyte et le NiO .

5.5 Conclusion

Les premières recherches sur la réalisation d'une jonction $\text{NiO}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ avec une géométrie nanotubulaire coaxiale ont été présentées. La méthode de préparation est basée sur la fonctionnalisation par ALD de membranes d'alumine poreuse. L'utilisation des AAM comme gabarit permet d'obtenir une géométrie tubulaire ordonnée dont la longueur et le diamètre peuvent être ajustés. Les deux dépôts successifs de NiO et Sb_2S_3 par ALD permettent quant à eux de varier l'épaisseur de ces deux matériaux. Le dépôt par ALD produit des matériaux d'une haute pureté, stœchiométriques et cristallins. La cristallinité du NiO et du Sb_2S_3 augmente avec le traitement thermique. Cependant, le recuit crée une discontinuité de la couche de Sb_2S_3 sur le NiO . Ce phénomène conduit à l'injection de trous dans l'électrolyte et non dans le circuit extérieur. Cette étude préliminaire est encourageante. Il sera nécessaire dans le futur de mener des caractérisations (photo-)électrochimiques plus poussées pour comprendre les phénomènes électroniques mis en jeu pour obtenir une réelle production de H_2 . On peut envisager des pistes pour éviter la recombinaison des trous photogénérés. En effet, un dépôt de Sb_2S_3 plus épais ou l'ajout d'une couche barrière extrêmement fine sur le NiO permettrait d'éviter le contact entre le NiO et l'électrolyte.

Conclusion

Les différents travaux présentés dans ce manuscrit montrent l'intérêt d'associer la nanostructuration des surfaces par voie électrochimique avec la fonctionnalisation par ALD. Ce travail a aussi permis de mettre en évidence des pistes de fabrication de systèmes de stockage ou de production de l'énergie, par diverses combinaisons de matériaux présentant des géométries variées. Le premier type d'électrode présenté est une anode pour les batteries Li-ion. L'association de nanotubes de TiO_2 et d'un film mince de SnO_2 permet de combiner les propriétés électrochimiques de ces deux matériaux pour le stockage de l'énergie. L'association de ces deux matériaux a aussi été utilisée comme support d'un catalyseur pour l'électro-oxydation de l'éthanol. Dans ce cas, il a été démontré que les propriétés catalytiques du palladium étaient fortement influencées par la structure cristalline et la nature chimique du support. Dans les deux applications citées précédemment, la géométrie nanotubulaire permet d'améliorer les performances électrochimiques. Il serait intéressant d'étudier une structure nanotubulaire composée exclusivement de SnO_2 afin de déterminer le rôle de chacun des matériaux. Pour cela, il est possible de déposer du SnO_2 par ALD dans des membranes d'alumine nanoporeuse. Finalement, une démonstration du principe de fonctionnement d'une électrode nanotubulaire pour la génération de dihydrogène a été décrite. Cette électrode est composée de NiO et de Sb_2S_3 , ce qui permet de former une jonction *i-p*. Le dépôt de ces matériaux a été réalisé par ALD dans une membrane d'alumine nanoporeuse.

L'approche choisie a donc été validée par les différents résultats obtenus pour les piles à combustibles, les batteries et les cellules photoélectrochimiques.

Cependant, il est encore nécessaire d’optimiser ces systèmes. Une étude plus précise sur la mise en relation des mécanismes réactionnels et des propriétés physico-chimiques serait intéressante. De plus, une étude poussée sur le lien entre la géométrie, la structure cristalline, la nature chimique et les performances serait nécessaire. Une fois que ce lien sera établi, un ajustement sur les matériaux peut être effectué afin d’optimiser les performances de ces électrodes nanostructurées.

Les connaissances acquises sur la nanostructuration par électrochimie et la fonctionnalisation par ALD pour des systèmes de stockage et de production de l’énergie permettent d’élargir cette méthode à d’autres types de systèmes. Une récente étude sur la réalisation de photoanode à partir de silicium poreux pour la production d’oxygène a été publiée². L’élaboration du Si poreux est réalisée par voie électrochimique suivie d’une attaque chimique. La fonctionnalisation du Si poreux avec une couche de TiO₂ déposée par ALD permet de protéger la photoélectrode contre la photocorrosion. Dans ce cas, il a été démontré que l’ALD permet d’obtenir un dépôt conforme et de qualité sur une nanostructure peu organisée. L’approche développée dans les travaux décrits précédemment a donc été transposée, avec succès sur d’autres systèmes.

Cette méthode de fabrication d’électrodes nanostructurées peut permettre de comprendre les mécanismes mis en jeu dans différents systèmes de stockage et de production de l’énergie. Cependant, les techniques décrites précédemment ne sont pas toujours applicables pour une production industrielle car elles peuvent être trop lentes et/ou trop onéreuses. De nombreuses études sont en cours pour surmonter ces problèmes. Pour réduire le temps de dépôt, de nouveaux types de réacteurs, dans lesquels le temps de purge est fortement diminué, sont en voie de développement. Un premier type de solution est l’utilisation de l’ALD spatiale. Dans ce cas, les précurseurs sont injectés en continu à différents endroits et l’échantillon est mobile. Il sera alors exposé successivement aux différents gaz réactifs. Une autre possibilité pour limiter le temps de dépôt est l’utilisation de flux laminaires de précurseurs. En effet,

2. L. Santinacci, M. W. Diouf, M. K. S. Barr, B. Fabre, L. Joanny, F. Gouttefangeas, G. Loget, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **08**, 2016. Ajouté en annexe.

la société Encapsulix SAS propose un nouveaux type de réacteur dans lequel des dépôts ultra-rapides sont possibles. Par exemple, un dépôt d' Al_2O_3 peut être réalisé sur des surfaces approchant le m^2 avec une vitesse de 750 ms par cycle. De même, il existe différentes solutions pour diminuer le coût des précurseurs. Une première approche consiste à diluer des précurseurs dans un solvant organique, pour le rendre plus volatil, pour limiter les problèmes de stockage ou encore pour diminuer la quantité de précurseur injectée. Une autre possibilité est d'utiliser le principe de fonctionnement de l'ALD, mais avec des liquides. En effet, une récente étude, à laquelle notre équipe a été associée, a démontrée qu'il était possible de faire croître des oxydes par une méthode appelée "ALD-liquide " ³. Dans tous les cas, même si les conditions économiques ne sont pas favorables à l'utilisation de l'ALD, cette approche permet d'établir des preuves de concept afin de montrer l'intérêt des nanostructures réalisées. Une fois la démonstration faite, l'élaboration des matériaux peut être effectuée de différentes façons afin d'obtenir un procédé utilisable à l'échelle industrielle. De nombreuses techniques peuvent être alors utilisées telles que le dépôt électrochimique, le spin-coating, les procédés par immersion ou encore l'électrospinning.

3. Y. Wu, D. Döhler, M. Barr, E. Oks, M. Wolf, L. Santinacci, J. Bachmann, *Nano Letters* **15**, 10 2015. Ajouté en annexe.

Annexe A

Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940).

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique (ou une caméra CCD) dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin d'électrons qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Ces électrons sont accélérés dans une colonne sous vide et focalisés par des lentilles magnétiques. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal synchronisé avec le balayage de l'objet. En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques (EDS). Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir

atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. C'est ainsi que plusieurs types de particules sont émis à différentes énergies de manière à obtenir une image de la surface de l'échantillon (cf. figure A.1).

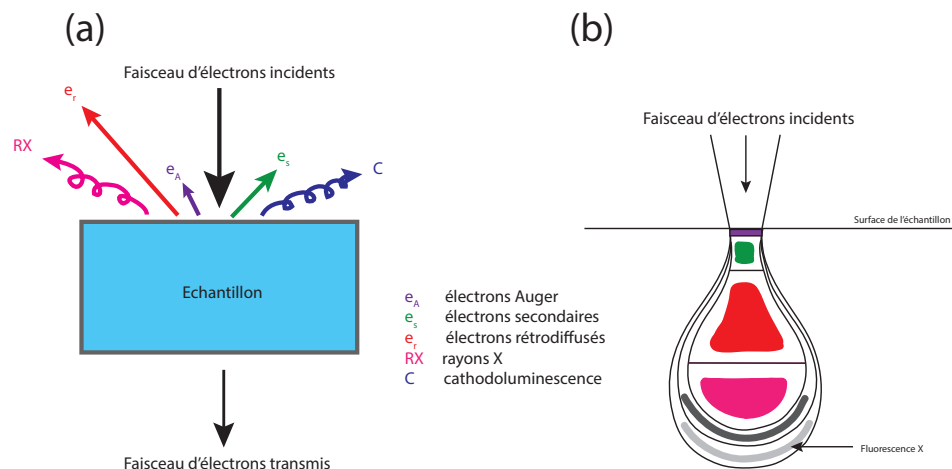


Fig. A.1: (a) Emissions de l'échantillon sous l'effet du bombardement électronique incident. (b) Poire de diffusion.

– Emission d'électrons secondaires :

Il s'agit d'un arrachement d'électrons par ionisation. Certains électrons incidents de faible énergie (<50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution latérale (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon.

– Emission d'électrons rétrodiffusés :

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une

profondeur plus importante et la résolution de l'image sera alors moins bonne que dans le cas des électrons secondaires (6-10 nm).

- Emission de rayons X :

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X.

- Emission d'électrons Auger :

Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur et du type de liaison chimique.

- Cathodoluminescence :

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié.

Pour les échantillons constitués d'un matériau isolant ou peu conducteur, une métallisation (à l'aide d'une fine couche de métal ou de carbone) de la surface est souvent nécessaire afin d'éviter un effet d'accumulation de charges qui rendrait l'observation plus difficile. Les microscopes modernes permettent d'éviter de pratiquer ce type de traitement car la tension d'accélération des électrons incidents a considérablement diminué (jusqu'à 200 V). Un schéma illustrant le principe de fonctionnement et les éléments constitutifs du MEB est présenté en figure [A.2](#).

Le microscope à balayage qui a été utilisé est un JEOL JSM-6320F. Il permet de travailler en mode de détection des électrons secondaires et rétrodiffusés. Il est pourvu d'un dispositif EDS (Spectroscopie d'Energie Dissipée induite par rayons X). Ce module d'analyse chimique locale est un analyseur Brüker équipé d'un système d'acquisition Quantax muni d'un détecteur à diode Si-Li doté d'une résolution de 146 eV.

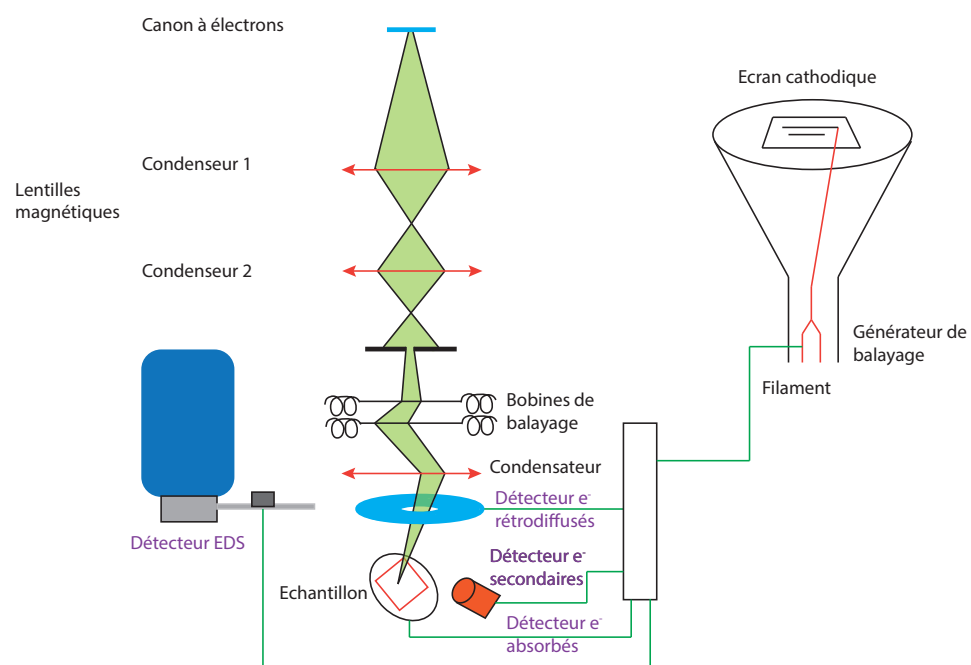


Fig. A.2: Schéma de la colonne d'observation du microscope électronique à balayage.

Annexe B

Microscopie électronique en transmission

B.1 Principe de fonctionnement et éléments du microscope

La microscopie électronique s'apparente à la microscopie optique par son mode de fonctionnement. Les rayons lumineux sont remplacés par un faisceau d'électrons que l'on focalise par des lentilles magnétiques. Le microscope électronique en transmission (MET) exige des échantillons transparents aux électrons : l'image de l'échantillon étant obtenue par projection du faisceau d'électrons, après avoir traversé le matériau. C'est ainsi que les échantillons à observer doivent être suffisamment mince pour laisser passer les électrons afin d'observer et d'imager la surface.

Le principe général est le suivant : lorsque l'onde associée à un électron arrive sur un atome de l'échantillon, ce dernier va diffuser l'onde dans toutes les directions avec des intensités d'autant plus importantes que la direction de diffusion sera proche de celle incidente. Un schéma illustrant le principe de fonctionnement et les éléments constitutifs du MET est présenté en figure [B.1](#).

Le MET peut alors être utilisé selon deux modes : le mode image et le

mode diffraction.

L'élément principal constituant le MET est la colonne optique électronique qui elle-même est composée de divers éléments qui vont permettre d'obtenir des images. A l'intérieur de la colonne, un vide poussé est effectué (10^{-5} Torr pouvant même aller jusqu'à 10^{-7} Torr) à l'aide d'une pompe à diffusion pour que les électrons n'interagissent pas avec l'air avant d'atteindre l'échantillon à observer.

Les différents éléments dont est constituée la colonne d'observation sont les suivants :

– *Le canon à électrons*

Situé au sommet de la colonne d'observation, il est constitué d'un filament (la cathode) d'hexaborure de lanthane (LaB_6) (remplacé parfois par un filament de tungstène) qui est chauffé à haute température (1500°C) de manière à ce que des électrons soient arrachés du métal. Ceux-ci sont ensuite focalisés à l'aide de l'électrode de Wehnelt qui est portée à un potentiel négatif ce qui permet de concentrer les électrons émis (à faible vitesse) de la cathode en un point appelé *cross-over* du canon. C'est le champ électrique produit entre l'anode et la cathode qui permet d'accélérer les électrons.

– *Les lentilles électroniques*

Une fois accélérés, les électrons traversent une série de lentilles magnétiques (lentilles condenseur) ce qui permet de les focaliser afin d'obtenir un faisceau. Ce type de lentille permet de réduire les aberrations par rapport à des lentilles optiques. Une lentille magnétique est constituée d'une bobine de spires circulaires en cuivre et de pièces polaires en acier. L'électron qui se propage près de l'axe de la lentille subit une action de convergence due au champ magnétique. Les lentilles magnétiques sont ainsi exclusivement convergentes et leur puissance (qui correspond à la distance focale en optique) peut varier en fonction du courant électrique qui passe dans la bobine. Les lentilles de projection permettent de focaliser les électrons après avoir traversé l'échantillon.

– *Les diaphragmes*

Plusieurs diaphragmes sont utilisés de manière à modifier le mode d'illumination de l'échantillon (diaphragme du condenseur), ou à régler le contraste (diaphragme de l'objectif). Enfin, le diaphragme de sélection d'aire permet

de sélectionner la région de l'échantillon que l'on veut imager. Il est placé dans le plan image de l'objectif.

– *La caméra CCD*

La caméra CCD (*Charge Coupled Device*) pour des électrons est composée d'un scintillateur et est située sous un écran fluorescent. Celle-ci sert à acquérir des images numériques que nous pouvons ensuite traiter par des logiciels informatiques.

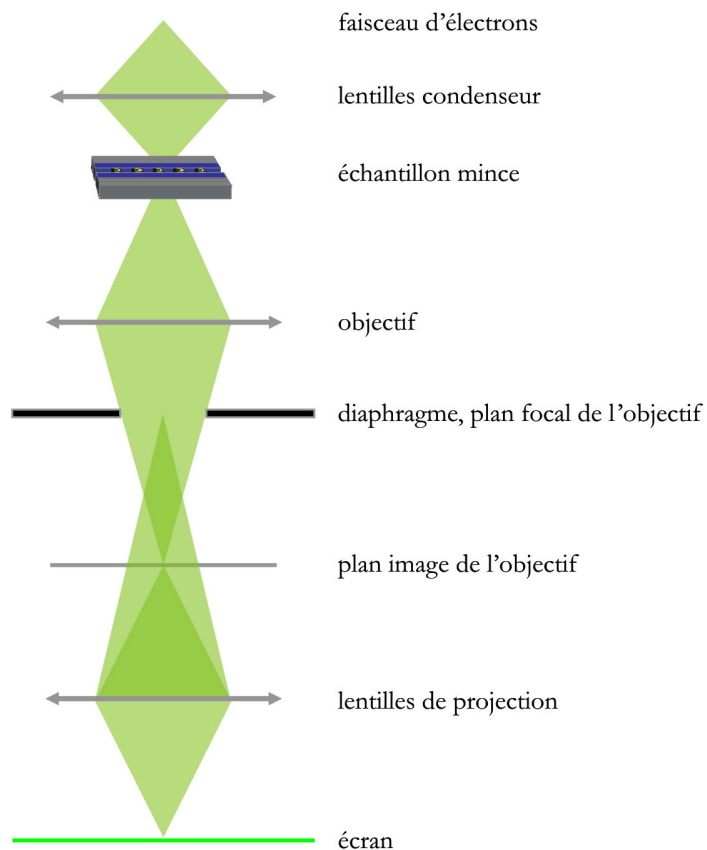


Fig. B.1: Schéma de la colonne d'observation du microscope électronique en transmission.

B.2 Préparation des échantillons

Lorsque les échantillons se présentent sous forme de poudre ou de tubes, ceux-ci sont étalés sur une grille de cuivre recouverte d'un fin film de carbone. Cependant, lorsque l'échantillon est un film mince supporté sur un substrat de silicium par exemple, la préparation de l'échantillon est plus délicate et demande beaucoup de temps et plusieurs étapes lorsqu'il s'agit d'obtenir une section tranverse. La première étape consiste à découper à l'aide d'une scie à fil diamanté des briquettes de 2 mm par 3 mm d'un échantillon. Pour cela, l'échantillon (entier) est collé à l'aide de cire d'abeille sur un support métallique que nous chauffons (100°C) de manière à faire fondre la cire et à ce qu'il soit correctement maintenu. Le support est ensuite fixé à la scie dont nous réglons la mesure de coupe à l'aide d'une vis micrométrique. La scie à fil diamanté nous permet de découper un matériau à la fois fragile et dur. Un lubrifiant est également utilisé pour optimiser et faciliter la coupe.

L'étape suivante consiste à assembler, tête-bêche, six briquettes de 2 mm par 3 mm à l'aide d'une colle spéciale ultra-vide que nous maintenons ensemble par une pince. Le temps de séchage est d'environ 12 heures. Un schéma de l'assemblage est présenté dans B.2a pour 2 briquettes. L'étape de préparation est primordiale et doit faire l'objet d'une attention toute particulière car le résultat des observations au microscope en dépend. Meilleure est la préparation, et meilleures seront les images obtenues par microscopie électronique en transmission. Le nouvel échantillon ainsi formé est alors collé sur la tranche sur un support en verre de la même manière que pour la préparation. Puis, il est aminci par polissage mécanique à l'aide de disques abrasifs puis micro-abrasifs. Une fois l'échantillon aminci (50-60 μm d'épaisseur), une rondelle de cuivre est apposée à sa surface, puis il est placé sous bombardement ionique afin de le rendre transparent aux électrons. L'amincissement ionique est réalisé à l'aide d'un PIPS (*Precision Ion Polishing System*) qui consiste à bombarder la surface de l'échantillon à l'aide d'ions Ar^+ de manière à obtenir un petit trou au centre de l'échantillon, qui s'étend sur plusieurs interfaces actives de celui-ci. Le bord de l'échantillon au niveau du trou est alors extrêmement mince et transparent aux électrons. C'est au niveau du bord

du trou central que sont effectuées les observations au microscope (B.2b). Le microscope électronique en transmission qui a été utilisé pour observer les échantillons et un Jeol 3010.

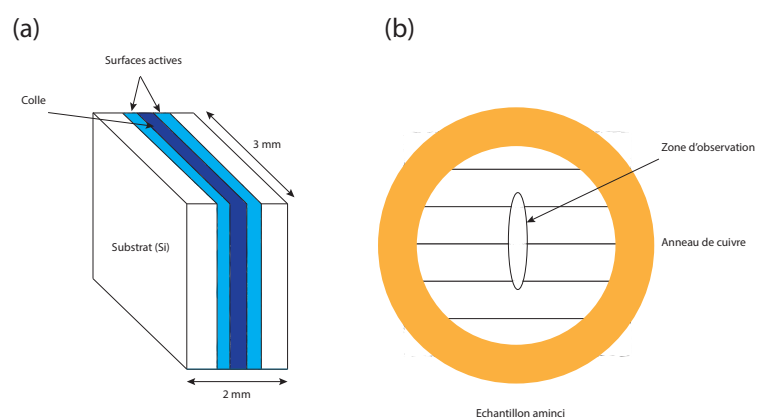


Fig. B.2: Schéma (a) de l'assemblage pour 2 briquettes et (b) de l'échantillon observé au MET.

Annexe C

Diffraction de rayons X

C.1 Les rayons X

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, qui a obtenu le Prix Nobel de Physique pour ses travaux. Il les nomma ainsi car ils étaient d'une nature inconnue jusqu'à lors. Les longueurs d'ondes utilisées pour la diffraction de rayons X sont comprises entre 0,1 et 100 Å ; c'est-à-dire correspondant à des énergies comprises entre 100 eV et 100 keV. La longueur d'onde choisie pour effectuer une diffraction est proche de la taille du réseau cristallin. Ce que l'on observe est le réseau réciproque ; pour visualiser le réseau direct, il faut effectuer une transformée de Fourier. Les rayons X sont surtout connus du grand public pour l'imagerie médicale : radiographies et scanner. Cependant, outre le fait qu'ils traversent facilement la matière, les rayons X ont d'autres propriétés intéressantes : ils interagissent de manière particulière avec celle-ci. Cela permet de faire de l'analyse chimique et morphologique de divers matériaux. La diffraction des rayons X permet de connaître l'organisation de la matière. Par exemple, dans notre cas, nous pouvons distinguer les différents éléments chimiques présents dans les échantillons, et identifier l'ordre des atomes, c'est à dire leur structure cristalline. Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

C.2 Méthode et mesures

L'appareil sur lequel ont été réalisées les mesures est un diffractomètre INEL équipé d'un monochromateur à quartz et d'un détecteur courbe de 120° horizontal (CPS-120). Les mesures sont obtenues en mode réflexion, l'échantillon est positionné de façon verticale sur un goniomètre fixé sur une plaque tournante (rotation Ω). La longueur d'onde utilisée correspond à l'émission Cu K $_{\alpha 1}$ (1,54056 Å). La méthode utilisée pour l'analyse des échantillons est la méthode de Debye et Scherrer. C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible en une fine poudre. Dans le cas présent, les échantillons sont le plus souvent constitués de particules de petite taille ou de films minces. Afin d'identifier la structure cristalline en se basant sur la méthode des poudres, l'échantillon est placé de telle manière que le faisceau de rayons X l'atteigne de manière rasante (faible angle d'incidence). L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux présents (en principe non orientés) il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle 2θ de Bragg.

Nous obtiendrons ainsi un diffractogramme par l'intermédiaire d'un compteur de rayons X (Geiger-Muller) qui détectera les rayons diffractés et leurs différentes intensités. Avec une chambre circulaire de Debye-Scherrer, nous obtenons des anneaux concentriques dont chacun représente une distance réticulaire (distance inter-plans atomiques). Sur le diffractogramme, nous obtenons une succession de pics correspondant à des angles précis : chacun de ces pics correspond à une distance réticulaire, c'est-à-dire à la distance entre deux plans (hkl) du matériau polycristallin.

Grâce à la loi de Bragg, on peut alors connaître la distance entre les plans réticulaires. Elle est donnée par la relation suivante :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{C.1})$$

où n est un entier, λ est la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance inter-réticulaire et θ l'angle entre le faisceau de rayons X et le plan réticulaire. Il y a diffraction suivant un angle 2θ , ce qui se traduit par un pic sur

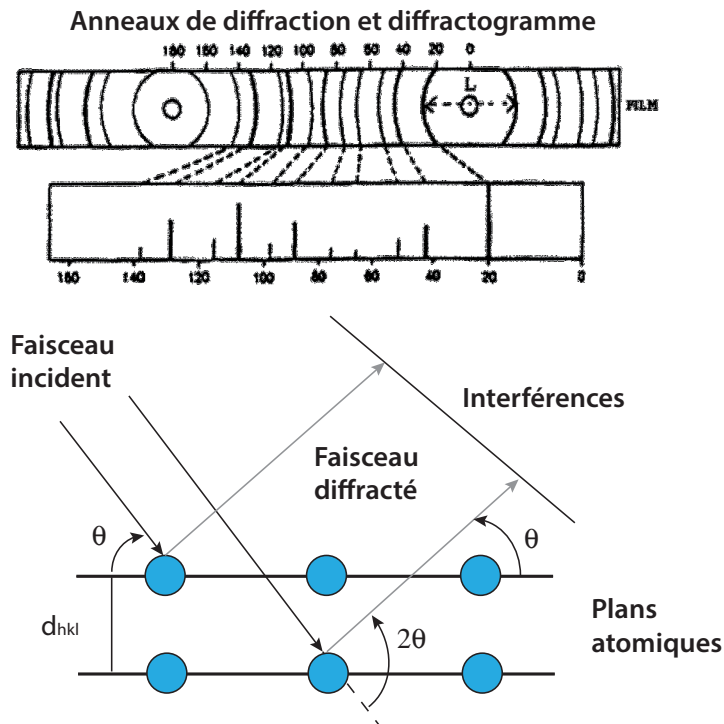


Fig. C.1: Illustration de la diffraction de rayons X et du diffractogramme associé.

un spectre de diffraction. L'indexation des pics d'intensité se fait grâce à des tables, données par les fiches JCPDS. L'avantage de la méthode est sa rapidité, mais celle-ci est parfois réduite par le taux de comptage limité à 50 000 impulsions par seconde pour l'enregistrement sur l'ensemble du domaine angulaire, à cause du temps mort important de l'électronique de mesure.

Annexe D

Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

D.1 Principe général

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet de caractériser la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 à 10 nm. La plupart des éléments, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, sont détectables par cette méthode. La nature des liaisons chimiques et les fractions atomiques sont obtenues par traitement mathématique des données, à l'aide de modèle s'approchant du spectre d'analyse obtenu. Il s'agit d'une technique d'analyse non destructive. Le principe de ce type d'analyse consiste à irradier l'échantillon à analyser avec un faisceau de rayons X et à détecter les électrons émis. En spectroscopie de photoélectrons, on s'intéresse principalement aux électrons directement éjectés du cristal, sans interaction supplémentaire avec celui-ci. Ainsi, les transitions Auger (provenant des électrons du même nom), bien que détectées par cette méthode d'analyse, ne sont souvent pas prises en considération. Cette technique permet ainsi de détecter les électrons provenant des différentes couches électroniques de l'atome excité, correspondant à des énergies bien précises qui varient

d'un élément chimique à l'autre. Les électrons détectés ont un libre parcours moyen limité dans la matière, ce qui fait de l'XPS un moyen de caractérisation chimique de surface malgré la grande pénétration des rayons X incidents. En fonction de l'énergie excitatrice, on peut observer des transitions électroniques des niveaux de cœur, mais aussi des électrons proches du niveau de Fermi, qui nécessitent des énergies faibles. On peut alors utiliser des sources UV de plus faible énergie.

D.2 Processus d'excitation

Si le photon incident a une énergie suffisante pour amener l'électron d'un niveau de cœur vers le niveau du vide, l'électron pourra sortir de l'atome. Le bilan des énergies n'est pas tout à fait le même lorsqu'il s'agit d'un atome excité dans un gaz ou dans un solide (atome lié). La figure D.1 permet de visualiser le lien entre l'énergie du photon incident absorbé, l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome et l'énergie cinétique acquise lors du processus d'absorption : Dans un gaz, on a :

$$E_{cin} = h\nu - E_{liaison} \quad (D.1)$$

Dans un solide, on a :

$$E_{cin} = h\nu - E_{liaison} - W_s \quad (D.2)$$

où W_s désigne le travail de sortie.

L'excitation provoque l'apparition d'un trou de cœur, absence d'un électron sur un niveau d'énergie. Ce trou est comblé par réarrangement du nuage électronique et capture un électron venant de la masse. La durée du processus fixe la largeur de la raie d'émission. L'identification des pics obtenus est réalisée à partir de tables qui donnent les spectres XPS pour tous les éléments du tableau périodique et sont référencés par rapport aux niveaux de cœur dans la nomenclature habituelle (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d,...). A partir de l'intensité des pics et de modèles mathématiques de déconvolution,

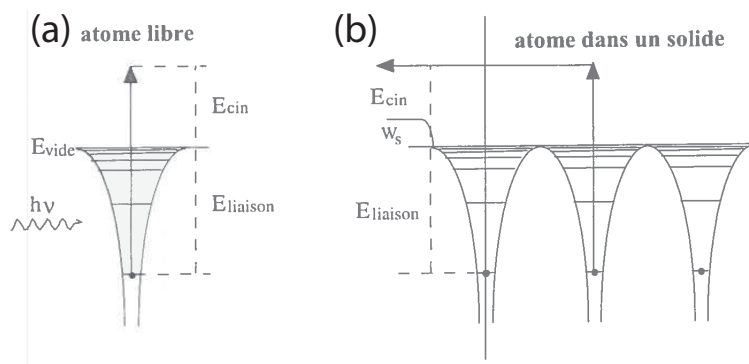


Fig. D.1: Bilan énergétique lors de l'absorption d'un photon dans le cas de l'atome seul (a) et du solide (b). Le potentiel d au noyau ainsi que les niveaux d'énergie des électrons sont schématisés [214].

il est alors possible de connaître la composition chimique d'un matériau. On pourra alors, par exemple, détecter la présence d'un éléments à la surface de l'échantillon et connaître son environnement chimique. An d'autres termes, on saura à quels autres éléments il est lié. On peut ainsi connaître l'état d'oxydation d'un métal. De plus, cette technique permet, dans certaines conditions, une analyse quantitative. Enfin, si on utilise un décapage ionique, il est possible de réaliser des profils de composition.

D.3 Instrumentation

La source de l'instrument d'analyses XPS consiste en un faisceau d'électrons de quelques keV qui percutent une anode dans un tube à rayons X. Ces électrons de grande énergie arrachent des électrons de cœur de l'anode et émet un rayonnement. Les cibles sont le plus souvent en Mg (celle que nous avons utilisée) ou bien en Al pour des photons d'énergie de 1253,6 eV et 1486,6 eV respectivement. Il existe également des sources à large bande spectrale du type synchrotron. De telles sources nécessitent des infrastructures spécifiques.

Atomic Layer Deposition of Pd Nanoparticles on TiO₂ Nanotubes for Ethanol Electrooxidation: Synthesis and Electrochemical Properties

Loïc Assaud,^{†,§} Nicolas Brazeau,[‡] Maïssa K. S. Barr,[†] Margrit Hanbücken,[†] Spyridon Ntais,[‡] Elena A. Baranova,^{*,‡} and Lionel Santinacci^{*,†}

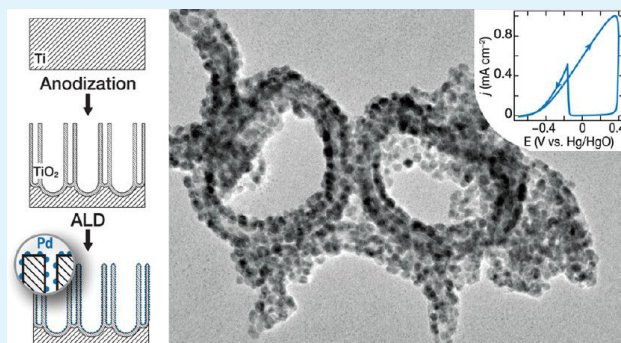
[†]Aix Marseille Université, CNRS, CINaM UMR 7325, 13288, Marseille, France

[‡]Department of Chemical and Biological Engineering, Center for Catalysis Research and Innovation, University of Ottawa, 161 Louis-Pasteur Street, Ottawa, Ontario K1N 6N5, Canada

Supporting Information

ABSTRACT: Palladium nanoparticles are grown on TiO₂ nanotubes by atomic layer deposition (ALD), and the resulting three-dimensional nanostructured catalysts are studied for ethanol electrooxidation in alkaline media. The morphology, the crystal structure, and the chemical composition of the Pd particles are fully characterized using scanning and transmission electron microscopies, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy. The characterization revealed that the deposition proceeds onto the entire surface of the TiO₂ nanotubes leading to the formation of well-defined and highly dispersed Pd nanoparticles. The electrooxidation of ethanol on Pd clusters deposited on TiO₂ nanotubes shows not only a direct correlation between the catalytic activity and the particle size but also a steep increase of the response due to the enhancement of the metal–support interaction when the crystal structure of the TiO₂ nanotubes is modified by annealing at 450 °C in air.

KEYWORDS: atomic layer deposition, electrocatalysis, direct ethanol fuel cells, titanium dioxide, palladium, nanotubes, nanoparticles



INTRODUCTION

The hydrogen-based production of energy is attracting more and more attention especially in fuel cells technology due to the high energy density of hydrogen. However, the H₂ storage and transportation are still a challenge. The new generation of fuel cells based on the electrooxidation of alcohols such as methanol, ethanol, or ethylene glycol is an interesting alternative for the production of energy.¹ Among them, methanol and ethanol are the most promising fuels; however, ethanol exhibits two key advantages over methanol: it is a nontoxic and renewable fuel that can be extracted from the biomass.²

The kinetics of the ethanol oxidation reaction (EOR) is slow in acidic media, and incomplete oxidation is generally achieved over Pt-based catalysts resulting in production of acetaldehyde and acetic acid.³ To overcome this issue, it is possible to electrooxidize ethanol in alkaline media, where oxidation kinetics is favorable, and it allows the use of cheaper Pd-based systems.^{1,4} Various strategies aimed at further improving the catalytic activity of Pd have been proposed.¹ One of them is the addition of a second noble (Ru, Au, Ir) or non-noble (Ni, Sn) metal to Pd proved to be advantageous.^{1,5–8} Another approach is the use of the appropriate supporting material that can finely disperse and stabilize Pd nanoparticles as well as show better stability than conventional carbon black.^{1,5} The

catalyst support can further influence strongly the activity of the metallic particles via metal–support interaction (MSI).^{9–11} The catalyst support can have an impact on the catalyst dispersion, size, and morphology. Furthermore, it can modify the electronic properties of the catalyst by changing the adsorption strength of ethanol and reaction intermediates resulting in improved catalyst stability and reactivity. The carbon-based materials are widely used as a support material in fuel cells; however, carbon is not stable and corrodes under reaction conditions. In order to improve the catalyst support, it can be nanostructured (e.g., carbon nanotubes¹²), or other materials such as TiO₂ can be used.¹³ Titanium dioxide is known for its high stability and that in contact with platinum group metals it shows strong metal–support interaction (SMSI) for gas phase catalytic reactions.⁹ Among the numerous types of titanium dioxide nanostructures, TiO₂ nanotubes (TNTs) are very interesting, because they have a large specific area and well-defined geometry. TNTs can be obtained by various methods such as deposition in templates, molecular assembly templating, hydrothermal reaction, electrospinning, and anodic oxidation.¹⁴ The later method is straightforward and offers a large control of

Received: July 6, 2015

Accepted: October 19, 2015

Published: October 19, 2015



the tube morphology. In anodic TNTs, the charge transport and collection are facilitated by the nanotubes self-alignment, because they are connected by the Ti substrate.

The coupling of Pd nanoparticles with TNTs has been reported recently. The Pd catalysts were either chemically deposited in porous TiO_2 ^{15,16} or electrochemically deposited on anodic TNTs.¹⁷ Atomic layer deposition (ALD) is a method of choice to grow continuous thin layers on three-dimensional substrates exhibiting a high aspect ratio.^{18–20} ALD has been used to grow oxide films to support the catalysts. More recently, it has been applied to preserve the catalysts with an ultrathin metal oxide layer or to directly grow metallic nanoparticles (see, e.g., the reviews^{21–23}). In the later case, ALD is particularly interesting because it provides a precise control of the growth rate and composition of the catalyst on tortuous nanostructures.^{24,25} Furthermore, metallic nanoparticles deposited by ALD exhibit similar or better catalytic activities than those grown by other techniques, such as impregnation, ion-exchange, and deposition-precipitation.^{26,27} In recent years, several works have shown the interest of using ALD to conformally grow catalytic nanoparticles onto nanostructured substrates. Pt has been deposited onto various substrates such as ZnO or TiO_2 for alcohol oxidation, oxygen reduction, or photocatalysis.^{25,28–30} Pd has been less experienced, but Feng et al.³¹ and Rikkinen et al.³² report the efficient deposition of this metal onto planar Al_2O_3 , ZnO, and porous carbon. The aim of the present study is to conformally coat TNTs with uniformly distributed Pd clusters and to assess their promising electroactivity. The Pd nanoparticles have been grown by ALD onto anodic TNTs (Pd/TNTs). The morphology, the chemical composition, and the crystal structure of the metallic clusters have been investigated in detail by scanning and transmission electron microscopies (SEM, TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X-ray diffraction. The electroactivity of Pd/TNTs toward ethanol electrooxidation has been evaluated by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) as a function of the ALD parameters and depending on the crystalline structure of the TNTs.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Preparation of TiO_2 Nanotubes. The catalyst support consists of TiO_2 nanotubes electrochemically grown from titanium foils (Advent, 95.6% purity) in an aqueous fluoride containing acidic electrolyte (1 M NaOH + 1 M H_3PO_4 + 0.5% HF). Ti samples were cut in square pieces ($2 \times 2 \text{ cm}^2$), then cleaned successively by sonicating in acetone, isopropyl alcohol, and methanol baths for 5 min, and, finally, rinsed in deionized water and dried under a nitrogen stream. The nanotubes were grown in a Teflon electrochemical cell with a circular opening exposing 1.13 cm^2 of the sample to the solution. The Ti foils, a Pt mesh, and a mercury/mercurous sulfate electrode (MSE, $E^\circ = 0.64 \text{ V}$ vs SHE) served as working, counter, and reference electrodes, respectively. The nanotubes were grown at room temperature under an applied potential (U) of 20 V using a high voltage potentiostat (Modulab, Solartron Analytical). The duration of the anodization was 1 h in order to grow $1 \mu\text{m}$ long nanotubes. In some cases, the TNTs were annealed in air at 450°C for 2 h to modify their crystal structure.

Atomic Layer Deposition of Pd. The catalysts were synthesized by atomic layer deposition in a Fiji 200 reactor from Ultratech/Cambridge Nanotech. As previously reported,³³ the Pd deposition was carried out with palladium(II)hexafluoroacetylacetonate ($\text{Pd}(\text{hfac})_2$, 98% from Strem Chemicals) and formalin (37% formaldehyde in water with 10–15% of methanol from Sigma-Aldrich). The Pd canister was maintained at 90°C , while the temperature of the reaction chamber was set to 200°C . The ALD cycle consisted of sequential

pulse, exposure, and purge of Pd precursor and formalin, alternatively. The pulse, exposure, and purge durations were 1:30:30 s and 3:30:30 s for $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ and formalin, respectively. To increase the transport of the $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ toward the chamber, Ar was injected for 0.25 s into the canister prior to each $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ pulse. The ALD of Pd was performed on both TNTs and flat Si (100) substrates in order to facilitate some characterizations. The number of ALD cycles (N) was varied in order to adjust the catalyst loading.

Characterization Methods. The morphologies of TNTs as well as the supported Pd nanoparticles were characterized by scanning and transmission electron microscopies using JEOL 6320F and JEOL 7800F SEMs and a JEOL 3010 TEM. The crystal structures of the Pd clusters and TiO_2 substrate were analyzed by X-ray diffraction (XRD) using a Rigaku RU-200 rotating anode X-ray generator (operating power 40 kV/30 mA) equipped with a Xenocs Fox3D Cu 12_INF mirror and a Mar345 image plate detector from Rayonix. X-ray photoelectron spectroscopy measurements were performed in a KRATOS Axis Ultra DLD with a Hybrid lens mode at 140 W and pass energy of 20 eV using a monochromatic Al $K\alpha$. The Pd 3d and Ti 2p XPS core level spectra were analyzed using a fitting routine which decomposes each spectrum into individual mixed Gaussian–Lorentzian peaks using a Shirley background subtraction over the energy range of the fit. The deconvolution of Pd 3d was performed using doublets with spin orbit splitting (SOS) 5.3 eV and intensity ratio $\text{Pd } 3d_{5/2}:\text{Pd } 3d_{3/2} = 3/2$,³⁴ while a peak asymmetry was used in the case of the Pd 3d peak attributed to the metallic state based on the work of Hufner et al.³⁵ The Ti 2p spectra were analyzed using doublets with SOS = 5.7 eV and intensity ratio $\text{Ti } 2p_{3/2}:\text{Ti } 2p_{1/2} = 2/1$.³⁶ The binding energy (BE) was corrected using the C 1s peak at 284.8 eV as an internal standard. The accuracy of measurement of the binding energy is $\pm 0.1 \text{ eV}$, while that of full width at half-maximum (fwhm) is $\pm 0.05 \text{ eV}$.

Electrochemical Characterizations. The electrochemical characterizations of Pd/TNTs were carried out using a BioLogic potentiostat/galvanostat in 1 M KOH with and without 1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. The reference electrode used was a Hg/HgO (MMO, $E^\circ = 0.098 \text{ V}$ vs SHE), and the counter electrode was a large surface area Pt mesh. Cyclic voltammetry (CV) was recorded at a scan rate of 25 mV s^{-1} unless otherwise stated. Chronoamperograms (CA) were obtained by holding the potential at -0.6 V vs MMO for 5 min and then stepping to -0.2 V for 1 h. The electrochemical active surface area (ECSA) was determined by the reduction of a full monolayer of PdO in 0.5 M H_2SO_4 .³⁷ In the following, the current density is plotted either against the geometric area of the electrode (noted “GEOM”) or against the ECSA.

■ RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization of the Catalysts. Figure 1 shows a cross section and a top view (inset) of the nanotubes grown at $U = 20 \text{ V}$ for 1 h. The typical self-ordered morphology of TNTs is observed on the SEM micrographs. The tubular features (and not pores) separated by interstitial voids are uniformly distributed over the whole sample. Since an aqueous electrolyte has been used, the tube walls have a wavy aspect. The diameter of the tubes is about 70 nm, the length is approximately $1 \mu\text{m}$, and the wall thickness is in the range of 10 nm. The as-formed nanotubes are amorphous; but after annealing in air for 2 h at 450°C , they are converted to the anatase crystal phase. Although their morphology remains unchanged, their physical properties such as conductivity, photoconversion efficiency, or catalytic activity can be drastically modified and, in some cases, improved.¹⁴ In a previous study, the optimal annealing parameters (temperature, duration, and atmosphere) have been described.³⁸ In the following, the Pd deposition has always been performed on TNTs grown under similar conditions as presented in Figure 1 with or without a subsequent annealing step.

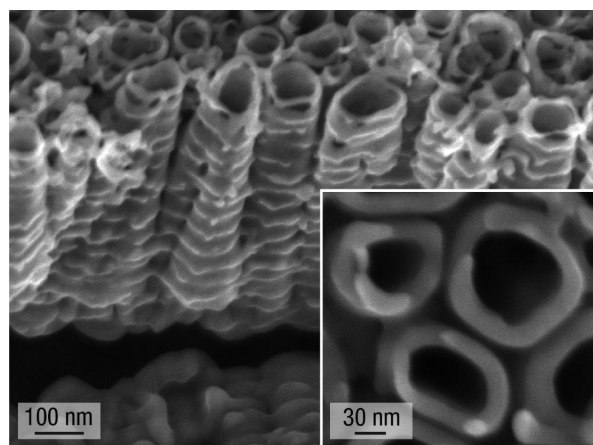


Figure 1. SEM image of TNTs grown at $U = 20$ V for 1 h in 1 M $\text{H}_3\text{PO}_4 + 1$ M $\text{NaOH} + 0.5\%$ HF. The inset shows a high-magnification top view of the tubes' mouth.

The Pd deposition process and mechanism have been already described in several reports^{33,39,40} and will not be described again here. Figure 2 presents the evolution of the Pd deposit with respect to the number of ALD cycles (N ranging from 400 to 900 cycles). Although ALD is generally used to grow a continuous film, the SEM top views show nanoparticles uniformly spread over the samples. This is due to the high difference of surface energies between the metal and the oxidized support.⁴¹ This has been clearly illustrated by the study of the selective Pt growth over Pd clusters that were previously deposited on Al_2O_3 .⁴² The authors report that the Pt nucleation occurs selectively onto the Pd clusters because the nucleation on alumina is not thermodynamically favored. In the present work, almost no Pd is detected by SEM or XRD for $N < 200$ cycles. A nucleation delay of several hundreds of cycles has been observed for Pd deposition onto Al_2O_3 from $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ and formalin or H_2 .^{39,42} This has been ascribed to

the surface poisoning by the precursor ligands that hinders the Pd nucleation step.⁴⁰

The particle size has been evaluated from the various SEM images, and the size distributions are plotted, for each N , as insets on Figure 2. The average particle size (D_{Pd}) is then plotted in Figure 3. As expected D_{Pd} increases with N since the

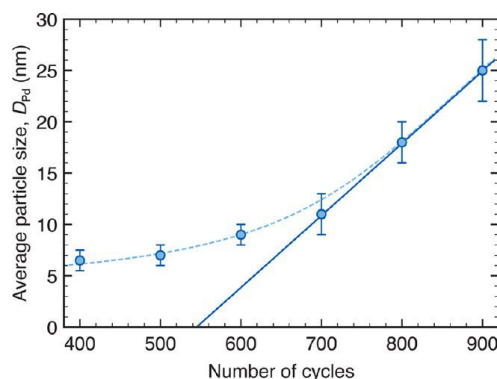


Figure 3. Evolution of the average size of Pd particles with the number of ALD cycles.

growth of the existing particles occurs more likely than the nucleation of additional clusters on the oxidized surface. D_{Pd} varies from 6.5 ± 1 to 25 ± 3 nm for N ranging from 400 to 900 cycles. After an incubation time of approximately 600 cycles, D_{Pd} increases linearly. The growth rate, deduced from the slope between 700 and 900 cycles, is $0.7 \text{ \AA/cycle}$. It is notably higher than the growth rate of $0.21 \text{ \AA/cycle}$ determined in a previous work³⁹ by quartz crystal microbalance (QCM) for Pd deposition onto Al_2O_3 . This discrepancy can be explained because, in the present work, the rate corresponds to the average particle size, while the growth rate given by Elam et al.³⁹ corresponds to the thickness evolution calculated from the QCM data for a homogeneous film. Nevertheless, the evolutions are in agreement and both depict the same

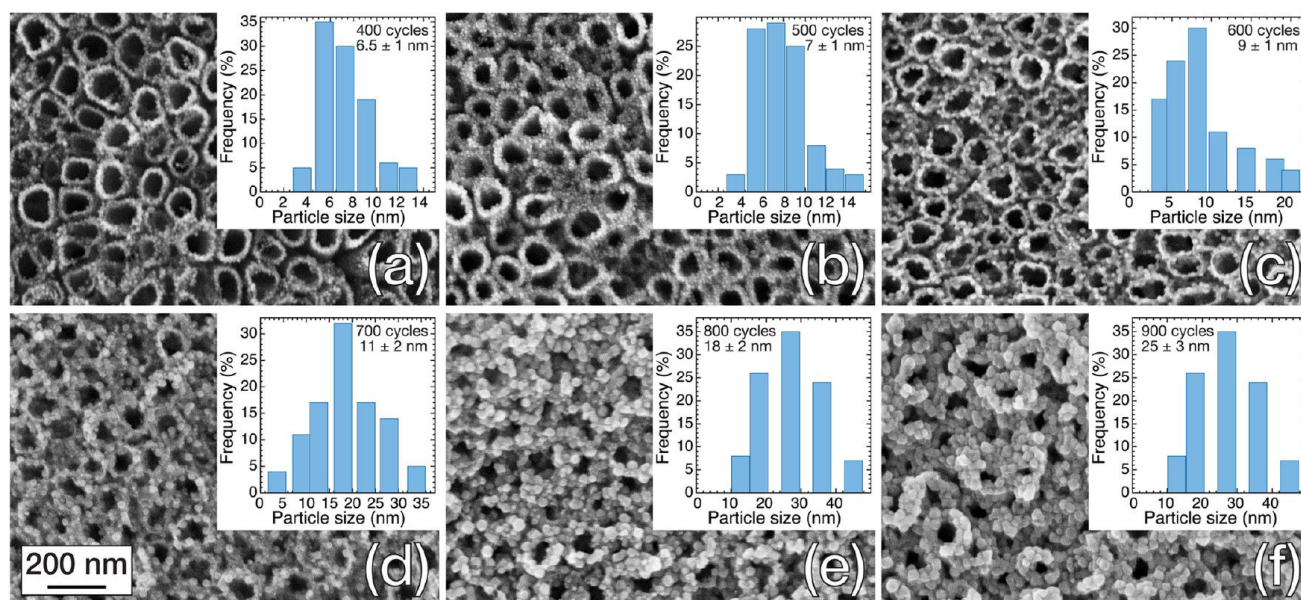


Figure 2. SEM micrographs of TNTs coated by Pd nanoparticles with an increasing number of ALD cycles: (a) 400, (b) 500, (c) 600, (d) 700, (e) 800, and (f) 900 cycles. Insets show the size distribution estimated, for each N , from the SEM pictures.

deposition process, i.e., an incubation delay due to the oxidized nature of the substrate and an island growth mechanism.

In order to demonstrate the full coverage of the TNTs by the Pd, SEM, and TEM cross sections have been performed on the nanotubes after ALD of Pd. Figure 4a shows a side view of the

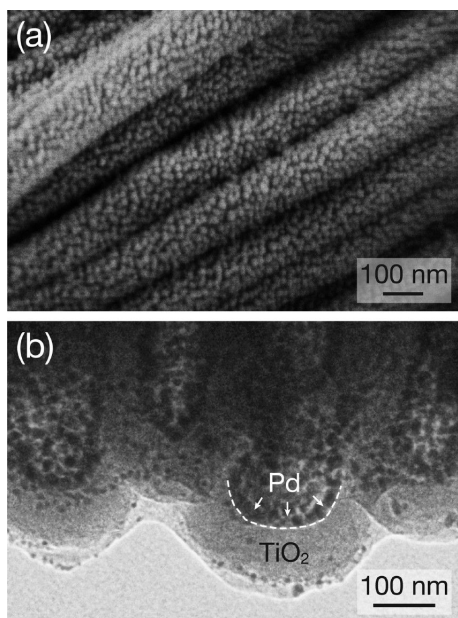


Figure 4. (a) SEM side view showing the external wall of TNTs covered by Pd nanoparticles. (b) TEM cross section of the bottom part of the TNTs after Pd deposition. The dashed line highlights the bottom part of one nanotube covered by Pd nanoparticles. $N = 700$ cycles in both cases.

TNTs after Pd growth. It appears distinctly on the micrograph that the external walls of the tubes are completely coated by the metallic nanoparticles. It indicates that the Pd deposition even proceeds within the narrow interstitial voids.

During the sample cutting, it is unlikely that the nanotubes are sliced along their longitudinal axis. Hence, it is almost impossible to observe, by SEM, the inner coverage of the tubes by the Pd clusters. The TEM cross section presented in Figure 4b reveals, conversely, the presence of Pd nanoparticles within the TNTs even at the bottom part of the tubes (see the arrows on Figure 4b). This demonstrates clearly that the ALD process uniformly and fully coats the TNTs.

Figure 5 shows TEM observations of Pd clusters deposited on the TNTs after 500 ALD cycles. A general view of a tube mouth decorated by Pd clusters is shown in Figure 5a. The underlying TiO_2 is pointed out by the blue shadow. It confirms that the deposition occurs on both sides of the tube walls. The size distribution of the Pd particles is relatively homogeneous and the average size, around 7–8 nm, is in the same range as the one observed, by SEM, on Figure 2. The high-resolution view of the deposit (Figure 5b) reveals the crystal planes of the particles and confirms the crystalline nature of the Pd deposit. The particles look relatively homogeneous and are mainly single-crystalline. The selected area electron diffraction (SAED) carried out on the region is presented in Figure 5c. Numerous diffraction spots and rings are visible on the pattern. The diffraction rings are attributed to the Pd, while the diffraction spots are ascribed to the anatase. It indicates that the amount of underlying TiO_2 is very small. No preferential orientation is

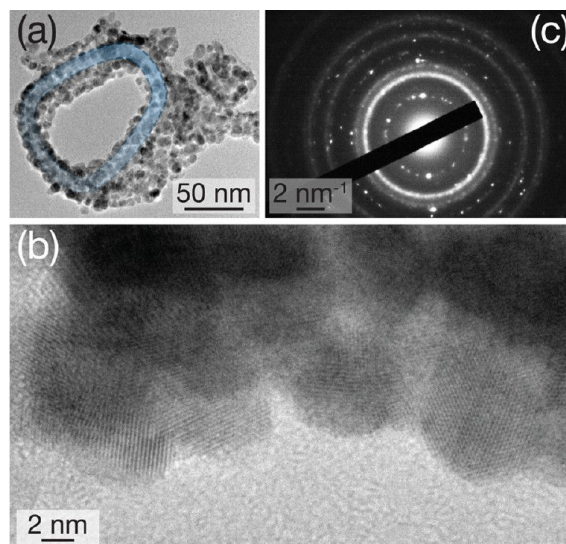


Figure 5. TEM images of Pd nanoparticles deposited ($N = 500$ cycles) onto TNTs after annealing at 450°C for 2 h. (a) Top view of a TNT mouth covered by Pd nanoparticles. The blue shadow highlights the position of the TNT. (b) High-resolution image of Pd particles and (c) the corresponding selected area electron diffraction.

noticed in the table (shown in Supporting Information, S1) that lists the crystal planes detected by the SAED since all the main diffraction planes are visible for both materials.

Figure 6a displays the X-ray diffraction patterns of TNTs after Pd deposition for an increasing number of cycles ($N =$

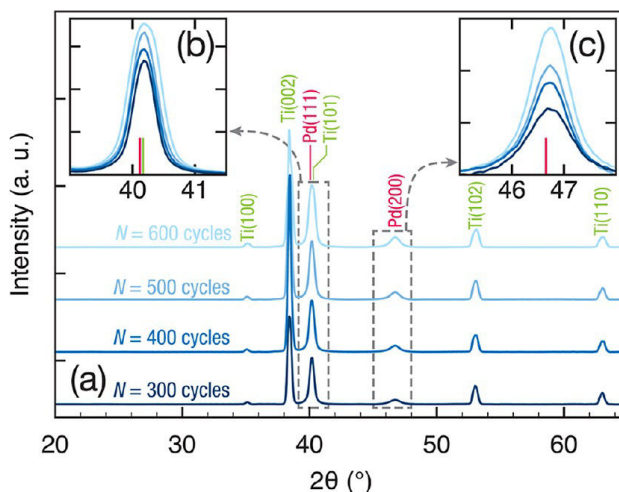


Figure 6. (a) X-ray diffractograms of TNTs after depositions of Pd nanoparticles for a various number of cycles (N is indicated on the plot). The Pd and Ti diffraction planes are indicated on the corresponding peaks. (b) and (c) show an enlarged view of the Pd(111)/Ti(101) and Pd(200) peaks regions, respectively. The colored bars correspond to the position of the reference peaks of Pd and Ti.

300, 400, 500, and 600 cycles). The peaks have been identified according to the reference databases (JCPDS #046-1043, JCPDS #044-1294). The diffraction peaks are mainly attributed to the Ti substrate, and no TiO_2 is detected since as-grown TNTs are amorphous.¹⁴ The diffraction peak located at 46.65° can be attributed to the Pd(200) planes, while the peak

positioned around 40.1° corresponds to the sum of Pd(111) and Ti(101) signals (40.12 and 40.17° , respectively). The evolution of the intensity of these peaks is presented in the insets (Figures 6b and 6c). In both cases, the linear increase with N (see Supporting Information, S2) indicates that the Pd load is directly related to the number of cycles. The fwhm of the peaks decreases with the N . It qualitatively verifies the enlargement of particles observed previously on the SEM images. It is indeed not possible to use the Scherrer formula to evaluate the particle mean size because the main peak for Pd, the (111) plane, is located at the same diffraction angle of the Ti(101) and the intensity of the Pd(200) peak is too weak for a consistent quantitative analysis.

The surface composition of the Pd nanoparticles has been investigated by XPS. The characterizations were carried out on Pd/TNTs ($N = 500$ cycles) before and after the electrochemical measurements, and the recorded peaks are shown in Figure 7. In the case of the as-prepared sample the

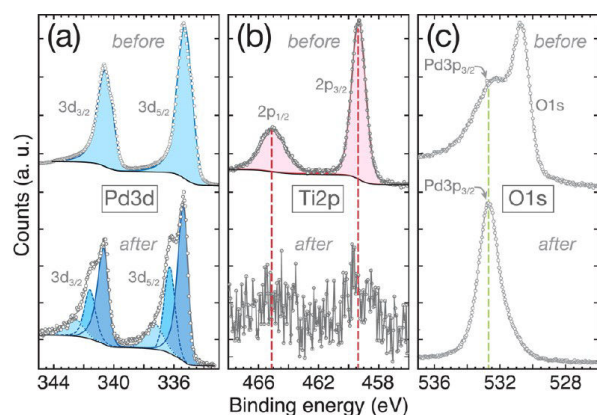


Figure 7. Pd 3d (a), Ti 2p (b), and O 1s (c) XPS peaks before (upper spectra) and after (lower spectra) electrochemical measurements of Pd-covered TNTs ($N = 500$ cycles).

deconvoluted Pd 3d peak (Figure 7a, upper spectra) shows only one component at 335.4 eV (Pd 3d_{5/2}) that is attributed to Pd atoms in the metallic state.⁴³ The analysis of the corresponding Ti 2p (Figure 7b, upper spectra) shows the existence of a peak at 459.3 eV characteristic of titanium atoms in the 4+ oxidation state in TiO₂.³⁶ The peak measured in the O 1s region (Figure 7c, upper spectra) is the result of the overlapping of the O 1s peak ascribed to TiO₂ and the Pd 3p_{3/2}. Thus, the two characteristic features of the peak at around 530.5 and 532.4 eV are due to these two contributions,^{36,44}

After the electrochemical studies a significant amount of potassium was detected on the surface as indicated by the intense K 2p peak that is detected around 293.5 eV (K 2p_{3/2}, not shown here). The deconvolution of the Pd 3d peak (Figure 7a, lower spectra) reveals that beyond the component at lower BEs (Pd 3d_{5/2}: 335.1 eV) due to metallic Pd, two additional peaks are present at higher BEs (336.1 and 337.2 eV). These two peaks are attributed to palladium in the 2+ and 4+ oxidation states due to PdO and PdO₂ and/or respective hydroxides.^{45,46} It is therefore evident that after the electrochemical measurements, oxidation of palladium has taken place and around 40% of the detected signal is due to these oxygenated species. It should be mentioned that the signal of the Pd 3d peak is almost 1 order of magnitude lower as

compared to the signal of the as-prepared sample. This decrease is due to the presence of the potassium layer over the Pd/TNTs sample, which is formed from the KOH electrolyte solution used during the ethanol electrooxidation measurements. The decrease of the Pd 3d signal is accompanied by a steep decrease of the Ti 2p signal. More specifically, after ethanol electrooxidation, the Ti 2p peak becomes rather ill defined (Figure 7b, lower spectra). At the same time, the O 1s component at around 530.5 eV, which is attributed to the titanium dioxide, disappears. All these observations further support the fact that potassium covers the sample diminishing the signal of both Pd and TNT support. Nevertheless, the intensity of the peak detected in the Pd 3p_{3/2}/O 1s region for the sample after the electrochemical measurements does not show a respective decrease as it would be expected due to the potassium overlayer. Based on the fact that the second component of the Pd 3p doublet at around 560.2 eV (Pd 3p_{1/2}, not shown here) is of very low intensity and because the intensity ratio of the two components should be 2, $I_{\text{Pd } 3p_{3/2}}/I_{\text{Pd } 3p_{1/2}} = 2:1$,⁴³ we conclude that the relatively intense peak at around 532.5 eV is not due to Pd but represents surface oxygen atoms that form palladium oxides and/or hydroxides after the electrochemical measurement. At this point we cannot exclude the formation of surface complexes that contains potassium as well. The K 2p_{3/2} is detected around 293.4 eV. In the literature this binding energy is reported for potassium atoms in ionic compounds⁴³ and K/Pd. It is also well-known that all alkali metals including potassium form oxopalladates (K_nPdO_m).⁴⁷ Further investigation is necessary to obtain a better insight of the K-based surface species.

As mentioned before, as-grown TNTs are mainly amorphous. A phase transformation to anatase occurs after an annealing in air at $T = 450^\circ\text{C}$ for 2 h. The anatase exhibits the highest electron conductivity and higher O²⁻ content.^{48,49} It can therefore influence strongly the electroactivity of the supported Pd catalysts. In the following, the electrochemical response of the Pd/TNTs systems has thus been investigated using either as-anodized or annealed nanotubes. Figure 8

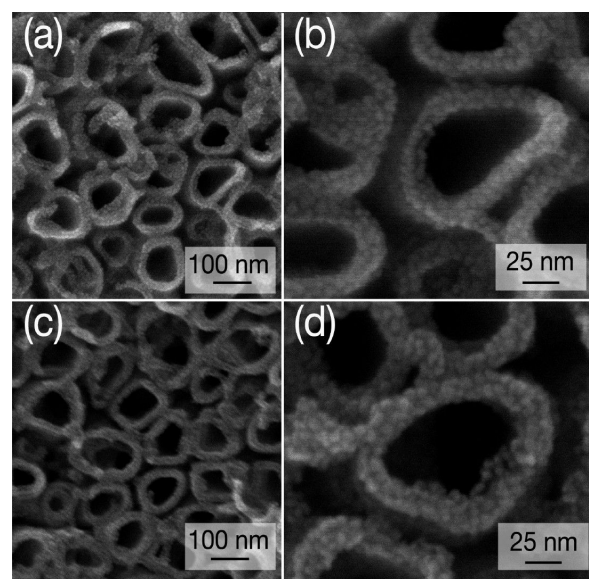


Figure 8. SEM top views of TNTs after ALD of Pd ($N = 500$ cycles). The Pd was deposited onto as-grown (a,b) and annealed (c,d) TNTs.

presents the comparison of two Pd deposits carried out under the same ALD conditions ($N = 500$ cycles) on as-grown and annealed nanotubes, respectively. The comparison of the SEM micrographs attests that there is no morphological difference between the two Pd films. Similarly, XPS and XRD investigations also confirm that neither chemical nor the crystalline variations are observed for the Pd deposit depending on the thermal treatment of the substrates. This allows a direct comparison of the electrocatalytic activity of Pd deposited on amorphous and on crystalline TNTs, as shown in the following section.

Ethanol Electrooxidation. Figure 9 shows cyclic voltammograms of Pd/TNTs samples containing 400, 500, 700, and

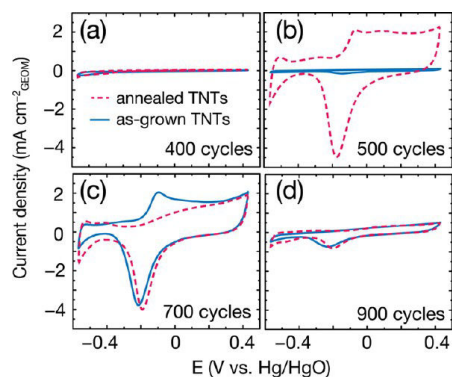


Figure 9. Cyclic voltammograms of as-grown (full line) and annealed (dashed line) TNTs after ALD of Pd for $N = 400$ (a), 500 (b), 700 (c), and 900 (d) cycles. The electrolyte is 1 M KOH; the scan rate is 25 mV s^{-1} .

900 ALD cycles of Pd deposited on both as grown (solid line) and annealed (dashed line) TNTs in 1 M KOH (the reference CVs for bare TNTs are shown in Figure S3 in the Supporting Information). For 400 ALD Pd/TNTs and samples with lower ALD cycles, the response of Pd is absent from the CVs. For samples of 500, 700, and 900 ALD cycles, the characteristic peaks of Pd oxidation and reduction as well as hydrogen evolution region are present on CVs. The absence of the Pd response for samples with low Pd loading, i.e., small clusters, could be a result of the SMSI effect in Pd/TNTs. SMSI is of either electronic or geometric type; the latter is also called a decoration model.^{9,50} In the decoration model, the SMSI is a result of the back spillover of the partially reduced TiO_x species onto the surface of metal catalysts, which takes place when the catalyst is reduced in hydrogen at high temperature. As defined in the metal–semiconductor boundary layer theory, at thermodynamic equilibrium the Fermi energy level of electrons of the two materials in contact is equal. When two materials with different Fermi levels (work function) are put in contact, charge is transported from the material with the lower work function to the material with the higher work function. The work function of anatase TiO_2 is 5.1 eV ⁵¹ and Pd $5.2\text{--}5.4 \text{ eV}$ for bulk Pd and even higher for nanoparticles.^{52,53} Upon contact the negative charge is transported from TiO_2 to Pd. Therefore, O^{2-} and/or OH^- migration from TiO_2 onto the Pd surface is expected. In the “oxygen vacancy model” developed by Sanchez and Gasquez,⁵⁴ the metal diffusion into support bulk vacancies and complete or partial burial of small metal crystallites were proposed. In addition, surface migration of O^{2-} and/or OH^- can cover the metal clusters or strands bringing

about complete elimination of sorptive and catalytic properties.⁵⁴ It is suggested that in the case of small Pd clusters, Pd atoms become buried into TiO_2 support and covered by $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$; therefore, the fraction of accessible atoms is small, and their sorptive and catalytic properties are affected negatively. As the particle size increases, the Pd– TiO_2 interaction diminishes, and Pd atoms situated further from the support remain accessible to surrounding electrolytes and show a similar CV profile as for bulk Pd electrode (Figure 9b–d).⁵⁵ The anodic current growth at potentials more positive than -0.2 V (Figure 9b, 9c, 9d) is due to the formation of Pd–OH, PdO, and PdO_x that are developed successively as the potential becomes more positive. The cathodic peak centered at around -0.2 V is due to the reduction of the Pd oxides formed on the anodic scan. The intensity of this peak depends on the maximum anodic potential, because a more complete oxide layer and higher valence oxides are formed at higher potentials. At potentials more negative than -0.4 V the region of hydrogen adsorption/absorption and desorption is situated.⁵⁶

For Pd/TNTs with 500 ALD cycles, the current density is significantly higher for the annealed support confirming that the changes in TiO_2 properties have a greater effect on smaller Pd clusters of lower loading (shown in Figure 2) than larger Pd deposits obtained at 700 and 900 ALD cycles. The annealing of TiO_2 nanotubes in air at 450°C results in anatase structure with high conductivity.⁵⁷ For samples containing 700 and 900 ALD cycles, the current densities are comparable for as-grown and annealed samples (Figure 9 c,d) but much lower than for 500 ALD. As was shown previously for Pt deposited on TiO_2 nanotubes,^{58,59} the increase of the Pt amount led to the decrease of the MSI effect, therefore affecting the catalytic properties of Pt to a lesser degree. The similar effect could be in play for Pd/TNTs of 700 and 900 ALD cycles. Furthermore, as the cluster size increases to 900 ALD cycles the current density decreases significantly if compared to Pd/TNTs of 700 and 500 ALD cycles. It can be also seen (Figure 9c) that annealing of the support not only affects the current values but also the ease of PdO_x formation and reduction. For instance, after annealing the peak of Pd oxidation decreases and shifts to higher anodic potentials, indicating that annealed-TNTs stabilize Pd in the metallic state, as also seen in the positive shift of the PdO_x reduction peak confirming that this process is more thermodynamically favorable on the annealed Pd/TNTs with 700 ALD cycles. In an earlier work,¹⁵ the Pd reduction peak was observed between 0.6 and 0.7 V vs RHE (-0.341 and -0.241 V vs Hg/HgO) on Pd nanoparticles prepared by electrochemical milling of the larger Pd clusters. In another report,¹⁷ the reduction peak maximum was situated at -0.45 V vs SCE (-0.307 V vs Hg/HgO). The reported potentials are more negative than ones observed in the present work indicating that charge transfer between Pd and TNTs and/or Pd interaction with O^{2-} bulk vacancies make the reduction of Pd oxides easier.

Figure 10 compares electrocatalytic activity of the two catalysts with the same Pd loading (i.e., $N = 500$ cycles) but deposited on as-grown and annealed TNTs for ethanol electrooxidation. The current density is much higher for Pd catalysts deposited on the annealed support and increases in the whole range of the anodic potentials, whereas for the as-grown Pd/TNTs system, the maximum current density is reached at 0.15 V followed by the catalyst deactivation due to oxide formation. The increase in the current density for annealed TNTs is due to the increased conductivity of the anatase

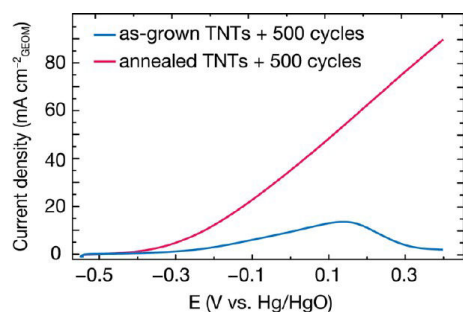


Figure 10. Cyclic voltammograms of 500 Pd ALD cycles on as-grown and annealed TNTs in 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH. The scan rate is 25 mV s⁻¹, and the current density is normalized by the geometric surface area.

structured TiO₂ nanotubes over the amorphous TiO₂ nanotubes.⁶⁰ Therefore, further studies of the effect of Pd loading were carried out on annealed TNTs.

The three Pd/TNTs catalysts with 500, 700, and 900 ALD cycles were tested for ethanol electrooxidation, and the resulting cyclic voltammograms are shown in Figure 11. The

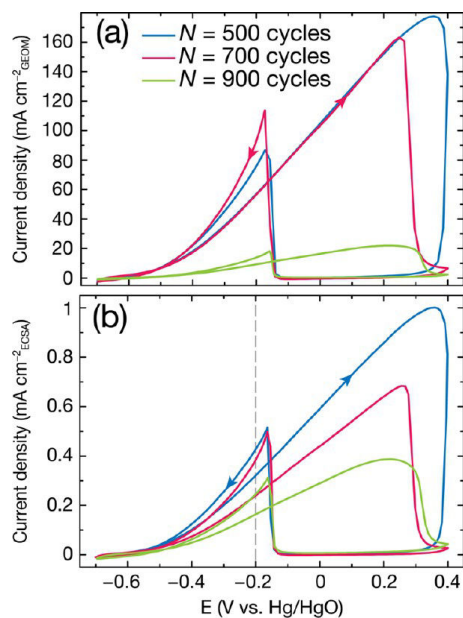


Figure 11. Cyclic voltammograms of Pd/TNTs with a various number of Pd ALD cycles on annealed TNTs in 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH. Current density is given per geometrical area (a) and ECSA (b). The scan rate is 25 mV s⁻¹.

current densities are given per the geometric area and ECSA on Figure 11a and 11b, respectively. As the number of ALD cycles increases the particle size increases as shown in Figure 2 and is confirmed by XRD measurements, which in turn will influence the available active surface area. Therefore, in order to compare the intrinsic activity of Pd/TNTs prepared with the different number of ALD cycles, the ECSA of Pd/TNTs catalysts was estimated using the PdO reduction peak in H₂SO₄⁶¹ (Figure S4 in the Supporting Information). The distinct PdO reduction peak in acid media makes the calculation of the charge required to oxidize the monolayer of PdO more straightforward and accurate than in alkaline media.⁶¹ It is accepted that the reduction charge of a full monolayer of Pd monoxide is 420 μ C

cm⁻².^{62–65} The formation of Pd oxide at a fixed cathodic potential is a function of time, and the PdO reduction charge reaches the plateau in the region where a complete PdO monolayer is formed.⁶⁵ The estimated ECSA, for Pd deposited on annealed TiO₂ nanotubes with 500, 700, and 900 ALD cycles, is 22.3, 29.6, and 7.1 cm², respectively. The ECSA increases as the number of cycles increases from 500 to 700. At the same time, the average nanoparticle size increases as well from 7 until 11 nm indicating that the ECSA increase is not purely geometric, but an interaction with TiO₂ support and formation of new active sites probably occurs. Furthermore, the particle distribution and interparticle distance have a larger contribution toward ECSA than the Pd particle size on its own. The significant decrease of ECSA for 900 ALD cycles is due to the formation of the larger coalesced Pd clusters with lower surface area (average size of 25 nm, Figure 2) and/or partial obstruction of the 3D nanostructure of TNTs by large Pd clusters.

Figure 11 shows that when current density is normalized by the geometric area, its amplitude for 500 and 700 ALD cycles is the same up to 0.3 V, where the sample covered by 700 cycles deactivates rapidly due to Pd oxidation, while the current density continues to increase up to 0.36 V for N = 500 cycles. On the reverse scan all three catalysts remain inactive until -0.15 V, because more negative potentials are required to reduce PdO_{ox}, which is not a catalyst for ethanol electro-oxidation.

The comparison of the intrinsic activity of the three Pd/TNTs catalysts (Figure 11b) shows that the sample covered by 500 cycles Pd exhibits the highest current density in the entire potential region in both forward and backward scans; also it remains active until higher potentials if compared to two other catalysts. The catalyst with 900 ALD cycles has a much lower activity due to the larger particle size and partial closing of the TNTs. In order to compare the present results with literature, the Pd load (i.e., the mass of Pd, m_{Pd} , per area unit) has been estimated from the ECSA and the D_{Pd} . Using these two experimental measurements, it has been possible to estimate the particle density (N_{Pd}) and m_{Pd} . The m_{Pd} is 31, 76, and 35 μ g cm⁻², for a number of 500, 700, and 900 ALD cycles, respectively. The m_{Pd} for 500 and 700 ALD cycles appear realistic. However, the low value for 900 ALD cycles shows, of course, the limitation of the calculation when the particles merge (since the ECSA is a superficial measurement it cannot be used to calculate accurately the mass of a continuous Pd film). Nevertheless, the m_{Pd} for 500 ALD is the most interesting for comparisons since it exhibits the highest activity. The peak current for ethanol oxidation is approximately 2.25 A mg⁻¹ for 500 ALD cycles. The comparison of this electroactivity with the literature is thus promising. Qin et al.¹⁷ reported for Pd deposited into TNTs an oxidation current of ca. 6 A mg⁻¹ with CVs performed at a higher scan rate (50 mV s⁻¹). Similarly, Chen et al.¹⁵ have measured an oxidation current of ca. 9 A mg⁻¹; but the experiments were carried out in a more concentrated solution ($c_{ethanol} = 2.2$ mol L⁻¹), and the scan rate was also two times higher (50 mV s⁻¹). The comparison with Pd catalysts deposited by ALD on porous carbon is even more promising. Rikkinen et al.³² have indeed reported an electroactivity 4.5 times higher than commercial materials, but the oxidation current remains four times lower than the present study with a current of 0.5 A mg⁻¹ at 0.75 V vs RHE.³²

Figure 12 shows chronoamperograms of Pd catalysts with various loading deposited on annealed TNTs at -0.2 V. For the

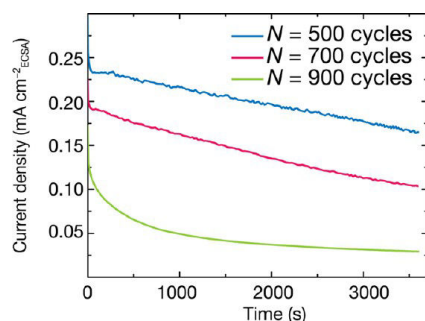


Figure 12. Comparison of the CAs in 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH of the different loadings on annealed TNTs at the potential held at 0.2 V vs Hg/HgO for 1 h.

sample with 900 ALD cycles, the current density starts at 0.13 mA cm⁻² and diminishes very fast until it reaches a steady-state at about 0.03 mA cm⁻². The samples with 500 and 700 cycles show higher initial current density values of 0.25 and 0.20 mA cm⁻², respectively; however, the current density continues to decrease without reaching a steady-state even after 1 h. The current decrease is due to poisoning of the Pd surface active sites by adsorbed ethoxy (CH₃CH₂O) or other poisonous (C2) intermediates.^{8,66} The decay could be also associated with PdO_x formation, confirmed by the XPS measurements of the Pd/TNTs after ethanol electrooxidation (Figure 7). XPS showed that palladium in the 2+ and 4+ oxidation states was formed. In addition, as shown by XPS, the formation of oxopalladate (K_nPdO_m) complexes cannot be ruled out. Therefore, the above effects would gradually decrease the number of active sites and lead to the continuous current decay. The current percentage loss, after double layer correction, is 71.6, 57.3, and 40.1% for 500, 700, and 900 ALD of Pd, respectively.

CA measurements showed that the samples with 500 and 700 cycles are more active, at least during the first hours of operation; while the sample with 900 cycles shows a much lower catalytic activity under the same operating conditions, but it reaches quickly (after 1500 s) a steady-state around 0.03 mA cm⁻². The levels of the current densities are in agreement with CVs experiments shown in Figure 11b (where a vertical dashed line indicates the potential corresponding to the CA experiments).

The electrochemical measurements showed that Pd deposited using 500 ALD cycles (average particle size of 6.5 nm) on annealed TNTs has the optimum electrocatalytic performance. For samples with lower ALD cycles, no electrochemical response was detected for both annealed and as-grown samples. It is proposed that SMSI results in the coverage and/or burial of small Pd clusters into TiO₂ nanotubes. This effectively negated sorptive and catalytic properties of Pd deposited using 400 and fewer ALD cycles. For Pd/TNTs electrocatalysts of 700 and 900 ALD cycles, it is suggested that both larger particle size, implying the lower active surface area, as well as weaker electronic interaction between Pd clusters and TiO₂ nanotubes was responsible for lower catalytic activity.

CONCLUSION

In the present work we show that ALD can be successfully used to functionalize TNTs with Pd nanoparticles for ethanol electrooxidation. The particle size is precisely controlled by the

number of ALD cycles, and the catalysts fully cover the inner and outer walls of the nanotubes. ALD allows the use of a controlled amount of Pd and can thus decrease the costs. The influence of the substrate on the catalyst activity has been demonstrated through the modification of the crystalline structure of the TNTs. The electrooxidation of ethanol is indeed strongly enhanced when the TiO₂ is annealed since anatase is more conductive than the amorphous TiO₂. Catalysts with the different number of ALD cycles were prepared. It was found by SEM and XRD that Pd forms well-defined and crystalline nanoparticles with a face-centered cubic (fcc) structure on the entire surface of TNTs. The particle and crystallite size increases with the number of ALD cycles. XPS analysis showed that as-prepared Pd nanoparticles are present in the metallic state, whereas after ethanol electrooxidation 40% of surface Pd is transformed to PdO_x. Among the prepared electrocatalysts (*N* = 400–900 ALD cycles), the 500 ALD Pd/TNTs system showed the best catalytic activity and satisfactory stability in alkaline media. The electrochemical characterizations have demonstrated that these Pd/TNTs systems exhibit high current densities and low onset potential if compared to the literature and commercial catalysts. The use of ALD to grow metallic nanoparticles onto three-dimensional nanostructured substrates appears to be a very promising approach for the preparation of well-defined catalysts for ethanol and other alcohol electrooxidation.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsami.5b06056.

Indexing of the selected area electron diffraction for Pd nanoparticles deposited on TNTs, evolution of the diffraction peaks ($2\theta = 40.1^\circ$ and 46.5°) with *N*, electrochemical behavior of the bare TNTs, and cyclic voltammetry of Pd/TNTs in 0.5 M H₂SO₄ used for ECSA estimation (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: elena.baranova@uottawa.ca.

*E-mail: lionel.santinacci@univ-amu.fr.

Present Address

[§]Université Paris Sud - CNRS, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Rue du Doyen Georges Poitou, F-91405 Orsay, France.

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors.

L.A. and N.B. contributed equally.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge D. Chaudanson, S. Nitsche (CINaM), and Y. Yamamoto (JEOL France for the SEM pictures obtained with the JEOL 7800F) for their help with the electron microscopy and V. Heresanu (CINaM) for XRD measurements and interpretation. A. Baronnet (CINaM) is also acknowledged for fruitful discussions. This collaborative work was supported by the France-Canada Research Fund. M. K. S.

Barr and L. Assaud are indebted to the Conseil Régional Provence-Alpes-Côte d'Azur and the CNRS for the Ph.D. grants.

REFERENCES

- (1) Bianchini, C.; Shen, P. K. Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4183–4206.
- (2) Antolini, E. Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells. *J. Power Sources* **2007**, *170*, 1–12.
- (3) Dillon, R.; Srinivasan, S.; Arico, A.; Antonucci, V. International Activities in Dmfc R&D: Status of Technologies and Potential Applications. *J. Power Sources* **2004**, *127*, 112–126.
- (4) Antolini, E. Palladium in Fuel Cell Catalysis. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 915–931.
- (5) Bambagioni, V.; Bianchini, C.; Marchionni, A.; Filippi, J.; Vizza, F.; Teddy, J.; Serp, P.; Zhiani, M. Pd and Pt–Ru Anode Electrocatalysts Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes and Their Use in Passive and Active Direct Alcohol Fuel Cells with an Anion-Exchange Membrane (Alcohol = Methanol, Ethanol, Glycerol). *J. Power Sources* **2009**, *190*, 241–251.
- (6) Feng, Y.-Y.; Liu, Z.-H.; Xu, Y.; Wang, P.; Wang, W.-H.; Kong, D.-S. Highly Active PdAu Alloy Catalysts for Ethanol Electro-Oxidation. *J. Power Sources* **2013**, *232*, 99–105.
- (7) Monyoncho, E. A.; Ntais, S.; Soares, F.; Woo, T. K.; Baranova, E. A. Synergetic Effect of Palladium–Ruthenium Nanostructures for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media. *J. Power Sources* **2015**, *287*, 139–149.
- (8) Neto, A. O.; da Silva, S. G.; Buzzo, G. S.; de Souza, R. F. B.; Assumpção, M. H. M. T.; Spinacé, E. V.; Silva, J. C. M. Ethanol Electrooxidation on Pd/C Electrocatalysts in Alkaline Media: Electrochemical and Fuel Cell Studies. *Ionics* **2015**, *21*, 487–495.
- (9) Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L. Strong Metal-Support Interactions - Group-8 Noble-Metals Supported on TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 170–175.
- (10) Hepel, M.; Kumarihamy, I.; Zhong, C. J. Nanoporous TiO₂-Supported Bimetallic Catalysts for Methanol Oxidation in Acidic Media. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1439–1444.
- (11) Ntais, S.; Isaifan, R. J.; Baranova, E. A. An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Platinum Nanoparticles on Yttria-Stabilized Zirconia Ionic Support: Insight into Metal Support Interaction. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *148*, 673–679.
- (12) Zhang, J.; Cheng, Y.; Lu, S.; Jia, L.; Shen, P. K.; Jiang, S. P. Significant Promotion Effect of Carbon Nanotubes on the Electrocatalytic Activity of Supported Pd Nps for Ethanol Oxidation Reaction of Fuel Cells: The Role of Inner Tubes. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13732–13734.
- (13) Huang, S.-Y.; Ganesan, P.; Park, S.; Popov, B. N. Development of a Titanium Dioxide-Supported Platinum Catalyst with Ultrahigh Stability for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13898–13899.
- (14) Lee, K.; Mazare, A.; Schmuki, P. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9385–9454.
- (15) Chen, Y.-X.; Lavacchi, A.; Chen, S.-P.; di Benedetto, F.; Bevilacqua, M.; Bianchini, C.; Fornasiero, P.; Innocenti, M.; Marelli, M.; Oberhauser, W.; Sun, S.-G.; Vizza, F. Electrochemical Milling and Faceting: Size Reduction and Catalytic Activation of Palladium Nanoparticles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 8500–8504.
- (16) Xu, W.; Zhu, S.; Li, Z.; Cui, Z.; Yang, X. Synthesis and Catalytic Properties of Pd Nanoparticles Loaded Nanoporous TiO₂ Material. *Electrochim. Acta* **2013**, *114*, 35–41.
- (17) Qin, Y.-H.; Yang, H.-H.; Lv, R.-L.; Wang, W.-G.; Wang, C.-W. TiO₂ Nanotube Arrays Supported Pd Nanoparticles for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media. *Electrochim. Acta* **2013**, *106*, 372–377.
- (18) Elam, J. W.; Routkevitch, D.; Mardilovich, P. P.; George, S. M. Conformal Coating on Ultrahigh-Aspect-Ratio Nanopores of Anodic Alumina by Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3507–3517.
- (19) Hausmann, D.; Becker, J.; Wang, S.; Gordon, R. G. Rapid Vapor Deposition of Highly Conformal Silica Nanolaminates. *Science* **2002**, *298*, 402–406.
- (20) Moya, E.; Santinacci, L.; Masson, L.; Wulfhekel, W.; Hanbücken, M. A Novel Self-Ordered Sub-10 nm Nanopore Template for Nanotechnology. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5094–5098.
- (21) Detavernier, C.; Dendooven, J.; Sree, S. P.; Ludwig, K. F.; Martens, J. A. Tailoring Nanoporous Materials by Atomic Layer Deposition. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5242–5253.
- (22) Elam, J. W.; Dasgupta, N. P.; Prinz, F. B. Ald for Clean Energy Conversion, Utilization, and Storage. *MRS Bull.* **2011**, *36*, 899–906.
- (23) Lu, J.; Elam, J. W.; Stair, P. C. Synthesis and Stabilization of Supported Metal Catalysts by Atomic Layer Deposition. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1806–1815.
- (24) Goldstein, D. N.; George, S. M. Enhancing the Nucleation of Palladium Atomic Layer Deposition on Al₂O₃ Using Trimethylaluminum to Prevent Surface Poisoning by Reaction Products. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 143106.
- (25) Assaud, L.; Schumacher, J.; Tafel, A.; Bochmann, S.; Christiansen, S.; Bachmann, J. Systematic Increase of Electrocatalytic Turnover at Nanoporous Platinum Surfaces Prepared by Atomic Layer Deposition. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8450–8458.
- (26) Feng, H.; Libera, J. A.; Stair, P. C.; Miller, J. T.; Elam, J. W. Subnanometer Palladium Particles Synthesized by Atomic Layer Deposition. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 665–673.
- (27) Lu, J.; Liu, B.; Greeley, J. P.; Feng, Z.; Libera, J. A.; Lei, Y.; Bedzyk, M. J.; Stair, P. C.; Elam, J. W. Porous Alumina Protective Coatings on Palladium Nanoparticles by Self-Poisoned Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2047–2055.
- (28) Su, C.-Y.; Hsueh, Y.-C.; Kei, C.-C.; Lin, C.-T.; Perng, T.-P. Fabrication of High-Activity Hybrid Pt@ZnO Catalyst on Carbon Cloth by Atomic Layer Deposition for Photoassisted Electro-Oxidation of Methanol. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 11610–11618.
- (29) Jukk, K.; Kongi, N.; Tarre, A.; Rosental, A.; Treshchalov, A. B.; Kozlova, J.; Ritslaid, P.; Matisen, L.; Sammelselg, V.; Tammeveski, K. Electrochemical Oxygen Reduction Behaviour of Platinum Nanoparticles Supported on Multi-Walled Carbon Nanotube/Titanium Dioxide Composites. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *735*, 68–76.
- (30) Wang, C.-C.; Yang-Chih, H.; Chung-Yi, S.; Chi-Chung, K.; Tsong-Pyng, P. Deposition of Uniform Pt Nanoparticles with Controllable Size on TiO₂-Based Nanowires by Atomic Layer Deposition and Their Photocatalytic Properties. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 254002.
- (31) Feng, H.; Elam, J. W.; Libera, J. A.; Setthapun, W.; Stair, P. C. Palladium Catalysts Synthesized by Atomic Layer Deposition for Methanol Decomposition. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3133–3142.
- (32) Rikkinen, E.; Santasalo-Aarnio, A.; Airaksinen, S.; Borghei, M.; Viitanen, V.; Sainio, J.; Kauppinen, E. I.; Kallio, T.; Krause, A. O. I. Atomic Layer Deposition Preparation of Pd Nanoparticles on a Porous Carbon Support for Alcohol Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23067–23073.
- (33) Assaud, L.; Monyoncho, E.; Pitzschel, K.; Allagui, A.; Petit, M.; Hanbuecken, M.; Baranova, E. A.; Santinacci, L. 3D-Nanoarchitectured Pd/Ni Catalysts Prepared by Atomic Layer Deposition for the Electrooxidation of Formic Acid. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 162–172.
- (34) Richter, K.; Peplinski, B. Energy Calibration of Electron Spectrometers. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1978**, *13*, 69–71.
- (35) Hüfner, S.; Wertheim, G. K. Core-Line Asymmetries in the X-Ray-Photoemission Spectra of Metals. *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 678–683.
- (36) Ntais, S.; Dracopoulos, V.; Siokou, A. TiCl₄(Thf)₂ Impregnation on a Flat SiO₂/Si(100) and on Polycrystalline Au Foil: Determination of Surface Species Using XPS. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *220*, 199–205.
- (37) Czerwinski, A. The Adsorption of Carbon Oxides on a Palladium Electrode from Acidic Solution. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *379*, 487–493.

- (38) Assaud, L.; Heresanu, V.; Hanbuecken, M.; Santinacci, L. Fabrication of P/N Heterojunctions by Electrochemical Deposition of Cu_2O onto TiO_2 Nanotubes. *C. R. Chim.* **2013**, *16*, 89–95.
- (39) Elam, J. W.; Zinovev, A.; Han, C. Y.; Wang, H. H.; Welp, U.; Hryn, J. N.; Pellin, M. J. Atomic Layer Deposition of Palladium Films on Al_2O_3 Surfaces. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 1664–1673.
- (40) Goldstein, D. N.; George, S. M. Surface Poisoning in the Nucleation and Growth of Palladium Atomic Layer Deposition with $\text{Pd}(\text{HfAc})_2$ and Formalin. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5339–5347.
- (41) Campbell, C. T. Ultrathin Metal Films and Particles on Oxide Surfaces: Structural, Electronic and Chemisorptive Properties. *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *27*, 1–111.
- (42) Weber, M. J.; Mackus, A. J. M.; Verheijen, M. A.; van der Marel, C.; Kessels, W. M. M. Supported Core/Shell Bimetallic Nanoparticles Synthesis by Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2973–2977.
- (43) Briggs, D.; Seah, M. P. Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In *Practical Surface Analysis*, 2nd ed.; Briggs, D., Seah, M. P., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1996.
- (44) Militello, M. C.; Simko, S. J. Elemental Palladium by Xps. *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 387–394.
- (45) Shafeev, G. A.; Themlin, J. M.; Bellard, L.; Marine, W.; Cros, A. Enhanced Adherence of Area-Selective Electroless Metal Plating on Insulators. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1996**, *14*, 319–326.
- (46) Gao, W.; Jin, R.; Chen, J.; Guan, X.; Zeng, H.; Zhang, F.; Liu, Z.; Guan, N. Titania-Supported Pd–Cu Bimetallic Catalyst for the Reduction of Nitrite Ions in Drinking Water. *Catal. Lett.* **2003**, *91*, 25–30.
- (47) Griffith, W. P.; Robinson, S. D.; Swars, K. Palladium. In *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th ed.; Griffith, W. P., Swars, K., Eds.; Springer-Verlag GmbH: Berlin, Heidelberg, 1989.
- (48) Tang, H.; Prasad, K.; Sanjinès, R.; Schmid, P. E.; Lévy, F. Electrical and Optical Properties of TiO_2 Anatase Thin Films. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 2042.
- (49) Tighineanu, A.; Albu, S. P. Conductivity of Anodic TiO_2 Nanotubes: Influence of Annealing Conditions. *Phys. Status Solidi RRL* **2014**, *8*, 158–162.
- (50) Haller, G. L.; Resasco, D. E. Metal–Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides. *Adv. Catal.* **1989**, *36*, 173–235.
- (51) Xiong, G.; Shao, R.; Droubay, T. C.; Joly, A. G.; Beck, K. M.; Chambers, S. A.; Hess, W. P. Photoemission Electron Microscopy of TiO_2 Anatase Films Embedded with Rutile Nanocrystals. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2133–2138.
- (52) Singh-Miller, N. E.; Marzari, N. Surface Energies, Work Functions, and Surface Relaxations of Low-Index Metallic Surfaces from First Principles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *80*, 235407.
- (53) Harinipriya, S.; Sangaranarayanan, M. V. Influence of the Work Function on Electron Transfer Processes at Metals: Application to the Hydrogen Evolution Reaction. *Langmuir* **2002**, *18*, 5572–5578.
- (54) Sanchez, M. G.; Gazquez, J. L. Oxygen Vacancy Model in Strong Metal-Support Interaction. *J. Catal.* **1987**, *104*, 120–135.
- (55) Burke, L. D.; Casey, J. K. The Electrocatalytic Behaviour of Palladium in Acid and Base. *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 573–582.
- (56) Ruvinsky, P. S.; Pronkin, S. N.; Zaikovskii, V. I.; Bernhardt, P.; Savinova, E. R. On the Enhanced Electrocatalytic Activity of Pd Overlayers on Carbon-Supported Gold Particles in Hydrogen Electrooxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6665–6676.
- (57) Stiller, M.; Barzola-Quiquia, J.; Lorite, I.; Esquinazi, P.; Kirchgeorg, R.; Albu, S. P.; Schmuki, P. Transport Properties of Single TiO_2 Nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 173108.
- (58) Rettew, R. E.; Allam, N. K.; Alamgir, F. M. Interface Architecture Determined Electrocatalytic Activity of Pt on Vertically Oriented TiO_2 Nanotubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 147–151.
- (59) Cheng, S.; Rettew, R. E.; Sauerbrey, M.; Alamgir, F. M. Architecture-Dependent Surface Chemistry for Pt Monolayers on Carbon-Supported Au. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3948–3956.
- (60) Tighineanu, A.; Ruff, T.; Albu, S.; Hahn, R.; Schmuki, P. Conductivity of TiO_2 Nanotubes: Influence of Annealing Time and Temperature. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *494*, 260–263.
- (61) Horkans, J. The Hydrogen Region of the Cyclic Voltammetry of Pd: The Effect of the Ph and Anion. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, *209*, 371–376.
- (62) Chierchie, T.; Mayer, C.; Lorenz, W. J. Structural Changes of Surface Oxide Layers on Palladium. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, *135*, 211–220.
- (63) Correia, A. N.; Mascaro, L. H.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A. Active Surface Area Determination of Pd–Si Alloys by H-Adsorption. *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 493–495.
- (64) Juodkazis, K.; Juodkazyte, J.; Sebek, B.; Sukienė, V. Kinetic Regularities of Cathodic Reduction of Palladium (II) Oxide Surface Layer. *Chemija* **2003**, *14*, 78.
- (65) Rand, D. A. J.; Woods, R. The Nature of Adsorbed Oxygen on Rhodium, Palladium and Gold Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1971**, *31*, 29–38.
- (66) Yang, Y.-Y.; Ren, J.; Li, Q.-X.; Zhou, Z.-Y.; Sun, S.-G.; Cai, W.-B. Electrocatalysis of Ethanol on a Pd Electrode in Alkaline Media: An in Situ Attenuated Total Reflection Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Study. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 798–803.

Protected Light-Trapping Silicon by a Simple Structuring Process for Sunlight-Assisted Water Splitting

Lionel Santinacci,^{*,§} Maïmouna W. Diouf,[§] Maïssa K. S. Barr,[§] Bruno Fabre,[†] Loïc Joanny,[‡] Francis Gouttefangeas,[‡] and Gabriel Loget^{*,†}

[†]Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS, Matière Condensée et Systèmes Electroactifs (MaCSE), and

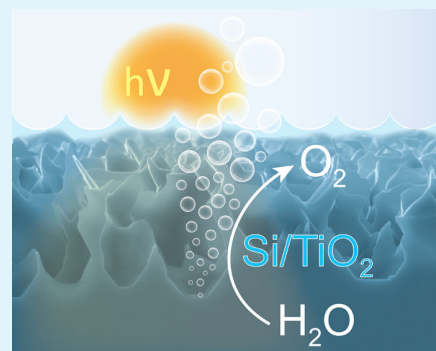
[‡]ScanMAT–CMEBA, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, Cedex, France

[§]Aix-Marseille Univ., CNRS, CINaM, Marseille, France

Supporting Information

ABSTRACT: Macroporous layers are grown onto n-type silicon by successive photoelectrochemical etching in HF-containing solution and chemical etching in KOH. This specific latter treatment gives highly antireflective properties of the Si surface. The duration of the chemical etching is optimized to render the surface as absorbent as possible, and the morphology of the as-grown layer is characterized by scanning electron microscopy. Further functionalization of such structured Si surface is carried out by atomic layer deposition of a thin conformal and homogeneous TiO₂ layer that is crystallized by an annealing at 450 °C. This process allows using such surfaces as photoanodes for water oxidation. The 40 nm thick TiO₂ film acts indeed as an efficient protective layer against the photocorrosion of the porous Si in KOH, enhances its wettability, and improves the light absorption of the photoelectrode. The macroporous dual-absorber TiO₂/Si has a beneficial effect on water oxidation in 1 M KOH and leads to a considerable negative shift of the onset potential of ~400 mV as well as a 50% increase in photocurrent at 1 V vs SCE.

KEYWORDS: black silicon, electrochemical etching, atomic layer deposition, nanostructuration, photoanode, water splitting, photoelectrochemical cells



INTRODUCTION

The conversion of sunlight into storable and transportable chemical fuels that can be used for generating electricity is a very appealing alternative to batteries and could be highly beneficial to circumvent the intermittency of renewable sources of energy.¹ In this context, the development of photoelectrochemical cells (PECs) allowing the splitting of water for producing H₂ and O₂ at high rates is a very active field of research.^{2–4} PECs are generally based on semiconductor electrodes, immersed in an aqueous electrolyte, that can use the sunlight to drive electrochemical reactions such as water oxidation and reduction.^{5–8} Among all the semiconductors that have been studied for PECs, silicon is currently attracting a tremendous scientific interest for application in water splitting for several reasons.⁹ First, it is the second most abundant element in the earth's crust, and therefore it is relatively cheap. Second, it exhibits a suitable electronic structure with well-positioned band edges and a narrow band gap of 1.1 eV, which is particularly adapted to the solar spectrum. However, Si suffers from two main drawbacks which are its instability in aqueous media and its high reflectance. This first issue is crucial when Si is used as a photoanode because, in this case, photocorrosion can lead to the etching of the Si surface or to the passivation of the Si with an insulating SiO_x layer and therefore induces its deactivation. Nevertheless, this stability

issue can be solved by appropriate protection of the surface. In particular, it has been shown that Si photoanodes can be highly stable in the harsh conditions required for splitting water when protected with thin layers grown by physical vapor deposition (PVD),¹⁰ atomic layer deposition (ALD),^{11–18} or electrodeposition.^{19,20} In this context, the use of TiO₂ conformal layers for protecting Si is straightforward because this material is considered as one of the most stable photoanode materials for water oxidation. Furthermore, TiO₂-coated Si surfaces are of strong interest because besides their increased stability in harsh media, such interfaces can behave as dual absorber tandem photoelectrodes.^{11,13,21,22}

The main optical loss at the Si surface is caused by the high Fresnel reflection of solar light by planar Si, which avoids the absorption of a large part of incident photons that cannot generate electron–hole pairs. This problem has triggered a strong interest in developing light management strategies to increase photon absorption and therefore to improve the Si-based PEC efficiencies.^{9,23,24} In this context, micro- and nanostructuration of Si surfaces are efficient approaches for effectively decreasing the reflectivity of crystalline Si and, at the

Received: June 17, 2016

Accepted: August 30, 2016

same time, increasing the surface area while keeping the electronic properties of bulk Si.^{9,23,24} The antireflective nature of structured Si surfaces arises either from a continuous gradient of refractive index or from multiple internal reflections,²⁴ when the structures are respectively smaller or larger than the incident wavelength. Several processes have been reported for fabricating structured antireflective or “black” Si. Vapor deposition²³ and patterned wet,^{25,26} dry,^{27,28} or electrochemical etching²⁹ have been used to prepare Si surfaces having very promising optical and electrochemical properties. Nevertheless, these processes require the use of relatively costly vacuum or lithographic equipment. Few cost-effective techniques can be used to fabricate antireflective Si. For instance, alkaline wet etching is commonly employed to prepare random micropillar arrays.³⁰ Alternatively, nano- and microscale structuration can be performed by simple processes such as metal-assisted chemical etching (MaCE) or electrochemical etching on electronic or metallurgical grade Si.^{31–34} Although these structures exhibit low reflectance, if their dimension is too small, it can lead to a low built-in field and a weak charge separation.³⁵ In addition, those structures usually have high contact angles and narrow pore apertures, which may inhibit solvent penetration and optimal diffusion of ions within the pores. In this article, we report a rapid, inexpensive two-step method for structuring n-type Si (100) surfaces with micrometer-sized cavities. The process is based on the photoelectrochemical etching (PEE) of the Si surface and its subsequent alkaline etching. This method produces a layer of random macropores over a large area, which renders the Si surfaces antireflective over the visible spectrum. We demonstrate that such surfaces can be coated by ALD of TiO₂ thin conformal layers and that they can be used as stable photoanodes producing enhanced photocurrents under simulated sunlight with respect to their planar counterparts.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Structuration and Characterization of Si Surfaces. The n-type silicon (100) wafers (phosphorus doped, 1–5 Ω cm, double side polished, Siltronix) were cut in 1.5×1.5 cm² squares and degreased by sonication (10 min) in acetone (MOS electronic grade, Carlo Erba), ethanol (RSE electronic grade, Carlo Erba), and ultrapure water (resistivity: 18.2 M Ω cm). The surfaces were then cleaned in 3/1 v/v concentrated H₂SO₄ (MOS electronic grade, BASF)/30% H₂O₂ (VLSI electronic grade, Sigma-Aldrich) at 100 °C for 30 min, followed by copious rinsing with ultrapure water (*Caution: the concentrated aqueous H₂SO₄/H₂O₂ (piranha) solution is very dangerous, particularly in contact with organic materials, and should be handled extremely carefully.*) The surfaces were etched in 5/1 v/v ultrapure water/50% aqueous HF (MOS electronic grade, Sigma-Aldrich) for 2 min in order to remove the oxide layer and were dried under an argon stream. For the photoelectrochemical etching, the surfaces were inserted into a homemade open-top O-ring cell (the diameter of the O-ring was 1 cm). The electrical contact was achieved by pressing an aluminum foil at the back of the Si surface, and the counter electrode was a Pt ring (diameter of 1 cm) placed above the silicon surface. The cell was filled with 4 mL of electrolyte solution containing absolute ethanol (VWR) and 50% aqueous HF at a 1/1 v/v ratio. The Si surface was irradiated with a solar simulator (LS0106, LOT Quantum Design), and a current of 40 mA was applied for 10 min with a power supply (LAB-SMP, ET System). The surface was then rinsed with absolute ethanol and dried under an argon flow. The electrochemically etched samples were then directly exposed to a freshly prepared 1 M KOH (Sigma-Aldrich) aqueous solution containing 10 vol % ethanol for 10 min. The surfaces were finally rinsed with absolute ethanol and dried under an Ar stream. Scanning electron microscopy (SEM) was performed using JSM 7100F (JEOL) equipment. SEM picture analysis was performed using

the ImageJ software for estimating the morphological parameters of the structured porous layers. Contact angle measurements were performed with an Easydrop measuring instrument (Krüss). Reflectance spectra were acquired on a Cary 100 (Varian) spectrophotometer, equipped with an integrating sphere (DRA-CA-301, Labsphere) referenced with a Spectralon standard (Labsphere). The total reflectance was measured with the surface tilted to include the specular reflectance component; in contrast, the diffuse reflectance was measured without at a 0° angle. The specular reflectance was obtained by subtracting the diffuse reflectance from the total reflectance.

Atomic Layer Deposition, Annealing, and Characterization of the TiO₂ Layers. The TiO₂ thin films were synthesized by atomic layer deposition in a Fiji 200 reactor from Ultratech/Cambridge NanoTech using titanium tetraisopropoxide (TTIP, 98%, Strem Chemicals) and ultrapure water (resistivity: 18.2 M Ω cm). The TTIP canister was maintained at 80 °C while the temperature of the reaction chamber was set to 120 °C. The ALD cycle consisted of sequential pulse, exposure, and purge of the Ti precursor and H₂O, alternatively. The pulse, exposure, and purge durations were 2.7:15 s and 0.2:7:15 s for TTIP and H₂O, respectively. The ALD of TiO₂ was performed on both porous and flat Si substrates in order to facilitate some characterizations. The number of ALD cycles (*N*) was varied in order to adjust the thickness of TiO₂ layers. After the ALD of TiO₂, the samples were annealed for 2 h at 450 °C in air to transform the amorphous layer to polycrystalline anatase. In addition to SEM, the interface between the macroporous Si and the TiO₂ coatings was investigated by transmission electron microscopy (TEM) using a JEM 3010 (JEOL) TEM. The samples were cleaved into small pieces of 3 × 2 mm², polished, and thinned by ion milling. Chemical analysis of the porous layers after ALD processes was carried out by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) using a Xman detector (Oxford Instruments) mounted on Supra 40VP SEM (Zeiss). The crystal structures of the TiO₂ layers were analyzed by X-ray diffraction (XRD) using a Rigaku RU-200 rotating anode X-ray generator (operating power 40 kV/30 mA) equipped with a Xenocs Fox3D Cu 12_{INF} mirror and a Mar345 image plate detector from Rayonix. The thickness of the TiO₂ thin layers on plane Si surfaces has been measured by spectroscopic ellipsometry using a M-2000 V (J.A. Woollam Co.). The curve fitting was performed with the CompleteEase software applying a Tauc–Lorentz oscillator model.³⁶

Photoelectrochemical Measurements. An ohmic contact was established on the backside of the TiO₂-modified Si surface with a metal wire by first scrubbing the surface with sand paper and then applying InGa Eutectic (99.99%, Alfa Aesar). A layer of silver paste (Electron Microscopy Sciences) was then deposited on the contact. After drying of the silver paste, the copper wire was inserted in a glass capillary, and the electrode area (0.3 cm²) was defined with an epoxy-based resin (Loctite 9492, Henkel) that covered all the back of the Si surface as well as the silver paste. The water oxidation experiments were performed in a homemade three-neck cell in which were inserted a KCl saturated calomel reference electrode (SCE) and a Pt counter electrode. The cell was filled with a 1 M KOH solution that was deaerated by bubbling Ar for 20 min prior to experiments. The TiO₂-modified Si surface sealed in epoxy was disposed in front of a quartz window and was used as a working electrode. The light source was provided by a solar simulator (LS0106, LOT Quantum Design). Electrochemical measurements were performed with a potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT 302N (Eco Chemie BV). The cyclic voltammograms were recorded at 20 mV/s.

■ RESULTS AND DISCUSSION

Fabrication and Morphological Characterization of the Macroporous Si Surfaces. The two-step structuration process used in this work is described in Figure 1. First, a photoelectrochemical etching (PEE) was performed to prestructure the Si surfaces. The n-Si surfaces were held at a constant anodic current (50.9 mA cm⁻²) in an ethanol/HF electrolyte for 10 min using a front-side illumination. In such a

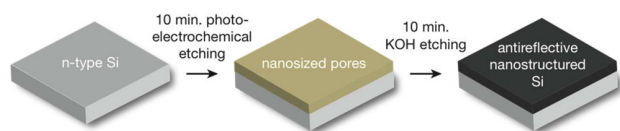
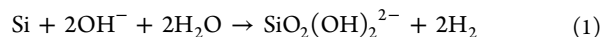


Figure 1. Scheme of the two-step process used for the fabrication of the antireflective macroporous silicon surfaces.

configuration the Si surface is typically oxidized by the photogenerated holes, yielding soluble SiF_6^{2-} species which create the micro/mesoporous Si layer.³⁷ As shown in Figure 2a, the PEE step generated an $\sim 30\ \mu\text{m}$ thick layer of porous silicon (that was luminescent, as observed by naked eyes under $\lambda = 365\ \text{nm}$ irradiation) which consisted of a $13\ \mu\text{m}$ thick layer of a loosely attached porous “crust” on the top of a dense layer of micro/mesoporous silicon (see Figure S1 in the Supporting Information for a top view). Importantly, SEM observations reveal the presence of macropores at the bottom of the layer that are typically filled with micro/mesopores.^{38–40} In the second step, the prestructured surface was readily chemically etched in an aqueous solution of 1 M KOH comprising 10 vol % of ethanol (to improve the penetration of the solution into the hydrophobic porous layer). KOH solutions are commonly used to etch Si according to the reaction⁴¹



Because of the very high surface area of micro/mesoporous Si, this material etches at a much faster rate than bulk Si. Thanks to this, micro/mesoporous Si has been previously used as a sacrificial layer for MEMs fabrication⁴² and for transferring nanostructures on various substrates.⁴³

In order to follow the evolution of the porous layer with respect to the etching time, surfaces prepared by PEE and immersed in KOH for different times were observed by SEM. The effect of the KOH etching time is shown in the series of cross-section images in Figure 2. As it can be seen in Figure 2b, the “crust” and the top nanoporous layer readily dissolved during the first minutes of etching, leading to open-top macropores (see Figure S1b for top view). This is totally consistent with a preferential etching of nanoporous Si with respect to bulk Si³⁷ and is confirmed by the observation of a higher bubble evolution rate during the first minutes of etching. This bubble evolution is caused by a high production of H_2 , as it can be seen in eq 1. After 4–5 min, the rate of bubble evolution clearly decreases, suggesting that the whole micro/mesoporous layer was etched. However, after this period of time, H_2 evolution does not stop but proceed at a slower rate, suggesting that the etching of bulk silicon takes place. Figure 2c shows that 10 min of etching produced larger cavities with wider apertures (the top view is shown in Figure S1c). For

extended etching times, e.g. 1 h, the macroporosity disappeared and low aspect ratio microwells could be observed on the surface (Figure 2d and Figure S1d). To summarize, the morphological evolution shown in Figure 2 can be easily understood by the preferential etching of the nanostructured Si on the porous layer that quickly dissolved and led to a random template of macropores (Figure 2b). The further etching of this template induced a widening of the cavities (Figure 2c) that lead *in fine* to the removal of the pore walls (Figure 2d).

Interestingly, the surfaces exhibited a clear color evolution during the etching process, which can be observed in the insets of Figure 2a–d showing photographs of the dried surfaces. While the PEE surface is initially dark-yellow, it becomes brown after 2 min of alkaline etching and matte black after 10 min. The final removal of the macroporous layer obtained after 1 h of etching leads to the loss of the light-trapping properties and a gray color. SEM observations revealed the absence of micro/mesopores, which was further confirmed by the disappearance of the photoluminescence for the KOH-etched samples (as observed by naked eyes under $\lambda = 365\ \text{nm}$ irradiation). As the darkest color and the widest pores are obtained for an etching time of 10 min, this treatment duration has been used for all the following experiments.

Morphological characterization of the so-fabricated samples was performed by SEM analysis. Figure 3 shows some images of a typical structured Si surface. This figure reveals clearly the presence of a high density of macropores, randomly distributed on the silicon substrate. Measurements performed on several surfaces allowed to determine a layer thickness of $4.9 \pm 1.4\ \mu\text{m}$ (Figure 3a). The SEM picture of Figure 3b shows the presence of single pores but also branched pores connected by the same aperture. This image allows us to estimate a pore density of $\sim 2 \times 10^5\ \text{mm}^{-2}$ and a size of aperture in the micrometer range.

Although the pore distribution and dimensions are rather regular over the majority of the etched surface, we noticed a decrease in the thickness and aperture size at the border of the etched disc that is attributed to the uneven distribution of the electric field at the edge of the surface during PEE. High-magnification SEM top view reveals some interesting features of the pores. In particular, Figure 3c shows that their bottom comprised (100), (101), (110), and (111) exposed facets, which is a result of the well-known anisotropic etching of Si by KOH.⁴⁴

Deposition and Characterization of the TiO_2 -Protective Layers. The structured Si surfaces were then coated with a conformal layer of TiO_2 using atomic layer deposition, which is known to efficiently protect silicon photoanodes in alkaline electrolytes and can additionally behave as a UV-light absorber.^{12,14,15} The deposition proceeds according to the expected ALD process that was first proposed by Ritala et al.⁴⁵

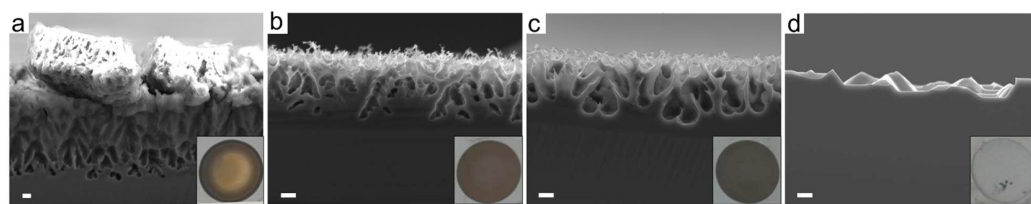


Figure 2. SEM pictures showing cross sections of the porous Si surface submitted to different immersion times in KOH: (a) 0, (b) 2, (c) 10, and (d) 60 min. The scale bars are equal to $2\ \mu\text{m}$. Insets are photographs of the corresponding structured surfaces (the diameter of the structured Si discs equals 1 cm).

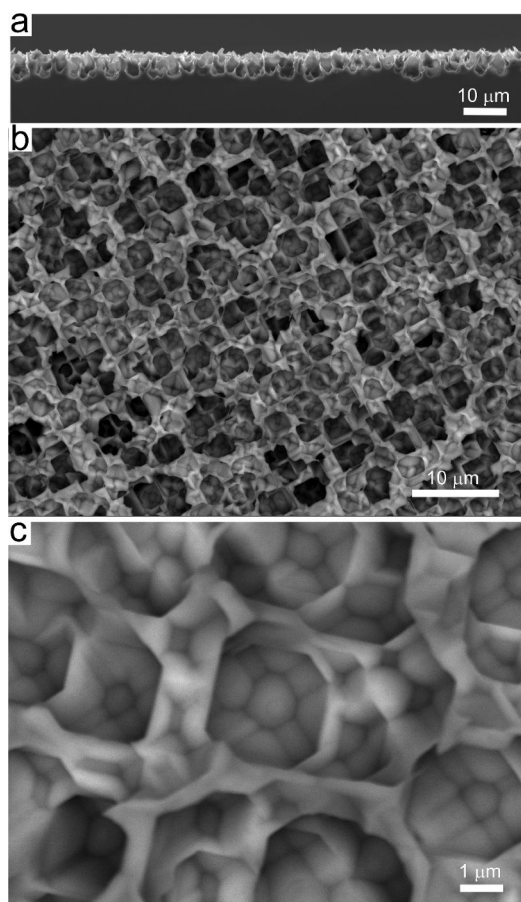


Figure 3. SEM pictures showing (a) the cross section, (b) a low magnification top view, and (c) a high magnification top view of the macroporous Si structure obtained by the process shown in Figure 1 (etching time of 10 min).

The thickness evolution has been monitored by *ex situ* spectroscopic ellipsometry (Figure S2). It reveals a linear increase from which the growth per cycle (GPC) of 0.28 Å/cycle is deduced. This is slightly higher than initial reports using TTIP,^{45,46} but it is in line with recent works.³⁶ It is then closer to the GPCs of 0.4 and 0.8 Å/cycle measured when the deposition is carried out with TiCl_4 or tetrakis(dimethylamino)titanium (TDMAT), respectively.^{47,48}

The silicon/ TiO_2 interface was characterized by SEM as shown in Figure 4. The two pictures reveal that the TiO_2 film is

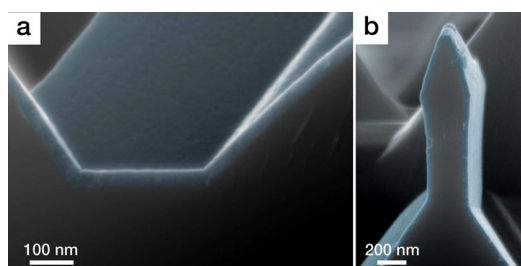


Figure 4. Cross-section SEM pictures showing (a) the bottom and (b) the top parts of the porous layer after ALD of TiO_2 ($N = 1400$ cycles). For clarity reasons, the TiO_2 layer was colored in blue. (Additional SEM images showing the conformality are provided in Figure S3.)

highly conformal and rather homogeneous with a layer thickness ranging from 37 to 41 nm, both on the bottom (Figure 4a) or at the top of the pores (Figure 4b). It validates the thickness evaluation performed by spectroscopic ellipsometry. The film looks relatively smooth and fully covers the porous structures. The SEM images also clearly show the faceting of the macroporous layer induced by KOH treatment that has been mentioned before.

Chemical analysis of the samples has been performed by EDX. The spectrum (shown in Figure S4) confirms the presence of TiO_2 on the surfaces, revealed by the respective Ti $K\alpha$, Ti $K\beta$, and O $K\alpha$ peaks at 4.5, 4.9, and 0.5 keV. Interestingly, the surfaces also contained detectable amounts of K and C. It is therefore supposed that the incorporation of the first element originated from the etching in KOH while the presence of carbon is attributed either to the incorporation of organics during the ALD process, which has already been reported using TTIP as a precursor⁴⁸ or to a plausible carbon contamination in the SEM. Additionally, EDX mapping for Si, Ti, and O on a cross section is shown in Figure 5. It confirms

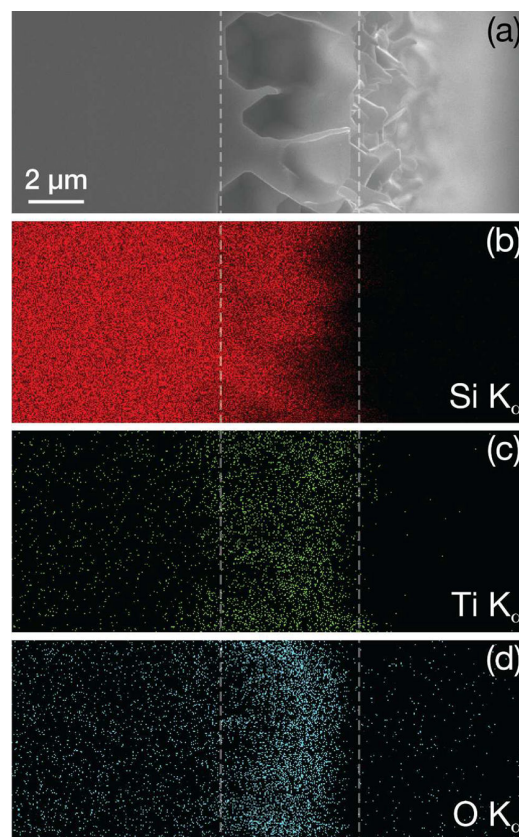


Figure 5. (a) SEM cross section of a porous Si layer after ALD of TiO_2 ($N = 1400$ cycles) and corresponding EDX mapping of the same area for (b) Si $K\alpha$, (c) Ti $K\alpha$, and (d) O $K\alpha$ peaks.

the presence of conformal titania and reveals that the TiO_2 layer is located evenly in the porous layer. It is indeed observed that while Si could be detected on the whole surface, Ti and O are mostly present in the porous layer. As expected, the Si concentration is found constant for the “bulk” silicon and decreased in the porous area due to the lower density of this material. Conversely, almost no Ti and O are detected on the

bulk part but increased considerably in the porous layer, confirming that TiO_2 was deposited on the whole porous layer.

In order to improve the TiO_2 crystallinity and conductivity, the surfaces were annealed in air at 450 °C for 2 h after the coating. XRD analyses performed before and after the thermal treatment are shown in Figure 6. The absence of diffraction

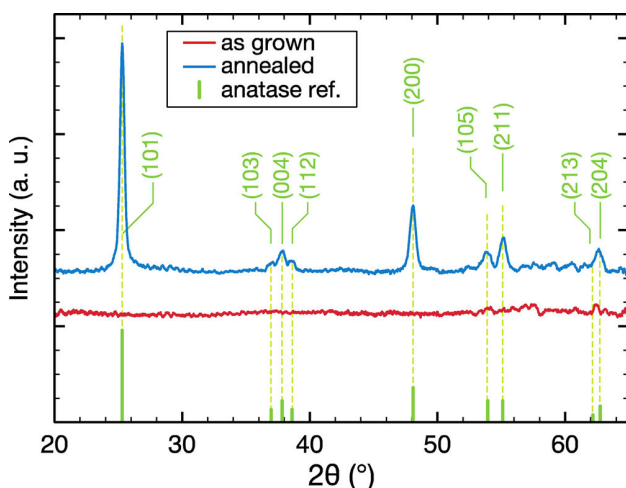


Figure 6. XRD diagrams of a porous silicon surface after deposition of TiO_2 by ALD (red) and after thermal annealing at 450 °C in air for 2 h (blue). The green lines represent the position of the TiO_2 anatase peaks (JCPDS # 00-021-1271).

peaks on the sample analyzed directly after ALD suggests that the as-grown films were amorphous. Note that the Si (100) peak originating from the substrate is not visible on the XRD diagram because it is out of the scanned angle range. Inversely, the characteristic diffraction peaks of anatase clearly appear after annealing. It indicates that the thermal treatment effectively crystallized the TiO_2 thin film. This was already observed on flat Si after annealing at slightly higher temperatures.⁴⁹ No peak related to the rutile phase is observed, which is desirable since anatase exhibits superior electronic properties.⁵⁰

TEM imaging, shown in Figure 7a, clearly shows the sharp interface between the substrate and the deposit. The presence of an ~3 nm thick amorphous SiO_2 layer between the TiO_2 and the Si can be easily noticed, which was likely formed during the first hydrolysis cycles of ALD. Crystalline rows are visible on the TEM image. It confirms the polycrystalline nature of TiO_2 layer when it has been annealed. The selected-area electron

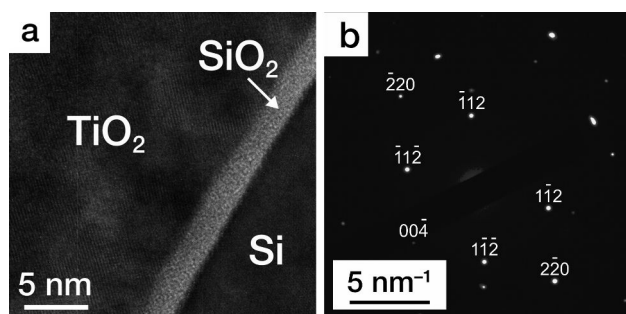


Figure 7. (a) TEM cross section view of the TiO_2 /Si interface after annealing in air at 450 °C for 2 h and (b) SAED of TiO_2 layer.

diffraction (SAED) pattern presented in Figure 7b displays the typical spots corresponding to the single-crystalline anatase phase. It indicates that though the TiO_2 layer is polycrystalline, the crystallite size is in the range of the film thickness (i.e., 20–40 nm). These findings are in line with the previous observations reported by MacDowell et al.⁴⁹ for TiO_2 films grown onto plane Si from TTIP.

Contact Angles and Optical Properties. After the characterization of the morphology and the composition of the bare and the TiO_2 -protected porous silicon surfaces, their physicochemical properties such as their wettability and reflectivity are now discussed. Those parameters are crucial for application in the field of photoelectrochemical water splitting. The wettability of the Si surfaces has been investigated by contact angle measurements, performed directly after each surface treatment, as shown in Figure 8. First, hydrogenated flat

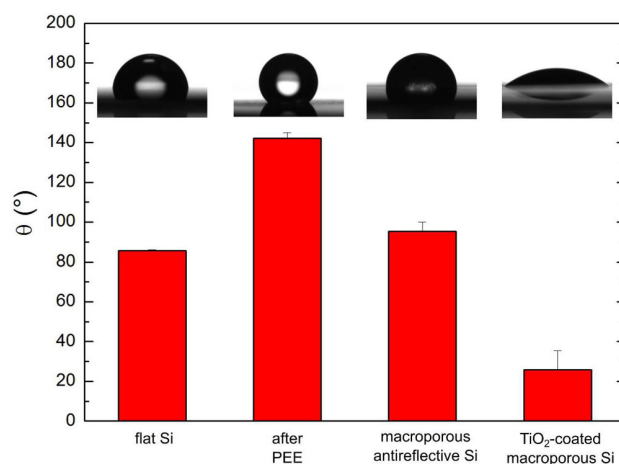


Figure 8. Evolution of the contact angle as a function of the structuration of the surface. Insets are representative photographs of a water droplet on the corresponding surface.

Si exhibits a contact angle of 86°, which is fully consistent with data from the literature.⁵¹ After PEE, the contact angle increases considerably to 142°, revealing the high hydrophobicity of the micro/mesoporous layer. This value evidences that such small pores on Si surfaces inhibit a good permeability of the structure, which is a significant matter for the targeted application. After alkaline etching, the value decreases to 96°, showing that the larger pores considerably improved the wettability. Such a contact angle value can be explained by the change in surface roughness. Nevertheless, FTIR data of the surface after structuration (Figure S5) reveal the presence of Si–H but also Si–O bonds, suggesting that the surfaces were partially oxidized after structuring, which probably have a non-negligible influence on the contact angle value. These data demonstrate that the contact angle of the macroporous samples is considerably lower than the ones obtained for nanostructured Si such as nanoporous Si (142°) or the ones typically reported for Si nanowire arrays (~130°),⁵² sometimes used as photoelectrodes in water. Finally, the contact angle measurements performed on the structured samples protected with the annealed TiO_2 layer show that the coverage of the hydrophobic Si–H moieties by the hydrophilic TiO_2 film considerably increases the wettability which results in a value of contact angle of 26°.

As previously discussed and shown in the insets of Figure 2, the structured surfaces clearly exhibit color changes during their structuring and the resulting macroporous surfaces are matte black, which demonstrates their light trapping properties. In order to gain precise insights on their optical characteristics, reflectance measurements have been performed with flat, bare macroporous and anatase TiO₂-coated macroporous Si surfaces. Whereas the flat Si surface shows a total reflectance comprised between 95% and 43%, reflectance for the bare structured surface is comprised between 34% and 18% (Figure 9). The reflectance of structured Si is therefore decreased by

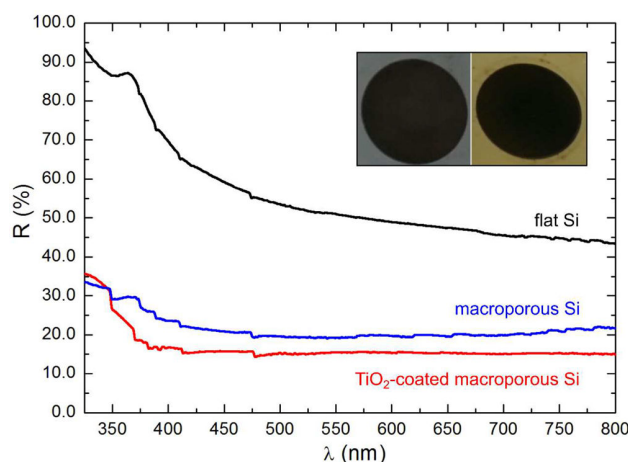


Figure 9. Total reflectance spectra obtained for planar Si (black), bare macroporous Si (blue), and TiO₂-coated macroporous Si (red). Inset: photographs of the bare macroporous Si (left) and the TiO₂-coated macroporous Si (right) (the diameter of the structured Si discs equals 1 cm).

~60%, which proves the significant effect of the Si structuring on the light absorption. Such a decrease in reflectance is in the same range than that previously reported for microstructured arrays comprising micropylramids³⁰ or inverted micropylramid arrays.⁵³ These data clearly demonstrate the light trapping properties of the macroporous surfaces, induced by multiple internal reflections of the incident light. Measurements of the diffuse reflectance allow extracting the specular component, shown in the Supporting Information (Figure S6). These data indicate that the main reflection contribution is due to scattering of incident light at the rough interface, which induced a large diffuse reflectance (~85% of the total reflectance signal). In contrast, the specular reflection is found very low (<5%, Figure S5). Finally, the TiO₂ thin film has a beneficial effect on light absorption and decreases the total reflectance by ~22% with respect to the bare microstructured surface (Figure 9). This effect is thought to be ascribed to destructive optical interferences caused by the light reflection at the air/TiO₂ and TiO₂/Si interfaces.

Taken together, the present results prove that TiO₂-protected macroporous surfaces have a good wettability and high optical absorption with respect to flat Si surfaces. Additionally, no etching of the TiO₂ layer and the Si is observed upon immersion of these surfaces in a 1 M KOH solution, which highlights the protecting effect of the shell layer toward Si oxidation and motivates the use of these surfaces as photoanodes for water oxidation.

Photoassisted Oxidation of Water. The use of structured n-type Si surfaces protected by TiO₂ layers having thicknesses of few tenths of nanometers for water oxidation has been first reported by Yang et al.¹¹ and more recently by Wang et al.,²¹ Ao et al.,¹³ and Lewis et al.,⁵⁴ who all highlighted beneficial effects of using structured instead of planar Si surfaces. Therefore, the present structured surfaces have been tested as photoanodes in 1 M KOH solution. Under simulated sunlight, this tandem surface is expected to oxidize hydroxide ions following the mechanism depicted in Figure 10.^{11,13} The UV

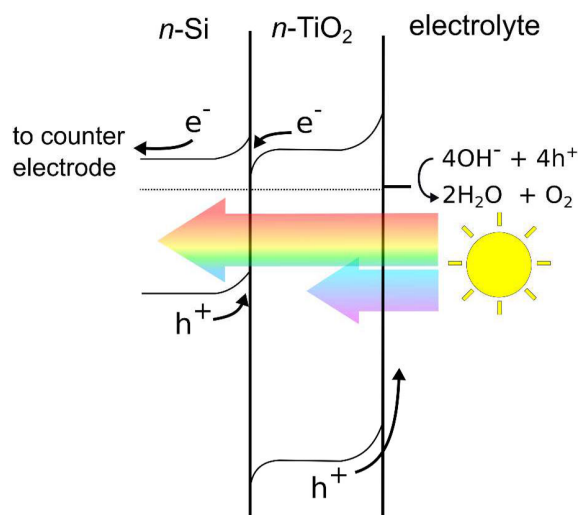


Figure 10. Scheme depicting the band diagram for water oxidation on an irradiated TiO₂-coated n-Si surface.

irradiation absorbed by TiO₂ induces the formation of holes in the valence band that have sufficient energy to oxidize hydroxide ions. The unabsorbed part of the incident light generates electrons in the n-Si conduction band that can reduce water at the counter electrode and holes from the n-Si valence band recombine at the Si/TiO₂ interface with electrons from the TiO₂ conduction band. In addition to the stability caused by the TiO₂ film, a beneficial effect of this dual-absorber interface is the rejection of holes toward the TiO₂/water interface to drive water oxidation.^{11,13} Note that the effect of the SiO₂ layer was, in a first-order approximation, neglected because direct charge tunneling is effective in this scale range.^{9,55}

The performances of the structured photoanodes, irradiated by simulated sunlight, are investigated and compared to a TiO₂-coated flat Si surface using linear sweep voltammetry, as shown in Figure 11. In the dark, very low current densities, in the range of 1 $\mu\text{A cm}^{-2}$, are obtained for both electrodes. In contrast, photocurrents in the range of 10–50 $\mu\text{A cm}^{-2}$ are measured under illumination, indicating that water oxidation effectively occurs at both surfaces. The two curves have a very similar shape to the one previously reported^{11,13,21} but exhibit lower photocurrents. For instance, McDowell et al.⁴⁹ reported a much higher maximum current density but for a photoanode coated with an additional Ni layer that acted as a cocatalyst. Additionally, such differences may be a consequence of both differences in spectra of incident light and features of the deposited TiO₂ layers, for instance, most previous reports used thicker TiO₂ films.

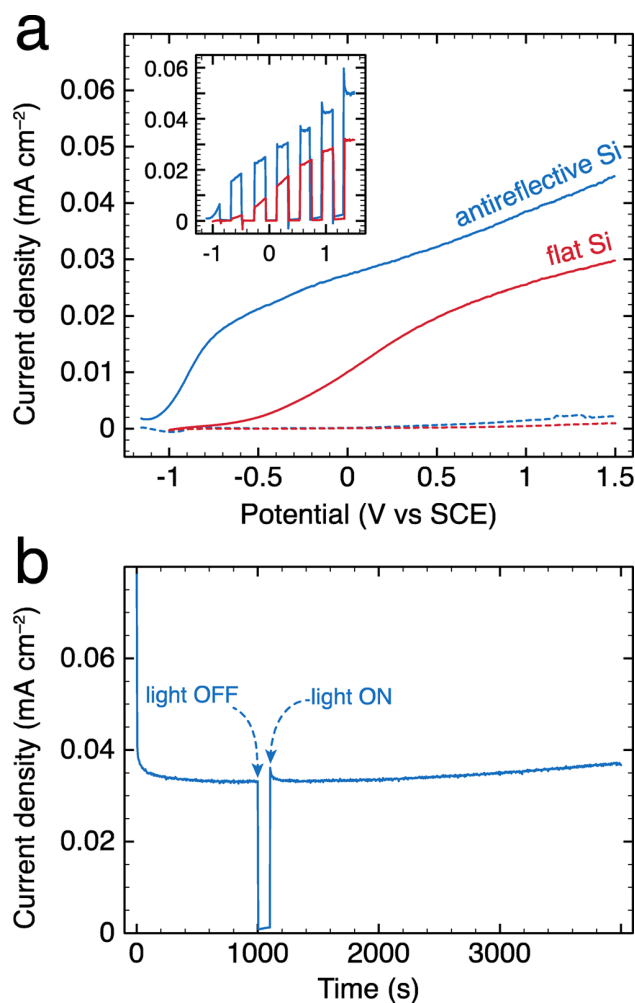


Figure 11. (a) Linear sweep voltammograms in the dark (dashed lines) and under simulated sunlight irradiation (full lines) for the TiO_2 -coated flat Si (red) and TiO_2 -coated antireflective macroporous Si (blue) surfaces. Inset: voltammograms with chopped light. The sweep rate is 20 mV s^{-1} . (b) $J-t$ plot showing the photocurrent density obtained for the TiO_2 -coated macroporous Si surface at 1 V vs SCE for 4000 s . All these curves were obtained in a 1 M KOH aqueous solution.

The curves show clearly that the macroporous silicon had a beneficial effect on water oxidation and led to a 50% increase in photocurrent at 1 V vs SCE . This rise is attributed to the improved absorption of photons in the porous matrix. In addition to this effect, the macroporous surface provided a higher active area that contributes to the photocurrent enhancement and also to the considerable negative shift of onset potential of $\sim 400 \text{ mV}$.^{11,13} Although the surface structuring is generally expected to enhance the electron-hole recombination rate, the curves of Figure 11a clearly indicate that this effect is smaller than the gain obtained by the improved light absorption and the increased surface area. Another important benefit of the TiO_2 coating is the stability that it provides to the Si matrix because silicon is usually highly prone to etch in this medium (*vide supra*). For instance, the etching of uncoated Si surfaces could be readily observed in this electrolyte by the appearance of H_2 bubbles (see eq 1), which is not the case for the coated Si surfaces. The controlled-potential electrolysis performed at 1 V vs SCE , shown in Figure 11b,

demonstrate the high stability of the microstructured coated Si photoanode that could be operated for a duration of more than 1 h with no sign of degradation and a constant photocurrent in 1 M KOH . To sum up, these electrochemical results demonstrate that the surface behaves as a tandem absorber for water oxidation; the use of the antireflective macroporous surfaces as photoanodes leads to improvement in terms of photocurrent and overpotential with respect to planar surfaces. In addition, the TiO_2 conformal layer provides an efficient protection against etching and photocorrosion. Since these results were obtained without the use of cocatalysts, we anticipate that enhancement of the performances will be obtained by the decoration of such surfaces with catalytic metal particles.^{6,12,23,49}

CONCLUSION

We have presented a simple and fast two-step wet process, requiring less than 30 min to microstructure n-type Si. This method consists in prestructuring the flat Si by photoelectrochemical etching and then etching the surface in an alkaline solution, which generates arrays of random macropores. It is shown that these structures give light-trapping properties to the silicon surface. Our approach differentiates from previous reports because our process does not require photolithographic steps or high-vacuum processes,^{13,21,23} and it leads to wide-opened cavities allowing a good penetration of the aqueous electrolyte.^{11,51} Using ALD, the antireflective surfaces are coated with nanometer thick conformal layers of polycrystalline anatase TiO_2 layers that further improved the wettability and the light absorption of the porous surfaces. These TiO_2 -protected Si microstructured surfaces were highly stable in strongly alkaline solutions and could be used as dual-absorber photoanodes for a prolonged time under simulated sunlight. Such photoanode surfaces showed 50% photocurrent enhancements and $\sim 400 \text{ mV}$ negative shift of onset potential for solar energy conversion applications. We think that this report opens a way for further research on this type of Si microstructure, and we are confident that higher performances will soon be obtained by optimizing the Si microstructures and the TiO_2 layer and decorating these arrays with affordable cocatalysts.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsami.6b07350.

Additional SEM pictures of the macroporous Si, evolution of the thickness of the TiO_2 layers with the number of ALD cycles, EDX spectrum of the TiO_2 -coated porous Si, FTIR spectra of the macroporous Si surface, and total, diffuse, and the specular reflectance of the surface at various stages of the surface structuring (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail gabriel.loget@univ-rennes1.fr (G.L.).

*E-mail lionel.santinacci@univ-amu.fr (L.S.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Dr. F. Tessier and Dr. F. Cheviré (University of Rennes 1) are acknowledged for their help with the optical measurements. D. Paris (University of Rennes 1) is acknowledged for fabricating the etching cell, and Dr. Ahmad Fahs (University of Toulon) is acknowledged for EDS measurements. M. Barr and M. Diouf are indebted to the Conseil Régional Provence-Alpes-Côte d'Azur, the CNRS, and Encapsulix SAS for the PhD grants.

■ REFERENCES

- (1) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15729–15735.
- (2) Pinaud, B. A.; Benck, J. D.; Seitz, L. C.; Forman, A. J.; Chen, Z.; Deutsch, T. G.; James, B. D.; Baum, K. N.; Baum, G. N.; Ardo, S.; Wang, H.; Miller, E.; Jaramillo, T. F. Technical and Economic Feasibility of Centralized Facilities for Solar Hydrogen Production via Photocatalysis and Photoelectrochemistry. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1983–2002.
- (3) Prévot, M. S.; Sivula, K. Photoelectrochemical Tandem Cells for Solar Water Splitting. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17879–17893.
- (4) Sivula, K.; van de Krol, R. Semiconducting Materials for Photoelectrochemical Energy Conversion. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15010.
- (5) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- (6) Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446–6473.
- (7) Osterloh, F. E. Inorganic Nanostructures for Photoelectrochemical and Photocatalytic Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2294–2320.
- (8) Kang, D.; Kim, T. W.; Kubota, S. R.; Cardiel, A. C.; Cha, H. G.; Choi, K.-S. Electrochemical Synthesis of Photoelectrodes and Catalysts for Use in Solar Water Splitting. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12839–12887.
- (9) Sun, K.; Shen, S.; Liang, Y.; Burrows, P. E.; Mao, S. S.; Wang, D. Enabling Silicon for Solar-Fuel Production. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8662–8719.
- (10) Kenney, M. J.; Gong, M.; Li, Y.; Wu, J. Z.; Feng, J.; Lanza, M.; Dai, H. High-Performance Silicon Photoanodes Passivated with Ultrathin Nickel Films for Water Oxidation. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2013**, *342*, 836–840.
- (11) Hwang, Y. J.; Boukai, A.; Yang, P. High Density n-Si/n-TiO₂ Core/Shell Nanowire Arrays with Enhanced Photoactivity. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 410–415.
- (12) Chen, Y. W.; Prange, J. D.; Dühnen, S.; Park, Y.; Gunji, M.; Chidsey, C. E. D.; McIntyre, P. C. Atomic Layer-Deposited Tunnel Oxide Stabilizes Silicon Photoanodes for Water Oxidation. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 539–544.
- (13) Ao, X.; Tong, X.; Sik Kim, D.; Zhang, L.; Knez, M.; Müller, F.; He, S.; Schmidt, V. Black Silicon with Controllable Macropore Array for Enhanced Photoelectrochemical Performance. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 111901.
- (14) Hu, S.; Shaner, M. R.; Beardslee, J. A.; Lichterman, M.; Brunswig, B. S.; Lewis, N. S. Amorphous TiO₂ Coatings Stabilize Si, GaAs, and GaP Photoanodes for Efficient Water Oxidation. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2014**, *344*, 1005–1009.
- (15) Lin, Y.; Battaglia, C.; Boccard, M.; Hettick, M.; Yu, Z.; Ballif, C.; Ager, J. W.; Javey, A. Amorphous Si Thin Film Based Photocathodes with High Photovoltage for Efficient Hydrogen Production. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5615–5618.
- (16) Wang, T.; Luo, Z.; Li, C.; Gong, J. Controllable Fabrication of Nanostructured Materials for Photoelectrochemical Water Splitting via Atomic Layer Deposition. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7469–7484.
- (17) Santinacci, L. ALD for Photoelectrochemical Water Splitting. In *Atomic Layer Deposition in Energy Conversion Applications*; Bachmann, J., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2016.
- (18) Barr, M. K. S.; Assaud, L.; Wu, Y.; Laffon, C.; Parent, P.; Bachmann, J.; Santinacci, L. Engineering a Three-Dimensional, Photoelectrochemically Active P-NiO/i-Sb₂S₃ Junction by Atomic Layer Deposition. *Electrochim. Acta* **2015**, *179*, 504–511.
- (19) Hill, J. C.; Landers, A. T.; Switzer, J. A. An Electrodeposited Inhomogeneous Metal-Insulator-Semiconductor Junction for Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 1150–1155.
- (20) Ahn, H. S.; Bard, A. J. Single-Nanoparticle Collision Events: Tunneling Electron Transfer on a Titanium Dioxide Passivated N-Silicon Electrode. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 13753–13757.
- (21) Shi, J.; Hara, Y.; Sun, C.; Anderson, M. A.; Wang, X. Three-Dimensional High-Density Hierarchical Nanowire Architecture for High-Performance Photoelectrochemical Electrodes. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3413–3419.
- (22) Liu, C.; Tang, J.; Chen, H. M.; Liu, B.; Yang, P. A Fully Integrated Nanosystem of Semiconductor Nanowires for Direct Solar Water Splitting. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2989–2992.
- (23) Boettcher, S. W.; Warren, E. L.; Putnam, M. C.; Santori, E. A.; Turner-Evans, D.; Kelzenberg, M. D.; Walter, M. G.; McKone, J. R.; Brunswig, B. S.; Atwater, H. A.; Lewis, N. S. Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Using Si Microwire Arrays. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1216–1219.
- (24) Liu, X.; Coxon, P. R.; Peters, M.; Hoex, B.; Cole, J. M.; Fray, D. J. Black Silicon: Fabrication Methods, Properties and Solar Energy Applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3223–3263.
- (25) Rey, B. M.; Elnathan, R.; Dittcovski, R.; Geisel, K.; Zanini, M.; Fernandez-Rodriguez, M.-A.; Naik, V. V.; Frutiger, A.; Richtering, W.; Ellenbogen, T.; Voelcker, N. H.; Isa, L. Fully Tunable Silicon Nanowire Arrays Fabricated by Soft Nanoparticle Templating. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 157–163.
- (26) Mavrokefalos, A.; Han, S. E.; Yerci, S.; Branham, M. S.; Chen, G. Efficient Light Trapping in Inverted Nanopyramid Thin Crystalline Silicon Membranes for Solar Cell Applications. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2792–2796.
- (27) Zhu, J.; Yu, Z.; Burkhard, G. F.; Hsu, C.; Connor, S. T.; Xu, Y.; Wang, Q.; McGehee, M.; Fan, S.; Cui, Y. Optical Absorption Enhancement in Amorphous Silicon Nanowire and Nanocone Arrays. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 279–282.
- (28) Wu, C.; Crouch, C. H.; Zhao, L.; Carey, J. E.; Younkin, R.; Levinson, J. A.; Mazur, E.; Farrell, R. M.; Gothoskar, P.; Karger, A. Near-Unity below-Band-Gap Absorption by Microstructured Silicon. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1850–1852.
- (29) Langner, A.; Müller, F.; Gösele, U. Molecular- and Nano-Tubes. In *Molecular and Nanotubes*; Hayden, O., Nielsch, K., Eds.; Springer: Boston, MA, 2011; pp 431–460.
- (30) Ding, Q.; Zhai, J.; Cabán-Acevedo, M.; Shearer, M. J.; Li, L.; Chang, H.; Tsai, M.; Ma, D.; Zhang, X.; Hamers, R. J.; He, J.-H.; Jin, S. Designing Efficient Solar-Driven Hydrogen Evolution Photocathodes Using Semitransparent MoQCl₂ (Q = S, Se) Catalysts on Si Micropylar Arrays. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6511–6518.
- (31) Oh, J.; Deutsch, T. G.; Yuan, H.; Branz, H. M. Nanoporous Black Silicon Photocathode for H₂ Production by Photoelectrochemical Water Splitting. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1690–1694.
- (32) Oh, I.; Kye, J.; Hwang, S. Enhanced Photoelectrochemical Hydrogen Production from Silicon Nanowire Array Photocathode. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 298–302.
- (33) Huang, Z.; Geyer, N.; Werner, P.; de Boer, J.; Gösele, U. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 285–308.
- (34) Li, X.; Xiao, Y.; Bang, J. H.; Lausch, D.; Meyer, S.; Miclea, P.-T.; Jung, J.-Y.; Schweizer, S. L.; Lee, J.-H.; Wehrspohn, R. B. Upgraded Silicon Nanowires by Metal-Assisted Etching of Metallurgical Silicon: A New Route to Nanostructured Solar-Grade Silicon. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3187–3191.
- (35) Santinacci, L.; Gonçalves, A.-M.; Simon, N.; Etcheberry, A. Electrochemical and Optical Characterizations of Anodic Porous N-InP(100) Layers. *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 878–888.

- (36) Aghaee, M.; Maydannik, P. S.; Johansson, P.; Kuusipalo, J.; Creatore, M.; Homola, T.; Cameron, D. C. Low Temperature Temporal and Spatial Atomic Layer Deposition of TiO_2 Films. *J. Vac. Sci. Technol., A* **2015**, *33*, 041512.
- (37) Sailor, M. J. Preparation of Micro-, Meso-, and Macro-Porous Silicon Layers. In *Porous Silicon in Practice*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2011; pp 43–76.
- (38) Lehmann, V. Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in N-Type Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 653.
- (39) Albu-Yaron, A.; Bastide, S.; Maurice, J. L.; Lévy-Clément, C. Morphology of Porous N-Type Silicon Obtained by Photoelectrochemical Etching II. *J. Lumin.* **1993**, *57*, 67–71.
- (40) Lévy-Clément, C. Morphology of Porous N-Type Silicon Obtained by Photoelectrochemical Etching. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 958.
- (41) Zhang, X. G. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*; Kluwer Academic Publishers: Boston, MA, 2004.
- (42) Bell, T. E.; Gennissen, P. T. J.; DeMunter, D.; Kuhl, M. Porous Silicon as a Sacrificial Material. *J. Micromech. Microeng.* **1996**, *6*, 361–369.
- (43) Weisse, J. M.; Lee, C. H.; Kim, D. R.; Cai, L.; Rao, P. M.; Zheng, X. Electroassisted Transfer of Vertical Silicon Wire Arrays Using a Sacrificial Porous Silicon Layer. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4362–4368.
- (44) Bressers, P.; Kelly, J. J.; Gardeniers, J. G. E.; Elwenspoek, M. Surface Morphology of P-Type (100)silicon Etched in Aqueous Alkaline Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1744–1750.
- (45) Ritala, M.; Leskela, M.; Niinisto, L.; Haussalo, P. Titanium Isopropoxide as a Precursor in Atomic Layer Epitaxy of Titanium Dioxide Thin Films. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1174–1181.
- (46) Aarik, J.; Aidla, A.; Uustare, T.; Ritala, M.; Leskelä, M. Titanium Isopropoxide as a Precursor for Atomic Layer Deposition: Characterization of Titanium Dioxide Growth Process. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *161*, 385–395.
- (47) Ritala, M.; Leskelä, M.; Nykänen, E.; Soininen, P.; Niinistö, L. Growth of Titanium Dioxide Thin Films by Atomic Layer Epitaxy. *Thin Solid Films* **1993**, *225*, 288–295.
- (48) Xie, Q.; Musschoot, J.; Deduytsche, D.; Van Meirhaeghe, R. L.; Detavernier, C.; Van den Berghe, S.; Jiang, Y.-L.; Ru, G.-P.; Li, B.-Z.; Qu, X.-P. Growth Kinetics and Crystallization Behavior of TiO_2 Films Prepared by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, H688.
- (49) McDowell, M. T.; Lichterman, M. F.; Carim, A. I.; Liu, R.; Hu, S.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S. The Influence of Structure and Processing on the Behavior of TiO_2 Protective Layers for Stabilization of N-Si/ TiO_2 /Ni Photoanodes for Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 15189–15199.
- (50) Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. TiO_2 Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2904–2939.
- (51) Coffinier, Y.; Piret, G.; Das, M. R.; Boukherroub, R. Effect of Surface Roughness and Chemical Composition on the Wetting Properties of Silicon-Based Substrates. *C. R. Chim.* **2013**, *16*, 65–72.
- (52) Piret, G.; Galopin, E.; Coffinier, Y.; Boukherroub, R.; Legrand, D.; Slomianny, C. Culture of Mammalian Cells on Patterned Superhydrophilic/superhydrophobic Silicon Nanowire Arrays. *Soft Matter* **2011**, *7*, 8642.
- (53) Chen, H.-Y.; Lu, H.-L.; Ren, Q.-H.; Zhang, Y.; Yang, X.-F.; Ding, S.-J.; Zhang, D. W. Enhanced Photovoltaic Performance of Inverted Pyramid-Based Nanostructured Black-Silicon Solar Cells Passivated by an Atomic-Layer-Deposited Al_2O_3 Layer. *Nanoscale* **2015**, *7*, 15142–15148.
- (54) Shaner, M. R.; McDowell, M. T.; Pien, A.; Atwater, H. A.; Lewis, N. S. Si/ TiO_2 Tandem-Junction Microwire Arrays for Unassisted Solar-Driven Water Splitting. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, H261–H264.
- (55) Jiménez-Molinos, F.; Gámiz, F.; Palma, A.; Cartujo, P.; López-Villanueva, J. A. Direct and Trap-Assisted Elastic Tunneling through Ultrathin Gate Oxides. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 5116.

Atomic Layer Deposition from Dissolved Precursors

Yanlin Wu,[†] Dirk Döhler,[†] Maïssa Barr,[‡] Elina Oks,[‡] Marc Wolf,[‡] Lionel Santinacci,[‡] and Julien Bachmann^{*,†,‡}

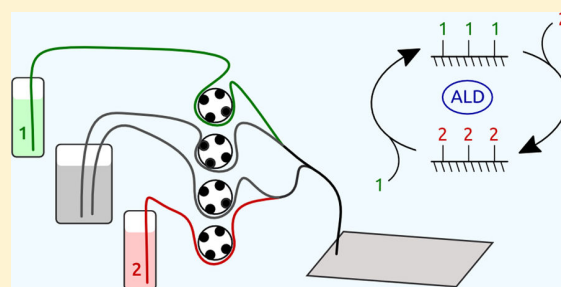
[†]Department of Chemistry and Pharmacy, Friedrich-Alexander University of Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1, D–91058 Erlangen, Germany

[‡]CNRS, CINaM UMR 7325, Aix Marseille Université, F–13288 Marseille, France

[‡]Departments of Chemistry and Physics, University of Hamburg, Sedanstrasse 19, D–20146 Hamburg, Germany

S Supporting Information

ABSTRACT: We establish a novel thin film deposition technique by transferring the principles of atomic layer deposition (ALD) known with gaseous precursors toward precursors dissolved in a liquid. An established ALD reaction behaves similarly when performed from solutions. “Solution ALD” (sALD) can coat deep pores in a conformal manner. sALD offers novel opportunities by overcoming the need for volatile and thermally robust precursors. We establish a MgO sALD procedure based on the hydrolysis of a Grignard reagent.



KEYWORDS: Atomic layer deposition, LBL, SILAR, thin films, magnesium oxide, microfluidic

Atomic layer deposition, or ALD, is a thin film deposition technique based on self-limiting surface chemistry.^{1,2} In ALD, the solid surface is exposed in alternating manner to two (or more) gaseous reagents, or precursors, each of which adsorbs irreversibly by reacting with the chemically reactive groups on the surface. Because at each step the reaction stops after all available surface groups have been occupied, the amount of material deposited is not limited by the dosage of precursors. Instead, each pair of consecutive reactions results in the deposition of a well-defined solid thickness and can be repeated in a cyclic manner. Overall, the film thickness only depends on the number of ALD cycles performed. One outstanding consequence of this self-limiting property is the capability of the technique to coat nonplanar substrates, in particular highly porous ones.^{3–7}

To date, ALD has been applied successfully to the deposition of fluorescent materials in displays, high- κ dielectrics, passivating layers in solar cells, as well as many other noncommercial device layers. A large fraction of the periodic table can be deposited as oxides by ALD, whereas some sulfides, nitrides, selenides, and elemental noble metals are also known ALD materials.¹ Organic building blocks have been used in ALD-like depositions to generate “molecular layer deposition” or MLD, albeit with limited generality. Currently, the range of ALD-grown materials is limited by the availability of ALD precursors: in particular, precursors not only need to be highly reactive and specific, but also they have to generate sufficient vapor pressure below their decomposition temperature. Indeed, ALD has always been considered a deposition method from the gas phase exclusively. This is due in part to historical reasons, given that early ALD scientists originated

from the CVD (chemical vapor deposition) and MBE (molecular beam epitaxy) communities.^{8,9}

We now propose to complement this ALD from the gas phase, or gALD, with ALD from liquid solutions of precursors, or sALD.

Indeed, the characteristics of ALD as described earlier (complementary, self-limiting surface reactions) are not explicitly limited to gaseous reagents. Therefore, we contend that these reaction principles can be transferred to the dissolved phase. In fact, some surface treatment methods exist that base on related ideas. The “layer-by-layer” (LBL) growth of polymer films uses alternating exposures of the substrate to two solutions of oppositely charged polyelectrolytes.^{10–12} At each step, the amount deposited is approximately defined by a local electrostatic balance. In a completely different field of research, “quantum dot” nanocrystals (typically of the II–VI semiconductors) have been overcoated with a wide-bandgap layer by “successive ionic layer adsorption and reaction” (SILAR), whereby the quantum dot suspension is exposed to alternating solutions of two salts resulting in a shell of the desired binary compound, if the driving force for its formation is sufficient.^{13,14} In practice, SILAR has been limited to a few cycles only. Finally, electrochemical ALD has long been known and exploits underpotential deposition of two elements in alternating, repeating manner.^{15,16} The method is limited in terms of materials achievable and the thickness to be reached via repeated electrolyte changes.

Received: April 13, 2015

Revised: September 23, 2015

Published: September 29, 2015

These three methods confirm that the “self-limiting” growth of binary compounds is possible from dissolved precursors as well as in gALD, but they lack generality and practicality. In the current paper, we introduce solution ALD (sALD) as a method as general and practical as gALD: (1) we develop a setup for sALD and find appropriate experimental parameters; (2) we demonstrate the similarity of sALD with gALD for a known reaction; (3) we develop an sALD reaction that is impossible to perform in regular ALD; and (4) we characterize an sALD deposition in deep pores.

In regular ALD, gaseous precursors are brought into the reaction chamber (which contains the substrate under vacuum conditions) via a set of computer-controlled valves. Handling liquids instead of gases is possible with much simpler, less expensive equipment available in any chemical synthesis laboratory, namely Schlenk glassware. The dosage of precursors, which are defined in gALD by the temperature of the precursor bottles and the duration of the valve opening, can be set in sALD with solution concentration and liquid volumes determined by pumps such as syringe pumps or peristaltic pumps. We choose the latter for cost reasons and for their capability of handling unlimited amounts of liquid. The vision presented in Figure 1 is that four peristaltic pumps connected

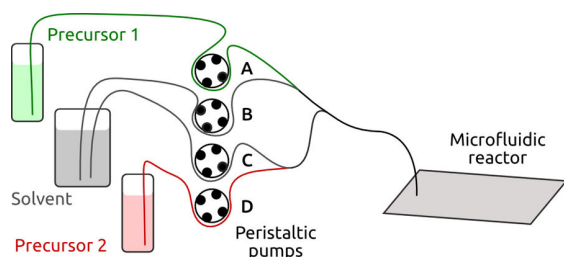


Figure 1. Principle view of the sALD setup. Four peristaltic pumps (labeled A through D) deliver the precursors and solvent to the microfluidic reaction chamber in alternating manner. The delivery of solvent into the lines A and D prevents the direct contact between both precursors.

to both precursor solutions and a pure solvent container deliver the liquids in alternating manner into a microfluidic chamber containing the substrate to be coated. The pulse and pump times defined in gALD are replaced by durations of pump A or D function (precursor 1 or 2 pulse) and of pump B and C function (solvent purge), respectively.¹⁷

Both precursors and solvent are brought into a single tube delivering the liquid to the reaction chamber. The geometry of the tube system is designed in a way such that both precursor solutions cannot come in contact with each other. This is the reason for the presence of two solvent lines flushing a segment of tube from precursor 1 and precursor 2 after each pulse. We note that the geometry of the tubes affects the results of the sALD procedures or that it must be accounted for when defining the other experimental parameters. Indeed, long segments of tube make it necessary to increase the durations of pulses and purges, whereas very short segments may bear the risk of back-diffusion of precursors, if the liquid were to stay immobile for long times.

We designed two distinct chambers for planar and porous substrates (Figure 2). In the former case, the precursor solutions are flown over the sample, and in the latter, they are forced to flow through the pores. The planar chamber consists of a milled Teflon plate defining a recessed area (gray color in

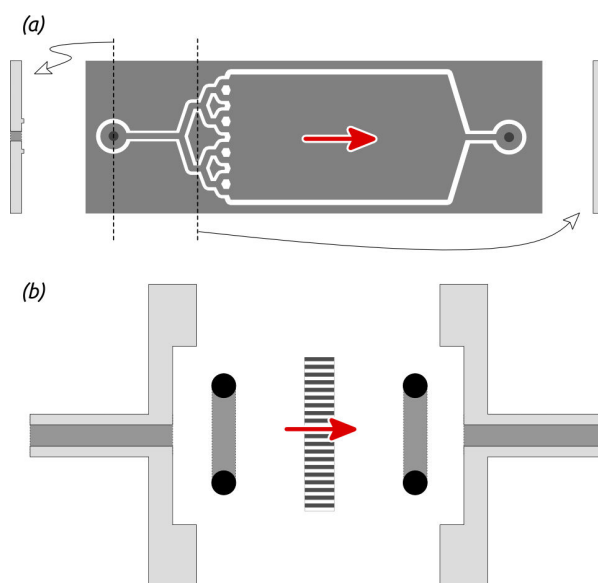


Figure 2. Schemes of sALD sample chambers. (a) Teflon chamber based on “flow-by” of a planar sample. A top view is presented in the center along with two cross-sections. The total length of the Teflon plate is 7.6 cm, whereas the height and thickness of the walls are 1 mm. (b) Stainless steel chamber for “flow-through” of nanoporous samples (sketched in the center with pores not on scale), presented in cross-section. The red arrow represents the direction of liquid flow.

Figure 2a) surrounded by walls of 1 mm height. The sample (a fragment of Si wafer) is placed in the recess, and the chamber is closed by a microscope slide clamped onto the Teflon plate. The liquids are brought by the tube system into the sample chamber via a bore hole at one extremity, they then flow toward the other extremity (from left to right on Figure 2a), and they finally exit the chamber via another bore hole. A branched geometry of channels near the chamber entrance allows for a most uniform, laminar flow across the chamber. Nanoporous samples could not be coated conformally in this “flow-by” chamber due to the slow diffusion into deep pores. Therefore, we opt for a “flow-through” design in which the sample sealed by two O-rings is clamped between two plates carrying the tube connections (Figure 2b). Care must be taken to minimize the volume of liquid contained between plate and sample since it does not support laminar flow and therefore causes undesired mixing. To prevent excessive pressure upstream of the nanoporous structure, the speed of the peristaltic pumps must be reduced. The pulse and purge durations are increased correspondingly so that the total liquid volumes are maintained.

The first benchmark of our sALD method and setup will be a well-established ALD reaction. We will first demonstrate the self-limiting behavior characteristic of ALD and compare the growth rate with that known for the gas-phase process.

We focus on the hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide, $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, a reaction that has been used in the gas phase between room temperature and approximately 200 °C.^{18–20} By using diethyl ether solutions and the standard parameters listed in Table S1 in the Supporting Information, a series of samples (Si wafers with thermal oxide layer) treated with increasing numbers of TiO_2 sALD cycles at room temperature deliver a growth line presented in Figure 4, panel a. The least-squares regression line cuts the origin within uncertainty ($R^2 > 0.99$), indicating the absence of nucleation inhibition. The growth rate

is 0.3 Å per cycle, well within the (rather broad) range of TiO_2 gALD growth rates reported in literature precedents.^{18–20} The films are amorphous and have a somewhat higher roughness than their gALD counterparts, as shown by transmission electron micrographs (TEM) of thin sample slices (Figure 3).

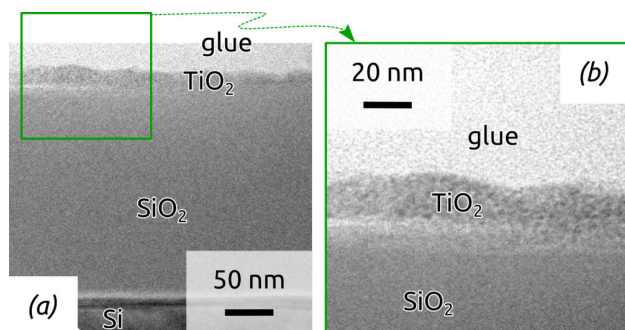


Figure 3. Transmission electron micrographs of a thin TiO_2 film grown by sALD on a Si wafer with 200 nm of thermal SiO_2 . The identity of the individual phases observed is labeled. The region framed in panel a is presented at a higher magnification in panel b.

Crucial for the definition of ALD chemistry is the characterization of growth rate as it depends on precursor dosage. An ALD cycle must consist of individual surface reactions that stop on their own after having covered the full surface with an adlayer. Thus, beyond a certain minimal precursor dosage necessary for reaching full monolayer coverage, the deposition rate must be independent of dosage. This has been the gold standard of novel gALD reactions to date.^{21,22} This property is found in our TiO_2 sALD reaction as well. Figure 4, panel b demonstrates that, all other parameters being kept equal to the values from Table S1, surface saturation by $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ is achieved at approximately $t_1 = 10$ s. Shorter pulses deliver too little $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ for full coverage, and excess $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ does not increase the amount deposited at each cycle.

The chemical identity of the films is characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Figure 5). The O 1s region (Figure 5a) contains exactly two components, associated with TiO_2 and the wafer's thermal SiO_2 , at 530.0 and 532.3 eV, respectively. The Ti 2p region only consists of the $2p_{3/2}/2p_{1/2}$ doublet of stoichiometric TiO_2 at 464.3 and 458.6 eV,^{23,24} also observed with gALD TiO_2 films.^{23,24} Thus, the XPS data are consistent with pure TiO_2 .

To demonstrate the advantage of our novel sALD method in terms of being able to use inexpensive and highly reactive but nonvolatile precursors, we now turn to magnesium oxide. This interesting dielectric is typically deposited by gALD from bis(ethylcyclopentadienyl)magnesium (or the parent Cp_2Mg) and dioxygen (or ozone or water).^{25,26} Grignard reagents, RMgX (with R an alkyl group and X a halide), have long been established in organometallic chemistry as highly hydrolytically reactive and cost-effective reagents. In fact, the molar price of EtMgCl is about 1/100 that of $(\text{EtCp})_2\text{Mg}$. However, the aggregation behavior of Grignard reagents makes them impossible to use in gALD. They do not exist as isolated, unsolvated molecules and decompose before vaporizing.

Our novel MgO sALD reaction displays particularly well-behaved and advantageous characteristics. The ellipsometry data (Figure 6) evidence that the film obtained from $\text{EtMgCl} + \text{H}_2\text{O}$ by sALD consists of pure MgO . We note that all

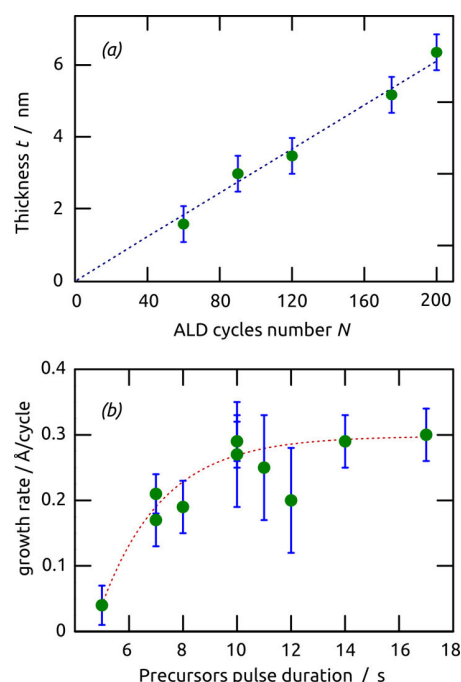


Figure 4. Typical ALD characteristics of a gALD process transferred into sALD: the hydrolysis of $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ to TiO_2 . (a) The solid film thickness (measured by spectroscopic ellipsometry on a silicon wafer with 200 nm thermal oxide) increases in direct proportionality to the number of sALD cycles performed. The blue dotted curve is a least-squares linear fit. (b) The growth rate (quantified as growth per cycle) saturates at a certain precursor dosage, after which it remains constant, reflecting the self-limiting characteristic of the sALD process. Note that the pulse durations are kept identical for $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ and H_2O so that a simultaneous variation of the dosage of both precursors is presented. The experimental uncertainty of ± 0.5 nm on spectroscopic ellipsometry measurements is indicated by blue error bars. The red dotted line is a least-squares exponential fit.

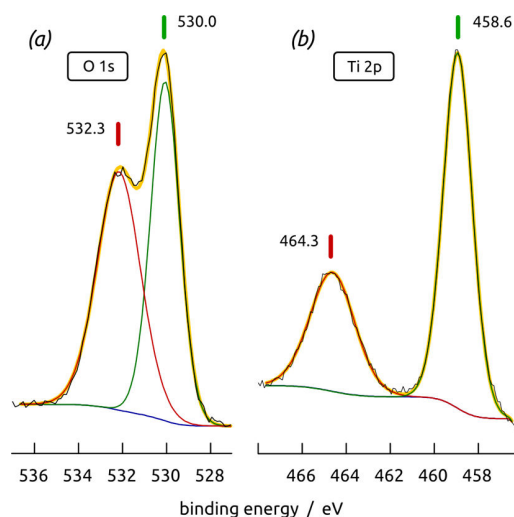


Figure 5. XPS of an sALD TiO_2 film on an Si/ SiO_2 substrate: (a) O 1s region, (b) Ti 2p region. Black, experimental data points; blue, background; red and green, individual components; yellow, fit curve. The energies of the peaks are given on the graphs.

conceivable byproducts of the reactions (EtH , EtOH , and HCl) are soluble in Et_2O at the concentrations relevant here, as

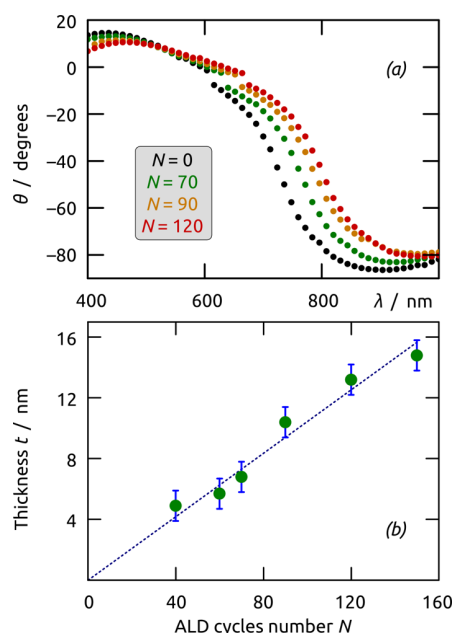


Figure 6. Characteristics of MgO sALD from EtMgCl + H₂O (at room temperature in Et₂O). (a) Spectroscopic ellipsometry traces (orientation $\theta(\lambda)$) of one Si/SiO₂ wafer submitted to increasing numbers N of sALD cycles, evidencing the systematic film thickness increase. (b) Growth curve determined from the ellipsometry data, evidencing the linear behavior with 1 Å per cycle growth rate. The experimental uncertainty on film thickness is ± 1 nm.

opposed to the solid MgO. The saturated growth is highly linear ($R^2 > 0.99$), presents no nucleation inhibition, and occurs at a high rate of 1 Å per cycle. This growth rate, albeit high, is similar to the values previously reported in gALD processes.^{25,26} It also can be expected based on the small size of the ligands on the inorganic center.

The self-limiting (ALD) behavior of the reaction is demonstrated by the graphs determining the influence of the precursors' concentration and the pulse duration on the deposition rate, Figure 7. The concentrations of EtMgCl and water can be varied between 5 mM and 20 mM, and the pulse durations between 1 and 10 s, without any change in the growth rate. Thus, the reaction is highly robust in our set of experimental conditions.

One unique capability of ALD, which is directly related to its self-limiting surface chemistry, is its capability to coat deep pores in a conformal manner.^{3–7} This is also of particular importance for applications based on interfaces of large geometric area.²⁷ For example, we have recently exploited gALD-grown silica layers toward negative lithium ion battery electrode materials after thermal reduction to elemental Si.²⁸ In gALD, we had circumvented the relative inertness of the Si–O bond by a three-step reaction scheme involving an aminoalkyl-functionalized silicon precursor, water, and ozone.²⁹ However, the use of halide precursors, which is hazardous in gALD due to the corrosive nature of HCl gas, can simplify ALD chemistry in the sALD concept. Thus, we use HSiCl₃ and water as the precursors for silica sALD, and we will apply the reaction to “anodic” nanoporous oxide substrates. The substrates were made in-house and feature pores of approximately 300 nm diameter and 30 μ m length.

First of all, the growth rate of the HSiCl₃ + H₂O reaction was determined by ellipsometry on a planar Si wafer (Figure 8a) to

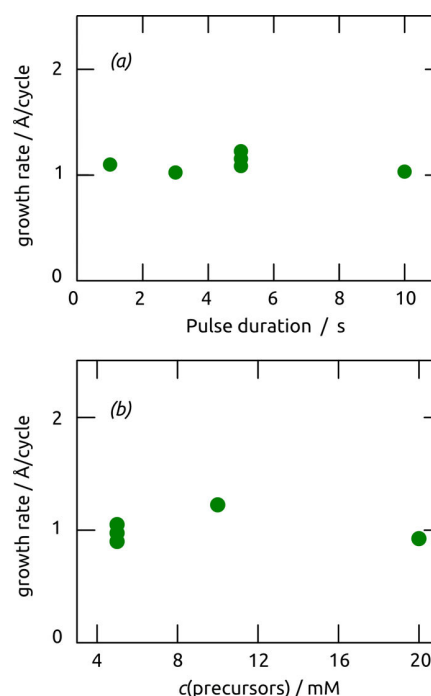


Figure 7. Experimental dosage-growth behavior of the MgO sALD reaction EtMgCl + H₂O. The growth rate is independent of both the (a) precursor concentrations and (b) pulse durations, two distinct ways of varying the dosage. In this study, we have varied the concentrations of both precursors and both pulse durations simultaneously.

approximately 1.7 Å per cycle. This quite large value is comparable to cases reported using SiCl₄ + H₂O in gALD.^{30,31} Further, we demonstrate the self-limiting property of the reaction (growth rate independence on precursor dosage) in nanoporous samples. The silica amount was quantified near the center of the 30- μ m thick membrane by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) in a scanning electron microscope (SEM) as the intensity ratio between the Si and Al peaks (whereby the Al signal stemming from the matrix serves as internal standard). Figure 8, panel b, reports this ratio, normalized to the number of sALD cycles performed (f_{SiAl}), for three distinct concentrations of trichlorosilane and water. We observe the same saturating behavior as on planar samples, albeit at larger concentrations. This is logical given the significantly larger surface area to be coated.

The morphology of the deposit is observed in SEM, Figure 9, panels a and b. A top view of a nanoporous alumina membrane after sALD treatment is presented in Figure 9, panel a, and demonstrates a very clean sample. This proves that no silica is obtained via uncontrolled direct reaction between dissolved precursors (such direct reaction, considered “chemical vapor deposition” (CVD) in gas-phase conditions, would generate large particles retained on top of the pores in a sort of filtration effect). In higher magnification (inset), small particles of a few tens of nanometers appear on the inner pore walls. Such particles certainly do not correspond to the typical schematic presentation of ALD, in which perfect monolayers added sequentially result in a smooth, continuous film.¹ However, gALD often also yields particles as a consequence of hindered nucleation.^{1,32–35} In that respect, the results obtained here with sALD are not different from those of gALD.

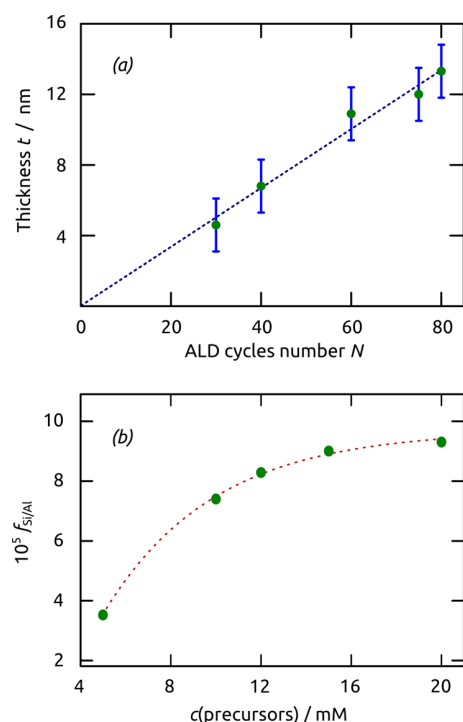


Figure 8. Characteristics of the sALD silica reaction from HSiCl_3 and H_2O . (a) Growth rate ($1.7 \text{ \AA}$ per cycle) determined by spectroscopic ellipsometry on planar Si wafer pieces. The dotted blue line is a least-squares linear fit. (b) Self-limiting surface chemistry behavior observed in the middle of “anodic” nanoporous samples as a function of precursor dosage. The parameter $f_{\text{Si/Al}}$ quantifying the growth rate is defined in the text. The dotted red line is a least-squares exponential fit.

The ALD material can be observed all along the pore length in cross-section (Figure 9b): they generate a certain roughness, which is absent in SEM observations of untreated pores. A further demonstration of the deposit's homogeneity along the depth axis is provided by EDX profiles. Figure 9, panel c displays the integrated EDX signals at the Al and Si $K\alpha$ edges on an arbitrary scale (the Si signal was magnified to become comparable with that of Al). The Si signal, albeit weak and noisy, is nonzero over the full pore length and follows the curve for Al, which can be considered as an internal standard. The large signal near the right-hand pore extremity is a measurement artifact due to sample edge effects.

Thus, our sALD method is capable of coating deep pores (aspect ratio 100:1) with a thin layer of conformal thickness. This feature is not only interesting for applications, but also it is a further experimental demonstration of the self-limiting behavior (ALD nature) of the coating technique. Deviations from the perfect self-limiting surface chemistry result in a thickness decrease from top to bottom of the pores, and often to a thick continuous layer of deposit on top of the pore openings.

No undesired remnants of chlorides in the deposited solid can be observed by X-ray spectroscopy (Figure 10a). Only the expected elements Si, O, and Al appear (in addition to P from phosphoric acid anodization, C from surface contamination, and Cu and Ag from the sample holder). We attribute the Na signal to residual traces of salts in the solvent dried over the metal. In the as-prepared sample, the infrared spectrum (Figure 10b, top curve) is dominated by the prominent double peak of

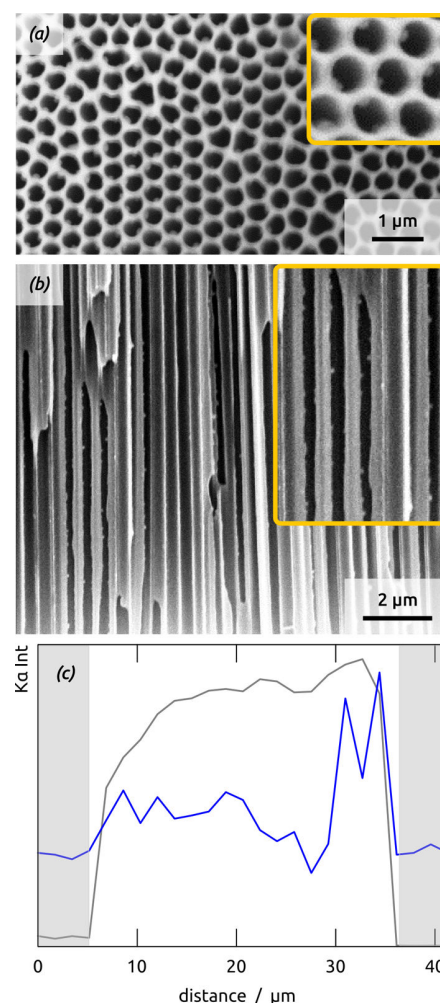


Figure 9. SEM investigation of nanoporous “anodic” samples coated with silica sALD. (a) Top SEM view showing that pores are not clogged; the more highly magnified inset reveals small silica particles. (b) Cross-section in which the pores appear homogeneously coated. (c) X-ray dispersive element profile of Si (blue) and Al (gray) along the pore length. Data points taken outside the sample are presented on a gray background.

the asymmetric SiOSi stretch (TO and LO modes) in the region $1100\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$,³⁶ together with the OH stretch region with adsorbed water near 3400 cm^{-1} and silanol near 3250 cm^{-1} .^{35,37} A peak near 2250 cm^{-1} corresponds to a Si-bonded hydride stretch and hints at a substoichiometric silica.³⁸ However, adjusting the redox state of the material can be performed by annealing. After 4 h at 400°C in aerobic atmosphere (Figure 10b, lower curve), both the hydrides and the surface silanol groups have disappeared. We note that the presence of hydroxides and hydrides is not a peculiarity of silica sALD, but is a general feature of silica ALD. It has been demonstrated that the removal of hydrides from SiO_2 can only be achieved by performing gALD at elevated temperature (550°C) and in oxidizing conditions (H_2O_2).³⁹ Thus, the need to anneal the film after deposition does not represent an additional disadvantage of sALD.

The XPS data of as-deposited sALD silica films (Figure 11) do not evidence the presence of significant amounts of silanol groups, as the O 1s region of a sALD silica film on sapphire (Figure 11a) only shows two contributions associated with

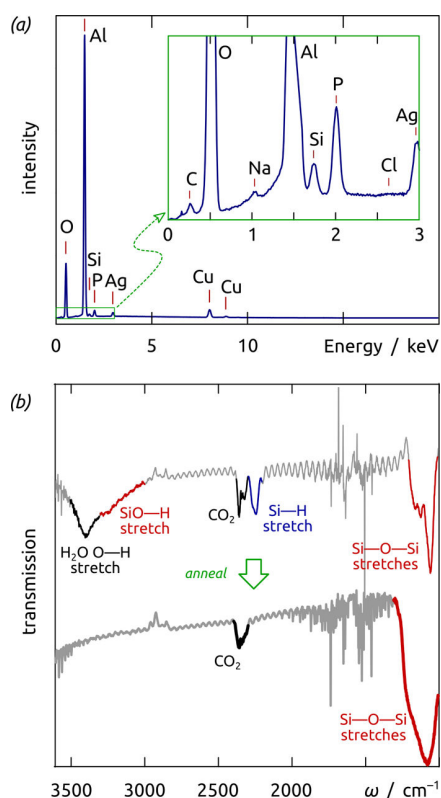


Figure 10. Chemical purity of the sALD silica material deposited on porous anodic alumina templates. (a) Energy-dispersive X-ray analysis (with scaled up section) showing the expected elements Si, O, and Al. P originates from the phosphate ions incorporated upon anodization in phosphoric acid, whereas Cu and Ag are due to the sample holder. The C signal from surface contamination is extremely small, and Cl is absent altogether. (b) Infrared difference spectra (with uncoated anodic template as the reference) of a silica-coated sample before (top thin curve) and after annealing at 400 °C in air (lower, thicker curve). Both spectra display the characteristic double peak of SiOSi stretches, whereas the Si-H and Si-OH initially present are removed upon annealing.

SiO₂ and Al₂O₃ at 532.6 and 530.9 eV, respectively.^{40,41} The Si 2p region (Figure 11b) also displays a single peak after sALD at 102.8 eV. This peak, however, shifts to 103.3 eV upon annealing, which must be associated with the complete oxidation of the silica material also observed in IR spectroscopy (Figure 10).^{40,41}

The macroscopic appearance of the samples also reveals successful sALD coating. Our nanoporous alumina substrates appear milky white due to light scattering by the 450 nm periodic structure. After coating with silica, the refractive index contrast between solid and pores is lower, which results in a more translucent appearance. The difference can be seen quite clearly in Figure 12, panel a, where a fragment of sample is pictured, the left-hand part of which has been coated, and the right-hand part has not been treated. The curvature of the O-ring sealing the sample is observable. Furthermore, subsequent thermal reduction of the silica coating with Li according to the published procedure causes the sample to turn to a lustrous black color (Figure 12b).²⁸ The sample color and its homogeneity are identical to those obtained by reduction of similar samples generated via silica gALD.²⁸

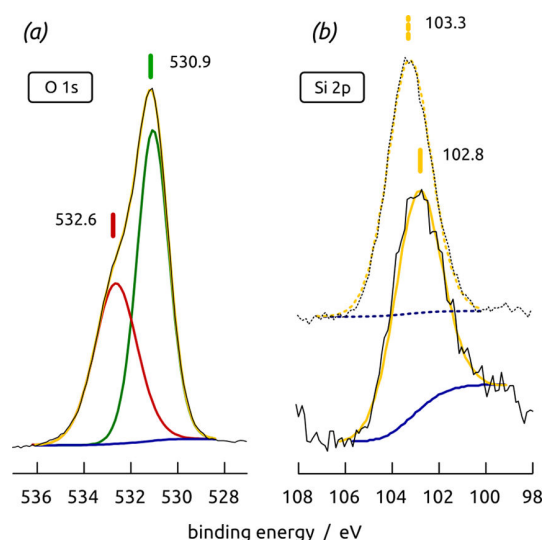


Figure 11. XPS spectra of silica sALD films on sapphire: (a) the O 1s region, (b) the Si 2p region. The as-deposited sample corresponds to the solid lines, whereas the dashed lines are obtained after annealing. Black, experimental data points; blue, background; red and green, individual components (if applicable); yellow, fit curve. The energies of the peaks are given on the graphs.

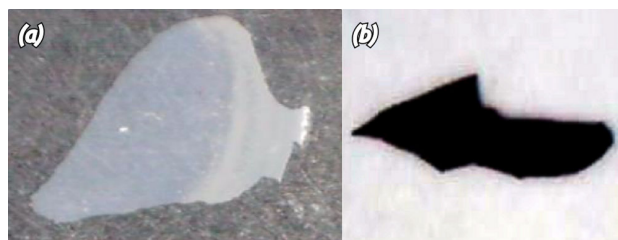


Figure 12. Photographs of a nanoporous "anodic" alumina sample (a) after coating by 60 cycles of silica sALD and (b) after subsequent thermal reduction of silica to amorphous Si with Li.

Taken together, our results establish a novel thin film deposition technique. ALD, which to date had been known exclusively as a gas-phase technique, is now also applicable to liquid precursor solutions. The sALD method has similarities with previously existing surface treatment techniques such as LBL growth, SILAR, and electrochemical ALD, but it is much more general in terms of precursor (and corresponding thin film) chemical identities, substrate geometries, and film thicknesses. It is also practically easy to implement. First, the principles and chemical reactions valid in gALD are also applicable to sALD. The hydrolysis of titanium isopropoxide displays a similar growth rate in both experimental types of setups, and the self-limiting characteristic of the growth rate as a function of precursor dosage is common to both. Second, the novel sALD procedure can be utilized to coat deep pores conformally, similarly to what gALD is known for. Finally, and most importantly, sALD offers opportunities for novel types of ALD reactivity. The method overcomes the need for volatile and thermally robust precursors and opens the door to the broad diversity of reagents known in solution chemistry. Indeed, molecular inorganic and organic synthesis utilizes a number of highly reactive and highly specific reagents such as atom/group transfer agents, organometallics, as well as strong reductants, many of which only exist in aggregated phase.^{42,43}

Thus, we expect that our novel sALD method will give access to materials that to date have been difficult or impossible to coat with traditional gALD.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b01424.

Materials, instrumental methods, anodization of the nanoporous substrate, and sALD setup, Table S1 (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: julien.bachmann@fau.de.

Funding

This work was supported by the DFG Excellence Cluster 'Engineering of Advanced Materials' and by the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (Grant Agreement No. 647281, 'Solacylin').

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank Prof. Martin Trebbin (University of Hamburg) for helpful discussions concerning the microfluidic chamber. We also thank Sabrina Gärtner and Maximilian Peters for contributing to the experiments.

■ REFERENCES

- (1) Puurunen, R. L. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 121301–1.
- (2) Knez, M.; Nielsch, K.; Niinistö, L. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3425–3438.
- (3) Jeong, D.; Lee, J.; Shin, H.; Lee, J.; Kim, J. *J. Korean Phys. Soc.* **2004**, *45*, 1249–1252.
- (4) Detavernier, C.; Dendooven, J.; Sree, S. P.; Ludwig, K. F.; Martens, J. A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5242–5253.
- (5) Martinson, A. B. F.; Elam, J. W.; Hupp, J. T.; Pellin, M. J. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2183–2187.
- (6) Bachmann, J.; Jing, J.; Knez, M.; Barth, S.; Shen, H.; Mathur, S.; Gösele, U.; Nielsch, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9554–9555.
- (7) Wu, Y.; Assaud, L.; Krysch, C.; Capon, B.; Detavernier, C.; Santinacci, L.; Bachmann, J. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5971–5981.
- (8) Shevjakov, A. M.; Kuznetsova, G. N.; Aleskovskii, V. B. *Chemistry of High-Temperature Materials*; Proceedings of the Second USSR Conference on High-Temperature Chemistry of Oxides, Leningrad, USSR, November 26–29, 1965 Nauka, Leningrad, USSR, 1967; pp 149–155.
- (9) Suntola, T.; Antson, J. U.S. Patent 4,058,430, November 15, 1977.
- (10) Ariga, K.; Hill, J. P.; Ji, Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2319–2340.
- (11) Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. *Thin Solid Films* **1992**, *210–211*, 831–835.
- (12) Lvov, Y.; Decher, G.; Möhwald, H. *Langmuir* **1993**, *9*, 481–486.
- (13) Li, J. J.; Wang, Y. A.; Guo, W.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12567–12575.
- (14) Pathan, H. M.; Lokhande, C. D. *Bull. Mater. Sci.* **2004**, *27*, 85–111.
- (15) Gregory, B. W.; Stickney, J. L. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *300*, 543–561.
- (16) Thambidurai, C.; Kim, Y.-G.; Stickney, J. L. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6157–6164.
- (17) All experimental details are described in the Supporting Information.
- (18) Aarik, J.; Aidla, A.; Uustare, T.; Ritala, M.; Leskela, M. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *161*, 385–395.
- (19) Ritala, M.; Leskelä, M.; Niinistö, L.; Haussalo, P. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1174–1181.
- (20) Sinha, A.; Hess, D. W.; Henderson, C. L. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2006**, *24*, 2523–2532.
- (21) Leskela, M.; Ritala, M. *Thin Solid Films* **2002**, *409*, 138–146.
- (22) George, S. M. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 111–131.
- (23) Methaapanon, R.; Bent, S. F. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10498–10504.
- (24) Gao, X.; Bare, S. R.; Fierro, J. L.G.; Banares, M. A.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5653–5666.
- (25) Burton, B. B.; Goldstein, D. N.; George, S. M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1939–1946.
- (26) Vangelista, S.; Mantovan, R.; Lamperti, A.; Tallarida, G.; Kutrzeba-Kotowska, B.; Spiga, S.; Fanciulli, M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, *46*, 485304–485313.
- (27) Bachmann, J. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 245–248.
- (28) Grünzel, T.; Lee, Y. J.; Kuepper, K.; Bachmann, J. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 655–664.
- (29) Bachmann, J.; Zierold, R.; Chong, Y. T.; Hauert, R.; Sturm, C.; Schmidt-Grund, R.; Rheinländer, B.; Grundmann, M.; Gösele, U.; Nielsch, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6177–6179.
- (30) Klaus, J. W.; Sneh, O.; George, S. M. *Science* **1997**, *278*, 1934–1936.
- (31) Klaus, J. W.; George, S. M. *Surf. Sci.* **2000**, *447*, 81–90.
- (32) Zhan, G.-D.; Du, X.; King, D. M.; Hakim, L. F.; Liang, X.; McCormick, J. A.; Weimer, A. W. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 831–835.
- (33) Green, J. M.; Dong, L. F.; Gutu, T.; Jiao, J.; Conley, J. F.; Ono, Y. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 094308.
- (34) Brennan, T. P.; Ardalan, P.; Lee, H. B. R.; Bakke, J. R.; Ding, I. K.; McGehee, M. D.; Bent, S. F. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 1169–1175.
- (35) Rooth, M.; Quinlan, R. A.; Widenkvist, E.; Lu, J.; Grennberg, H.; Holloway, B. C.; Härsta, A.; Jansson, U. *J. Cryst. Growth* **2009**, *311*, 373–377.
- (36) Musić, S.; Filipović-Vinceković, N.; Sekovanić, L. *Braz. J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 89–94.
- (37) Feifel, S. C.; Lisdat, F. *J. Nanobiotechnol.* **2011**, *9*, 59.
- (38) Trukhin, A. N.; Fitting, H.-J.; Barfels, T.; von Czarnowski, A. *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *260*, 132–140.
- (39) Burton, B. B.; Kang, S. W.; Rhee, S. W.; George, S. M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8249–8257.
- (40) McCafferty, E.; Wightman, J. P. *Surf. Interface Anal.* **1998**, *26*, 549–564.
- (41) Alam, A. U.; Howlader, M. M. R.; Deen, M. J. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, *2*, 515–523.
- (42) Hatano, M.; Ishihara, K. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **2008**, *66*, 564–577.
- (43) Klatt, T.; Markiewicz, J. T.; Sämann, C.; Knochel, P. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4253–4269.

Bibliographie

- [1] M. R. Palacin, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2565 (2009).
- [2] L. X. Yuan, Z. H. Wang, W. X. Zhang, X. L. Hu, J. T. Chen, Y. H. Huang, and J. B. Goodenough, *Energy Environ. Sci.* **4**, 269 (2011).
- [3] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J.-M. Tarascon, *Nature* **407**, 496 (2000).
- [4] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, and W. Van Schalkwijk, *Nature Materials* **4**, 366 (2005).
- [5] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edstrom, J. C. Jumas, and J. M. Tarascon, *J. Mater. Chem.* **17**, 3759 (2007).
- [6] L. Nazar, G. Goward, F. Leroux, M. Duncan, H. Huang, T. Kerr, and J. Gaubicher, *International Journal of Inorganic Materials* **3**, 191 (2001), University of California Santa Barbara Conference papers.
- [7] M. S. Whittingham, *Chemical Reviews* **104**, 4271 (2004), PMID : 15669156.
- [8] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, and L. J., *Chemical Reviews* **111**, 3577 (2011), PMID : 21375330.
- [9] B. Bruce, P. G. Scrosati and J.-M. Tarascon, *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 2930 (2008).
- [10] J. M. Tarascon, **Paris : Collège de France. Tiré de <http://books.openedition.org/cdf/399>** (2011.).
- [11] R. Liu, J. Duay, and S. B. Lee, *Chem. Commun.* **47**, 1384 (2011).
- [12] D. Deng, *Energy Science and Engineering* **3**, 385 (2015).
- [13] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, *Materials Today* **18**, 252 (2015).
- [14] M. A. Rahman, Y. C. Wong, G. Song, and C. Wen, *Journal of Porous Materials* **22**, 1313 (2015).
- [15] E. Serrano, G. Rus, and J. Garcia-Martinez, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 2373 (2009).

- [16] M. Winter and R. J. Brodd, *Chemical Reviews* **104**, 4245 (2004), PMID : 15669155.
- [17] K. Charette, J. Zhu, S. O. Salley, K. Y. S. Ng, and D. Deng, *RSC Adv.* **4**, 2557 (2014).
- [18] G. F. Ortiz, I. Hanzu, T. Djenizian, P. Lavela, J. L. Tirado, and P. Knauth, *Chem. Mater.* **21**, 63 (2009).
- [19] D. Deng and J. Y. Lee, *Chemistry of Materials* **20**, 1841 (2008).
- [20] X. W. Lou, Y. Wang, C. Yuan, J. Y. Lee, and L. A. Archer, *Advanced Materials* **18**, 2325 (2006).
- [21] C. Lou, X. W. Yuan and L. A. Archer, *Advanced Materials* **19**, 3328 (2007).
- [22] Y. Wang, F. Su, J. Y. Lee, and X. S. Zhao, *Chemistry of Materials* **18**, 1347 (2006).
- [23] Y. Wang, H. C. Zeng, and J. Y. Lee, *Advanced Materials* **18**, 645 (2006).
- [24] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, Wiley, 2000.
- [25] B. G. Pollet, I. Staffell, and J. L. Shang, *Electrochimica Acta* **84**, 235 (2012).
- [26] P. Costamagna and S. Srinivasan, *Journal of Power Sources* **102**, 253 (2001).
- [27] B. Braunschweig, D. Hibbitts, M. Neurock, and A. Wieckowski, *Catal. Today* **202**, 197 (2013), Electrocatalysis.
- [28] E. Antolini, *Energy Environ. Sci.* **2**, 915 (2009).
- [29] E. Antolini, *Journal of Power Sources* **170**, 1 (2007).
- [30] C. Bianchini and P. K. Shen, *Chem. Rev.* **109**, 4183 (2009).
- [31] F. Hu, F. Ding, S. Song, and P. Shen, *Journal of Power Sources* **163**, 415 (2006).
- [32] S. J. Tauster, S. C. Fung, and R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 170 (1978).
- [33] E. A. Monyoncho, S. N. Steinmann, C. Michel, E. A. Baranova, K. T. Woo, and S. P., *ACS Catalysis* **6**, 4894 (2016).
- [34] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, and N. S. Lewis, *Chemical Reviews* **110**, 6446 (2010), PMID : 21062097.
- [35] N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 15729 (2006).
- [36] 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, and T. F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.* **6**, 1983 (2013).
- [37] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [38] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. Sorrell, *International Journal of Hydrogen Energy* **27**, 991 (2002).
- [39] F. E. Osterloh, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2294 (2013).
- [40] S. W. Boettcher, J. M. Spurgeon, M. C. Putnam, E. L. Warren, D. B. Turner-Evans,

- M. D. Kelzenberg, J. R. Maiolo, H. A. Atwater, and N. S. Lewis, *Science* **327**, 185 (2010).
- [41] S. W. Boettcher, E. L. Warren, M. C. Putnam, E. A. Santori, D. Turner-Evans, M. D. Kelzenberg, M. G. Walter, J. R. McKone, B. S. Brunschwig, H. A. Atwater, and N. S. Lewis, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 1216 (2011), PMID : 21214239.
- [42] B. M. Kayes, H. A. Atwater, and N. S. Lewis, *Journal of Applied Physics* **97** (2005).
- [43] D. Guyomard, *Journal de chimie physique* **83**, 355 (1986).
- [44] R. Bird, R. Hulstrom, and L. Lewis, *Solar Energy* **30**, 563 (1983).
- [45] M. D. Archer and J. R. Bolton, *The Journal of Physical Chemistry* **94**, 8028 (1990).
- [46] J. R. Bolton, *Science* **202**, 705 (1978).
- [47] J. R. Bolton, S. J. Strickler, and J. S. Connolly, *Nature* **316**, 495 (1985).
- [48] J. R. Bolton, *Solar Energy* **57**, 37 (1996).
- [49] J. A. Turner, *Science* **285**, 687 (1999).
- [50] M. S. Prévot and K. Sivula, *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 17879 (2013).
- [51] J. Nowotny, T. Bak, M. Nowotny, and L. Sheppard, *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 2609 (2007), International Conference on Materials for Hydrogen Energy : Solar Hydrogen (ICMHE 2004).
- [52] K. L. Hardee and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1024 (1976).
- [53] Z. Li, W. Luo, M. Zhang, J. Feng, and Z. Zou, *Energy Environ. Sci.* **6**, 347 (2013).
- [54] A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253 (2009).
- [55] A. Nakato, Y. Tsumura and T. H., *Chemistry Letters* **11**, 1071 (1982).
- [56] K. Ueda, N. Yoshihiro, S. Hiromi, S. Yuichi, M. Michio, and T. Hiroshi, *Chemistry Letters* **16**, 747 (1987).
- [57] M. Tomkiewicz and J. M. Woodall, *Science* **196**, 990 (1977).
- [58] A. Heller and R. G. Vadimsky, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1153 (1981).
- [59] O. Khaselev and J. A. Turner, *Science* **280**, 425 (1998).
- [60] I. Waki, D. Cohen, R. Lal, U. Mishra, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Applied Physics Letters* **91** (2007).
- [61] S. S. Kocha, J. A. Turner, and A. Nozik, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **367**, 27 (1994).
- [62] G. Peharz, F. Dimroth, and U. Wittstadt, *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 3248 (2007), International Symposium on Solar-Hydrogen-Fuel Cells 2005.
- [63] M. Kaneko, G.-J. Yao, and A. Kira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1338 (1989).

- [64] W. Gerrard and J. Owen, *Materials Research Bulletin* **12**, 677 (1977).
- [65] X. Mathew, A. Bansal, T. J.A., R. Dhere, M. N.R., and S. P.J., *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **5**, 149 (2002).
- [66] C. Xing, Y. Zhang, W. Yan, and L. Guo, *International Journal of Hydrogen Energy* **31**, 2018 (2006).
- [67] Q. Huang, Z. Ye, and X. Xiao, *J. Mater. Chem. A* **3**, 15824 (2015).
- [68] J. A. Chang, S. H. Im, Y. H. Lee, H.-j. Kim, C.-S. Lim, J. H. Heo, and S. I. Seok, *Nano Lett.* **12**, 1863 (2012).
- [69] Y. C. Choi, D. U. Lee, J. H. Noh, E. K. Kim, and S. I. Seok, *Adv. Func. Mater.* **24**, 3587 (2014).
- [70] J. A. Christians and P. V. Kamat, *ACS Nano* **7**, 7967 (2013).
- [71] G. Hodes and D. Cahen, *Acc. Chem Res.* **45**, 705 (2012).
- [72] S. Ito, K. Tsujimoto, D.-C. Nguyen, K. Manabe, and H. Nishino, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 16749 (2013).
- [73] K. E. Roelofs, T. P. Brennan, and S. F. Bent, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 348 (2014).
- [74] K. Tsujimoto, D.-C. Nguyen, S. Ito, H. Nishino, H. Matsuyoshi, A. Konno, G. R. A. Kumara, and K. Tennakone, *J. Phys. Chem. C* **116**, 13465 (2012).
- [75] H. Wedemeyer, J. Michels, R. Chmielowski, S. Bourdais, T. Muto, M. Sugiura, G. Dennler, and J. Bachmann, *Energy Environ. Sci.* **6**, 67 (2013).
- [76] Y. Wu, L. Assaud, C. Kryschi, B. Capon, C. Detavernier, L. Santinacci, and J. Bachmann, *J. Mater. Chem. A* **3**, 5971 (2015).
- [77] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [78] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [79] C. Fang, H. Foll, and J. Carstensen, *Nano Lett.* **6**, 1578 (2006).
- [80] R. Konenkamp, K. Boedecker, M. C. Lux-Steiner, M. Poschenrieder, F. Zenia, C. Levy-Clement, and S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2575 (2000).
- [81] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, and E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* **16**, 3331 (2001).
- [82] H. Masuda and K. Fukuda, *Science* **268**, 1466 (1995).
- [83] B. Wang, G. T. Fei, M. Wang, M. G. Kong, and L. D. Zhang, *Nanotechnology* **18**, 365601 (2007).
- [84] C. R. Martin, *Science* **266**, 1961 (1994).
- [85] H. Tsuchiya and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **6**, 1131 (2004).
- [86] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **7**, 97 (2005).

- [87] H. Tsuchiya, J. M. Macak, I. Sieber, L. Taveira, A. Ghicov, K. Sirotina, and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **7**, 295 (2005).
- [88] I. V. Sieber and P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.* **152**, C639 (2005).
- [89] H. Tsuchiya and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **7**, 49 (2005).
- [90] H. E. Prakasam, O. K. Varghese, M. Paulose, G. K. Mor, and C. A. Grimes, *Nanotechnology* **17**, 4285 (2006).
- [91] H. Tsuchiya, S. Berger, J. M. Macak, A. Ghicov, and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **9**, 2397 (2007).
- [92] A. Ghicov, A. Aldabergenova, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 6993 (2008).
- [93] K. Yasuda and P. Schmuki, *Adv. Mater.* **19**, 1757 (2007).
- [94] J. W. Diggle, T. C. Downie, and C. W. Goulding, *Chem. Rev.* **69**, 365 (1969).
- [95] H. Masuda, M. Ohya, H. Asoh, M. Nakao, M. Nohtomi, and T. Tamamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1403 (1999).
- [96] W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, and U. Gösele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6050 (2005).
- [97] S. D. Alvarez, C.-P. Li, C. E. Chiang, I. K. Schuller, and M. J. Sailor, *ACS Nano* **3**, 3301 (2009).
- [98] J. O’Sullivan and G. Wood, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **317**, 511 (1970).
- [99] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, *Nano Lett.* **2**, 677 (2002).
- [100] W. Lee, R. Ji, U. Gosele, and K. Nielsch, *Nat. Mater.* **5**, 741 (2006).
- [101] W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, and U. Gosele, *Nat Nano* **3**, 234 (2008).
- [102] K. Pitzschel, J. M. M. Moreno, J. Escrig, O. Albrecht, K. Nielsch, and J. Bachmann, *ACS Nano* **3**, 3463 (2009).
- [103] E. Moyon, L. Santinacci, L. Masson, W. Wulfhekel, and M. Hanbücken, *Adv. Mater.* **24**, 5094 (2012).
- [104] H. Fukuzawa, H. Yuasa, S. Hashimoto, H. Iwasaki, and Y. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 082507 (2005).
- [105] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 2904 (2011).
- [106] G. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. Varghese, and C. Grimes, *Nano Letters* **6**, 215 (2006).
- [107] K. Zhu, N. R. Neale, A. Miedaner, and A. J. Frank, *Nano Lett.* **7**, 69 (2007).
- [108] S. Albu, A. Ghicov, J. Macak, R. Hahn, and P. Schmuki, *Nano Letters* **7**, 1286

- (2007).
- [109] M. Paulose, K. Shankar, O. Varghese, G. Mor, B. Hardin, and C. Grimes, *Nanotechnology* **17**, 1446 (2006).
 - [110] S. Uchida, R. Chiba, M. Tomiha, N. Masaki, and M. Shirai, *Electrochemistry* **70**, 418 (2002).
 - [111] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, *Nano Lett.* **5**, 191 (2005).
 - [112] L. Kavan, M. Kalbac, M. Zukalova, I. Exnar, V. Lorenzen, R. Nesper, and M. Graetzel, *Chem. Mater.* **16**, 477 (2004).
 - [113] Y. ke Zhou, L. Cao, F. bao Zhang, B. lin He, and H. lin Li, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1246 (2003).
 - [114] J. Park, S. Bauer, K. vonderMark, and P. Schmuki, *Nano Letters* **7**, 1686 (2007).
 - [115] M. Kalbacova, J. M. Macak, F. Schmidt-Stein, C. T. Mierke, and P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **2**, 194 (2008).
 - [116] J. R. Jennings, A. Ghicov, L. M. Peter, P. Schmuki, and A. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13364 (2008).
 - [117] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, *Langmuir* **14**, 3160 (1998).
 - [118] S. Liu, L. Gan, L. Liu, W. Zhang, and H. Zeng, *Chem. Mater.* **14**, 1391 (2002).
 - [119] K. Nakane and N. Ogata, *Photocatalyst Nanofibers Obtained by Calcination of Organic-Inorganic Hybrids*, INTECH Open Access Publisher, 2010.
 - [120] V. Zwillling, M. Aucouturier, and E. Darque-Ceretti, *Electrochim. Acta* **45**, 921 (1999).
 - [121] T. Premchand, Y. D. Djenizian, F. Vacandio, and P. Knauth, *Electrochem. Commun.* **8**, 1840 (2006).
 - [122] Y. Yu, W. and Li, W. Ge, N. Yang, Q. Zhu, and K. Kalantar-zadeh, *Nanotechnology* **17**, 2006 (2006).
 - [123] Q. A. Nguyen, Y. Bhargava, and T. Devine, *Electrochem. Commun.* **10**, 471 (2008).
 - [124] J. M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2100 (2005).
 - [125] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, and P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **1**, R65 (2007).
 - [126] M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H. Prakasham, O. Varghese, G. Mor, T. Latempa, A. Fitzgerald, and C. Grimes, *J. Phys. Chem. B* **110**, 16179 (2006).
 - [127] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7463 (2005).

- [128] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, and C. A. Grimes, *J. Mater. Res.* **18**, 2588 (2003).
- [129] S. P. Albu, D. Kim, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 1916 (2008).
- [130] K. Yasuda, A. Ghicov, T. Nohira, N. Kani, R. Hagiwara, and P. Schmuki, *Electrochem. Solid State Lett.* **11**, C51 (2008).
- [131] J. M. Macak, S. P. Albu, and P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **1**, 181 (2007).
- [132] B. Oregan and M. Gratzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [133] X. Chen and S. Mao, *Chem. Rev.* **107**, 2891 (2007).
- [134] R. Beranek, H. Hildebrand, and P. Schmuki, *Electrochem. Solid State Lett.* **6**, B12 (2003).
- [135] J. Macak, K. Sirotna, and P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **50**, 3679 (2005).
- [136] J. Macak and P. Schmuki, *Electrochimica Acta* **52**, 1258 (2006).
- [137] A. Valota, D. LeClere, P. Skeldon, M. Curioni, T. Hashimoto, S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, and G. Thompson, *Electrochimica Acta* **54**, 4321 (2009).
- [138] D. Kim, A. Ghicov, and P. Schmuki, *Electrochemistry Communications* **10**, 1835 (2008).
- [139] S. Albu and P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **4**, 151 (2010).
- [140] H. Sopha, A. Jäger, P. Knotek, K. Tesar, M. Jarosova, and J. M. Macak, *Electrochimica Acta* **190**, 744 (2016).
- [141] J. Macak, M. Jarosova, A. Jäger, H. Sopha, and M. Klementova, *Applied Surface Science* **371**, 607 (2016).
- [142] D. Wang, B. Yu, C. Wang, F. Zhou, and W. Liu, *Advanced Materials* **21**, 1964 (2009).
- [143] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C. A. Grimes, and E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* **18**, 156 (2003).
- [144] O. K. Varghese, D. W. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey, and C. A. Grimes, *Adv. Mater.* **15**, 624 (2003).
- [145] J. R. Bakke, K. L. Pickrahn, T. P. Brennan, and S. F. Bent, *Nanoscale* **3**, 3482 (2011).
- [146] J. W. Elam, J. A. Libera, T. H. Huynh, H. Feng, and M. J. Pellin, *J. Phys. Chem. C* **114**, 17286 (2010).
- [147] D. Munoz-Rojas and J. MacManus-Driscoll, *Mater. Horiz.* **1**, 314 (2014).
- [148] A. A. Dameron, D. Seghete, B. B. Burton, S. D. Davidson, A. S. Cavanagh, J. A. Bertrand, and S. M. George, *Chem. Mater.* **20**, 3315 (2008).
- [149] M. Orlowski, CMOS challenges of keeping up with Moore’s law, in *13th IEEE In-*

- ternational Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors – RTP 2005*, pp. 3–21, IEEE, 2005.
- [150] J. S. Becker, *Atomic Layer Deposition of Metal Oxide and Nitride Thin Films*, PhD thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 2002.
 - [151] M. R. Zamfir, H. T. Nguyen, E. Moyan, Y. H. Lee, and D. Pribat, *J. Mater. Chem. A* **1**, 9566 (2013).
 - [152] J. W. Elam, D. A. Baker, A. J. Hryn, A. B. F. Martinson, M. J. Pellin, and J. T. Hupp, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 244 (2008).
 - [153] H. Park, T. Song, H. Han, A. Devadoss, J. Yuh, C. Choi, and U. Paik, *Electrochemistry Communications* **22**, 81 (2012).
 - [154] D. M. Piper, J. J. Travis, M. Young, S.-B. Son, S. C. Kim, K. H. Oh, S. M. George, C. Ban, and S.-H. Lee, *Advanced Materials* **26**, 1596 (2014).
 - [155] V. Bambagioni, C. Bianchini, A. Marchionni, J. Filippi, F. Vizza, J. Teddy, P. Serp, and M. Zhiani, *J. Power Sources* **190**, 241 (2009).
 - [156] Y.-Y. Feng, Z.-H. Liu, Y. Xu, P. Wang, W.-H. Wang, and D.-S. Kong, *Journal of Power Sources* **232**, 99 (2013).
 - [157] E. A. Monyoncho, S. Ntais, F. Soares, T. K. Woo, and E. A. Baranova, *Journal of Power Sources* **287**, 139 (2015).
 - [158] A. O. Neto, S. G. da Silva, G. S. Buzzo, R. F. B. de Souza, M. H. M. T. Assumpcao, E. V. Spinacé, and J. C. M. Silva, *Ionics* **21**, 487 (2015).
 - [159] L. Assaud, N. Brazeau, M. K. S. Barr, M. Hanbücken, S. Ntais, E. A. Baranova, and L. Santinacci, *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 24533 (2015), PMID : 26477631.
 - [160] H. An, H. Cui, D. Zhou, D. Tao, B. Li, J. Zhai, and Q. Li, *Electrochimica Acta* **92**, 176 (2013).
 - [161] H. An, L. Pan, H. Cui, B. Li, D. Zhou, J. Zhai, and Q. Li, *Electrochimica Acta* **102**, 79 (2013).
 - [162] H. Lu, Y. Fan, P. Huang, and D. Xu, *Journal of Power Sources* **215**, 48 (2012).
 - [163] Z. Wen, S. Yang, Y. Liang, W. He, H. Tong, L. Hao, X. Zhang, and Q. Song, *Electrochimica Acta* **56**, 139 (2010).
 - [164] H. Feng, J. A. Libera, P. C. Stair, J. T. Miller, and J. W. Elam, *ACS Catal.* **1**, 665 (2011).
 - [165] J. Elam, A. Zinovev, C. Han, H. Wang, U. Welp, J. Hryn, and M. Pellin, *Thin Solid Films* **515**, 1664 (2006).
 - [166] D. Goldstein and S. George, *Thin Solid Films* **519**, 5339 (2011).

- [167] Y.-H. Lin, Y.-C. Hsueh, P.-S. Lee, C.-C. Wang, J. M. Wu, T.-P. Perng, and H. C. Shih, *J. Mater. Chem.* **21**, 10552 (2011).
- [168] H. Feng, J. W. Elam, J. A. Libera, W. Setthapun, and P. C. Stair, *Chemistry of Materials* **22**, 3133 (2010).
- [169] D. Briggs, *Surface and Interface Analysis* **3**, v (1981).
- [170] W. Gao, R. Jin, J. Chen, X. Guan, H. Zeng, F. Zhang, Z. Liu, and N. Guan, *Catalysis Letters* **91**, 25 (2003).
- [171] E. A. Monyoncho, S. Ntais, N. Brazeau, J.-J. Wu, C.-L. Sun, and E. A. Baranova, *ChemElectroChem* **3**, 218 (2016).
- [172] S. Cheng, R. E. Rettew, M. Sauerbrey, and F. M. Alamgir, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 3948 (2011).
- [173] R. E. Rettew, N. K. Allam, and F. M. Alamgir, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 147 (2011).
- [174] T. Chierchie, C. Mayer, and W. Lorenz, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **135**, 211 (1982).
- [175] A. Correia, L. Mascaro, S. Machado, and L. Avaca, *Electrochimica Acta* **42**, 493 (1997).
- [176] J. Horkans, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **209**, 371 (1986).
- [177] D. Rand and R. Woods, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **31**, 29 (1971).
- [178] B. Ruiz-Camacho, H. R. Santoyo, J. Medina-Flores, and O. Álvarez-Martínez, *Electrochimica Acta* **120**, 344 (2014).
- [179] Z. Liang, T. Zhao, J. Xu, and L. Zhu, *Electrochimica Acta* **54**, 2203 (2009).
- [180] Y. Chen, J. Wang, X. Meng, Y. Zhong, R. Li, X. Sun, S. Ye, and S. Knights, *Journal of Power Sources* **238**, 144 (2013).
- [181] J. H. Kim, S. M. Choi, S. H. Nam, M. H. Seo, S. H. Choi, and W. B. Kim, *Applied Catalysis B : Environmental* **82**, 89 (2008).
- [182] C. Marichy, G. Ercolano, G. Caputo, M. G. Willinger, D. Jones, J. Roziere, N. Pinna, and S. Cavaliere, *J. Mater. Chem. A* **4**, 969 (2016).
- [183] L. Brissonneau and C. Vahlas, *Chemical Vapor Deposition* **5**, 135 (1999).
- [184] E. Lindahl, M. Ottosson, and J.-O. Carlsson, *Chem. Vap. Deposition* **15**, 186 (2009).
- [185] E. Thimsen, A. B. F. Martinson, J. W. Elam, and M. J. Pellin, *J. Phys. Chem. C* **116**, 16830 (2012).
- [186] M. Utriainen, M. Kröger-Laukkanen, and L. Niinisö, *Mater. Sci. & Eng. B Science*

- and Engineering : B* **54**, 98 (1998).
- [187] T. S. Yang, W. Cho, M. Kim, K.-S. An, T.-M. Chung, C. G. Kim, and Y. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 1238 (2005).
 - [188] L. Assaud, E. Monyoncho, K. Pitzschel, A. Allagui, M. Petit, M. Hanbuecken, E. A. Baranova, and L. Santinacci, *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 162 (2014).
 - [189] J. Bachmann, A. Zolotaryov, O. Albrecht, S. Goetze, A. Berger, D. Hesse, D. Novikov, and K. Nielsch, *Chem. Vap. Deposition* **17**, 177 (2011).
 - [190] J. Chae, H. Park, and S. Kang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, C64 (2002).
 - [191] S. L. Song, S. W. Lee, G. W. Kim, J. Y. Seok, K. J. Yoon, J. H. Yoon, C. S. Hwang, J. Gatineau, and C. Ko, *Chem. Mater.* **24**, 4675 (2012).
 - [192] H. Lu, G. Scarel, X. Li, and M. Fanciulli, *J. Cryst. Growth* **310**, 5464 (2008).
 - [193] T. Peng, X. Xiao, X. Han, X. Zhou, W. Wu, F. Ren, and C. Jiang, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 5908 (2011).
 - [194] M. A. Peck and M. A. Langell, *Chem. Mater.* **24**, 4483 (2012).
 - [195] K. J. Gaskell, A. Starace, and M. A. Langell, *J. Phys. Chem. C* **111**, 13912 (2007).
 - [196] R. B. Yang, J. Bachmann, M. Reiche, J. W. Gerlach, U. Gösele, and K. Nielsch, *Chem. Mater.* **21**, 2586 (2009).
 - [197] R. B. Yang, J. Bachmann, E. Pippel, A. Berger, J. Woltersdorf, U. Gösele, and K. Nielsch, *Adv. Mater.* **21**, 3170 (2009).
 - [198] J. P. Espinõs, A. R. González-Elipe, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, J. Morales, J. L. Tirado, and P. Lavela, *Chem. Mater.* **9**, 1393 (1997).
 - [199] V. Zakaznova-Herzog, S. Harmer, H. Nesbitt, G. Bancroft, R. Flemming, and A. Pratt, *Surf. Sci.* **600**, 348 (2006).
 - [200] D. Kwabena Bediako, Y. Surendranath, and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 3662 (2013).
 - [201] E. A. Gibson, L. Le Pleux, J. Fortage, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, *Langmuir* **28**, 6485 (2012).
 - [202] Z. Huang, G. Natu, Z. Ji, M. He, M. Yu, and Y. Wu, *J. Phys. Chem. C* **116**, 26239 (2012).
 - [203] A. K. Chandiran, N. Tetreault, R. Humphry-Baker, F. Kessler, E. Baranoff, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Nano Letters* **12**, 3941 (2012).
 - [204] A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Adv. Func. Mater.* **24**, 1615 (2014).
 - [205] L. Grinis, S. Kotlyar, S. Rühle, J. Grinblat, and A. Zaban, *Adv. Func. Mater.* **20**, 282 (2010).

- [206] S. Nezu, G. Larramona, C. Choné, A. Jacob, B. Delatouche, D. Péré, and C. Moisan, *J. Phys. Chem. C* **114**, 6854 (2010).
- [207] M. Shalom, S. Dor, S. Rühle, L. Grinis, and A. Zaban, *J. Phys. Chem. C* **113**, 3895 (2009).
- [208] J.-H. Yum, T. Moehl, J. Yoon, A. K. Chandiran, F. Kessler, P. Gratia, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C* **118**, 16799 (2014).

L'approche développée est une méthode "bottom-up" pour la réalisation d'électrodes nanostructurées pour des dispositifs de stockage et de production de l'énergie. Tout d'abord, la nanostructuration de surface est effectuée par voie électrochimique, une technique peu coûteuse, permettant un contrôle précis de la géométrie et facile à mettre en œuvre sur de grandes surfaces. Ces nanostructures sont ensuite fonctionnalisées par la technique de dépôt de couche atomique ("Atomic Layer Deposition", ALD). Cette technique est particulièrement intéressante pour la fonctionnalisation de surface car elle permet de déposer des matériaux de haute qualité sur de grandes surfaces avec un contrôle de l'épaisseur à l'échelle atomique. La combinaison de la nanostructuration par voie électrochimique et de la fonctionnalisation de surface par ALD est donc particulièrement intéressante pour les applications visées : la photocatalyse, l'électrocatalyse et les batteries au lithium. L'élaboration d'une électrode hybride à partir de nanotubes de TiO_2 et de SnO_2 pour les batteries Li-ion est décrite. La seconde étude concerne l'élaboration d'une anode pour des piles à combustibles à éthanol, composée de nanotubes de TiO_2 , de SnO_2 et de Pd. La dernière partie concerne la fabrication d'une photoélectrode nanotubulaire ordonnée pour la production de dihydrogène. Les membranes d'alumine servent de matrice pour le dépôt de NiO et de Sb_2S_3 par ALD.

The approach developed here is the so-called bottom-up method to design nanostructured electrodes that can be use for energy storage and production. First, the surfaces are structured at the nanoscale using electrochemical methods. This method is not expensive, it allows a total control of the geometry and it is easy to implement on large surfaces. Then, the nanostructures are functionalized by Atomic Layer Deposition (ALD). This technique is particularly useful for surface functionalization as it allows to deposit high quality materials on large surfaces with a thickness control at the atomic scale. The combination of the electrochemical structuring with the surface functionalization by ALD is particularly attractive for the targeted applications : photocatalysis, electrocatalysis and lithium batteries. The development of a hybrid anode consists of SnO_2 coated TiO_2 nanotubes for Li-ion batteries is described. The second study is the development of anodes for direct ethanol fuel cells consists of the nanotubes of TiO_2 , SnO_2 and Pd. The last part focused on the production of ordered nanotubular photoelectrode for the production of hydrogen. The alumina membranes are used as a template for the deposition of NiO and Sb_2S_3 by ALD.