



Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre : Application à la photo-dégradation de Méthyle Orange

Asma Azzoug^{1,2}, Imene Abid¹, Samiha Laidoudi³, Ouafia Belguerbi^{4,5}, Ouidad Baka^{1,6}, Mohamed Redha Khelladi^{1,2*}

¹Laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure (LCIMN), Université Ferhat Abbas Sétif-1, 19000, Algérie.

²Département Sciences de la Matière, Faculté Sciences et de la Technologie, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arreridj 34000, Algérie.

³Département Sciences et techniques, Faculté Sciences et de la Technologie, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arreridj 34000, Algérie.

⁴Research Center in Industrial Technologies CRTI, P.O.Box 64, 16014 Cheraga, Alger, Algérie.

⁵Laboratoire d'Energétique et Electrochimie du Solide, Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 19000 Sétif, Algérie.

⁶Département de génie des procédés, Université Kasdi Merbah, 30000 Ouargla, Algérie

* Corresponding author: Tel./Fax: +213-0794 62 6143; E-mail address: mohamedridha.khelladi@univ-bba.dz

Article history

Received April 02, 2022

Accepted for publication April 12, 2022

Abstract

Dans ce travail nous avons étudié l'effet du temps de déposition sur les différentes propriétés des couches minces d'oxyde de cuivre. En premier lieu nous avons élaboré des films minces de Cu_2O par électrodéposition sur un substrat ITO dans un milieu sulfate à température fixée de $T=60^\circ$ et un potentiel imposé de -0.5V/ECS . En second lieu les couches minces de l'oxyde de cuivre ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$) ont subi un traitement thermique à température de 500°C pendant 1h pour obtenir des films minces nommés CuO/ITO . Les couches minces déposées ont été caractérisées par la diffraction du rayon X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-Vis. L'activité photocatalytique des films Cu_2O et CuO a été étudiée au moyen de la dégradation du méthyl orange (MO) sous irradiation directe de rayons UV. Les propriétés photocatalytiques montrent des meilleures vitesses de dégradation avec une constante de vitesse de l'ordre $0,00087\text{ min}^{-1}$ pour Cu_2O et 0.0025 min^{-1} pour CuO .

Keywords: Electrodéposition, Méthyle orange, Oxyde de cuivre; Photodégradation.

1. Introduction

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) ont fait l'objet d'une attention considérable en raison de leur grande transparence optique dans le visible, et leur excellente conductivité électrique [1]. Ces oxydes ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs applications potentielles telles que les cellules solaires, les capteurs, les supercondensateurs, la photocatalyse, les dispositifs électro-chromes... [1-6]. Parmi eux, l'oxyde de cuivre avec ces deux formes à savoir: la ténorite (CuO) et la cuprite (Cu₂O) de bande interdite de 1.2-1.7 eV et 1.9-2.2 eV, respectivement. Ces oxydes ont suscités un grand intérêt auprès de la communauté scientifique à travers le monde entier [7, 8]. Ces deux oxydes ont un caractère semi-conducteur de type p due à la présence des lacunes de cuivre dans leurs structures cristallographiques, avec des avantages qui sont : faible coût, toxicité faible et une grande stabilité [1,2]. De nos jours, les méthodes utilisées pour déposer des couches minces d'oxyde de cuivre sont différents. Parmi ces méthodes, la déposition électrochimique ou l'électrodéposition, elle est couramment utilisée grâce à la facilité de sa manipulation, moins onéreuses et à la possibilité de faire varier les propriétés des structures en jouant sur les différents paramètres de déposition tels que les précurseurs, les concentrations, les additifs, le substrat, la température, le temps de déposition, le pH, le potentiel de déposition, etc.

Jusqu'à présent, les colorants organiques non biodégradables retirés de l'industrie mettent en danger la vie aquatique et perturbent l'environnement [9]. Par conséquent, plusieurs techniques ont été développées pour éliminer ces effluents, comme l'adsorption, la biodégradation et l'oxydation catalytique humide. Parmi celles-ci, la dégradation photocatalytique, qu'est une méthode économique et innovante pour éliminer complètement les polluants organiques [10,11]. Ceci est dû au fait que la dégradation photocatalytique des colorants organiques est une stratégie prometteuse pour résoudre la pollution de l'eau. Les avantages de la dégradation photocatalytique sont : le faible coût, la propreté et respect de l'environnement, qui peut être initiée en utilisant l'énergie solaire [12]. Habituellement, les réactions photocatalytiques se produisent à la surface des semi-conducteurs (oxyde métallique). En principe, l'irradiation d'un oxyde métallique induit le transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui conduit à la dégradation des polluants [13].

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de cuivre (Cu₂O et CuO) par la méthode d'électrodéposition à différents temps de dépôts sur un substrat ITO. Les films préparés ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisation telles que: diffraction des rayons X (DRX), microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie UV-Visible.

En final nous avons utilisé les couches de Cu_2O et CuO synthétisés dans la dégradation photocatalytique de méthyle orange (OM).

2. Méthodes Expérimentales

2.1 Dispositifs électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (votalab PGZ 301) piloté par ordinateur à l'aide d'un logiciel Voltalab 4. Une électrode au calomel saturé (ECS) et une plaque de platine (Pt) ont été utilisés comme référence et contre-électrode, respectivement. Un substrat de verre recouvert d'une couche semi-conductrice d'étain dopé en indium (ITO) a été utilisé comme électrode de travail dont la résistivité est 8 à 12 Ω/cm^2 . La surface de l'ITO immergé dans électrolyte est de 1 cm^2 . Avant le processus d'électrodéposition, les substrats d'ITO sont systématiquement nettoyés par ultrason avec l'acétone (CH_3COCH_3) et l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) durant 10 minutes. Après chaque passage dans un solvant, les substrats sont rincés avec l'eau distillée et finalement ils sont séchés à l'air libre. On utilise ces étapes pour enlever les différents contaminants recouvrant la surface du substrat (les graisses, les poussières, les empreintes,...). La morphologie de surface et la rugosité des films obtenus ont été examinées à l'aide d'une microscopie électronique à balayage MEB (JEOL NeoScope JCM 5000) et la microscopie à force atomique AFM (MFP-3D Oxford Instruments Asylum Research), respectivement. La structure et la composition de phase ont été identifiées par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) sur un diffractomètre Siemens D5000 en utilisant un rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

2.2 Préparation des couches minces de CuO

L'élaboration des couches minces CuO a été réalisée sur un substrat ITO par deux processus distincts: Electrodéposition des couches minces de Cu_2O et le traitement thermique par recuit de ces films obtenus à 500 °C pendant 1 h. Les films minces de Cu_2O ont été déposés électrochimiquement sur le substrat ITO dans une solution aqueuse contenant 0.05 M de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) et 0.1 M de l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) à 60°C. Le pH a été ajusté à 12 en ajoutant une quantité appropriée d'hydroxyde de sodium (NaOH) à la solution d'électrolytique. La figure 1 montre les images photographiques des couches minces avant et après le traitement thermique. Les images photographiques montrent clairement une couleur jaune et la transparente des couches de Cu_2O sur le substrat. Nous avons observé aussi qu'il y a un changement notable de la couleur jaune vers le marron-noir après les traitements thermiques de ces couches à température de 500°C pendant 1h.

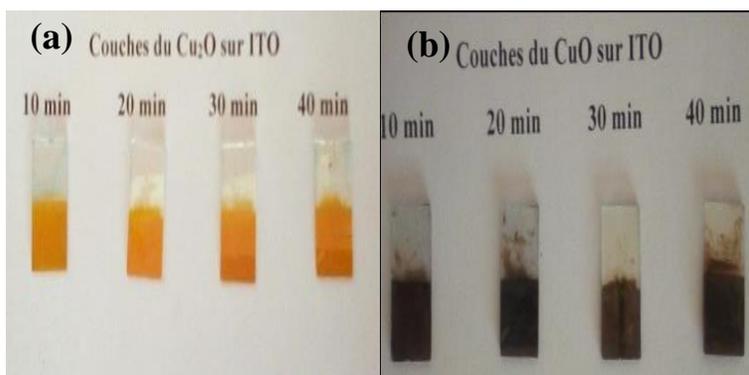


Figure 1. Images photographiques des couches minces de Cu₂O déposées sur une substrat ITO à différents temps avant le recuit thermique (a) et CuO après le recuit thermique (b).

3. Résultats set discussion

3.1 Courant transitoires

La figure 2 montre les courbes chronoampérométriques lors de la déposition de Cu₂O à un potentiel de - 0.5 V/ECS à différent temps de déposition (20, 30 et 40 min) avec un pH=12.

Nous observons que toutes les courbes chronoampérométriques présentent une forme typique d'un processus de nucléation limitée par la diffusion. Au début, une augmentation rapide de la densité de courant correspond la charge de la double couche et la formation des premiers germes de Cu₂O sur les sites actifs de la surface du substrat. Ensuite, le courant diminue sous l'effet de la croissance des germes jusqu'à ce que la densité de courant atteigne un maximum du courant i_{\max} pour un temps t_{\max} . Ensuite, la densité de courant augmente indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel.

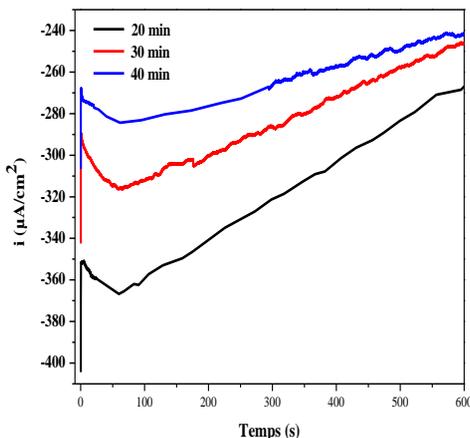


Figure 2. Courbes chronoampérométriques des couches minces de Cu_2O obtenues à différents temps de déposition.

3.2 Caractérisation structural

Afin de connaître les phases composant les différents échantillons, nous avons effectué des analyses par la diffraction des rayons X dans une gamme comprise entre 32° et 80° . La figure 3 montre les diffractogrammes des couches de Cu_2O obtenues à -0.5 V/ECS à temps de déposition de 20 min avant et après le recuit à température 500°C pendant 1h. Les pics marqués par des étoiles sont attribués à la phase tétragonale du substrat ITO. Avant le recuit, nous remarquons l'apparition de plusieurs pics correspondant à la phase cubique de Cu_2O polycristalline [14]. Ces pics ont été indexés selon la fiche JCPDS N° 00–005–0667, et ils correspondent aux plans (111), (200), (220) et (311), suivant de valeurs 2θ de 36.50° , 42.32° , 61.40° et 73.54° , respectivement. Aucun autre pic relatif au cuivre métallique (Cu) ou l'oxyde de cuivre (II) (CuO) n'a été observé confirmant ainsi la pureté de dépôt élaboré. Après le recuit (500°C), la couche de Cu_2O se transforme en CuO. Ceci est indiqué par la disparition des pics de Cu_2O et l'apparition des nouveaux pics (-110), (002), (111), (-202), (201), (-113) et (220), suivant de valeurs 2θ de 32.70 , 35.81 , 38.96 , 49.10 , 58.48 , 61.85 et 68.18 , respectivement. Ces pics correspondant à la structure monoclinique de CuO (JCPDS 00-044-0706) [1, 13, 15]. Aucune autre phase telle que Cu_2O , Cu métallique et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ n'ont été observées ce qui signifie que la couche obtenue après le recuit a une pureté très élevée.

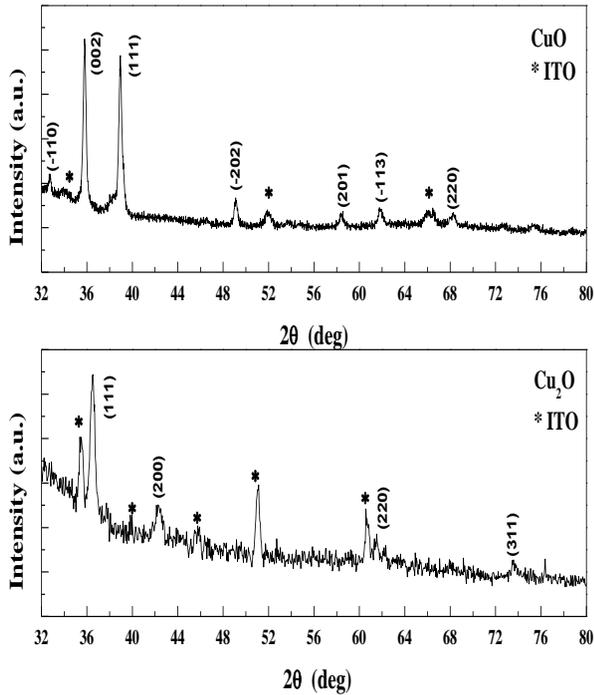


Figure 3. Spectres des rayons X pour les dépôts du Cu_2O électrodéposés sur ITO avant et après le recuit.

3.3 Caractérisation morphologique par AFM

En premier lieu, les films minces de Cu_2O élaborés à différents temps de déposition à température fixée de $60\text{ }^\circ\text{C}$ sont subis une caractérisation morphologique par AFM. La figure 4 montre les images AFM 2D les films de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ déposés à différents temps de déposition avant le traitement thermique. Une distribution totale du dépôt sur la surface du substrat d'ITO a été observée sur la figure 4 avec une diminution de la taille des grains lorsque le temps de déposition augmente. On note également que la forme des grains est cubique avec une déformation de leur forme lorsque le temps de déposition augmente.

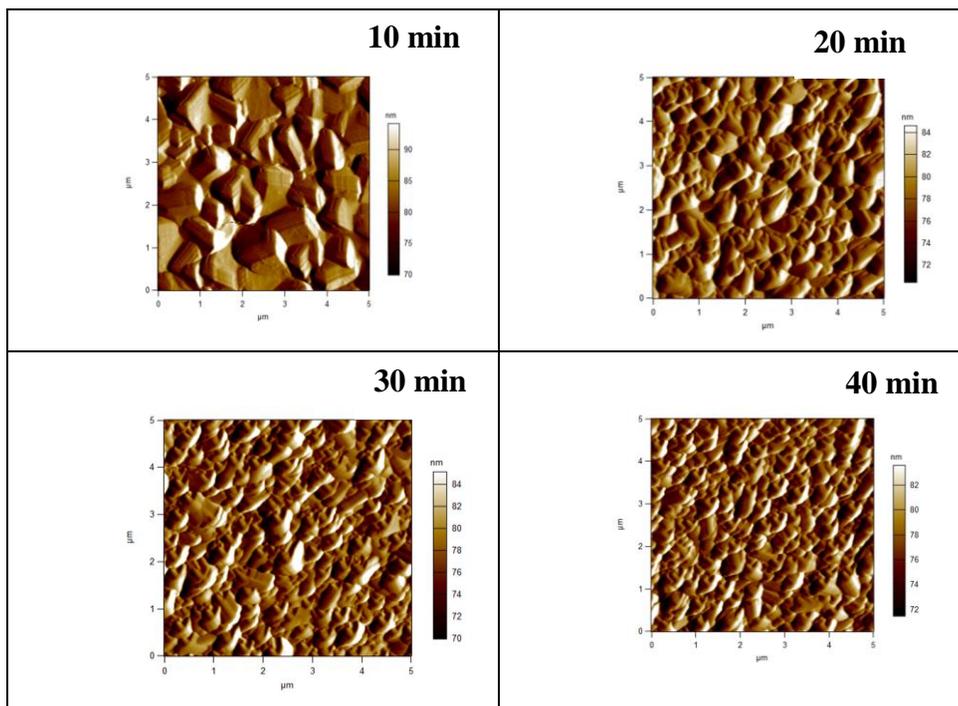


Figure 4. Images AFM 2D des couches minces de Cu_2O obtenus à différents temps avant le recuit.

Les valeurs de la rugosité de surface (RMS) obtenus à différents temps de déposition sont représentées dans la figure 5. Nous remarquons que la rugosité des couches minces de Cu_2O augmente avec le temps, puis elle est diminuée après 30 min. En second lieu, les couches de Cu_2O qui déjà synthétisés ont subi un traitement thermique à température de 500°C pendant 1h pour obtenir des films mince de CuO . La topographie et la rugosité de ces dépôts ont été étudiées aussi par AFM (Figure 6).

Nous remarquons tout d'abord une distribution totale et homogène des particules sur la surface du substrat quelle que soit la valeur de temps appliqué. La variation du temps de déposition n'a pas vraiment influencé la topographie des couches minces, car tous les échantillons présentent une forme granulaire. La taille de ces dernières diminue avec le temps tout en conservant sa topographie.

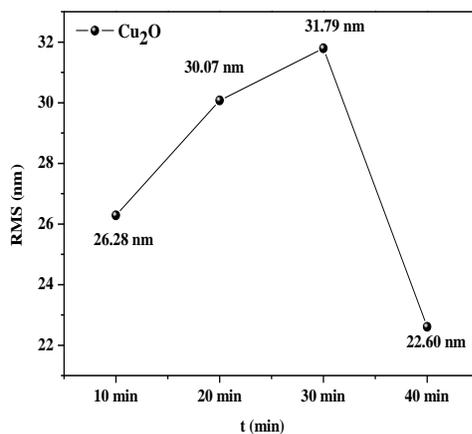


Figure 5. Evolution de la rugosité (RMS) des couches minces de Cu_2O en fonction du temps appliqués.

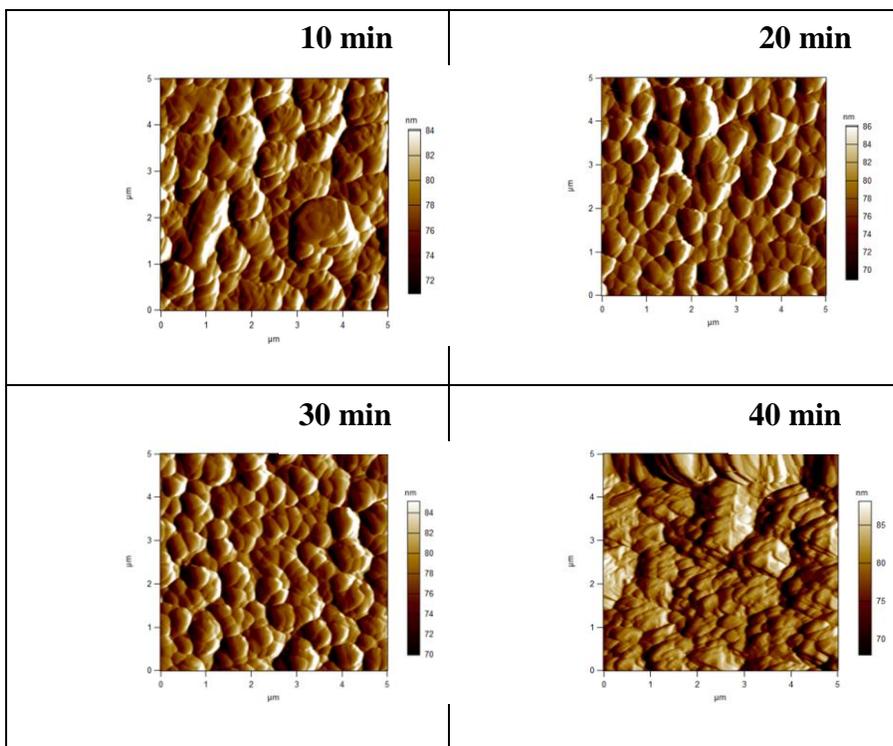


Figure 6. Images AFM en 2D des couches minces de CuO obtenus sur ITO à différents temps de déposition après le recuit.

Les valeurs de RMS obtenus à différents temps des dépôts CuO sont représentées dans la figure 7. Après le recuit, les valeurs de la rugosité moyenne passent de 38.26 à 76.22 nm lorsque le temps augmente 10 à 40 min.

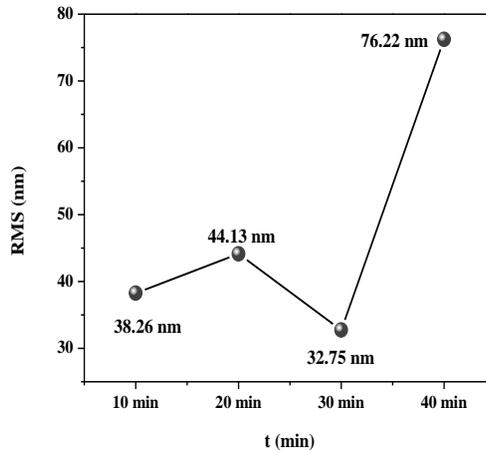


Figure 7. Evolution de la rugosité (RMS) des couches minces de CuO en fonction du temps appliqués.

3.4 Caractérisation morphologique par MEB

La morphologie de surface des couches minces de Cu_2O et de CuO a été étudiée par MEB dans l'échelle d'agrandissement de $1 \mu\text{m}$ (Figure 8). Les images MEB montrèrent que la couche de Cu_2O ne recouvrait pas toute la surface de substrat avec une forme cubique [14-16]. Cependant, la couche de CuO est continue, homogène [13, 16, 17] recouvrant toute la surface de l'échantillon et caractérisé par des grains avec une forme nodulaire [6]. Ce résultat est en accord avec les résultats des travaux de Niveditha et al [17]. La taille des grains des couches minces CuO est plus petite que celle des couches Cu_2O .

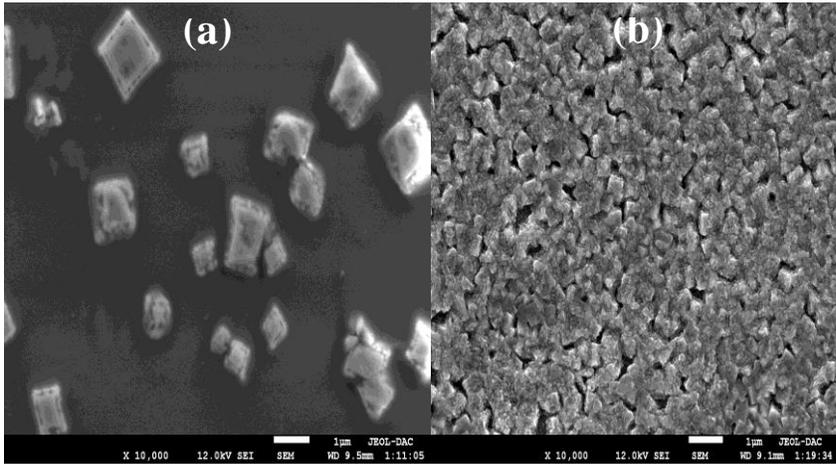


Figure 8. Image MEB de la couche mince élaborée à -0.5 V/ECS et 20 min sur ITO : a) Cu₂O et b) CuO.

3.4 Propriété Optique

L'étude de l'absorption des différentes couches de Cu₂O et CuO nous aide à estimer la valeur de l'énergie de gap optique (E_g) à partir de la relation de Tauc [18]. Pour chaque dépôt, en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$, nous obtenons les tracés de Tauc qui sont représentés dans la figure 9. La valeur de E_g est déterminée à partir de l'extrapolation de la partie linéaire des tracés de Tauc en abscisse lorsque $\alpha = 0$.

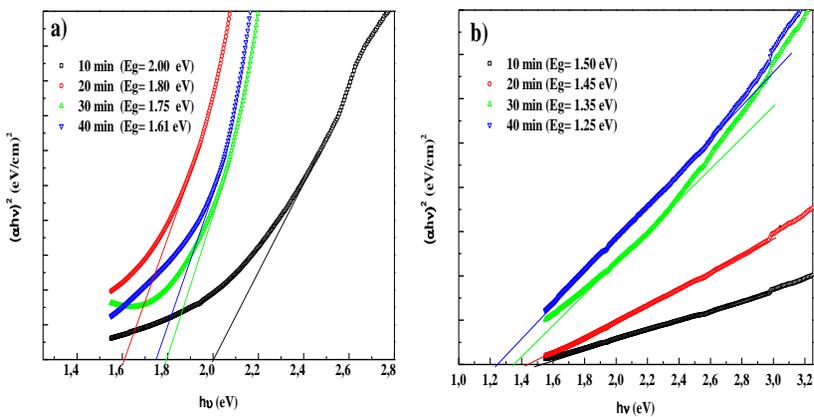


Figure 9. Tracés de Tauc des couches minces de (a) Cu₂O et (b) CuO déposées à différents temps de déposition.

Les valeurs de la bande interdite des couches d'oxyde de cuivre se situent entre 1.60-2.00 eV et 1.25-1.50 eV pour les couches de Cu_2O et CuO , respectivement. Ces valeurs sont comparables à ceux trouvées dans la littérature [4-6]. D'après ces résultats, nous pouvons constater que la diminution de la valeur de gap optique avec l'augmentation du temps de dépôt est due à l'augmentation de l'épaisseur.

3.5 Test de photodégradation

L'oxyde de cuivre à des propriétés optiques et photoélectrochimiques très intéressantes qui pourrait permettre d'utiliser comme un photocatalyseur pour la dépollution de l'eau notamment dans les pays très ensoleillés. Le processus photocatalytique implique l'activation d'un film de d'oxyde de cuivre (Cu_2O et CuO) par la lumière naturelle ou artificielle [17]. La figure 10 montre l'évolution des spectres d'absorption UV-Vis de méthyle orange (MO) en fonction du temps d'illumination en présence des couches minces Cu_2O et CuO à température ambiante sans agitation, la concentration de colorant a été fixer. Les spectres d'absorbance à différents temps d'illumination montrent que l'absorbance diminue légèrement avec l'augmentation du temps d'irradiation UV ($\lambda = 465 \text{ nm}$), ce qui indique que la concentration de méthyle orange diminue avec l'augmentation du temps d'illumination et par conséquent de la dégradation de MO. On remarque aussi que le pic d'absorption à 463 nm diminue légèrement avec le temps d'irradiation UV en présence de Cu_2O (Figure 10a et b).

L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis de MO en fonction du temps d'irradiation UV, en présence d'oxyde de cuivre CuO est représentée sur la figure 10c et d. D'après les deux figures on constate que les spectres d'absorbance diminuent de manière significative avec le temps d'irradiation UV, ce qui indique la dégradation et la diminution de la concentration d'OM avec le temps d'irradiation. La photodégradation du colorant se produit lorsque le rayonnement UV réagit avec la couche mince CuO en solution organique, où des électrons et des trous sont générés. Les électrons font la transition vers la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence. Les électrons et les trous agissent respectivement comme agent réducteur et oxydant. Les trous oxydent les molécules de H_2O , créant des espèces radicalaires oxydantes (radical réactif $-\text{OH}$) qui oxydent directement le polluant organique, tandis que les électrons réduisent l'oxygène adsorbé sur la surface du photocatalyseur [19].

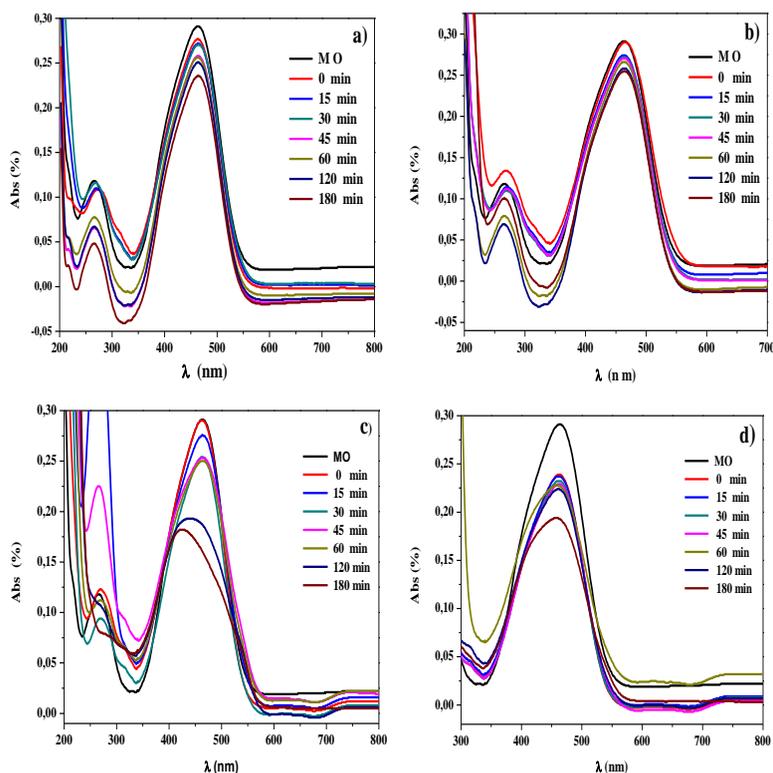


Figure 10. Evolution des spectres d'absorption UV-Visible de méthyle-orange en fonction du temps à 25°C de : Cu_2O : a) 20 min et b) 40 min ; de CuO : c) 20 min et d) 40 min sous irradiation UV ($\lambda = 465$ nm).

Le rapport C/C_0 en fonction de temps pour les deux échantillons (Cu_2O et CuO) est présenté sur la figure 11. On remarque que le taux de dégradation augmente de manière significative en fonction de temps d'irradiation UV pour les deux échantillons. Ensuite, on observe une diminution du taux de dégradation de MO avec le temps de dépôt, qui augmente pour le film Cu_2O de 13.4 % à 21.79 % pour 20 min et 40 min, respectivement. Cela indique que le Cu_2O déposé à 40 min possède une bonne activité photocatalytique à la dégradation du MO. Ces valeurs sont comparables avec celles obtenues dans d'autres travaux récents reportés pour la photodégradation de méthyle orange [20]. Par contre, On remarque une diminution de taux de dégradation de MO avec l'augmentation du temps de dépôt pour les films de CuO de 9.8 % à 4.64 % pour 20 min et 40 min, respectivement. Il est également intéressant de noter que de nombreux paramètres expérimentaux jouent un rôle important dans le processus de catalyse; nous supposons que l'épaisseur

des particules, la morphologie et la dispersion des particules pourraient avoir un effet déterminant sur la catalyse [20].

Afin d'étudier la cinétique de la dégradation de méthyle-orange à l'aide des films élaborés d'oxyde de cuivre ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ et CuO/ITO), en trace $\ln C_0/C$ en fonction du temps d'irradiation selon le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood [21]:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k t \quad (1)$$

Où k est la constante de vitesse pseudo- première ordre, t le temps d'irradiation (s), C_0 la concentration initiale d'OM (M) et C la concentration de méthyle-orange au temps de l'irradiation (M).

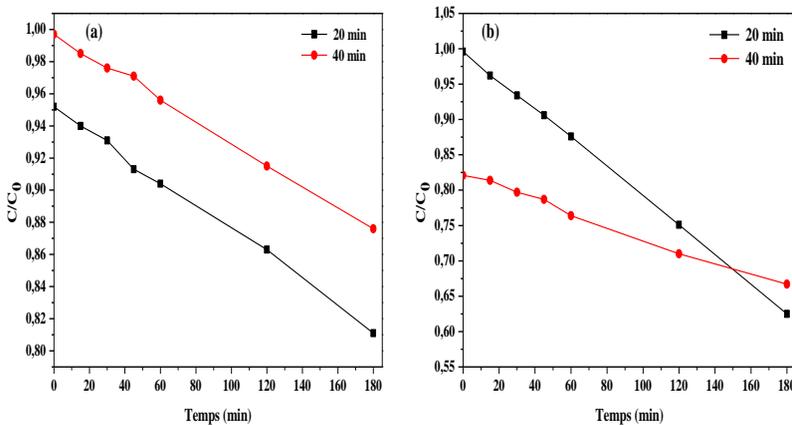


Figure 11. Dégradation de méthyle-orange en fonction du temps de Cu_2O (20, 40 min) à différent de temps de dépôt 20 min et 40 min sous irradiation UV ($\lambda = 465 \text{ nm}$).

La constante de vitesse est calculée à partir de la courbe du logarithme du rapport de concentration en fonction du temps de réaction (Figure. 12). Les couches minces de l'oxyde de cuivre (Cu_2O et CuO) à des temps de dépôt de 20 min et 40 min donne les meilleures vitesses de dégradation avec une constante de vitesse K de l'ordre $0,00087 \text{ min}^{-1}$ pour Cu_2O et $0,0025 \text{ min}^{-1}$ pour CuO avec une constante de corrélation $R = 0,99555$ et $0,99441$ respectivement. Les valeurs de la constante de vitesse de dégradation photocatalytique obtenues sont plus importantes sur les couches de CuO que sur les couches Cu_2O . L'augmentation de la constante de vitesse est due à la conductivité élevée, donc un taux de génération d'électrons-trous élevé qui implique une meilleure dégradation [22].

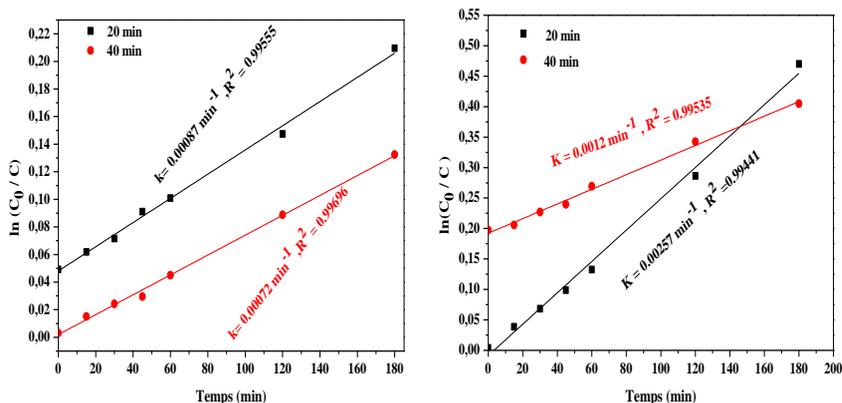


Figure 12. Cinétique du pseudo première ordre relatif a la dégradation d'OM par les couches mince de **a)** :Cu₂O et **b)** : CuO a déifrent temps de dépôt 20 min et 40 min sous irradiation UV ($\lambda = 465$ nm).

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons élaborés des couches minces de Cu₂O sur des substrats d'ITO par l'électrodéposition à différents temps de déposition dans un bain sulfate. Les couches synthétisés ont subi un traitement thermique à température de 500 °C pendant 1h pour obtenir des films minces nommé CuO/ITO. La diffraction des rayons X a montré l'existence de deux structures cristallines de Cu₂O et CuO avant est après recuit, respectivement. La microscopie électronique à balayage a montré que les couches du Cu₂O sont hétérogènes avec une forme cubique, alors que les couches de CuO sont homogènes recouvrant toute la surface de l'échantillon avec une forme nodulaire. La microscopie à force atomique a montré une diminution de la taille des grains en fonction de l'augmentation du temps de déposition. La rugosité de surface (RMS) augmente aussi lorsque le temps de déposition augmente. Les valeurs du gap optique varient entre 1.60-2.00 eV pour Cu₂O et 1.25-1.50 eV pour CuO. Les tests photocatalytiques montrent que le taux de dégradation de méthyle orange augmente avec le temps de déposition de Cu₂O. Par contre, pour les couches de CuO le taux de dégradation diminution avec l'augmentation du temps.

References

- [1] H. Lee, X. Zhang, E. Kim, J. Park, Sensor. Mater. **31** (2019) 501-507.
- [2] S. Dolai, R. Dey, S. Hussain, R. Bhar, A. K. Pal, Mater. Res. Bull. **109** (2019) 1-9.
- [3] K. E. R. Brown, K.S Choi, Chem. Comm. **31** (2006) 3311-3313.
- [4] P. Samarasekara, GESJ: Phys. **4** (2010).

- [5] X. Zhang, G. Wang, X. Liu, J. Wu, M. Li, J. Gu, H. Liu, B. Fang, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 16845-16849.
- [6] Y. Chen, D. Yan, X. Jin, Y. Zeng, D. Zhang, Z. Liu, W. He, S. Wang, Z. Wang, Y. Liu, W. Zhang, Y. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **491** (2019) 206-215.
- [7] T. Ikuno, J. Zheng, A. Vjunov, M. Sanchez-Sanchez, M. A. Ortuño, D. R. Pahls, J. L. Fulton, D.M. Camaioni, Z. Li, D. Ray, B.L. Mehdi, N. D. Browning, O. K. Farha, J. T. Hupp, C. J. Cramer, L. Gagliardi, J. A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 10294-10301.
- [8] F. Teng, W. Yao, Y. Zheng, Y. Ma, Y. Teng, T. Xu, S. Liang, Y. Zhu, *Sensors and Actuators B:Chemical.* **134** (2008) 761-768.
- [9] M. Lakhdari, F. Habelhames, *Mater. Sci: Mater. Electron.* **30** (2019) 6107-6115.
- [10] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye, *Adv. Mater.* **24** (2012) 229-251.
- [11] R. Shi, J. Lin, Y. Wang, J. Xu, Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C.* **114** (2010) 6472-6477.
- [12] F.J. Zhang, S.F. Zhu, F. Z. Xie, J. Zhang, Z.D. Meng, *Separa. Purifica. Techno.* **113** (2013) 1-8.
- [13] D. Chu, J. Mo, Q. Peng, Y. Zhang, Y. Wei, Z. Zhuang, Y. Li, *Chem. Cat. Chem.* **3** (2011) 371-377.
- [14] T. Mahalingam, V. Dhanasekaran, G. Ravi, S. lee, j. P. Chu, H-J. Lim, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **12** (2010) 1327-1332.
- [15] M. J. Siegfried, K. S. Choi, *J. Electrochem. Soc.* **154** (12) (2007) D674-D677.
- [16] X. Zhang, J. Song, J. Jiao, X. Mei, *Solid. State. Sci.* **12** (2010) 1215-1219.
- [17] C. V. Niveditha, M. J. Jabeen-Fatima, S. Sindhu, *Nanosys: Phys. Chem. Math.* **4** (2016) 747-751.
- [18] Z. Zhou, Z. Zhu, F. Cui, J. Shao, H. S. Zhou, *Microchim. Acta.* **187** (2020) 2-8.
- [19] M. A. Khan, H. Mahmood, M.S. Khan, T. Iqbal, P. Ahmad, M. Shafique, M. Naeem, *J. Solid. State. Electrochem.* **24** (2020) 1123-1132.
- [20] L. Arfaouia, F. Janenea, S. Kouassc, S. Mignard, F. Touatia, H. Dhaouadia, *Russ. J. Inorg. Chem.* **64** (2019) 1687-1696.
- [21] O. Gezici, M. Küçükosmanoglu, A. Ayar, *Colloi. Inter. Sci.* **304** (2006) 307-316.
- [22] S. H. Kim, A. Umar, R. Kumar, A. A. Ibrahim, G. Kumar, *Mater. Lett.* **156** (2015) 121-124.