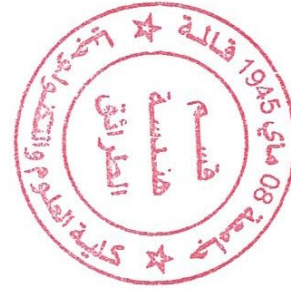


11/540.817

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des sciences et de la Technologie
Département : Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2^{ème} Année Master

**Synthèse et caractérisation de l'oxyde de zinc par méthodes
électrochimiques**

Filière : Génie des procédés
Option : Matériaux et Génie des Procédés : Génie Chimique

Présenté par :
Bouguerne Bilel

Sous la direction de :
Dr Bordjiba Tarik

Juin 2015

REMERCIEMENTS



Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de recherche de la Faculté de chimie, à l'Université des Sciences et la Technologie 08 Mai 1945 à Guelma.

Je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens à remercier mon directeur de mémoire le professeur Bordjiba Tarik, de m'avoir confié ce sujet intéressant ainsi que pour ses conseils avisés.

Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères, en particulier mes parents dont les prières, la tendresse et le soutien moral m'ont été très précieuse. Merci à mes sœurs et mes frères, pour leur encouragement, la confiance et le soutien moral dont ils ont fait preuve tout au long de ces dernières années. En fin, je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ce projet.

Dédicace

Je dédie ce travail :
à mes parents,
à mes frères et sœurs,
à mes professeurs,
à mes amis.

Sommaire

Sommaire

Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	iii

Chapitre 1 : Étude théorique

1 Introduction.....	3
1-1 Définition.....	3
1-2 Différentes structures cristallographiques de l'oxyde de zinc (ZnO),.....	5
1-2-a- Structures Wurtzite hexagonal (B4)	5
1-2-b- Zinc blende (B3).....	6
1-2-c Structure NaCl (B1).....	6
1-3 Liaisons interatomiques dans ZnO	6
2 Propriétés du ZnO de l'oxyde de zinc.....	8
2-1 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc	8
2-2 Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc	9
2-3 Propriétés électriques de l'oxyde de zinc	9
2-4 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc	10
2-5 Propriétés électromécaniques de l'oxyde de zinc	10
2-6 Propriétés catalytiques de l'oxyde de zinc	10
3 Applications de l'oxyde de zinc	11
3-1 Cellules solaires.....	11
3-2 Les Générateurs d'électricité.....	12

3-3 Les Diodes électroluminescentes.....	13
3-4 Les Capteurs chimiques et détecteurs mécaniques.....	13
3-5 Les Vitrages intelligents et couches de revêtement anti UV.....	13
4 Méthodes de synthèse d'oxyde de zinc.....	13
4-1 Bref aperçu sur les procédés de production industrielle de ZnO.....	13
4-2 Développements récents sur la synthèse de l'oxyde de zinc.....	14
4-3 Approche « Top-Down ».....	15
a-Méthode par évaporation/condensation/oxydation.....	15
b-Méthode par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	16
4-4 Approche « Bottom-Up ».....	16
a- Méthode « sol-gel ».....	16
b- Microémulsion.....	17
c- Précipitation.....	17
d- Synthèse par électrochimie.....	17
5 Conclusion.....	18
Référence.....	

Chapitre 2: Electrodeposition

et caractérisations électrochimiques

2-1 Technique de l'électrodeposition.....	19
2-1-1 Avantages de l'électrodeposition.....	19
2-1-2 Mécanisme d'électrodeposition.....	20
a- Transfert de masse.....	20
b- Transfert de charge.....	21

2-1-3 Principe de l'électrodéposition.....	21
2-2 Technique de caractérisation électrochimique.....	25
2-2-1 Voltammétrie cyclique(VC).....	25
2-2-1-a- Système rapide.....	29
2-2-1-b- Système lente.....	29
2-2-1-c- Système quasi-rapide.....	30
2-2-1-D Voltammétrie sur électrodes dites modifiées	31
2-2-2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	32
2-3 Conclusion.....	35

Références

Chapitre 3: Méthodes expérimentales

3-1 Synthèse de l'oxyde de zinc.....	36
3-1-1 Produits chimiques	36
3-1-2 Equipements et instruments.....	36
3-1-3 Electrodeposition	37
3-1-3-1 Substrat	37
3-1-3-2 Bain d'électrodéposition	37
3-1-3-3 Cellule d'électrodéposition.....	38
3-1-3-4 Condition d'électrodéposition	38
3-1-3-5 Lavage et séchage des films d'oxyde de zinc électrodéposé	39
3-1-3-6 Détermination de la masse de l'oxyde de zinc électrodéposé	39
3-1-3-7 Famille d'échantillons	39

3-2 Caractérisations électrochimiques	39
3-2-1 Cellule électrochimique.....	40
3-2-2 Electrolyte et condition de caractérisations	40
3-2-3 Voltammétrie cyclique.....	40
3-2-4 Spectroscopie d'impédance électrochimique	40
3-3 Conclusion	41

Chapitre 4: Résultats et discussion

4-1 Croissance du ZnO par voie électrochimique.....	42
4-1-1 Etape de production des ions hydroxydes	43
4-1-2 Etape de croissance l'hydroxyde de zinc	43
4-1-3 Etape de transformation l'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc	44
4-2 Effet du temps d'électrodéposition sur la masse d'oxyde de zinc.....	44
4-3 Voltammétrie cyclique.....	46
4-4 Spectroscopie d'impédance électrochimique	51
4-5 Conclusion.....	55

Référence

Conclusion générale.....	56
--------------------------	----

Liste des figures

Figures du Chapitre 1

Figure 1-1 : Différentes formes de nanostructures de ZnO.....	4
Figure 1-2 : Emplacement des atomes dans ZnO.....	5
Figure 1-3 : Structure hexagonale de ZnO.....	6
Figure 1-4 : Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO.....	8
Figure 1-5. Schéma d'une cellule solaire constituée de nano fils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p.....	11
Figure 1-6 : Nano générateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO.....	12
Figure 1-7 : Techniques de dépôt des couches minces.....	15

Figures du Chapitre 2

Figure 2-1- Schéma de principe de l'électrodéposition.....	22
Figure 2-2- Schéma du montage électrochimique.....	24
Figure 2-3-Allure générale d'un voltammogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques.....	27
Figure 2-4 : Variation du potentiel en fonction du temps.....	28
Figure 2-5 : Différentes allures des voltammogrammes cycliques selon la rapidité du système.....	30
Figure 2-6 : Programmation du potentiel au cours du temps lors des mesures d'impédances.....	33
Figure 2-7: Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist.....	34

Figures du Chapitre 3

Figure 3-1 :Potentiostat / Galvanostat /FRA.....	37
Figure 3-2 : Appareillage de fabrication de ZnO par voie électrochimique.....	38

Figures du Chapitre 4

Figure 4-1 : processus de croissance d'oxyde de zinc proposé.....	42
Figure 4-2 : évolution de la masse de l'oxyde de zinc en fonction du temps d'électrodéposition, (courbe en rouge) courbe de tendance linéaire, (courbe en bleue) courbe de tendance exponentielle.....	45
Figure 4-3 : Voltammogramme cyclique de l'électrode de C enregistré, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 0,1 M KOH.....	47
Figure 4-4 : Voltammogramme cyclique de l'électrode de C-ZnO-15 enregistré, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 0,1 M KOH.....	48
Figure 4-5 : Voltammogramme cyclique de l'électrode de C-ZnO-30 enregistré, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 0,1 M KOH.....	49
Figure 4-6 : Voltammogramme cyclique de l'électrode de C-ZnO-60 enregistré, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 0,1 M KOH.....	49
Figure 4-7 : Voltammogramme cyclique des électrodes C, C-ZnO 15, C-ZnO-30, C-ZnO-60 enregistré, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 0,1 M KOH.....	50
Figure 4-8 : Diagrammes de Nyquist pour les électrodes C et C-ZnO-60, (temps d'électrodéposition 60 minutes), dans 0,1 M KOH. Gamme de fréquences analysées : 100 kHz à 10 mHz.....	54

Liste des tableaux

**Tableaux
du Chapitre 1**

Tableau 1-1 : Méthodes de synthèse de nano-objets d'oxyde de zinc et leur morphologie... 23

Introduction Générale

Introduction générale

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur possédant des propriétés physiques et chimiques intéressantes qui le place parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaines d'application tels que : la récupération de l'énergie par effet piézoélectrique ou par effet photovoltaïque, l'optoélectronique, l'électronique et les détecteurs de gaz, stockage d'énergie...etc.

L'oxyde de zinc est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge mais la majorité de l'oxyde de zinc utilisé est produit industriellement dans des grandes usines.

Plusieurs méthodes d'élaboration des d'oxyde de zinc sur substrat conducteur se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes classiques tel que la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition), mais ces techniques exigent des équipements sophistiqués et coûteux de par le vide très poussé et/ou la température élevée qu'elles nécessitent. Le dépôt électrochimique est une méthode alternative simple et moins onéreuse à mettre en œuvre ; c'est de plus, une technique couramment employée dans l'industrie.

La synthèse par voie électrochimique a été choisie pour notre étude, car elle est peu onéreuse, simple à mettre en œuvre et conduit à la formation des matériaux de haute qualité. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation aussi bien pour le dépôt en couche mince que pour la réalisation de nanostructures.

L'objectif de ce travail de recherche est l'élaboration d'oxyde de zinc (ZnO) par voie électrochimique sur un substrat de carbone poreux et la caractérisation électrochimique du ZnO obtenu. Les techniques de caractérisation utilisées sont la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ce mémoire est réparti en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude théorique d'oxyde de zinc (ZnO). Plusieurs aspects de ce matériau seront évoqués tels que : les différentes structures cristallographiques, les propriétés physiques et chimiques, les applications et les différentes méthodes de synthèse.

Dans le deuxième chapitre, on donne un aperçu sur la méthode de synthèse par voie électrochimique suivi par une revue sur la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Introduction générale

Le troisième chapitre comporte les méthodes expérimentales utilisées. Après la présentation en détails de l'électrodéposition de l'oxyde de zinc, on évoque les conditions de caractérisations électrochimiques des électrodes synthétisées.

Dans le chapitre 4, on expose les résultats et discussion. La première partie de ce chapitre consiste à la synthèse de films d'oxyde de zinc par déposition électrochimique sur carbone poreux. La deuxième partie est dédiée au résultat des caractérisations par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique.

Nous achevons ce manuscrit par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail.

Chapitre 1 : Étude théorique

Ce chapitre sera consacré à la description des propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO), ses différentes méthodes d'élaboration ainsi que les principaux domaines de son application.

1 Introduction

1-1 Définition

L'oxyde de zinc de formule chimique ZnO est un composé ionique à caractère covalent ou est un composé inorganique sous forme de poudre blanche, ce dernier utilisé comme additif de nombreux matériaux comme les céramiques, verre, ciment, les lubrifiants.....

L'oxyde de zinc est présent dans la croûte terrestre comme un zincite minérale ; mais la majorité d'oxyde de zinc utilisé dans l'industrie est produit par synthèse.

Le ZnO est un matériaux semi conducteur d'un grande intérêt technologique a cause de la forte énergie de liaisons qui vaut 60 Mev, soit 3 fois l'énergie d'activation thermique a température ambiante KT (K :constante de Boltzman, $KT=26\text{mev}$ pour $T=300\text{C}^\circ$) et son gap qui vaut 3.37 eV à la température ambiante font l'intérêt de ce matériaux dans le domaine optique qui permet d'utilisation pour l'optique des photons a haute énergie (UV)

Il est également utilisé comme fenêtre optique pour les photons à basse énergie (IR). En plus, sa transparence dans la gamme visible qui dépasse 80% au-delà de la longueur d'onde de la limite d'absorption i.e. 380 nm et qui est négligeable en dessous, lui confère la possibilité d'être utilisé dans les dispositifs optiques dans cette gamme.

Ces propriétés physiques attrayantes, font de ce matériau un candidat pour de nombreuses applications originales tel que, les dispositifs optoélectroniques[1], dispositifs de l'optoélectronique de courte longueur d'onde [2], semi-conducteur planaire pour les cavités microscopiques adaptées pour la réalisation de lasers à polariton à température ambiante , détecteurs et récemment comme dispositifs pour la spintronique [3].

Il y a deux grandes méthodes ont été appliquée pou élaborée l'oxyde de zinc tel que des méthodes physiques PVD comme évaporation, condensation, oxydation et des méthodes chimiques CVD comme sol-gel, méthode hydrothermique, microémulsion, précipitation.....

Cependant, les techniques plus simples tel que la pulvérisation et les techniques chimiques permettent la préparation de ZnO en couches minces avec de bonnes propriétés et permettent le dopage par différentes espèces atomiques à un degré moindre de coût et de

complication. Récemment, une nouvelle méthode qui consiste à préparer des films minces poly-cristallins de ZnO par oxydation de zinc métallique dans l'air a été utilisée.

Ces films présentent des propriétés luminescentes particulières (effet laser excitonique à température ambiante), et une densité de défauts minimes comparés avec des films ZnO préparés par d'autres méthodes. La connaissance des propriétés de défauts qui peuvent être donneurs ou accepteurs est d'intérêt essentiel dans le dopage des films de ZnO [4].

Actuellement, Les recherches s'intensifient de plus en plus sur l'élaboration de ZnO nano structurés, en couches minces, en poudre, sous forme de fils et autres nouvelles formes tel que les nano ressort, les nano rings et nano aiguilles. Les nano structures de ZnO possèdent un énorme potentiel d'applications dans divers domaines. L'utilisation des nano fils de ZnO pour l'élaboration de nouvelle génération de cellule solaires. La réalisation de source laser UV de taille inférieure à 1 nm, matériau à émission de champs, et pointe pour la microscopie à force atomique sont toutes des applications qui ont été démontrées [5].

En plus, les formes nanométriques les plus étudiées de ce matériau sont les nano fils, nanorods et nano aiguilles qui sont des matériaux unidimensionnelle parfait. Les structures unidimensionnelles de ZnO sont caractérisées par une densité d'états discrète, en plus de la forte interaction entre les électrons et les vibrations des plans atomiques constituantes (phonons), une forte interaction lumière matière est caractéristique de ce matériau. [6] La figure 1-1 représente les différentes formes de nanostructures de ZnO excité dans la nature.

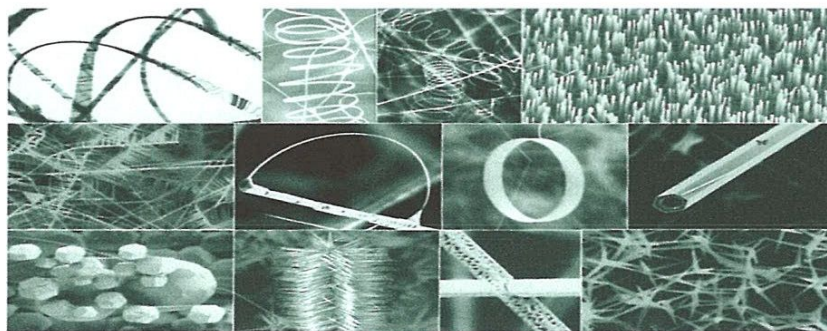


Figure 1-1 : Différentes formes de nanostructures de ZnO. [7]

1-2 Différent structures cristallographiques

L'oxyde de zinc cristallise présent dans trois formes allotropiques (figure 1); Wurtzite hexagonal (B4), Zinc blende (B3) et la structure NaCl (B1). A température et à pression ambiante seule les deux premières phases sont stables, la troisième forme est stabilisée à haute pression.

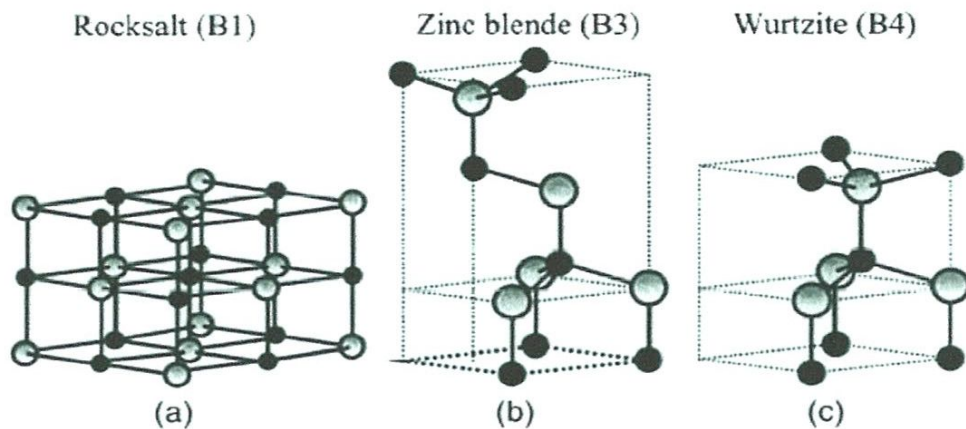


Figure 1-2 :Emplacement des atomes dans ZnO, a) Structure cubique NaCl coordination octaédrique, b) structure cubique ZnS coordination tétraédrique et c) structure wurtzite hexagonal coordination tétraédrique.

1-2-a Structures Wurtzite hexagonal (B4)

Dans les conditions normales (à température et à pression ambiantes) l'oxyde de zinc cristallise en structure Wurtzite hexagonal, dans cette structure chaque atome est en coordination tétraédrique ; soit chaque cation est entouré de quatre oxygènes et chaque anions est entouré de quatre atome de zinc. La structure est formée de l'altération de plans d'atome de zinc et d'oxygène, comme dans la figure 1-2- (a).

Dans cette structure, les paires de couches sont empilés les unes sur les autres avec un déplacement horizontal.

Ce déplacement est nécessaire pour préserver les liaisons tétraédriques. Sans ce déplacement les atomes O-Zn-O seraient alignés [8].

Chapitre 1 : Étude théorique

La structure wurtzite de ZnO peut être construite par la superposition de deux hexagones compacts (hcp) où chacun est composé d'un seul type d'atome. Le déplacement entre ces hexagones est $3/8$ suivant l'axe c présenté dans la figure 1-3.

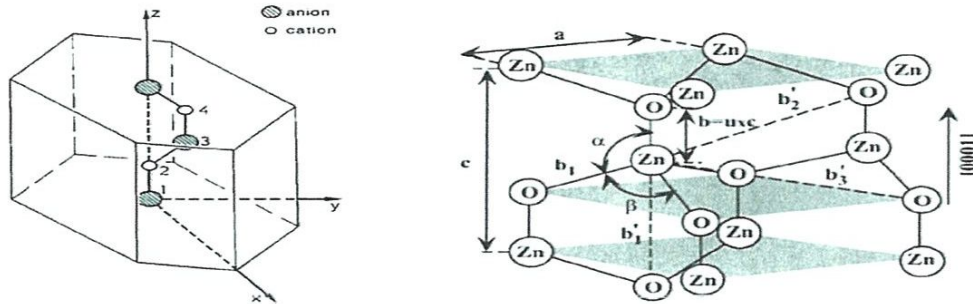


Figure 1-3 : Structure hexagonale de ZnO, a) cellule primitive du Wurtzite.

Les coordonnées des quatre atomes sont $t_1 = (0,0,0)$, $t_2 = (0,0,uc)$, $t_3 = (0,a/3,1/2,c/2)$, $t_4 = (0, a/3,1/2, c/2 \times uc)$. [9] b) disposition d'atome dans ZnO wurtzite d'après Özgür et al.

1-2-b Zinc blende (B3)

Dans la structure Zinc blende (B3) (figure 1-b), la structure est cubique et les atomes se trouvent dans des sites tétraédriques, c.-à-d. chaque atome est entouré de 4 autres de nature différente. Dans cette structure la séquence d'empilement est 012012012012....

1-2-c Structure NaCl (B1)

Pour la structure NaCl (B1) (figure 1-c), la structure est cubique et chaque atome se trouve dans un site octaédrique, c.-à-d. chaque atome est entouré de six(6) atomes de nature différente. Les liaisons sont purement ioniques.

1-3 Liaisons interatomiques dans ZnO

L'énergie de cohésion de ZnO est fortement influencée par le caractère ionique des liaisons interatomiques. En effet, la cohésion des atomes de zinc et d'oxygène est assurée par la force électrostatique s'exerçant entre ces deux atomes. Dans ce cas le cristal est purement ionique. En réalité, la force d'attraction électrostatique n'est pas la seule force qui assure la cohésion du cristal. La liaison interatomique dans ZnO est un mélange d'une liaison covalente et une liaison ionique.

La liaison covalente est une conséquence d'une interpénétration des couches électroniques superficielles. Bien que les liaisons ioniques sont assez fortes par rapport aux liaisons covalentes (les liaisons ioniques contribuent de 62 % du potentiel de cohésion). Du point de vue électronique, la bande de conduction est essentiellement constituée des orbitales 4s du cation du zinc ($4s\text{-Zn}^{2+}$), et la bande de valence est essentiellement constituée du mélange des orbitales 2p de l'anion d'oxygène ($2p\text{-O}^{2-}$) et 3d du cation du zinc ($3d\text{ Zn}^{2+}$) [10]. Birman a reporté le calcul du potentiel de cohésion de la structure wurtzite par la méthode LCAO, et conclu que la bande de valence dans cette structure est de symétrie radiale du type sp^3 . Les transitions électroniques se font alors d'un état triplet p vers un état singlet s .

➤ Structures de Bandes de ZnO Hexagonal

Les propriétés d'un composé sont étroitement liées à la symétrie de la structure cristalline de ce composé. Cependant la détermination de la structure de bande est relativement simple dans le cas d'un réseau de haute symétrie comme le réseau cubique (diamant), elle demeure un problème difficile dans le cas des structures de symétrie moindre comme le réseau hexagonal. La détermination de la structure de bande de l'oxyde de zinc demeure au centre d'intérêt de plusieurs groupes de recherche depuis plus de 70 ans.

Plusieurs études ont été entreprises pour la détermination de la structure de bande de ZnO hexagonale. Ces études révèlent des degrés différents de difficultés engendrées par la symétrie complexe, en plus des différentes transitions électroniques qui peuvent intervenir. Dans cette étude on se limitera à la description des propriétés de ZnO de structures cristallographique hexagonale. Comme il a été mentionné au paragraphe précédent, les transitions électroniques se font d'un état triplet vers un état singlet. On s'attendra alors à avoir une décomposition de la bande de valence en trois sous bandes distinctes. [11]

➤ Les avantages principaux de ZnO

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :

- Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$, parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés et des valeurs plus élevées que

GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).

- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- Module de cisaillement très grand ~ 45.5 GPa (ce qui indique la stabilité de cristal), par exemple: 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

2 Propriétés du ZnO

2-1 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite).

Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable.

Le ZnO de structure hexagonale compacte Wurtzite peut-être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de Zn^{2+} et l'autre d' O^{2-} décalés d'un vecteur

$u = 0,379 c$, (Figure 1-4). Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par $a = 0,32498$ nm et $c = 0,52066$ nm. [12]

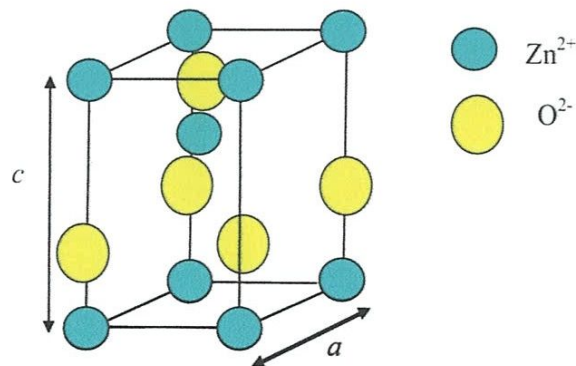


Figure 1-4 : Maille primitive de la phase Wurtzite du ZnO.

2-2 Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc se présente d'une poudre blanche dont la caractéristique physico-chimique

Sont les suivants : [13]

- La masse molaire : 81.37g,
- Une température de fusion très élevée : 1975C°,
- Mode de réseaux hexagonale.
- Paramètre de maille $a=3.249\text{Å}$, $c=5.205\text{Å}$,
- La densité $d=5.06\text{g/cm}^3$,
- La force de liaison chimique O-ZN et de 66 Kcal/mol,
- Il se volatilise entre 1370c° et 1400C° et se dissocie à 1950C°,
- La pression de la vapeur de ZnO A 1300C° ET DE 200N/m² à 1400C° et de 400 N/m² et 1500°C et de 1378N/m²,
- L'oxyde de zinc n'est pas soluble dans l'eau.
- Il est soluble dans l'acide chloridrique et forme ZnCl₂.
- Il est soluble dans l'acide acétique et forme l'acétate de zinc de formule Zn(CH₃O₂)₂.

2-3 Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de

3,37 eV à température ambiante [14]. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédées de dopage, on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV [15]. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev.

Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du group VII du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes.

2-4 Propriétés optiques du ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductivity oxide) lorsqu'il est dopé.

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique.

La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions : elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté n_o ; et elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté n_e . [16]

2-5 Propriétés électromécaniques du ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques. La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Cette dernière appartient au groupe de symétrie $P63mc$ qui ne présente pas de centre de symétrie. Dans ce cas, les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas.

Un dipôle électrique apparaît ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse).

2-6 Propriétés catalytiques du ZnO

L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions : de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de

l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [17], et aussi de l'oxydation des phénols. [18]

Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur [19].

3 Applications du ZnO

L'oxyde de zinc utilisé dans différents domaines, parmi lesquels on cite :

3-1 Cellules solaires

Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des nanofils de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs en dopant ces nanofils avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules (Figure 1-5) [20].

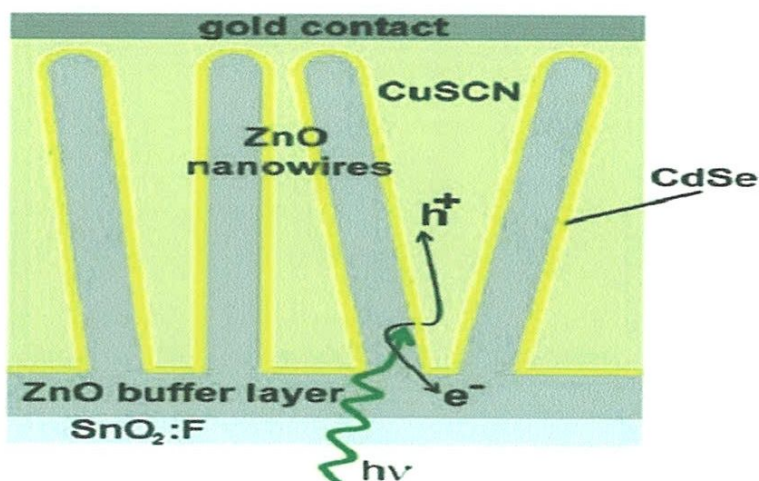


Figure 1-5. Schéma d'une cellule solaire constituée de nano fils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p.

3-2 Les Générateurs d'électricité

Une autre application des nano fils de ZnO est la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique en se servant de leurs propriétés piézoélectriques.

Ce type de procédés peut recouvrir la surface de fibres de Kevlar avec lesquelles on pourrait tisser une nouvelle génération de vêtements dans le but de récupérer l'énergie des mouvements corporels[21].

Les propriétés piézoélectriques des nano fils de ZnO sont aussi exploitées dans le cas des nano générateurs de courant piézoélectriques, et ceci par la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, grâce à la déformation aisée de ces nano fils (Figure I-6) [22].

Ces applications ont ouvert un nouveau domaine de recherche nommé la piézotronique qui étudie le couplage des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques de certains matériaux.

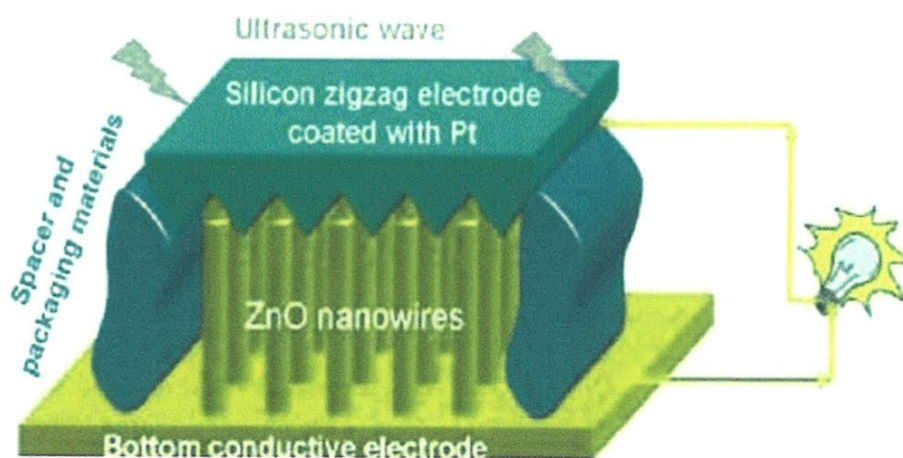


Figure 1-6 : Nano générateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO [23].

3-3 Les Diodes électroluminescentes

Depuis l'obtention expérimentale de l'émission laser du ZnO dans le domaine UV à la température ambiante [24], d'importants travaux de recherche sont menés actuellement pour résoudre le problème du dopage du ZnO, indispensable pour la réalisation des jonctions PN à partir desquelles seront développés des lasers et des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV.

3-4 Les Capteurs chimiques et détecteurs mécaniques

Le ZnO possède d'autres propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tel que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur chimique ou d'humidité [25]. Il est aussi utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques [26].

3-5 Les Vitrages intelligents et couches de revêtement anti UV

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultra violet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. De plus, il a été montré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [27] : elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique ; ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO.

Ceci permet d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages intelligents qui modèleraient la lumière transmise en fonction de son intensité. Ainsi, on pourrait contrôler l'éclairage à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres.

4 Méthodes de synthèse d'oxyde de zinc

4-1 Bref aperçu sur les procédés de production industrielle de ZnO

Actuellement, deux procédés sont utilisés pour la préparation industrielle d'oxyde de zinc. Le premier procédé, dit « procédé français », est un procédé indirect. Le zinc est chauffé au voisinage de son point d'ébullition. Ses vapeurs sont oxydées au contact de l'oxygène de l'air. L'oxyde ainsi préparé (appelé aussi fleur de zinc, ou blanc de zinc) est très pur.

Le second procédé, dit « procédé américain » ou procédé direct, au départ du minerai, remonte à la moitié du XIX^{ème} siècle.

Il consiste à mélanger le minerai de zinc lui-même (mélange complexe de sulfure, de silicate et de carbonate de zinc) à du charbon.

L'ensemble est chargé dans un four où circule un courant d'air. La chaleur produite par la combustion du charbon est suffisante pour réduire le minerai de zinc en métal et le vaporiser. Les vapeurs de zinc sont alors oxydées par CO₂ ou par O₂ fournis en excès.

L'inconvénient de ce procédé est qu'il peut conduire quelquefois à un oxyde moins pur, dû à des inclusions de poussières de charbon et de minerai, ou de sulfures métalliques [28].

4-2 Développements récents sur la synthèse de l'oxyde de zinc

Après une période de calme au niveau des publications sur ZnO, nous connaissons actuellement un fort intérêt pour les nanostructures à base de ZnO. Cet essor est essentiellement dû aux progrès faits sur les modes de synthèses. Ainsi, il est possible d'accéder à diverses nanostructures de ZnO incluant des bâtonnets [29], des tubes [30], des tétrapodes [31], des nano peignes [32] et des nanohélices [33] par différentes méthodes de synthèses.

D'une façon générale, on trouve dans la littérature deux types d'approche pour les procédés de synthèse d'oxyde de zinc nano structuré (couches minces, nano fils, nanoparticules...).

- Les méthodes physiques, sont des méthodes dites « Top-Down », car elles partent généralement du matériau massif pour aller vers les plus petites tailles. Les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande dispersité en taille et en forme.

- Les méthodes chimiques, quant à elles, sont dites « Bottom-Up », car elles partent de molécules et utilisent les atomes métalliques comme briques de construction des particules. Elles sont assez variées et généralement faciles à mettre en œuvre. Dans ce qui suit, on donnera un aperçu synthétique sur ces deux types d'approche.

Bien sûr, on toutes les méthodes (figure1-7) de synthèses ne seront pas exposées car il en existe beaucoup trop. On focalisera sur celles pour lesquelles les modes opératoires semblent les plus représentatifs et sont les plus employés.

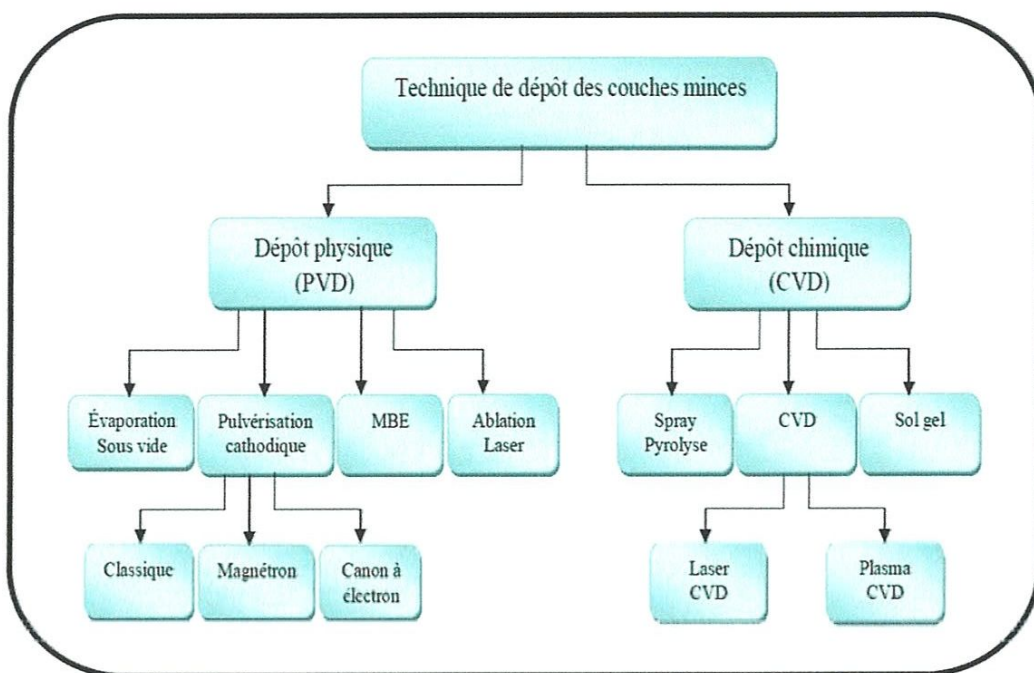


Figure 1-7 : Techniques de dépôt des couches minces [34].

4-3 Approche « Top-Down »

Beaucoup de travaux sur la synthèse de nanoparticules de ZnO par les voies physiques ont été publiés. Par exemple, des techniques de vaporisation de cibles métalliques ou d'oxydes métalliques par pulvérisation cathodique, par ablation laser sont citées dans la littérature pour préparer des grains de ZnO nanométriques utilisables comme couches sensibles de capteurs de gaz [35].

a - Méthode par évaporation/condensation/oxydation

Des nano hexagones de ZnO cristallisés dans la phase Würtzite ont été préparés par un procédé physique de type évaporation/condensation/oxydation [36]. Le matériau de départ est de la poudre de sulfure de zinc, ZnS.

Ce précurseur est réduit sous l'action du dihydrogène, à 1300°C, soit au-delà de la température de vaporisation du métal (Zn :BP=911°C). Les vapeurs de zinc ainsi générées sont transportées dans des zones plus froides sous un flux Ar/H₂ où elles peuvent se condenser.

Le zinc déposé sur le substrat sous forme de gouttelettes liquides (Zn : mp = 419,6°C) est ensuite oxydé en ZnO sous flux de dioxygène. La croissance de ces objets est contrôlée par un mécanisme de type de Vapeur-Liquide-Solide (VLS : confinement de la croissance cristalline dans le volume d'une gouttelette liquide) [37].

b- Méthode par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode par CVD est largement utilisée pour la synthèse d'oxydes métalliques nano structurés. Elle est employée notamment pour des applications en optoélectronique. Elle permet en effet, de synthétiser des objets nano structurés de faible dimensionnalité [38].

Elle consiste d'abord à vaporiser un composé moléculaire, tel que l'acétylacétonate de zinc. Les vapeurs de ce composé moléculaire sont transportées dans un flux d'O₂/N₂ vers le substrat chauffé à une température suffisante pour provoquer la pyrolyse du précurseur et la formation de l'oxyde [39]. De nombreux travaux font état et discutent des modes de formation et de croissance de nanostructures de ZnO monocristallins [40-41-42].

Cette technique mène à la fabrication de nano bâtonnets de ZnO de très grande pureté.

4-4 Approche « Bottom-Up »

Les méthodes chimiques de type « bottom-up » ont l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, moins coûteuses et offrent un large éventail de paramètres permettant généralement un bon contrôle morphologique. Vu la grande richesse des méthodes par voies chimiques, on détaillera celles qui me semblent les plus pertinentes et les plus rencontrées dans la littérature.

Cette section regroupe l'ensemble des méthodes chimiques d'élaboration de nanoparticules d'oxyde de zinc décrites dans la littérature, à savoir :

a- Méthode « sol-gel » : ce procédé correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » vers un état colloïdal appelé « gel ».

Le sol correspond à la dispersion d'un précurseur organométallique ou d'un sel dans un solvant organique (alcool: méthanol, éthanol, etc...). Le passage du «sol» au «gel» s'effectue dans un premier temps par une série de réactions d'hydrolyse et de polymérisation inorganique pour former une suspension colloïdale et dans un deuxième temps par un processus de vieillissement. L'état solide est obtenu par calcination du « gel » [43].

b- Microémulsion : cette méthode permet de former des microréacteurs (micelles inverses) en dispersant un milieu réactionnel polaire (eau, alcool) au sein d'une phase apolaire (huile, ex. n-alcane). La stabilisation de la microémulsion est assurée par un surfactant ou tensioactif qui permet de former une barrière entre ces phases. La taille et la forme des particules dépendent principalement des proportions de la phase dispersée et du surfactant au sein de la phase continue.

c- Précipitation: formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. La précipitation est un procédé rapide, consistant en l'addition dans la solution d'un agent rendant le produit insoluble ou modifiant le pH [44].

Le tableau 1-1 indique les ordres de grandeur des tailles de nanoparticules de ZnO élaborées selon les trois méthodes chimiques.

Tableau1- 1 : Méthodes de synthèse de nano-objets d'oxyde de zinc et leur morphologie

Méthode de synthèse	Morphologie du nano-objet	Taille de particule (nm)	référence
Le procédé sol-gel	nanoparticule	20-40	45
La microémulsion	nanoparticule	15-35	46
	nanoparticule	10-20	47
La précipitation	nanoparticule	20	48
	nanoparticule	5	49
	nanoparticule	5	50

d- Synthèse par électrochimie

L'électrochimie s'intéresse aux interactions entre la chimie et l'électricité. Les réactions électrochimiques sont des phénomènes qui se manifestent aux interfaces entre deux matériaux conducteurs (électrique et ionique) lorsqu'on y applique un transfert de charge.

Ce transfert de charge entre les deux matériaux implique des changements d'états d'oxydation et donc des changements de propriétés.

Les domaines d'applications de l'électrochimie sont nombreux : on peut citer notamment l'électro synthèse, le traitement de surface, le stockage/conversion de l'énergie et les

méthodes d'analyses. Nous allons nous intéresser aux réactions électrochimiques ayant lieu en solution aqueuse, entre l'électrolyte (la solution ionique) et des électrodes métalliques (Substrats), ceci dans le but de synthétiser des couches minces d'oxydes métalliques.

5 Conclusion

Ce chapitre a été consacré aux généralités sur l'oxyde de zinc. On a abordé les différentes structures cristallographiques, ainsi que ses principales propriétés et applications. Les différentes techniques de synthèses ont été présentées à la fin du chapitre.

Référence chapitre 1 :

- [1] -Y. G. Wang, S. P. Lau, H. W. Yu, B. K. Tay. J. Appl. Phys. 94, 1354 (2003).
- [2] - X. yang, C.Li, W. Wang and Y. Qian. , Chemical Physics Letters 383, 502 (2004).
- [3] -Fang Z, Wang Y, Xu D, Tan Y and Liu X. Optical Materials 26, 239(2004).D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids 15, 86 (1960).
- [4] - Y. G. Wang, S. P. Lau, H. W. Yu, B. K. Tay. J. Appl. Phys. 94, 1354 (2003). M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai. Jpn. J. Appl. Phys. 38, 1205 (1999).
- [5] - Lin B, Fu Z and Jia Y. Appl. Phys. Lett. 79, 943(2001).
- [6] - J Dow et D Redfield Phys. Rev.B. 5, 594 (1972).
- [7] -Z. L. Wang, J. Phys. Condens. Matter 16, R829 (2004).
- [8] - Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoçd. J. Appl. Phys. 98, 041301 (2005).
- [9] - J. L. Birman, Phys. Rev. Lett. 2, 157. (1959).
- [10] - J. Birman. Phys. Rev. 109, 810- 817. (1958).
- [11] - J. Jaffe, B. Kunz, R. Pandya. Phys. Rev. B43, 14030 (1991).
- [12] - International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [13] –The oxide Handbook Edited by G.V. these de doctra,Université de Rouen,2005.
Samsonov 1973.Rodrigue Lardé,
- [14] -R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau. K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Surface Science, 373 (1997) 409.
Edamoto, M. Nakatake, Physical Review B, 68 (2003) 125417.
- [15] -M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy Applied Physics. Letters, 80 (2002) 3518.F., Journal of. Physics D: Applied. Physisics, 31 (1998) 19.

- [16] -Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S Do!an, V. Avutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 041301.
- [17] -T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *Journal of the American Chemical Society*, 75 (1953) 2850.
- [18] -M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *Journal of the American Chemical Society*, 76(1954) 820.
- [19] -G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis, Principles and Applications*, second edition Oxford Scientific Publications (1987).
- [20] -R. Tena-Zacra, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodges, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Compte Rendu Chimie*, 9 (2006) 717.
- [21] -Y. Qin, X.D. Wang and Z.L. Wang, *Nature*, 451 (2008) 809-813.
- [22] -X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, *Science*, 316 (2007) 102.
- [23] -C. Klingshirn, *A European Journal of Chemical Physical And Physical Chemistry*, 8 (2007) 782.
- [24] -Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, *Applied Surface Science*, 242 (2005) 212.
- [25] -T.J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J. Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.
- [26] -F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.
- [27] -P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, ed. M.e. Cies. Vol. 5. 1962, Paris. 188.
- [28] -L. Vayssieres, *Adv. Mater.*, (2003), 15, 464.
- [29] - H. Yu, Z. Zhang, M. Han, X. Hao, F. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127, 2378.
- [30] - W. Yu, X. Li, X. Gao, *Crystal Growth Design*, (2005), 5, 151.
- [31] - P. Ga, Z.L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, (2002), 106, 12653.
- [32] - P.X. Gao, Z.L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, (2004), 84, 2883.

- [33] - S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO thèse de doctorat, 2010.
- [34] - I. Ozerov, A.V. Bulgakov, D. Nelson, R. Castell, M. Sentis, W. Marine. L.F. Dong, Z.L. Cui, Z.K. Zhang, Appl. Phys., (2004), A79, 771. Nanostruct. Mater., (1997), 8, 815.
- [35] - J.Q. Hu, Q. Li, N.B. Wong, C.S. Lee, S.T. Lee, Chem. Mater., (2002), 14, 1216-1219.
- [36] - R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett., (1964), 4, 89. G.C. Yi, C. Wang, W.I. Park, Semiconductor Sci. Tech., (2005), 20, 4, S22.
- [37] - W.I. Park, D.H. Kim, S.W. Jung, G.C. Yi, Appl. Phys. Lett., (2002), 80, 4232. W.I. Park, D.H. Kim, G.C. Yi, S.J. Pennycook, Adv. Mater., (2002), 14, 1841.
- [38] -104. J.J. Wu, S.C. Liu, J. Phys. Chem. B, (2002), 106, 9546.
- [39] -Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhang, W. Fang, S.Q. Feng, Appl. Phys. Lett., (2001), 78, 407.
- [40] -M.H. Huang, Y.Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P.D. Young, Adv. Mater., (2001), 13, 113.
- [41] -S.L. Mensah, K. Kayastha, I.N. Ivanov, D.B. Geohegan, Y.K. Yap, Appl. Phys. Lett., (2007), 90, 113108.
- [42] -Znaidi, L. Mater. Sci. Eng. B. 2010, 174, 1830.
- [43] -Jolivet, J.P. De la solution à l'oxyde. InterEditions et CNRS Ed, EDP Science. Paris 1994, 383-387.
- [44] -Kim, K.D.; Choi, D.H.; Choa, Y.H.; Kim, H.T. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2007, 311, 170-173.
- [45] -He, Y. J. China. Part. 2004, 2, 168-170.
- [46] -Singbal, M.; Cbbabra, V.; Kang, P.; Shah, D. O. Mater. Res. Bull. 1997, 32, 239-247.
- [47] -Zhou, H. L.; Li, Z. Mater. Chem. Phys. 2005, 89, 326-331.
- [48] -Takahashi, S.; Wada, H.; Noguchi, A.; Odawara, O. Mater. Lett. 2008, 62, 3407-3409.
- [49] -Ge, M. Y.; Wu, H. P.; Niua, L.; Liu, J. F.; Chen, S.Y.; Shen, P.Y.; Zeng, Y.W.; Wang, Y.W.; Zhang, G. Q.; Jiang, J. Z. J. Cryst. Growth. 2007, 305, 162-166.

Chapitre 2: Electrodeposition et caractérisations électrochimiques

Ce chapitre traite essentiellement la méthode d'élaboration d'oxyde de zinc par électrodeposition avec leur principe, leur avantage et leur domaine d'application et la déférente technique que nous avons utilisé pour les caractériser.

2-1 Technique de dépôt électrochimique

L'électrochimie s'intéresse aux interactions entre la chimie et l'électricité. Les réactions électrochimiques sont des phénomènes qui se manifestent aux interfaces entre deux matériaux conducteurs (électrique et ionique) lorsqu'on y applique un transfert de charge. Ce transfert de charge entre les deux matériaux implique des changements d'états d'oxydation et donc des changements de propriétés.

L'électrodeposition est une méthode électrochimique de formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour plusieurs de types d'applications.

L'électrodeposition est une technique qui permet de déposer des couches métalliques ou oxyde métallique par application d'un courant électrique traversant un électrolyte [1-2-3]. Ce courant contrôle la vitesse des anions et cations qui migrent respectivement vers une anode et une cathode. Le champ électrique en est donc le principal moteur. Deux approches essentielles ont été proposées dans la littérature avec leurs avantages et inconvénients:

- La première approche est ancienne, est basée essentiellement sur la réaction spontanée d'oxydoréduction pour réaliser un dépôt métallique sur des substrats métalliques ou isolants. Cependant, les processus de ces dépôts sont difficilement contrôlables in situ à cause de la variété des sels et additifs présents dans l'électrolyte.
- La seconde approche utilise un courant électrique pour réduire les ions métalliques présents dans l'électrolyte. Cette approche offre la possibilité de contrôler la quantité du dépôt métallique obtenue. Son application a été limitée jusqu'ici aux substrats conducteurs.

2-1-1 Les avantage de l'électrodeposition

La technique de dépôt électrolytique offre plusieurs avantages en comparaison à d'autres techniques de dépôt [4-5] :

- La texture du matériel électrodéposé dépend de la composition de l'électrolyte [6-7].

- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la possibilité de contrôler la composition et la morphologie du film électrodéposé en changeant les paramètres d'électrodéposition tel que : potentiel, courant, composition du bain d'electroposition, température et le temps d'electrodépotion. [8, 9, 10].
- Le rendement élevé, l'amortissement de l'équipement électrochimique, et la bonne reproductibilité des résultats [11].
- C'est une techniques utilisées, pour sa simplicité, et peut couteuse.

2-1-3 Mécanisme d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné qu'il se sur l'électrode déposer. Le processus d'électrodéposition peut être décrit de manière simplifiée par les deux étapes suivantes :

a- Le transfert de masse

Outre la réaction électrochimique de transfert de charge, une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion. Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

- a. La migration des ions sous l'effet du champs électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
- b. La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode ;
- c. La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...).

b- Le transfert de charge

Dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique, le métal se dépose sur la cathode selon la réaction d'équation suivante :



Où M^{n+} , est l'ion métallique et n, sa valence.

Le transfert de charge au cours de l'électrodéposition correspond à l'association des

électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface (dans le plan de Helmholtz) [12].

2-1-4 Principe de l'électrodéposition

Lorsqu'un métal (M) est plongé dans une solution contenant des ions, on observe l'apparition de charges à l'interface métal-solution, celles-ci conduisent à la formation d'une zone de charges appelée double couche électrochimique. Il y a alors apparition d'une différence de potentiel (ddp) entre les deux milieux appelée tension absolue de l'électrode.

Cette différence de potentiel n'est pas directement mesurable, on la mesure en la comparant à la tension absolue d'une électrode de référence. Le potentiel ainsi mesuré est appelé potentiel libre ou potentiel de circuit ouvert.

Les équilibres des espèces en solution sont décrits par les équations de Nernst. On peut alors déterminer les conditions nécessaires à appliquer au système pour réaliser l'électrodéposition du matériau choisi. Par exemple, pour un équilibre entre un métal (M) et son ion métallique (M^{n+}), on a :



Le potentiel d'équilibre est :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(a^{M^{n+}}/a_M). \quad (2)$$

Avec :

E_{eq} : (potentiel électrochimique du système).

E_0 : (potentiel standard du couple M^{n+}/M dans les conditions standard, $P_H=0$, $T=25^{\circ}C$, $P=1 \text{ atm}$).

T : (température de système en K).

F : (constante de Faraday).

n : (nombre des électrons).

a_i : (activité de l'espace i , En règle générale, on définit l'activité de solide égale à 1).

La figure 2-1- illustre la technique de l'électrodeposition. Le montage est constitué d'une cellule d'électrolyse alimentée par une source de courant. Dans la cellule, l'électrolyte est constitué d'un sel métallique en solution.

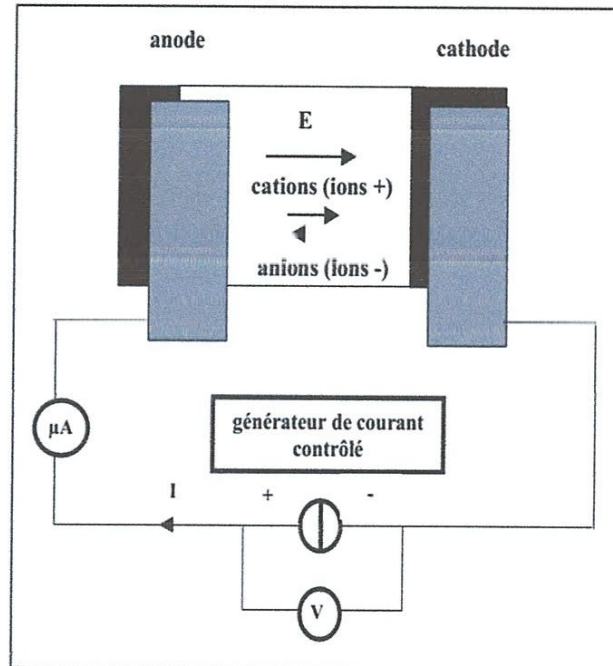


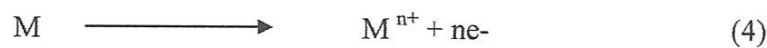
Figure 2-1- Schéma de principe de l'électrodeposition.

Lorsqu'on impose un courant aux bornes de cette cellule d'électrolyse, pour un sel métallique M donné, une formation de cations M^{n+} est obtenue avec un schéma général réactionnel et migratoire donné par :

A la cathode :



A l'anode :



Il existe différentes méthodes d'élaboration d'oxydes par voie électrochimique :

❖ L'oxydation directe d'une électrode métallique :

Le métal constituant l'électrode est alors oxydé, l'oxyde se formant à la surface. Cette technique est surtout utilisée dans le traitement des surfaces.

❖ L'électrodéposition cathodique par variation locale du pH:

Cette technique consiste en la réduction d'une espèce chimique conduisant à la variation locale (surface de la cathode) du pH.

Cette variation locale du pH induit alors le dépôt d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques suivant les conditions d'élaboration. Cette méthode de synthèse est très utilisée dans le domaine de la recherche, car elle permet notamment de déposer différents oxydes (TiO_2 , PbO_2 [13]) et aussi plus utilisé pour la formation de oxyde de zinc (ZnO).

❖ L'oxydation anodique d'ions métalliques solubilisés :

Pour cela, d'une part les ions métalliques solubles dans le milieu doivent posséder au moins deux états d'oxydation différents (par exemple Fe^{+2} et Fe^{+3}) et d'autre part le matériau que l'on désire former doit être insoluble dans le milieu de synthèse. Dans ces conditions, on peut oxyder les ions métalliques vers un plus haut degré d'oxydation et ainsi déposer une couche d'oxyde correspondant.

❖ Le montage

Le montage utilisé par notre équipe de recherche pour effectuer l'électrodéposition est représenté sur la Figure 2-2. Il s'agit d'un montage typique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat/Galvanostat (SP300, Radiometer Analytical).

Les trois électrodes sont :

- **L'électrode de travail** : c'est le substrat sur lequel on va réaliser le dépôt. La nature de l'électrode de travail est importante, elle est choisie en fonction de sa stabilité, de son domaine de polarisation, mais également en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement.

- **L'électrode de référence** : c'est l'électrode qui nous permet de mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail. L'électrode de référence en électrochimie est

l'électrode normale à hydrogène (ENH), son potentiel est choisi comme l'origine des potentiels thermodynamiques à toutes températures.

Ce type d'électrode de référence n'est pas aisé à utiliser, on lui préfère souvent les électrodes de référence dites secondaires, telles que : l'électrode au calomel saturé (ECS, + 0,245 V/ENH), l'électrode au sulfate mercurique (ESM, + 0,651 V/ENH) ou encore l'électrode Ag/AgCl (+ 0,221 V/ENH).

Différents types d'électrodes de référence ont été utilisés en fonction des conditions d'élaboration. Toutes les électrodes sont à jonctions de type fibre, c'est-à-dire que le contact entre la solution et l'électrode se fait par un capillaire très fin.

- **La contre-électrode** : elle est généralement en platine ou en carbone. Elle doit avoir une surface plus importante que l'électrode de travail pour obtenir une meilleure homogénéité du champ électrique. Elle sert également à la mesure du courant qui traverse la solution. Dans nos expériences, nous avons utilisé une électrode en platine.

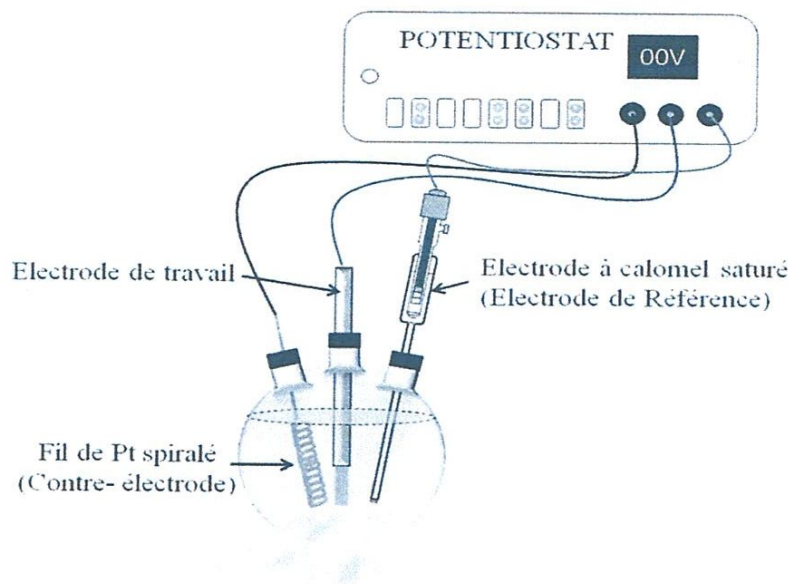


Figure 2-2- Schéma du montage électrochimique.

L'électrodéposition a été effectuée dans une cellule à trois électrodes (Figure 2-2):

Les trois électrodes ont été immergées dans le bain d'électrodéposition et connectées au Potentiostat / Galvanostat / FRA qui est piloté par ordinateur.

Le montage à trois électrodes est immergé dans la solution électrolytique dont la

Le système connecté à un potentiostat/galvanostat est contrôlé par un PC, il permet d'utiliser différentes méthodes de déposition.

2-2 Techniques de caractérisations électrochimiques

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement, soit par voltammétrie cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance ...) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert, capacité du film, ...). Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : méthodes stationnaires et méthodes non stationnaires dites transitoires.

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox en solution dans la solution. Toutefois, ces techniques restent insuffisantes pour caractériser les mécanismes complexes ; d'où l'utilisation des techniques transitoires restent indispensables. Les différentes méthodes transitoires se différencient les une des autres par la forme des signaux respectifs appliqués : une impulsion, un balayage ou une modulation [14].

Donc il y a deux techniques électrochimiques principales utilisées pour la caractérisation de système on peut le citer : la voltammétrie cyclique et spectrométrie d'impédance électrochimique. On utilise ces dernières puisque simple et donne différentes informations qui peuvent être utilisées dans l'interprétation et le comportement de ce système.

2-2-1 La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (VC) est une technique électroanalytique utilisée pour la caractérisation des systèmes électrochimiques étudiés [15]. Un voltammogramme révèle les différentes réactions interfaciales qui peuvent avoir lieu à l'interface électrode/solution. Ces réactions d'échange d'électrons sont représentées par leurs caractéristiques $i = f(E)$ qui prennent la forme de paliers ou de pics de diffusion.

La voltammétrie cyclique peut être utilisée à des fins analytiques [16], en surveillant le courant de pic et la position du potentiel, de réactions d'oxydoréduction en solution [17] et pour étudier la réversibilité d'un transfert électronique [18].

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif.

➤ Principe de la méthode

Un voltammogramme peut être décrit dans le sens anodique ou dans le sens cathodique, selon la nature de l'espèce électroactive en solution. Un voltammogramme cyclique comprend une courbe aller et une courbe retour. Le potentiel pour lequel commence le retour est le potentiel d'inversion. Pour décrire un cycle il faut choisir le potentiel initial, le potentiel d'inversion, le potentiel final et la vitesse de balayage du potentiel.

❖ Courant faradique et courant capacitif :

Le courant total I mesuré dans le circuit au cours de l'enregistrement d'un voltammogramme est la somme algébrique d'un courant faradique I_F généré par le transfert électronique de la réaction interfaciale et d'un courant capacitif I_c de charge ou de décharge de la double couche électrique.

$$I = I_F + I_c$$

Le courant faradique I_F résulte des réactions électrochimiques des espèces électroactives et est de ce fait directement proportionnel à la vitesse de l'étape la plus lente du processus électrochimique. Il est donc influencé par :

- Le flux des espèces électroactives vers l'électrode,
- La vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution,
- Le couplage chimique, éventuellement,

Le courant capacitif I_c est dû à la charge de la double couche électrique ; il dépend de la surface de l'électrode de travail, de la vitesse du changement du potentiel avec le temps et de la composition du milieu, mais non de l'espèce électroactive (figure 2-3) [19-20].

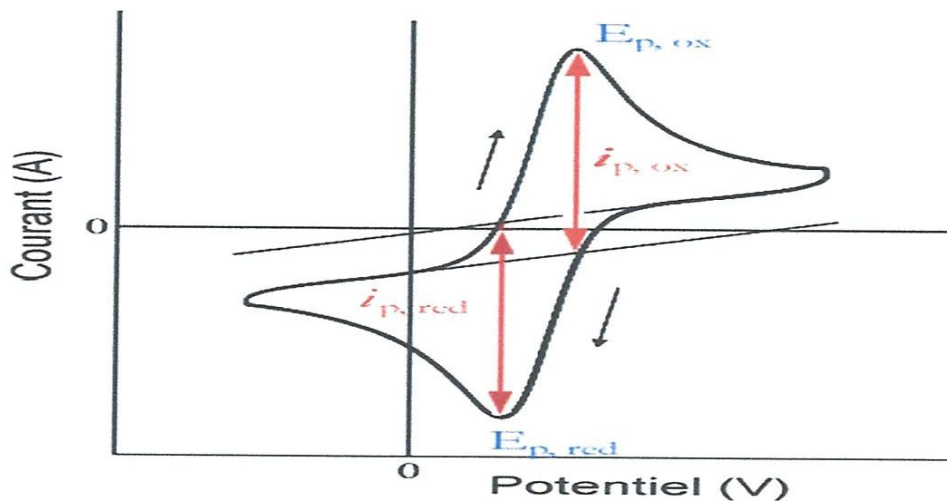


Figure 2-3-Allure générale d'un voltammogramme cyclique

et ses grandeurs caractéristiques [21].

Avec :

$i_{p, red}$, $i_{p, ox}$: courants des pic anodique et cathodique.

$E_{p, red}$, $E_{p, ox}$: potentiels des pic anodique et cathodique.

Compte tenu de ces modifications de composition, il est évident que la forme du voltammogramme retour dépend du temps d'inversion et du potentiel d'inversion.

L'analyse de ces voltammogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettrons ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide, quasi-rapide) [22].

En voltammétrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, comme le montre la (figure 2-5).

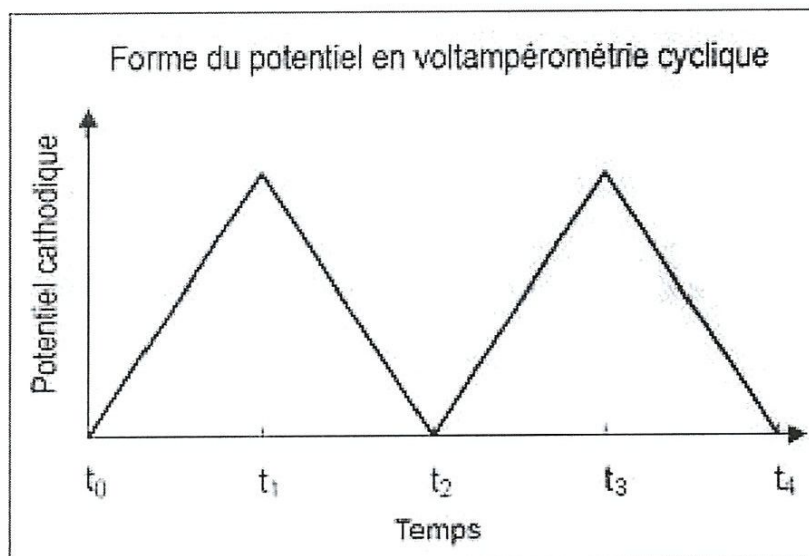


Figure 2-4 : Variation du potentiel en fonction du temps.

La variation linéaire du potentiel est donnée par la vitesse de balayage $v = dE / dt$.

Le courant mesuré en voltammétrie cyclique peut être de nature capacitive et/ou faradique.

On a:

$$I = d Q_f / dt + d Q_C / dt \quad (5)$$

Où I est le courant, t le temps et Q_f et Q_c représentent les charges faradiques et capacitives respectivement. Etant donné que $Q_c = C.E$, on peut écrire :

$$I = d Q_f / dt + cv \quad (6)$$

Le premier terme du membre de droite est le courant faradique, dont la forme analytique dépend du système étudié, et le second terme est le courant capacitif, dont nous voyons qu'il est proportionnel à la vitesse de balayage. La voltammétrie cyclique est une méthode rapide et facile à utiliser, qui permet d'obtenir rapidement des informations thermodynamiques et cinétique concernant le système étudié.

On peut ainsi aisément distinguer des systèmes réversibles (ou Nernst) ou irréversibles, ou différencier un contrôle par diffusion d'un contrôle par adsorption. Dans le cas d'un contrôle par diffusion, une réaction de transfert d'électron est caractérisée par l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale I_p varie selon la racine carrée de la vitesse de balayage.

La morphologie du pic, ainsi que celle du pic éventuellement présent au balayage retour, renseignent sur le degré de réversibilité de la réaction. Une réaction redox impliquant des espèces adsorbées à la surface donne également lieu à l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale I_p varie linéairement avec la vitesse de balayage [23].

La morphologie du pic dépend de la réversibilité de la réaction, et est aussi influencé par les interactions existant dans le film.

Il est fréquent en voltammétrie cyclique d'effectuer plusieurs balayages consécutifs entre les deux bornes de potentiel, chaque cycle résultant dans un voltammogramme.

2-2-1-a Système rapide

Dans le cas d'un système rapide Ox / Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes. Le profil de concentration est donné par l'équation et, après intégration, la densité de courant suit la loi suivante :

$$j = -nFC_{\text{ox}}^{\text{sol}} (\pi D_{\text{ox}})^{1/2} (n.F.V/RT)^{1/2} \chi(\sigma.t) \quad (7)$$

Où $\chi(\sigma.t)$ est une fonction de E , calculée numériquement pour certaines valeurs de $(E-E_{1/2})$ et $\sigma = n.F.V/RT$ avec $E_{1/2}$ le potentiel de demi vague ; La densité de courant j sera exprimée en A/cm^2 si D est exprimé en cm^2/s , V en V/s et la concentration c en mol/cm^3 , à 25°C .

Ainsi, lors du balayage du potentiel pour le tracé du voltammogramme, on observe d'abord une croissance du courant lorsque la réaction électrochimique commence à se produire (ceci correspond à l'accélération du processus par accroissement du sur potentiel), puis une décroissance lorsque le ralentissement dû au phénomène de diffusion devient prépondérant.

2-2-1-b Système lente

Dans le cas d'un système lent (figure 2-7), au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Vollmer et si le système est vraiment lent, on peut prendre l'approximation de Tafel.

Après intégration eq (7) nous obtenons l'équation suivante : eq (8) et eq (9)

$$j = -nFC_{\text{ox}}^{\text{sol}} (\pi D_{\text{ox}})^{1/2} (n.F.V/RT)^{1/2} \chi(\alpha .n.F /RT \sigma.t) \quad (8)$$

2-2-1-c Système quasi-rapide

Dans le cas d'un système quasi-rapide, il est nécessaire de prendre en compte la relation inverse et donc de prendre en compte la relation de Butler-Volmer complète.

Les développements théoriques ont été développés par plusieurs auteurs [24.25] rappelons que le courant est donné par la relation :

$$j = -nFC_{ox, Dox}^{sol} \cdot (n.FV/RT)^{1/2} \chi(\psi E) \quad (9)$$

Où ψ est une fonction tabulée pour différentes valeurs de $(E - E_{2/1})$. A partir de ces expressions, on constate que, suivant la vitesse de balayage que l'on adopte pour appliquer les potentiels, on se trouve dans un système ou dans un autre.

Figure (2-6) donne la forme des voltammogrammes pour des systèmes rapide, lente et quasi-rapide.

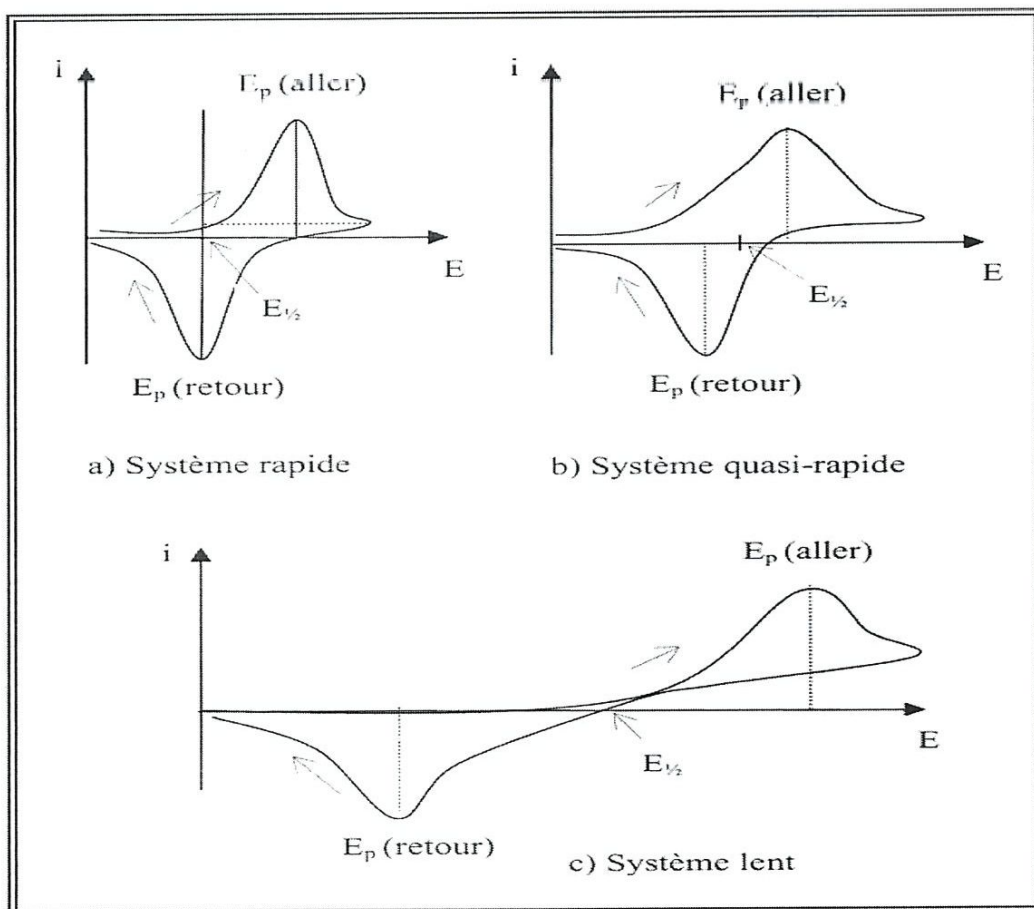


Figure 2-5 : Différentes allures des voltammogrammes cycliques selon la rapidité du système.

2-2-1-d Voltammétrie sur électrodes dites modifiées

Le développement de nombreux travaux portant sur la modification de la surface de l'électrode indicatrice (de travail) par formation de films fins de conducteur (ou pas) contenant des substances électroactives, pour aboutir à ce que l'on appelle communément une électrode modifiée a connu un essor considérable au cours des dix dernières années et le but d'une telle démarche est de répondre à un ensemble de préoccupations dont certaines sont apparues comme nouvelles en électrochimie. Les principales sont les suivantes :

- Etudier les propriétés électrochimiques de composés fixés à la surface d'une électrode, et en particulier disposer d'une méthode électrochimique d'étude de composés insolubles.

Maîtriser la structure de l'interface électrode solution afin d'influencer l'efficacité et la sélectivité de la réaction électrochimique.

Obtenir d'une façon générale une électrocatalyse de réaction en solution, l'émergence du développement des recherches dans le domaine des électrodes modifiées a trouvé, dans certains cas, une solution aux problèmes liés à la détermination des caractéristiques électrochimiques des films [26].

a- Electrodes modifiées par dépôt d'une monocouche d'espèce électroactive

L'adsorption ou le greffage chimique d'un composé électroactif à la surface de l'électrode solide conduit généralement à la formation de monocouche dont la détermination des caractéristiques électrochimique s'effectue principalement par voltammétrie cyclique, selon le modèle théorique proposé par Laviron [26].

b- Electrode modifiée par un film polymère

La modification de la surface d'une électrode par le dépôt d'un polymère contenant une espèce électroactive peut être réalisée selon deux procédures :

- à partir d'un polymère préformé portant sur son squelette l'espèce électroactive. Le dépôt est obtenu par immersion de l'électrode dans un solvant solubilisant le Polymère électroactif ou par évaporation sur l'électrode d'une goutte de cette solution. Les polymères utilisés dans cette procédure sont pour la plupart non conducteurs électronique.

- à partir de la polymérisation, directement sur l'électrode, d'un monomère polymérisable substitué par des groupes électroactifs [26].

2-2-2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Dans tous les travaux traitant de la spectroscopie d'impédance appliquée à l'électrochimie, nous citerons plus particulièrement les ouvrages de B. Tremillon, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella et C. Gabrielli [27-28-29].

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension,...

Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z . Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancemétriques a été introduit en 1960 par Sluyters [30]. Elle consiste à analyser

la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation.

Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode puissante de l'évaluation de la performance des systèmes électrochimiques dans le domaine fréquentiel. Celle-ci permet de caractériser les composants à stockage faradique et non- faradique à savoir : résistance de l'électrolyte, capacité de la double couche, résistance de polarisation, résistance de transfert de charge, élément à phase constante (CPE), impédance de diffusion de charge, inductance virtuelle, etc.

Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne. La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale [31-32] en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale (figure 2-7).

Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (10)$$

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système Electrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel (figure 2-9).

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (11)$$

L'impédance Z est définie par l'équation suivante :

$$Z = \Delta E / \Delta I = |\Delta E| \exp(j\omega t) / |\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi)) = |Z| \exp(j\varphi) \quad (12)$$

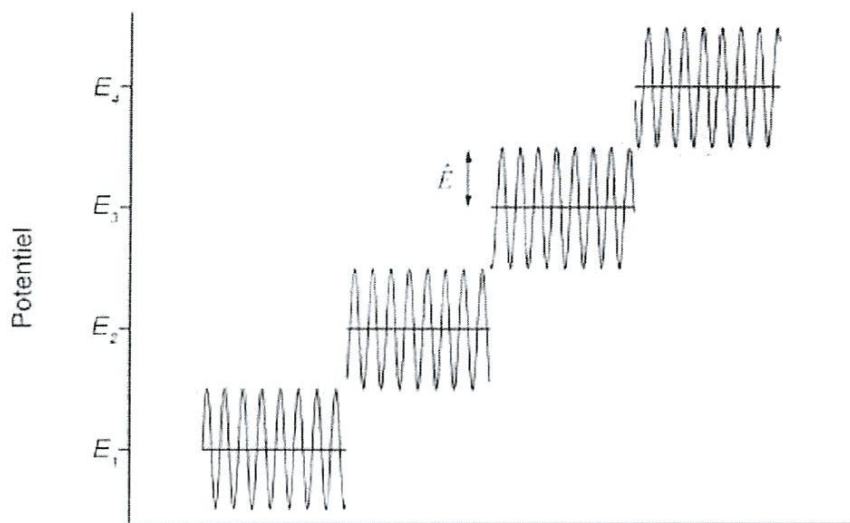


Figure 2-6 : Programmation du potentiel au cours du temps lors des mesures d'impédances.

Z étant le module et ϕ le déphasage. L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire.

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j \phi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z). \quad (13)$$

Son module s'écrit alors : $|Z| = \sqrt{(\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2}$. (14)

et son angle de déphasage : $\phi = \arctan(\text{Im}(Z) / \text{Re}(Z))$. (15)

D'où il découle deux types de tracé, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Nous savons que le courant est dû à un transport de charge qui donne un courant faradique I_F et un courant capacitif I_C dû à la variation de charges interfaciales.

Il importe donc bien de préciser le rôle des circuits électriques (figure 2-11) : ils interviennent comme intermédiaire de calculs destiné à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes

électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption....) se manifestent à basse fréquence [33].

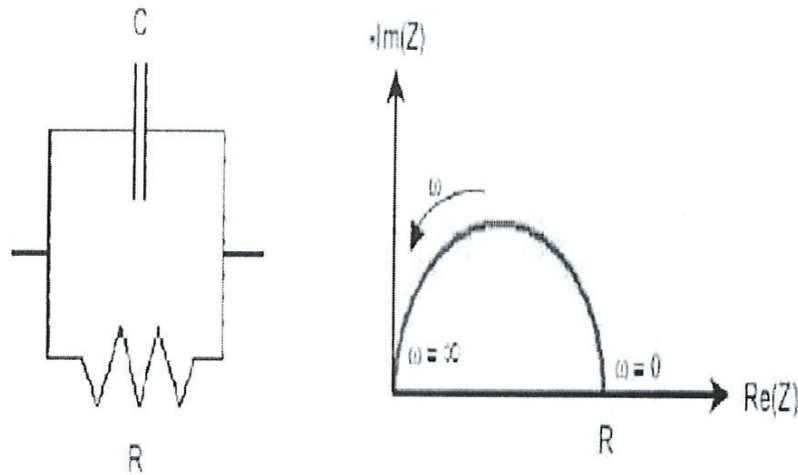


Figure 2-7: Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist.

Dans l'approche par réseau électrique équivalent (figure 2-12). L'idée consiste à déterminer le comportement de l'impédance complexe du circuit en fonction d'un schéma simple, par exemple la mise en parallèle d'une capacité et d'une résistance. Des modèles plus complexes ont été introduits, comme l'impédance de Warburg (qui modélise des phénomènes de diffusion) pour tenir compte de comportements plus fins.

- a- Calcul de l'impédance faradique tout calcul d'impédance impose la connaissance de la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence. Bien souvent cette impédance dépend du point de fonctionnement choisi pour analyser le système considéré. Les systèmes électrochimiques ne dérogent pas à la règle et c'est pour cela qu'il faut pour le calcul de l'impédance, se placer dans les conditions opératoires choisies, en tenant compte que le signal alternatif de mesure doit être de faible amplitude pour pouvoir linéariser le système ou effectuer des simplifications.

b- Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance. Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes. En effet, dans le cas de système linéaires, la fonction de transfert est indépendante du signal d'excitation. La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constante du courant et du potentiel [33].

2-3 Conclusion

Dans ce chapitre, on a traité la méthode de déposition électrochimique. Cette méthode permet d'obtenir de film de qualités supérieures. L'électrodéposition est une méthode simple, rapide et peu coûteuse. Un aperçu sur deux techniques de caractérisations électrochimiques la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Références du chapitre 2

- [1]-G. Yogeewaran, C.R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *Thin Solid Films* 515 (2006) 2464–2470.
- [2]-A. Bouziane, Thèse de Doctorat, Université de Nancy (France), 1993.
- [3]- Fumiyasu Oba, Frank Ernst, Yeonseop Yu, Run Liu, Hiten M. Kothari and Jay A. Switzer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2005) 253.
- [4]-L.C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Taoc, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3090–3095.
- [5]- M.R. Majidi, K. Asadpour-Zeynali, B. Hafezi, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1119–1126.
- [6]-Fang Sun, Yupeng Guo, Wenbo Song, Jingzhe Zhao, Lanqin Tang, Zichen Wang *Journal of Crystal Growth* 304 (2007) 425–429.
- [7]-Shivali Chauhan, P. Rajaram, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 550–557
- [8]-G. Yogeewaran, C.R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *Thin Solid Films* 515 (2006) 2464–2470.
- [9]-L.C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Taoc, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3090–3095.
- [10]-Cristiane Vargas Pecequiloa, Zehbour Panossian, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 38703875.
- [11]-W.H. Ho, H.C. Liu, H.C. Chen, S.K. Yen, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7100–7106.
- [12]-Leila RABAH, pour obtenir le grade de Docteur De L'universite De Reims, (2007).
- [13]-A.B. Velichenko, D.V. Girenko, S.V. Kovalyov, A.N. Gnatenko, R. Amadelli, F.I. Danilov, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 454 (1998) 203.
- [14]-Boummerbach.P. « Evolution des propriétés d'un inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques ». Thèse de doctorat université Lyon.2005.

- [15]-M.V. Reddy, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 409–415.
- [16]-Seong-Hun Kim, Wone-Keun Han, Jae-Ho Lee, *Current Applied Physics* xxx (2010) xxx–xxx.
- [17]-Guilong Feng, Yun Xiong, HongWang, Yajiang Yang *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8253–8257.
- [18]-A. Tallec, *Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes*, Edit. Masson,(1985).
- [19]-B. Le Gorrec *Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale* Janvier (2005).
- [20]-Lény Nzoghe Mendome, Docteur de l'université de Reims Champagne Ardenne (URCA) en (2007).
- [21]-Bedioui.F “Voltampérométrie. Théorie et mise en oeuvre expérimentale”, *Technique de l'ingénieur*, réf : P2126.
- [22]-Torbiero.B. « Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide ». Thèse de doctorat université de Toulouse. 2006
- [23]-Bard, A.J., Faulkner, L.R., John Wiley and Sons. *Electrochemical Methods. Fundamentals and applications*, 2nd ed., , New York, 2001.
- [24]-W.H. REINMUTH “Nernst-controlled currents in hanging-drop polarography”, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1957, Pages 6358.
- [25]-H, MATSUDA, Y. AYABE“Zur theorie der Randles-Sevcikschen kathodenstrahlpolarographie”, *Zeit. Elektrochem.* 59, 1955, Pages 494.
- [26]-Bedioui.F. « Voltammétrie. Phénomènes couplés au transfert électronique ». *Technique de l'ingénieur*, réf : P2127.
- [27]- Boummerbach.P. « Evolution des propriétés d'un inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques ». Thèse de doctorat. Lyon.2005.
- [28]-Diard.J-P, Le Gorrec.B, Montella. C« Cinétique électrochimique », Hermann, 1996.

[29]-Gabrielli.C « Méthode électrochimique, Mesure d'impédance ». Technique de l'ingénieur, réf : P2210.

[30]-H. Sluyters.J.H « On the Impedance of Galvanic Cells ». Rec. Trav. Chim. 79, 1960, pp. 1092–1100.

[31]-MartinF.J, Cheek.G.T, Grady.O , P.M. Natishan.P.M. « Impedance studies of the passive film on aluminium ». Corrosion Science, vol.47, pp 3187-3201, 2005.

[32]-Oijerholm.J, Pan.j , Leygraf.c. » In-situ measurements by impedance Spectroscopy of highly resistive α -alumina » Corr Sci., vol.48, pp. 243-257, 2006.

[33]-Din-Stirbu.E.L. « Comportement des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage ». Thèse de doctorat université Lyon. 2005.

Chapitre 3: Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, on aborde les détails de la méthode de synthèses de l'oxyde de zinc développé dans ce travail. On rapporte également les conditions des techniques de caractérisation électrochimiques utilisées.

3-1 Synthèse de l'oxyde de zinc

3-1-1 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse de l'oxyde de zinc :

- 1- Nitrate de zinc hexahydrate $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.
- 2- Chlorure de potassium KCl.
- 3- Eau distillée : solvant.
- 4- Ethanol.

3-1-2 Equipements et instruments

Les équipements et les instruments suivants ont été utilisé a été dans le cadre de travail :

- 1- L'électrodéposition des films de l'oxyde de zinc a été effectuée en utilisant un Potentiostat / Galvanostat /FRA de Bio-Logic piloté par ordinateur (Figure 3-1).
- 2- Agitateur et plaque chauffante.
- 3- Becher (50 et 100ml).
- 4- Verre de montre.
- 5- Pipette de montre.
- 6- Spatule.
- 7- Balance analytique.
- 8- Fiole graduée (100 ml)
- 9- Etuve.
- 10- Thermomètre.



Figure 3-1 :Potentiostat / Galvanostat /FRA.

3-1-3 Electrodeposition

3-1-3-1 Substrat

Concernant le matériau utilisé comme substrat, plusieurs choix s'offrent comme le carbone, le silicium doré, l'argent, le cuivre, l'or et également l'acier inoxydable.....

Nous avons choisi le carbone comme substrat pour ce procédé. Ce choix est motivé par :

- 1- L'excellente stabilité chimique et électrochimique des électrodes carbone à travers une large fenêtre de potentiel.
- 2- La conductivité électrique élevée des électrodes carbone.
- 3- Le Faible cout des électrodes de carbone, ce qui rend la déposition de l'oxyde de zinc sur les substrats de carbone attrayant pour l'industrie.
- 4- La nature poreuse de l'électrode de carbone.

3-1-3-2 Bain d'électrodeposition

La synthèse de l'oxyde de zinc a été effectuée par déposition électrochimiques en utilisant un bain d'électrodeposition contenant :

- 1- 0,1 M nitrate de zinc hexahydrate $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: Ce produit a l'avantage d'être à la fois source d'ion de zinc et d'oxygène.
- 2- 0,005 M KCl : Chlorure de potassium KCl: Ce produit est dissous dans l'eau pour former l'électrolyte.

3-1-3-3 Cellule d'électrodéposition

L'électrodéposition a été effectuée dans une cellule à trois électrodes (Figure 3-2):

- 1- Electrode de travail : C'est le substrat de carbone ($S=4 \text{ cm}^2$).
- 2- Electrode secondaire : Plaque de platine.
- 3- Electrode de référence : (ESC) électrode Saturée calomel.

Les trois électrodes ont été immergées dans le bain d'électrodéposition est connecté à un Potentiostat / Galvanostat / FRA qui piloté par ordinateur.

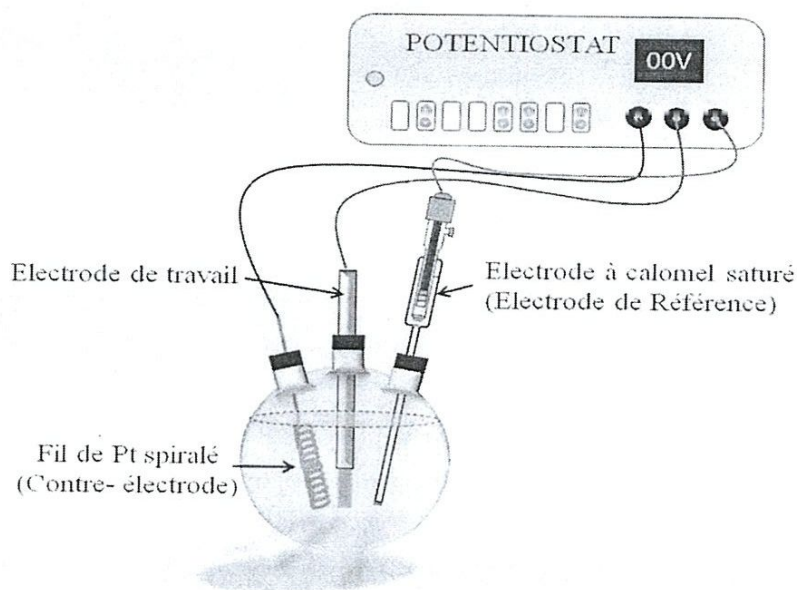


Figure 3-2 : Appareillage de fabrication de ZnO par voie électrochimique.

3-1-3-4 Conditions d'électrodéposition

L'électrodéposition a été réalisée dans les conditions suivantes :

- 1- Le bain de l'électrodéposition a été porté à une température de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ qui a été conservée durant le temps de la synthèse.

- 2- L'électrodéposition a été effectuée en mode galvanostatique en appliquant un courant électrique de 0.5 mA/cm².
- 3- Le temps d'électrodéposition a été fixé à 15, 30 et 60 minutes. Cela mené a la synthèse trois familles d'échantillons et permet d'étudier l'effet du temps d'électrodéposition sur les propriétés électrochimiques de l'oxyde de zinc synthétisé.

3-1-3-5 Lavage et séchage des films d'oxyde de zinc électrodéposés

Les films d'oxyde de zinc électrodéposés ont été lavés avec de l'eau distillée ensuite ont été séchés dans une étuve à une température de 105 °C pendant 12 heures.

3-1-3-6 Détermination de la masse de l'oxyde de zinc électrodéposés

La masse de l'oxyde de zinc a été déterminée en pesant le substrat de carbone nu et le film d'oxyde de zinc électrodéposé sur le substrat de carbone après nettoyage et séchage selon la relation suivante :

$$\text{masse (ZnO)} = \text{masse (C + ZnO)} - \text{masse (C)}.$$

Une balance analytique de précision 0,0001 g a été utilisée pour déterminer les masses.

3-1-3-7 Famille d'échantillons

Afin d'effectuer une étude, quatre familles d'échantillons ont été préparées :

- 1- Famille 1 : Substrat de carbone nu nommée **C**.
- 2- Famille 2 : Oxyde de zinc électrodéposé sur carbone avec un temps d'électrodéposition de 15 min nommée **C-ZnO-15**.
- 3- Famille 2 : Oxyde de zinc électrodéposé sur carbone avec un temps d'électrodeposition de 30 min nommée **C-ZnO-30**.
- 4- Famille 2 : Oxyde de zinc électrodéposé sur carbone avec un temps d'électrodéposition de 60 min nommée **C-ZnO-60**.

Les échantillons des quatre familles ont été soumis à une caractérisation électrochimique.

4 Caractérisation électrochimique

Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

4-1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée pour les caractérisations électrochimiques est constituée de trois électrodes :

- 1- Electrode de travail : C'est les 'échantillon objet de la caractérisation soit :
 - a- Substrat de carbone nu nommée **C**.
 - b- Oxyde de zinc électrodéposé sur carbone avec un temps d'électrodéposition de 15 min nommée **C-ZnO-15**.
 - c- Oxyde de zinc électrodéposé sur carbone avec un temps d'électrodéposition de 30 min nommée **C-ZnO-30**.
 - d- Oxyde de zinc électrodéposé sur carbone avec un temps d'électrodéposition de 60 min nommée **C-ZnO-60**.
- 2- Electrode secondaire : Plaque de platine.
- 3- Electrode de référence : (SCE) Saturated calomel electrode.

3-2-2 Electrolyte et condition de caractérisations

L'électrolyte utilisé pour les caractérisations électrochimiques c'est 0,1 M KOH. Les mesures ont été effectuées à la température de la pièce.

3-2-3 Voltammétrie cyclique

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Dans ce travail, les échantillons ont été caractérisés en utilisant la voltammétrie cyclique dans une fenêtre de potentiel de 1V, allant de 0.2 au 0.8 vs SCE. Une vitesse de balayage de 20 mV/s a été appliquée.

3-2-4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique électrochimique de plus en plus utilisée en électrochimie et en génies des procédés. Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (inversement le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel). Lors des mesures, l'appareil effectue un balayage sur une gamme

ou spectre de fréquences, de là sa dénomination de méthode spectroscopique. Les mesures de l'impédance fournissent une partie réelle (Z') et une autre imaginaire (Z''). Dans ce travail, une perturbation sinusoïdale de 5 mV superposée au potentiel 0 V vs le potentiel du circuit ouvert (OCP) a été appliquée. Un balayage de fréquence allant du 100 kHz au 10 mHz a été effectué.

3-3 Conclusion

Ce chapitre a été consacré aux procédés expérimentaux utilisés dans ce travail de recherche. Après la présentation des produits chimiques ainsi que les équipements et les instruments utilisés en expériences scientifiques, le procédé d'électrodéposition a été évoqué en détail. Une section a été allouée aux conditions expérimentales des méthodes de caractérisations électrochimiques appliquées : La voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans le prochain chapitre, on exposera les résultats des caractérisations électrochimiques effectuées.

Chapitre 4: Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous aborderons la synthèse d'oxyde de zinc par voie électrochimique et nous exposerons les résultats des caractérisations électrochimiques du ZnO électrodéposé qui ont été réalisées par la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

4-1 Croissance du ZnO par voie électrochimique

Dans ce travail de recherche, on propose un processus de croissance d'oxyde de zinc sur un substrat de carbone poreux (Figure 4-1). Ce processus mis en jeu sur trois étapes distinctes: une étape de production des ions d' OH^- , une étape de formation de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et d'une dernière étape qui consiste à la transformation du $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en ZnO .

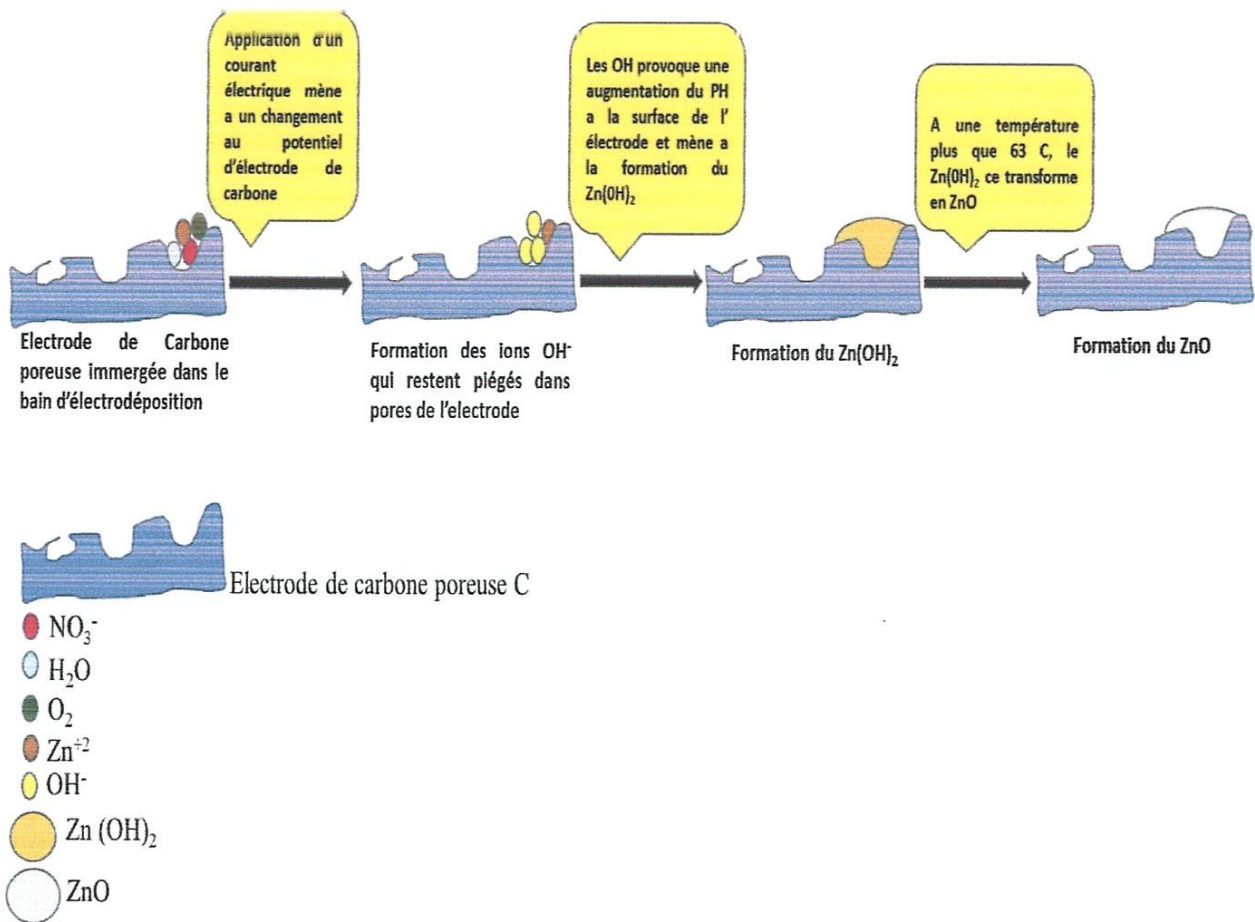


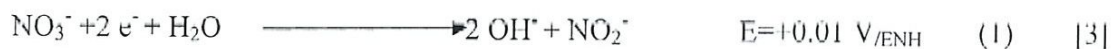
Figure 4-1 : processus de croissance d'oxyde de zinc proposé.

4-1-1 Etape de production des ions hydroxydes

Cette étape consiste à produire des ions OH^- au niveau de l'électrode de travail et, de ce fait, à augmenter localement le pH à l'interface électrode/électrolyte [1], plus précisément à l'interface mur des pores et l'électrolyte qui est confiné à l'intérieur des pores.

La production d'ions OH^- se fait par réduction électrochimique suivant deux réactions possibles :

- Réaction (1) : Réduction des ions de nitrate NO_3^- les ions de nitrate se trouve dans le nitrate de zinc hexahydrate $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui est un des éléments du bain d'électrodéposition [2].

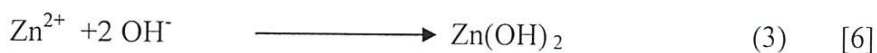


- Réaction (2) : Réduction de l'oxygène existant dans le bain d'électrodéposition [4].



4-1-2 Etape de croissance l'hydroxyde de zinc

Cette étape est une réaction chimique entre les espèces présentes en solution soit les ions Zn^{2+} et les ions OH^- produites au niveau de l'électrode / solution lors de l'étape précédant pour former l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ selon la réaction suivante (équation 3):



La nature poreuse de l'électrode de carbone facilite le rapprochement des ions Zn^{2+} et OH^- et augmente le temps de résidence des ions à l'intérieur des pores ce qui favorise le déroulement de la réaction (3) à une distance très proche de l'électrode (à l'intérieur des pores). Cela mène à la formation du $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sur l'électrode de carbone. Dans le cas d'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur des électrodes non poreuses, les ions de OH^- produites à l'interface électrode / électrolytes ont tendance à se propager à l'intérieure de l'électrolytes sous l'effet de l'agitation thermique, de ce fait la réaction peut se produire à l'intérieur de l'électrolyte et pas sur l'électrode, ce qui mène à la formation des précipités dans l'électrolyte et pas de film sur l'électrode.

4-1-3 Etape de transformation l'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc

Lors de cette étape l'hydroxyde de zinc se transforme en oxyde de zinc à une température supérieure à 63°C, l'hydroxyde de zinc n'est pas stable et se transforme en oxyde de zinc selon la réaction suivante (équation 4) [6] :



Il est à noter que la production des ions OH^- d'une quantité suffisante et d'une manière homogène et surtout à une distance très proche de l'électrode (de préférence de l'ordre de quelques Å) permet la formation de films (ou même des nanostructures) d'oxyde de zinc d'une qualité supérieure en terme d'homogénéité, couverture et adhésion au substrat. Dans ce travail, on a utilisé un substrat de carbone poreux afin d'avoir des dépôts d'oxyde de zinc d'excellente qualité. La structure poreuse de l'électrode de carbone favorise la formation des ions OH^- qui peuvent être piégés à l'intérieur des pores. Aussi, cette structure poreuse facilite l'imprégnation de l'électrode en ions de Zn^{+2} due à la pénétration profonde de ces ions à l'intérieur des pores. En d'autres termes, dans un espace confiné (pore) se trouvent les ions OH^- et Zn^{+2} à une distance très proche l'un de l'autre et surtout d'une distance très proche de la surface de l'électrode de carbone. Cela mène à la formation de l'hydroxyde de zinc (réaction 3) à la surface de l'électrode et pas à l'intérieur de la solution. L'électrodeposition a été effectuée à une température de 70 °C, ce qui facilite la transformation de l'hydroxyde de zinc déposé sur la surface de l'électrode poreuse de carbone en oxyde de zinc. Le développement de films homogènes avec une couverture totale et adhésion forte au substrat a été toujours un défi scientifique, technologique et industriel.

4-2 Effet du temps d'électrodeposition sur la masse d'oxyde de zinc

La figure 4-2 présente l'évolution de la masse de l'oxyde de zinc synthétisé en fonction du temps d'électrodeposition. Il est clair que la masse est proportionnelle au temps d'électrodeposition. Deux courbes de tendance sont proposées :

- Courbe de tendance linéaire (courbe en rouge) avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,953$. À partir de cette courbe on peut définir la relation suivante entre la masse électrodéposée et le temps d'électrodeposition :

$$m \text{ (mg)} = 0,0557 t \text{ (s)} - 0,75$$

Chapitre 4: Résultats et discussion

- Courbe de tendance exponentielle (courbe en bleue) avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9996$. À partir de cette courbe on peut définir la relation suivante entre la masse électrodéposée et le temps d'électrodéposition :

$$m \text{ (mg)} = 0,1414 e^{0,049 t \text{ (s)}}$$

A ce stade de recherche et en tenant en compte uniquement du coefficient de détermination R^2 , il nous semble que la tendance exponentielle est plus convenable. Pour confirmer cette hypothèse, on doit effectuer d'autres expériences et introduire des données cinétiques et thermodynamiques tout en effectuant des calculs théoriques. Cela est une tâche qui dépasse le cadre du présent travail.

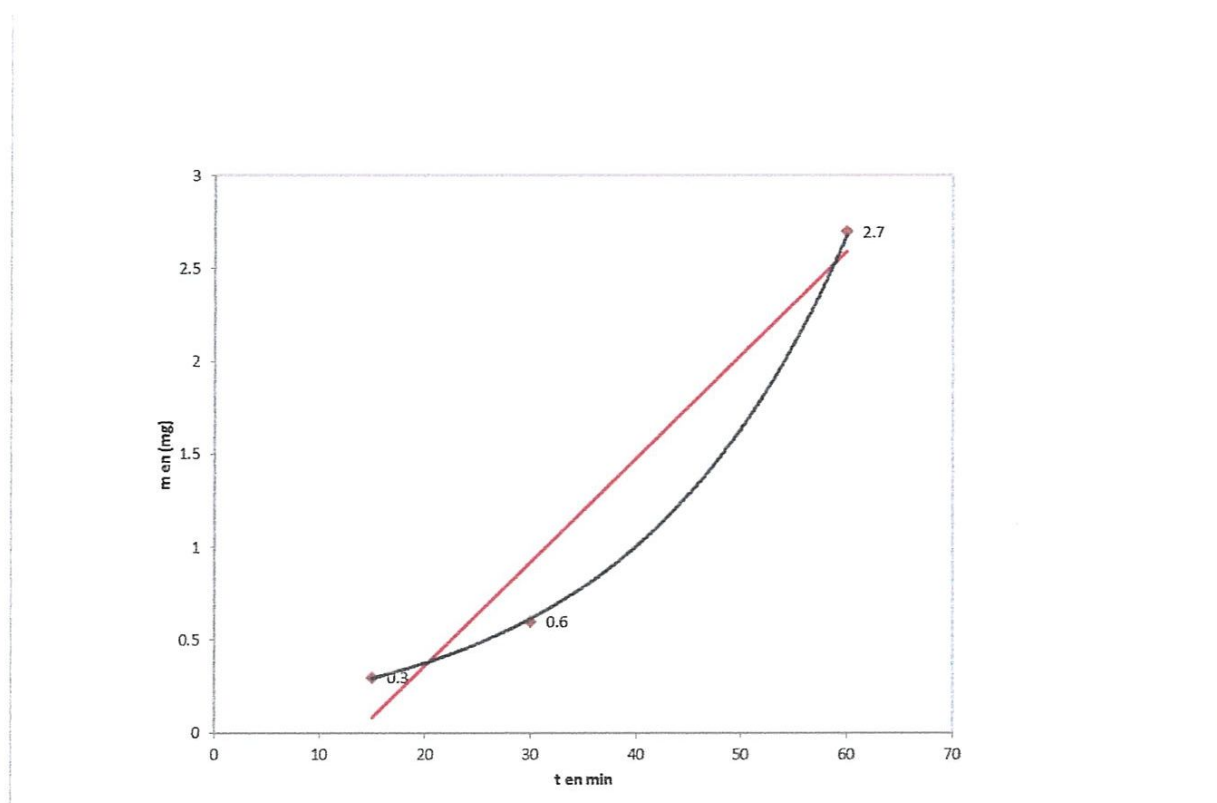


Figure 4 -2 : évolution de la masse de l'oxyde de zinc en fonction du temps d'électrodéposition, (courbe en rouge) courbe de tendance linéaire, (courbe en bleue) courbe de tendance exponentielle.

4-3 Voltammétrie cyclique

En électrochimie, la voltammétrie cyclique est une technique d'analyse largement utilisée pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques. Celle-ci est basée sur la mesure du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques dans des conditions de microélectrolyse dynamiques (hors équilibre). Il suffit d'appliquer à l'électrode de travail un balayage de potentiel variant avec le temps afin d'obtenir une réponse du système étudié (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique et en enregistrant directement la courbe du courant en fonction du potentiel appliqué correspondante. Le potentiel de l'électrode de travail où doivent avoir lieu les réactions attendues peut être contrôlé par rapport à l'électrode de référence par un potentiostat. Cette dernière possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. L'électrolyse se manifeste alors par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité peut être mesurée sur le circuit extérieur qui relie l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. En général, le potentiel de cette dernière n'a d'ailleurs pas besoin d'être contrôlé. L'électrode traversée par le courant dans le sens correspondant à un processus de réduction est désignée comme étant la cathode. La seconde, traversée par le courant dans le sens qui correspond à un processus d'oxydation, est par conséquent l'anode. Une inversion du sens du courant dans le circuit (au cours de la variation du potentiel) intervertit les rôles des deux électrodes. Pour une même réaction, la forme de la réponse dépend de plusieurs facteurs, dont le régime de transport par diffusion des espèces électroactives en solution.

Dans cette étude, les mesures électrochimiques sont effectuées dans un électrolyte aqueux 0,1 M KOH à la température de la pièce. Les voltammogrammes ont été enregistrés à travers une fenêtre de potentiel allant de $-0,2$ à $0,8$ V vs SCE avec une vitesse de balayage 20 mV/s.

La figure 4-3 présente le voltammogramme cyclique de l'électrode de carbone C (le substrat nu). La réponse électrochimique de cette électrode est caractérisée par une absence totale des pics d'oxydoréduction à travers la fenêtre de potentiel étudiée, cela rend cette électrode idéale pour l'électrodéposition. Ce voltammogramme, montre un faible courant électrique.

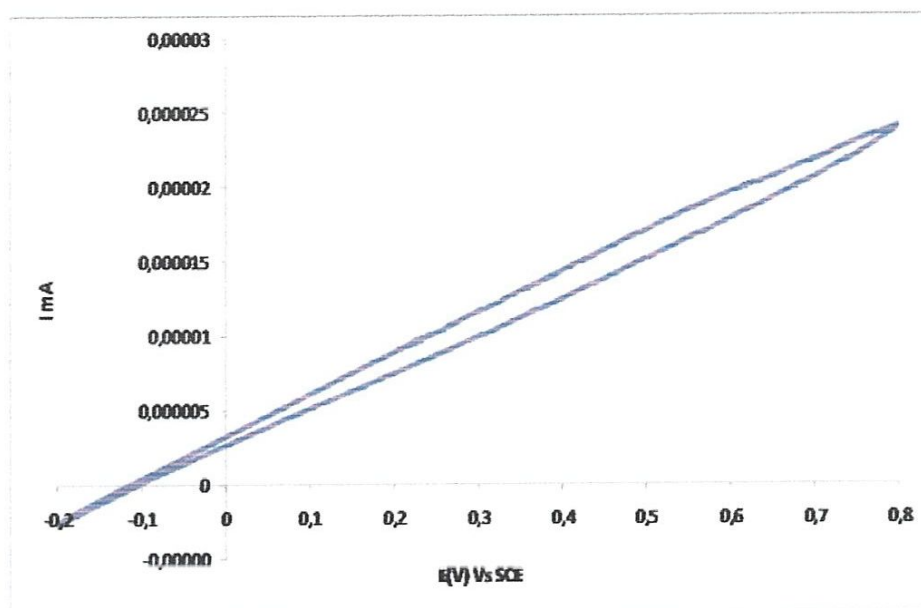


Figure 4-3 : Voltammogramme cyclique de l'électrode de C enregistré, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 0,1 M KOH.

Le voltammogramme cyclique de l'électrode C-ZnO-15 (ZnO électrodéposé sur le carbone pendant 15 minutes) est exposé dans la figure 4-4. La réponse électrochimique de cette électrode est caractérisée par signal totalement différent de celui de l'électrode C (le substrat nu), ce qui confirme la réalisation du dépôt électrochimiques. Ce voltammogramme montre deux vagues d'oxydoréduction vers 0,45 et - 0,05 V vs SCE.

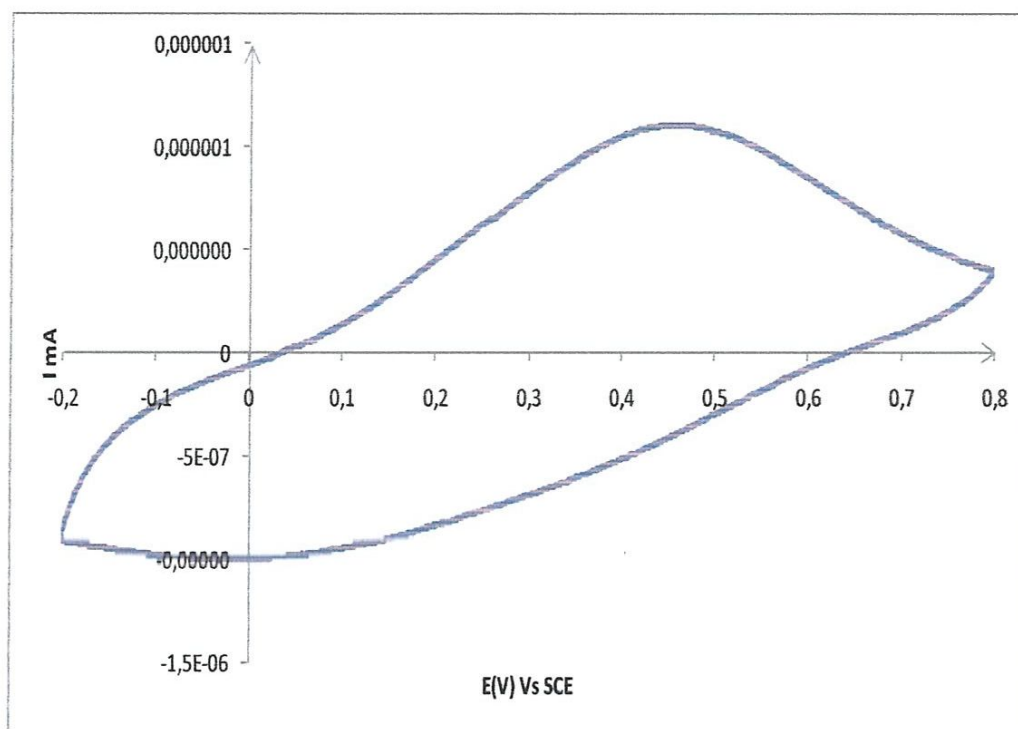


Figure 4-4 : Voltammogramme cyclique de l'électrode de carbone C-ZnO-15 enregistré la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 0,1 M KOH.

La réponse électrochimique de l'électrode C-ZnO-30 (ZnO électrodéposé sur le carbone pendant 30 minutes) est présentée dans la figure 4-5. Le voltammogramme de cette électrode est caractérisé par une forme quasi-rectangulaire qui est une indication du comportement capacitive de cette électrode. Aux deux bords du voltammogramme, on constate une augmentation significative du courant électrique qui est dû à l'évolution de l'oxygène et l'hydrogène.

Dans la figure 4-6, on présente le voltammogramme de l'électrode C-ZnO-60 (ZnO électrodéposé sur le carbone pendant 60 minutes). Ce voltammogramme a une forme rectangulaire et un courant électrique très élevé en comparaison avec les réponses des autres électrodes.

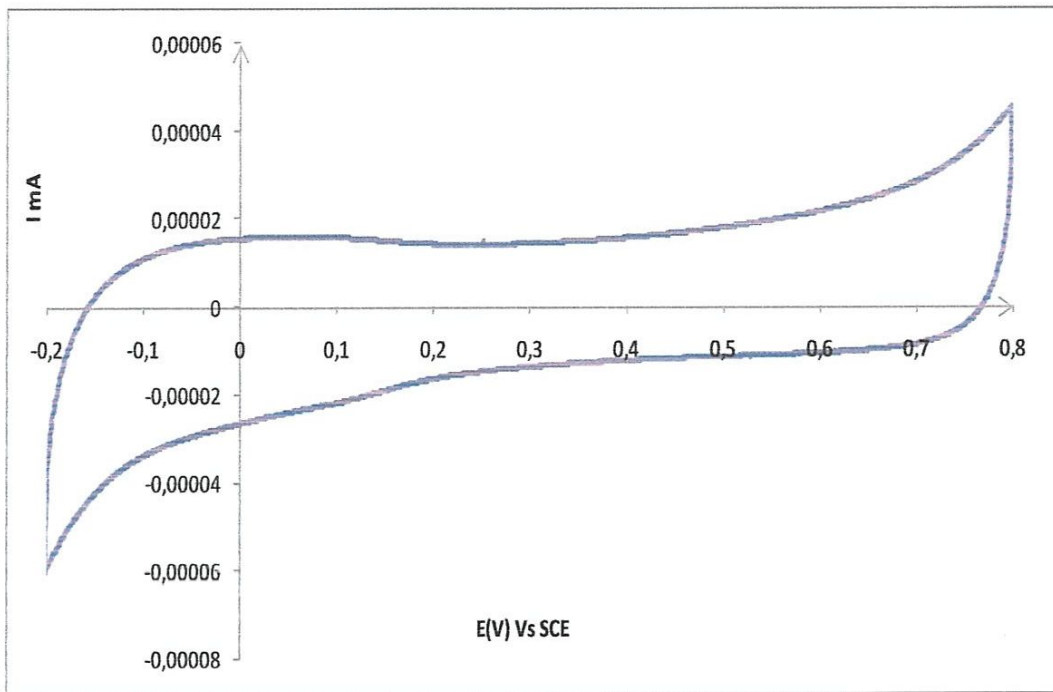


Figure 4-5 : Voltammogramme cyclique de l'électrode de carbone C-ZnO-30 enregistré la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 0,1 M KOH.

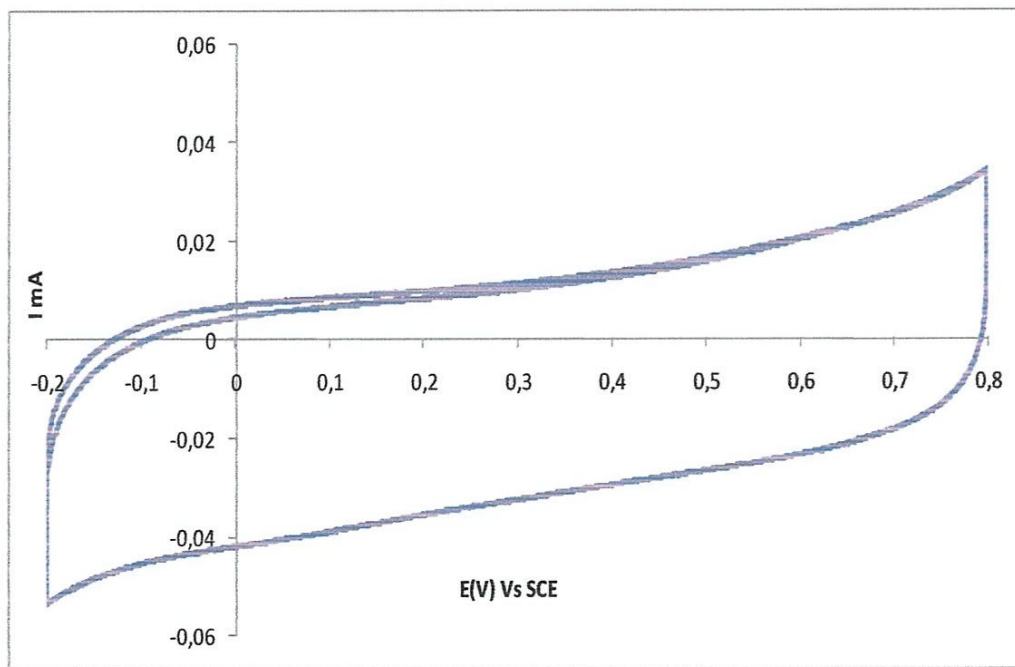


Figure 4-6 : Voltammogramme cyclique de l'électrode de carbone C-ZnO-60 enregistré la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 0,1 M KOH.

Afin de comparer les réponses de quatre électrodes objet de l'étude, on superpose les quatre voltammogramme sur le même diagramme (figure 4-7). Le courant électrique de l'électrode de carbone est négligeable ; par contre celle des électrodes C-ZnO-15 et C-ZnO-30 sont faible. Le courant électrique du voltammogramme de l'électrode C-ZnO-60 est très élevé et son comportement est capacitif. Le temps d'électrodéposition a un effet considérable sur la forme du voltammogramme et le courant électrique des voltammogramme donc la réponse électrochimique des électrodes.

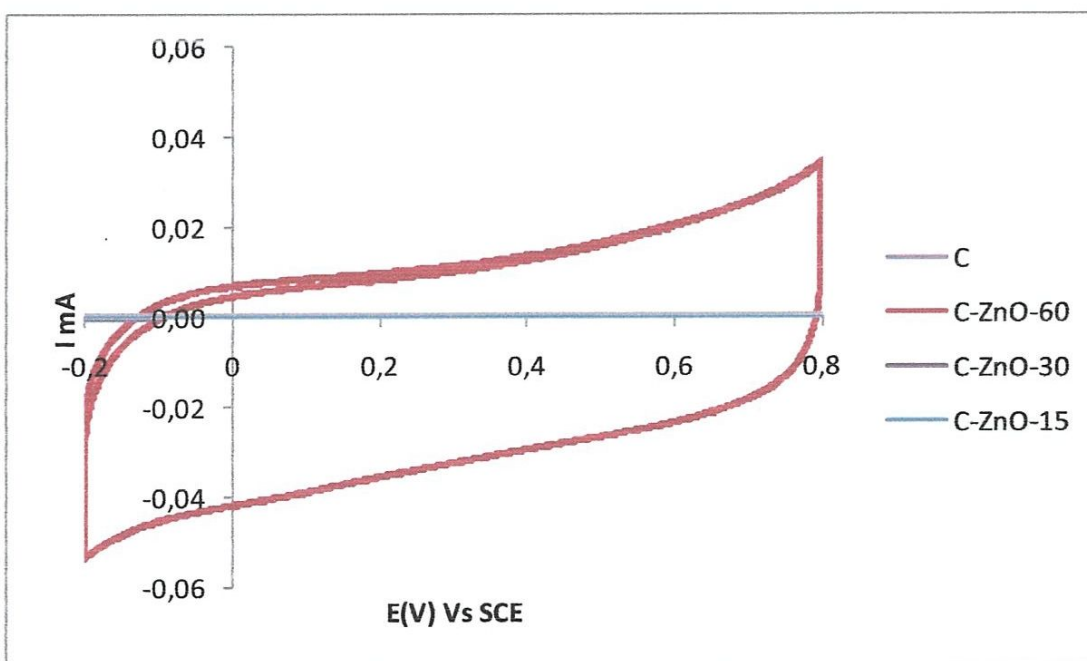
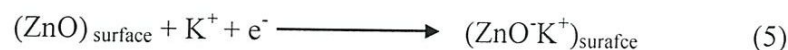


Figure 4-7 : Voltammogramme cyclique des électrodes C, C-ZnO 15, C-ZnO-30, C-ZnO-60 enregistré ,la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 0,1 M KOH.

Un voltammogramme de forme rectangulaire informe l'expérimentateur de la réversibilité de la réaction et du caractère capacitif du composé. Dans le cas contraire, une distorsion aux limites de potentiel de balayage indique que des processus de polarisation parasitent le processus électrochimique. Il est important de mentionner que la réaction entre l'oxyde de zinc électrodéposé et l'électrolyte KOH est de nature pseudo capacitive.

Dans un électrolyte aqueux, deux mécanismes sont envisagés pour expliquer le transfert de charges du composé pseudo capacitif. En premier lieu, il est supposé qu'un mécanisme d'adsorption/désorption par chimisorption des cations (K^+) se produise à la surface de l'électrode (l'équation 5).



D'un autre côté, la possibilité d'intercalation/des intercalations des ions K^+ produise au sein du ZnO (l'équation 6).



Il est possible que les deux mécanismes proposés se produisent simultanément, les réactions (5) et (6) sont réversible ; ainsi elle permet la charge et la décharge de l'électrode au fil des cycles d'utilisation du système de stockage d'énergie.

En effet, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est observé dans le cas des électrodes C-ZnO-30 et C-ZnO-60, ce qui indique que l'électrode se charge et se décharge à un rythme constant sur toute la fenêtre de potentiels. De ce fait, la constante de temps de diffusion des ions de l'électrolyte permettant la chimisorption/désorption dans le film de l'oxyde de zinc qui est uniforme. Cette uniformité du film est due principalement à l'utilisation d'un substrat de carbone poreux (voir l'explication dans la section 4.1). Dans le cas de l'électrode C-ZnO-15, il y a l'apparition d'une vague d'oxydoréduction due principalement à l'inhomogénéité de l'oxyde de zinc électrodeposé. Il semble que la durée d'électrodéposition de 15 minutes ne permet pas une couverture totale et homogène du substrat poreux de carbone. Afin de pousser l'analyse et la discussion, il est nécessaire d'effectuer des caractérisations structurales en microscopie électronique à balayage, microscopie électronique à transmission, diffraction des rayons X et analyses des surfaces.

4-4 Spectroscopies d'impédance électrochimique

Le diagramme de Nyquist d'un système est une représentation de la réponse harmonique du système dans un repère orthonormé. La partie imaginaire est représentée en ordonnée, et la partie réelle en abscisse. En électrochimie, la convention considère comme positif le vecteur imaginaire. De ce fait, les réactances capacitives sont portées positivement en ordonnées, contrairement à la convention utilisée en électrotechnique. Rappelons qu'un processus électrochimique fait intervenir deux grands phénomènes :

- la réaction électrochimique (transfert de charges) qui se produit à la surface de l'électrode, résultat du transfert de charge électrique il travers l'interface électrode/électrolyte ;
- le transport de la matière (transfert de masse) participant à cette réaction, soit vers l'interface lorsqu'il s'agit d'espèces chimiques consommées par la réaction, soit à partir de l'interface dans le cas d'espèces produites par la réaction

La figure 4-8 présente le diagramme de Nyquist des électrodes : de carbone C et C-ZnO-60, l'oxyde de zinc électrodéposé sur le carbone (temps d'électrodéposition 60 minutes). Les mesures ont été effectuées dans un électrolyte aqueux 0,1 M KOH. La gamme de fréquences analysées : 100 kHz à 10 mHz.

Le diagramme de Nyquist de l'électrode de carbone C montre un demi-cercle à haute fréquence. Le demi-cercle peut être attribué à l'une des deux phénomènes suivant ou à leurs combinaison : (i) Résistance de transfert de charges reliée à la pseudo capacité, provenant des réactions faradiques des groupes fonctionnels en surface de l'électrode de carbones, on rappelle que le substrat de carbone poreux est un support très attractive pour les groupes fonctionnels qui s'attachent lors des processus de fabrication ou de nettoyages. (ii) la résistance de contact entre l'électrode et le collecteur de courant électrique.

Cette électrode est caractérisée par un faible comportement capacitif, ce qui confirme les résultats obtenus au voltammogramme cyclique (figure 4.3).

L'allure de la courbe de la réponse l'électrode C-ZnO-60 est totalement différente de celle de l'électrode de carbone C (le substrat), ce qui représente une autre confirmation du déroulement de l'électrodéposition. Le diagramme de Nyquist de l'électrode C-ZnO-60 est formé de trois régions distinctes :

- 1- Région des hautes fréquences ou on constate un demi-cercle de faible diamètre par rapport à celui de l'électrode de carbone C. Dans le cas de l'oxyde de zinc, le demi-cercle est attribué à la résistance de transfert de charge et son diamètre réduit est dû au phénomène pseudo capacitif du ZnO qui favorise le comportement capacitif de l'électrode. On note que le voltammogramme cyclique de cette électrode a montré un comportement hautement capacitif qui se traduit par la forme quasi rectangulaire et la valeur élevée du courant électrique enregistré (figure 4-6).

- 2- Région des fréquences intermédiaires où on trouve une droite d'une pente de 45° définissant le domaine de Warburg qui représente la diffusion ou la migration des ions dans les pores du matériau d'électrode.
- 3- La région des basses fréquences qui se manifeste par une droite relativement verticale. La remontée capacitive, soit la montée brusque de l'impédance imaginaire à basse fréquence, est observée car le système est en comportement capacitif, ce qui confirme les résultats de la voltammétrie cyclique de cette électrode. Dans le cas idéal et suivant des calculs théoriques la remontée capacitive devrait être une droite à 90° par rapport à l'axe des abscisses, mais elle est déviée pour tous les résultats expérimentaux obtenus. Cette observation s'explique par la nature poreuse du dépôt qui engendre un coefficient de pénétration du signal alternatif différent dépendamment de la taille des pores pour une même fréquence.

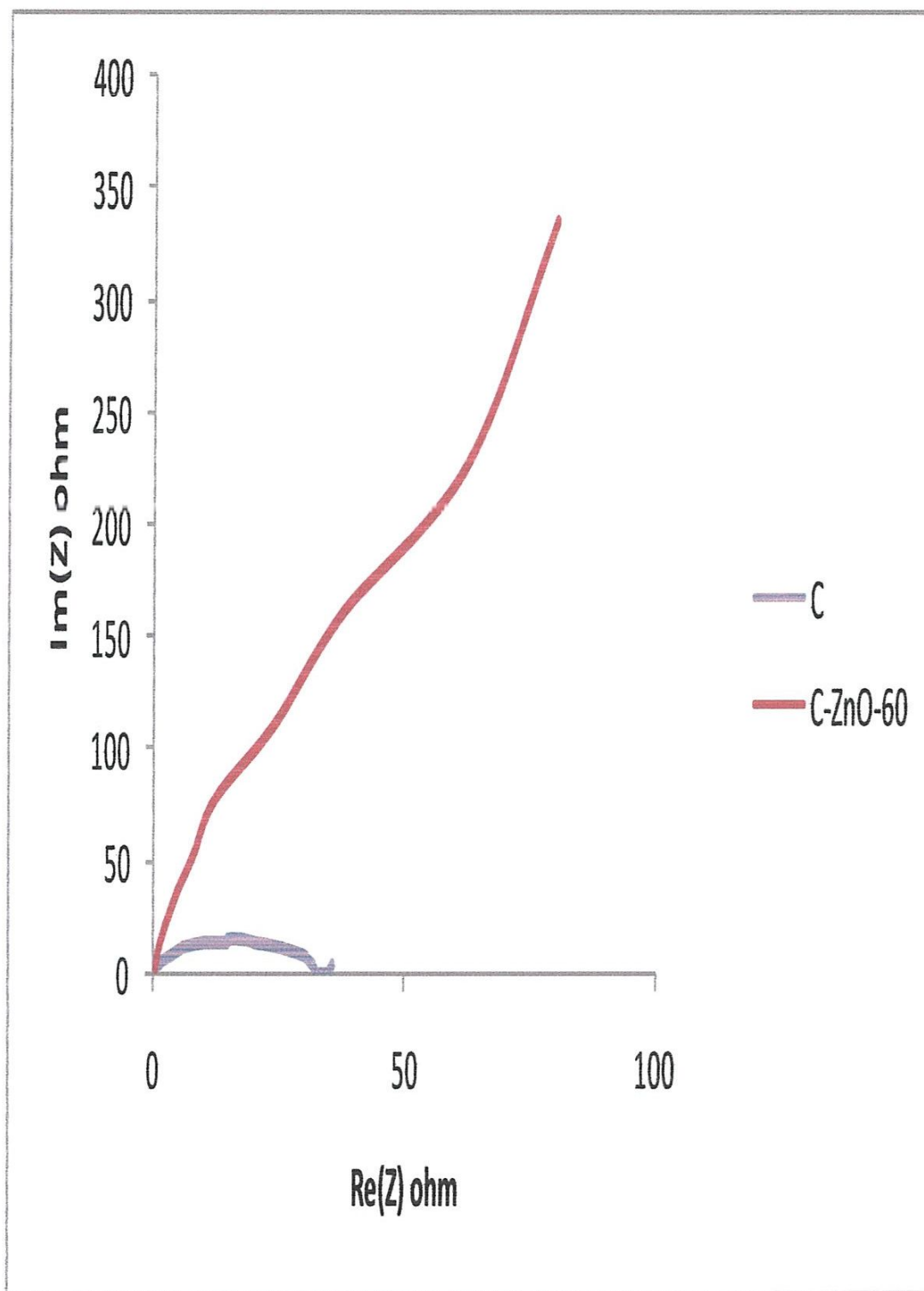


Figure 4-8 : Diagrammes de Nyquist pour les électrodes C et C-ZnO-60, l'oxyde de zinc electrodeposé sur le carbone (temps d'electrodeposition 60 minutes), dans 0,1 M KOH.

Gamme de fréquences analysées : 100 kHz à 10 mHz.

4-5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les résultats les plus concluants de cette étude avec analyse et discussion. En premier lieu, on a proposé un mécanisme de croissance d'oxyde de zinc sur électrode de carbone poreux. Ce processus mis en jeu trois étapes distinctes: une étape de production des ions d' OH^- , une étape de formation de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et d'une dernière étape qui consiste à la transformation du $\text{Zn}(\text{OH})$ en ZnO . On a souligné l'importance de l'utilisation de carbone poreux comme substrat pour atteindre un dépôt de bonne qualité. Ensuite, on a exposé l'effet du temps d'électrodéposition sur la masse de la matière active déposée. Dans ce cadre, deux équations reliant la masse déposée au temps de l'électrodéposition ont été proposées. Les résultats de la voltammétrie cyclique ont été exposés en détails dans cette section. Cette technique a confirmé le déroulement du dépôt électrochimique et a montré que la déposition en 60 minutes permet d'avoir une réponse électrochimique de tendance capacitive. À la fin de ce chapitre, on a présenté les résultats des mesures de la spectroscopie électrochimique. Ces résultats donnent une confirmation supplémentaire de l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur le substrat de carbone et réaffirme le comportement capacitif de l'électrode C-ZnO-60.

Référence du chapitre 4

- [1] N. de Zubov, M. Pourbaix, Atlas d'Equilibres Electrochimiques (éditions M. Pourbaix), Gauthier-Villars and Cie, Paris 1963.
- [2] J.S. Wellings, N.B. Chaure, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, Thin Solid Films, 516 (2008) 3893.
- [3] M. Izaki, T. Omi, J. Electrochem. Soc., 143, L53 (1996).
- [4] T. Pauporté, D. Lincot, Electrochimica Acta, 45 (2000) 3345.
- [5] S.p. Jiang, C.Q. Cui, A.C.C, Tseung, J. Electrochem. Soc., 138, 3599 (1991).
- [6] S. Pculon, D. Lincot, J. Electrochem. Soc., 145.
- [7] Th. Pauporté, D. Lincot, Journal of Electroanalytical Chemistry, 517 (2001) 54.
- [8] Th. Pauporté, D. Lincot, J. Electrochem. Soc., 148, C310 (2001).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les objectifs principaux de ce projet de recherche sont la croissance des films de l'oxyde de zinc (ZnO) sur des substrats de carbone poreux et l'étude de ses propriétés électrochimiques.

La première partie de cette étude consiste à la synthèse de films de l'oxyde de zinc par déposition électrochimique. Cette technique a été choisie pour ses multiples avantages tels que : la simplicité, le faible coût, la possibilité de contrôler la morphologie des films et la possibilité de l'utiliser à l'échelle industrielle. Le bain d'électrodéposition utilisé est constitué de chlorure de potassium KCl et nitrate de zinc hexahydrate $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Le chlorure de potassium joue le rôle d'électrolyte support par contre le nitrate de zinc hexahydrate est à la fois une source d'ions de zinc et d'oxygène. Le dépôt électrochimique a été effectué sur un substrat de carbone poreux afin d'obtenir des films de qualité. L'électrodéposition a été réalisée en mode galvanostatique et à une température de 70 °C.

Un processus de croissance d'oxyde de zinc sur un substrat de carbone poreux a été proposé. Ce processus mis en jeu sur trois étapes distinctes : une étape de production des ions OH^- , une étape de formation de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ et d'une dernière étape qui consiste à la transformation du $Zn(OH)_2$ en ZnO. La nature poreuse de l'électrode de carbone mène au confinement des ions Zn^{2+} et OH^- à l'intérieur des pores et à l'augmentation du temps de résidence des ions proche à la surface de l'électrode ce qui favorise la formation du ZnO sur l'électrode. Cela contribue à la formation de film homogène qui adhère fortement au substrat de carbone.

L'augmentation de la masse des électrodes après la déposition est une indication sur le bon déroulement du processus d'électrodéposition. L'effet du temps d'électrodéposition sur la masse et les propriétés électrochimiques ont été étudiés en électrodéposant l'oxyde de zinc sur des substrats de carbone durant 15, 30 et 60 minutes pour former les électrodes C-ZnO-15, C-ZnO-30 et C-ZnO-60 respectivement. L'électrode de carbone C a été utilisée pour déterminer les propriétés du substrat nu. On a observé que la masse du ZnO synthétisé est proportionnelle au temps d'électrodéposition. Deux courbes de tendance ont été proposées : la première courbe de tendance est linéaire avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,953$ et une relation $m \text{ (mg)} = 0,0557 t \text{ (s)} - 0,75$. La deuxième courbe de tendance exponentielle avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9996$ et une relation $m \text{ (mg)} = 0,1414 e^{0,049 t \text{ (s)}}$.

La deuxième partie de cette étude comporte la caractérisation par voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Le voltammogramme de l'électrode de carbone C (substrat nu) est caractérisée par une absence totale des pics d'oxydoréduction à travers la

Conclusion générale

fenêtre de potentiel étudiée et une faible densité de courant électrique, cela rend cette électrode idéale pour l'électrodéposition. Les voltammogrammes des électrodes C-ZnO-15, C-ZnO-30 et C-ZnO-60 sont totalement différents de celui de l'électrode C (substrat nu) en terme de forme et de densité de courant électrique, cela est une confirmation du déroulement de l'électrodéposition. L'électrode C-ZnO-15 a montré un voltammogramme avec deux pics d'oxydoréduction et une faible densité de courant électrique, cela a été attribué à l'électrodéposition d'un film inhomogène ou une couverture partielle du substrat. L'électrode C-ZnO-30 a montré un voltammogramme d'une forme quasi-rectangulaire avec une densité de courant électrique relativement élevée, ce qui peut être une indication de la déposition d'un film plus homogène et une couverture totale du substrat. Le voltammogramme de l'électrode C-ZnO-60 est de forme rectangulaire et d'une densité de courant électrique très élevée ce qui est une confirmation de la déposition de film homogène, qui couvre totalement le substrat. En effet, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est observé dans le cas des électrodes C-ZnO-30 et C-ZnO-60, ce qui indique que l'électrode se charge et se décharge à un rythme constant sur toute la fenêtre de potentiels. De ce fait, la constante de temps de diffusion des ions de l'électrolyte permettant la chimisorption/désorption dans le film de l'oxyde de zinc qui est uniforme. Cette uniformité du film est due principalement à l'utilisation d'un substrat de carbone poreux.

Afin de mieux comprendre le comportement de l'oxyde de zinc électrodéposé à 60 minutes, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimiques ont été effectuées sur le substrat nu C et l'électrode C-ZnO-60. Le diagramme de Nyquist de l'électrode de carbone C montre un demi-cercle à haute fréquence. Le demi-cercle peut être attribué à l'une des deux phénomènes suivants ou à leur combinaison : (i) Résistance de transfert de charges reliée à la pseudo capacité, provenant des réactions faradiques de groupes fonctionnels en surface des carbones, (ii) la résistance de contact entre l'électrode et le collecteur de courant électrique. Cette électrode est caractérisée par un faible comportement capacitif, ce qui confirme les résultats obtenus au voltammogramme cyclique. L'allure de la courbe de la réponse de l'électrode C-ZnO-60 est totalement différente de celle de l'électrode de carbone C (le substrat), ce qui représente une autre confirmation du déroulement de l'électrodéposition. Le diagramme de Nyquist de l'électrode C-ZnO-60 est formé de trois régions distinctes :

- 1- Région des hautes fréquences ou on constate un demi-cercle de faible diamètre par rapport à celui de l'électrode de carbone C. Dans le cas de l'oxyde de zinc, le demi-cercle est attribué à la résistance de transfert de charge et son diamètre réduit est dû au

Conclusion générale

phénomène pseudo capacitif du ZnO qui favorise le comportement capacitif de l'électrode. On note que le voltammogramme cyclique de cette électrode a montré un comportement hautement capacitif qui se traduit par la forme quasi rectangulaire et la valeur élevée du courant électrique enregistré.

- 2- Région des fréquences intermédiaires ou on trouve une droite d'une pente de 45° définissant le domaine de Warburg qui représente la diffusion ou la migration des ions dans les pores du matériau d'électrode.
- 3- La région des basses fréquences qui se manifeste par une droite relativement verticale. La remontée capacitive, soit la montée brusque de l'impédance imaginaire à basse fréquence, est observée car le système est en comportement capacitif, ce qui confirme les résultats de la voltammétrie cyclique de cette électrode.

D'après cette étude, le temps de déposition de 60 minutes est plus convenable à l'électrodéposition des films homogènes sur le substrat de carbone poreux.