

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de chimie

Spécialité : Chimie Analytique



En vue d'obtention d'un Master en Chimie Analytique

Thème

Élaboration d'un film mince de zinc suivi de sa conversion anodique

Présenté par :

ANTAR Siham

KHELIFI AHMED Rania

Soutenu publiquement le 26/06/2023 devant le jury d'examen composé de :

| Nom | Prénom | Grade | |
|------------------------|---------------|--------------|---------------------|
| Mr. BOUMSSAIDIA | Selman | MCB | Président |
| Mme. CHETOUANE | Samia | MAA | Examinatrice |
| Mme. SMAILI | Fatiha | MCA | Promotrice |

Promotion : 2022/2023

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous tenons remercier Dieu le tous puissent qui nous a donné la force, la volonté et le courage afin de réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene.

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à **Mme SMAILI Fatiha** pour la confiance qu'elle nous a accordé de travailler au laboratoire de recherche avec beaucoup de patience et une compétence professionnelle remarquable.*

*Nous sommes très honorées par la présence de **Mr BOUMSAIDIA Selmane** qui a accepté de présider le jury de soutenance.*

*Nos remerciements s'adressent également à **Mme CHETOUNE Samia** pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nos meilleurs salutations et remerciements sont adressés à tout le personnel administratif et particulièrement à la responsable du département Mme **BRAHIMI Sounila**,*

Par ailleurs, vif remerciements à tous nos enseignants et professeurs pour leurs efforts et ces patiences.

Finalement, nous aimerions remercier nos familles et amis pour leurs soutiens et leurs encouragements pendant tous notre parcours d'études.

Dédicace

Grâce à Dieu tout puissant, je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire de master plus particulièrement à mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin.

A ma mère pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices

A mon père, pour son soutien son affection et la confiance qu'il m'a accordé

*A mes chères sœurs **Manel, Meriem, Imene** et chère amie **Naziha** pour le soutien moral et l'aide*

Aussi à ma collègue Rania durant toute cette année, et toute la promotion

« Master 2 » Chimie Analytique.

A tous mes amis, et à tous ceux qui sont proches de mon cœur et qui m'ont encouragée tout au long de mes études.

« Siham »

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père **Hakim**.*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit notâmes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère **Nedjma**.*

*A ma chère sœur **Yousra** et mes frères qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

Sans oublier ma collègue Siham pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

A mes chères amis pour vos encouragements, votre amour ainsi que pour les moments inoubliables qu'on a vécus ensemble durant cette année.

Merci pour vos encouragements.

« Rania »

SOMMAIRE

| | |
|---|----------------------------------|
| Introduction Général..... | 1 |
| Chapitre I | Recherche bibliographique |
| I.1. Rappels théoriques sur l'électrodéposition | 3 |
| I.1.1. Définition | 3 |
| I.1.2. Mécanisme d'électrodéposition | 3 |
| • Transfert de masse..... | 3 |
| ○ La migration..... | 3 |
| ○ La diffusion | 3 |
| ○ La convection | 4 |
| • Transfert de charge | 4 |
| I.1.3. Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday | 4 |
| I.1.4. La polarisation | 6 |
| I.1.4.a. Polarisation anodique | 6 |
| I.1.4.b. Polarisation cathodique | 6 |
| I.1.5. Avantage d'électrodéposition | 7 |
| I.2. Le Zinc | 7 |
| I.2.1. Généralités et sources | 7 |
| I.2.2. Propriétés physico-chimiques du zinc | 7 |
| I.3. L'oxyde de Zinc | 9 |
| I.3.1. Définition | 9 |
| I.3.2. Propriétés de l'oxyde de Zinc | 9 |
| I.3.2.a. Propriétés physico-chimique de l'oxyde de Zinc | 9 |
| I.3.2.b. Propriétés cristallographiques | 10 |
| I.3.2.c. Propriétés électriques | 10 |
| I.3.2.d. Propriétés catalytiques | 11 |

| | |
|---|---------------------------------------|
| I.3.3. Utilisation de ZnO en couche mince | 11 |
| I.3.4. Techniques d'élaboration de ZnO | 12 |
| I.3.4.a. Les méthodes physiques (PVD) | 12 |
| • Dépôt par évaporation thermique | 12 |
| • La pulvérisation cathodique | 12 |
| • Ablation laser | 13 |
| I.3.4.b. Les méthodes chimiques (CVD) | 13 |
| Références bibliographiques | 14 |
| Chapitre II | Matériels et méthodes d'études |
| II.1. Introduction | 17 |
| II.2. Matériels utilisés | 17 |
| II.2.1. Chaîne électrochimique de mesure | 17 |
| II.2.2. Cellule de mesure | 18 |
| II.2.3. Les électrodes | 18 |
| a. Electrode de travail | 18 |
| b. Electrode de référence | 19 |
| c. Electrode auxiliaire | 19 |
| II.2.4. Bain thermostat | 20 |
| II.2.5. Produits chimiques | 20 |
| II.2.6. température de la solution | 21 |
| II.3. Techniques d'analyses | 21 |
| II.3.1. Le potentiel libre (potentiel en circuit ouvert) | 21 |
| II.3.2. Voltammétrie cycliques | 22 |
| II.3.3. Chronoampérométrie | 23 |
| II.3.4. spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | |
| II.3.4.a. Principe de fonctionnement | 24 |

| | |
|---|----|
| II.3.4.b. Représentation graphique de l'impédance..... | 24 |
| II.3.5. Polarisation potentiodynamique (tafel) | 25 |
| II.3.6. Diffraction des rayons X (DRX)..... | 26 |
| Références bibliographiques | 28 |

Chapitre III

Résultats expérimentaux

| | |
|---|----|
| III. Introduction | 29 |
| III.A. Modification d'une électrode de graphite par un film d'oxyde de zinc | |
| III.A.1. Elaboration d'un film métallique de zinc sur une électrode de graphite | |
| III. A.1.a. Potentiel libre | 29 |
| III. A.1.b. Voltammétrie cyclique de l'interface Gr/ ZnSO ₄ 5 .10 ⁻² mol L ⁻¹ | 30 |
| III. A.1.c. Influence de la vitesse de balayage | 32 |
| III.A.1.d. Dépôt de Zn métallique par chronoampérométrie à -1,58V/ECS..... | 34 |
| III.A.1.e. Elaboration du film de zinc sur l'électrode de graphite par balayage cyclique répétitif | 37 |
| III.A.2. Elaboration d'un film d'oxyde de zinc sur une électrode en carbone graphite modifié par un film métallique de zinc | 38 |
| III.A.2.1. Formation de film d'oxyde de zinc dans tampon phosphate (Na ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ 0.1 M) de pH =7 | 38 |
| III.A.2.1.a. Potentiel libre | 38 |
| III.A.2.1.b. Voltammétrie cyclique..... | 39 |
| III.A.2.1.c. Chronoampérométrie..... | 40 |
| III.B : Analyse électrochimique de l'état de surface du graphite avant et après modification | |
| III.B.1. Potentiel libre..... | 41 |
| III.B.2. Polarisation potentiodynamique (Tafel) | 42 |
| III.B.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) | 44 |

| | |
|--|----|
| III.B.4. Diffraction des rayons X (DRX) | 45 |
| Références bibliographiques | 47 |
| Conclusion Générale | 48 |
| Résumé | |

Liste des abréviations

ECS : Electrode au calomel saturé.

ET : Electrode de travail.

ER : Electrode de référence.

ENH : Electrode Normal à hydrogène.

L'IUPAC : L'Union internationale de chimie pure et appliquée.

E_{éq} : Potentiel d'équilibre.

E° : Potentiel standard.

I : Intensité de courant (A/cm^2).

VC : Voltammétrie cyclique.

Hg/Hg₂Cl₂/KCl : Electrode au calomel saturée.

I_{pa}, I_{pc} : Courant de pic anodique et cathodique.

E_{pa}, E_{pc} : Potentiel de pic anodique et cathodique.

E_{pa/2}, E_{pc/2} : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}.

Q : Quantité d'électricité.

e : Epaisseur de film.

S : Aire de la surface de l'électrode de travail cm^2 .

n : Le nombre d'électron.

m : La masse.

M : La masse molaire.

ρ : La masse volumique.

T : Température (K°).

R : Constante des gazes parfait.

F : Constante de Faraday $96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a : L'activité de l'ion.

Gr : Graphite.

min : minute.

GPa : Gigapascal.

F : Constante de Faraday.

i_{corr} : Courant de corrosion.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

R_s : Résistance de solution (Ω/cm^{-2}).

R_p : Résistance de polarisation (Ω/cm^{-2}).

SAW : Surface Acoustic Wave.

BAW : Bulk Acoustic Wave.

PVD : Physical VaporDeposition.

CVD : Chemical VaporDeposition.

PLD : Pulsed Laser Deposition.

CME : Electrode chimiquement modifiée.

TCO : Oxyde transparent conducteur.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

DRX : Diffraction des rayons X.

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques du zinc.

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimique de l'oxyde de zinc.

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenues pour différentes vitesses de balayage du potentiel.

Tableau III.2 : Paramètres extraits des chronoampérogrammes.

Tableau III.3 : Paramètres et résultats de la polarisation potentiodynamique de Gr, Gr/Zn et Gr/Zn/ZnO.

Tableau III.4 : Paramètres électriques calculées à partir des spectres d'impédance.

Liste des figures

CHAPITRE I

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Courbe de polarisation globale..... | 6 |
| Figure I.2 : Diagramme de Pourbaix simplifié du système zinc-eau à 25°C..... | 8 |
| Figure I.3 : Les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a)Rocksalt cubique ; b) Zinc blende..... | 10 |
| Figure I.4 : Structure des bandes d'énergie de ZnO..... | 11 |

CHAPITRE II

| | |
|--|----|
| FigureII.1 : VersaStat3..... | 17 |
| Figure II.2 : Montage électrochimique..... | 17 |
| FigureII.3 : cellule électrochimique..... | 18 |
| FigureII.4 : Electrode de travail en graphite Gr..... | 19 |
| FigureII.5 : Electrode de référence..... | 19 |
| FigureII.6 :Contre-électrode en platine..... | 20 |
| FigureII.7 : Bain thermostaté..... | 20 |
| Figure II.8 : Voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques..... | 23 |
| Figure II.9 : EIS représentations Nyquist diagrammes(a), Bode(b)..... | 25 |
| Figure II.10 : Courbe d polarisation potentiodynamique (courbe de Tafel)..... | 26 |
| Figure II.11 : Diffractomètre des rayons X PANalytical Empyrean..... | 26 |
| Figure II.12 : Principe de la diffraction de rayon X (DRX) par un réseau cristalline..... | 27 |

CHAPITRE III

| | |
|--|----|
| Figure III.1 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de carbone graphite immergée dans $\text{ZnSO}_4(0.05\text{mol L}^{-1}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (0.1\text{mol L}^{-1})$, pH = 5 ; à 25°C..... | 30 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| Figure III.2 : Voltammogrammes cycliques de : a) : Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} seul (b) : ZnSO_4 (0.05 mol L^{-1}) + Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1})..... | 31 |
| Figure III.3 : Voltampérogrammes cycliques obtenus dans Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} + ZnSO_4 0.05 mol L^{-1} , 25°C pour différentes vitesses..... | 32 |
| Figure III.4 : la variation du courant du pic de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel..... | 33 |
| Figure III.5 : Chronoampérogramme à potentiel de pic $E = -1.58 \text{ V}$ pendant 300 s dans une solution de ZnSO_4 (0.05 mol L^{-1}) + Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1})..... | 34 |
| Figure III.6 : Chronoampérogramme à potentiel de pic $E = -1.58 \text{ V}$ pendant 300 s dans une solution de ZnSO_4 (0.05 mol L^{-1}) + Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1})..... | 35 |
| Figure III.7 : La formation d'un film de Zinc par balayage répétitifs de 20 cycles, $V = 50 \text{ mV/s}$; à 25°C | 37 |
| Figure III.8 : Variation du potentiel libre en fonction du temps du film métallique dans le tampon phosphate 0.1 M , $\text{pH} = 7$; à 25° | 38 |
| Figure III.9 : Voltammogramme cyclique de Gr/Zn dans $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ | 39 |
| Figure III.10 : Courbe chronoampérométrique d'électrodéposition d'oxyde de zinc sur l'électrode de travail (carbone graphite) dans le tampon phosphate ($0,1 \text{ M}$), $\text{pH} = 7$; 25°C | 40 |
| Figure III.11 : Potentiel libre de Gr (—), Gr/Zn (—) et Gr/Zn/ZnO (—) dans Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} | 41 |
| Figure III.12 : Courbes de polarisation potentiodynamique de (a) Gr, (b) Gr/Zn, et de (c) Gr/Zn/ZnO dans Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1})..... | 42 |
| Figure III.13 : Spectroscopie d'impédance électrochimique ; une comparaison des diagrammes de Nyquist de Gr (—□—), Gr/Zn (—▽—), et Gr/Zn/ZnO (—○—) enregistrés dans Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1})..... | 44 |
| Figure III.14 : DRX diagrammes des électrodes (a) Gr, (b) Gr/Zn et (c) Gr/Zn/ZnO..... | 46 |

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Les semi-conducteurs sont des corps solides dont la conductivité électrique se situe entre celle des métaux et celle des isolants [1]. Ils ont acquis une importance considérable dans notre société. Ils sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectroniques qui entrent dans les dispositifs informatiques de télécommunications, de télévision, dans l'automobile et les appareils électroménagers.....etc.

Le ZnO fait partie des semi-conducteurs les plus étudiés en raison de son abondance sur terre et de son absence de toxicité [2]. Il joue un rôle important dans l'industrie optoélectronique. Il est également utilisé dans certain nombre d'autres applications, notamment les cellules photovoltaïques, les transducteurs piézoélectriques, les capteurs de gaz, la fabrication de cartouches, les additifs alimentaires et les traitements médicaux. Ce qui justifie la diversité des méthodes d'élaboration utilisées pour l'obtention de ce matériau, ainsi que l'effort considérable à l'étude de ce matériau tant sur le plan fondamental que sur le plan d'application technologique.

L'objectif de ce travail est en premier lieu, l'élaboration d'un film mince de zinc suivi de sa conversion anodique et en second lieu, l'analyse de sa surface électrochimiquement par la mesure du potentiel libre, par la méthode de Tafel et par la spectroscopie d'impédance électrochimique et physiquement par la diffraction des rayons X (DRX).

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres répartis comme suit :

Le premier chapitre est consacré à des rappels théoriques sur le principe d'électrodéposition, le mécanisme de formation des dépôts, les propriétés physico-chimiques du zinc et d'oxydes de zinc, les méthodes d'élaborations et différents domaines d'applications de l'oxyde de zinc.

Le second chapitre concerne les différentes méthodes d'étude, les techniques d'analyse ainsi que, les conditions expérimentales adoptées.

Le troisième chapitre est subdivisé en deux parties A et B.

Dans la première partie, nous présentons les résultats de l'élaboration par voie électrochimique d'oxyde de zinc sur une électrode de graphite. Dans la deuxième partie, les films mince obtenus sont analysés par des techniques électrochimiques telles que le potentiel libre, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) puis caractérisée par la diffraction des rayons X (DRX)

Introduction Générale

Notre mémoire se termine par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Références Bibliographiques

1. F.Mechai « Etude et simulation des structures photovoltaïques à base de chalcogénures de métaux de transition MX_2 ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) ». Mémoire de Magister de l'université de Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou
2. K.Hamdi « Croissance de nanofibres ZnO dopé-n par la technique d'électrofilage ». Mémoire de Magister de l'université de Mohamed Boudiaf. Oran

***CHAPITRE I : RECHERCHE
BIBLIOGRAPHIQUE***

I.1 Rappels théoriques sur l'électrodéposition

I.1.1 Définition

L'électrodéposition est une technique de dépôt de couches minces en phase liquide qui repose sur des réactions électrochimiques provoquées par une source d'alimentation externe. Elle consiste à l'électroréduction d'ions métalliques en solution [1-2]. Dans ce cas, deux électrodes sont nécessaires : l'électrode de travail, le substrat sur lequel s'effectue le dépôt, et la contre-électrode, qui doit conduire le courant. Typiquement, un réseau à trois électrodes est utilisé avec une électrode de référence pour contrôler le potentiel appliqué au substrat. Le dépôt se produit à potentiel constant (dépôt potentiostatique) ou à courant constant (dépôt galvanostatique) [3-4]. Le dépôt peut également s'effectuer au moyen d'impulsions de courant ou de tension.

Le dépôt des électrodes dépend de nombreux paramètres, notamment :

- Type de substrat et état de sa surface.
- Bain d'électrodes (concentrations de précurseurs, pH, électrolyte support, température).
- Potentiel ou la densité de courant imposé.
- Temps de stabilisation.

I.1.2 Mécanisme de l'électrodéposition

Si l'électrolyte est un sel métallique, ce métal est déposé à un potentiel donné. Le processus d'électrodéposition comprend deux étapes principales : transfert de masse, transfert de charge.

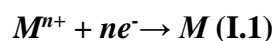
- **Transfert de masse** : Le transport de masse à l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus d'électrodéposition, puisque le partenaire réactionnel présent à l'interface métal/électrolyte est constamment consommé dans la réaction de réduction des cations métalliques. Ce transport de masse se produit par migration, convection et diffusion [5].
 - **La migration** : Déplacement d'espèces chargées sous l'influence d'un gradient de potentiel électrique existant entre les électrodes. Ce mode de transport est dû au passage de courant dans l'électrolyte et dépend de la charge de l'espèce électroactive, il n'affecte que les espèces chargées.
 - **La diffusion** : Déplacement des espèces chargées ou non sous l'effet d'un gradient de concentration établi entre l'interface électrode-électrolyte et le cœur de la solution.
-

La diffusion permet le réapprovisionnement de l'interface et permet la poursuite de l'électrolyse.

- **La convection** : Déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de force (agitation mécanique ou thermique). Elle concerne les ions et les molécules [6].
- **Transfert de charge** : C'est un processus qui se produit à l'interface électrode/solution dans une zone très proche de l'électrode appelée double couche électrochimique.

I.1.3 Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday

L'électrodéposition est une réaction d'oxydo-réduction qui est déclenchée par une source de courant. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir d'un bain d'électrolyse qui contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baigne les ions métalliques M^{n+} . La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (\text{I.2})$$

E⁰ : le potentiel standard du couple ox/red (V).

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹).

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K).

n : le nombre d'électrons mis en jeu.

F : la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons).

a : l'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma \times c$; c : concentration [mol L⁻¹]).

Considérons un dépôt électrochimique effectué lorsque le courant imposé I approuvait la réduction de métal. A partir de la réponse enregistrée lors du dépôt $E=f(t)$ la quantité de charges électriques q qui traverse la cellule et d'en retirer la masse et l'épaisseur du dépôt [7].

$$q = I t \quad (\text{I.3})$$

Si un élément de poids moléculaire M est précipité par électrolyse à partir de ses ions de degré d'oxydation n , la valeur de la masse m précipitée à l'instant t peut être calculée à l'aide de l'expression de Faraday .

$$m = \frac{M I t}{n F} = \frac{M i S t}{n F} \quad (\text{I.4})$$

Où

m: masse déposée (g).

M : masse molaire de l'espèce réduite au cours de la réaction ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

I : intensité de courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal M (A).

t: durée du dépôt (s).

i : densité de courant (A/cm^2).

S : superficie de l'électrode (cm^2).

n: nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égal à la valence pour un ion simple).

F : constante de Faraday.²

La vitesse d'électrodéposition V peut être déduit de l'expression précédente, donc si ε est l'épaisseur de la couche métallique déposée à l'instant t , la vitesse en m/s est donnée par la formule :

$$V = \frac{\varepsilon}{t} \quad (\text{I.5})$$

La masse m est calculée, connaissant la masse volumique ρ du métal déposé :

$$m = \rho S \varepsilon \quad (\text{I.6})$$

De (I.4) et (I.6) on obtient :

$$V = \frac{Mi}{nF\rho} \quad (\text{I.7})$$

I.1.4 La polarisation : La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation des conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un sur-potentiel (surtension) d'électrode. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_{\text{exp}} - E_{\text{eq}} \quad (\text{I.8})$$

Avec :

E_{exp} : le potentiel appliqué (V) et E_{eq} : le potentiel d'équilibre (V)

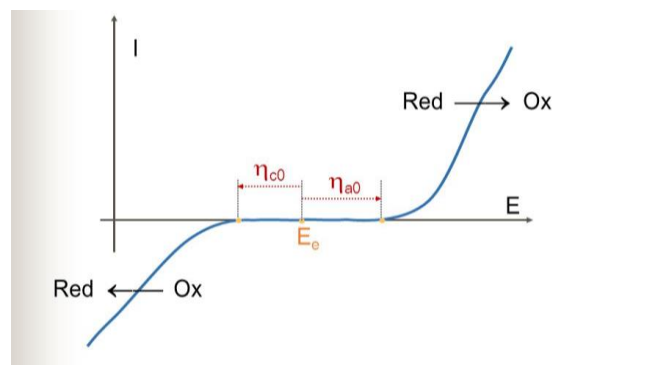


Figure I.1 : Courbe de polarisation globale

Les caractéristiques de la polarisation des électrodes sont les suivantes : le potentiel cathodique est plus négatif que le potentiel d'équilibre (polarisation cathodique) et le potentiel anodique est plus positif que le potentiel d'équilibre (polarisation anodique).

I.1.4.a Polarisation anodique

Si $\eta > E_{\text{eq}}$, la réaction mise en jeu est une réaction d'oxydation (branche anodique) avec $i > 0$.

I.1.4.b Polarisation cathodique

Si $\eta < E_{\text{eq}}$, la réaction mise en jeu est une réaction de réduction (branche cathodique) avec $i < 0$.

I.1.5 Avantages de l'électrodéposition

La technique de dépôt électrolytique présente plusieurs avantages par rapport aux autres techniques de dépôt :

- La consistance du matériau déposé par électrolyse dépend de la composition de l'électrolyte.
- Amélioration des propriétés physiques et mécaniques d'électrodéposition [8].
- Bonne reproductibilité des résultats, avec un rendement élevé [9].
- Le plan de base et les équipements pour la protection de certaines pièces précises n'est relativement pas cher.
- L'habilité de la production des produits recouverts par des couches très minces et sans porosité.

I.2 Le Zinc

I.2.1 Généralités et sources

Le zinc est un métal brillant non ferreux ; Il est blanc et légèrement bleuâtre, sa texture cristalline est nette cristal à une maille hexagonale compacte. Il est malléable à haute température pour la réalisation d'alliage [10], bon conducteur de la chaleur et de l'électricité [11]. Il appartient au groupe IIB à la quatrième ligne et à la douzième colonne de la classification périodique des éléments [12]. C'est un métal pauvre, très électropositif qui ne répond pas à la définition des éléments de transition par l'IUPAC. Élément caractérisé par deux électrons sur la sous-couche s au-delà d'une sous-couche d complète. Il possède cinq isotopes naturels stables [13]. L'acier galvanisé par une couche mince de zinc pour le protéger de la corrosion est utilisé dans les automobiles, les bâtiments, les appareils électroménagers, les équipements industriels, etc. Est un métal essentiel car il est impliqué dans de nombreux processus physiologiques et est donc indispensable à la vie d'un grand nombre d'organismes. A de fortes concentrations, il devient toxique pour les végétaux et les animaux et constitue un contaminant majeur pour le milieu terrestre et aquatique.

I.2.2 Propriétés physico-chimiques du Zinc

Les principales caractéristiques physico-chimiques du zinc sont données dans Tableau I.1

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques du zinc [14]

| | |
|--|---------------------------------------|
| Symbole | Zn |
| Numéro Atomique | 30 |
| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | 65,38 |
| Electronégativité de Pauling | 1,65 |
| Masse volumique (g.cm ⁻³) | 7,14 à 20°C |
| Configuration électronique | [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² |
| Nombre d'oxydation | +2 |
| Potentiel standard (Zn ²⁺ / Zn) | -0,763V |
| Point d'ébullition (C°) | 907 |

Le diagramme d'équilibres E-pH du système zinc-eau (diagramme de Pourbaix), représenté sur la figure I.1 [15].

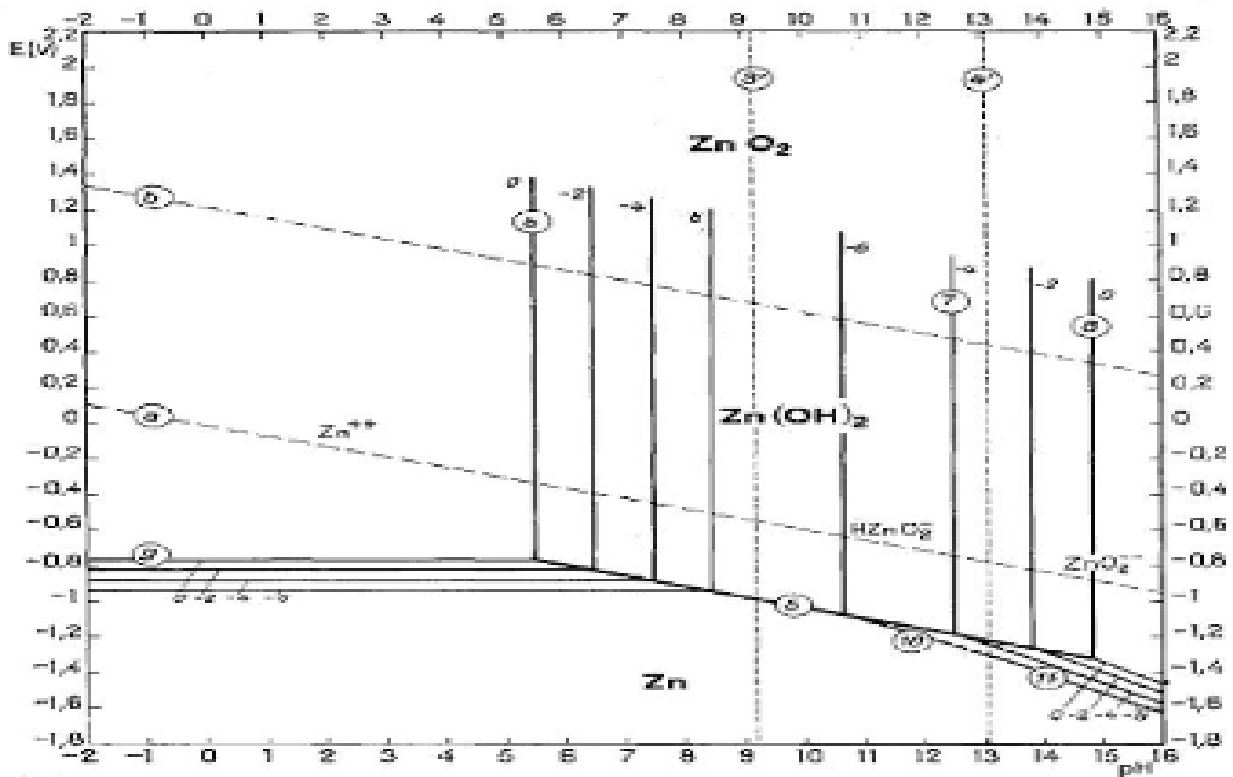


Figure I.2 : Diagramme de Pourbaix simplifié du système zinc-eau à 25°C.

I.3 L'oxyde de Zinc

I.3.1 Définition

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO. C'est un semi-conducteur qui présente des propriétés très intéressantes. A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc [16]. Si les propriétés de ZnO naturel sont connues depuis longtemps, des études récentes se sont concentrées sur l'oxyde de zinc synthétisé. Il possède une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [17-18], une grande valeur d'énergie de liaison d'excitation (60 meV) et une conductivité de type n [19] qui lui permettent d'être un candidat potentiel pour les systèmes émettant dans l'UV. C'est un matériau non toxique pour l'environnement, son abondance dans la nature en fait un matériau peu coûteux. IL est aussi un bon candidat pour des applications technologiques telles que par exemple les cellules photovoltaïques, les diodes laser et les diodes émettrices de lumière.

I.3.2 Propriétés de l'oxyde de Zinc

I.3.2.a Propriétés physico-chimique de l'oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche dont les principales propriétés physiques et chimiques sont mentionnées dans Tableau I.2

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimique de l'oxyde de zinc

| Propriétés chimiques | |
|--|--|
| Formule brute : | ZnO |
| Masse molaire : | 81,37 g.mol ⁻¹ |
| Masse volumique : | 5,506 g cm ⁻³ |
| Propriétés physiques | |
| Point de fusion : | 1975°C |
| Entropie standard S° : | 43,68 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ |
| Enthalpie standard de formation ΔH° _f : | -350,46 KJ.mol ⁻¹ |
| L'oxyde de zinc n'est pas soluble dans l'eau | |

I.3.2.b Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc peut se cristalliser selon trois structures : La structure Rock Salt (type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10 – 15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite(a). La structure zinc blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique(b). La structure hexagonale WürtziteB4 est thermodynamiquement stable à température ambiante. Donc l'obtention de ces formes dépend des conditions d'élaboration du ZnO(c).

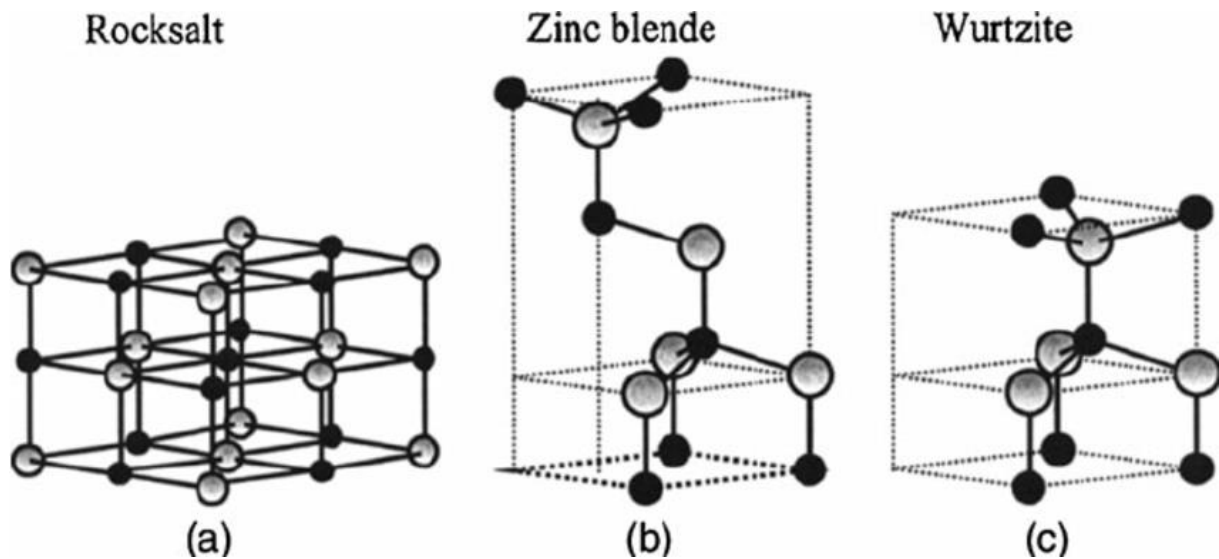
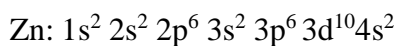
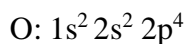


Figure I.3 : les trois structures possibles d'oxyde de Zinc : a)Rocksalt cubique ; b) Zinc blende ; c) Hexagonale (wurtzite) [20]

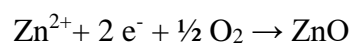
I.3.2.c Propriétés électriques

Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



La bande de valence et la bande de conduction du semi-conducteur ZnO, respectivement, sont formées par les états 2p de l'oxygène et les états 4s du zinc. Afin de créer une liaison ionique, l'atome de zinc doit transférer ses deux électrons de l'orbitale 4s à l'atome d'oxygène, qui aura par la suite une orbitale 2p pleine à six électrons.

La réaction de formation du ZnO est la suivante :



La figure I.4 montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [14], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite à la température ambiante est de l'ordre de 3.3eV [21], et permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, ainsi que des transitions radiatives.

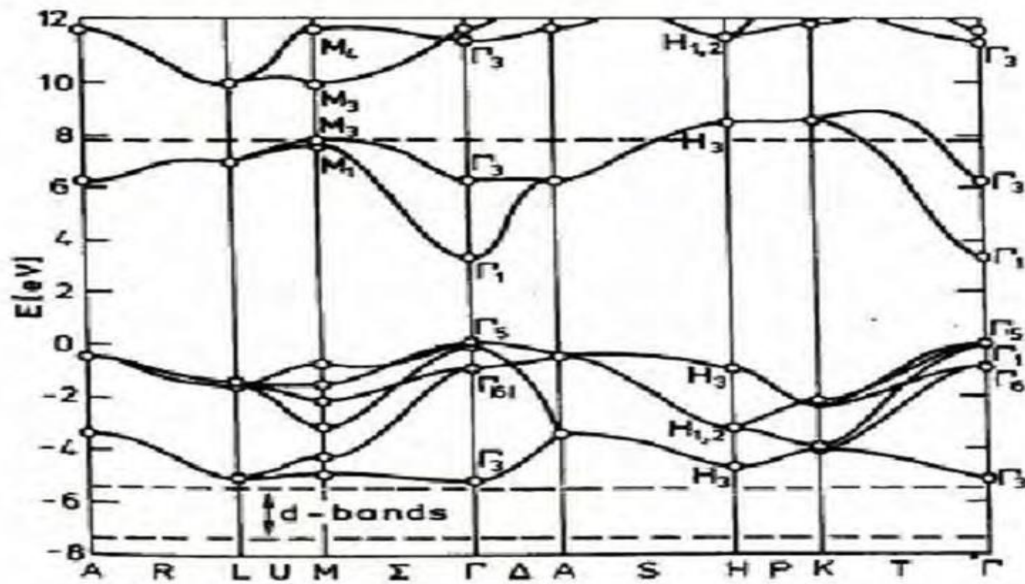


Figure I.4 : Structure des bandes d'énergie de ZnO

I.3.2.d Propriétés catalytiques

Lorsque l'oxyde de zinc est en suspension dans l'eau, il peut fonctionner comme un catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation des phénols, la réduction du bleu de méthylène, l'oxydation de l'oxygène en ozone et l'oxydation de l'ammoniac en nitrate [22]. Comme il est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [23]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [24].

I.3.3 Utilisation de ZnO en couche mince

Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que : réacteurs photo catalytiques, capteurs à gaz conducteurs, les diodes électroluminescentes, il peut être utilisé comme fenêtres optiques dans les cellules solaires. En considérant leurs propriétés piézoélectriques, les couches de ZnO peuvent être utilisées

comme détecteurs mécaniques ou dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour la communication radio et le traitement d'images [25], et détecteurs de pression. Aussi peuvent être utilisés dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) ou à ondes de volume (BAW) [26], les couches minces d'oxyde de zinc peuvent également être utilisées comme capteurs chimiques très sensibles dans les détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [27].

Le ZnO est extrêmement intéressant dans différents domaines tels que : l'industrie textile et dans les applications pharmaceutiques et cosmétiques : tel que la thérapie génique et l'administration de médicaments, les biocapteurs, le traitement des tumeurs [28].

I.3.4 Techniques d'élaboration de ZnO

Les techniques de dépôt de couches minces ont considérablement évolué, ce qui s'explique par la demande croissante de l'industrie pour les matériaux en couches minces. Les méthodes utilisées pour synthétiser les couches minces de ZnO sont divisées en deux groupes : les méthodes physiques et chimiques.

I.3.4.a Les méthodes physiques (PVD)

Le matériau est produit par extraction de matériau, y compris l'évaporation [29], l'ablation laser [30] et la pulvérisation [31]. Ces techniques sont utilisées dans la recherche, également pour déposer des alliages, des céramiques ou encore des polymères sans polluer l'atmosphère. Par conséquent, les films obtenus par la méthode PVD sont denses et le processus de leur dépôt est facile à contrôler [32].

- **Dépôt par évaporation thermique**

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer le matériau qui va s'évaporer et se déposer sur les substrats. La charge de matière à déposer est placée dans un creuset. Cette technique est notamment utilisée pour le dépôt de métal. La température de vaporisation de ce métal est inférieure à la température de fusion du creuset.

- **La pulvérisation cathodique**

Cette technique consiste à bombarder une cible, faisant office de cathode, avec des ions (généralement de l'argon) d'une énergie suffisante pour détacher ses atomes. Les ions sont créés dans le plasma en appliquant une décharge électrique et sont attirés pour pulvériser

la cible, tandis que les électrons la déchargent lors d'une transformation positive. Les éléments de blindage ainsi détachés sont déposés sur le substrat [33].

L'avantage du procédé de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser le dépôt sous atmosphère contrôlée. Cependant, les coûts d'installation excessifs combinés aux faibles rendements de production font de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications ponctuelles et limitées.

- **Ablation laser**

L'ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau pour le vaporiser, puis à condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une énergie cinétique élevée (plusieurs dizaines d'électronvolts) [34]. La cible et le substrat sur lequel est déposé le film mince sont placés face à face dans une chambre à vide. Avant le dépôt, le substrat est chauffé à haute température ($500 < T < 720^{\circ}\text{C}$). Un faisceau laser de haute énergie (2 J/cm^2) est focalisé sur une cible rotative en matériau solide. La surface du substrat recouverte par le matériau déposé avec une bonne uniformité par cette technique est très faible, et le manque de fiabilité des lasers et leur coût élevé sont les principaux inconvénients de l'ablation laser

I.3.4.b Les méthodes chimiques (CVD)

Il se compose de matière créée par une réaction chimique qui aboutit à un produit solide. On peut citer : le dépôt chimique en phase vapeur [35], le sol-gel [36], spray pyrolyse [37] et l'électrodéposition [38]. Ces techniques sont utilisées dans l'industrie car elles produisent des films de meilleure qualité, des taux de dépôt plus rapides et le contrôle de la composition pendant le dépôt est facile, mais la qualité de la couche peut être compromise par les températures élevées requises pour certains processus. De plus, les couches déposées sont peu denses et peuvent être polluées par des gaz très réactifs, et les procédés chimiques ne sont pas adaptés pour déposer tous les matériaux.

Références bibliographiques

3. Z. Zainal, M. Z. Hussein, A. Ghazali, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 40 (1996) 347-357.
4. G.H. Yue, W. Wang, L.S.Wang, X. Wang, P.X. Yan, Y. Chen, D.L. Peng, *J. Alloys Compd*, 474 (2009) 445-449.
5. L. Ribeaucourt, Electrodeposition et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu (In,Ga)Se₂ pour cellules solaires, Thèse de Doctorat de l'Université de Pierre et Marie Curie, (2011).
6. H. Kafashan, M. Azizieh, H. NasiriVatan, *J. Alloys. Compd*, 686 (2016) 962-968.
7. B. Bouzidi «dépôt par électrodeposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces ». Mémoire de Magister de l'université de Ferhat Abbas. Sétif.
8. Jeremy Mallet. « Electrodeposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage CoPt_{1-x} ». Thèse de doctorat, Université de REIMS CHAMP AGNEARDENNE, 2004.
9. Emmanuel ROY, Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Marne-LaVallée, Spécialité : Sciences des Matériaux, (2002).
10. T. Bourkar, Electrodeposition of Nickel Composite Coatings, Mémoire Master, Université Mumbai, 2010.
11. W.H. Ho, H.C. Liu, H.C. Chen, S.K. Yen, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7100–7106.
12. J.Duchaussoy, « le zinc », presses universitaires de France, 1971.
13. Michel LAURENT, Pierre-Louis VUILLERMOZ. Conductivité Thermique des solides.
14. thèse de doctorat « Minéraux Prescrits, Conseillés ou Simplement Vendus en officine », Université Tizi-Ouzou 2021.
15. Yann Sivry(2008), Utilisation des isotopes stables de Cd, Zn, Cu, Ni et Pb pour quantifier le compartiment échangeable des éléments trace métalliques et de $\delta^{66}\text{Zn}$ pour tracer les pollutions polymétalliques.
16. Hand book of chemistry and physics, W.M.Haynes, Editor in chief 95th edition (2014-2015).
17. M.Pourbaix. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions 1965.Pergamon Press. Oxford, 2005.

18. Hannane Benelmadjat, thèse de doctorat, Université Mentouri (2011).
19. Marotti, R. E., Giorgi, P., Machado, G., & Dalchiele, E. A. (2006). Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15), 2356-2361.
20. Klaus Ellmer, Andreas Klein, Bernd Rech. 2007. Transparent conductive zinc oxide: Basics and application p.79-81.
21. Kevin LAURENT, thèse pour obtenir le grade de docteur en Chimie, Université Paris-Est (2008).
22. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Panday, *Thin Solid Films*, 102, 102-105, 1983.
23. V. A. Coleman, C. Jagadish. *Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures Processing Properties and Applications* Gainesville, FL, USA, 2006, p. 1-20.
24. T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Tankin, W. Mac-Nevin, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 75 (1953) 2850.
25. J. M. Davidson, C. H. Lawrie and K. Sohail *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 34 (1995) 2981.
26. H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 428.
27. S. S. Lin, J.-L. Huang, *Surf. Coat. Technol.*, 185 (2004) 222.
28. Mostaghfir et al, « Plasma Processes and Polymers », Volume 4, Issue S1, 359 –363, (2007).
29. B. J. Lokhande, P. S. Patil, M. D. Uplane, *Materials Letters* 57 (2002) 573-579.
30. Hatem Moussa, Influence de l'association de quantum dots ZnO avec des ions Cu²⁺ sur leur (photo) toxicité. Nouveaux matériaux ZnO/rGO pour la photocatalyse solaire, Thèse de Doctorat, mars 2016, l'Université de Lorraine France et l'Université de Carthage Tunisie.
31. A. A. Dakhel, Structure, refractive index dispersion and optical absorption properties of evaporated Zn–Eu oxide films. *Materials chemistry and physics*, 81(1), (2003), 56-62.
32. S. V. Fokina, E. N. Borisov, V. V. Tomaev, I. I. Tumkin, Y. S. Tveryanovich, AgI thin films prepared by laser ablation. *Solid State Ionics*, 297, (2016), 64-67.
33. M. Abderahim, B. Hartiti, P. Thevenin, M. Siadat, Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis. *Optical and Quantum Electronics*, 49(2), (2017), 70.
34. H. Benelmadjat, élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs, thèse magister, Constantine (2007).

-
35. H. Abdelkader, étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par Spray ultrasonique, mémoire de magister, université de Mentouri Constantine, (2007).
 36. S. Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique, thèse de magister, Université Mohamed Khider Biskra, (2014).
 37. D. Talantikite-Touati, H. Merzouk, H. Haddad, A. Tounsi, Effect of dopant concentration on structural and optical properties Mn doped ZnS films prepared by CBD method. *OptikPotik - International Journal for Light and Electron Optics*, 136, (2017), 362 – 367.
 38. A. Mandelis, Laser infrared photothermal radiometry of semiconductors: principles and applications to solid-state electronics, *Solid-State Electronics* 42, (1998), 1-15.
 39. Z. El khalidi, S. Fadili, B. Hartiti, A. Lfakir, P. Thevenin, M. Siadat, Behavior of NiO thin films sprayed at different annealing time. *Optical and Quantum Electronics*, 48(9), (2016), 427.
 40. S. Peulon, D. Lincot, Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(3), (1998), 864.

***CHAPITRE II : MATERIELS ET
METHODES D'ETUDE***

II.1 Introduction

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisées tout au long de ce travail.

II.2 Matériels utilisés

II.2.1 Chaîne électrochimique de mesure

Une chaîne de mesure électrochimique a été utilisée pour réaliser l'ensemble des études expérimentales : VersaStat 3, de marque Princeton Applied Research piloté par le logiciel VersaStudio (Figure II.1).



Figure II.1 : Versastat 3

Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration de films d'oxyde de zinc ainsi que leur étude électrochimique est montré ci-dessous (Figure II.2).



Figure II.2 : Montage électrochimique.

II.2.2 Cellule de mesure

La cellule d'électrolyse est une cellule classique à trois électrodes : une électrode de référence au calomel saturé, une électrode auxiliaire (contre électrode) en platine et une électrode de travail qui représente le substrat. Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre à double paroi de 150 ml. La circulation d'eau nous permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté.



Figure II.3 : Cellule électrochimique

II.2.3 Les électrodes

a) Electrode de travail

L'électrode de travail est le cœur de tous systèmes voltammétriques, sur sa surface se déroule toute réaction de transfert d'électrons (oxydation ou réduction). Pour réaliser le processus d'électrodéposition d'oxyde de zinc nous avons utilisé une électrode de graphite de surface 0.78 cm^2 . Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier abrasif au carbure de silicium (SiC) 1200/4000. Après polissage, l'électrode est rincée à l'eau distillée avant chaque essai.



Figure II.4 : Electrode de travail en graphite Gr

b) Electrode de référence

L'électrode de référence choisie est une électrode au calomel saturée composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ en équilibre avec une solution de KCl saturée (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ de potentiel à 0,244 V/ENH à 25°C), de marque Radiomètre.

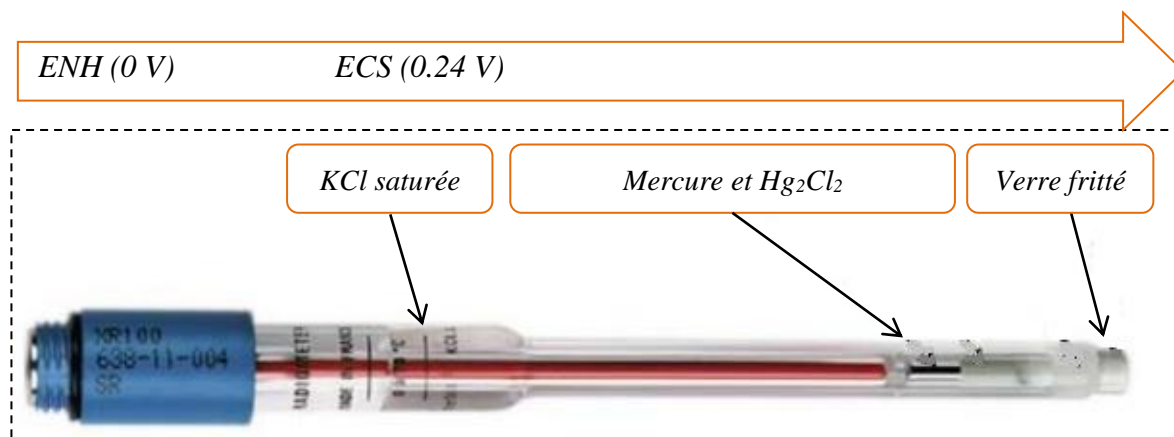


Figure II.5 : Electrode de référence

c) Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire ou contre-électrode est fabriquée avec un matériel chimiquement inerte, elle assure le passage du courant en fermant le circuit de mesure. Elle doit être placée de telle façon à obtenir une bonne répartition des lignes de courant, favorisant ainsi l'obtention d'un dépôt uniforme.

Une électrode constituée d'une plaque de platine (XM 140, RadiometerAnalytical) a été utilisée dans cette étude, comme le montre la *Figure II.6*.



Figure II.6 : Contre-électrode en platine.

II.2.4 Bain thermostaté

L'eau contenue dans le bac du bain thermostaté est chauffée, par effet Joule, au moyen d'un serpentin (une résistance électrique), (Figure II.7) à une température constante. Cette dernière est contrôlée par un régulateur de température. Une pompe fait circuler le liquide caloporteur entre les parois de la cellule. Le bain thermostaté utilisé durant ce travail est de marque Fisher scientific polystat 24.



Figure II.7 : Bain thermostaté

II.2.5 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans ce travail ainsi que leur marque sont indiqués dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés

| Produit | Formule | Marque | Pureté |
|-----------------------------------|----------------------------------|--------|--------|
| Sulfate de zinc | ZnSO ₄ | Fluka | >99.5% |
| Sulfate de Sodium | Na ₂ SO ₄ | MERCK | 99.0% |
| Hydrogénophosphate de sodium | Na ₂ HPO ₄ | MERCK | 99.0% |
| Dihydrogénophosphate de potassium | KH ₂ PO ₄ | MERCK | 99.5% |

Dans cette étude, nous avons utilisé le sulfate de sodium comme électrolyte support et le sulfate de zinc pour introduire les ions de zinc Zn^{2+} , dont la réduction cathodique conduit à la formation d'un film métallique de zinc. Dans le cas de la formation d'un film d'oxyde de zinc, nous avons utilisé le tampon phosphate de pH=7.

II.2.6 Température de la solution

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées à une température de 25°C.

II.3 Techniques d'analyses

Les principales techniques d'analyses utilisées au cours de ce travail sont :

- Des techniques d'électrochimie permettant la détermination des caractéristiques électrochimiques des réactions interfaciales (potentiel libre, voltammétrie cyclique, chronopotentiométrie).
- Une technique physique pour la caractérisation des différents dépôts obtenus (DRX).

II.3.1 Le potentiel libre (potentiel en circuit ouvert)

Cette technique permet de suivre l'évolution dans le temps du potentiel de l'interface métal/électrolyte, en circuit ouvert, par rapport à une électrode de référence. Le potentiel libre (le potentiel d'abandon) est déterminé à partir de la courbe du suivi du potentiel en fonction du temps. C'est la grandeur électrochimique la plus immédiatement accessible. Le potentiel libre est un outil de caractérisation très puissant. C'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte aucune perturbation à l'état du système étudié. En effet, conformément à la thermodynamique, toute interface électrochimique est caractérisée par un potentiel en circuit ouvert. Ce potentiel libre pouvant être :

- Un potentiel d'équilibre, si les deux formes oxydée et réduite sont présentes à l'interface, et dans ce cas il est calculé selon l'équation de Nernst.
- Un potentiel mixte, si les formes oxydée et réduite appartiennent à deux couples redox différents, et dans ce cas il est calculé à partir de l'état stationnaire de la réaction de transfert de charge. Sa valeur dépend des potentiels standards des deux couples intervenant dans le processus interfacial et des deux courants d'échange des deux courbes intensité-potentiel de l'oxydant et du réducteur.

II.3.2 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est l'une des techniques électrochimiques la plus fréquemment employées, car elle permet d'obtenir rapidement des informations cinétiques concernant le système étudié (système réversible, quasi réversible et irréversible). Elle consiste à :

- Appliquer à l'électrode de travail un balayage du potentiel en partant de E_i (potentiel initial) à E_f (potentiel final) suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial
- Enregistrer la réponse en courant pour chaque incrément de potentiel.

Le potentiel imposé à l'interface métal/solution varie linéairement en fonction de temps (Rampe de potentiel). Le potentiel appliqué est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, alors que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

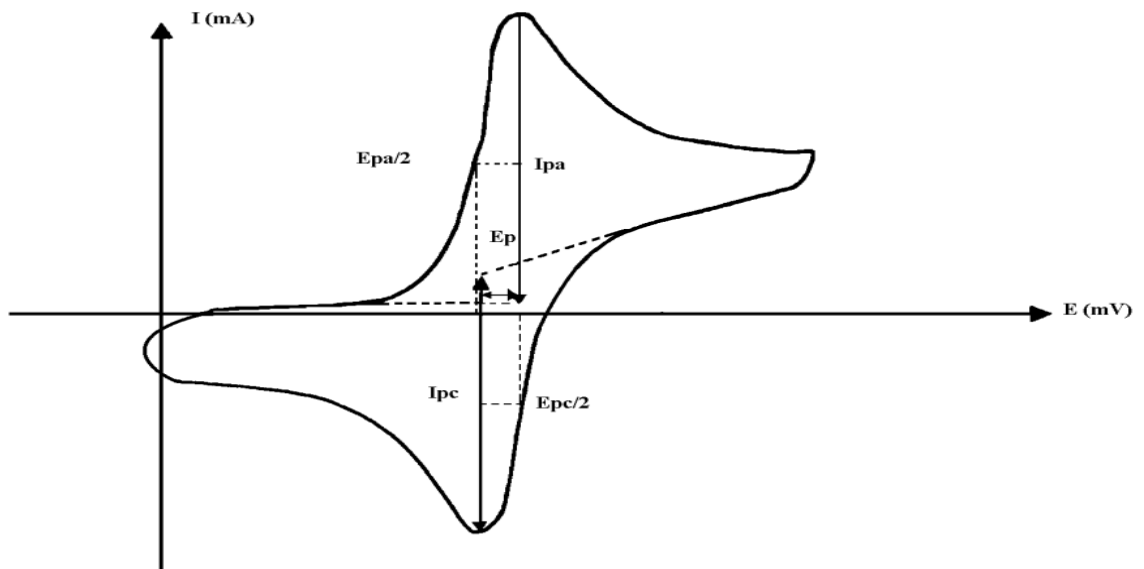


Figure II.8 : Voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques

I_{pa} , I_{pc} : courant de pic anodique et cathodique respectivement.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique respectivement.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi- hauteur des pics anodiques et cathodiques respectivement.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

II.3.3 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à un potentiel constant. Cette méthode s'avère très utile pour suivre la croissance par oxydation anodique d'un film passif uniforme et relativement épais[1]. Elle permet de mesurer la quantité de charge électrique nécessaire à la formation du film par l'intégration des courbes $i = f(t)$, ce qui permet de calculer son épaisseur.

Le choix du potentiel de formation d'un film d'oxyde est déterminé par voltammétrie cyclique dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression de l'intensité du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell [2].

$$I = -nFSC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (II.1)$$

i : Densité du courant.

n : Nombre de moles d'électrons échangés.

F : Constante de Faraday.

D : Coefficient de diffusion.

S : L'aire de la surface de l'électrode de travail.

C : Concentration molaire au sein de la solution.

t : Temps, pendant lequel est appliqué l'échelon de potentiel.

Cette équation permet d'accéder directement au coefficient de diffusion de l'espèce électroactive, qui est calculé à partir de la pente de la droite $i = f\left(\frac{1}{t}\right)^{\frac{1}{2}}$, tous les autres paramètres de l'expérience étant connus.

II.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II.3.4.a Principe de fonctionnement

La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) est une technique adaptée à l'étude des propriétés électriques interraciales[3]. Elle permet, en effet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique : les phénomènes rapides (transfert de charges) apparaissent dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent aux basses fréquences [4].

Dans notre étude, la technique d'impédance électrochimique a été appliquée selon une configuration à trois électrodes en utilisant un potentiostat / galvanostat de marque SolartronSI : 1260 relié à un ordinateur, muni d'un analyseur de fréquence et piloté par le logiciel ZView. Les mesures ont été effectuées au potentiel d'équilibre auquel est surimposé un potentiel sinusoïdal de 10 mV d'amplitude de crête à crête, dans une gamme de fréquences de 100 kHz à 10 mHz[5]. La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique dont les résultats peuvent être simulés par des circuits électriques équivalents. Ces derniers permettent de remonter aux grandeurs caractéristiques de l'interface étudiée (résistance de la solution R_s , résistance de polarisation R_p et la capacité de double couche C_{dl} etc....).

II. 3.4.b Représentation graphique de l'impédance

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique :

- Le diagramme représentatif de la variation de $(-Z_i) = f(Z_r)$, pour un spectre donné de fréquences, est appelé diagramme de Nyquist (a).
- Une autre représentation de l'impédance, appelée diagramme de Bode, consiste à tracer le logarithme décimal du module de l'impédance $|Z|$, ou celui du déphasage φ , en fonction du logarithme décimal de la fréquence (b)[6].

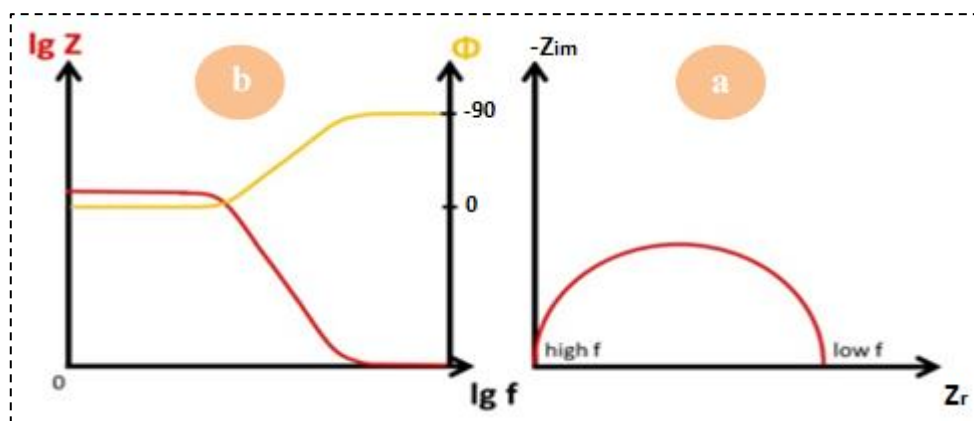


Figure II.9 : EIS représentations Nyquist diagrammes(a), Bode(b).

II.3.5 Polarisation potentiodynamique (Tafel)

La technique de polarisation potentiodynamique est l'une des principales techniques électrochimiques utilisée pour en apprendre davantage sur les comportements de corrosion d'un matériau dans un électrolyte spécifique. Cette technique est rapide, précise et reproductible. Comme son nom l'indique, cette technique s'effectue en imposant un potentiel sur l'électrode de travail en faisant un balayage de celui-ci dans un intervalle de potentiel désiré. L'extrapolation des droites de Tafel vers le potentiel de corrosion (E_{corr}) donne la valeur du courant de corrosion (I_{corr}).

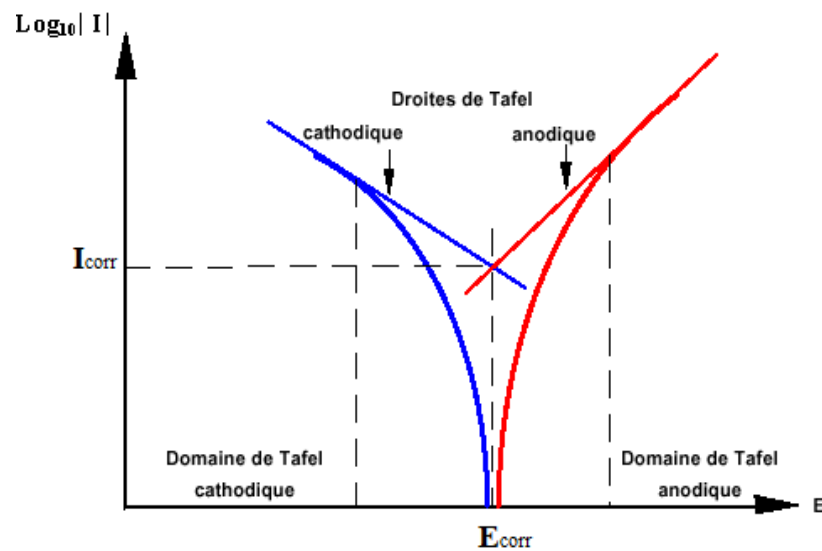


Figure II.10 : Courbe de polarisation potentiodynamique (courbe de Tafel).

II.3.6 Diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X est attribuée à W. RONTGEN en l'an 1895. Ce moyen de caractérisation est souvent utilisé afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau et de pouvoir détecter une éventuelle orientation préférentielle des grains constituant la matière. Le matériel utilisé est de marque PANalytical, modèle Empyrean (Figure II.11).



Figure II.11 : Diffractomètre des rayons X PANalyticalEmpyrean

Le principe de fonctionnement de cet équipement est celui de la diffraction des rayons X par les plans cristallins. Les rayons X sont produits par un bloc de cuivre refroidi bombardé par des électrons. La raie du cuivre utilisée est dénommée $K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ nm}$). Si le matériau est cristallin alors il peut y avoir diffraction de ces rayons si les conditions de Bragg sont respectées, à savoir

$$2d_{hkl} = \frac{n\lambda}{\sin\theta} \quad (II.3)$$

d_{hkl} est la distance réticulaire des plans d'atomes

λ est la longueur d'onde des rayons X

θ est l'angle d'incidence des rayons X avec la surface de l'échantillon

D'après cette formule nous voyons que sous incidence θ le faisceau diffracté ne peut provenir que d'une famille de plan dont la distance réticulaire est d_{hkl} . Alors que le faisceau du rayon X tourne d'un angle θ par rapport à l'échantillon, un capteur tourne d'un angle 2θ par rapport à la source de rayons X afin de capter les rayons diffractés (Figure II.12).

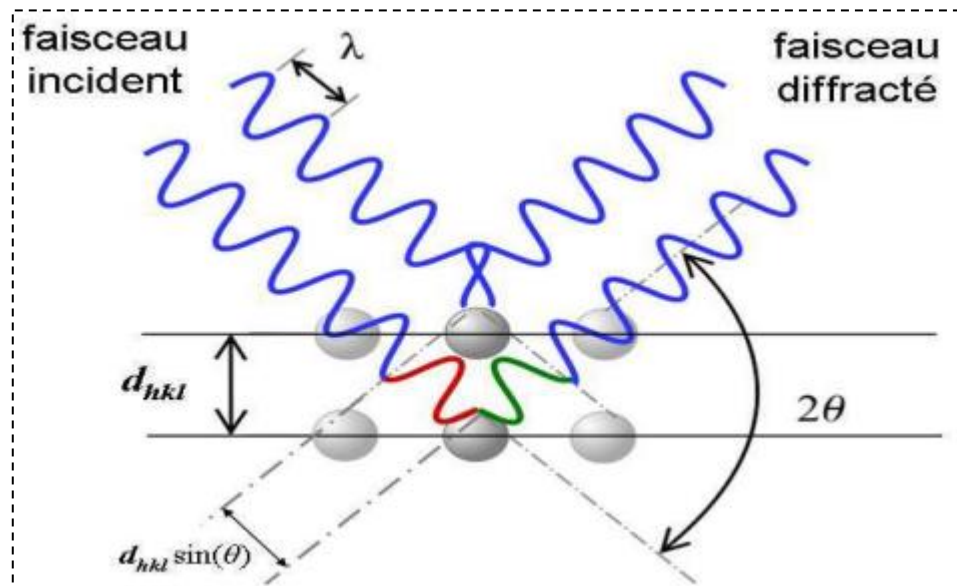


Figure II.12 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin.

Une banque de données nommée fiches JCPDS-ICDD est accessible et donne l'intensité des rayons diffractés en fonction de 2θ de la plupart des composés, cette dernière nous permis de réaliser l'indexation de nos résultats.

Références bibliographiques

1. De Nardo L, Altomare L, Del Curto B, Cigada A, Draghi L (2012) Electrochemical surface modifications of titanium and titanium alloys for biomedical applications. *Coatings Biomed Appl* 106–142
2. Bard AJ, Faulkner LR (2001) Fundamentals and applications. *Electrochem methods* 2:580–632
3. Monk PMS, Mortimer RJ, Rosseinsky DR (2008) *Electrochromism: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons
4. Din-Stirbu EL (2005) Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage.
5. Magar HS, Hassan RYA, Mulchandani A (2021) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications. *Sensors* 21:6578
6. Bard AJ, Faulkner LR, White HS (2022) *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons

***CHAPITRE III : RESULTATS
EXPERIMENTAUX***

III. Introduction

Ce chapitre est subdivisé en deux parties, dans la première partie, nous présentons les résultats de l'élaboration par voie électrochimique d'oxyde de zinc sur une électrode de graphite en deux étapes. En premier lieu l'électrodéposition d'un film métallique de zinc par réduction cathodique dans une solution de sulfate de zinc et d'un électrolyte support de sulfate de sodium. En second lieu le film de zinc métallique a été converti en oxyde de zinc par oxydation anodique dans une solution tampon phosphate $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 0.1 mol L^{-1} de $\text{pH} = 7$. Dans la deuxième partie de ce chapitre les films mince obtenus sont en suit analysée par des techniques électrochimiques telles que le potentiel libre, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) puis caractérisée par la diffraction des rayons X (DRX).

III.A Modification d'une électrode de graphite par un film d'oxyde de zinc

III.A.1 Elaboration d'un film métallique de zinc sur une électrode de graphite

Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'élaboration par voie électrochimique d'un film métallique de zinc sur une électrode de graphite. Différentes méthodes électrochimiques ont été utilisé telles que la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie. Cette étude a permis d'abord de suivre la formation d'une couche mince de zinc sur une électrode en carbone graphite à partir d'une solution de ZnSO_4 .

III.A.1.a Potentiel libre

Dans le but de déterminer le potentiel libre de l'électrode de carbone graphite, une courbe de potentiel à circuit ouvert en fonction du temps est enregistrée pendant vingt minutes dans une solution aqueuse de ZnSO_4 (0.05 mol L^{-1}) + Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1}) de $\text{pH} = 5$ à 25°C .

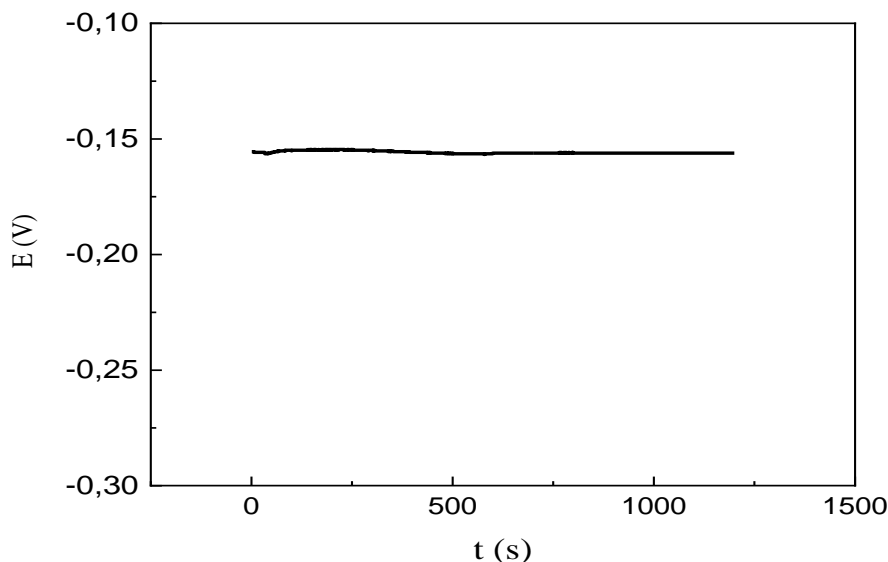


Figure III.1 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de carbone graphite immergée dans $ZnSO_4$ (0.05 mol L^{-1}) + Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1}), $pH = 5$; à $25^\circ C$

La figure III.1 montre que le potentiel de l'interface Gr/ $ZnSO_4$ 0.05 mol L^{-1} dans Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} se stabilise à -0.155 V/ECS ($0,089 \text{ V/ENH}$) après dix minutes d'immersion à circuit ouvert.

III.A.1.b Voltamétrie cyclique

Dans le but de délimiter le domaine de potentiel d'élaboration du dépôt de zinc sur le graphite, nous avons effectué une étude préliminaire par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de sulfate de sodium Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} seul et en présence de sulfate zinc $ZnSO_4$ $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ à $pH = 5$; le balayage de potentiel a été réalisé dans le sens cathodique sur une électrode de graphite de surface 0.78 cm^2 , les voltammogrammes cycliques ont été enregistrés dans une plage de potentiel allant de $0,025 \text{ V}$ à -2 V/ECS , à une vitesse de 50 mV/s et une température de $25^\circ C$.

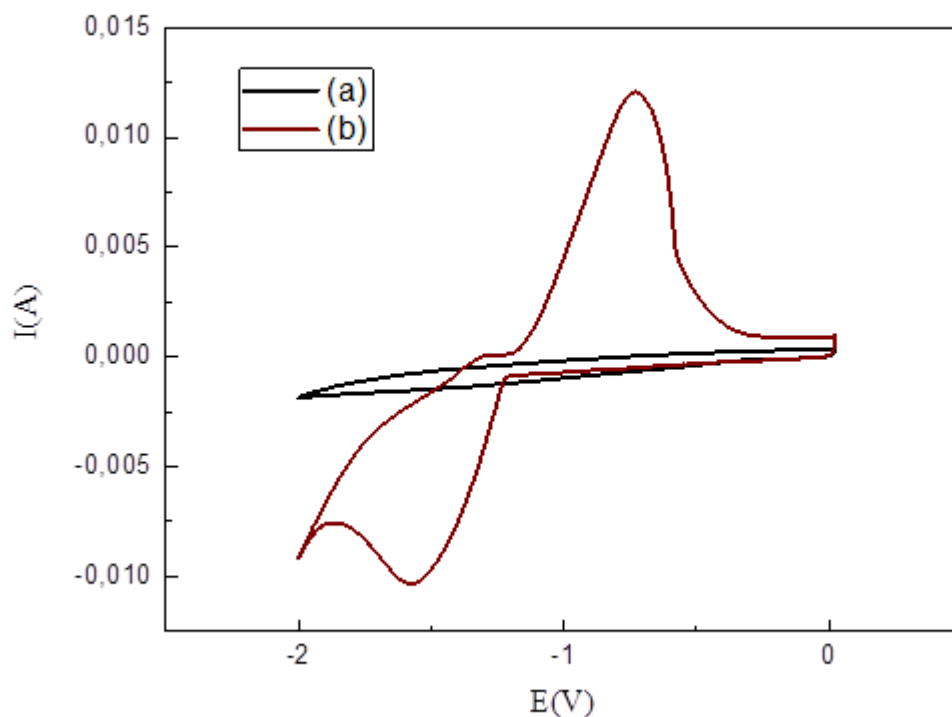
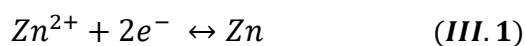
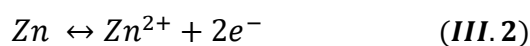


Figure III.2 : Voltammogrammes cycliques de graphite dans : a) : Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} seul
 (b) : ZnSO_4 (0.05 mol L^{-1}) en présence de Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1})

Le voltammogramme cyclique de Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} ne montre aucun pic d'oxydation ni de réduction sur le graphite dans l'intervalle de potentiel exploré ; le domaine de stabilité de l'électrolyte support utilisé dégage une fenêtre électrochimique suffisante (0.025 à -2V) pour étudier le comportement électrochimique du zinc sur le graphite. La courbe (b) de figure III.2 est relative à Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} + ZnSO_4 0.05 mol L^{-1} ; elle présente un pic cathodique à $-1,58 \text{ V/ ECS}$ correspondant à la réduction des ions zinc (II) en Zn sur graphite selon l'équation suivante :



On observe également un pic à $-0,75 \text{ V/ECS}$, produit lors du balayage anodique, correspondant à l'oxydation anodique de zinc déposé sur le graphite selon l'équation suivante :



III.A.1.c Influence de la vitesse de balayage

Pour étudier l'influence de la vitesse de balayage du potentiel, des voltammogrammes cycliques qui ont été réalisés selon les mêmes conditions précédentes, sauf que les vitesses de balayage des potentiels ont été modifiées : 60, 70, 80, 90 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le balayage du potentiel a été effectué dans le sens cathodique, de +1 V à -2 V. Les voltammogrammes obtenus sont présentés dans la figure III.3.

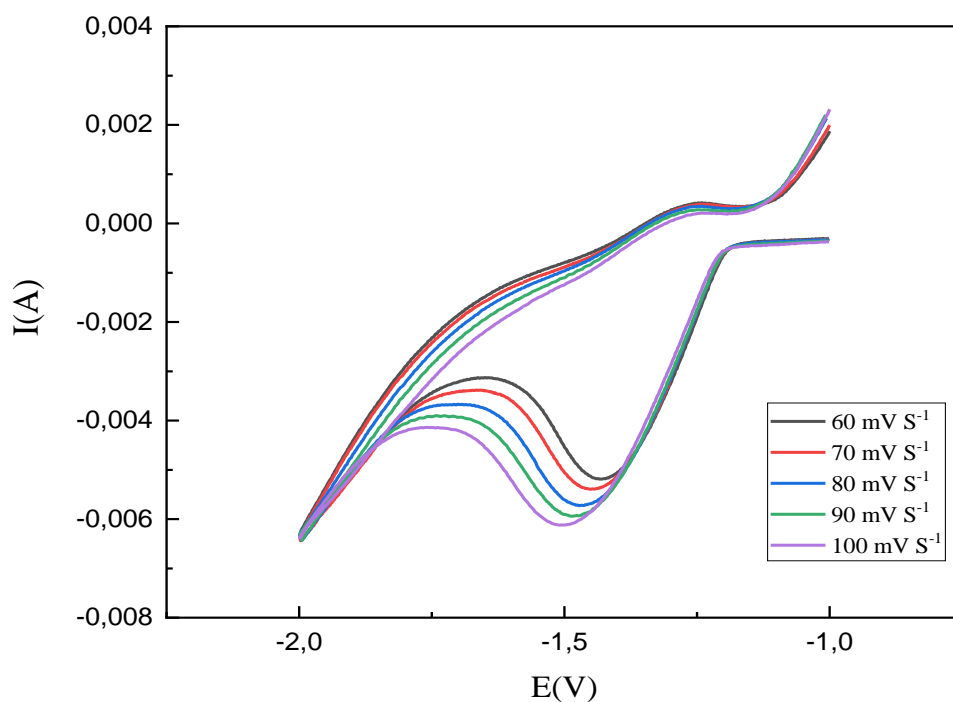


Figure III.3 : Voltampérommes cycliques obtenus dans Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} + ZnSO_4 0.05 mol L^{-1} , 25°C pour différentes vitesses.

L'ensemble des courbes de la figure III.3 montrent une augmentation des courants des pics cathodiques ainsi que leur déplacement vers des potentiels plus négatifs, avec l'augmentation de la vitesse de balayage du potentiel. Comme nous remarquons également que le système étudié est lent, ceci se manifeste par un écart entre les pics anodiques et cathodiques ($\Delta E_p \approx 830 \text{ mV}$) très supérieurs à $(58/n) \text{ mV}$, valeur caractéristique des systèmes rapides.

Les valeurs de courants des pics cathodiques I_{pc} sont regroupées dans le Tableau III.1

Tableau III. 1 : Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenues pour différentes vitesses de balayage du potentiel.

| $v_b/ (mV/s)$ | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $v_b^{1/2}/(mV/s)$ | 7,071 | 7,745 | 8,366 | 8,944 | 9,486 | 10 |
| $-I_{pic} (A/cm^2)$ | 4.805 | 5.169 | 5.347 | 5.605 | 5.923 | 6.085 |

Nous traçons ensuite la variation des courants des pics cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage comme présenté dans la figure III.4.

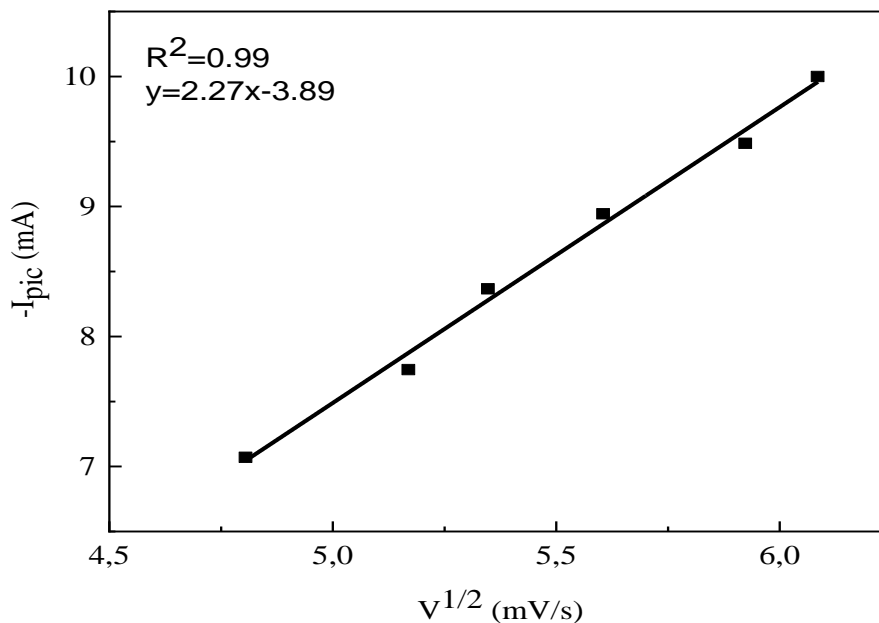


Figure III. 4 : La variation du courant du pic de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel

La figure III.4 montre que le courant des pics cathodiques varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (varie entre 60 et 100 mV/s), avec un coefficient de corrélation égale à 0.99, ce qui indique que le processus de réduction Zn (II)/Zn(0) est contrôlé par un processus de diffusion.

III.A.1.d Dépôt de Zn métallique par chronoampérométrie à -1,58V/ECS

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à un échelon de potentiel. Elle permet de suivre la formation des couches minces de composition bien déterminée dans des conditions expérimentales optimisées. En exploitant les résultats du voltammogramme de la figure III.2, nous avons pu choisir le potentiel à appliquer pour former un film métallique de zinc. Comme l'indique le voltammogramme, le pic caractéristique de la réduction Zn^{2+} en Zn apparaît à un potentiel de -1.58 V. En nous basant sur ces résultats nous avons pu former un film mince de zinc sur l'électrode de graphite sous contrôle potentiostatique.

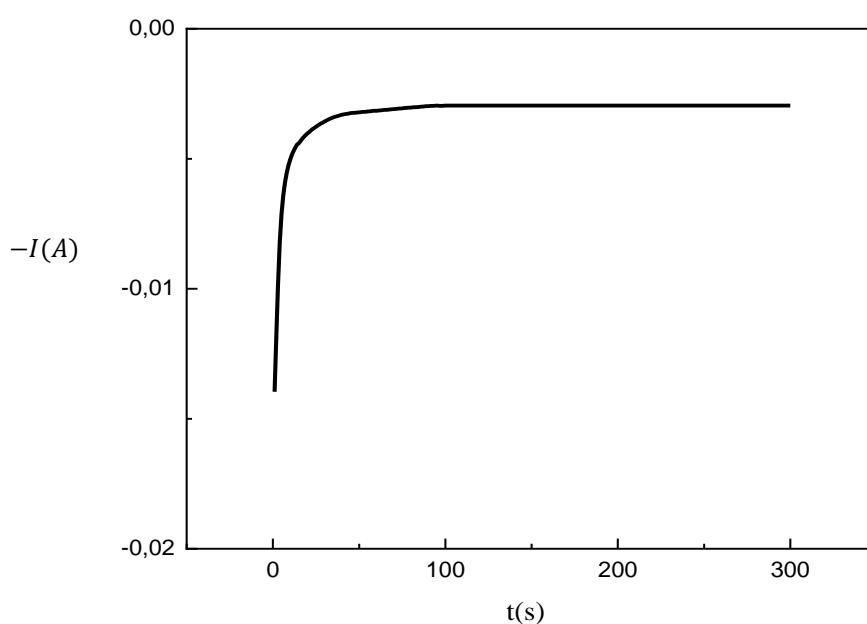


Figure III.5 : Chronoampérométrie à potentiel de pic $E = -1.58$ V pendant 300 s dans une solution de $ZnSO_4$ (0.05 mol L^{-1}) + Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1})

Cette figure montre que l'intensité du courant en valeur absolue décroît rapidement dès les premiers instants de dépôt et continue à décroître lentement jusqu'à $t = 25$ s, au-delà, l'intensité du courant se stabilise à une valeur pratiquement constante au cours du temps ($-3,6$ mA). La décroissance rapide initiale de l'intensité du courant dans la première seconde est due à la formation des premiers germes de zinc métallique sur le graphite. La décroissance lente du courant est due au recouvrement progressif de la surface du graphite par le zinc, l'étape dont

laquelle la surface libre du graphite diminue de plus en plus. Lorsque l'électrode de graphite est totalement recouverte par le film de zinc, le courant devient constant, ceci traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.

Dans le but de déterminer la quantité d'électricité consommée, la quantité de zinc déposé sur l'électrode de graphite et son épaisseur pendant la réaction interfaciale, on a effectué des films de zinc pendant 1, 2, 3, 4 et 5 min dans la même solution, et avec le même potentiel, après chaque expérience, cette électrode est retirée polie et rincée par l'eau distillée, les courbes obtenues sont présentées dans la Figure III.6

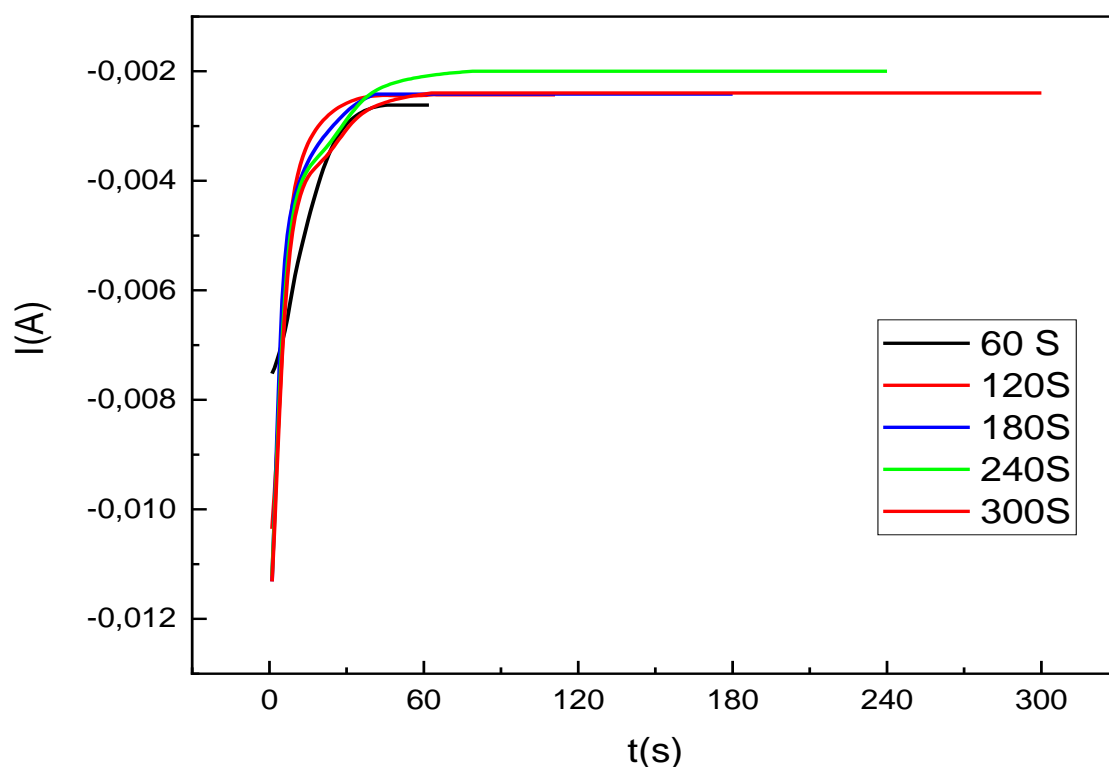


Figure III.6 : Chronoampéromètre à potentiel de pic $E = -1.58 \text{ V}$ pendant 300 s dans une solution de ZnSO_4 (0.05 mol L^{-1}) + Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1})

Les valeurs de la quantité de charge, de la masse de zinc déposée et celles de l'épaisseur des films métalliques sont représentées dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Paramètres extraits des chronoampérogrammes

| <i>Le temps t(s)</i> | <i>60</i> | <i>120</i> | <i>180</i> | <i>240</i> | <i>300</i> |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <i>Quantité d'électricité consommé Q (mC)</i> | 233,919 | 324,001 | 456,126 | 757,218 | 784,191 |
| <i>La masse déposée (mg)</i> | 0,079 | 0,109 | 0,154 | 0,256 | 0,266 |
| <i>Épaisseur (cm)</i> | $1,42 \cdot 10^{-5}$ | $1,96 \cdot 10^{-5}$ | $2,76 \cdot 10^{-5}$ | $4,59 \cdot 10^{-5}$ | $4,76 \cdot 10^{-5}$ |

❖ Quantité de charge consommée

L'intégration des chronoampérogrammes obtenus lors de la réduction de Zn^{2+} en Zn à l'aide du logiciel VersaStudio permet de calculer la quantité d'électricité consommée pendant la formation du film de zinc.

❖ Masse de zinc déposée

Pour une durée t donnée, la masse de zinc déposée est calculée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{Q_{Zn^{2+}}}{nF} M$$

Où $Q_{Zn^{2+}}$ est la quantité d'électricité, n, le nombre d'électrons (n=2) pour la réduction de Zn^{2+} en Zn et M, la masse molaire de Zn ($65.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

❖ Epaisseur de film métallique de zinc

A partir de la masse de zinc déposée on peut calculer l'épaisseur du film métallique de zinc formé à chaque instant. L'équation utilisée pour le calcul de l'épaisseur est la suivante :

$$e = \frac{m}{\rho S}$$

Où m est la masse de zinc déposé, ρ , la masse volumique du zinc ($7.14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), S, la superficie de l'électrode de graphite (0.78 cm^2).

Les résultats obtenus dans le tableau III. 2 montrent que l'épaisseur du film métallique de zinc formé sur le graphite est proportionnelle à la durée du traitement.

III.A.1.e Elaboration du film de zinc sur l'électrode de graphite par balayage cyclique répétitif

Cette étude est consacrée à la formation d'un film métallique de zinc par balayage cyclique répétitif (20 cycles) sur électrode de graphite immergée dans Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} + ZnSO_4 0.05 mol L^{-1} , $\text{pH}=5$. Les voltammogrammes obtenus sont représentés dans la figure III.7.

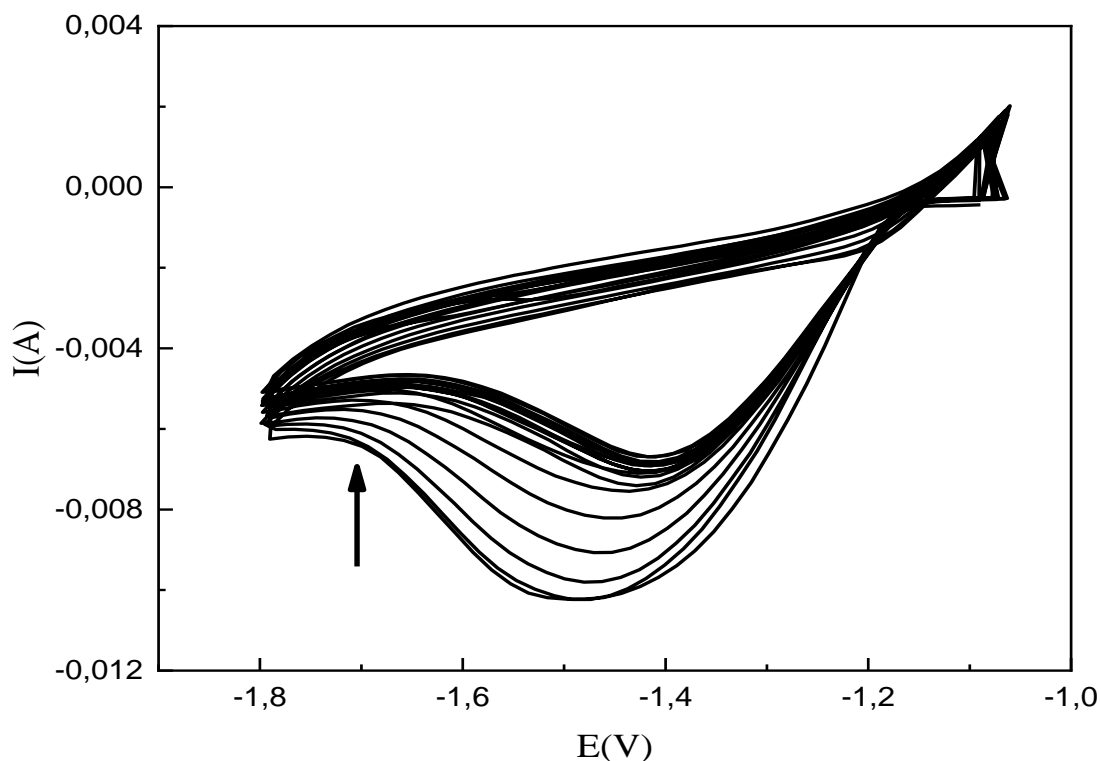


Figure III.7 : La formation d'un film de Zinc par balayage répétitifs de 20 cycles, $V=50 \text{ mV/s}$; à 25°C

La figure III.7 représente une série de voltammogrammes cycliques successifs enregistrés dans une gamme de potentiels allant de -1.1 à -1.8V/ECS , à une vitesse de balayage de $v=50 \text{ mV/s}$. Le voltammogramme du premier cycle présente un pic cathodique intense au voisinage de -1.5 V/ECS , correspondant à la réduction des ions de zinc en zinc métallique sur graphite, alors que pour les cycles suivants le zinc est déposé sur le film métallique de zinc. Le balayage successif montre clairement le déplacement du pic de réduction de zinc vers les potentiels les moins négatifs ($E_{pc} = -1.4 \text{ V/ECS}$). Ce phénomène est probablement dû à l'évolution de l'interface métal/solution qui passe de C/Zn (II) à Zn/Zn (II) .

III.A.2 Elaboration d'un film d'oxyde de zinc sur une électrode en carbone graphite modifié par un film métallique de zinc

Le dépôt de films minces d'oxydes métalliques est généralement effectué en utilisant des réactions cathodiques [1,2], une oxydation anodique de l'électrode métallique [3,4] ou par oxydation indirecte d'une couche mince métallique [5], pour former des revêtements d'oxydes.

III.A.2.1 Formation de film d'oxyde de zinc dans un tampon phosphate ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 0.1 M de pH = 7

Après avoir formé le film métallique à partir d'une solution ZnSO_4 $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} , l'électrode est retirée de la cellule, rincée à l'eau distillée, puis immédiatement plongée dans une autre cellule contenant le tampon phosphate 0.1 M, pH = 7.

III.A.2.1.a Potentiel libre

Dans le but de déterminer le potentiel libre du film métallique, une courbe de potentiel à circuit ouvert en fonction du temps est enregistrée pendant vingt minutes dans une solution tampon phosphate 0.1 mol L^{-1} de pH=7 à 25°C .

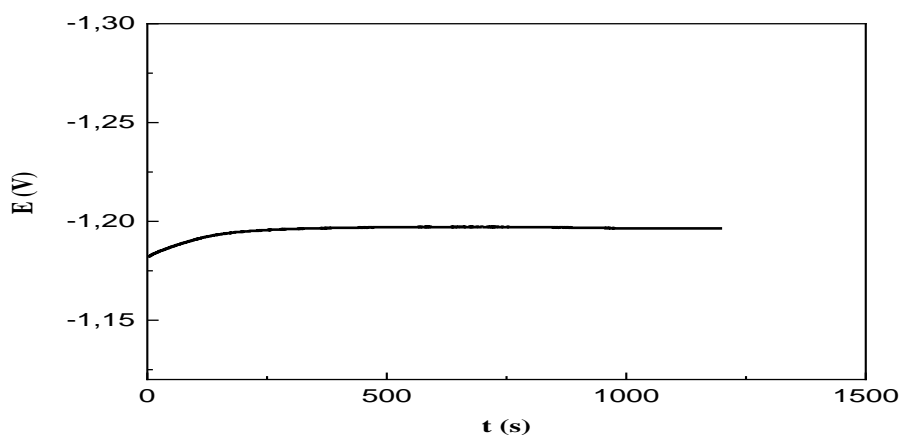


Figure III.8 : La variation du potentiel libre en fonction du temps du film métallique dans le tampon phosphate 0.1M, pH =7 ; à 25°

La figure III.8 montre que le potentiel du film métallique formé plongée dans le tampon phosphate ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) se stabilise à $-1,19 \text{ V/ECS}$ ($-0,946 \text{ V/ENH}$) après vingt minutes d'immersion à circuit ouvert.

III.A.2.1.b Voltammétrie cyclique

Un voltammogramme cyclique est enregistré sur l'électrode modifiée Gr/Zn dans une solution tampon de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ de pH=7 à 25 °C, la courbe de voltampérométrie cyclique effectuée vers le sens anodique dans une plage de potentiel allant de -0,65 V à 2 V /ECS, à une vitesse de 50 mV/s.

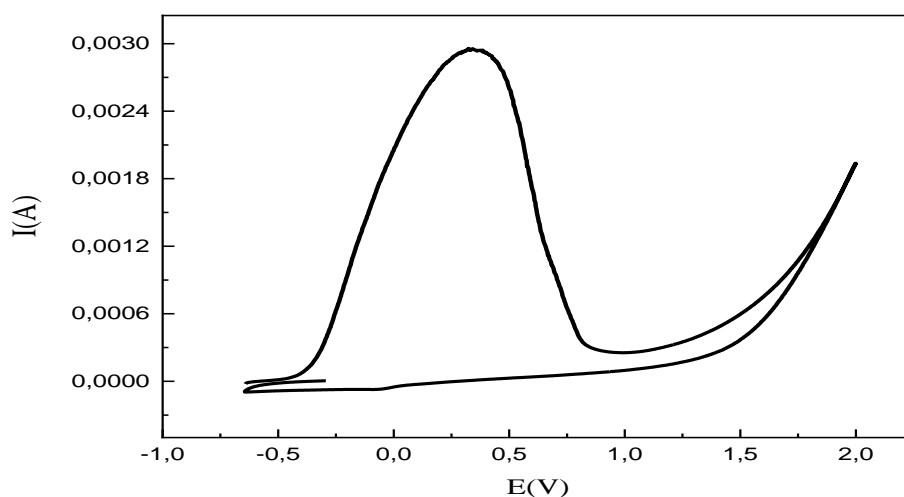


Figure III.9 : Voltammogramme cyclique de Gr/Zn dans $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$

La figure III.9 montre l'apparition d'un seul pic anodique dans la zone de balayage aller à +0.3 V / ECS (E_A) qui correspond à l'oxydation anodique du zinc métallique déjà déposé à la surface de graphite.

III.A.2.1.c Chronoampérométrie

En exploitant les résultats du voltammogramme de la figure III.9, nous avons pu choisir le potentiel à appliquer pour oxyder le film métallique de zinc.

Le chronoampérogramme est enregistré dans une solution tampon phosphaté de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ de pH = 7 à 25 °C pour oxyder la couche du zinc métallique en oxyde de zinc à un potentiel de +0.3V /ECS.

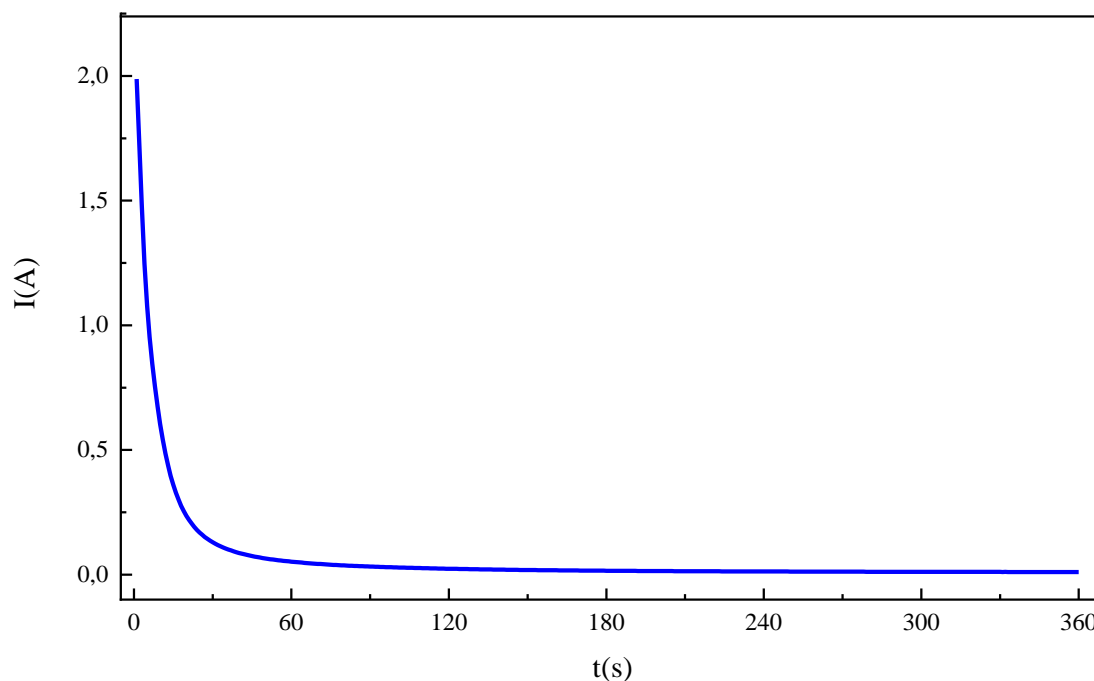


Figure III.10 : *Courbe chronoampérométrique d'électrodéposition d'oxyde de zinc sur l'électrode de travail (carbone graphite) dans le tampon phosphate (0,1 M), pH=7 ; 25°C*

La figure III.10 montre que lorsqu'on applique un potentiel à l'électrode de travail 0,3V/ECS, l'intensité du courant atteint une valeur maximale ($I_0 = 1,99\text{A}$), ensuite le courant décroît rapidement pendant les 25 premières secondes, et entre 25 et 60 secondes le courant décroît lentement, ensuite et jusqu'à la fin de l'expérience, l'intensité du courant se stabilise à une valeur stationnaire non nulle de $1,05 \cdot 10^{-5}\text{A}$. La diminution rapide du courant dans les premières secondes est associée au déclenchement de la réaction anodique. La stabilité du courant indique que le système a atteint son état stationnaire et que toute la quantité de zinc est oxydée en oxyde de zinc.

III.B : Analyse électrochimique de l'état de surface du graphite avant et après modification

L'état de surface de l'électrode de graphite a été analysé par des techniques électrochimiques avant et après sa modification ; cette analyse est basée sur la comparaison :

- Des potentiels libres.
- Des impédances électrochimiques.
- Polarisation potentiodynamique.

III.B.1 Potentiel libre

La mesure du potentiel libre d'une interface métal/solution peut être utilisée comme un moyen de vérifier la modification électrochimique d'une électrode, la variation du potentiel libre en fonction du temps, dans une solution de Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1}) à 25°C est représenté sur la Figure III.11.

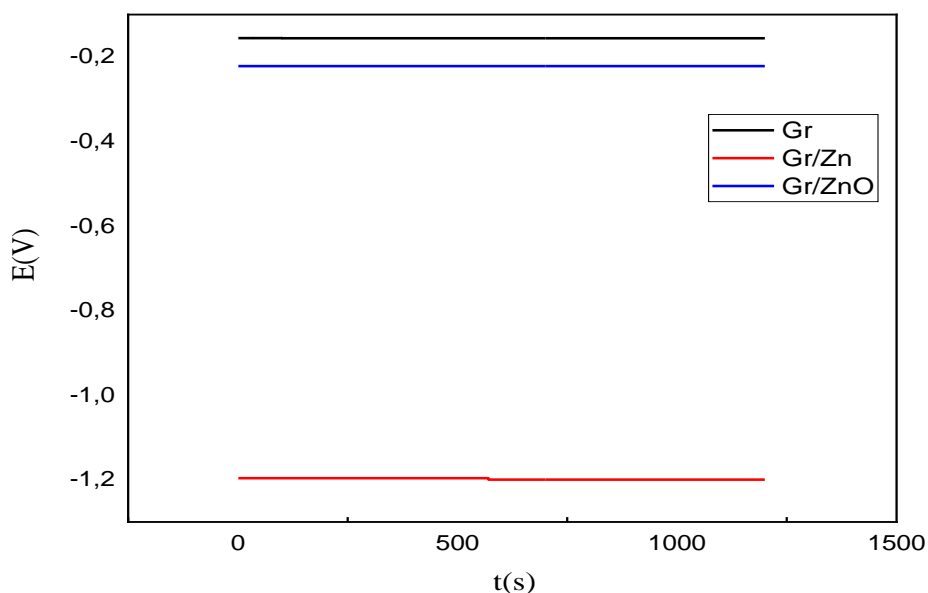


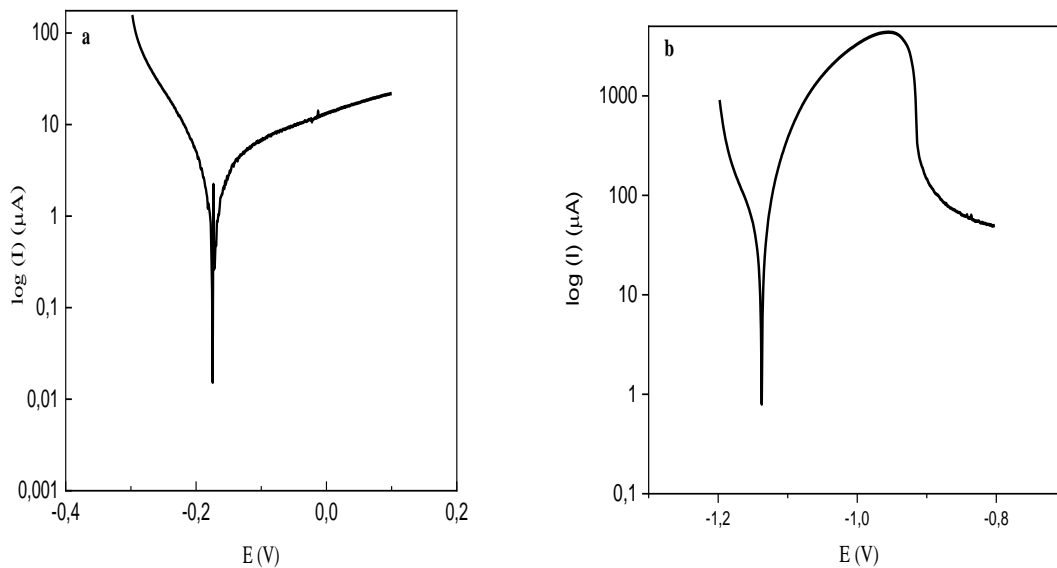
Figure III.11 : Potentiel libre de Gr (—), Gr/Zn (—) et Gr/Zn/ZnO (—) dans Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1}

La variation du potentiel libre en fonction du temps, avant et après la modification du carbone graphite dans une solution de Na_2SO_4 (0.1M) est représentée dans la figure III.11 Nous avons pu constater un changement de potentiel libre après le traitement cathodique et anodique. En

effet, les potentiels libres de l'électrode du carbone graphite nu Gr, modifiée par un film métallique de zinc Gr/Zn et par l'oxyde de zinc Gr/Zn/ZnO, mesurés à la fin de l'immersion, sont respectivement à -0.155 V vs ECS, -1.19 V vs ECS et -0.25 V vs ECS, cette observation peut être interprétée comme suit, tout d'abord le carbone graphite était recouvert d'un film métallique de zinc et c'est pourquoi une grande baisse de la valeur de potentiel a été observée; Ensuite, l'électrode modifiée a été soumise à un traitement anodique qui a augmenté le potentiel libre, cette augmentation peut être interprétée par le fait que, l'électrode modifiée a été recouverte d'un film d'oxyde de zinc qui l'a anoblée.

III.B.2 Polarisation potentiodynamique (Tafel)

Les courbes de polarisation $\log I = f(E)$, consistent à faire varier le potentiel dans un domaine de balayage proche de celui du potentiel libre ± 250 mV, toutes les courbes ont été enregistrées dans une solution de Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1}) à 25°C , avec une vitesse de balayage du potentiel de 1 mV.s^{-1} .



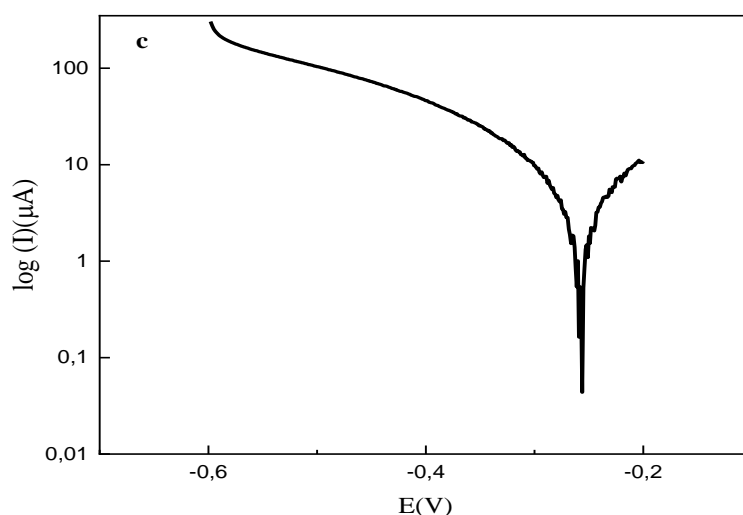


Figure III.12 : Courbes de polarisation potentiodynamique de (a) Gr, (b) Gr/Zn, et de (c) Gr/Zn/ZnO dans Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1})

Tableau III.3 : Paramètres et résultats de la polarisation potentiodynamique de Gr, Gr/Zn et Gr/Zn/ZnO.

| | Domaine de balayage (V /ECS) | Vitesse de balayage (mV.s^{-1}) | E_{corr} (V vs ECS) | I_{corr} (μA) | E_{lib} (V vs ECS) |
|------------------|------------------------------|--|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| Gr | -0.3 à 0.1 | 1 | -0.17 | 0.90 | -0.15 |
| Gr/Zn | -1.2 à -0.8 | 1 | -1.13 | 40.03 | -1.19 |
| Gr/Zn/ZnO | -0.6 et -0.2 | 1 | -0.25 | 2.10 | -0.25 |

En comparant les paramètres électrochimiques obtenus à partir des trois courbes a, b et c, on remarque que le potentiel et le courant de corrosion ont clairement changé pendant l'électrodéposition de zinc sur le carbone graphite ce qui signifie que la surface étudiée a été efficacement recouverte par un film métallique de zinc. Après cela et lors de l'oxydation de zinc, le potentiel de corrosion (E_{corr}) s'est anobli, il a passé de -1.13 à -0.25V vs ECS, et dans le même contexte le courant de corrosion (I_{corr}) a diminué, il a passé de 40.03 à 2.10 μA , due à la formation d'un film protecteur d'oxyde de zinc. Il est à noter que les potentiels de corrosion du carbone graphite nu/modifié sont proches de ceux du potentiel libre.

III.B.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Comme la spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la résistance ohmique d'une interface électrochimique, elle peut être utilisée pour vérifier la surface de l'électrode avant et après la modification afin de s'assurer que le film est effectivement formé. Les spectres impédance-métriques sont enregistrés pour des fréquences variant entre 100 kHz et 10 mHz au potentiel d'équilibre de l'électrolyte, avec une amplitude de 10 mV. Toutes les mesures sont réalisées à 25 °C.

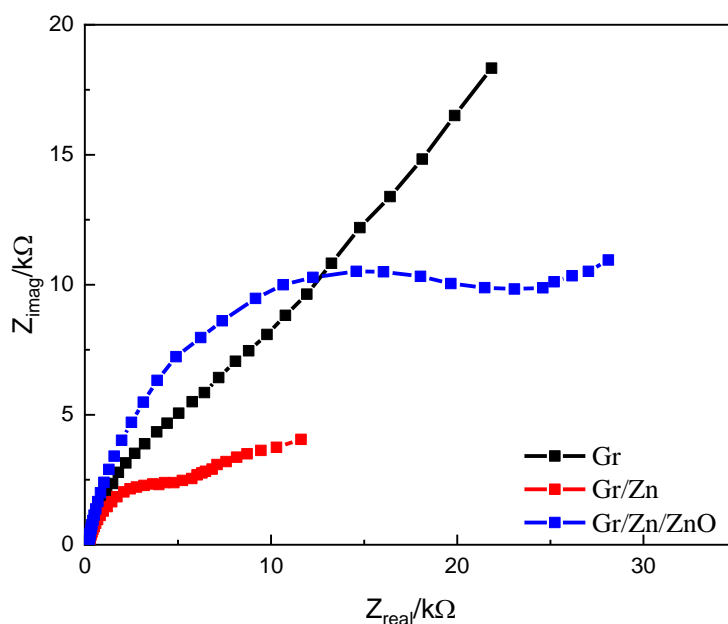


Figure III. 13 : Spectroscopie d'impédance électrochimique ; une comparaison des diagrammes de Nyquist de Gr (—□—), Gr/Zn (—▽—), et Gr/Zn/ZnO (—○—) enregistrés dans Na₂SO₄ (0.1 mol L⁻¹)

Tableau III.4 : Paramètres électriques calculées à partir des spectres d'impédance

| <i>L'interface</i> | <i>R_p (ohm.cm²)</i> | <i>R_s (ohm.cm²)</i> |
|---|---|---|
| <i>Graphite nu</i> | 7822 | 183.9 |
| <i>Graphite modifié par zinc</i> | 7778 | 180.2 |
| <i>Graphite modifié par le l'oxydède zinc</i> | 22960 | 182.7 |

Le tableau III.4 indique que les trois électrodes ont une résistance de solution (R_s) presque identique en raison de l'utilisation de la même solution de Na₂SO₄ (0.1 mol L⁻¹) dans toutes les mesures, mais la différence constatée entre les valeurs de résistance de transfert de charge (R_{ct}) des trois électrodes (graphite nu, graphite modifié par Zn et graphite modifié par ZnO) est un indicateur de la réussite du processus de modification électrochimique.

III.B.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Pour caractériser la structure cristalline de film nous avons utilisé la méthode de diffraction par rayons X. Le spectre résultant nous donner des informations sur la nature du film obtenu soit amorphes (par l'absence de pics) soit cristallins et dans ce cas elle nous renseigne sur la phase cristallographique de l'oxyde de zinc obtenu et l'orientation cristalline préférentielle, ainsi que la taille des grains. La caractérisation structurale des films minces de ZnO a été faite à l'aide d'un diffractomètre. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.14.

La Figure III.14 montre le diagramme des rayons X et la position des pics de Bragg du graphite nu, de Gr/Zn et de Gr/Zn/ZnO. Tous les diagrammes ont été enregistrés pour des valeurs de 2θ allant de 5 à 65°.

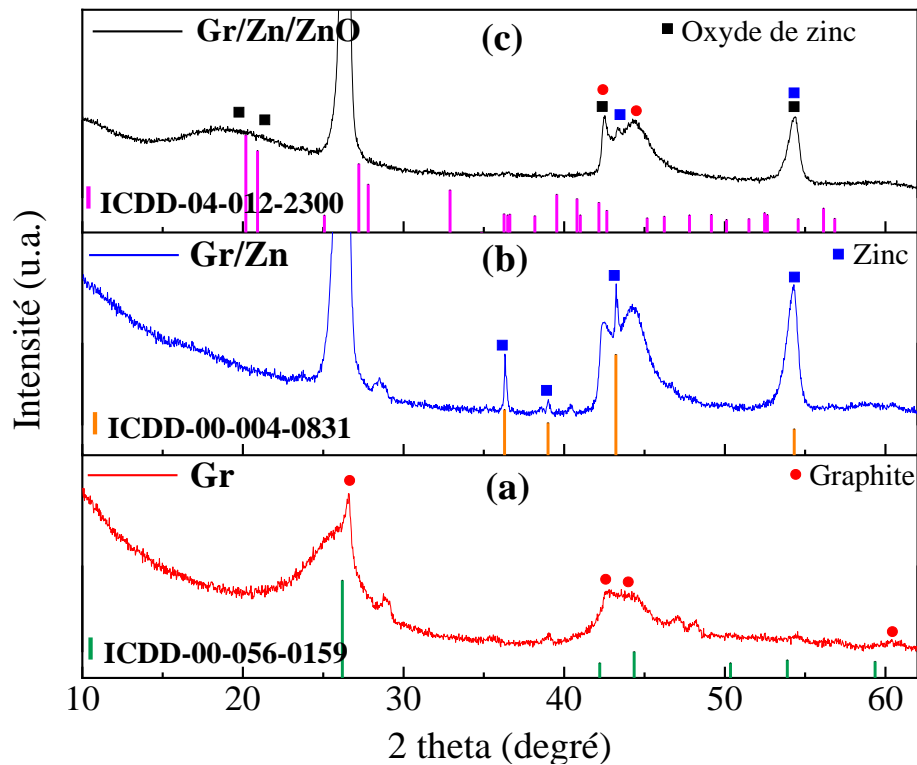


Figure III.14 : DRX diagrammes des électrodes (a) Gr, (b) Gr/Zn et (c) Gr/Zn/ZnO

La (Figure III.14a) présente le DRX diagrammes du carbone graphite. Les pics intenses apparaissant à $2\theta = 26,19^\circ$, $42,21^\circ$, $44,36^\circ$ et $59,36^\circ$ sont attribués aux plans de diffraction (002), (010), (011) et (013), respectivement, du graphite (carte ICDD n° 00-056-0159). Après le dépôt de zinc, en plus des pics du carbone graphite (substrat), de nouveaux pics de diffraction caractéristiques apparaissent à $2\theta = 36,30^\circ$, $38,99^\circ$, $43,23^\circ$, et $54,33^\circ$ correspondant aux plans (002), (100), (101), et (102), respectivement (Figure III.14b).

Ces pics sont attribués au zinc métallique qui cristallise dans le système hexagonal (carte ICDD n° 00-004-0831), ce qui confirme la formation d'une couche de zinc métallique sur la surface de l'électrode en graphite. De plus, le diffractogramme de l'électrode après l'oxydation du zinc pendant 6 min (Figure III.14c) montre la disparition des pics de zinc et l'apparition de nouveaux pics de diffraction à $2\theta = 18,59^\circ$, $19,44^\circ$, $42,16^\circ$, et $54,38^\circ$ correspondant aux plans (110), (101), (112) et (130) de ZnO (carte ICDD n° 04-012-2300) qui cristallise dans le système orthorhombique, indiquant l'oxydation de la couche de zinc métallique en oxyde de zinc.

Références bibliographiques

1. Haga H, Jinnai M, Ogawa S, Kuroda T, Kato Y, Ishizaki H (2021) Rapid fabrication of ZnO film by electrochemical deposition method from aqueous solution. *Electr Eng Japan (English Transl Denki Gakkai Ronbunshi)* 214:1–8
2. Sha S, Lu H, Yang S, Li T, Wu J, Ma J, Wang K, Hou C, Sheng Z, Li Y (2021) One-step electrodeposition of ZnO/graphene composite film as photoanode for dye-sensitised solar cells. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 630:127491
3. Praharaj R, Mishra S, Rautray TR (2022) Growth mechanism of aligned porous oxide layers on titanium by anodization in electrolyte containing Cl⁻. *Mater Today Proc.* <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.096>
4. Lee TC, Abdullah HZ, Koshy P, Idris MI (2018) Deposition of novel bioactive nanoflower-like sodium titanate on TiO₂ coating via anodic oxidation for biomedical applications. *Mater Lett* 216:256–260
5. Berrabah SE, Benchettara A, Smaili F, Tabti S, Benchettara A (2022) Electrodeposition of zinc hydroxide on carbon graphite electrode for electrochemical determination of trace copper in water samples using square wave anodic stripping voltammetry. *Mater Chem Phys* 278:125670

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Dans ce travail, l'électrode de carbone graphite a été soumise à une modification électrochimique simple, par dépôt d'une couche mince d'oxyde de zinc en utilisant les méthodes électrochimiques suivantes : la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie.

Le film d'oxyde de zinc a été ensuite analysé électrochimiquement par la mesure du potentiel libre, par la méthode de Tafel et par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Puis caractérisée physiquement par la diffraction des rayons X (DRX).

Les résultats suivants ont été obtenus :

- Les potentiels libres d'oxyde de zinc et de zinc avant sa conversion mesurés dans tampon phosphate de concentration $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sont respectivement de $-0,25 \text{ V/ESC}$ et $-1,19 \text{ V/ECS}$. L'anoblissement du potentiel après conversion anodique est une preuve que l'électrode de graphite a été effectivement recouverte par un film d'oxyde de zinc.
- Le courant de corrosion obtenu par la méthode de Tafel diminue après conversion anodique, il passe de $40,03 \mu\text{A}$ à $2,10 \mu\text{A}$; cette diminution du courant de corrosion est une autre preuve de la formation d'un film d'oxyde de zinc adhérent et protecteur.
- L'impédance électrochimique dans Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de l'électrode modifiée par ZnO est supérieure à celle de zinc dans le même milieu. Ce résultat confirme que l'interface étudiée a été effectivement modifiée.
- Le film d'oxyde de zinc a été analysé physiquement par diffraction des rayons X. La DRX a montré que la structure cristalline de ZnO, correspond à la forme orthorhombique, ce qui indique l'oxydation de la couche de zinc métallique en oxyde de zinc.

Résumé en français :

Durant ce travail, l'oxyde de zinc a été élaboré avec succès sur une électrode de graphite par voie électrochimique en milieu tampon phosphate en utilisant les méthodes suivantes : la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. Les analyses électrochimiques de l'état de surface ont montré que les potentiels libres du graphite nu, de l'électrode modifiée par le zinc ainsi que l'électrode modifiée par l'oxyde de zinc dans Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} sont respectivement -0.15, -1,19 et -0,25 V/ECS. Le courant de corrosion de l'oxyde de zinc a fortement diminué après son oxydation passant de 40,03 à 2,10 μA . L'impédance électrochimique dans Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de l'électrode modifiée par ZnO est supérieure à celle de zinc dans le même milieu. Ces résultats confirment que l'interface étudiée a été effectivement modifiée . Le film d'oxyde de Zinc a été analysé physiquement par diffraction RX. La DRX a montré que la structure cristalline de ZnO, correspond à la forme orthorhombique, ce qui indique l'oxydation de la couche de zinc métallique en oxyde de zinc.

Mots-clés : *Zn/ZnO, impédance, polarisation potentiodynamique, DRX*

Abstract:

In this work, zinc oxide was successfully developed on a graphite electrode electrochemically in a phosphate buffer using the following methods: cyclic voltammetry and chronoamperometry. Electrochemical analysis of the surface condition showed that the free potentials of bare graphite, the zinc-modified electrode and the zinc oxide-modified electrode in Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} are -0.15, -1.19 and -0.25 V/ECS respectively. The corrosion current of zinc oxide decreased sharply after its oxidation, from 40.03 to 2.10 μA . The electrochemical impedance in Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} of the ZnO modified electrode is higher than that of zinc in the same medium. These results confirm that the interface studied has indeed been modified. The Zinc oxide film was physically analyzed by X-ray diffraction. XRD showed that the crystalline structure of ZnO corresponds to the orthorhombic form, indicating oxidation of the zinc metal layer to zinc oxide.

Keywords: *Zn/ZnO, impedance, potentiodynamic polarization, DRX.*

الملخص:

خلال هذا العمل، تم إنتاج أكسيد الزنك بنجاح على قطب الجرافيت بالوسائل الكهروكيميائية في وسط منظم الفوسفات تركيزه 0.1 مول/ل باستخدام الطرق التالية: قياس الجهد الدوري وقياس الكرونوأمبيروميترية. أظهرت التحليلات الكهروكيميائية لحالة السطح ان الإمكانيات الحرة للجرافيت العاري والقطب المعدل بالزنك وكذلك القطب المعدل بواسطة أكسيد الزنك في محلول كبريتات الصوديوم (0.1) مول/ل على التوالي: 0.15-1.19-0.25 فولط. انخفاض تيار التآكل لأكسيد الزنك بشكل حاد بعد الأكسدة من 40.03 إلى 2.10 ميكروأمبير. إن المقاومة الكهروكيميائية للقطب المعدل بواسطة كبريتات الصوديوم (0.1 مول/ل) أكبر من الزنك في نفس الوسط. تؤكد هذه النتائج أن الواجهة المدروسة قد تم تعديلها بالفعل. تم تحليل فيلم أكسيد الزنك بواسطة حيود الأشعة السينية هو مونتاج للهيكل البلوري لأكسيد الزنك المطابق للشكل المعيني مما يشير إلى أكسدة طبقة الزنك المعدنية إلى أكسيد الزنك.

الكلمات المفتاحية: الزنك/أكسيد الزنك المقاومة، الاستقطاب الديناميكي الفعال، حيود الأشعة السينية