

## *Liste des symboles*

$i$	Courant (A)
$E$	Potentiel (V)
$i_L$	Courant limite de diffusion (A)
$n$	Nombre d'électrons mis en jeu
$F$	Nombre de Faraday (96500 C)
$A$	Aire de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )
$D$	Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$\nu$	Viscosité cinématique ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$C$	Concentration de l'espèce consommée ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
$\Phi$	Vitesse de rotation de l'électrode ( $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$K$	Coefficient de Levich
$i_k$	Contribution cinétique au courant (A)
$E_0$	Composante continue de la perturbation sinusoïdale (V)
$\Delta E$	Amplitude de la perturbation sinusoïdale (V)
$\omega$	Pulsation ( $\omega = 2\pi f$ )
$f$	Fréquence (Hz)
$I_0$	Composante continue du signal sinusoïdale (A)
$\Delta I$	Amplitude du signal de sortie sinusoïdale (A)
$\varphi$	Déphasage entre la tension et l'intensité du courant
$Z$	Impédance électrochimique
$ Z $	Module de l'impédance
$Z_{Re}$	Partie réelle de l'impédance ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )
$Z_{Im}$	Partie imaginaire de l'impédance ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) <sup>m</sup>
$C_{dc}$	Capacité de la double couche ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) <sup>m</sup>
$R$	Résistance ( $\Omega$ )
$Z_{CPE}$	Impédance d'un CPE (constant phase element)
$\alpha$	Opposé de la pente en HF de la courbe $-Z_{Im} = f(f)$ et paramètre de CPE
$Q$	Paramètre de CPE ( $(\mu\text{F} \cdot \text{s})^{(\alpha-1)}$ )
$R_e$	Résistance d'électrolyte ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

$R_{tc}$	Résistance de transfert de charge ( $\Omega.cm^2$ )
$\Delta f$	Variation de fréquence (Hz)
$\Delta m$	Variation de masse (g)
$\rho_q$	Densité du quartz ( $2,65g.cm^3$ )
$\mu_q$	Module de cisaillement ( $g.s^{-2}.cm^{-1}$ )
$f_0$	Fréquence fondamentale de résonance du quartz (6 MHz)
$\kappa$	Constante ( $5,2.10^7 Hz.cm^2$ )
$\delta$	Epaisseur de la couche de diffusion ( $\mu m$ )
$\theta$	Taux de recouvrement
$k_1$	Constante cinétique
$b$	Coefficient de Tafel
$\beta$	Coefficient de transfert de charge
$T$	Température
$R$	Constante des gaz parfaits
$Z_D$	Impédance de diffusion
$d$	Débit ( $mL.min^{-1}$ )

## *SOMMAIRE*

<b>INTRODUCTION</b>	<b>2</b>
<b><u>CHAPITRE I : Bibliographie</u></b>	<b>5</b>
<b>I-1 Introduction</b>	<b>6</b>
<b>I-2 Oxydes métalliques</b>	<b>6</b>
I-2.1 Généralités	6
I-2.2 Propriétés et applications	7
I-2.2.1 Céramique structurale	7
I-2.2.2 Céramique fonctionnelle	8
I-2.3. Modes de synthèse	9
I-2.3.1 Synthèse physique	9
I-2.3.2 Synthèse chimique	10
I-2.3.3 Synthèse électrochimique/chimique	10
I-2.3.1 Synthèse électrochimique	10
I-2.4 Cas de l'oxyde de zinc	14
<b>I-3. Etude de la réduction des ions nitrate</b>	<b>15</b>
I-3.1. Mécanisme de réduction des ions nitrate	16
I-3.1.1 Milieu acide	16
I-3.1.1.1 Mécanisme direct	16
I-3.1.1.2 Mécanisme indirect	17
I-3.1.2 Milieu basique	17

I-3.2 Influence du substrat	18
<b>CHAPITRE II : Techniques d'étude et conditions expérimentales</b>	<b>19</b>
<b>II-1 Introduction</b>	20
<b>II-2 Conditions expérimentales : l'étude de la réduction des ions nitrate</b>	20
II-2.1 Cellule électrochimique	20
II-2.2 Solution électrolytique	20
<b>II-3 Techniques d'étude</b>	21
II-3.1 Voltampérométrie	21
II-3.2 Mesure de pH local	22
II-3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	24
II-3.3.1 Principe	24
II-3.3.2 Description du montage de mesure	25
II-3.3.3 Calcul d'une capacité pure	26
II-3.3.4 Calcul de la capacité en présence d'un CPE	27
<b>II-4 Couplage de mesures optique/ électrochimique/ masse</b>	28
II-4.1 Introduction	28
II-4.2 Description du montage	29
II-4.2.1 Cellule électrochimique	31
II-4.2.1.1 Solution électrolytique	32
II-4.2.1.2 Electrode de référence/contre-électrode	32
II-4.2.1.3 Electrode de travail	32
II-4.2.3.3.1 Fabrication de l'électrode de travail	32

II-4.2.3.3.2 Régénération de l'électrode de travail	36
II-4.2.2 Dispositif de prise d'images et de positionnement	37
II-4.3 Acquisition et exploitation des résultats	38
II-4.3.1 La microbalance à quartz	38
II-4.3.2 Mesure électrochimique	40
II-4.2.3.3 Mesure optique	40
II-4.2.3.3.1 Acquisition d'images	41
II-4.2.3.3.2 Traitement d'images	41

<b>CHAPITRE III : Réduction des ions nitrate : un bon moyen pour augmenter le pH interfacial</b>	<b>45</b>
<b>III-1 Introduction</b>	46
<b>III-2 Voltamétrie linéaire</b>	46
<b>III-3 Koutecky Levich</b>	49
<b>III-4 pH interfacial</b>	51
<b>III-5 Spectroscopie d'impédance électrochimique</b>	52
III-5.1 Etude de la partie haute fréquence	55
III-5.2 Etude de la partie basse fréquence	57
<b>III-5 Conclusion</b>	67

<b>CHAPITRE IV : Couplage de mesures électrochimiques et optiques</b>	
<b>pour l'étude du processus d'électrocristallisation du ZnO</b>	<b>72</b>
<b>IV-1 Introduction</b>	<b>73</b>
<b>IV-2 Résultats obtenus dans les conditions de la littérature</b>	<b>73</b>
<b>IV-3 Optimisation des conditions de dépôt du ZnO</b>	<b>78</b>
IV-3.1 Nature du substrat	78
IV-3.2 Paramètres électrochimiques	84
<b>IV-4 Caractérisation du dépôt de ZnO formé après optimisation</b>	<b>84</b>
IV-4.1 Diffraction X	85
IV-4.2 Microscope électronique à transmission (MET)	86
IV-4.3 Courbe chronoampérométrique	89
<b>IV-5 Influence des paramètres électrochimiques</b>	<b>89</b>
IV-5.1 Concentration en ions nitrate	89
IV-5.1.1 Cinétique de germination	92
IV-5.1.2 Croissance cristalline	94
IV-5.1.3 Courbes chronoampérométriques	96
IV-5.2 Convection	99
IV-5.2.1 Courbes chronoampérométriques	99
IV-5.2.2 Cinétique de germination	104
IV-5.2.3 Croissance cristalline	106
<b>IV-6 Conclusion</b>	<b>107</b>

<b>CHAPITRE V : Cas d'un dépôt conducteur</b>	<b>106</b>
<b>V-1 Introduction</b>	<b>107</b>
<b>V-2 Courbe chronoampérométrique</b>	<b>107</b>
<b>V-3 Mesures et analyses optiques</b>	<b>108</b>
<b>V-4 Mesure d'impédance électrochimique</b>	<b>110</b>
<b>V-5 Discussion</b>	<b>114</b>
<b>V-6 Conclusion</b>	<b>118</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>119</b>
<b>ANNEXE I : algorithme des programmes de traitement d'images</b>	<b>122</b>
<b>ANNEXE II: The nitrate reduction : a way for increasing interfacial pH</b>	
(M. Nobial, O. Devos, B. Tribollet, J. Electroanal. Chem, <i>In press</i> )	<b>127</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>136</b>





# **INTRODUCTION**

La littérature présente de nombreux travaux sur la synthèse d'oxyde métallique par voie électrochimique. La plupart de ces études cherchent à optimiser les conditions de déposition de ces matériaux dans le but d'obtenir des couches d'oxydes métalliques homogènes avec une grande vitesse de croissance en épaisseur. Les méthodes de caractérisation employées sont généralement des méthodes *ex situ* tels que le microscope électronique à balayage (MEB) ou le microscope à force atomique (AFM). Ces techniques d'analyse ne permettent pas de corrélérer l'état de surface de l'électrode avec les mesures électrochimiques en temps réel.

Dans cette étude nous proposons d'étudier les processus de germination croissance de la formation d'un composé de cette famille, l'oxyde de zinc (ZnO). Un montage expérimental, réalisé au laboratoire LISE, permet l'acquisition simultanée et *in situ* de mesures électrochimiques et optiques. Le couplage de ces données en temps réel apporte des informations nouvelles qui améliorent la compréhension des mécanismes d'électrocrystallisation. Ainsi l'objectif de ce travail est d'étudier, à l'aide de ce nouvel appareillage, le mécanisme de déposition de ZnO. Le dépôt de ZnO est formé par la réduction électrochimique d'espèces génératrices d'ions hydroxyde au voisinage de l'électrode. La production des ions hydroxyde engendre une augmentation du pH local qui provoque la précipitation de l'hydroxyde de zinc à la surface de l'électrode. L'hydroxyde métallique se déshydrate ensuite pour former le ZnO. Ce procédé est déjà largement décrit dans la littérature. Toutefois les conditions d'électrodéposition proposées ne permettent pas l'étude du mécanisme de germination croissance. Il s'avère donc nécessaire d'optimiser les paramètres de formation du ZnO avant d'envisager l'étude du mécanisme de déposition au microscope optique. Dans ce but, nous avons effectué une étude sur la réduction des ions nitrate afin d'optimiser certains paramètres de déposition tels que la concentration en ions nitrate et le potentiel à imposer.

Ce mémoire est constitué de cinq chapitres.

Le premier chapitre résume les caractéristiques et les propriétés générales des oxydes métalliques ainsi que leurs applications associées. Nous énumérerons ensuite les différents modes de synthèse de ces matériaux avant d'énoncer les caractéristiques générales du ZnO. Enfin nous présenterons rapidement l'état des recherches concernant la réduction des ions nitrate, réaction intervenant dans la formation de la couche de ZnO.

Dans le cadre de cette étude, différentes techniques électrochimiques courantes seront employées ainsi qu'un appareillage permettant le couplage *in situ* de mesures électrochimiques et optiques. Le second chapitre décrit les techniques de manière théorique telles que la voltamétrie linéaire, la mesure de pH local et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Le montage expérimental que nous avons employé pour l'étude *in situ* est présenté de façon détaillée. Des notions d'analyse d'images seront présentées.

Le troisième chapitre expose les résultats obtenus lors de l'étude de la réduction des ions nitrate en présence d'oxygène dissous. Ce chapitre met en évidence le rôle de cette réaction lors de la formation du dépôt de ZnO. La première partie présente l'étude menée par voltamétrie linéaire et par mesure de pH local. Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

Le chapitre quatre présente les différentes étapes d'optimisation des conditions expérimentales afin d'obtenir des images du processus d'électrodéposition exploitables par le logiciel. L'influence de quelques paramètres, sur le mécanisme d'électrocristallisation, est étudiée.

Enfin le cinquième chapitre apporte des informations supplémentaires sur le dépôt de ZnO à l'aide des mesures simultanées d'impédance, de courant et d'images optiques.

# **CHAPITRE I**

## **BIBLIOGRAPHIE**

## I-1 Introduction

Dans un premier temps, l'étude bibliographique présente succinctement les caractéristiques générales des matériaux de la famille des oxydes métalliques. Nous aborderons ensuite les différentes techniques de synthèse des oxydes métalliques avant de nous intéresser au cas du ZnO. Enfin nous ferons le bilan des études menées sur la réduction des ions nitrate, étape nécessaire à la formation de ZnO.

## I-2 Oxyde métallique

### I-2.1 Généralités

Les oxydes métalliques constituent une famille chimique de première importance en chimie inorganique tant par la quantité de composés qu'elle contient que par leur abondance dans la nature. Près de 80 % des éléments chimiques sont en effet des métaux et tous, sauf l'or, se combinent de façons variées avec l'oxygène.

L'oxydation des métaux a lieu spontanément sur terre et est parfois provoquée artificiellement, par exemple dans le cas de l'anodisation.

Le maintien de l'élément chimique métallique au même degré d'oxydation au sein d'un oxyde conduit à une variété de comportements chimiques, la plupart de nature acido-basique. La mise en solution ou la formation d'un oxyde métallique à partir d'une solution aqueuse en sont autant d'exemples puisqu'ils ne mettent en œuvre que les transferts de protons. Considérons les oxydes binaires métalliques constitués d'un métal et d'oxygène. Les oxydes des éléments de la partie gauche de la classification périodique (CaO, NaO...) sont basiques alors que ceux de la partie droites sont acides. Au centre de la classification périodiques (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO...), les oxydes sont amphotères. Le modèle qui permet d'interpréter la relation entre le caractère acido-basique d'un oxyde et la position dans la classification périodique utilise la différence d'électronégativité entre le métal et l'oxygène. Plus elle est grande, plus les électrons intervenant dans la structure chimique de l'oxyde sont localisés sur l'oxygène. Il en résulte un composé fortement ionique contenant l'ion O<sup>2-</sup>. Ce dernier est une base forte puisque l'on peut écrire la relation **(I. 1)**.



En revanche, la faible différence d'électronégativité entre l'oxygène et un élément de la partie droite du tableau permet d'avoir une liaison covalente polarisée entre les deux éléments chimiques. Le comportement chimique n'est donc plus celui de l'ion oxyde  $O^{2-}$ . Dans l'eau, l'oxyde fixe  $HO^-$  et libère  $H^+$ . On modélise la modification des propriétés de l'eau en présence d'un cation métallique de la façon suivante : si un cation métallique (phase gazeuse) était introduit dans l'eau, la première interaction entre ce cation et l'eau consiste en une réorientation de l'eau à proximité du cation. Cette réorientation, de nature électrostatique, conduit à la formation d'un aquacomplexe, forme stable des ions métalliques de faible degré d'oxydation dans l'eau. L'influence de la charge du cation métallique sur l'eau ainsi coordonnée est notable : plus la charge du cation est élevée, plus le complexe formé est acide. La tendance pour les complexes à libérer des acides se traduit par leur pH de précipitation de l'hydroxyde métallique.

Dans la majorité des céramiques oxydes ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $UO_2$ ,  $TiO_2$ ...) les liaisons sont de type ionique. Les cations métalliques cèdent leurs électrons aux anions d'oxygène. Il n'y a pas *a priori* d'électrons disponibles pour la conductibilité électronique jusqu'à des températures élevées. Il en découle des particularités remarquables dues à ce type de liaison : température de fusion élevée, inertie chimique, barrière thermique et une grande dureté.

## I-2.2 Propriétés et applications

### II-2.2.1 Céramique structurale

Ces céramiques possèdent par rapport aux métaux et alliages des avantages incontestables grâce à leur température de fusion élevée, à leur relative inertie chimique, à leur grande dureté ainsi qu'à une bonne résistance à l'usure et à l'abrasion. Les alumines, les zircons et d'autres oxydes sont des matériaux d'excellence pour leur résistance à chaud et à différentes sollicitations mécaniques. Leurs applications vont des outils de coupe, des pièces d'usures, des creusets, becs de coulée de métaux en fusion, des composants de moteurs d'avions, des propulseurs, jusqu'aux prothèses biomédicales.

### II-2.2.2 Céramique fonctionnelle

Certaines céramiques peuvent être conductrices ioniques, supraconductrices, posséder des propriétés optiques, magnétiques ou présenter des caractéristiques piézoélectriques.

- Une céramique est dite piézoélectrique s'il apparaît une charge électrique de surface lorsqu'on la soumet à une contrainte ou inversement. Les céramiques de type  $ABO_3$  (type titanate de plomb) font partie de cette catégorie d'oxyde métallique. Les applications des céramiques piézoélectriques conduisent à des systèmes électroactifs de type capteurs acoustiques, capteurs de vibration, gyroscopes.
- La conduction ionique concerne les céramiques de type manganite ou  $ZrO_2$  (stabilisée par l'yttrium), la magnésite ou la chaux. Les applications de ces céramiques sont les électrolytes solides pour les piles à combustibles solides ou pour les capteurs électrochimiques destinés au dosage des gaz  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$ . Les études sur les capteurs à gaz et les varistances (résistance variable selon la tension appliquée à ses bornes) sont particulièrement développées à partir des composés de  $SnO_2$  et  $ZnO$ .
- La supraconductivité est la capacité d'un matériau à transporter le courant sans dissipation, c'est une caractéristique très présente dans les céramiques oxydes à base de  $YBaCuO$ . Elles font l'objet de beaucoup de recherche fondamentale dans le but d'en comprendre le mécanisme mais les applications sont encore très faibles.
- La manganite présente de bonnes propriétés magnétiques, elle fait actuellement l'objet de recherche de façon à développer des capteurs et mémoires magnétiques.
- Les céramiques à base de  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $SiO_2$  font l'objet d'études pour des applications d'optique guidée. Ces céramiques possèdent de bonnes propriétés de photoluminescence.
- D'autres caractéristiques sont liées aux propriétés de surface et aux réactions à la surface des céramiques. Certaines céramiques sont optimisées pour la catalyse ou pour servir de produit support pour des réactions catalytiques. D'autres ont été étudiées pour leur résistance à la corrosion ou à l'oxydation. Les études sur la réactivité de surface concernent plus particulièrement la compatibilité des céramiques, comme l'hydroxyapatite phosphocalcique ( $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ), avec le milieu biologique et le développement de cellules biologiques à la surface des céramiques.

### I-2.3 Mode de synthèse

Il existe différentes méthodes de synthèse des oxydes métalliques, des méthodes faisant appel à des techniques physiques, chimiques ou électrochimiques.

#### I-2.3.1 Synthèse physique

➤ **Pulvérisation cathodique (Radio-frequency magnetron sputtered) :**

Le principe de pulvérisation cathodique peut être représenté comme un jeu de billard impliquant des espèces neutres, des ions et des électrons. Il consiste à bombarder une cible du matériau à déposer avec des ions très énergétiques pour les déloger par collision simple ou multiple. Cette technique présente l'avantage de pouvoir fournir des espèces réactives sans avoir à chauffer ni le substrat, ni la cible, ce qui permet d'utiliser des matériaux de toutes les variétés. De plus, il est aussi possible de déposer directement des alliages puisqu'il s'agit d'un processus mécanique. La meilleure façon d'obtenir des particules énergétiques est de les ioniser. Une fois chargée, ces molécules peuvent très facilement être accélérées par une simple différence de potentiel. Les particules chargées sont obtenues en créant un plasma dans la chambre de dépôt. Le plasma est généré en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes. Beaucoup d'hydroxydes métalliques ont déjà été synthétisés par pulvérisation cathodique tel que l'oxyde de césium [1] déposé par 'sputtering' sur un substrat de germanium ou  $Al_2O_3$  [2]. L'équipe de *Kang et al.* a synthétisé le ZnO [3]. Le film de ZnO est déposé à l'aide d'une cible de ZnO dans une chambre sous un vide.

➤ **Déposition par ablation laser (pulse laser deposition (PLD))**

Le principe du dépôt de couche par ablation laser est simple. Le faisceau laser vient arracher la surface d'une cible du composé à déposer. Les particules éjectées se redéposent sous forme de couche sur un substrat placé en vis-à-vis. La nature et la qualité du dépôt dépend de nombreux paramètres (intensité du laser, pression partielle du gaz ambiant, température du substrat, adhérence...). Le caractère très rapide de l'ablation semble réduire la présence d'agrégats ou de gouttelettes qui nuisent à la qualité du dépôt. L'article de *Ohnishi et al.* [4] traite de l'optimisation de cette technique pour améliorer les conditions de reproductibilité des films d'oxydes métalliques déposé par ablation laser. Par cette technique, l'oxyde de titane [5] et l'hydroxyapatite phosphocalcique est déposée sur une couche de dioxyde de titane [6].



### I-2.3.2 Synthèse chimique

#### ➤ **Méthode sol-gel**

Ce mode de synthèse permet de réaliser des revêtements de toutes tailles. Cette technique est particulièrement bien adaptée à la synthèse de dépôt sur des substrats de formes et de natures différentes. Le procédé le plus utilisé pour la formation de film est le trempage ou 'dip-coating'. Il consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde. L'hydrolyse-condensation se fait ensuite spontanément à l'air. Cette technique présente l'avantage de synthétiser un matériau à des températures proches de la température ambiante et de faciliter les opérations de mise en forme. Cependant il existe des limites qui viennent freiner le développement de cette technique, les coûts des précurseurs alcoxydes et le problème lié à la manipulation de solvant toxique et polluant.

De nombreux oxydes métalliques ont déjà été synthétisés par cette technique tels que le dioxyde de cérium [7] ou l'oxyde de zinc [8].

### I-2.3.3 Synthèse électrochimique/chimique

Ce type de synthèse a été proposé dans le cas de la formation de dépôts de ZnO [9] et se réalise en deux étapes. La première étape consiste à déposer le métal électrochimiquement à partir d'une solution aqueuse de cations métalliques dissous dans une solution électrolytique maintenue à pH = 0. Un potentiel cathodique est appliqué par 'pulses' de 1 ms à 30 s. Le dépôt métallique ainsi obtenu s'oxyde et se déshydrate en milieu acide.

### I-2.3.4 Synthèse électrochimique

#### ➤ **Oxyde anodique formé par oxydation d'électrode métallique**

La formation de film d'oxyde métallique est réalisée par oxydation d'un film métallique tels que le nickel, le titane, le zirconium ou l'aluminium déposé sur l'électrode ou constituant de l'électrode elle-même, selon la réaction générale **(I. 2)**.



Cette méthode permet la synthèse d'une couche d'oxyde ayant pour application première de servir de couche protectrice, ou passivante du métal considéré. Ce procédé a été étudié par l'équipe de Scholl *et al.* [10] ainsi que par l'équipe de C. V. D'alkaine [11]. L'inconvénient de cette méthode est que la synthèse de couche d'oxyde métallique ne peut être réalisé que sur des substrats métalliques de la même nature que le métal constituant l'oxyde.

➤ **Dépôt par changement de degré d'oxydation d'ions métalliques dissous**

Cette méthode est possible lorsque l'élément métallique possède au moins deux degrés d'oxydation en solution aqueuse avec possibilité de former un hydroxyde ou un oxyde plus insoluble pour l'un des degrés d'oxydation. L'hydroxyde peut être obtenu soit par réduction [12] soit par oxydation [13-14]. La synthèse électrochimique peut être réalisée en mode potentiostatique ou galvanostatique et sur n'importe quel substrat conducteur. La réaction a généralement lieu en milieu neutre ou basique de façon à favoriser la formation de l'hydroxyde ou de l'oxyde, mais le choix de la composition de la solution se fait en fonction des propriétés du cation initialement présent et du composé qui sera formé.

➤ **Synthèse de film de ZnO par déplacement de pH**

La formation de dépôt de céramique par déplacement de pH a été décrite par Switzer pour la synthèse de céramique et de poudre de  $\text{CeO}_2$  et de  $\text{ZrO}_2$  [15-16]. Cette technique permet de déposer des oxydes métalliques tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  [17],  $\text{RuO}_2$  [18], mais aussi du  $\text{CaCO}_3$  [19], des composées complexes comme  $\text{BaTiO}_3$ , ou encore des biomatériaux avec le phosphate de calcium [20] ou l'hydroxyapatite phosphocalcique [21]. Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport aux autres techniques de dépôt : l'épaisseur et la morphologie des dépôts peuvent être contrôlées par les paramètres électrochimiques. Les dépôts obtenus sont relativement uniformes et le taux de déposition est élevé par rapport à la plupart des autres techniques. De plus le matériel nécessaire est peu onéreux.

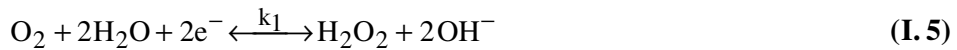
Le principe de cette technique repose sur la formation d'ions hydroxyde au voisinage de la surface de l'électrode ce qui implique une augmentation du pH à l'électrode. Lorsque le pH local est suffisamment élevé, la précipitation de l'oxyde ou de l'hydroxyde métallique a lieu. Les ions hydroxyde formés au voisinage de l'électrode proviennent de la réduction cathodique d'espèces chimiques. Les réactions et (I. 3) et (I. 4) résument le principe de déposition de l'oxyde de zinc formé par déplacement de pH.



Dans la littérature, il existe différentes espèces chimiques capable de générer des ions hydroxyde par réduction cathodique telles que l'oxygène dissous, le peroxyde d'hydrogène, les ions nitrate ou l'eau.

#### Réduction d'oxygène dissous

Parmi les précurseurs d'ions hydroxyde, l'oxygène dissous semble l'espèce la plus évidente puisqu'elle est naturellement présente dans l'eau distillée. La réduction de l'oxygène dissous génère la formation d'ions hydroxyde en deux étapes selon les réactions (I. 5) et (I. 6)



Peulon *et al.* [22] ont déposé sur un substrat conducteur (métallique ou dépôt de  $\text{SnO}_2$ ) des films de  $\text{ZnO}$  à partir d'une solution de chlorure de zinc saturée en oxygène dissous.

L'utilisation de l'oxygène dissous comme espèce génératrice d'ions hydroxyde est limitée par la concentration qui ne peut dépasser des valeurs de l'ordre de  $10^{-3}$  M. De plus l'emploi d'un gaz soluble dans la solution électrolytique est plus contraignant que l'ajout d'un précurseur sous forme solide ou liquide.

#### Réduction de peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est une espèce qui génère par réduction électrochimique des ions hydroxyde selon la réaction (I. 6). Cette espèce est très soluble dans l'eau et permet d'atteindre des concentrations de l'ordre de 10 M. Pauporté *et al.* [23] ont formé du  $\text{ZnO}$  en utilisant cette espèce. Cependant l'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme précurseur d'ions hydroxyde posent des problèmes de reproductibilité [24].

### Réduction de l'eau

La réduction de l'eau est un bon moyen pour produire en grande quantité des ions hydroxyde. La réduction de l'eau produit un dégagement gazeux de dihydrogène selon les réactions (I. 7) et (I. 8).



Le dihydrogène gazeux issu de la réduction de l'eau peut s'insérer à l'intérieur du dépôt et en diminuer la qualité voire détacher le dépôt qui se forme à la surface de l'électrode.

### Réduction des ions nitrate

De nombreux travaux utilisent les solutions d'ions nitrate comme précurseurs d'ions hydroxyde pour la formation d'hydroxyde ou d'oxyde métallique tels que  $\text{ZrO}_2$  [25],  $\text{ZnO}$  [26] ou  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [27].

La réaction de réduction des ions nitrate proposée par Izaki (I. 9) met en jeu deux électrons pour générer deux ions hydroxyde [28]:



L'équipe d' Izaki *et al.* [29] a cherché à optimiser la composition de la solution électrolytique de nitrate pour la formation de film de  $\text{ZnO}$ . Ils montrent que la concentration optimale de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  est de 0,1 M. Pour des valeurs de concentrations supérieures et inférieures à 0,1 M de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  la vitesse de dépôt du  $\text{ZnO}$  est moindre.

Pour une concentration de 0,5 M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , une grande quantité d'hydroxyde de zinc est formée et la réaction de formation de sels basiques de zinc devient prépondérante.

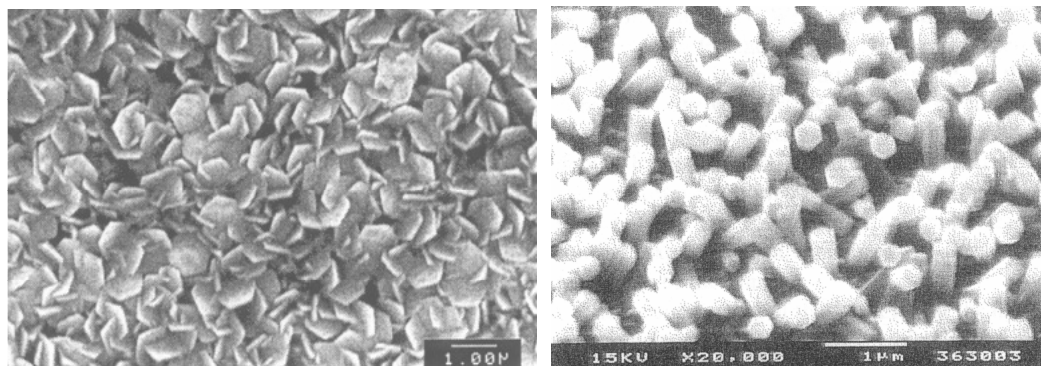


Les ions nitrate semblent être des précurseurs intéressants pour la formation d'hydroxyde métallique. Les sels d'ions nitrate sont très solubles en solution aqueuse. Ils se présentent sous forme solide (poudre), pratique d'utilisation d'un point de vue expérimentale. Des précautions

d'utilisation sont toutefois nécessaires pour réaliser un dépôt d'oxyde métallique à partir d'une solution électrolytique d'ions nitrate car la réduction de ces ions produit divers sous produits qui risquent de contaminer le bain de déposition [23].

#### I-2.4 Cas de l'oxyde de zinc

Le ZnO est une céramique oxyde déjà longuement étudiée pour différentes applications. Il cristallise selon une structure hexagonale de type zincite, les cristaux de ZnO se présentent sous la forme d'aiguilles ou de plaquettes de section hexagonale comme le montre les **Fig. I. 1**.



**Fig. I.1 (gauche) : Photo MEB d'un dépôt de ZnO formé à partir de 0,1 M de  $Zn(NO_3)_2$  [26].**

**Fig. I.1 (droite) : Photo MEB d'un dépôt de ZnO formé à partir de d'une solution contenant :  $[ZnCl_2] = 5.10^{-3} M$   $[O_2] = 7,4.10^{-4} M$  [26].**

Le ZnO est un matériau qui présente une bande interdite variant entre 3,2 et 3,9 eV en fonction du mode de synthèse et du taux de dopage. Cette valeur confère au ZnO la propriété de transparence dans le domaine du visible, à partir de 350 nm ainsi qu'un caractère électrique isolant. Toutefois, cette propriété peut être facilement modifiée par dopage, soit en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes de valences différentes. En pratique, seul le dopage de type n est obtenu, le ZnO dopé est un matériau conducteur transparent.

Sous l'action d'un faisceau de haute énergie, le ZnO émet des photons, ce qui correspond à un phénomène de luminescence. La longueur d'onde du rayonnement émis varie du proche UV

au visible (rayonnement de couleur verte) en fonction des caractéristiques du ZnO (dopage, technique de synthèse...).

Sous forme de poudre, le ZnO est beaucoup utilisé dans l'industrie de la peinture. Il donne à la peinture un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur et une protection contre les rayonnements ultraviolets. Le ZnO entre dans la fabrication de varistance car il présente de bonnes propriétés de non linéarité électrique ce qui permet de l'utiliser pour la protection de dispositifs électroniques.

Grâce à ses propriétés semiconductrices, piézoélectriques et optiques, le ZnO occupe une place très importante dans l'industrie électronique. Il est employé comme capteur chimique dans des détecteurs à gaz. Ses propriétés optiques sont exploitées dans des capteurs intégrés de guide d'ondes optiques, il peut aussi servir dans des dispositifs optoélectroniques et dans les cellules solaires.

Dans la suite de nos travaux, nous avons choisi de déposer le ZnO sur un substrat d'or par déplacement de pH en utilisant les ions nitrate comme précurseurs d'ions hydroxyde. Izaki *et al.* [29] propose 0,1 M d'ions nitrate comme concentration optimale et polarise à  $E = -0.75$  V/ESC pour former le dépôt de ZnO. Pauporté *et al.* [23] observent une contamination du bain électrolytique d'ions nitrate par la présence de sous produits. Il envisage une réduction électrochimique des ions nitrate qui met en jeu plus de deux électrons. Il nous a donc semblé intéressant de nous pencher plus particulièrement sur la réduction des ions nitrate en milieu aqueux et sur un substrat d'or.

### **I-3 Etude de la réduction des ions nitrate**

La réduction des ions nitrate est une thématique souvent évoquée dans la littérature scientifique. L'une des raisons principales de la fréquence de leur étude est que les ions nitrate présentent une toxicité au long terme pour l'organisme en formant la met-hémoglobine [30]. Ils sont issus des engrais utilisés pour l'agriculture et constituent une source majeure de pollution des eaux. La réduction des ions nitrate par voie électrochimique semble être un moyen prometteur pour l'élimination de ce type de déchets. L'autre raison est que les ions nitrate constituent une source peu onéreuse pour la synthèse de produits chimiques couramment utilisés tels que l'ammoniac, les oxydes nitreux ou l'hydroxylamine [31].

Jamais dans la littérature le mécanisme de réduction des ions nitrates n'a été étudié en tant que précurseur d'ions hydroxyde ou comme moyen d'augmenter le pH au voisinage de

l'électrode de travail. C'est pourtant bien dans cet objectif qu'ils sont employés dans la formation de nombreux oxydes métalliques tels que ceux déjà cités précédemment.

### I-3.1 Mécanisme de réduction des ions nitrate

Le mécanisme de réduction des ions nitrate est un processus très complexe qui peut générer un grand nombre d'intermédiaires réactionnels et de produits de réaction. De plus, il est connu que la réduction électrochimique des ions nitrate est un mécanisme très sensible aux conditions expérimentales. Deux paramètres semblent particulièrement importants : la composition de la solution électrolytique et plus précisément le pH de la solution et le substrat sur lequel la réaction électrochimique a lieu.

La réduction électrochimique des ions nitrate a tout d'abord été étudié en milieu acide [32-33-34].

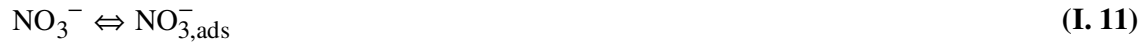
#### I-3.1.1 Milieu acide

L'activité électrocatalytique la plus importante a été obtenue avec le platine. L'équipe de De Gootzen a montré que le recouvrement de la surface de l'électrode de platine par une monocouche de germanium améliore encore l'activité catalytique [33]. De nombreux produits stables de réaction sont générés par la réduction des ions nitrate en milieu acide tels que :  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  et  $\text{NH}_3$ .

De Groot *et al.* [35] proposent deux mécanismes réactionnels en fonction de la concentration en ions nitrate contenue dans la solution électrolytique. Le mécanisme de réduction 'direct' et 'indirect'.

##### I-3.1.1.1 Mécanisme direct

La réduction directe se produit pour toutes les concentrations en ions nitrate et le produit de réaction majoritaire est l'ammoniaque. Lorsque la concentration en ions nitrate augmente, une faible quantité de produit gazeux comme  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  peut se dégager. De Groot *et al* ont formulé le mécanisme réactionnel comme suit :



L'étape déterminante sur le platine est la réduction des ions nitrate en ions nitrite (I. 12). Les ions nitrite produisent rapidement du monoxyde d'azote très fortement adsorbé sur l'électrode (I. 13). Le monoxyde d'azote est réduit pour former majoritairement de l'ammoniaque (I. 14). Si l'étape limitante est la réduction des ions nitrate adsorbés en ions nitrite, alors la vitesse de réaction est déterminée par le taux de recouvrement de l'électrode par les ions nitrate adsorbés.

#### I-3.1.1.2 Mécanisme indirect

Le mécanisme indirect est nommé ainsi car les ions nitrate ne sont pas impliqués dans le transfert électronique. Ce mécanisme a lieu en milieu fortement concentré en acide nitrique. La réduction de l'acide nitrique génère une succession de réactions de réduction et d'équilibre acido-basique, c'est un processus autocatalytique. Les produits majoritaires sont :  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ . Le cycle catalytique ralentit quand le monoxyde d'azote commence à produire  $\text{N}_2\text{O}$ .

#### I-3.1.2 Milieu basique

Une partie importante des publications réalisées sur la réduction des ions nitrate en milieu basique consistent en la mise au point d'un substrat capable de mettre en évidence cette réaction [36-37].



### I-3.2 Influence du substrat

S. Cattarin [38] a étudié les produits de réaction en fonction de la nature de l'électrode et a pu observer différents produits de réaction majoritaires en fonction de la nature de l'électrode de travail. La réduction des ions nitrate sur une électrode d'argent en milieu alcalin débute à un potentiel supérieur de 500 mV à celui de la réduction des ions nitrite alors que 300 mV seulement sépare la réduction des ions nitrate de la réduction des ions nitrite sur une électrode de cuivre. La réduction des ions nitrate sur une électrode de  $\text{CuInSe}_2$  produit un mélange d'ammoniaque, d'ions nitrite et d'hydrogène.

Cette étude montre qu'en faisant varier la nature de l'électrode cathodique et le potentiel de réduction, il est possible d'obtenir l'un ou l'autre des produits majoritaires et ce avec une bonne sélectivité [39-40].

Afin d'étudier le processus de cristallisation de  $\text{ZnO}$  sur un substrat d'or, nous avons choisi de former le dépôt par voie électrochimique suivant la méthode de déplacement de pH. L'augmentation du pH local est générée par la réduction de l'oxygène, naturellement présent en solution aqueuse, et par la réduction des ions nitrate. À la vue des informations recueillies dans la littérature montrant que le mécanisme de réduction des ions nitrate varie en fonction du substrat et de la composition de la solution électrolytique et afin d'optimiser les conditions expérimentales nécessaires à l'analyse optique de la formation du dépôt de  $\text{ZnO}$ , une étude sur le mécanisme de réduction des ions nitrate en milieu aéré s'avère indispensable.

# **CHAPITRE II**

## **TECHNIQUES D'ÉTUDE ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES**

## II-1 Introduction

Ce chapitre s'attache d'une part à présenter les différentes techniques expérimentales employées pour l'étude du mécanisme de la réduction des ions nitrate et d'autre part à décrire l'appareillage, réalisé au laboratoire LISE et utilisé pour le couplage des mesures électrochimiques et optiques.

## II-2 Conditions expérimentales pour l'étude de la réduction des ions nitrate

L'étude de la réduction des ions nitrate a été menée dans le but d'optimiser les paramètres de déposition de l'oxyde de zinc sur un substrat d'or.

Des mesures stationnaires telles que la voltampérométrie ou les mesures de pH local ont été employées ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

### II-2.1 Cellule électrochimique

Pour cette étude, la cellule électrochimique est composée d'une cellule en verre cylindrique surmontée d'un couvercle offrant trois ouvertures d'où sortent trois électrodes :

- Pour les mesures de voltampérométrie et les mesures d'impédance électrochimique, l'électrode de travail (ET) est un disque tournant. Le substrat est un barreau d'or électriquement isolé à l'aide d'une résine de façon à ne laisser apparaître que la surface circulaire et plane de 5 mm de diamètre. Dans le cas des mesures de pH local, l'électrode de travail sera décrite dans le **paragraphe II-4.2.1.3**.
- Une contre-électrode (CE) constituée d'une grille de platine de grande surface.
- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS).

### II-2.2 Solution électrolytique

Des solutions électrolytiques de concentrations variant de 0 à 1 M en  $\text{KNO}_3$  ont été utilisées pour réaliser cette étude. Les solutions de 0,1 et 1 M de  $\text{KNO}_3$  ont été obtenues en dissolvant respectivement 10,1 g et 101 g de  $\text{KNO}_3$  (Prolabo Rectapur) dans un litre d'eau distillée. Dans la solution qui ne contient pas d'ions nitrate, 0,1 M de KCl a été ajouté de façon à garantir la

conductivité de la solution. Pour ce faire 7,4 g de KCl sont dissous dans un litre d'eau distillée.

## II-3 Techniques d'étude

### II-3.1 Voltampérométrie

La voltampérométrie consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel E variant linéairement et à enregistrer la mesure du courant i afin d'obtenir une courbe intensité-potentiel. La vitesse de balayage du potentiel doit être suffisamment lente pour permettre d'atteindre l'équilibre en chaque point de la courbe. Dans le cas d'un système contrôlé par le transport de matière, la courbe  $i = f(E)$  présente souvent un palier correspondant au courant limite de diffusion. Ce courant est atteint lorsque la concentration de l'espèce consommée par la réaction électrochimique est nulle à l'interface électrode/solution. Dans le cas d'une électrode à disque tournant, l'équation de Levich prévoit la valeur du courant limite de diffusion  $i_L$ , comme suit [41] :

$$i_L = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C\Phi^{1/2} \quad (\text{II. 1})$$

- n : Nombre d'électrons mis en jeu
- F : Nombre de Faraday (96500 C)
- A : Aire de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )
- D : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
- $\nu$  : Viscosité cinématique ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
- C : Concentration de l'espèce consommée ( $\text{mol}.\text{cm}^{-3}$ )
- $\Phi$  : Vitesse de rotation de l'électrode ( $\text{rad}.\text{s}^{-1}$ )

Ainsi la représentation de  $i_L$  en fonction de  $\sqrt{\Phi}$  conduit à une droite de pente K appelée coefficient de Levich:

$$K = 0,62 nFAD^{2/3}\nu^{-1/6} C \quad (\text{II. 2})$$

La méthode de Koutecky-Levich permet de retrouver le coefficient de diffusion de l'espèce à un potentiel différent de celui du courant limite de diffusion et en présence d'une autre réaction électrochimique non contrôlée par le transport de matière, comme l'hydrolyse du solvant. L'expression du courant devient alors,

$$i = i_0 + \frac{1}{i_k^{-1} + i_L^{-1}} \quad (\text{II. 3})$$

$i_0$ : Courant additionnelle

$i_k$ : Contribution cinétique

$i_L$ : Contribution diffusionnelle ( $i_L = K\Phi^{1/2}$ )

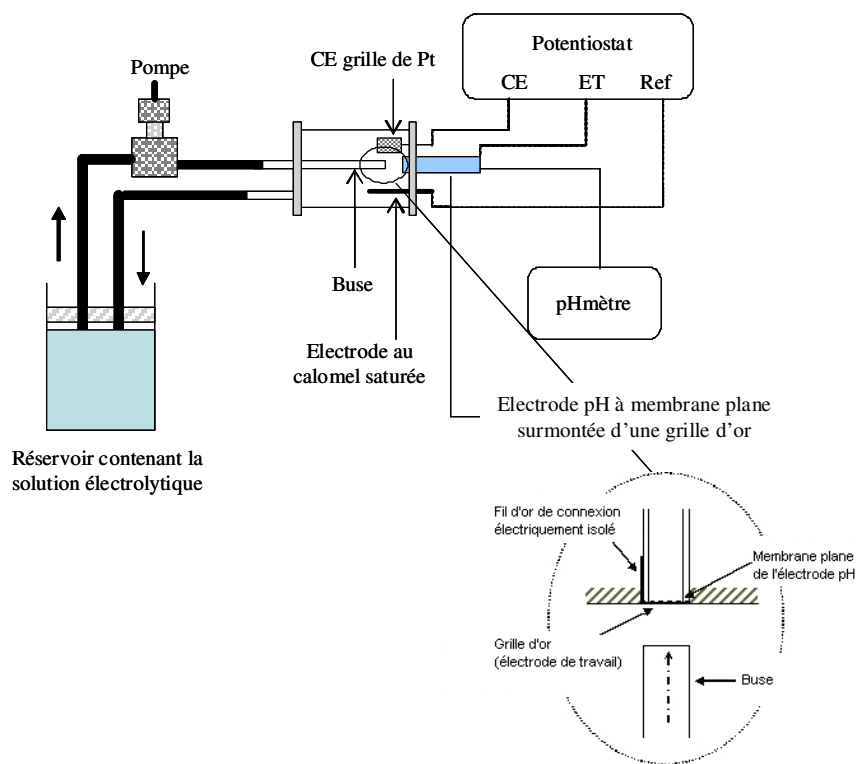
Afin de déterminer les paramètres  $i_k$  et  $K$  à un potentiel d'électrode donné, on trace  $(i-i_0)^{-1} = f(\Phi^{-1/2})$ . La valeur de  $i_k$  correspond à l'ordonnée à l'origine et  $1/K$  à la pente de la droite.

### II-3.1 Mesure du pH interfacial

Cette mesure stationnaire met en évidence les processus électrochimiques qui modifient le pH interfacial électrode/solution en consommant ou en produisant des ions hydroxyde. Cette technique est particulièrement appropriée dans notre système puisque la réduction de l'oxygène naturellement présent en solution et la réduction des ions nitrate produisent toutes deux des ions hydroxyde.

Peu de méthodes de mesure du pH local ont été relevées dans la littérature. Higashi *et al.* [42] ont étudié l'évolution du pH local au voisinage de l'électrode au cours de la codéposition de ZnCo. Les mesures de pH local ont été réalisées à l'aide d'une microélectrode d'antimoine. Deglianni *et al.* [43] ont mis au point un dispositif permettant de maintenir une plaque métallique à proximité d'une électrode de verre à membrane plane et de mesurer ainsi le pH du volume de solution compris entre l'électrode pH et le substrat. L'inconvénient de ce type de méthode est qu'il faut introduire le capteur de pH à l'intérieur de la couche de diffusion ce qui perturbe le flux de matière. Albery et Calvo [44] ont employé une électrode disque anneau où l'anneau est utilisé pour évaluer la quantité de protons produit sur le disque durant la codéposition de NiFe. Le montage utilisé pour les mesures de pH local au cours de cette étude

est celui proposé par Deslouis *et al.* [45]. L'intérêt de ce système est de permettre les mesures de pH au voisinage de l'électrode de travail sans perturber le flux de matière. La cellule électrochimique est constituée d'une cellule à jet immergée (présentée au **paragraphe II-2.1**) où le flux de matière est contrôlé à l'aide d'une pompe péristaltique. L'électrode de travail est une grille d'or dont le diamètre des fils est de 0,06 mm (Goodfellow). Un fil d'or de 0,5 mm de diamètre (Goodfellow) est soudé sur la périphérie de la grille d'or afin d'assurer la connexion électrique. La grille d'or est alors plaquée à l'extrémité de la membrane plane de l'électrode pH (Metler-Toledo). Le système est fixé par l'application d'un verni isolant de façon à ne laisser en contact avec l'électrolyte que l'extrémité plane de l'électrode pH. La contre électrode est une grille de platine de grande surface et le potentiel est appliqué par rapport à une électrode au calomel saturée. La **Fig. II. 1** représente le montage expérimental réalisé pour les mesures de pH local. Les espèces électroactives réagissent sur la grille d'or lorsqu'on applique un potentiel à l'aide d'un potentiostat (Sotalem). La variation de pH générée au voisinage immédiat de la grille d'or est alors mesurée par l'électrode de pH. Notons que les mesures de pH sont effectuées à l'état stationnaire c'est-à-dire après que le pH est stabilisé à chaque valeur de potentiel imposé.



**Fig. II. 1 : Montage expérimental de la mesure de pH local en cellule à jet immergée.**

## II-3.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

### II-3.3.1 Principe

Un processus électrochimique global peut se décomposer en plusieurs réactions chimiques ou électrochimiques élémentaires. L'emploi de cette technique peut séparer les différentes réactions élémentaires (transfert de charge, diffusion, adsorption...) à condition que les constantes de temps soient suffisamment éloignées.

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste en l'analyse fréquentielle de la réponse de l'interface électrode/électrolyte à l'application d'une perturbation sinusoïdale surimposée à la composante continue du potentiel ou du courant. Le choix du type de régulation galvanostatique ou potentiostatique dépend du système électrochimique et de la forme de sa courbe courant-potentiel. Dans le cas d'une régulation en potentiel, la perturbation est de la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II. 4})$$

- $E_0$ : Composante continue du signal
- $\Delta E$  : Amplitude de la perturbation
- $\omega$  : Pulsation ( $\omega = 2\pi f$ ) avec  $f$  la fréquence

L'amplitude de la perturbation doit être faible afin de travailler dans des conditions de quasi linéarité. La réponse en courant du système à la perturbation sera de la forme :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II. 5})$$

- $I_0$ : Composante continue du signal
- $\Delta I$  : Amplitude du signal de sortie
- $\varphi$  : Déphasage entre la tension et l'intensité du courant

Pour une perturbation  $\Delta E \sin(\omega t)$  avec une réponse  $\Delta I \sin(\omega t + \varphi)$ , on pourra définir l'impédance électrochimique  $Z$  par :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = |Z| e^{j\varphi} \quad (\text{II. 6})$$

$|Z|$  : Module de l'impédance

L'impédance peut aussi être exprimée en terme de partie réelle  $Z_{Re}$  et de partie imaginaire  $Z_{Im}$ ,

$$Z = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad (\text{II. 7})$$

Les résultats des mesures d'impédance peuvent être exploités de différentes façons. Les deux représentations des résultats dans les plans de Nyquist et de Bode sont fréquemment utilisées. Les diagrammes de Bode sont les tracés de la phase  $\varphi$  et du logarithme du module en fonction du logarithme de la fréquence. Ces diagrammes sont particulièrement intéressants pour distinguer la présence de plusieurs phénomènes de relaxation en visualisant clairement les différentes constantes de temps. Le diagramme de Nyquist s'obtient en traçant l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle de l'impédance. En hautes fréquences (HF), l'intersection du diagramme expérimental avec l'axe de la partie réelle est égale à la résistance d'électrolyte  $R_e$ . En basses fréquences (BF), l'intersection du diagramme avec l'axe des réels en BF est reliée à la résistance de polarisation  $R_p$ . Entre ces deux valeurs limites, la dépendance en fréquence de  $Z$  est la somme d'une contribution capacitive et d'une contribution faradique. L'impédance capacitive est liée à la variation de la répartition des charges interfaciales et l'impédance faradique est liée au transfert d'électrons à travers l'interface.

En terme d'impédance, la charge de la double couche est représentée par une capacité de double couche  $C_d$ . L'impédance faradique comprend dans la plupart des cas un terme résistif appelé résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et selon les mécanismes, une impédance de diffusion/convection et/ou d'adsorption.



### II-3.3.2 Description du montage de mesure

Le montage expérimental nécessaire à la mesure d'impédance électrochimique est constitué d'un potentiostat/galvanostat (Sotalem) qui permet d'appliquer le potentiel ou le courant de mesure. L'analyseur de fonction de transfert (Solartron 1250) envoie un signal de perturbation sinusoïdal d'amplitude 15 mV (amplitude choisie pour respecter la linéarité) surimposé au potentiel continu appliqué par le potentiostat. L'analyseur de fonction de transfert est couplé à un oscilloscope qui permet de visualiser le signal de perturbation et le signal de réponse afin de vérifier notamment la linéarité du signal de sortie. L'analyseur et le potentiostat sont connectés à un PC qui effectue l'acquisition numérique de l'impédance par l'intermédiaire d'une interface IEEE. Les spectres d'impédance sont tracés à l'aide du logiciel (Fracom). Le potentiostat est également connecté à un multimètre (Keithley) qui permet de suivre l'évolution du courant stationnaire avant et après la mesure d'impédance afin de s'assurer que le système électrochimique ne dérive pas.

### II-3.3.3 Calcul d'une capacité pure

Il peut être intéressant de connaître l'évolution de la capacité de double couche  $C_{dc}$  en fonction du potentiel ou en fonction du temps. En effet, cette capacité étant inversement proportionnelle à la surface active de l'électrode, nous pouvons en déduire des informations concernant le recouvrement de l'électrode de travail lors d'un processus d'adsorption ou lors d'un processus de déposition. La partie HF de l'impédance électrochimique permet de déterminer la capacité de double couche  $C_{dc}$  qui caractérise l'interface.

Soit un circuit électrique RC composé d'une résistance et d'une capacité en parallèle, l'impédance HF s'écrit alors :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + jC_{dc}\omega \quad (\text{II. 8})$$

L'équation (II. 8) devient alors,

$$Z = \frac{R}{1 + jC_{dc}\omega} = \frac{R}{1 + (RC_{dc}\omega)^2} - j \frac{\omega C_{dc} R^2}{1 + (RC_{dc}\omega)^2} \quad (\text{II. 9})$$

Si  $\omega$  est suffisamment grand l'expression (II. 9) peut être simplifiée de la manière suivante :

$$|Z_{Im}| = \frac{R^2 C_{dc} \omega}{1 + (RC_{dc} \omega)^2} \approx \frac{1}{C_{dc} \omega} \quad (\text{II. 10})$$

L'équation (II. 10) conduit à déterminer la valeur de  $C_{dc}$  avec,

$$C_{dc} = \frac{1}{|Z_{Im}| \omega} \quad (\text{II. 11})$$

#### II-3.3.4 Calcul de la capacité en présence d'un Constant Phase Element

Il arrive fréquemment que la pente à l'origine du demi-cercle HF soit inférieur à  $90^\circ$ . Dans ce cas, on ne peut plus parler de capacité pure. Il existe alors une dispersion de la constante de temps, ce qui fait intervenir non pas une capacité pure mais un Constant Phase Element (CPE) dans le circuit électrique équivalent. L'expression de l'impédance d'un CPE est donnée par l'équation (II. 12)

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{II. 12})$$

avec  $0 < \alpha < 1$

$\alpha$  et  $Q$  sont les deux paramètres du CPE qui peuvent être déterminés de manière graphique. Orazem *et al.* [46] montrent que  $-\alpha$  correspond à la pente en HF de la courbe  $-Z_{Im} = f(f)$  tracée en coordonnées logarithmiques. Les valeurs de  $Q$  en fonction de la fréquence peuvent ainsi être déduites de l'équation (II. 13) en utilisant la valeur de  $\alpha$  trouvée précédemment. Dans le cas où  $\alpha = 1$ , la valeur de  $Q$  revient à considérer la capacité de double couche  $C_{dc}$ , ainsi l'équation (II. 13) est identique à l'équation (II. 11).

$$Q = \frac{\sin(\alpha \frac{\pi}{2})}{|Z_{Im}|(\omega)^\alpha} \quad (\text{II. 13})$$

Les valeurs de Q sont tracées en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques. En HF les valeurs de Q tendent vers une valeur constante notée  $Q_{HF}$ . Brug et *al.* [47] propose une relation permettant de calculer la valeur de la capacité  $C_{dc}$ . Cette relation a été calculée en prenant l'hypothèse d'une dispersion de la constante de temps selon le rayon de l'électrode (dispersion 2D). Ainsi,

$$C_{dc} = \left( \frac{Q_{HF}}{[R_e^{-1} + R_{tc}^{-1}]^{(1-\alpha)}} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (\text{II. 14})$$

$R_e$  : Résistance d'électrolyte ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

$R_{tc}$  : Résistance de transfert de charge ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

## II-4 Couplage des mesures optique/électrochimique/masse

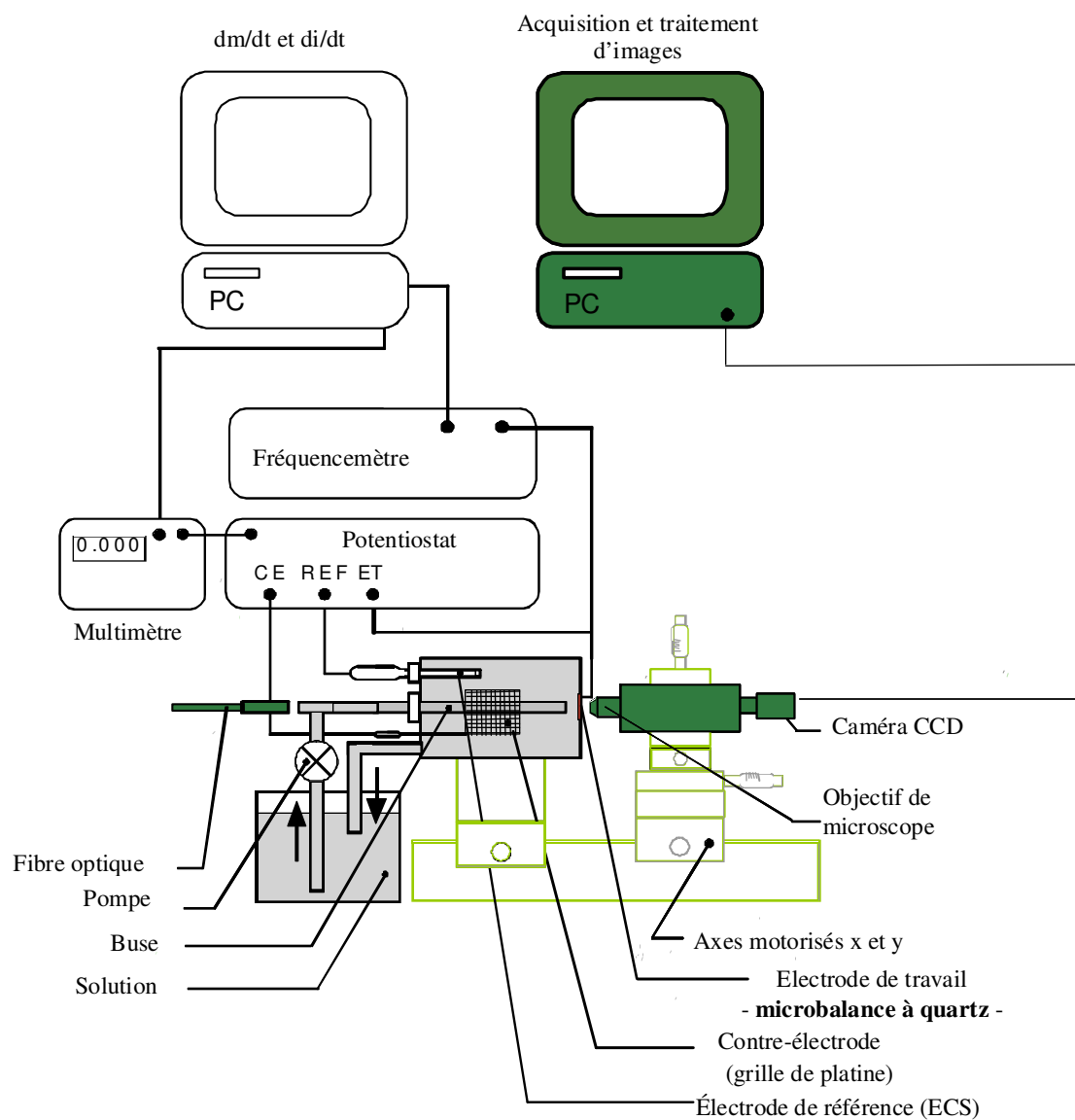
### II-4.1 Introduction

La plupart des travaux menés sur les processus de germination croissance corrélient des investigations d'ordre cinétique et structurale obtenues par méthodes *ex situ* [29 ;48].

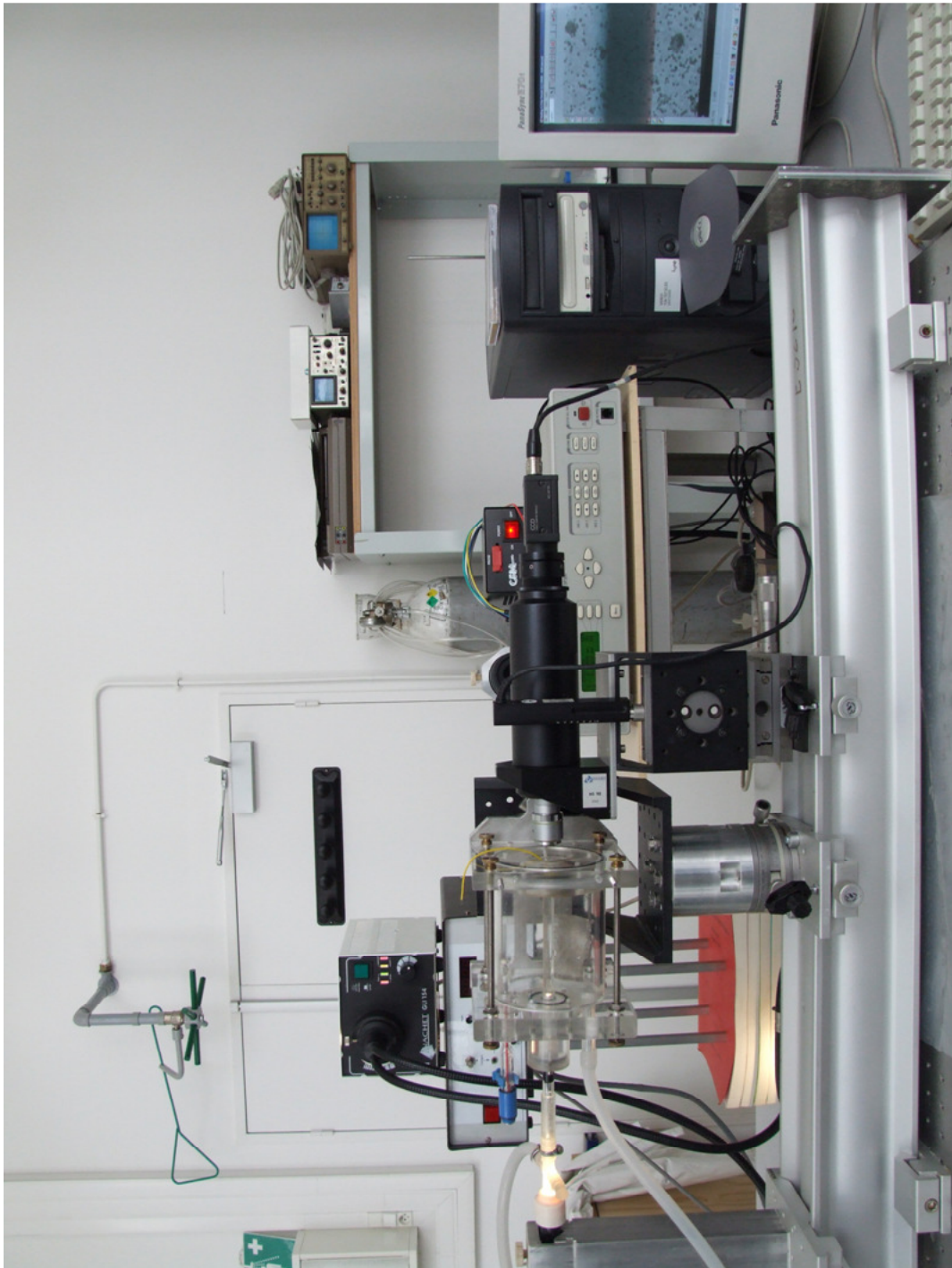
L'avantage de la technique est d'associer le microscope optique avec une cellule électrochimique classique conduisant à une caractérisation électrochimique et optique *in situ* et simultanée de l'électrode au moment où le dépôt électrochimique a lieu. De plus l'électrode de travail utilisée est un cristal de quartz à microbalance (QCM) qui permet la mesure de la variation de masse au cours du dépôt.

Contrairement aux méthodes *ex situ* tel que le microscope électronique à balayage (MEB) [49], cette technique permet d'acquérir *in situ* et simultanément l'état de surface de l'électrode au cours du temps ainsi que des mesures physiques telles des mesures de courant, de masse ou d'impédance électrochimique.

## II-4.1 Description du montage expérimental



**Fig. II. 2 : Dispositif expérimental pour les mesures *in situ* et simultanées de masse, courant et optique.**



**Fig. II. 3: Photo de la cellule électrochimique, du dispositif de déplacement et d'acquisition d'images.**

La **Fig. II. 2** schématise le montage expérimental utilisé afin de réaliser ce type de mesure [50]. Le montage se compose d'une cellule électrochimique classique à trois électrodes. La solution électrolytique contenue dans un réservoir thermostaté est projetée à la surface de l'électrode par l'intermédiaire d'une buse grâce à une pompe péristaltique.

La contre électrode est une grille de platine de grande surface, une électrode au calomel saturée sert d'électrode de référence. Un film conducteur transparent est déposé sur un cristal de quartz de microbalance et constitue l'électrode de travail. Cette électrode de travail peut également servir de microbalance à quartz afin de mesurer la masse de produit déposé à l'aide d'un fréquencesmètre. L'acquisition des paramètres physiques (courant, masse...) est réalisée sur un PC muni d'une connexion IEEE.

Une caméra, muni d'un objectif de microscope, est placée derrière l'électrode ce qui autorise la prise d'images *in situ* de l'interface électrode/solution. La caméra est posée sur un dispositif de positionnement motorisé et la luminosité est assurée par une fibre optique située en face de l'électrode de travail. La cellule électrochimique, la source lumineuse et la caméra sont placées sur un banc optique pour assurer l'alignement du dispositif. Un ordinateur est connecté à la caméra et enregistre les images au cours du dépôt électrochimique qui seront ensuite analysées à l'aide d'un logiciel de traitement d'images (Visilog 5.3).

La **Fig. II. 3** représente la photo du montage schématisé **Fig. II. 2**.

#### II-4.2.1 Cellule électrochimique

##### II-4.2.1.1 Cellule à jet immergé

Dans notre étude, nous utilisons une cellule à jet immergé en plexiglas, réalisée au laboratoire. Elle permet de faire des mesures sous contrôle hydrodynamique. Un jet de solution électrolytique est projeté à l'aide d'une buse sur la surface plane de l'électrode de travail positionnée verticalement. Des études préalables ont montré que le régime hydrodynamique d'une cellule à jet immergé est identique à celui observé lors de l'utilisation d'une électrode à disque tournant, à condition de remplir certaines contraintes géométriques : le diamètre de la buse doit être du même ordre de grandeur que la distance entre l'extrémité de la buse et la surface de l'électrode de travail. Dans ces conditions, l'électrode de travail est uniformément accessible au transport de matière. La solution électrolytique circule en circuit fermé dans la

cellule grâce à une pompe péristaltique (Gec Alsthom) qui assure un flux constant et dont la vitesse de rotation est contrôlée par un tachymètre électronique.

#### II-4.2.1.2 Solution électrolytique

La solution a été préparée à partir de quantités variables de  $\text{KNO}_3$  (Prolabo) et  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (Merck) solubilisées dans un litre d'eau distillée. La solution est conservée dans un réservoir situé dans un bain thermostaté (Julabo F12) de manière à contrôler la température au cours du dépôt et aussi d'étudier l'influence de la température sur le mécanisme de dépôt.

#### II-4.2.1.3 Electrode de référence/contre-électrode

Une grille de platine de grande surface servant de contre électrode est fixée sur une des faces de la cellule à jet suffisamment éloignée de l'électrode de travail afin de garantir une répartition homogène des lignes de courant à la surface de l'électrode de travail. Le potentiel de l'électrode de travail est appliqué par rapport à une électrode au calomel saturée.

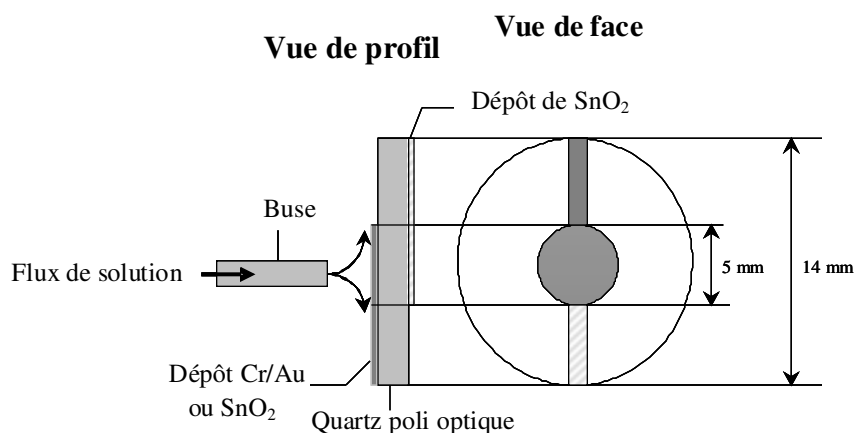
#### II-4.2.1.4 Electrode de travail [51]

##### II-4.2.1.4.1 Fabrication de l'électrode de travail

L'enregistrement d'images *in situ* de l'interface électrode/solution sur la face arrière de l'électrode nécessite de travailler avec une électrode de travail transparente sur toute son épaisseur. Pour ce faire nous avons recouvert les deux faces d'un cristal de quartz nu poli optique (6 MHz AT-cut, Mattel Fordhal, Créteil, France) d'une couche conductrice et transparente.

La **Fig. II. 4** présente le schéma d'un cristal de quartz à microbalance. Ainsi, sur la face en contact avec l'air, une couche de dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) d'environ 100 nm est déposée par la méthode de spray. Cette couche est transparente et permet d'assurer la conductivité pour les mesures électrogravimétriques. L'autre face en contact avec la solution électrolytique est recouverte de substrats de différentes natures ( $\text{SnO}_2$ , or...) et joue le rôle de cathode pour le dépôt. Une forme en trou de serrure est donnée au dépôt réalisé sur chaque face du quartz de façon à travailler dans des conditions proches de celles d'un cristal de quartz commercial.

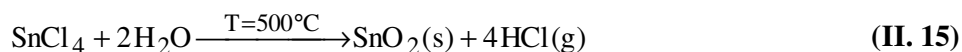
L'épaisseur des films déposés sur les deux faces de l'électrode est choisie de telle sorte que la transparence de l'ensemble du support soit préservée.



**Fig. II. 4 : schéma de l'électrode de travail**

- Dépôt d'un film de  $\text{SnO}_2$  sur la face du cristal de quartz en contact avec l'air

Pour réaliser des mesures de masse, le quartz doit disposer sur ses deux faces d'une couche conductrice. Sur la face externe du quartz, une couche de  $\text{SnO}_2$  dopé fluor est réalisée par pyrolyse d'un aérosol. Le principe de cette technique est d'envoyer une solution pulvérisée en fines gouttelettes sur un disque de verre ou de quartz porté à  $500^\circ\text{C}$  par un régulateur de température. La solution de spray contient  $0,2\text{ M}$  de tétrachlorure d'étain ( $\text{SnCl}_4$ ) solubilisé dans le méthanol. Le film de  $\text{SnO}_2$  est formé selon la réaction **(II. 15)**.



Le dopage au fluor du film s'effectue par l'adjonction de fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) dans la solution de spray.

L'appareillage pour la déposition par la méthode de spray est composé d'un système de pulvérisation : une buse en polymère fluoré d'où sort un jet liquide conique envoyé par un système de seringue/pousse seringue. Ce jet est dispersé sous forme de gouttelettes grâce à un



gaz pulvérisateur ici l'azote (Air Liquide). La buse est située à 20 cm à la verticale du substrat. Cet ensemble est monté sur un système de balayage en X et Y muni d'une rotule et commandé par un moteur d'entraînement. Le système de chauffage est constitué d'une plaque chauffante circulaire en acier inoxydable. Pour éviter l'ébullition de la solution à pulvériser avant qu'elle n'arrive à la buse, un système de refroidissement à circuit fermé permet de faire circuler de l'eau dans le support de la buse. Afin d'empêcher la dispersion dans l'air des gaz produits lors du dépôt, un dispositif d'évacuation aspire les vapeurs de méthanol et neutralise l'acide chlorhydrique.

Un volume de 10 mL de solution est pulvérisé sur plusieurs disques de quartz en même temps et sur les supports de quartz. Des masques métalliques, en forme de trou de serrure sont positionnés sur chacun des disques de quartz de façon à garantir la forme du film. La température des disques de quartz ainsi recouverts est redescendue à l'ambiante à raison de  $8,5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La résistivité du dépôt obtenu est de  $20 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$  et l'épaisseur de 100 nm a été mesurée à l'aide du MEB.

➤ Dépôt d'un film conducteur sur la face du cristal de quartz en contact avec la solution

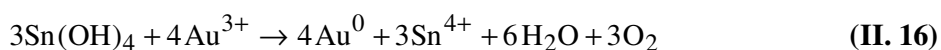
La technique de pulvérisation sous vide conduit à déposer de nombreuses couches conductrices sur la face du quartz en contact avec la solution. Dans la pratique trois contraintes importantes vont nous orienter vers certains substrats plutôt que d'autres. Le cristal de quartz ne pouvant être poli mécaniquement, il est préférable d'utiliser un substrat qui ne s'oxyde pas au contact de l'air afin de ne pas avoir à renouveler sa surface régulièrement. Le substrat conducteur qui joue le rôle de cathode doit également parfaitement adhérer au quartz poli optique au cours du dépôt. Enfin le film déposé devra être suffisamment fin pour garantir une bonne transparence lors de l'acquisition d'images.

Deux dépôts conducteurs seront retenus : le  $\text{SnO}_2$  et le film Cr-Au.

#### - Film de $\text{SnO}_2$

Une couche de  $\text{SnO}_2$  est déposée à l'aide de la méthode de spray vue précédemment. Le film de  $\text{SnO}_2$  obtenu est transparent et adhère bien à la surface du quartz. Ce film conducteur est sensible à la polarisation cathodique. En effet, lorsque le dépôt est soumis à une polarisation de l'ordre de  $E = -1 \text{ V/ECS}$ , le  $\text{SnO}_2$  se réduit sous forme d'étain. Il convient de lui faire subir un prétraitement pour le protéger de sa décomposition [52]. Le principe est de greffer des

agrégats d'or à sa surface. En pratique, le traitement consiste à hydroxyler la surface de SnO<sub>2</sub> afin de générer des sites Sn(OH)<sub>4</sub>. Pour ce faire la face de l'électrode recouverte du SnO<sub>2</sub> est immergée dans une solution de NaOH 4 M et polarisée pendant une heure à un potentiel de 0,4 V/ECS. L'électrode est ensuite plongée dans une solution de 5.10<sup>-3</sup> M de AuCl<sub>3</sub> pendant environ 10 min. Une réaction électrochimique de surface a lieu : les groupements Sn(OH)<sub>4</sub> s'oxydent alors que les ions d'or présents en solution se réduisent à la surface de l'électrode selon la réaction (II. 16). Des agrégats d'or se déposent ainsi sur la surface de SnO<sub>2</sub>.



Un travail précédent a montré que le film modifié était stable pendant plusieurs heures sous une polarisation cathodique de E = -1 V/ECS. Pour des potentiels plus négatifs de l'ordre de -1,1 V/ECS, le dépôt présente toutefois des signes de décomposition (craquelure de surface). Afin de garantir une stabilité du substrat dans ce domaine de potentiel, nous avons envisagé de déposer un film chrome-or.

#### - Film chrome-or

L'or est un métal stable en régime cathodique cependant il pose un problème d'adhérence à la surface du cristal de quartz. Cette difficulté a été surmontée par les fabricants de cristal de quartz à microbalance. Une couche de chrome très adhérente d'environ 30 nm est prédéposée sur la surface du quartz. Une couche d'or d'environ 300 nm peut alors être appliquée sur la fine couche de chrome sachant que l'or adhère au chrome. La technique a consisté à reprendre cette idée en modifiant les épaisseurs de chrome et d'or afin d'assurer la transparence du substrat. Une étude a été réalisée afin d'optimiser l'épaisseur de chaque métal déposé sachant notamment que le chrome est très absorbant. Le but fut donc de diminuer suffisamment leurs épaisseurs tout en gardant au final les propriétés électrochimiques d'une électrode d'or.

Ainsi, une couche de chrome d'environ 10 nm est prédéposée directement sur la surface du quartz par pulvérisation cathodique. Une couche d'or d'environ 45 nm est ensuite déposée par évaporation thermique sans sortir l'échantillon à l'air. Les vapeurs d'or sont obtenues sous vide (10<sup>-5</sup> à 10<sup>-6</sup> torr) à partir d'un galopin d'or chauffé par effet joule dans une nacelle de tungstène. Ces substrats sont en général au potentiel de la masse c'est-à-dire non polarisés.

Ainsi, l'épaisseur de ces deux couches métalliques successives est suffisamment fine pour assurer la transparence optique sur l'intégralité de l'électrode.

L'électrode ainsi constituée offre la possibilité de réaliser *in situ* et de manière simultanée des mesures électrochimiques, de masse ainsi que des mesures optiques au cours du temps.

Le quartz ainsi recouvert est monté sur un support circulaire percé en son centre afin de permettre la prise de vue de l'interface électrode/solution. Le contact électrique avec les deux surfaces conductrices est assuré par de la laque d'argent (Agar Scientific) jusqu'au fil de connexion. L'isolation des connexions électriques ainsi que la fixation du quartz sur son support sont garanties par une colle silicone (Bostik).

#### II-4.2.1.4.2 Régénération de l'électrode de travail

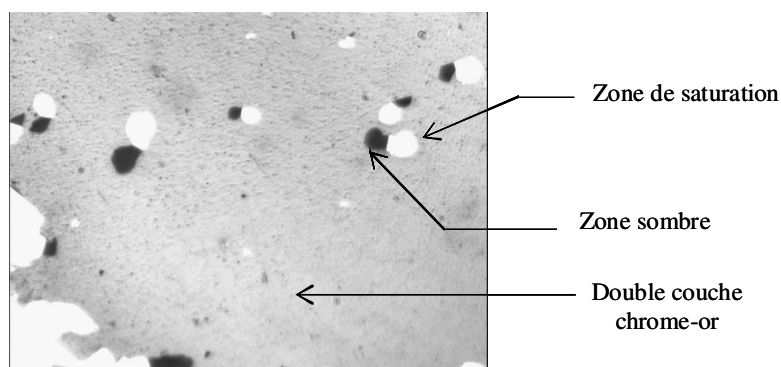
L'étude des phénomènes de germination croissance est un processus difficile à étudier en raison du faible taux de reproductibilité. Le processus de germination est très dépendant de l'état de surface de l'électrode et peut varier de manière drastique si le protocole de nettoyage de la surface n'est pas parfaitement maîtrisé.

Un travail préliminaire a consisté à optimiser les conditions de reproductibilité des mesures de cinétique de germination croissance. Nous avons ainsi montré que les résultats pouvaient varier de façon importante lorsqu'une même expérience est renouvelée sur deux électrodes pourtant élaborées en même temps. Nous avons donc choisi de travailler avec un même quartz durant toute une série d'expériences. A la fin de chaque expérience, nous obtenons un dépôt qu'il convient de retirer avant de faire une nouvelle déposition. Un protocole est alors élaboré de manière à renouveler la surface de l'électrode sans l'altérer. En effet la finesse de la double couche métallique déposée sur le quartz en fait un substrat très fragile. Aucun traitement mécanique n'est alors envisageable, le traitement chimique s'est avéré être le plus efficace. Dans le cas d'un dépôt d'oxyde de zinc, plusieurs acides ont été testés pour sélectionner le plus efficace. Quelques gouttes de l'acide correspondant sont déposées à la surface de l'électrode, la surface est ensuite rincée abondamment à l'eau distillée.

L'acide chlorhydrique HCl 10 % s'est avéré être très efficace pour décomposer le dépôt d'oxyde métallique. Cependant, la reproductibilité des résultats en optique s'est révélée être insuffisante sans doute en raison de la présence d'ions chlorure adsorbés.

L'acide nitrique à 10 % est alors utilisé afin de changer le contre anion. Il supprime également le dépôt mais se montre très agressif pour la couche d'or déposée en très fine épaisseur. La **Fig. II. 5** présente la surface du quartz après nettoyage. L'acide nitrique est à l'origine de la

formation de zones saturées due à la trop forte intensité lumineuse qui traverse le quartz en absence de la couche chrome-or. Les taches sombres sont dues à des zones qui se sont détachées puis redéposées à la surface du cristal de quartz. Enfin la partie grise constitue la surface du quartz recouverte de la double couche chrome-or.



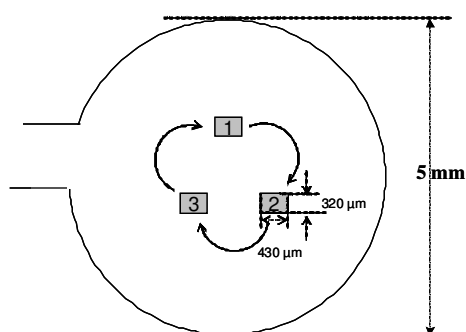
**Fig. II. 5 : Photo d'une surface de quartz recouverte d'une double couche chrome-or après nettoyage de la surface à l'acide nitrique 10 % .**

L'utilisation de l'acide acétique 10 % a été retenue pour réaliser les expériences car non destructif pour l'électrode. Néanmoins il est le moins efficace pour dissoudre le dépôt. Afin d'éliminer complètement le dépôt, un nettoyage à l'acide acétique suivi d'un rinçage abondant à l'eau distillée est renouvelé deux fois de suite. Dans ces conditions l'observation de la surface a montré une électrode exempte de cristaux préalablement déposés sans altération de la couche métallique. Notons en effet que lors de l'étude d'un processus de germination croissance, il est indispensable de commencer l'expérience avec une surface d'électrode parfaitement propre. La présence de cristaux ou de tous autres éléments étrangers sur la surface crée des sites de germination préférentiels pour la nucléation.

#### II-4.2.2 Dispositif de prise d'images et de positionnement

Les images *in situ* de l'interface électrode/solution sont prises à l'aide d'un objectif de microscope optique de grossissement x20 (Nachet-France) avec une distance de travail de 16 mm et une profondeur de champ de 3  $\mu\text{m}$ . L'éclairage est assuré à l'aide d'une fibre optique (Nachet) placée en face de l'électrode de travail. La lumière traverse la buse de la cellule à jet comme indiqué sur la **Fig. II. 2**. L'objectif est placé derrière l'électrode de travail et connecté

à une caméra CCD (Sony XC-ST70). Des images de dimensions  $420\ \mu\text{m} \times 320\ \mu\text{m}$  sont obtenues avec ce dispositif sur une électrode circulaire de 5 mm de diamètre. Comme le montre la **Fig. II. 6**, un faible pourcentage de l'électrode est observé. De façon à rendre les résultats représentatifs de l'ensemble de la surface, un dispositif de déplacement motorisé de la caméra est installé dans le plan de l'électrode. Les images sont enregistrées automatiquement avec un intervalle de temps régulier sur trois zones de la surface à l'aide d'un déplacement piloté par l'ordinateur. Ainsi la caméra enregistre une image à la position 1, se déplace ensuite à la position 2, puis 3. Cet enchaînement est alors répété plusieurs fois pour étudier le processus de germination croissance sur les trois zones observées de l'électrode de travail.



**Fig. II. 6 : Dispositif de positionnement permettant l'observation de trois zones différentes durant la même expérience. La caméra se déplace de la position 1 à la position 2 puis 3 et revient à la position 1. Une séquence dure moins de 30 s.**

La mise au point de l'image se fait avant de commencer l'expérience à l'aide d'un déplacement micrométrique manuel dans l'axe de la caméra. La profondeur de champ de l'objectif est faible ( $<3\ \mu\text{m}$ ) et l'obtention de la netteté sur les trois champs de l'électrode nécessite alors un réglage manuel de la verticalité de l'électrode. La cellule à jet est ainsi fixée sur deux plateaux tournants permettant un réglage micrométrique préalable de la position verticale de l'électrode. Une fois ces réglages effectués, le dépôt d'oxyde métallique peut commencer.

#### II-4.3 Acquisition et exploitation des résultats

##### II-4.3.1 Microbalance à quartz

La microbalance à quartz est un outil de mesure performant dans l'étude des processus de dépôt. Elle permet d'accéder à des informations dynamiques en mesurant *in situ* une variation de masse sur une électrode à partir de la variation de la fréquence de résonance d'un quartz. Son principe est basé sur le fait que la fréquence de résonance d'un cristal quartz varie proportionnellement à de faibles changements de masse et ce dès lors que la variation de masse ne dépasse pas quelques pourcents de la masse du quartz. Une microbalance à cristal de quartz mesure ainsi des masses très faibles en mesurant le changement de fréquence associé d'un cristal.

Tout ajout ou retrait de masse provoque un glissement de la fréquence de résonance. En mesurant cette différence de fréquence  $\Delta f$ , la différence de masse  $\Delta m$  peut être calculée grâce à la relation de Sauerbrey (II. 17) :

$$\Delta f = -\kappa \cdot \Delta m \quad \text{(II. 17)}$$

avec  $\kappa$  une constante qui s'écrit,

$$\kappa = \frac{2f_0^2}{(\rho_q + \mu_q)^{1/2}} \quad [53] \quad \text{(II. 18)}$$

Où  $\Delta f$  : Variation de fréquence en Hertz

$\Delta m$  : Variation de masse par unité de surface

$\rho_q$  : Densité du quartz ( $2,65 \text{ g.cm}^3$ )

$\mu_q$  : Module de cisaillement ( $\text{g.s}^{-2}.\text{cm}^{-1}$ )

$f_0$  : Fréquence fondamentale de résonance du quartz (6 MHz)

La constante  $\kappa$  devient  $5,2.10^7 \text{ Hz.cm}^2$

Le quartz est recouvert d'une fine couche conductrice sur les deux faces permettant ainsi de polariser le côté en contact avec la solution électrolytique et de l'autre côté d'obtenir une surface conductrice pour permettre l'oscillation du quartz [54]. Le quartz ainsi préparé est

excité et vibre autour de sa fréquence de résonance grâce à un oscillateur électronique réalisé au laboratoire. Ce dernier est connecté à un fréquencemètre (Philips) qui est relié à un PC. L'ordinateur enregistre au cours du temps les variations en fréquence qu'il convertit directement en mesure de masse avec la relation (II. 17). La courbe électrogravimétrique s'est révélée être précieuse pour l'étude des processus électrochimiques. Elle donne notamment des informations sur la composition du dépôt formé [55].

#### II-4.3.2 Mesure électrochimique

Deux types de mesures ont été effectuées : les mesures de chronoampérométrie ainsi que les mesures d'impédance. Les mesures de courant sont effectuées par un multimètre (Keithley) alors que les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées par un analyseur de fonction de transfert (Solartron 1250), tous deux connectés à un ordinateur muni d'une interface IEEE.

#### II-4.3.3 Mesure optique

Avant tout traitement numérique de l'image, il convient d'optimiser la qualité de l'image initiale. Plusieurs paramètres d'optimisation de la qualité de l'image doivent être pris en compte :

- Réglage de la netteté : Il est difficile par exemple d'opérer un traitement numérique de netteté d'image alors qu'il est plus aisé de la rendre nette au moment de l'acquisition par un réglage de la position axiale de l'objectif.
- Réglage de l'éclairage : un dispositif a été réalisé de manière à ce que la lumière d'une fibre optique traverse la buse de la cellule à jet conduisant à une lumière directe et homogène sur le champ de mesure. Cette technique évite l'apparition d'ombre sur l'image comme dans le cas d'une lumière incidente, qui gêne considérablement l'analyse ultérieure.
- Choix du grossissement : le grossissement est choisi suffisamment élevé pour observer l'apparition des cristaux dès lors que leur taille atteint une surface supérieure ou égale à  $5 \mu\text{m}^2$ . Lorsqu'on étudie les processus de germination, la définition de la taille d'un

germe est parfois critique. Certains auteurs parlent de germes à l'échelle atomique. Il est clair que l'utilisation d'un objectif de microscope optique n'atteindra pas cette échelle.

La technique consisterait donc à utiliser des objectifs de microscope de grossissement plus élevé que l'objectif x20 afin d'observer des tailles de cristaux plus petites. Un obstacle apparaît alors qui est la profondeur de champ. En effet l'objectif x20 dispose d'une profondeur de champ de 3  $\mu\text{m}$  ce qui permet d'obtenir une image nette pour des cristaux variant en surface mais également sur une épaisseur de 3  $\mu\text{m}$  au cours du temps. Un objectif de grossissement plus important diminue la profondeur de champ. Il permet ainsi d'observer des cristaux de plus petites tailles mais avec une image floue ce qui rend difficile de délimiter notamment le périmètre d'un cristal et d'en étudier par conséquent sa taille.

#### II-4.3.3.1 Acquisition d'images

L'acquisition d'images s'effectue grâce à l'utilisation d'une caméra CCD (Charged Coupled Device) qui dispose d'un capteur de 442370 pixels sur 1/3 de pouce. C'est un capteur monochromatique c'est-à-dire qu'il capte une image avec une gamme de 256 niveaux de gris. Chaque pixel prend donc une valeur sous forme d'un octet compris entre 0 (blanc) et 255 (noir). La taille du fichier sauvegardé est donc de 442000 octets. Une image est enregistrée toutes les 30 secondes sur une période moyenne de 25 min. Chaque expérience effectue un enregistrement de trois zones de l'électrode ce qui nécessite une capacité de mémoire de 60 Mo.

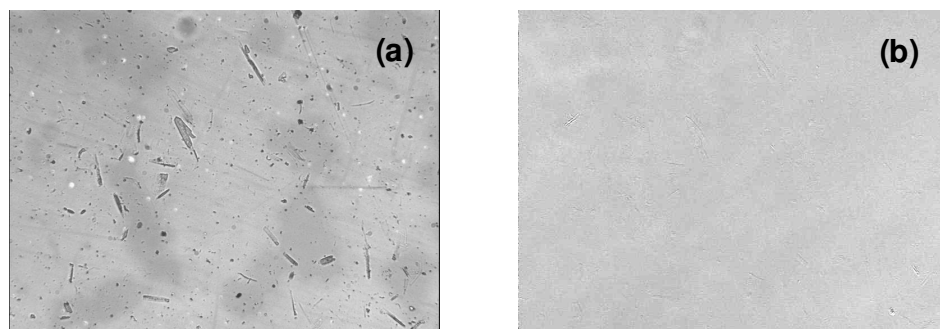
#### II-4.3.3.2 Traitement d'images

Une fois l'image numérisée et enregistrée sur le disque dur de l'ordinateur, le traitement des images peut commencer. Deux étapes essentielles conditionnent ce traitement après avoir optimisé les conditions d'acquisition d'images (**paragraphe II-4.3.2**).

La première étape consiste à améliorer quand cela est possible la qualité des objets à analyser. La technique consiste à diviser l'image enregistrée à  $(t_0 + t)$  par l'image enregistrée à l'instant  $t_0$ , c'est-à-dire sans dépôt. Cette opération conduit à supprimer les imperfections de la surface de l'électrode et à ne garder que l'évolution temporelle de la surface, c'est-à-dire la formation des cristaux et leur croissance. La **Fig. II. 7a** montre la photo de la surface d'un



quartz recouvert d'une double couche chrome-or aux premiers instants  $t = 30$  s alors que le processus de nucléation n'a pas encore commencé. La surface du quartz présente un certain nombre de défauts et de rayures. L'image résultante après division de l'image de la **Fig. II. 7a** prise à l'instant  $t = 30$  s par la première image prise à l'instant  $t = 0$  s est la **Fig. II. 7b**. Le résultat de cette opération a supprimé toutes les imperfections pour ne laisser qu'une surface plane et homogène sans aucun cristal.



**Fig. II. 7: Photo prise, à l'aide d'un objectif x20, de la surface d'un quartz recouvert d'une double couche chrome-or à l'instant  $t = 30$  s.**

**(a) avant division**

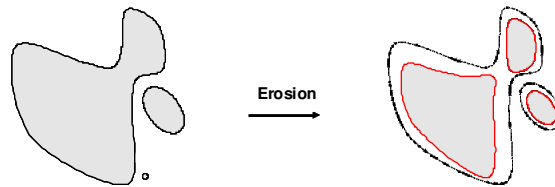
**(b) après division par l'image à  $t = 0$  s.**

Numériquement le logiciel de traitement d'image divise la valeur de l'octet de chaque pixel de l'image ( $t_0 + t$ ) par celle du pixel correspondant à l'image prise à  $t_0$ .

La deuxième étape consiste à binariser l'image afin d'en effectuer une analyse ultérieure. Cette étape transforme chaque pixel de valeur comprise entre 0 et 255 par la valeur 0 ou 1. La valeur 0 correspond à un pixel dont la surface est exempte de cristaux et la valeur 1 à un pixel détecté comme appartenant à un cristal. La difficulté de cette étape réside donc dans le choix du seuillage. Les pixels dont les valeurs de gris sont supérieures au seuil (valeur comprise entre 0 et 255) prennent la valeur de 1 tandis que ceux dont la valeur est inférieure au seuil prennent la valeur 0. Le logiciel de traitement d'images dispose d'un outil capable de déterminer le seuillage de façon automatique. Il trace l'histogramme de l'image qui consiste à représenter la courbe du nombre de pixels (affectés par la même valeur de niveau de gris) en fonction des niveaux de gris. Généralement la courbe est gaussienne passant donc par un pic correspondant au niveau de gris qui affecte le plus grand nombre de pixels. Cette valeur de niveau de gris est utilisée automatiquement comme la valeur seuil de l'image.

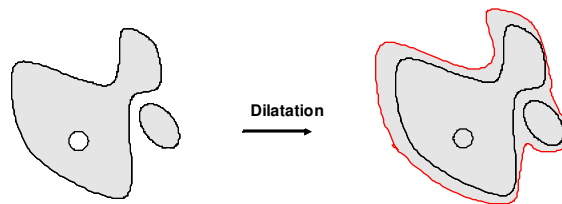
Il est encore possible de transformer une image binarisée en la simplifiant à l'aide d'opérations morphologiques. Le résultat de ces opérations met en évidence les caractéristiques essentielles de l'image mais peut engendrer une perte d'information irréversible. Il existe quatre opérations de transformation morphologique de base :

- L'érosion : La **Fig. II. 8** présente le résultat de la transformation d'une image après une opération d'érosion. Cette opération supprime les petites particules, réduit la taille des autres particules et peut déconnecter certaines particules.



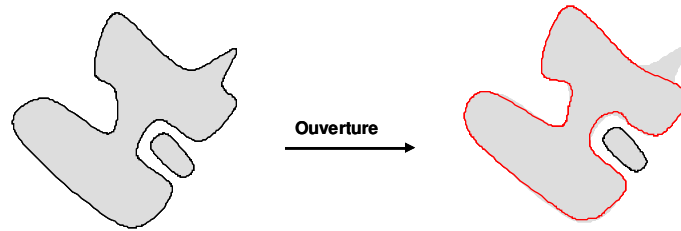
**Fig. II. 8 : Représentation schématique de la transformation d'érosion subie par une image.**

- La dilatation : La **Fig. II. 9** montre que cette opération bouche les petits trous à l'intérieur des particules et les golfes des frontières, augmente la taille des particules et peut connecter certaines particules proches.



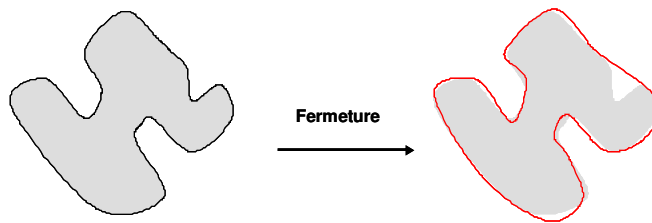
**Fig. II. 9 : Représentation schématique de la transformation de dilatation subie par une image.**

- L'ouverture : cette opération supprime les petites particules, élimine les détails fins du contour en lissant par l'intérieur comme le montre la **Fig. II. 10**.



**Fig. II. 10 : Représentation schématique de la transformation d'ouverture subie par une image.**

- La fermeture : la **Fig. II. 11** présente le résultat d'une opération de fermeture. Cette transformation bouche les trous à l'intérieur des particules, élimine les détails fins du contour en lissant par l'extérieur ; elle peut connecter des particules proches.



**Fig. II. 11 : Représentation schématique de la transformation de fermeture subie par une image.**

A partir de ces opérations de base, trois algorithmes ont été réalisés pour permettre l'analyse des images obtenues : le comptage des germes, la mesure de la surface recouverte de l'électrode et la vitesse croissance d'une particule. Ces trois algorithmes sont présentés en détails en **Annexe I**.

Le comptage des germes est utilisé pour étudier le processus de germination des particules. Cette application consiste à dénombrer la quantité de particules dont la taille est supérieure à  $5 \mu\text{m}^2$  sur chaque image. Il est possible de tracer une courbe représentant la quantité de germes en fonction du temps de manière à observer l'évolution de la germination au cours du temps.

La mesure de la surface recouverte consiste à faire la somme des pixels associés à une particule. Il est ensuite facile de calculer la surface correspondante et ainsi d'en déduire la vitesse de recouvrement de l'électrode au cours du temps.

Enfin la vitesse de croissance d'une particule est une application qui additionne les pixels qui sont associés à un cristal donné préalablement sélectionné. Connaissant le nombre de pixels correspondant à un cristal, il est aisé d'en déduire sa surface. L'évolution de la taille du cristal en fonction du temps nous renseigne sur la vitesse de croissance de la particule étudiée.

# **CHAPITRE III**

## **RÉDUCTION DES IONS NITRATE : UN MOYEN POUR AUGMENTER LE PH INTERFACIAL**

### III-1 Introduction

La réduction de l'oxygène dissous et des ions nitrate sont des étapes qui interviennent dans le processus d'électrocristallisation du ZnO. Ces réactions génèrent des ions hydroxyde à l'interface électrode/solution qui provoquent la précipitation de l'hydroxyde de zinc Zn(OH)<sub>2</sub>. Les travaux réalisés auparavant et résumés au **paragraphe I-3** montrent que la réduction des ions nitrate est un processus complexe dont les produits de réaction sont très dépendants des conditions expérimentales telles que le potentiel appliqué ou la nature du substrat [56].

L'étude que nous avons menée étudie la réduction des ions nitrate afin de mieux comprendre la contribution de cette réaction dans la formation de ZnO. Ce travail va nous aider à optimiser les conditions de concentration et de potentiel optimales pour l'étude des mécanismes de germination croissance du ZnO par couplage de mesures électrochimiques et optiques.

Ce chapitre se divise en deux parties.

Dans un premier temps nous avons cherché à mettre en évidence les systèmes électrochimiques qui contribuent à la formation de Zn(OH)<sub>2</sub>. Cette première approche aboutie à l'optimisation du potentiel appliqué pour permettre une production suffisante d'ions hydroxyde sans dégagement gazeux.

Une seconde approche s'intéresse à l'influence de la présence des ions nitrate sur la réduction cathodique de l'oxygène dissous. Pour cela, nous avons effectué des diagrammes d'impédance électrochimique dans le domaine de potentiel correspondant à la première vague de réduction de l'oxygène.

### III- 2 Voltamétrie linéaire

Améliorer les conditions expérimentales de production d'ions hydroxyde nécessite la connaissance du potentiel des réactions qui génèrent ces ions. La **Fig. III. 1a** présente les courbes densité de courant-potentiel pour des solutions de concentration en nitrate de potassium (KNO<sub>3</sub>) variant de 0 à 1 M. Un électrolyte support, ici 0,1 M de chlorure de potassium (KCl) est ajouté à la solution ne contenant pas d'ions nitrate afin d'assurer la conductivité. Ces mesures ont été réalisées en présence d'oxygène dissous.

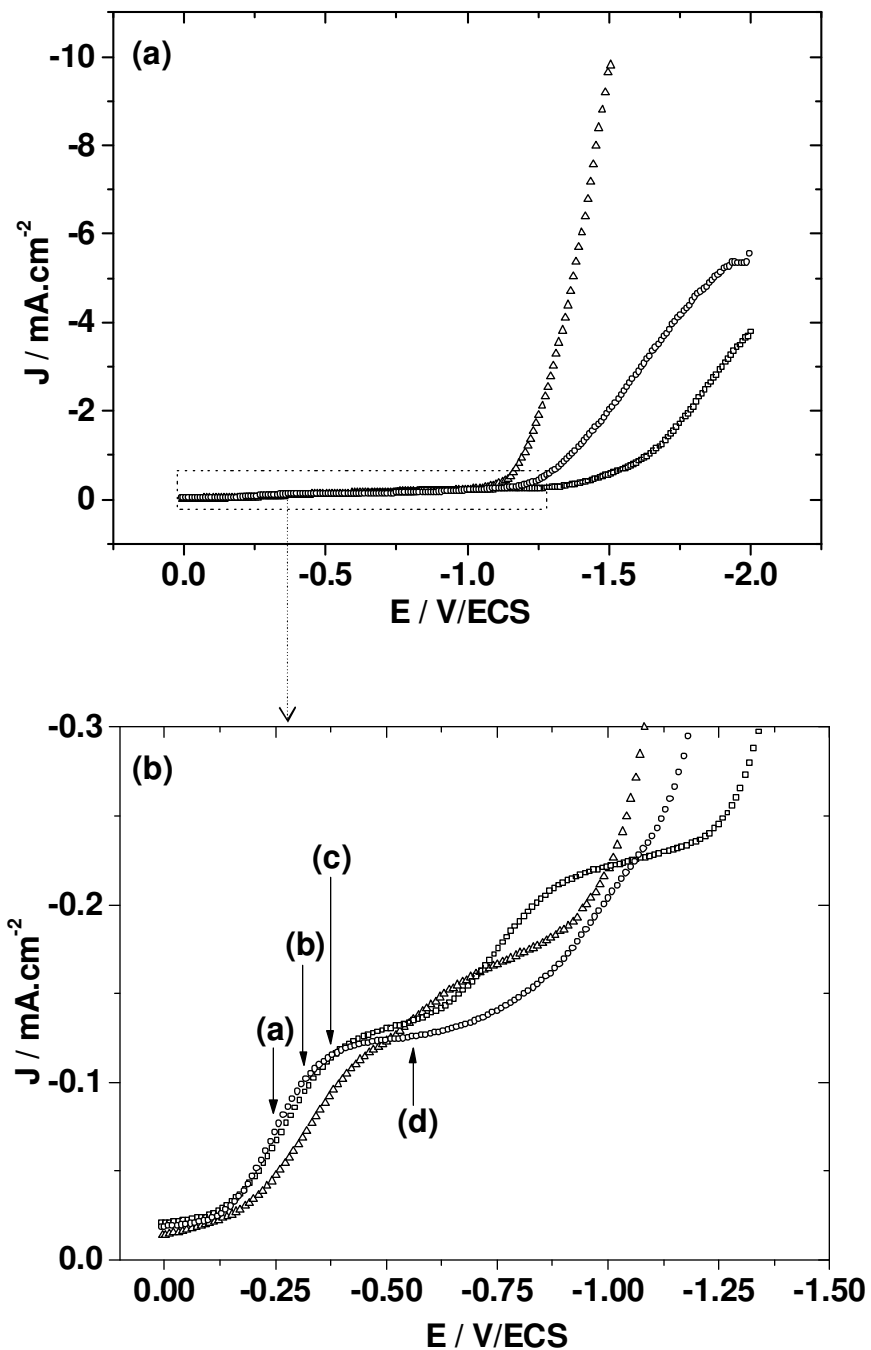


Fig. III. 1a : Courbe densité de courant-potential à l'état stationnaire sur une électrode à disque tournant d'or. ( $\square$ ) 0,1M KCl, ( $\circ$ ) 0,1 M  $\text{KNO}_3$  et ( $\triangle$ ) 1M  $\text{KNO}_3$ , vitesse de rotation  $\Phi = 1000 \text{ rpm}$ , vitesse de balayage =  $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Fig. III. 1b : Agrandissement de la zone en pointillée de la Fig. III. 1a. Les lettres (a)-(d) correspondent aux potentiels de mesure des diagrammes d'impédance dans une solution de 0,1M  $\text{KNO}_3$  (Fig. III. 4).

Les trois courbes voltampérométriques observées (**Fig. III. 1a**) présentent une importante augmentation de la densité de courant à fort potentiel cathodique. En absence d'ions nitrate, l'augmentation de la densité de courant commence à un potentiel de  $E = -1,25$  V/ECS. L'augmentation de la densité de courant est due à la réduction de l'eau décrite par les réactions (**I. 7**) et (**I. 8**). Dans le cas de solution contenant des ions nitrate, l'augmentation de la densité de courant est plus rapide et apparaît à des potentiels cathodiques moins élevés lorsque la concentration en ions nitrate augmente. Ces différences s'expliquent par la présence du courant de réduction des ions nitrate qui apparaît dans la même région de potentiel que celui de la réduction de l'eau.

La **Fig. III. 1b** correspond à un agrandissement de la zone en pointillé présentée sur la **Fig. III. 1a**. Il est bien connu que ce domaine de potentiel correspond à la réduction de l'oxygène. L'agrandissement permet de mieux visualiser le mécanisme en deux étapes de la réduction de l'oxygène dissous. Deux densités de courant limite sont clairement observées en absence d'ions nitrate à  $E = -0,5$  V/ECS et  $E = -0,9$  V/ECS et qui correspondent aux deux étapes du mécanisme de la réduction de l'oxygène (**I. 5**) et (**I. 6**).

Dans le domaine de potentiel compris entre  $E = 0$  V/ECS et  $E = -0,5$  V/ECS la courbe voltampérométrique de la solution à  $0,1$  M  $\text{KNO}_3$  présente une parfaite similitude avec celle de la solution à  $0,1$  M  $\text{KCl}$ . A faible concentration, les ions nitrate n'influencent pas la première étape de réduction de l'oxygène. Pour des valeurs de potentiel comprises entre  $E = -0,5$  V/ECS et  $E = -1$  V/ECS et en présence de  $0,1$ M  $\text{KNO}_3$ , la densité de courant est inférieure à celle mesurée en absence d'ions nitrate. Pour la solution contenant  $1$ M de  $\text{KNO}_3$ , la diminution de la densité de courant débute à partir d'une faible valeur de potentiel cathodique  $E = -0,15$  V/ECS. En présence d'ions nitrate le plateau de diffusion de la seconde étape de réduction de l'oxygène dissous devient difficilement observable notamment en présence d'une concentration élevée en ions nitrate ( $1$  M). Ce comportement peut être attribué à deux processus. La diminution du courant peut être due à une diminution de la surface active de l'électrode de travail provoquée par une adsorption d'espèces et/ou à une modification de la cinétique de réduction de l'oxygène dissous en présence d'ions nitrate.

A partir de  $E = -1,15$  V/ECS et pour une solution de  $0,1$  M  $\text{KNO}_3$ , la valeur de la densité de courant est supérieure à celle mesurée en présence d'oxygène seul, cette augmentation est attribuée à la réduction des ions nitrate selon la réaction (**I. 9**).

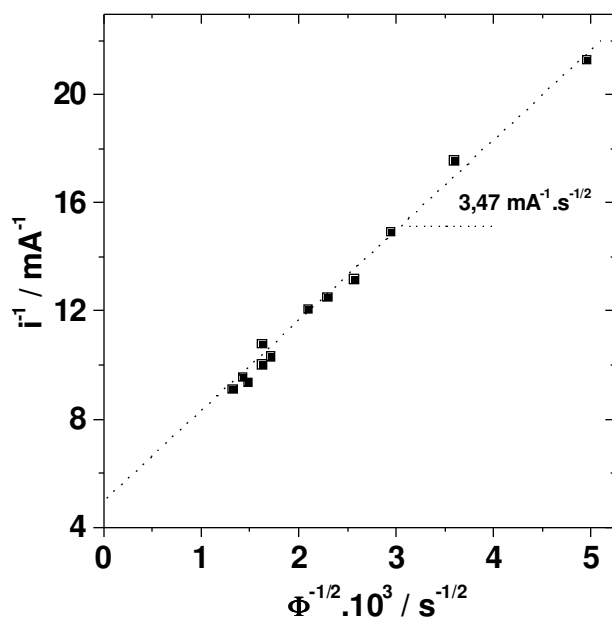
Les comportements voltampérométriques des trois solutions peuvent être résumés comme suit : dans le domaine de potentiel correspondant à la réduction de l'oxygène dissous et en



présence d'ions nitrate, la densité de courant est inférieure à celle observée pour une solution contenant uniquement de l'oxygène. De plus le second plateau de diffusion de la réduction de l'oxygène est de moins en moins observable lorsque la concentration des ions nitrate devient importante. Ces deux phénomènes sont d'autant plus marqués que la concentration en ions nitrate augmente. Nous proposons deux hypothèses pour justifier ces observations sans pour autant en privilégier une par rapport à l'autre : l'adsorption d'espèces à la surface de l'électrode de travail et/ou une modification de la cinétique de réduction de l'oxygène dissous. A partir d'une valeur de potentiel de  $E = -1,15$  V/ECS pour la solution de 0,1 M de  $\text{KNO}_3$  et de  $E = -1$  V/ECS pour la solution de 1 M de  $\text{KNO}_3$ , la réduction des ions nitrate génère une augmentation de courant.

Par ces mesures, la présence de la réduction des ions nitrate est confirmée. Cependant la littérature montre que la réduction des ions nitrate est contrôlée par le transport de matière. Or aucun plateau de diffusion n'est observable dans ce domaine de potentiel sans doute dû au courant de réduction de l'eau qui se surajoute. Afin de vérifier le comportement diffusionnel de la réduction des ions nitrate, une étude à l'aide d'une électrode tournante est effectuée.

### III-3 Koutecky-Levich



**Fig. III. 2: Courbe de Koutecky-Levich sur une électrode à disque tournant d'or. Solution de 0,1 M  $\text{KNO}_3$  désaérée. Le potentiel appliqué est de  $E = -1,1$  V / ECS.**

La **Fig. III. 2** représente la courbe de Koutecky-Levich (**cf. II-3.1**) c'est à dire l'inverse du courant de réduction mesuré en fonction de l'inverse de la racine carré de la vitesse de rotation  $\Phi$ . Les mesures de densité de courant sont enregistrées au potentiel de réduction des ions nitrate fixé à  $E = -1,1$  V/ECS. La solution à  $0,1$  M  $\text{KNO}_3$  est désoxygénée par bullage d'azote gazeux.

Une droite ne passant pas par l'origine est observée, ce résultat conduit à utiliser l'équation de Koutecky-Levich (**II. 3**). Le courant faradique peut s'écrire comme suit :

$$i_{\text{NO}_3^-} = \frac{1}{i_{\text{kNO}_3^-}^{-1} + i_{\text{LNO}_3^-}^{-1}} \quad \text{(III. 1)}$$

$i_{\text{NO}_3^-}$  : Courant de réduction des ions nitrate

$i_{\text{kNO}_3^-}$  : Contribution cinétique au courant de réduction des ions nitrate

Ordonnée à l'origine de la droite de Koutecky-Levich

$i_{\text{LNO}_3^-}$  : Contribution diffusionnelle au courant de réduction des ions nitrate

A partir de la valeur de la pente de la droite expérimentale et de l'expression du coefficient de Levich, il est possible de retrouver la valeur du coefficient de diffusion de l'espèce réactive.

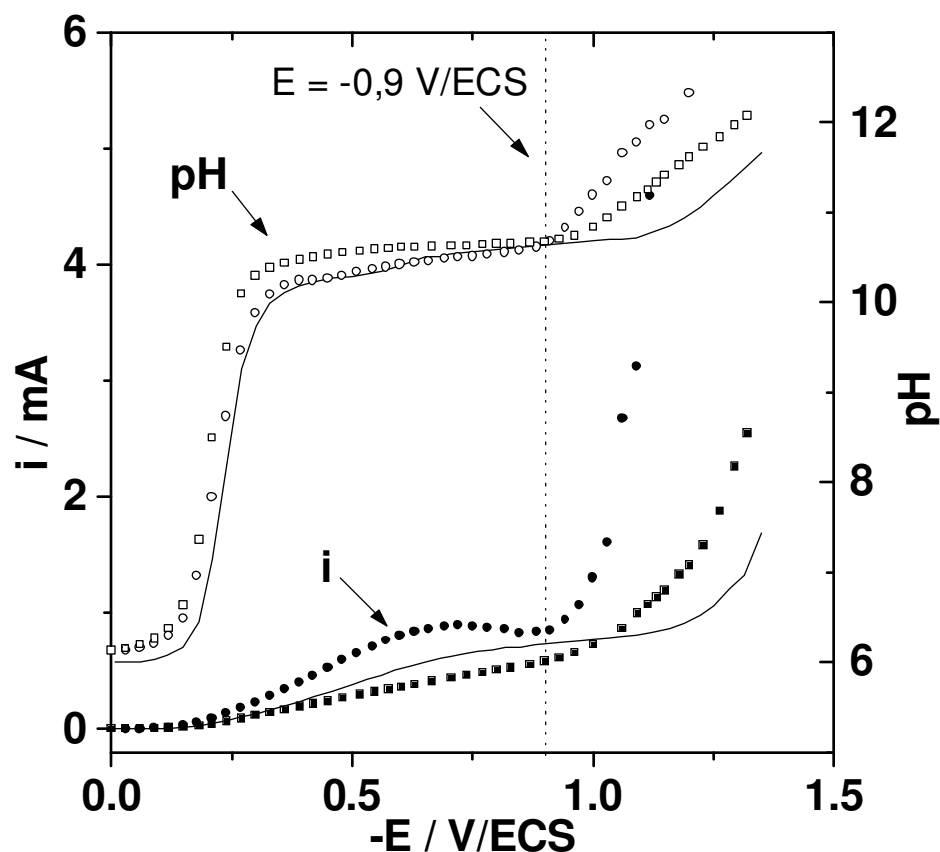
En prenant  $n = 2$ ,  $F = 96500$  C,  $A = 0,2$   $\text{cm}^2$ ,  $\nu = 0,01$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , on trouve :

$$D = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{K}{0,62nFA\nu^{-1/6}C_{\text{NO}_3^-}}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

La valeur du coefficient de diffusion obtenue expérimentalement est proche de la valeur donnée dans la littérature [57] pour les ions nitrate qui est de  $D_{\text{NO}_3^-} = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . La réduction des ions nitrate est conformément à la littérature un processus mixte contrôlé par le transport de matière et par la cinétique de réduction des ions nitrate au potentiel de  $E = -1,1$  V/ECS.

Dans une deuxième étape, notre travail a consisté à mesurer simultanément le pH interfacial et les valeurs de courant.

### III-4 pH interfacial



**Fig. III. 3 :** Courbes courant-potential (—) 0,1M  $K_2SO_4$  (■) 0,1M  $KNO_3$  (●) 1M  $KNO_3$  et courbes pH interfacial-potential (—) 0,1M  $K_2SO_4$  (□) 0,1M  $KNO_3$  (○) 1M  $KNO_3$ .

La **Fig. III. 3** présente les courbes courant-potential et pH interfacial-potential de trois solutions en milieu aéré et contenant des concentrations en ions nitrate variant entre 0 et 1M. L'électrode de travail est une grille d'or et les mesures ont été réalisées à débit nul contrairement aux résultats obtenus précédemment sous convection contrôlée. Dans ces conditions, nous observons une reproductibilité médiocre sur les mesures de courant stationnaire dans un domaine de potentiel correspondant à la réduction de l'oxygène. En effet le courant de réduction de l'oxygène limité par le transport de matière est mesuré sur une

grille d'or où la convection naturelle est prédominante. Néanmoins pour des potentiels plus cathodiques que  $E = -1 \text{ V/ECS}$ , dans le domaine de potentiel où le courant est plus élevé, l'allure des courbes de courant est similaire à celle que nous avons observé à la **Fig. III. 1b**.

L'observation de la **Fig. III. 3** montre que le pH interfacial de la solution ne contenant pas d'ions nitrate augmente d'une valeur proche de 6 qui représente la valeur du pH en solution jusqu'à 10,7 pour un potentiel de  $E = -0,9 \text{ V/ECS}$  correspondant au plateau de réduction de l'oxygène. Le pH interfacial augmente ensuite de manière drastique à partir de  $E = -1,25 \text{ V/ECS}$ , cette augmentation est attribuée à la réduction de l'eau qui débute à ce potentiel selon les réactions **(I. 7)** et **(I. 8)**. Ce résultat est similaire à ceux obtenus au cours d'une étude réalisée précédemment au laboratoire sur l'évolution du pH local d'une solution de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) [45].

Dans un domaine de potentiel compris entre  $E = 0 \text{ V/ECS}$  et  $E = -0,9 \text{ V/ECS}$ , les valeurs de pH local pour les trois solutions testées sont sensiblement identiques. Dans cette zone de potentiel, seule la réduction de l'oxygène dissous contribue à l'augmentation du pH interfacial. A partir de  $E = -0,9 \text{ V/ECS}$  et en présence d'ions nitrate le pH local augmente à nouveau alors qu'il est constant jusqu'à un potentiel de  $E = -1,25 \text{ V/ECS}$  en présence d'oxygène seul. A partir de ce potentiel, la réaction de réduction des ions nitrate **(I. 9)** doit être prise en compte, ceci est confirmé par une augmentation du pH plus rapide pour des concentrations en ions nitrate plus élevées.

Ainsi en présence d'une concentration de 0,1 M en  $\text{KNO}_3$  et en milieu aéré, un pH interfacial entre 10,7 et 11,8 est mesuré dans un domaine de potentiel compris entre  $E = -0,9 \text{ V/ECS}$  et  $E = -1,2 \text{ V/ECS}$ . De telles valeurs de pH interfacial ne peuvent pas être atteintes uniquement en présence d'oxygène dissous sous pression atmosphérique et sans faire intervenir la réduction de l'eau génératrice de bulles.

### III-5 Spectroscopie d'impédance électrochimique

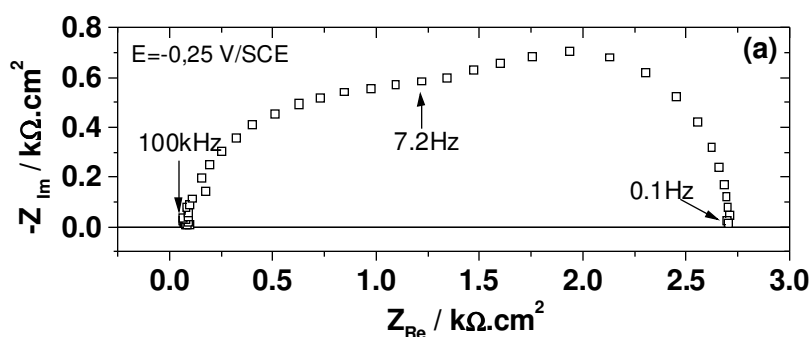
Afin d'approfondir l'étude du mécanisme de réduction des ions nitrate, des mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées.

Les **Fig. III. 4** présentent les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist à différentes valeurs de potentiel pour une solution de 0,1M  $\text{KNO}_3$ . Les mesures ont été effectuées dans le domaine de potentiel correspondant à la première étape de la réduction de l'oxygène dissous où la contribution de la réduction des ions nitrate n'est pas encore observée en voltampérométrie ou par les mesures du pH local.

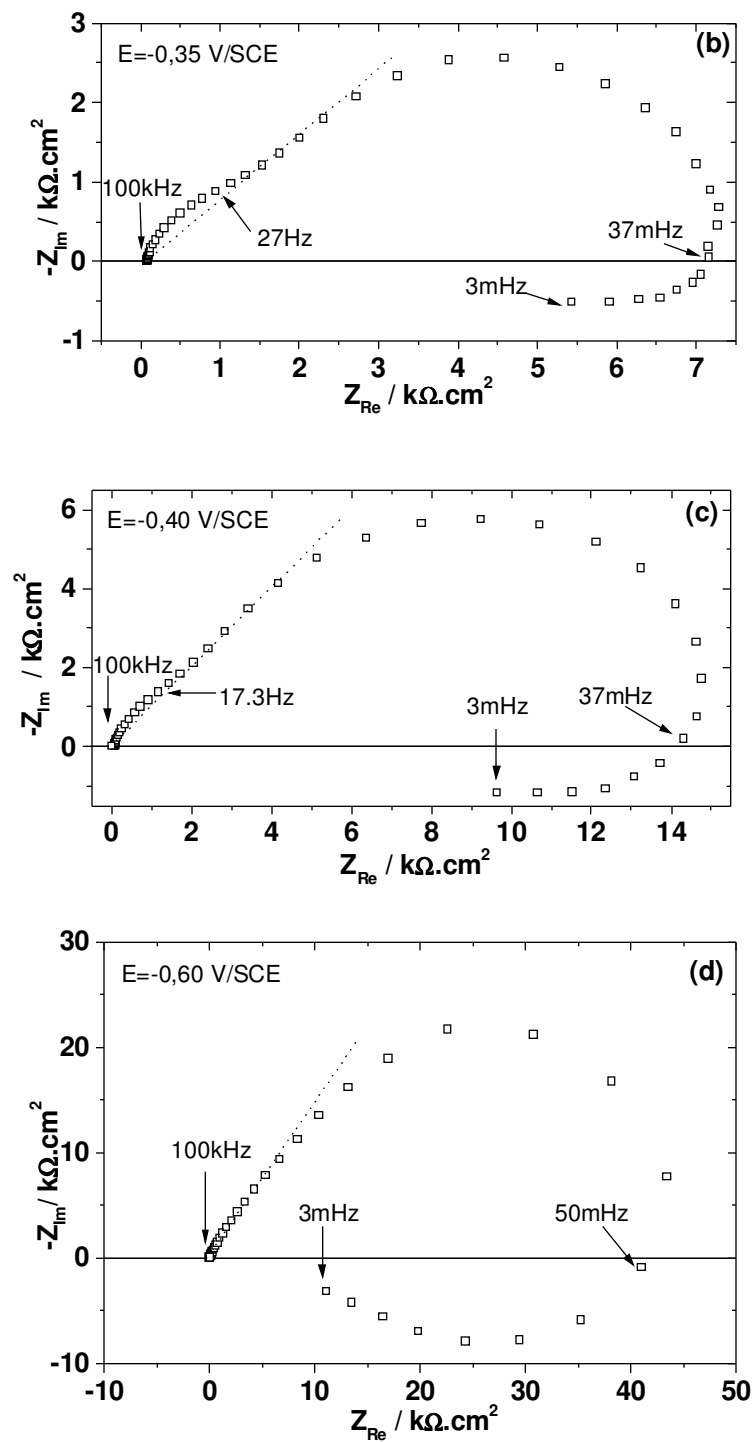
La valeur des potentiels de mesure des diagrammes d'impédance est notée sur la **Fig. III. 1b**. Les expériences ont été réalisées à l'aide d'une électrode à disque tournant afin de contrôler la convection au voisinage de l'électrode.

Les **Fig. III. 4** montrent la présence de deux boucles capacitives, une troisième réponse inductive apparaît lorsque le potentiel atteint des valeurs cathodiques supérieures à  $E = -0,35$  V/ECS. L'observation des boucles capacitives montre que l'amplitude de la boucle haute fréquence (HF) diminue fortement lorsque le potentiel se rapproche du plateau de la première vague de réduction de l'oxygène au profit d'une boucle capacitive basse fréquence (BF) de plus en plus grande.

La **Fig. III. 4a** est le diagramme d'impédance de la solution à 0,1M de  $KNO_3$  mesuré à  $E = -0,25$  V/ECS correspondant au début de la réduction de l'oxygène dissous. Cette courbe présente deux boucles capacitives avec des constantes de temps distinctes. Conformément à de nombreuses études concernant le processus de réduction de l'oxygène, la réponse HF est attribuée au processus de transfert de charge de la réduction de l'oxygène. Le processus BF est mieux identifié sur la **Fig. III. 4b** où la partie HF de la boucle capacitive BF tend vers une droite qui forme un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des réels. En accord avec le contrôle de la diffusion sur la réduction de l'oxygène, cette réponse est attribuée au processus de transport de matière de l'oxygène du sein de la solution vers l'électrode.



**Fig. III. 4 :** Diagrammes d'impédance en mode Nyquist d'une solution de 0,1M  $KNO_3$ . Vitesse de rotation  $\Phi = 1000$  rpm et potentiel (a)  $E = -0,25$  V/ECS.



**Fig. III. 4 : Diagrammes d'impédance en mode Nyquist d'une solution de 0,1M KNO<sub>3</sub>.  
Vitesse de rotation  $\Phi = 1000 \text{ rpm}$ .**

(b)  $E = -0,35 \text{ V/ECS}$

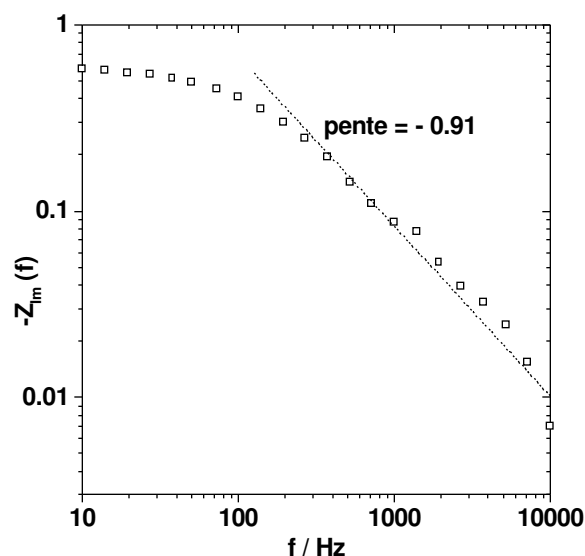
(c)  $E = -0,40 \text{ V/ECS}$

(d)  $E = -0,60 \text{ V/ECS}$ .

### III-5.1 Etude de la partie haute fréquence

Les mesures HF des diagrammes d'impédance ne correspondent pas au comportement d'une capacité pure. Une valeur de la phase inférieure à  $90^\circ$  a été observée ce qui sous entend la présence d'un CPE (Constant Phase Element) dans le modèle du circuit électrique équivalent, ce qui se traduit par une distribution de la constante de temps. L'expression de l'impédance d'un CPE s'exprime selon la relation (II. 12) où  $\alpha$  et  $Q$  sont deux paramètres caractéristiques qui peuvent être déterminés graphiquement. Ainsi, l'impédance faradique HF correspondant au processus cinétique de la réduction de l'oxygène est une résistance de transfert de charge en parallèle avec un CPE.

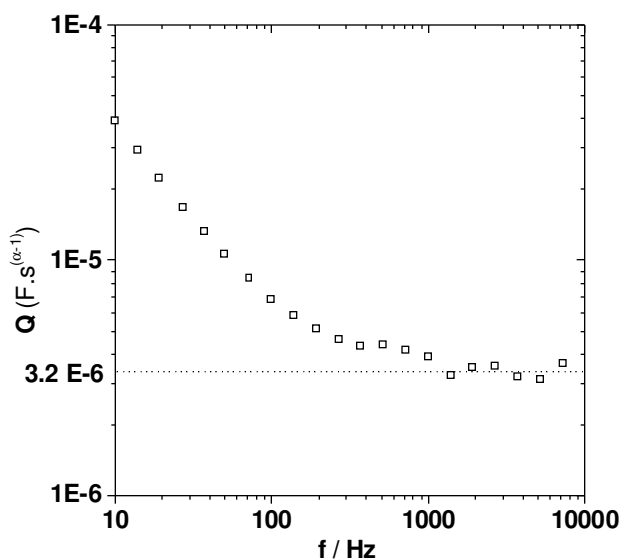
La **Fig. III. 5** montre l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance HF en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques de la **Fig. III. 4a** [46]. La pente de la droite en pointillé représentée au très haute fréquence est égale à  $-\alpha$  [46] en accord avec l'équation (II. 12). Dans le cas d'une capacité pure, une pente de valeur -1 serait obtenue.



**Fig. III. 5 :** Représentation de la partie imaginaire de l'impédance de la Fig. III. 4a en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques.

Le paramètre  $Q$  peut être calculé à partir de la valeur de  $\alpha$  obtenue ci-dessus en utilisant la relation (II. 13).

La **Fig. III. 6** présente les valeurs de  $Q$  en fonction de la fréquence en coordonnées log-log. Les valeurs de  $Q$  tendent en HF vers une valeur constante de  $3,2 \cdot 10^{-6} \mu\text{Fs}^{(\alpha-1)}$  dans les conditions expérimentales de la **Fig. III. 4a**.



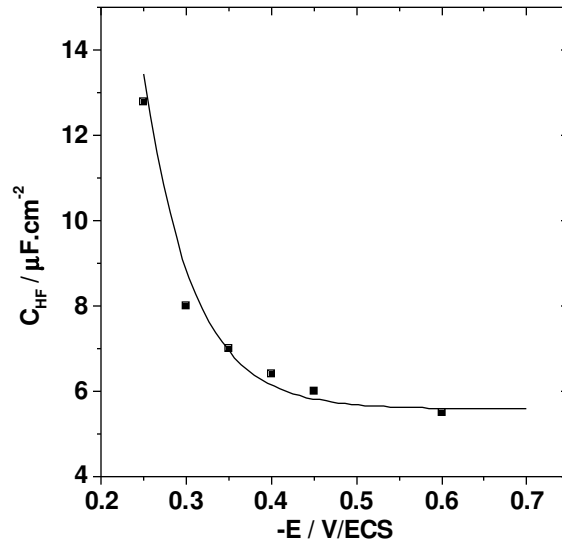
**Fig. III. 6:** Représentation des valeurs de  $Q$ , calculées à partir des données de la **Fig. III. 4a**, en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques. Les valeurs de  $Q$  sont calculées à partir de la relation (II. 13).

Selon Brug *et al.* [47], la valeur moyenne de la capacité  $C_{\text{HF}}$  peut être calculée à l'aide de la relation (II. 14) en utilisant les paramètres  $\alpha$  et  $Q$  du CPE obtenus graphiquement. Les **Fig. III. 4a-d** montrent que la valeur de la résistance de transfert de charge est très supérieure à la résistance d'électrolyte. L'inverse de la résistance de transfert de charge devient alors négligeable devant l'inverse de la résistance d'électrolyte. En prenant en compte cette approximation l'équation (II. 14) devient :

$$C_{\text{HF}} = R_e^{(1-\alpha)/\alpha} \cdot Q^{1/\alpha} \quad (\text{III. 2})$$

Les valeurs de la capacité HF sont représentées en fonction du potentiel sur la **Fig. III. 7**.



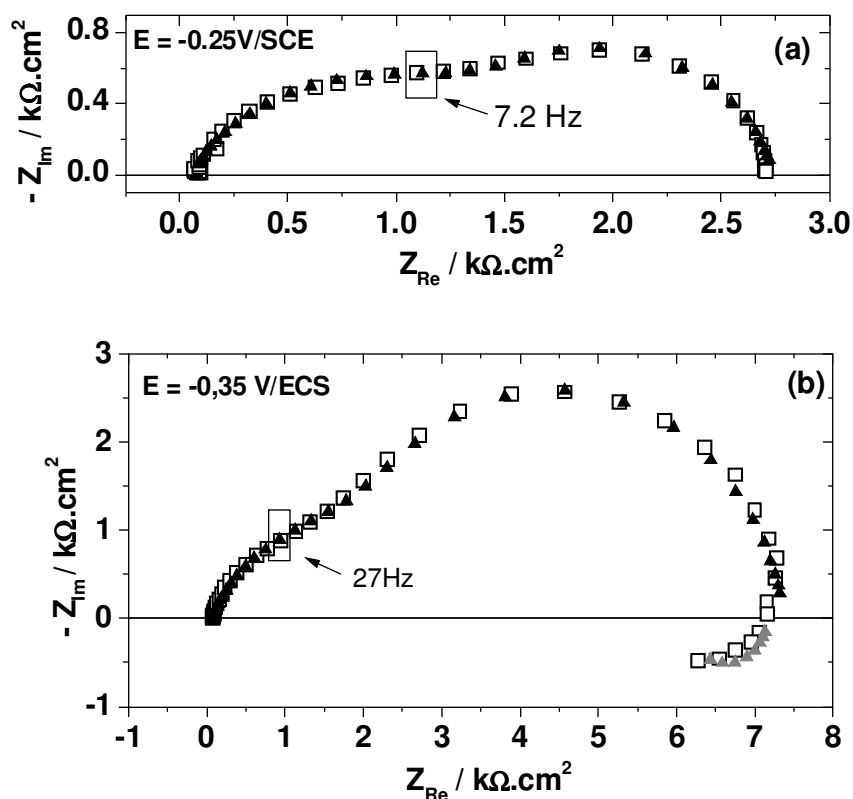


**Fig. III. 7: Représentation de la capacité  $C_{HF}$  en fonction du potentiel.  $C_{HF}$  est calculée à partir de l'équation (III. 2).**

Pour des potentiels faiblement cathodiques, la valeur de la capacité est en accord avec celle d'une double couche, sachant que ces valeurs sont généralement comprises entre 10 et 100  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Quand le potentiel varie vers des valeurs plus cathodiques, la valeur de  $C_{HF}$  chute rapidement pour atteindre une limite proche de 5,6  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ce résultat n'est pas conforme à nos prévisions, en effet l'étude de la réduction de l'oxygène seul n'a pas révélé de variation de  $C_{HF}$  avec le potentiel. Il est bien connu que la  $C_{HF}$  est directement proportionnelle à la surface active de l'électrode. Une première approche explique la diminution de  $C_{HF}$  par la présence d'espèces adsorbées à l'électrode à l'origine du blocage partielle de la surface active pour la réduction de l'oxygène. L'hypothèse de la présence d'espèces adsorbées est confirmée par une boucle inductive en mesure d'impédance qui apparaît à partir de  $E = -0,35 \text{ V/ECS}$ , potentiel où  $C_{HF}$  chute.

### III-5.2 Etude de la partie basse fréquence

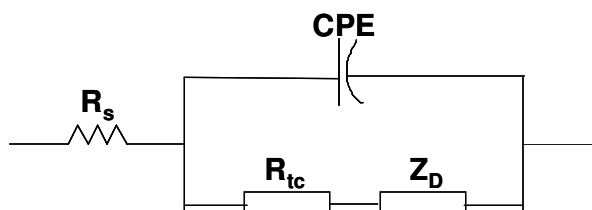
La **Fig. III. 8a** montre les diagrammes d'impédance expérimental et théorique à  $E = -0,25 \text{ V/ECS}$  correspondant à deux boucles capacitives sans la contribution inductive.



**Fig. III. 8:** Diagrammes d'impédance expérimentaux et théoriques dans le plan de Nyquist d'une solution de 0,1M  $\text{KNO}_3$ ,  $\Phi = 1000\text{rpm}$  et (a)  $E = -0,25 \text{ V/ECS}$  (b)  $E = -0,35 \text{ V/ECS}$ .

(□) diagramme expérimentale      (▲) diagramme théorique

Le diagramme d'impédance théorique de la **Fig. III. 8a** est ajusté en utilisant le circuit équivalent de la **Fig. III. 9** décrivant le mécanisme de réduction de l'oxygène.



**Fig. III. 9 :** circuit électrique équivalent du diagramme d'impédance de la **Fig. III. 4a**.

On retrouve le processus cinétique HF de réduction d'oxygène décrit précédemment, caractérisé par un CPE en parallèle avec  $R_{tc}$ . La partie BF de l'impédance est représentée par l'impédance  $Z_D$  en série avec  $R_{tc}$  qui identifie le processus de diffusion de l'oxygène de la solution vers la surface de l'électrode.

L'impédance de diffusion  $Z_D$  s'exprime selon l'équation **(III. 3)** dans le cas d'une diffusion semi-infinie.

$$Z_D = R_D \frac{\text{th}(\delta\sqrt{j\omega/D})}{\sqrt{j\omega D}} \quad \text{(III. 3)}$$

$\delta$  représente l'épaisseur de la couche de diffusion ( $\mu\text{m}$ ) et  $R_D$  ( $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ ) la résistance de diffusion et  $D$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dissous ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Pour une valeur de potentiel de  $E = -0,25$  V/ECS, les diagrammes théoriques et expérimentaux se superposent parfaitement fréquence à fréquence dans tout le domaine de fréquences étudiées, conduisant à obtenir avec une bonne précision, des paramètres caractéristiques du processus de réduction de l'oxygène. Notons que pour des potentiels cathodiques plus élevés, la présence d'une boucle inductive influence peu les paramètres ajustés à partir du modèle électrique capacitif présenté **Fig. III. 9**. Ainsi la **Fig. III. 8b** montre une fois de plus un très bon accord entre l'impédance expérimentale capacitive et l'impédance ajustée capacitive à partir du modèle de la **Fig. III. 9**.

Les paramètres d'ajustement associés aux différents diagrammes d'impédance mesurés dans la domaine de potentiel compris entre  $E = -0,25$  V/ECS à  $E = -0,6$  V/ECS sont rassemblés dans le **Tableau III. 1**.

E / V/SCE	-0,25	-0,3	-0,35	-0,4	-0,45	-0,6
$R_e / \Omega$	86	73	82	81	95	75
$Q \cdot 10^{-6} / F \cdot s^{(1-\alpha)}$	3,2	6,0	7,5	7,5	9,3	20,0
$\alpha$	0,91	0,85	0,82	0,80	0,78	0,70
$/ k\Omega$	1,2	1,1	1,0	0,1		
$R_D / k\Omega$	2,5	4	10	16	21	49
$(\delta^2/D) / s$	0,31	0,30	0,31	0,35	0,29	0,30
$C_{HF} / \mu F \cdot cm^{-2}$	12,8	8,0	7,0	6,4	6,0	5,6

**Tableau III. 1 : Valeurs des paramètres ajustés des boucles capacitives de l'impédance de la réduction de l'oxygène.**

Dans le domaine de potentiel étudié, la résistance de solution varie légèrement de façon aléatoire. Ce paramètre est dépendant de la configuration géométrique de la cellule électrochimique et de la concentration en ions de la solution. La reproductibilité de ces deux facteurs est maîtrisée, en revanche la température n'est pas régulée au cours des expériences. Les légères fluctuations de la résistance d'électrolyte observées peuvent être expliquées par des variations de la température ambiante.

Les paramètres  $Q$  et  $\alpha$  caractéristiques d'un CPE ont déjà été étudiés précédemment, leur détermination graphique à l'aide des **Fig. III. 5** et **Fig. III. 6** a conduit à calculer la valeur de  $C_{HF}$ . Les valeurs de  $Q$  et de  $\alpha$  qui sont reportées dans **Tableau III. 1** sont obtenues quant à elles à l'aide de la méthode d'ajustement matricielle utilisant le circuit électrique équivalent de la **Fig. III. 9**, c'est-à-dire prenant en compte l'impédance de diffusion BF. Les résultats montrent un très bon accord entre les deux méthodes de détermination de  $\alpha$  et  $Q$ . Il est intéressant de noter que contrairement à la valeur de  $C_{HF}$ , le paramètre  $Q$  augmente avec le potentiel cathodique ce qui inverse l'interprétation sur l'évolution de la surface active. Afin de prendre en compte l'évolution correcte de la capacité, il est essentiel de la calculer en tenant compte des deux différents paramètres  $Q$  et  $\alpha$ .

L'ajustement des courbes d'impédance conduit à déterminer la valeur de la résistance de transfert de charge correspondant à la réduction de l'oxygène. Les valeurs reportées dans le **Tableau III. 1** montre que  $R_{tc}$  diminue fortement lorsque le potentiel se rapproche du premier

plateau de réduction de l'oxygène (**Fig. III. 2b**). Ce résultat, conforme aux prévisions attendues se traduit par une diminution de l'amplitude de la boucle HF sur les diagrammes d'impédance. La boucle HF devient difficilement observable pour des valeurs potentiels de  $E = -0,40$  V/ECS et  $E = -0,60$  V/ECS. (**Fig. III. 8c** et **Fig. III. 8d**).

La résistance de diffusion caractéristique du processus BF de l'impédance est ajustée avec la même procédure. En accord avec un rapprochement du potentiel vers un plateau de diffusion, la résistance de diffusion  $R_D$  augmente comme le montre les valeurs reportées dans le **Tableau III. 1**. Notons que le potentiel le plus cathodique étudié par impédance électrochimique se situe sur le premier plateau de réduction de l'oxygène (**Fig. III. 2b**). Diard *et al.* [58] ont montré qu'il était toutefois possible d'effectuer des mesures d'impédance pour des potentiels avoisinant un plateau de diffusion, où une modulation sinusoïdale de potentiel génère une variation très faible du courant faradique. Ils observent pour un système réversible  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ , les mêmes évolutions de  $R_D$  et de  $R_{ic}$  avec le potentiel que celles obtenues dans notre cas.

Ainsi pour un système quasi réversible comme la réduction de l'oxygène dissous, les mesures d'impédance montrent que lorsque le potentiel appliqué est très proche du plateau de diffusion, la résistance de transfert de charge devient négligeable devant la résistance de diffusion. Le circuit équivalent devient alors une résistance  $R_D$  en parallèle avec une capacité ou un CPE. En particulier, pour les potentiels de  $E = -0,45$  V/ECS et  $E = -0,6$  V/ECS, la résistance  $R_{ic}$  trop faible n'a pas pu être estimée par la procédure d'ajustement. Ce résultat surprenant est à l'origine de l'augmentation sur la **Fig. III. 4d** de l'angle de la droite de Warburg, situé normalement à  $45^\circ$ . En effet, la présence du CPE en parallèle avec la résistance  $R_D$  déforme la boucle de diffusion pour ressembler à un demi-cercle.

Enfin, le **Tableau III. 1** reporte les valeurs ajustées de la constante de temps  $\delta^2/D$  de la boucle diffusionnelle. Cette valeur est sensiblement constante dans le domaine de potentiel étudié en accord avec les prévisions. En effet, ce coefficient proportionnel à l'épaisseur de la couche de diffusion n'est influencé que par la convection. La valeur connue du coefficient de diffusion  $D_{O_2} = 2.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  [57] conduit à calculer l'épaisseur  $\delta = 25 \text{ }\mu\text{m}$  de la couche de diffusion. A partir de l'expression du courant de Levich (**III. 4**), l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$  a été recalculée à l'aide de la valeur du courant limite de diffusion de l'oxygène dissous (**Fig. III. 1b**)  $i_L = 240 \text{ }\mu\text{A}$ .

$$i_L = \frac{nFAD_{O_2}C_{O_2}^\infty}{\delta} \quad (\text{III. 4})$$

Ainsi,

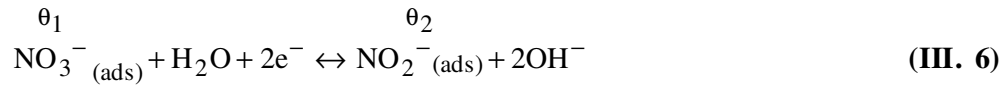
$$\delta = \frac{nFAD_{O_2}C_{O_2}^\infty}{i_L} = 30\mu\text{m}$$

Ces valeurs sont très proches et conformes à la valeur obtenue pour des vitesses de rotation d'électrode similaire dans des travaux précédents. Ce résultat permet de confirmer le modèle proposé caractérisant le processus de réduction de l'oxygène. Mais ce mécanisme n'explique pas la présence d'une boucle inductive lorsque le potentiel cathodique atteint  $E = -0,35$  V/ECS.

Cette réponse supplémentaire traduit l'existence d'un processus d'adsorption à la surface du substrat en accord avec l'hypothèse émise précédemment pour justifier la diminution du courant et de la capacité en présence d'ions nitrate pour des potentiels compris entre  $E = -0,5$  V/ECS et  $E = -1$  V/ECS. Néanmoins cette boucle inductive dont l'amplitude augmente avec le potentiel cathodique apparaît à des potentiels où aucune influence sur le courant de réduction des ions nitrate n'est encore observée.

Pour tenter d'interpréter ce phénomène, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de réduction des ions nitrate proposés dans la littérature. Plusieurs équipes se sont penchées sur l'étude du mécanisme de la réduction des ions nitrate. De Vooy *et al.* [56] ont proposé un mécanisme faisant intervenir deux équilibres entre la forme libre d'une espèce et sa forme adsorbée et deux réactions faradiques où ce sont les formes adsorbées qui réagissent. Ainsi, les ions nitrate en solution sont en équilibre avec les ions nitrate adsorbés à la surface de l'électrode (III. 5). Ces derniers sont réduits pour former les ions nitrite adsorbés en libérant deux ions hydroxydes (III. 6). Les ions nitrite produits sous forme adsorbés sont eux même en équilibre avec leur forme libre (III. 7). Les ions nitrite adsorbés sont réduits en monoxyde d'azote adsorbé (III. 8).

L'équipe de De Groot et Koper [35] ont proposé un mécanisme identique en supprimant l'équation (III. 7).



$\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\theta_3$  représentent les taux de recouvrement des espèces adsorbées  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}$  respectivement, avec  $0 < \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 < 1$ .

Afin de simplifier le modèle cinétique, nous considérerons par la suite une fraction unique :

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 \quad \text{(III. 9)}$$

$\theta$  représente le taux de recouvrement total des espèces adsorbées sur la surface de l'électrode. Les diagrammes d'impédance ont été réalisés le long de la première vague de réduction de l'oxygène dissous. A ces valeurs de potentiel, aucune contribution faradique de la réduction des ions nitrate n'est encore observée. Le courant faradique de réduction des ions nitrate apparaît à des potentiels de  $E = -1,1 \text{ V/ECS}$ . Ainsi, les réactions faradiques (III. 6) et (III. 8) sont donc considérées à l'équilibre. Leur impédance est alors négligeable dans tout le domaine des fréquences étudiées.

Par conséquent, la densité de courant mesurée est uniquement due à la première étape de réduction de l'oxygène à la surface active de l'électrode  $A(1 - \theta)$ . Toute la surface de l'électrode de travail n'est pas disponible pour la réduction de l'oxygène, une partie de l'électrode est bloquée par l'adsorption d'espèces chimiques à sa surface.

L'expression du courant de réduction de l'oxygène sur la surface active de l'électrode s'exprime alors ainsi :

$$i = k_1(1 - \theta)C_{O_2}^0 \exp bE \quad \text{(III. 10)}$$

$C_{O_2}^0$  : Concentration en oxygène à la surface de l'électrode

$k_1$ : Constante cinétique

$b = \beta \frac{RT}{nF}$  ( $\beta$  : Coefficient de transfert de charge T : Température R : Constante des gaz parfaits et n : Nombre d'électron échangés dans la réaction)

La dérivée par rapport au temps du recouvrement devient une équation dépendante de  $\theta$  et du potentiel.

$$\frac{d\theta}{dt} = f(\theta, E) \quad \text{(III. 11)}$$

On pose

$$\tilde{E} = |\Delta E| \exp j\omega t \quad \text{(III. 12)}$$

$$\tilde{\theta} = |\Delta \theta| \exp(j\omega t + \varphi) \quad \text{(III. 13)}$$

L'équation (III. 13) est dérivée par rapport au temps et par identification elle s'écrit selon l'équation (III. 14).

$$\frac{d\tilde{\theta}}{dt} = j\omega |\Delta \theta| \exp(j\omega t + \varphi) \quad \text{(III. 14)}$$

La dérivée partielle de l'équation (III. 11) dans le domaine de fréquence s'écrit comme suit :

$$j\omega \tilde{\theta} = \left. \frac{\partial f}{\partial \theta} \right|_E \tilde{\theta} + \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{\theta} \tilde{E} \quad \text{(III. 15)}$$



L'expression de  $\frac{\tilde{\theta}}{\tilde{E}}$  (III. 16) est déduite de l'équation (III. 15)

$$\frac{\tilde{\theta}}{\tilde{E}} = \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{\theta}}{j\omega - \left. \frac{\partial f}{\partial \theta} \right|_E} \quad \text{(III. 16)}$$

Par ailleurs l'expression du courant de réduction des ions nitrate est une fonction de la concentration, du potentiel et du taux de recouvrement selon l'équation :

$$i = i[C(x, t), E(t), \theta(E, \theta)] \quad \text{(III. 17)}$$

x : Variable d'espace

t : Variable temporelle

L'expression différentielle de l'équation de i par rapport au temps est donc définie comme suit :

$$\tilde{i} = \left( \frac{\partial i}{\partial C} \right)_{E, \theta} \tilde{C} + \left( \frac{\partial i}{\partial E} \right)_{C, \theta} \tilde{E} + \left( \frac{\partial i}{\partial \theta} \right)_{C, E} \tilde{\theta} \quad \text{(III. 18)}$$

La relation (III. 18) est appliquée à l'expression du courant de réduction de l'oxygène (III. 10) pour exprimer  $\tilde{i}$ .

$$\tilde{i} = \left[ bk_1(1-\theta)C_{O_2}^0 \exp bE \right] \tilde{E} + [k_1(1-\theta) \exp bE] \tilde{C}_{O_2} - [k_1 C_{O_2}^0 \exp bE] \tilde{\theta} \quad \text{(III.23)}$$

La relation (III. 19) peut être réécrite selon (III. 20)

$$1 = R_{tc}^{-1} \frac{\tilde{E}}{\tilde{i}} + [k_1(1-\theta) \exp bE] \frac{\tilde{C}_{O_2}}{\tilde{i}} - [k_1 C_{O_2} (0) \exp bE] \frac{\tilde{\theta}}{\tilde{i}} \quad \text{(III. 20)}$$

Avec,

$$R_{tc} = \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right)_{C, \theta} \quad (\text{III. 21})$$

Dans notre cas l'expression de la résistance de transfert de charge s'exprime selon la réaction (III. 22)

$$R_{tc} = bk_1(1-\theta)C_{O_2}^0 \exp bE \quad (\text{III. 22})$$

A partir de l'équation (III. 19) et de l'équation (III. 22), on peut exprimer l'expression de l'impédance Z :

$$Z = R_{tc} + Z_D + [R_{tc} k_1 C_{O_2}(0) \exp bE] \frac{\tilde{\theta}}{\tilde{E}} \frac{\tilde{E}}{\tilde{i}} \quad (\text{III. 23})$$

Avec l'expression générale de l'impédance de diffusion :

$$Z_D = -R_{tc} \left( \frac{\partial i}{\partial C} \right)_{E, \theta} \frac{\tilde{C}}{\tilde{i}} \quad (\text{III. 24})$$

Dans notre cas l'expression (III. 24) devient (III. 25) :

$$Z_D = -R_{tc} k_1 (1-\theta) \exp bE \frac{\tilde{C}_{O_2}}{\tilde{i}} \quad (\text{III. 25})$$

Nous savons que :

$$\tilde{i} = -nFD \frac{\partial \tilde{C}}{\partial y} \Big|_0 \quad (\text{III. 26})$$

L'expression de l'impédance de diffusion (III. 25) devient alors (III. 26) :

$$Z_D = -R_{tc} k_1 (1 - \theta) \exp bE \frac{\tilde{C}_{O_2}}{nFD \left. \frac{\partial \tilde{C}_{O_2}}{\partial y} \right|_0} \quad (\text{III. 27})$$

L'équation (III. 27) peut aussi s'écrire sous la forme de l'équation (III. 28)

$$Z_D = \frac{R_{tc}}{nFD} \cdot k_1 (1 - \theta) \exp bE \cdot \frac{\text{th} \left( \delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}} \quad (\text{III. 28})$$

L'équation (III. 28) revient à l'équation (III. 3).

Finalement Z peut s'écrire selon la relation (III. 29) :

$$Z = \frac{R_{tc} + Z_D}{1 + \frac{-R_{tc} \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{\theta}}{j\omega - \left. \frac{\partial f}{\partial \theta} \right|_E}} \quad (\text{III. 29})$$

L'équation (III. 29) définit une boucle inductive si et seulement si  $R_{tc} \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{\theta}$  et  $\left. \frac{\partial f}{\partial \theta} \right|_E$  sont des réels de même signe. Ainsi nous montrons qu'il est possible d'ajuster de manière satisfaisante la partie inductive du diagramme d'impédance (Fig. III. 8b) à l'aide d'un diagramme calculé à partir de l'équation (III. 29). La boucle inductive est caractéristique d'un ou plusieurs processus d'adsorption d'ions nitrate ou d'espèces dérivées alors même qu'aucun courant ne provenant de la réduction des ions nitrate ne vient se surajouter au courant de réduction de l'oxygène dissous sur le premier plateau de diffusion. L'ajustement de la partie inductive (Fig. III. 8b) ne se fait pas fréquence à fréquence, il est possible de l'améliorer en prenant en compte les différentes valeurs de recouvrement qui interviennent dans les mécanismes de réduction des ions nitrate proposés dans la littérature.

### III. 4 Conclusion

L'étude stationnaire a permis de mettre en évidence l'influence de la présence des ions nitrate lors de la réduction de l'oxygène dissous. En effet aux potentiels inférieurs à  $E = -0,5$  V/ECS, la densité de courant de l'oxygène en présence d'ions nitrate est inférieure à celle mesurée en absence de ces ions. Cette diminution peut être attribuée soit à une modification de la cinétique de réduction de l'oxygène dissous soit à un processus d'adsorption d'une espèce chimique qui bloque une partie de la surface active.

La courbe de Koutecky-Levich confirme le comportement à la fois diffusionnel et cinétique de la réduction des ions nitrate au potentiel de  $E = -1,1$  V/ECS.

L'étude du pH local montre une augmentation du pH interfacial identique pour les trois solutions étudiées jusqu'à un potentiel de  $E = -0,9$  V/ECS correspondant au plateau de diffusion de réduction de l'oxygène dissous. La valeur initiale du pH en solution ( $\text{pH} = 6$ ) augmente jusqu'à un pH de 10,7. A partir de la valeur de potentiel  $E = -1,1$  V/ECS et pour une solution d'oxygène dissous uniquement, le pH local augmente rapidement pour atteindre des valeurs supérieures à 11 unités pH à cause de la réduction de l'eau qui génère des ions hydroxyde à l'interface. Pour une solution contenant des ions nitrate, l'augmentation du pH est encore plus importante et débute à des potentiels moins cathodiques car la réduction des ions nitrate est à prendre en compte. En présence d'une solution de 0,1M de  $\text{KNO}_3$ , une étroite fenêtre de potentiel comprise entre  $E = -1,1$  V/ECS et  $E = -1,25$  V/ECS permet d'atteindre des valeurs de pH proche de 12 sans dégagement gazeux à l'électrode. Cette première approche montre que la réduction des ions nitrate augmente significativement le pH interfacial responsable de la formation de l'hydroxyde de zinc.

Dans un second temps, nous avons effectué une étude d'impédance électrochimique dans une solution de 0,1M de  $\text{KNO}_3$  contenant naturellement de l'oxygène dissous. Les mesures d'impédance ont été réalisées à des potentiels correspondant à la première vague de réduction de l'oxygène dissous. A faible potentiel cathodique, la réponse obtenue est constituée de deux boucles capacitives. La boucle HF est attribuée au transfert de charge de l'oxygène. La boucle BF est attribuée au processus de diffusion de l'oxygène.

Enfin nous avons pu mettre en évidence par spectroscopie d'impédance électrochimique la présence d'un processus d'adsorption d'espèce dérivée des ions nitrate pour de faibles valeurs de potentiels cathodiques  $E = -0,35$  V/ECS alors qu'aucun phénomène faradique concernant cette espèce n'est mis en évidence par les techniques stationnaires.

Le chapitre suivant montre les résultats obtenus par couplage de mesures électrochimiques et optiques lors du dépôt de ZnO. Nous observerons entre autre les conséquences des variations du pH interfacial et du processus d'adsorption générés par la présence des ions nitrate sur les étapes de germination croissance du ZnO.

# **CHAPITRE IV**

COUPLAGE DES MESURES  
ÉLECTROCHIMIQUES ET OPTIQUES  
POUR L'ÉTUDE DES PROCESSUS DE  
GERMINATION CROISSANCE DE  
L'OXYDE DE ZINC

## IV-1 Introduction

Pour déposer de l'oxyde de zinc sur une surface conductrice, la littérature propose différentes techniques par voie électrochimique que nous avons énuméré au **chapitre I** de ce travail. Dans notre étude, nous avons privilégié la technique par déplacement de pH. Le principe de cette méthode repose sur une augmentation du pH au voisinage de l'électrode, générée par la réduction électrochimique d'espèces génératrices d'ions hydroxyde. Les ions hydroxyde formés vont réagir chimiquement avec les ions  $Zn^{2+}$  présents en solution pour former l'hydroxyde de zinc ( $Zn(OH)_2$ ) qui se déshydrate en ZnO.

Ce chapitre est principalement consacré à l'étude par couplage des mesures *in situ* optiques et électrochimiques de l'évolution de la cristallisation du ZnO.

Dans un premier temps, nous proposons d'optimiser les conditions expérimentales afin d'obtenir des images exploitables de l'interface électrode/solution obtenues à l'aide du montage, présenté de façon détaillé au **paragraphe II.4.2**. Dans une deuxième partie, nous étudierons l'influence de différents paramètres sur la structure du dépôt formé et sur les mécanismes de germination et de croissance des cristaux de ZnO fournissant des informations nouvelles sur le processus d'électrocristallisation.

## IV-2 Résultats obtenus dans les conditions de la littérature

La synthèse électrochimique, par déplacement de pH, du ZnO nécessite la présence d'espèces génératrices d'ions hydroxyde à l'interface électrode/solution. Trois de ces espèces sont fréquemment citées dans la littérature telles que l'oxygène dissous, le peroxyde d'hydrogène ou les ions nitrate. Dans un premier temps nous avons testé chacun de ces précurseurs pour la synthèse du ZnO sur un cristal de quartz recouvert d'une double couche chrome-or transparente (**cf. II-4.2.3.3.1**)

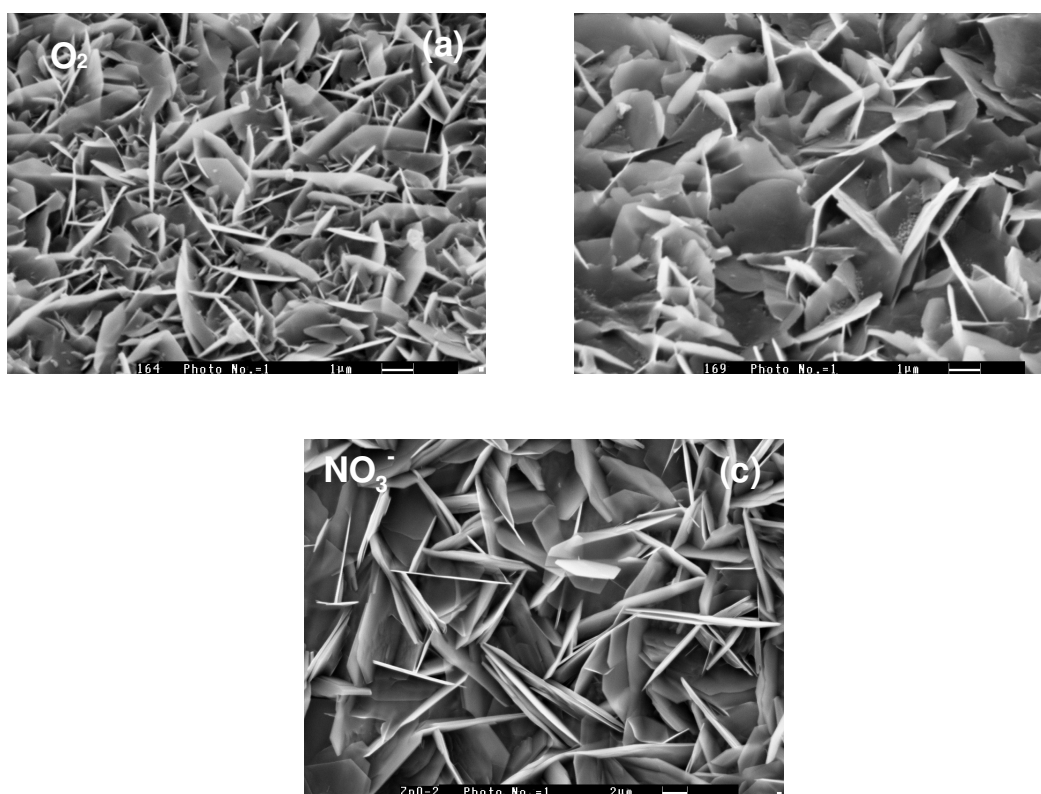
Les **Fig. IV. 1** présentent les images obtenues au MEB du dépôt de ZnO formé par déplacement de pH à l'aide des trois espèces génératrices d'ions hydroxyde. La **Fig. IV. 1a** est une photo d'un dépôt de ZnO obtenue à l'aide d'une solution saturée en oxygène dissous, le pH interfacial atteint des valeurs proche de 11. La solution électrolytique est composée de  $10^{-2}$  M de  $ZnSO_4$  et de  $5.10^{-2}$  M de  $K_2SO_4$ , et est ensuite saturée en oxygène par barbotage d'oxygène pur pendant environ une heure. La température du bain électrolytique est maintenue à 80°C et le potentiel appliqué est de  $E = -0,9$  V/ECS. Dans ces conditions, le courant de réduction de l'oxygène est limité par la diffusion. On observe la formation de

cristaux en forme de plaquette plus ou moins hexagonale d'une taille comprise entre 2 et 4  $\mu\text{m}^2$  et dont l'analyse EDS montre qu'il s'agit bien de ZnO. Cette image est conforme aux résultats obtenus par Peulon *et al.* (cf. Fig. I. 1 (droite)) [22] dans les mêmes conditions expérimentales. Cependant ces conditions expérimentales sont difficiles à reproduire car un volume important (1L) de solution doit être préalablement saturé et maintenu sous une surpression d'oxygène constante. La **Fig. IV. 1b** présente l'image MEB d'un dépôt de ZnO obtenu par déplacement de pH généré par la réduction du peroxyde d'hydrogène. La solution électrolytique est constituée de  $5 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{ZnSO}_4$ ,  $25 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de 0,1 M de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Les conditions de température et de polarisation sont les mêmes que l'expérience précédente. La structure du dépôt de ZnO obtenue dans ces conditions est similaire au dépôt obtenu à l'aide d'une solution saturée en oxygène dissous mais la morphologie hexagonale des cristaux est toutefois moins bien définie dans ce cas. Ces résultats sont proches de ceux obtenus par Pauporté *et al.* [23]. La solution de peroxyde d'hydrogène n'est pas stable dans le temps, il faut la renouveler fréquemment pour travailler dans de bonnes conditions de reproductibilité. La **Fig. IV. 1c** montre l'image MEB d'un dépôt de ZnO obtenu à partir d'une solution de 0,1 M de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à  $80^\circ\text{C}$  et sous polarisation cathodique de  $E = -1,0$  V/ECS. La formation d'ions hydroxyde provenant de la réduction des ions nitrate génère des cristaux hexagonaux et plats avec une taille moyenne de  $8-9 \mu\text{m}^2$ . La meilleure stabilité de la solution électrolytique nous conduit à privilégier la réduction des ions nitrate comme source d'ions hydroxyde à l'interface électrode/solution pour former le dépôt de ZnO. De plus cette méthode permet d'obtenir la taille moyenne des cristaux la plus élevée (environ  $10 \mu\text{m}^2$ ) appropriée pour l'observation en microscopie optique.

La **Fig. IV. 2** présente les premiers résultats obtenus au microscope optique à l'aide du montage expérimental présenté au **paragraphe II-4.2**. Le substrat est un cristal de quartz recouvert d'une double couche chrome-or transparente, des images d'une zone de l'interface électrode/solution ont été enregistrées au cours du temps. Cette électrode a été retenue dans un premier temps car c'est celle qui se rapproche le plus des conditions expérimentales d'un cristal de quartz à microbalance commercial. La **Fig. IV. 2a** présente la surface du substrat à l'instant initial. La surface présente quelques défauts qui apparaissent sous la forme de taches noires sur l'image. La zone encadrée correspond à une partie de l'électrode qui semblerait non homogène. Il s'agit en fait de l'observation de la face du quartz en contact avec l'air sur laquelle la mise au point n'est pas effectuée. Cette réponse est donc liée à des défauts n'appartenant pas au substrat en contact avec l'électrolyte. La **Fig. IV. 2b** présente l'image de

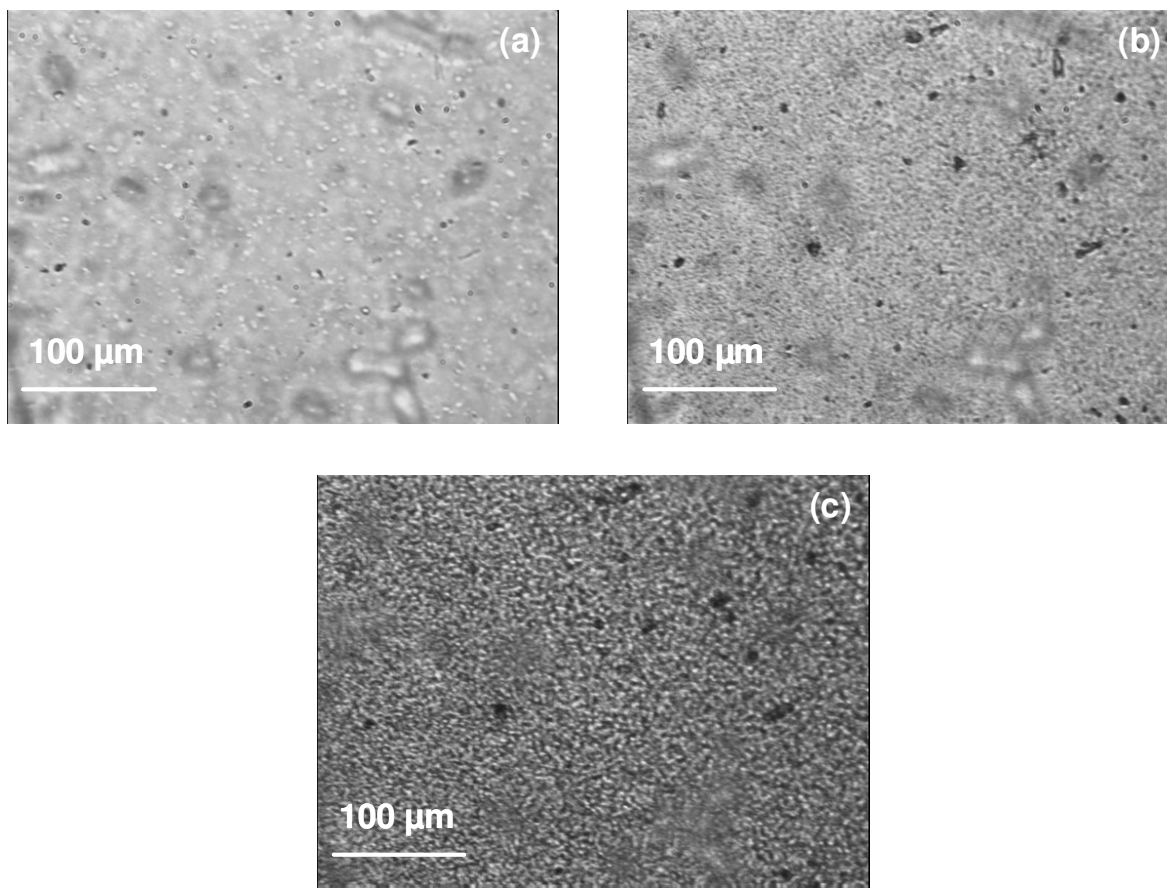


la même zone après 30 s de polarisation cathodique. La photo apparaît plus sombre et l'on peut distinguer une multitude de petits points noirs qui correspondent aux germes de ZnO dont la taille ( $< 4 \mu\text{m}^2$ ) est difficilement mesurable à l'aide d'un microscope optique. Par ailleurs la surface des taches, correspondant aux défauts du quartz à l'instant initial, s'est agrandie. Nous montrons que les cristaux ont poussés de manière préférentielle autour de ces imperfections ce qui prouve que les zones d'inhomogénéité du quartz constituent des sites de germination privilégiés pour le dépôt électrochimique. Ce résultat confirme la nécessité de partir d'une surface d'électrode parfaitement propre. Après 1 min de déposition, l'électrode est complètement recouverte du dépôt de ZnO ce qui donne une image (**Fig. IV. 2c**) beaucoup plus sombre. L'observation des images sur les trois zones de l'électrode (cf. **Fig. II. 5**) montre que le dépôt est homogène sur la totalité de la surface.



**Fig. IV. 1 :** Image MEB d'un dépôt de ZnO obtenu par déplacement de pH à  $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $t = 30$  min de déposition et débit nul. Les espèces génératrices d'ions hydroxyde sont :

(a) oxygène dissous (b) peroxyde d'hydrogène (c) ions nitrate.



**Fig. IV. 2 : Photos (enregistrées à l'aide du montage présenté au paragraphe II. 2. 2. Objectif x20) d'une surface de l'électrode de travail chrome-or à différents instants d'un dépôt de ZnO.  $[Zn(NO_3)_2] = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 80^\circ \text{C}$ ,  $E = -1,0 \text{ V/ECS}$ , débit nul.**

(a)  $t = 0 \text{ s}$       (b)  $t = 30 \text{ s}$       (c)  $t = 60 \text{ s}$ .

Dans ces conditions expérimentales, les images obtenues mettent en évidence la formation d'une couche de ZnO compacte et homogène sur toute la surface de l'électrode. Le dépôt est constitué de cristaux (de taille inférieure à la résolution de la mesure optique). Le processus de germination est très rapide pour un processus initié par le déplacement de pH. En effet le nombre maximum de germes apparaît quasi instantanément sur une échelle de temps inférieure à la seconde. Ainsi, la vitesse de prise d'image (un intervalle minimum d'une seconde entre deux prises est nécessaire pour enregistrer une image) et la résolution de notre caméra ne nous permettent pas d'étudier le processus de germination croissance du dépôt de

ZnO dans ces conditions. La suite du travail va consister à modifier divers paramètres de déposition du ZnO afin d'obtenir des images exploitables : de taille suffisante et de vitesse de germination ralentie.

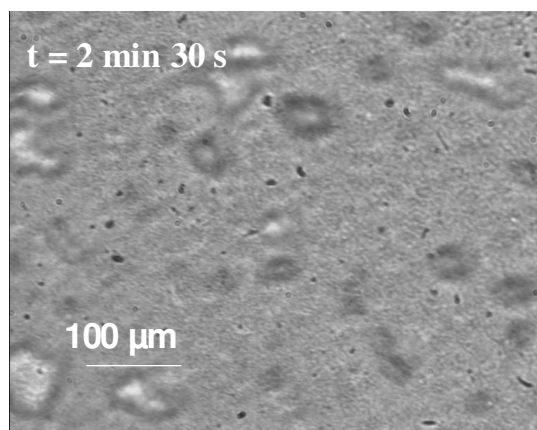
### **IV-3 Optimisation des conditions de déposition du ZnO pour les mesures optiques**

#### IV-3.1 Nature du substrat

Différents substrats ont été testés. Dans un premier temps, nous avons choisi de changer le support sur lequel est déposée la double couche chrome-or. Le cristal de quartz est remplacé par une lame de verre recouverte de la double couche chrome-or déposée par la méthode décrite au **paragraphe II-4.2.3.3.1**. Lorsque la convection naturelle est majoritaire, un dépôt homogène de ZnO est obtenu sur l'ensemble de la surface. A débit non nul, nous avons observé un 'effet de bord'. En effet le processus de germination commence préférentiellement sur les bords de l'électrode à la limite entre le joint silicone et la lame de verre. Un nombre de germes beaucoup moins important est observé au centre de l'électrode. A l'interface silicone/verre, il apparaît des cristaux de ZnO qui croissent ensuite en direction du centre de l'électrode. Des phénomènes similaires, qui n'apparaissent pas lorsqu'un quartz est utilisé comme support, sont apparus avec des lames de verre recouvertes d'autres films conducteurs tels que SnO<sub>2</sub> ou le platine. Il semble que cet 'effet de bord' en présence de convection forcée soit dû au manque d'adhérence du dépôt de ZnO sur la lame de verre. En effet le cristal de quartz même poli optique présente une rugosité de surface supérieure à celle du verre et il semble que cette rugosité soit à l'origine de l'adhérence des cristaux. Les cristaux qui se fixent sur un substrat conducteur de faible épaisseur lui-même déposé sur une lame de verre se décrochent plus facilement en présence d'une convection forcée. Dans ces conditions, les mesures optiques ne sont plus reproductibles car les résultats dépendent de la zone de l'électrode étudiée. Afin de satisfaire les conditions d'adhérence du dépôt de ZnO à la surface de l'électrode, nous avons donc choisi d'utiliser à nouveau un cristal de quartz poli optique comme support de la couche conductrice.

Nous avons ensuite étudié le comportement du dépôt sur une couche de SnO<sub>2</sub> transparente déposée sur quartz. Le SnO<sub>2</sub> a été déposé par la méthode de spray décrite au **paragraphe II-4.2.3.3**. A un potentiel cathodique de  $E = -1,1$  V/ECS, le film de SnO<sub>2</sub> se réduit sous forme d'étain. Il faut donc lui faire subir un prétraitement, de manière à le stabiliser en régime de polarisation cathodique.

La **Fig. IV. 3** présente l'image de la surface d'une électrode de travail recouverte d'un dépôt de ZnO obtenu selon les conditions expérimentales de la littérature sur une couche de SnO<sub>2</sub> prétraitée. L'image montre une couverture totale par le ZnO de l'électrode après deux à trois minutes de polarisation. La taille des cristaux obtenus est du même ordre de grandeur que celle obtenue sur substrat chrome-or après 30 s de polarisation (**Fig. IV. 2b**). Ainsi, il semble que le processus de germination croissance ne subisse pas de modification importante que l'on choisisse le SnO<sub>2</sub> (surface semi-conductrice) ou l'or comme support de dépôt.



**Fig. IV. 3 :** Photo d'un dépôt de ZnO enregistrée à l'aide du montage présenté au paragraphe II-4.2 sur une surface de quartz recouverte d'un film de SnO<sub>2</sub> prétraité.  $[Zn(NO_3)_2] = 0,1 M$   $T = 80^\circ C$   $E = -1,0 V/ECS$   $t = 2 \text{ min } 30 \text{ s}$   $d = 0 \text{ mL.min}^{-1}$ .

Par conséquent, nous avons privilégié le cristal de quartz poli optique recouvert d'une double couche chrome-or qui est le substrat le plus proche de celui de la littérature.

Afin de répondre aux exigences liées aux mesures optiques, nous allons modifier les paramètres liés à la formation de ZnO.

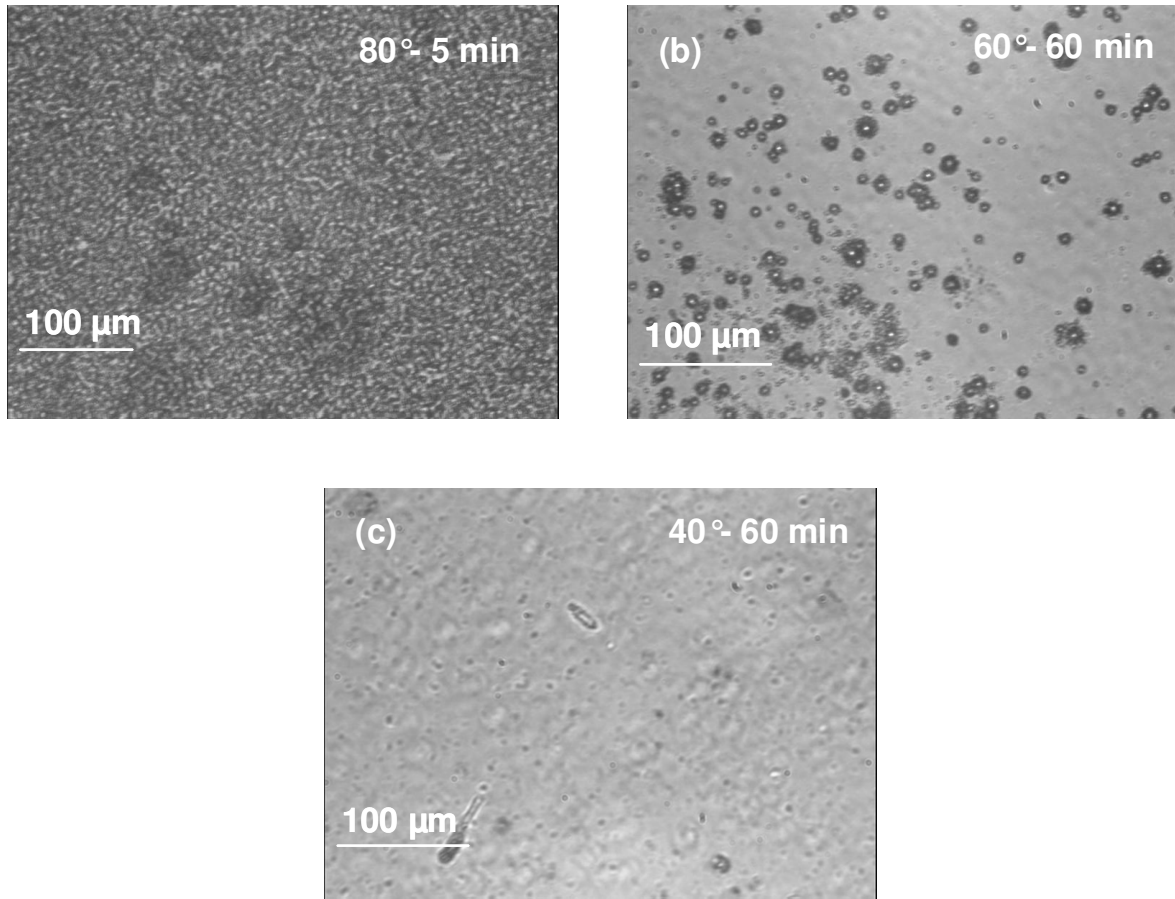
#### IV-3.2 Paramètres électrochimiques

Afin de commencer une étude du processus de germination, il est nécessaire d'en ralentir la vitesse. Pour une étude de la croissance cristalline, le nombre de germes par unité de surface devra également diminuer afin que l'analyse optique puisse nous permettre de mesurer la surface au cours du temps avant le recouvrement des cristaux.

La modification de plusieurs paramètres est envisagée :

- La température : la littérature propose de déposer le film de ZnO à 80°C. Nous allons étudier l'effet de la température sur l'électrocristallisation du ZnO, nous commencerons par diminuer la température en espérant ainsi réduire la vitesse de déposition.
  
- La convection : la plupart des travaux antérieurs sont effectués en absence de convection imposée, la convection naturelle est alors prédominante. Or, il est bien connu que la réduction de l'oxygène dissous est un processus contrôlé par le transport de matière. De plus le **paragraphe III-3** montre que la réduction des ions nitrate est un processus mixte contrôlé à la fois par le transport de matière et par la cinétique. Ces deux réactions électrochimiques, déterminent la vitesse de formation d'ions hydroxyde à l'interface électrode/solution, étape clé pour la formation du dépôt de ZnO. Il apparaît donc essentiel de contrôler le transport des espèces électroactives du sein de la solution vers l'électrode de travail. Le contrôle hydrodynamique est d'autant plus important que les réactions mises en jeu sont partiellement ou totalement régies par le transport de matière et que l'électrode de travail est placée en position verticale, ce qui favorise les processus liés à la convection naturelle. Afin de travailler sous régime hydrodynamique contrôlé tout en restant au plus près des conditions expérimentales de la littérature, nous avons choisi de travailler à débit faible.
  
- Concentration en ions nitrate : l'étude du pH interfacial menée au **paragraphe III-4** a montré l'importance de la réduction des ions nitrate dans l'augmentation du pH local c'est à dire dans la formation des ions hydroxyde au voisinage de l'électrode. Or, comme nous l'avons déjà précisé, la production des ions hydroxyde est une étape essentielle pour la formation du dépôt de ZnO. Afin de réduire la vitesse de déposition de ZnO, pour une mesure optique exploitable, nous avons choisi de diminuer la concentration en ions nitrate de la solution. La littérature propose de réaliser un dépôt de ZnO en présence d'une concentration en nitrate de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) de 0,1 M [29] en absence de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) ce qui conduit à une concentration en ions nitrate de 0,2 M. Nous proposons, dans une première approche, de réduire cette concentration à 0,1 M.

- La concentration en ions  $Zn^{2+}$  : les ions  $Zn^{2+}$  sont également essentiels pour la formation du ZnO. Afin de résoudre les contraintes liées aux mesures optiques, la concentration en  $Zn^{2+}$  est très fortement diminuée. Ainsi la concentration de la littérature de 0,1M de  $Zn(NO_3)_2$  est réduite à  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M. Notons que pour ajuster la concentration en ions nitrate à environ 0,1 M, du  $KNO_3$  est rajouté en solution.



**Fig. IV. 4 : Dépôt de ZnO obtenu à partir de conditions expérimentales différentes de celles de la littérature sur un quartz poli optique recouvert d'une double couche chrome-or. Influence de la température. Conditions expérimentales de dépôt :  $[Zn(NO_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  M  $[KNO_3] = 0,1$  M  $d = 35$  mL.min<sup>-1</sup>  $E = -1,1$  V/ECS.**

(a) : T = 80°C      (b) : T = 60°C      (c) : T = 40°C.

C'est ainsi que la **Fig. IV. 4** présente les images de la surface d'un quartz après déposition de ZnO dans des conditions expérimentales optimisées. Lorsque la température de la solution électrolytique est maintenue à 80°C, le dépôt de ZnO (**Fig. IV. 4a**) présente les mêmes caractéristiques que celui obtenu à la **Fig. IV. 2c**. Ces images sont, de nouveau, difficilement exploitables pour l'analyse optique. Malgré la diminution de la concentration en ions nitrate et  $Zn^{2+}$ , le nombre de cristaux est encore trop élevé et leur taille trop petite. La photo de la **Fig. IV. 4b** montre le dépôt de ZnO que l'on obtient lorsque la solution est thermostatée à 60°C après 60 minutes de polarisation. Des cristaux de formes circulaires sont clairement visibles à la surface due à leur taille moyenne supérieure à  $10 \mu m^2$ . Ce résultat semble très prometteur pour une analyse optique ultérieure. En effet le nombre de cristaux est fortement réduit ce qui en permet un comptage au cours du temps pour l'étude du processus de germination. La taille des cristaux rentre parfaitement dans la résolution des mesures optiques pour une étude de la croissance cristalline. La **Fig. IV. 4c** présente, quant à elle, la surface d'un quartz après 60 minutes de polarisation cathodique avec une température de solution maintenue à 40°C. Dans ces conditions, seuls quelques germes sont apparus à la surface du quartz, le processus de déposition est très fortement ralenti. Le recouvrement complet de l'électrode de travail n'est observable qu'après 24 heures de polarisation cathodique. Etudier le processus de déposition du ZnO à cette température requiert une durée de polarisation cathodique trop longue pour une étude en laboratoire. Les conditions expérimentales de la **Fig. IV. 4b** semblent donc être les meilleures pour une étude systématique.

Nous montrons que la température de déposition joue un rôle fondamental sur la vitesse de recouvrement de l'électrode par le dépôt de ZnO. Cette vitesse diminue fortement lorsque la température de la solution diminue.

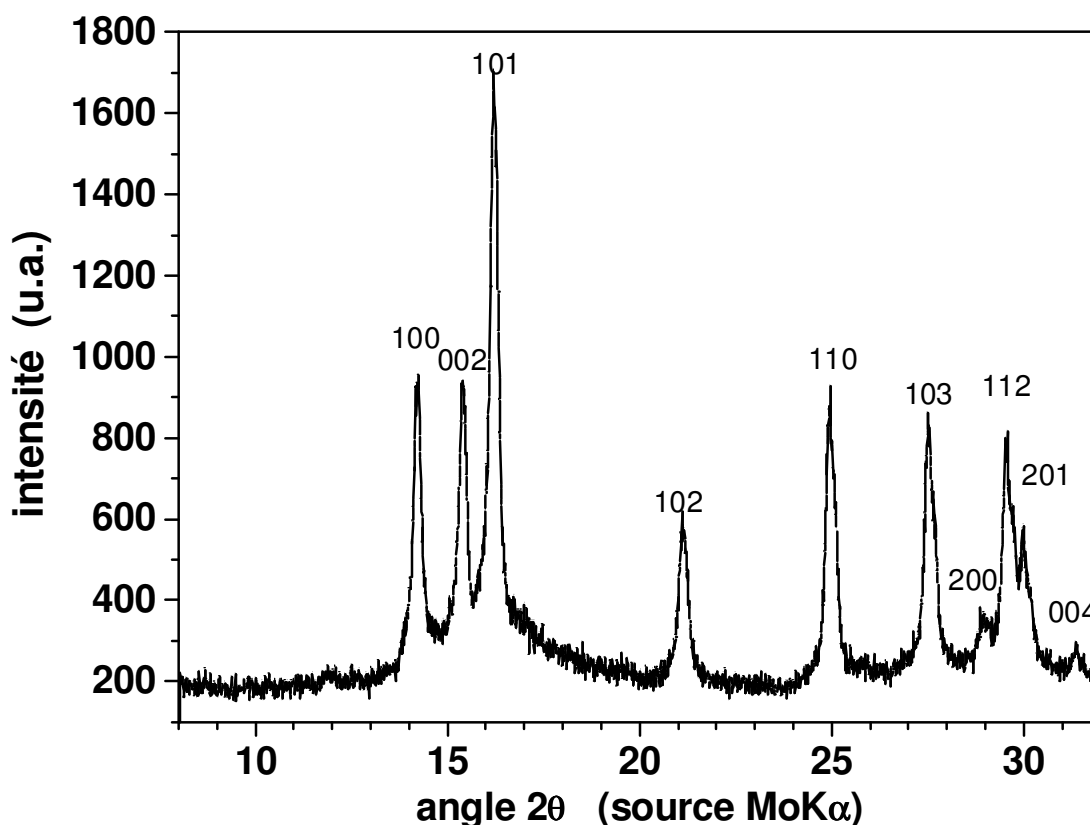
Les **Fig. IV. 4** mettent en évidence un changement de morphologie des cristaux de ZnO avec la température. Il nous a semblé intéressant de caractériser le dépôt formé afin de s'assurer qu'il s'agit bien de cristaux de ZnO et afin d'évaluer le degré de pureté des cristaux formés à 60°C.

#### IV-4 Caractérisation du dépôt de ZnO formé après optimisation

##### IV-4.1 Diffraction X

Le dépôt formé dans les conditions expérimentales de la **Fig. IV. 4b** à 60°C a été analysé par diffraction X. Le ZnO préalablement déposé par voie électrochimique est ensuite séché à l'air.

Le dépôt est retiré du substrat par grattage afin d'en obtenir une poudre qui est soumise à un appareil de diffraction.



**Fig. IV. 5 :** Diffractogramme d'un dépôt de ZnO de source RX (tube de molybdène, filtre non monochrome). Conditions expérimentales de dépôt du ZnO :

$[Zn(NO_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} M$   $[KNO_3] = 0,1 M$   $T = 60^\circ C$   $E = -1,1 V/ECS$   $d = 35 mL \cdot min^{-1}$ .

La **Fig. IV. 5** présente le spectre type de diffraction X obtenu sur la poudre de ZnO. La comparaison de ce spectre avec le diffractogramme théorique de l'oxyde de zinc de structure zincite hexagonale (fiche ASTM 36-1451) montre que toutes les raies du diffractogramme expérimental sont attribuées au ZnO. Le dépôt formé est donc de la zincite pure sans trace visible d'autres espèces comme l'hydroxyde de zinc ( $Zn(OH)_2$ ) qui est formé avant la déshydratation. Les paramètres a et c de la maille hexagonale sont évalués à  $a = 3,28 \overset{\circ}{\text{Å}}$  et  $c = 5,30 \overset{\circ}{\text{Å}}$  à partir de ce diffractogramme. Notons que ces valeurs sont toutefois sensiblement

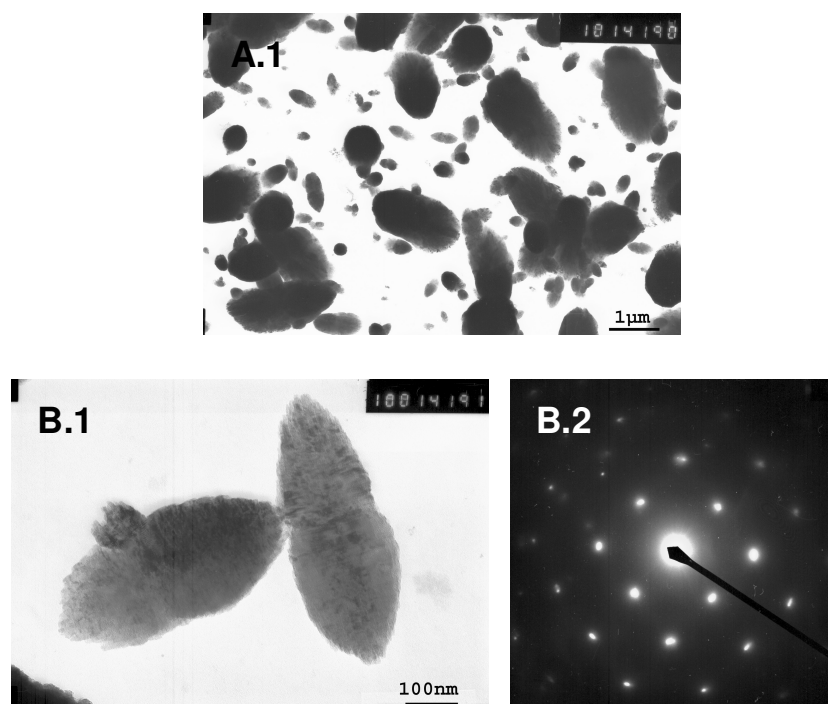


différentes des valeurs théoriques ( $a = 3,25 \overset{\circ}{\text{Å}}$  et  $b = 5,20 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ) et correspondent à une légère dilatation de la maille élémentaire. Un diffractogramme d'un dépôt réalisé dans les mêmes conditions, avec une température de bain diminuée à 20°C montre un spectre expérimental de zincite pur dont la maille n'est pas dilatée de manière significative par rapport à la maille théorique. Il est ainsi intéressant de noter qu'une température élevée du bain électrolytique semble influencer les paramètres de la maille, conduisant à sa dilatation.

#### IV-4.2 Microscope électronique à transmission (MET)

L'analyse en microscopie électronique à transmission (MET) d'un dépôt de ZnO formé sur une membrane de carbone supportée par une grille de cuivre est effectuée. Les **Fig. IV. 6-A.1** et **B. 1** présentent les images MET d'une partie de l'échantillon de ZnO et la **Fig. IV. 6-B.2** présente le diagramme de diffraction électronique correspondant à l'un des cristaux isolé de la **Fig. IV. 6-B.1**. La **Fig. IV. 6-A.1** montre la présence de deux populations de cristaux de ZnO : une population est constituée de cristaux de grandes dimensions et l'autre de cristaux de plus petites tailles. En supposant que les cristaux d'un même substrat croissent tous à la même taille, ce résultat met en évidence un processus de germination progressif. La forme des cristaux des deux populations est mal définie. On pourrait croire que l'on est en présence d'un produit amorphe ou mal cristallisé mais la diffraction électronique (**Fig. IV. 6-B.2**) présente une succession de points. Ceci est caractéristique d'un matériau cristallin. L'arrangement de type hexagonal permet d'identifier l'orientation du cristal considéré.

Ces analyses de structure du dépôt de ZnO, formé à 60°C à partir d'une solution contenant  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et 0,1 M de  $\text{KNO}_3$  sous un débit de  $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  et un potentiel appliqué de  $E = -1,1 \text{ V/ECS}$ , montre que le ZnO est constitué de zincite pure sans trace d'hydroxyde de zinc ou d'impureté. La maille hexagonale du ZnO déposé est légèrement dilatée par rapport aux références bibliographiques.



**Fig. IV. 6 : Photos MET et diffraction électronique correspondante d'un dépôt de ZnO sur une membrane de carbone déposée sur une grille de cuivre. Conditions expérimentales :**

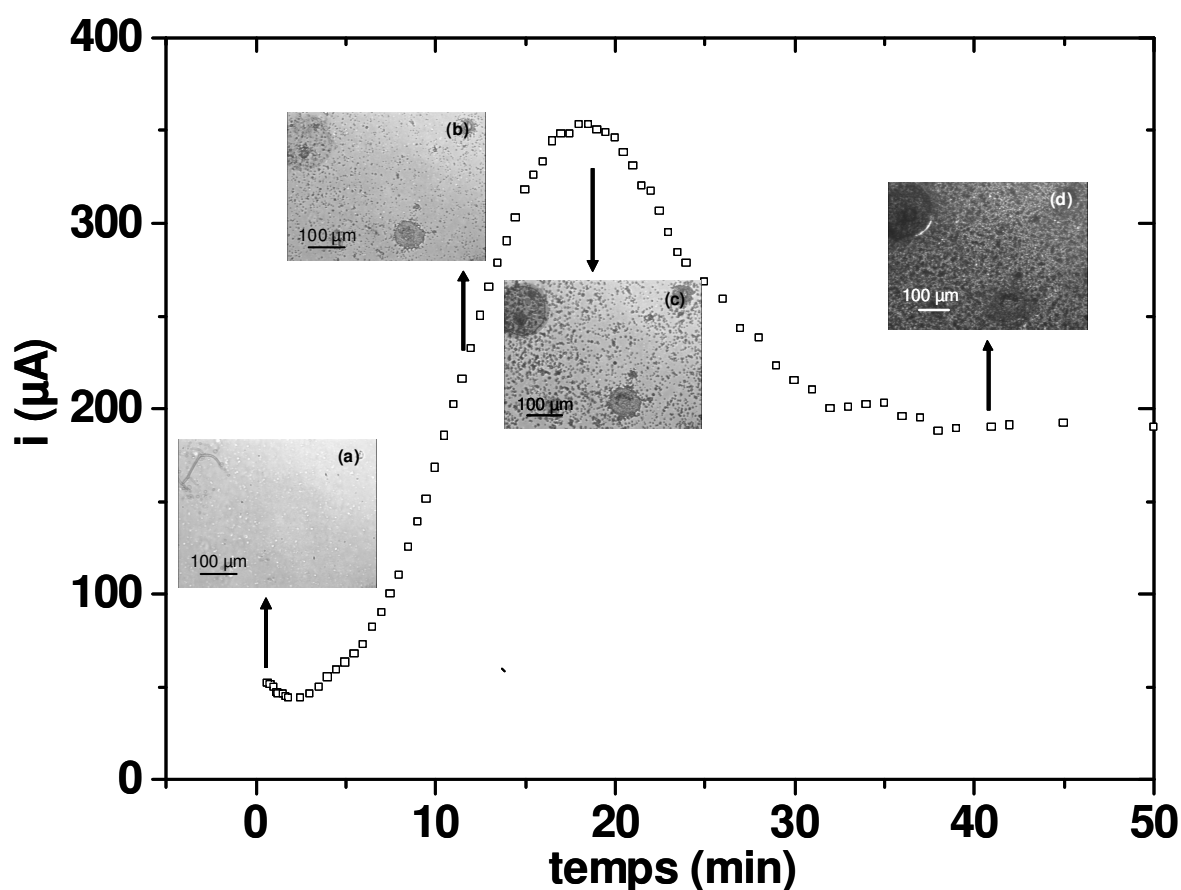
**$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$   $T = 60^\circ\text{C}$   $E = -1,1 \text{ V/ECS}$   $d = 35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .**

#### IV-4.3 Courbes chronoampérométriques

La mesure du courant a été enregistrée au cours du processus de déposition du ZnO jusqu'au recouvrement total de la surface de l'électrode de travail. La **Fig. IV. 7** présente l'intensité du courant en fonction du temps. Les premiers instants correspondent à la mesure des courants de réduction d'oxygène et des ions nitrate sur la surface de l'électrode d'or. Après quelques minutes, le courant augmente fortement pour atteindre une valeur maximale. Le courant diminue après l'apparition du pic pour ensuite se stabiliser à une valeur plus élevée que la valeur mesurée à l'instant initial.

La technique employée utilise une électrode transparente conduisant à enregistrer simultanément avec le courant une zone de l'électrode de travail au cours du dépôt de ZnO.

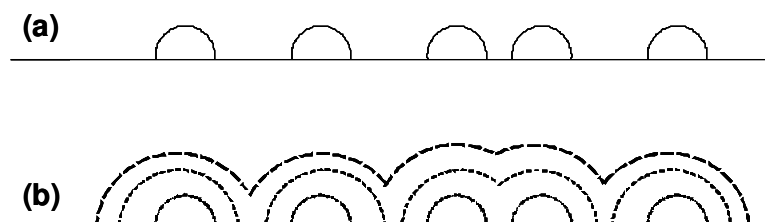
Quatre images caractéristiques sont choisies pour être reportées sur la courbe chronoampérométrique. La première (**Fig. IV. 7a**) est l'image prise à l'instant initial c'est-à-dire sur la surface plane d'or sans cristaux de ZnO. La deuxième (**Fig. IV. 7b**) est placée à la moitié du temps nécessaire pour la remontée du courant jusqu'au pic. Un nombre important de cristaux apparaît sur la surface. La troisième image (**Fig. IV. 7c**) correspond à celle enregistrée en haut du pic de courant. Elle montre un nombre de cristaux plus important avec une taille moyenne plus élevée que l'image précédente. Enfin la dernière image (**Fig. IV. 7d**) correspond au temps caractéristique de la stabilisation du courant. L'image montre une surface recouverte entièrement par le ZnO.



**Fig. IV. 7:** Courbe intensité-temps au cours d'un processus de déposition du ZnO. Les images de la surface à différents instants sont présentées. Conditions expérimentales de déposition du ZnO :  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$   $T = 60^\circ \text{C}$

$$E = -1,1 \text{ V/ECS} \quad d = 35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$$

En admettant que ZnO est conducteur électriquement, l'augmentation rapide du courant observée aux premiers instants de la courbe chronoampérométrique est due à l'augmentation importante de la surface active de l'électrode par la présence de germes conducteurs à la surface de l'électrode, comme schématisé sur les **Fig. IV. 8a**.



**Fig. IV. 8a : Augmentation de la surface active de l'électrode initialement plane par la présence de germes de ZnO conducteurs.**

**Fig IV. 8b : Diminution de la surface active due au recouvrement progressif des cristaux de ZnO.**

L'augmentation du nombre de germes au cours du temps ainsi que leur croissance génère une augmentation importante du courant comme le montre la photo **Fig. IV. 7c**. Certains cristaux commencent à se rencontrer alors que leur surface continue de croître. Le recouvrement progressif des cristaux de ZnO sur la surface active d'or conduit à provoquer une diminution de courant due à une diminution progressive de la surface (**Fig. IV. 8b**). On supposera que la cinétique électrochimique de la réduction des ions nitrate n'est pas modifiée sur une surface de ZnO. Le courant de réduction de l'oxygène étant sur le palier de diffusion, il n'est pas contrôlé par la cinétique. Si l'on suppose également que le recouvrement progressif de la surface par le ZnO conduit à une surface plane après le recouvrement total, le courant cathodique devrait revenir à sa valeur initialement mesurée. Expérimentalement le courant, après recouvrement total de la surface, tend vers une valeur plus élevée. L'hypothèse ayant considérée un dépôt de ZnO conducteur est confirmée car le courant final est plus élevé qu'à l'instant initial. Un dépôt isolant aurait évidemment conduit à un courant nul comme dans le cas du carbonate de calcium [59].

## IV-5 Influence des paramètres électrochimiques

### IV.5.1 Concentration en ions nitrate

L'optimisation des conditions expérimentales pour l'observation *in situ* en microscopie optique permet d'obtenir des images exploitables non seulement qualitatives mais également quantitatives que nous aborderons à la suite de ce chapitre. Nous avons pu d'ores et déjà montré les performances de cette technique qui donne l'état de recouvrement de l'électrode à tout instant lors de l'électrodéposition que l'on a pu corrélérer avec le courant mesuré simultanément. Nous avons montré au **paragraphe III-4** que la valeur du pH local est un facteur déterminant pour la formation du ZnO à l'électrode. Nous proposons à la suite de ce travail d'étudier le processus d'électrocristallisation du ZnO en fonction de la concentration en ions nitrate en solution, générateur d'ions hydroxyde à l'électrode.

Les **Fig. IV. 9** représentent les images de l'interface électrode/solution sous polarisation cathodique  $E = -1,1$  V/ECS après trois temps d'expérience. Les conditions expérimentales sont reportées sur chacune des images. Le plus souvent, l'expérience est arrêtée lorsque les cristaux de ZnO commencent à coalescer. En effet, la coalescence des cristaux rend difficile l'analyse quantitative des processus de germination croissance que nous verrons plus avant dans ce chapitre.

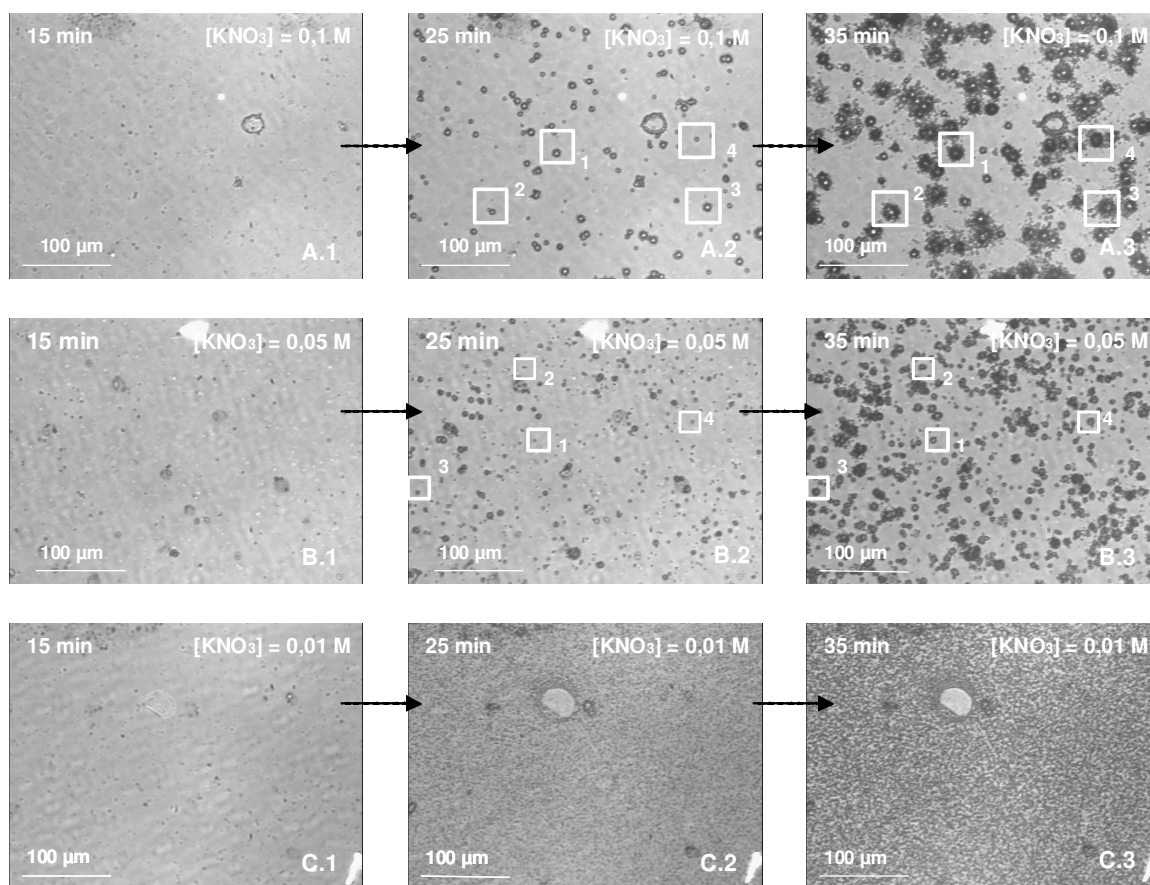
Notons que la série des **Fig. 9-A** donne des images d'allure très proche de celle de la **Fig. IV. 4b**, qui représente les images obtenues dans les mêmes conditions expérimentales. La morphologie des cristaux formés est similaire ainsi que leur nombre. Ce résultat permet de montrer la bonne reproductibilité de certains résultats alors que les expériences des **Fig. IV. 2b** et **Fig. IV. 9** ont été réalisées sur deux électrodes différentes. Toutefois l'allure des images est similaire pour des temps de déposition différents ce qui montre qualitativement une cinétique de germination croissance différente. Il apparaît donc important lors d'une étude systématique, comme dans le cas de l'étude du processus d'électrocristallisation en fonction de la concentration en ions nitrate d'utiliser le même substrat pour le dépôt de ZnO afin de limiter les problèmes de reproductibilité.

La série d'images de la **Fig. IV. 9-A, B et C** montre une influence importante de la concentration en ions nitrate sur le mécanisme d'électrocristallisation du ZnO. La concentration varie de 0,1 M (meilleure concentration pour l'observation optique) à 0,01 M en passant par une valeur intermédiaire de 0,05 M. Sans traitement d'images nous observons clairement qu'une diminution de la concentration en ions nitrate provoque une augmentation

importante du nombre de germes à l'électrode. Lorsque la concentration diminue à 0,01 M en ions nitrate, la vitesse de germination très rapide conduit à obtenir un nombre de cristaux très grand et difficilement observable par les mesures optiques. En effet, ce nombre très élevé de cristaux conduit à une coalescence très rapide et donc une taille de germe trop faible, en dessous de la résolution du dispositif d'acquisition d'images. Ce dernier résultat est par ailleurs très proche de celui trouvé sur la **Fig. IV. 2c**.

Ce résultat original semble dans une première approche surprenant. En effet la réduction des ions nitrate est à l'origine de l'augmentation du pH à l'électrode ce qui génère la formation de ZnO. Une diminution de la quantité d'ions nitrate en solution ralentie le processus d'électrocrystallisation du ZnO dans le cas où toutes les autres conditions expérimentales restent identiques. Une analyse directe des images des séries A, B et C de la **Fig. IV. 9** montre également un effet de la concentration en ions nitrate sur la croissance cristalline. En effet, après 35 minutes de déposition, la taille moyenne des germes de la **Fig. IV. 9-A.3** est plus grande que celle de la **Fig. IV. 9-B.3**. Ce résultat qualitatif montre qu'une diminution de la concentration en ions nitrate génère une baisse de la vitesse de croissance des cristaux. Ce résultat, contrairement à la cinétique de germination, est conforme aux prévisions : dû à une diminution de la valeur du pH à l'interface électrode/solution.

Afin de mieux comprendre les phénomènes observés, une étude quantitative du processus de germination croissance est abordée à l'aide de programmes de traitement d'images détaillé en **Annexe I**. Dans un premier temps, nous exploiterons les résultats obtenus lors de l'étude de la germination avant de s'intéresser à l'état de la croissance cristalline.



**Fig. IV. 9 :** Images optiques (x20) de la surface d'un quartz obtenues pour des concentrations en ions nitrate différentes. Conditions expérimentales de dépôt du ZnO :  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   $T = 60^\circ\text{C}$   $E = -1,1 \text{ V/ECS}$   $d = 35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

(A) :  $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$

(B) :  $[\text{KNO}_3] = 0,05 \text{ M}$

(C) :  $[\text{KNO}_3] = 0,01 \text{ M}$ .

#### IV-5.1.1 Cinétique de germination

La **Fig. IV. 10** présente l'évolution du nombre de germes qui apparaît au cours du processus de dépôt.

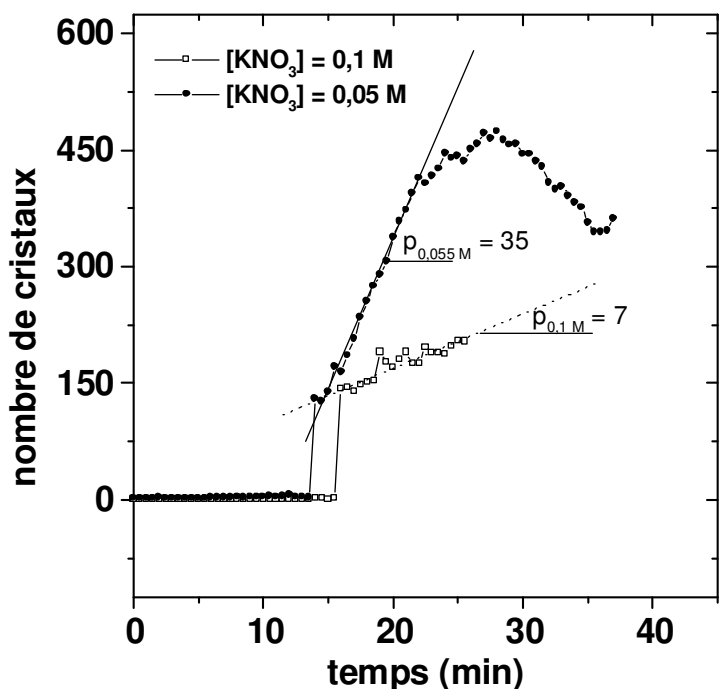


Fig. IV. 10 : Nombre de germes observables en fonction du temps. Conditions expérimentales de dépôt du ZnO :  $[Zn(NO_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} M$  ;  $T = 60^\circ C$  ;  $E = -1,1 V/ECS$  ;  $D = 35 mL \cdot min^{-1}$ .

(●) :  $[KNO_3] = 0,05 M$       (□) :  $[KNO_3] = 0,1 M$

La Fig. IV. 10 présente deux courbes de germination des cristaux de ZnO lors du processus de dépôt pour une solution contenant 0,1 M et 0,05 M de  $KNO_3$ . La courbe de germination du ZnO à partir de la solution contenant 0,01 M d'ions nitrate n'est pas représentée sur cette figure car les cristaux formés au cours de cette expérience sont de taille inférieure à  $5 \mu m^2$  et en trop grand nombre. La germination est considérée comme instantanée c'est-à-dire que les germes sont en nombre tel qu'ils recouvrent la totalité de la surface en quelques secondes. L'étape de croissance est alors impossible à mesurer en microscopie optique *in situ*. Pour une concentration en nitrate de potassium de 0,05 M, la phase de germination débute 14 minutes après le début de la polarisation avec l'apparition simultanée d'environ 150 germes. Pour des temps inférieurs, l'analyse d'image n'a pas permis de compter les cristaux en raison de leur taille inférieure à  $5 \mu m^2$ . Après 30 minutes de polarisation cathodique, l'analyse des images dénombre 450 germes. Le nombre de germes diminue ensuite au cours du temps. Cette diminution est en fait une erreur de comptage des



cristaux par le programme décrit en **Annexe I. 1**. En effet la phase de germination est progressive et les cristaux croissent pour se rejoindre les uns avec les autres comme représentés sur les photos de la **Fig. IV. 9-A.3 et B.3**. Le programme de comptage ne possède pas de procédure conduisant à séparer deux particules qui se sont rejointes. Ces deux particules sont alors comptées comme une seule ce qui explique la diminution progressive du nombre de cristaux. Le recouvrement total de la surface conduirait à obtenir un seul cristal par la procédure de comptage utilisée. Une amélioration du programme est envisageable en ajoutant un sous programme de séparation des particules. Toutefois le comptage reste possible avec une bonne précision pour des temps inférieurs à 30 minutes, intervalle de temps suffisant pour une analyse quantitative. Pour une concentration en  $\text{KNO}_3$  de 0,1 M, le comptage débute pour un nombre de germes d'environ 150 à partir de 10 minutes de polarisation cathodique, ce qui correspond à une valeur sensiblement identique à celle trouvée pour 0,05 M en ions nitrate. Pour les deux concentrations en ions nitrate étudiées, la germination commence au même instant. En revanche le comptage des germes après ce temps initial conduit à observer une différence importante sur la cinétique de germination. En effet pour la concentration la plus élevée en ions nitrate, la vitesse de germination est nettement inférieure à celle correspondant à une concentration faible en ions nitrate. Pour une concentration 2 fois plus faible en ions nitrate, le début de la phase de germination commence sensiblement en même temps avec le même nombre de germes. Après 15 minutes de polarisation, le quantité de germes en fonction du temps est linéaire pour les deux concentrations en ions nitrate. Ce résultat confirme la germination progressive du processus. Les valeurs de pente sont reportées sur la **Fig. IV. 10**, une germination de  $35 \text{ cristaux} \cdot \text{min}^{-1}$  est observée pour une concentration de 0,05 M en ions nitrate alors qu'elle n'est que de  $7 \text{ cristaux} \cdot \text{min}^{-1}$  pour une solution contenant 0,1 M d'ions nitrate. Ainsi la cinétique de germination est 5 fois plus faible pour une concentration en ions nitrate deux fois plus concentrée.

**Ce résultat montre qu'une concentration élevée en ions nitrate inhibe le processus de germination.**

Ce résultat est confirmé par la germination instantanée observée pour une concentration en ions nitrate de 0,01 M. La réduction des ions nitrate pourtant à l'origine de l'augmentation de pH local, générateur de la formation du  $\text{ZnO}$ , semble être responsable de la diminution du nombre de germes. Ce résultat est en accord avec la littérature, en effet Izaki *et al.* [29] ont montré qu'il existe une concentration en ions nitrate optimale pour laquelle la vitesse de déposition de  $\text{ZnO}$  est maximale. Nous avons montré lors de l'étude du mécanisme de

réduction des ions nitrate au **chapitre III**, la présence d'une ou de plusieurs étapes d'adsorption. Ces intermédiaires adsorbés ont été mis en évidence à des potentiels très faiblement cathodiques alors même que le courant stationnaire de réduction des ions nitrate n'est pas encore mesurable. La présence d'espèces adsorbées est à l'origine d'une fraction de surface recouverte  $\theta$  où le dépôt de ZnO ne pourra avoir lieu. Une concentration élevée en ions nitrate génère un courant de réduction élevé et un taux de recouvrement élevé de la surface par les espèces adsorbées ce qui diminue le nombre de sites actifs pour la formation du ZnO.

#### IV-5.1.2 Croissance cristalline

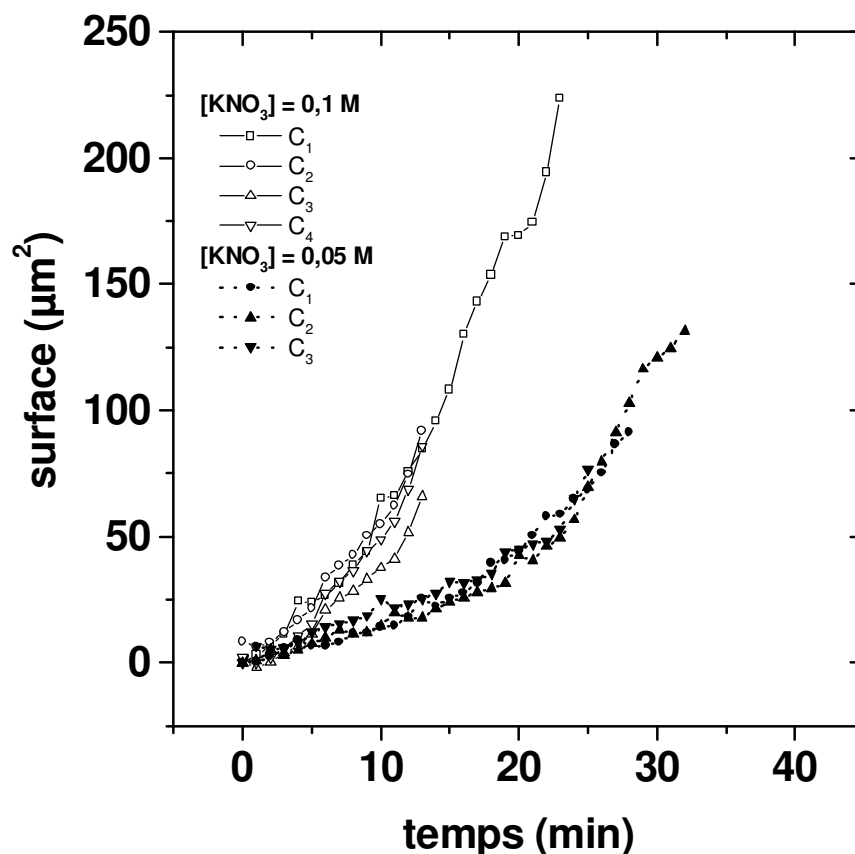
Le logiciel Visilog de traitement d'images utilise la procédure, décrite en **Annexe I. 2**, permettant de mesurer la surface de recouvrement en fonction du temps d'un cristal sélectionné sur l'image obtenue au microscope optique.

La **Fig. IV. 11** présente l'évolution de la taille des cristaux encadrés et numérotés sur la **Fig. IV. 9** en fonction du temps. Ces courbes sont obtenues en suivant la surface d'un cristal sélectionné à partir du moment où il atteint une taille suffisante ( $>5 \mu\text{m}^2$ ) jusqu'à ce qu'il coalesce avec un cristal voisin. Le temps initial correspond au temps où la surface du cristal est mesurable. C'est pour cette raison que l'instant initial correspond à  $t = 0$  pour tous les cristaux même s'ils n'apparaissent pas tous au même moment.

Notons qu'il n'est pas possible d'étudier la vitesse de croissance des cristaux pour une concentration en ions nitrate de 0,01 M où le processus de germination est instantané. La surface n'est pas mesurable avant qu'il ne coalesce avec un cristal voisin. La **Fig. IV. 11** montre dans un premier temps que l'ensemble des cristaux étudiés sur un même substrat croissent avec la même cinétique. Aucune différence notable sur la vitesse de croissance n'est observée en fonction de la position du cristal sur l'électrode. De plus la loi de croissance n'est pas linéaire pour les deux concentrations en ions nitrate.

Pour une solution contenant 0,05 M de  $\text{KNO}_3$  et pour un temps de polarisation de 20 minutes, la surface des cristaux étudiés est de  $25 \mu\text{m}^2$  en moyenne alors que pour une solution deux fois plus concentrée en ions nitrate la surface des cristaux formés est d'environ  $175 \mu\text{m}^2$ . La surface moyenne des cristaux est ainsi multipliée par 7 alors que la concentration en ions nitrate n'est que doublée.

**Une concentration élevée en ions nitrate favorise la croissance des cristaux de ZnO.**



**Fig. IV. 11 : Surface des cristaux de ZnO en fonction du temps. Conditions expérimentales de dépôt du ZnO :**

Les numérotations ( $C_1$ .... $C_4$ ) correspondent aux cristaux sélectionnés Fig. IV. 9.

$$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad T = 60^\circ \quad E = -1,1 \text{ V/EC} \quad d = 35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$(\square) [\text{NO}_3^-] = 0,1 \text{ M} \quad (\blacksquare) : [\text{NO}_3^-] = 0,05 \text{ M}.$$

#### IV-5.1.3 Courbes chronoampérométriques

La **Fig. IV. 12** présente les courbes courant-temps de la surface de l'électrode ainsi que les images enregistrées à des temps caractéristiques au cours des dépôts de ZnO réalisés pour deux concentrations en  $\text{KNO}_3$  différentes. Le courant enregistré au cours du dépôt correspond à la somme des courants de réduction de l'oxygène dissous et des ions nitrate.

A l'instant initial, c'est-à-dire pour une électrode exempte de cristaux, il est à noter que le courant mesuré est inférieur pour la concentration la plus élevée en ions nitrate. Ce résultat

n'est pas conforme aux résultats obtenus précédemment, cette différence est sans doute liée à un problème de reproductibilité sur les mesures de courant enregistrées en début d'expérience. Néanmoins, l'augmentation du courant déjà observée sur la **Fig. IV. 7** apparaît pour des temps sensiblement identiques pour les deux concentrations en ions nitrate. Après 15 minutes de polarisation, l'image de la surface de l'électrode est reportée pour les concentrations en ions nitrate sur les **Fig. IV. 12-A.1 et B.1**. Les courants sont sensiblement identiques, corrélés par un nombre de germes similaire. En revanche pour des temps supérieurs à 20 minutes, les deux courbes chronoampérométriques se séparent avec une cinétique de croissance du courant beaucoup plus rapide pour la concentration la plus faible en ions nitrate. Au deux tiers du courant de plateau, l'image de l'interface électrode/solution est reportée pour chacune des concentrations en ions nitrate. L'image prise au 2/3 du courant de plateau correspond à l'image à  $t = 29$  min pour 0,05 M de  $\text{KNO}_3$  (**Fig. IV. 12-A.2**) et  $t = 20$  min pour la solution contenant 0,1 M de  $\text{KNO}_3$  (**Fig. IV. 12-B.2**). L'image **Fig. IV. 12-A.2** présente sensiblement le même nombre de germes que la **Fig. IV. 12-A.1**. Le processus de germination est faible, en revanche la taille des cristaux a augmenté de manière importante entre les deux images. Pour une concentration deux fois plus faible en ions nitrate, l'image prise au 2/3 du plateau montre une augmentation significative du nombre de germes de ZnO. Ceci confirme qu'une concentration importante en ions nitrate inhibe la germination mais favorise la croissance. Sans traitement d'image, ces images montrent un recouvrement plus important de la surface de l'électrode par le ZnO pour la concentration la plus faible en ions nitrate. Ceci confirme un résultat précédent (**cf. IV-3.3**) qui montre une augmentation de la valeur du courant au cours du temps due à l'augmentation de la surface active résultant d'un nombre important de germes conducteurs de petite taille sur la surface de l'électrode. En effet les courants mesurés au 2/3 des courants de plateau sont de  $147 \mu\text{A}$  pour une solution contenant 0,05 M de  $\text{KNO}_3$  et  $44 \mu\text{A}$  pour 0,1 M de  $\text{KNO}_3$ . Pour une concentration deux fois plus élevée en nitrate de potassium, le courant est trois fois plus faible. Il y a donc un facteur 5 entre ces deux valeurs de courant.

Ce résultat est surprenant car au potentiel étudié, la réduction de l'oxygène est un processus contrôlé par le transport de matière et la réduction des ions nitrate est un phénomène mixte régi par la diffusion et la cinétique. Une augmentation de la concentration en ions nitrate à débit constant n'a pas d'influence sur le courant de réduction de l'oxygène en revanche le courant de réduction des ions nitrate doit augmenter. Ainsi le courant enregistré au cours du dépôt, correspondant à la somme du courant de réduction de l'oxygène et des ions nitrate doit augmenter. Or expérimentalement le courant global diminue.

Un résultat précédent (**cf. IV-3. 3**) montre que le courant augmente avec le recouvrement de l'électrode par le ZnO. L'un programme du logiciel de traitement d'images (présenté en **Annexe I. 3**) évalue le pourcentage de recouvrement de la surface de l'électrode par le ZnO. Pour une concentration en ions nitrate de 0,05 M, la surface recouverte par le ZnO au 2/3 du courant de plateau est de 11,7 % alors qu'elle n'est que de 2,4 % pour une solution deux fois plus concentrée en KNO<sub>3</sub>. Le rapport des surfaces recouvertes est de 4,8. Cette valeur est très proche du rapport entre les deux courants mesurés en tenant compte de la différence de concentration.

Le dépôt formé en présence d'une forte concentration en ions nitrate est constitué de peu de germes mais de grandes tailles. A faible concentration en ions nitrate, le dépôt est constitué d'une multitude de germes de petites tailles. L'analyse d'image a pu mettre en évidence que c'est à faible concentration en ions nitrate que la surface est recouverte le plus rapidement ce qui explique la cinétique d'augmentation du courant plus rapide dans ces conditions.

Ce résultat met en évidence les performances de la technique car elle conduit à corrélérer l'état de recouvrement *in situ* de l'électrode simultanément avec la mesure du courant électrochimique.

Nous avons montré dans le **paragraphe III-3** que la réduction des ions nitrate est partiellement contrôlée par le transport de matière dans le domaine de potentiel étudié. La réduction d'oxygène qui intervient également dans l'augmentation du pH local est contrôlée uniquement par la diffusion.

Nous proposons à la suite de ce travail d'étudier le rôle de la convection sur le processus d'électrocristallisation du ZnO.

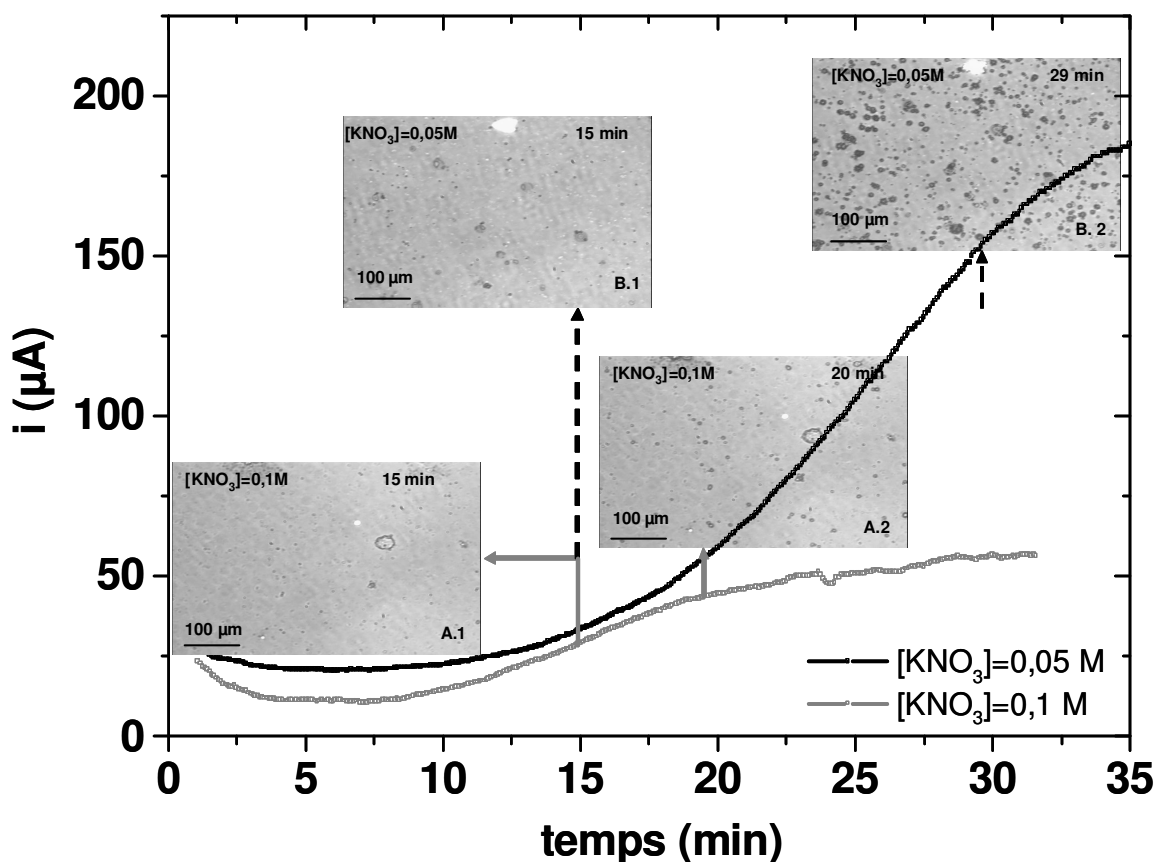


Fig. IV. 12 : Courbe courant-temps. Conditions expérimentales de dépôt du ZnO :  
 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$      $T = 60^\circ$      $E = -1,1 \text{ V/ECS}$      $D = 35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### IV-5.2 Convection

##### IV-5.2.1 Courbes chronoampérométriques

La Fig. IV. 13.1 présente les courbes de courant en fonction du temps pour différentes valeurs du débit, contrôlé par la cellule à jet. Aux premiers instants, les valeurs de courant correspondent à la somme des courants de réduction de l'oxygène dissous et des ions nitrate sur l'électrode d'or, exempte de ZnO. Même si la valeur du courant ne suit pas la loi en  $\text{Re}^{1/2}$ , elle augmente de manière significative avec le débit. Chaque expérience est réalisée sur une électrode préalablement nettoyée. En dépit des améliorations apportées au protocole de régénération de l'électrode de travail, décrit au paragraphe II-4.2.3.3.2, le nettoyage

engendre encore des problèmes de reproductibilité et notamment sur la mesure de courant initial.

Comme dans le cas précédent (cf. **IV-5.1.3**), un temps de latence est observé avant l'augmentation rapide du courant. Ce temps correspond à celui nécessaire pour initier le processus de germination. Notons qu'il ne semble pas dépendre de la convection. Les quatre expériences présentées **Fig. IV. 13.1**, correspondant à des débits variant de 0 à 330 mL.min<sup>-1</sup> donnent des temps de latence dispersés. Après ce temps, une augmentation importante du courant liée à l'augmentation de la surface active de l'électrode est observée en fonction du temps, phénomène déjà interprété au paragraphe **IV. 3. 3. 3**. La montée du courant finit par se stabiliser pour atteindre un palier lorsque les cristaux atteignent un degré de coalescence élevé. Notons que les mesures chronoampérométriques sont arrêtées lorsque le courant atteint ce palier. Néanmoins celui-ci ne correspond pas à la valeur finale du courant observé après recouvrement total de l'électrode. En effet nous avons montré (**Fig. IV. 7**) que le courant diminue après ce palier ce qui est caractéristique d'un lissage de l'électrode. La **Fig. IV. 13.A** montre que la valeur du courant de palier, noté  $i_p$ , augmente avec le débit. La **fig. IV. 13.B** représente l'inverse du courant de palier en fonction de l'inverse du débit.

La courbe obtenue est une droite qui ne passe pas par l'origine. Ce résultat montre que le courant mesuré est contrôlé à la fois par la diffusion et la cinétique. Au potentiel étudié, le courant de réduction de l'oxygène est sur le palier de diffusion. Ainsi, conformément aux résultats précédents, seule la contribution du courant liée à la réduction des ions nitrate est sous un régime mixte.

Ce résultat semble assez surprenant car au **paragraphe IV-5.1.3**, nous avons montré que la valeur du courant était dépendante de la surface recouverte par le ZnO. Or les résultats obtenus **Fig. IV. 13A** montrent que les valeurs de courant au sommet des pics des courbes chronoampérométriques dépendent uniquement de la convection.

Les **Fig. IV. 14** représentent les images de l'état de surface de l'électrode prises à un temps, correspondant au sommet des pics des courbes chronoampérométriques de la **Fig. IV. 13.A**. L'image **Fig. IV. 14a** correspond à l'état de surface de l'électrode après 13 minutes de déposition sous convection naturelle. Le dépôt est constitué d'une multitude de cristaux dont la taille est inférieure à la résolution optique de l'appareillage. Sous convection forcée, le nombre de cristaux observé au sommet des pics des courbes chronoampérométriques diminue avec le débit, en revanche la taille des cristaux est beaucoup plus importante. Ces observations sont en accord avec les conclusions du **paragraphe IV-5.1.3**. En effet plus la convection est forte et plus l'apport d'ions nitrate à l'électrode est important. Or nous avons

vu précédemment que ces derniers inhibent le processus de germination mais favorisent la croissance cristalline.

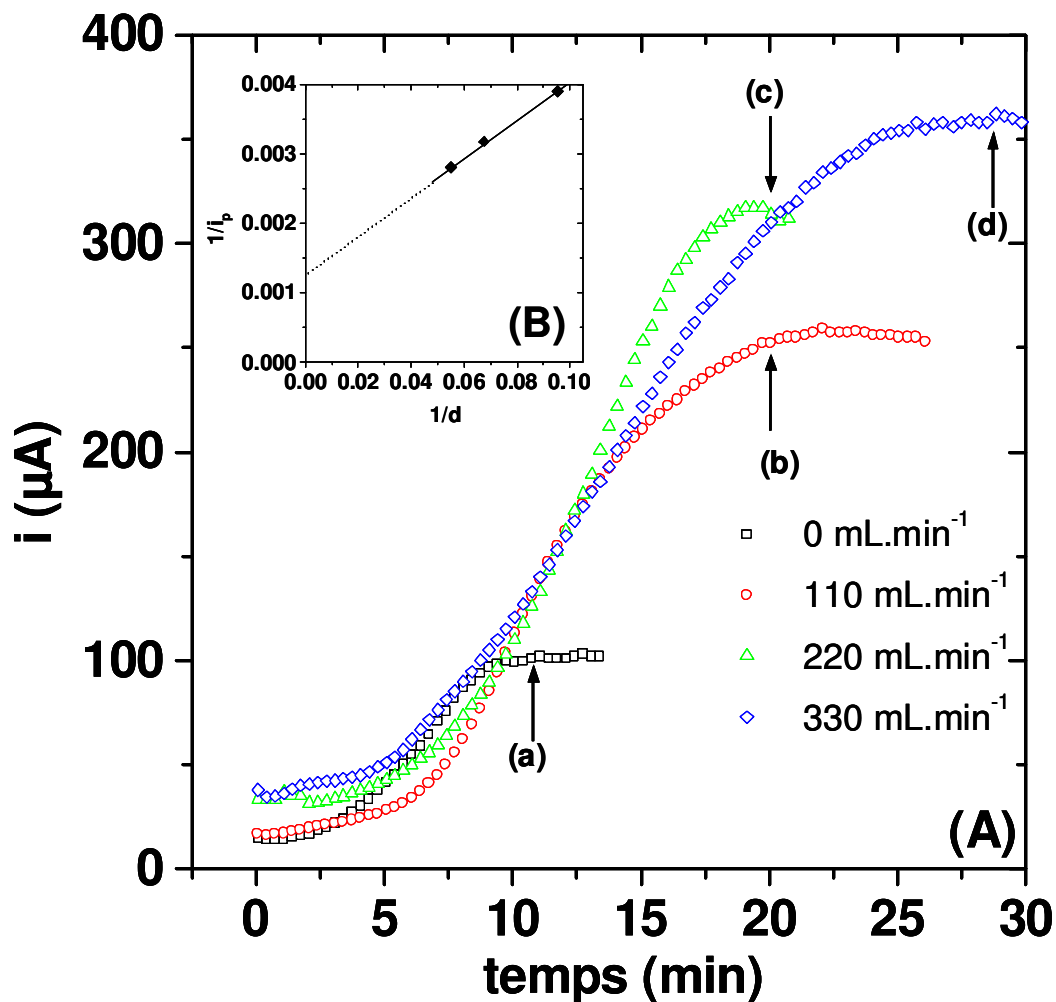
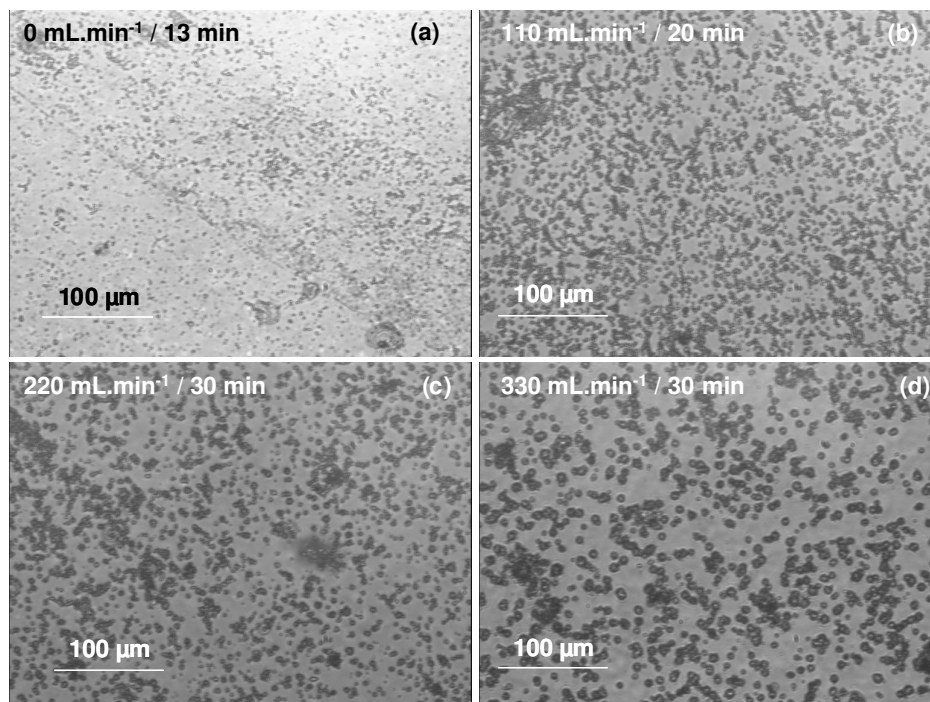


Fig. IV. 13A : Courbes courant-temps pour différentes valeurs du débit. Conditions expérimentales de dépôt du ZnO :

$$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{M} \quad [\text{KNO}_3] = 0,1 \text{M} \quad T = 60^\circ \quad E = -1,1 \text{ V/ECS.}$$

Fig. IV. 13B : inverse du courant de pic au sommet des courbes chronoampérométriques (Fig. IV.13A) en fonction de l'inverse du débit.



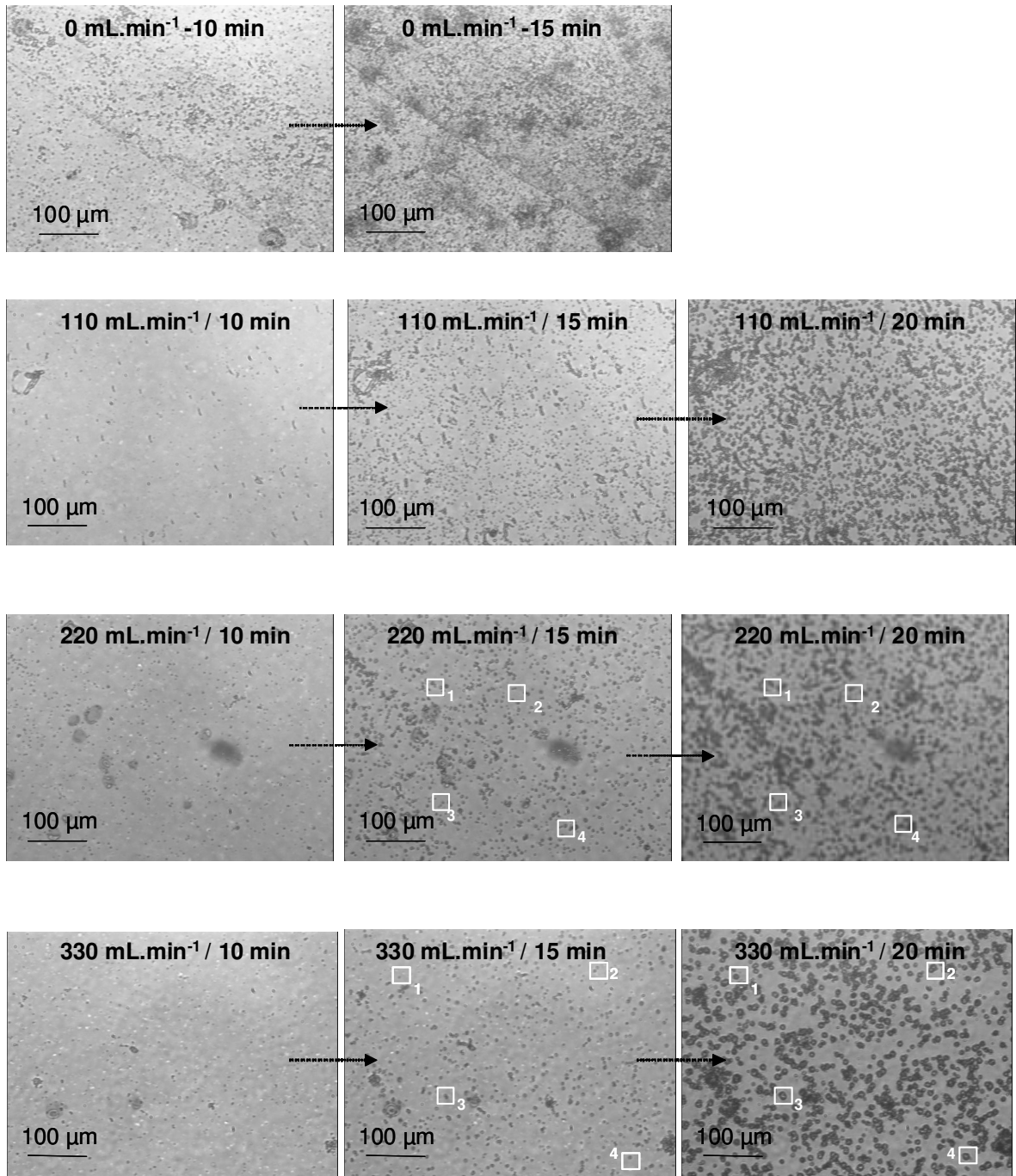


**Fig. IV. 14 : Images prises de la surface de l'électrode au sommet des courbes courant-temps. Objectif x20. Les lettres (a)-(d) sont reportées sur la Fig. IV. 13A.**

La mesure de la surface recouverte des images prises aux temps correspondant au sommet des courbes chronoampérométriques à différents débits a été réalisée à l'aide du logiciel de traitement d'image. Les pourcentages de recouvrement obtenus sont 35%, 36%, 33% et 36% pour les valeurs de débit suivantes 0, 110, 220, 330 mL.min<sup>-1</sup> respectivement. Les valeurs des pourcentages de recouvrement au sommet de la courbe courant-temps sont sensiblement identiques quelque soit le débit. Cette constatation permet d'expliquer les résultats de la **Fig. IV. 13.1**. Au sommet des pics, les surfaces actives sont équivalentes quelque soit le débit, seules les variations de concentrations des espèces électroactives à l'électrode, liées à la convection, sont observables. Au potentiel étudié, la réduction de l'oxygène dissous est totalement contrôlée par le transport de matière et la réduction des ions nitrate est un processus mixte contrôlé par la diffusion et la cinétique. L'inverse de la mesure du courant au sommet des courbes courant-temps en fonction du débit forme une droite qui ne passe pas par l'origine.

La **Fig. IV. 15** présente les images de la surface de l'électrode de travail choisies à trois temps différents de l'expérience et pour différentes valeurs de débit. Après 10 minutes de déposition et pour un débit nul, c'est-à-dire sous convection naturelle, la surface de l'électrode est

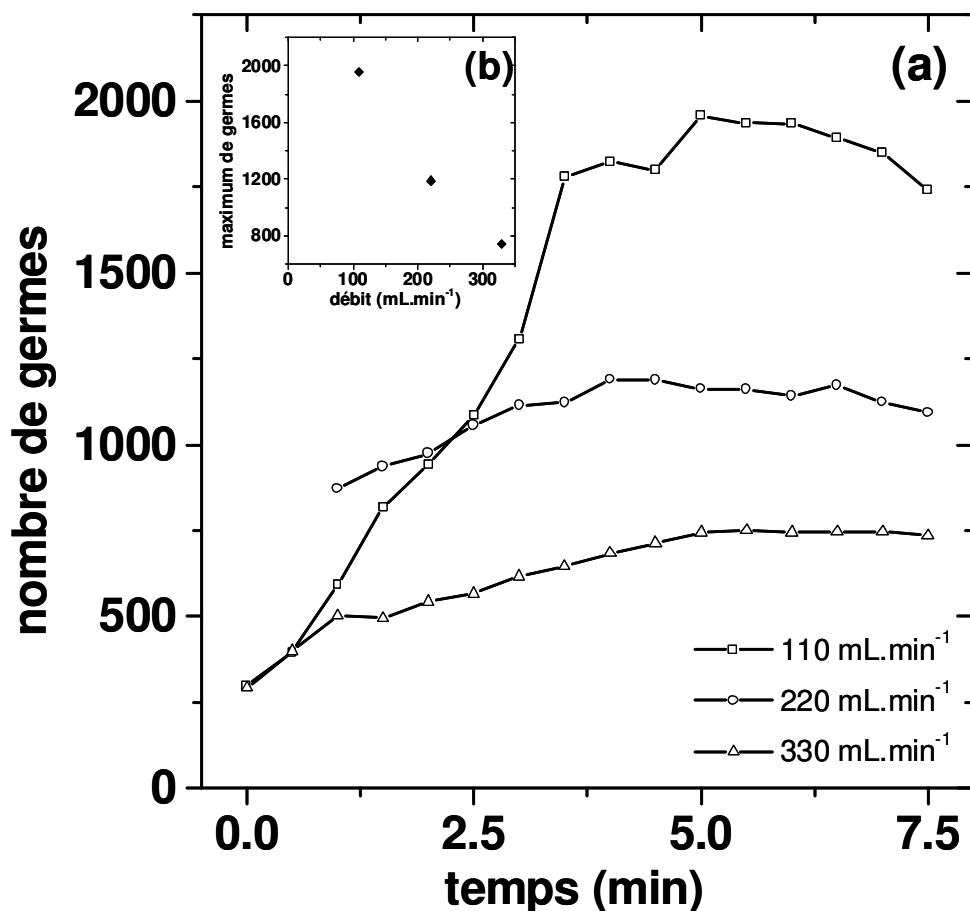
recouverte d'un nombre élevé de cristaux qui augmente avec le temps comme le montre l'image prise après 20 minutes de polarisation. Pour une convection contrôlée par un régime hydrodynamique forcé, le nombre de germes semble inférieur à celui observé à débit nul. Ce résultat est beaucoup plus évident pour des temps plus long d'électrodéposition. Le nombre de cristaux diminue de façon significative lorsque le débit augmente. Quant à la croissance cristalline, seule l'analyse quantitative par traitement d'images permettra de conclure sur un effet éventuel de la convection. L'analyse quantitative est alors envisagée.



**Fig IV. 15 :** Images des dépôts de ZnO obtenus après 10 min, 15 min et 20 min de polarisation pour des débits différents. Conditions expérimentales de déposition du ZnO :  $[Zn(NO_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} M$   $[KNO_3] = 0,1M$   $T = 60^\circ C$   $E = -1,1 V/ECS$ .

#### IV-5.2.2 Cinétique de germination

Le comptage des germes s'effectue par la procédure d'analyse d'images présentée en **Annexe I. 1**. La **Fig. IV. 16a** présente l'évolution du nombre de germes en fonction du temps pour différentes valeurs de débit.



**Fig. IV. 16a:** Evolution du nombre de germes en fonction du temps. Conditions expérimentales de dépôt du ZnO :

$$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M} \quad T = 60^\circ \text{C} \quad E = -1,1 \text{ V/ECS}$$

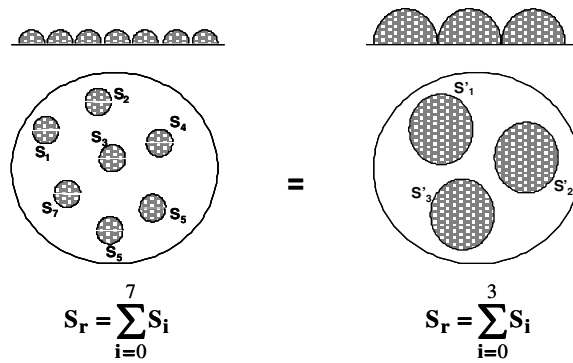
$$(\square) 110 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\circ) 220 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\triangle) 330 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}.$$

**Fig. IV. 16b :** Nombre maximum de germes en fonction du débit.

Notons qu'à débit nul, le nombre trop important de cristaux ne permet pas au programme d'effectuer un comptage correct. La coalescence trop rapide des cristaux conduit à des erreurs

importantes sur le comptage. La **Fig. IV. 16a** montre que la cinétique de germination des cristaux de ZnO augmente lorsque le débit diminue. La **Fig. IV. 16b** montre que le nombre de cristaux avant coalescence semble évoluer linéairement avec le débit. Ce résultat montre encore une fois le rôle de la réduction des ions nitrate dans le processus de germination. En effet l'augmentation de la convection au voisinage de l'électrode augmente l'apport des ions nitrate à la surface. Comme nous l'avons déjà montré dans le cas d'une augmentation de la concentration en ions nitrate en solution à débit constant (**Fig. IV. 10**), l'augmentation de la quantité d'ions nitrate à l'électrode augmente le taux de recouvrement de la surface de l'électrode par les espèces adsorbées, ce qui diminue le nombre de sites actifs pour la formation de germes de ZnO. Néanmoins les mesures de courant cathodique (**Fig. IV. 12**) effectuées à concentration variable d'ions nitrate ont montré une augmentation moins rapide de ce courant avec le temps lorsque le nombre de germes diminuait. En effet une variation du régime de convection génère une modification de l'apport des ions nitrate à l'électrode mais également de l'oxygène. Dans ce cas, l'apport d'ions nitrate diminue le nombre de sites actifs alors que l'oxygène en augmente la cinétique de formation. Ce résultat montre que les ions nitrate et l'oxygène jouent un rôle opposé dans le processus de germination, rendant difficile la quantification de leur contribution respective. Néanmoins les mesures optiques se révèlent être un outil performant car elles montrent un effet de la convection sur le processus de germination croissance alors que les mesures chronoampérométriques n'ont révélé qu'un effet classique du régime hydrodynamique sur le courant sans variation notable de la surface active. En effet l'analyse optique a montré qu'au pic de courant, le pourcentage des surfaces recouvertes est sensiblement identique quelque soit le débit. Ce pourcentage renseigne uniquement sur la surface recouverte bidimensionnelle. Néanmoins le schéma représenté **Fig. V. 17** montre que pour une forme donnée de cristaux, la surface électroactive tridimensionnelle reste identique si la surface projetée l'est également même si le processus de germination croissance est très différents. Seul un facteur de forme  $\lambda$  relie la surface recouverte des cristaux  $S_r$  et la surface électroactive  $S_e$  selon la **relation V. 1**.

$$S_e = \lambda S_r \quad (\text{V. 1})$$



**Fig. IV. 17 : Schéma de la surface projetée des cristaux.**

Ainsi, la somme de ces deux courants masque les variations de surface active liées à un changement de la cinétique de germination. Les variations de surface active ont pu être montrées sur les mesures de courant dans le cas où seule la concentration en ions nitrate au voisinage de l'électrode était modifiée. Ainsi, seules les mesures optiques montrent la modification de la germination, les mesures chronoampérométriques étant indépendantes de la variation de surface.

#### IV-5.2.3 Croissance cristalline

La **Fig. IV. 18** présente l'évolution de la surface des cristaux sélectionnés sur la **Fig. IV. 15** pour des valeurs de débit de  $220 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et de  $330 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'instant zéro correspond à la germination du cristal suivie. La croissance des germes pour des valeurs de débit plus faibles n'a pas été étudiée en raison de la trop forte germination qui empêche l'analyse d'image. Pour les débits étudiés, la croissance des germes ne suit pas une fonction linéaire. De plus les germes croissent plus rapidement avec un débit important. Après 10 minutes de croissance les cristaux formés sous un débit de  $110 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  atteignent une surface moyenne d'environ  $24 \mu\text{m}^2$  alors qu'elle est de  $60 \mu\text{m}^2$  sous un débit de  $220 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ce résultat est conforme à nos attentes. A fort débit l'apport d'oxygène et d'ions nitrate à l'électrode est plus important. Or selon les conclusions déduites du chapitre **IV-5.1.2** la vitesse de croissance des cristaux est dépendante de la quantité d'espèces génératrices d'ions hydroxyde.

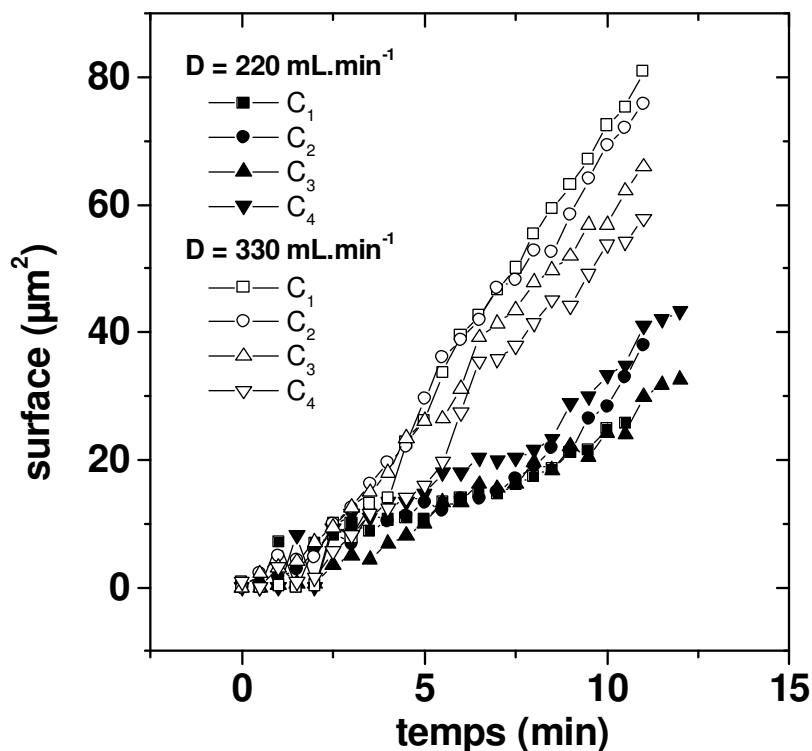


Fig. IV. 18 : Surface des cristaux en fonction du temps. Conditions expérimentales de dépôt du ZnO :

$$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad T = 60^\circ \text{C} \quad E = -1,1 \text{ V/ECS}$$

Les numérotations (C<sub>1</sub>...C<sub>4</sub>) correspondent aux cristaux sélectionnés Fig. IV. 15

$$(\bullet \blacksquare \blacktriangle \blacktriangledown) 220 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\circ \square \triangle \triangledown) 330 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}.$$

#### IV-6 Conclusion

La synthèse de ZnO à partir d'une solution contenant de l'oxygène dissous, naturellement présent dans l'eau distillée, et des ions nitrate a été réalisée dans les conditions expérimentales identiques à celles de la littérature. Les images MEB obtenues montrent que le dépôt formé est conforme aux résultats présentés dans la littérature. D'un point de vue optique, les images enregistrées ne sont pas exploitables. En effet dans ces conditions le dépôt de ZnO se forme quasi instantanément et les cristaux formés sont de taille inférieure à la résolution optique de notre appareillage. Ainsi il est apparu indispensable de ralentir le processus

d'électrocrystallisation en limitant la phase de germination à la formation de quelques germes et en favorisant leur croissance.

Dans cet objectif, la température du bain électrolytique et la concentration en ions nitrate à l'électrode se sont avérés être des paramètres judicieux. En effet la diminution de la température du bain ralentie fortement le nombre de germes ainsi que leur vitesse d'apparition. La température de 60°C semble être une valeur optimale. Un nombre de cristaux limités apparaissent et croissent à la surface de l'électrode, ce qui est un résultat encourageant pour une analyse optique ultérieure. La concentration en ions nitrate est un autre facteur influençant de manière significative la structure du dépôt de ZnO. L'étude systématique de l'effet de la variation de ce paramètre sur le dépôt de ZnO a été effectuée. Une concentration en ions nitrate favorise la croissance des cristaux de ZnO alors qu'elle inhibe le processus de germination. La diminution de la germination est certainement liée au processus d'adsorption d'espèces, mis en évidence au **chapitre III**, qui masque une partie de la surface active.

A l'occasion de cette étude, l'analyse d'images- nous a permis de confirmer que l'augmentation du courant de réduction de l'oxygène et des ions nitrate est liée à l'augmentation de surface active générée par l'apparition de cristaux de ZnO. Ainsi un dépôt de ZnO formé à partir d'une solution contenant 0,05 M d'ions nitrate voit sa surface active croître plus rapidement qu'un dépôt formé à partir d'une solution deux fois plus concentrée. Dans le premier cas la cinétique d'augmentation du courant de réduction de l'oxygène et des ions nitrate est beaucoup plus rapide que dans le second cas.

Enfin une étude montrant l'influence de la convection sur le dépôt a été réalisée. Des effets similaires à ceux observés dans le cas de la variation de concentration en ions nitrate. Ceci est un résultat attendu sachant qu'un changement du débit se répercute de la même façon sur l'apport d'ions nitrate à l'électrode. Toutefois ces modifications de la structure du dépôt n'ont pas d'effet sur les courbes chronoampérométriques. Ceci s'explique par le fait qu'une variation de la convection ne modifie pas uniquement l'apport d'ions nitrate à l'électrode mais aussi l'apport d'oxygène. Dans ce cas la réduction de l'oxygène devient prépondérante sur les variations de la surface active.



# **CHAPITRE V**

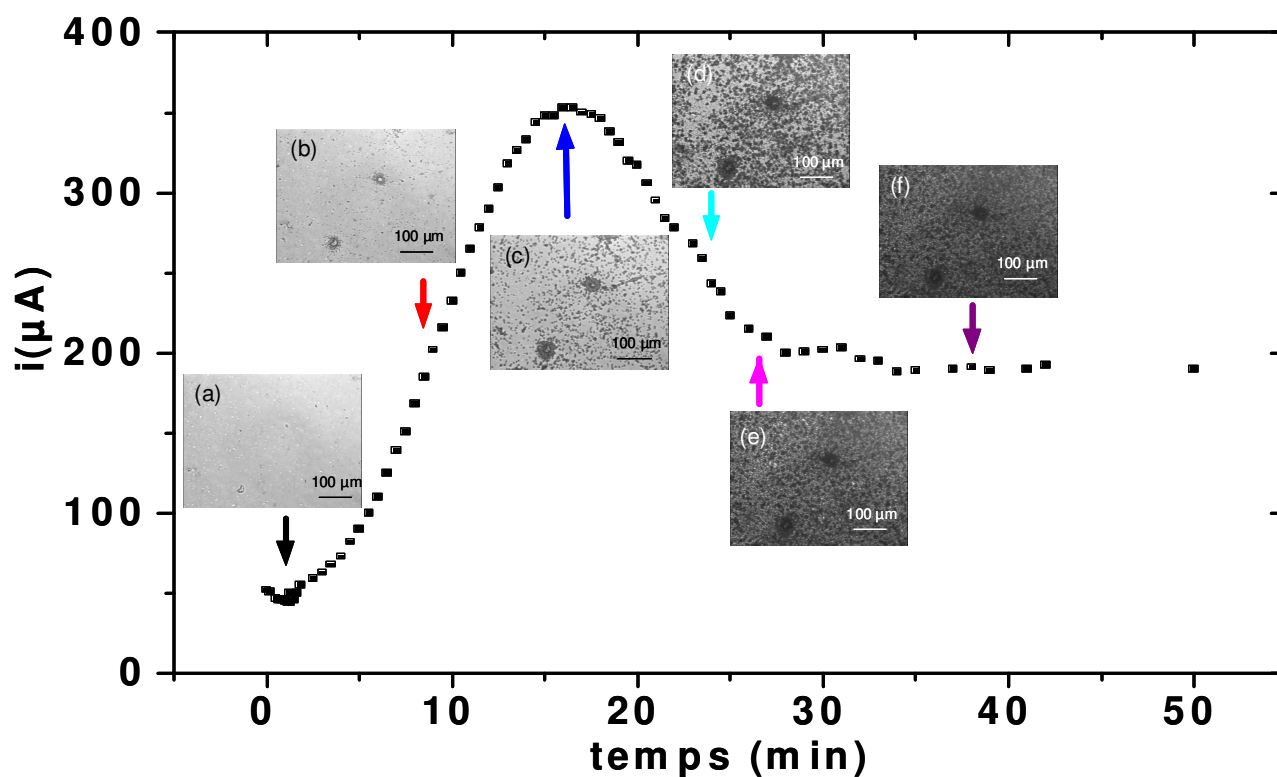
## **CAS D'UN DÉPOT DE ZnO CONDUCTEUR**

## V-1 Introduction

Au **chapitre IV** nous avons pu mettre en évidence l'évolution non monotone du courant au cours du dépôt. Le couplage des mesures de courant et d'optique a montré que le comportement du courant est lié aux variations de surface recouverte. Toutefois ce paramètre ne permet pas d'expliquer l'ensemble de la courbe chronoampérométrique.

Dans l'objectif d'éclaircir ce point nous avons réalisé une étude couplant les mesures d'impédance électrochimique, de courant et d'optique. Dans un premier temps nous ferons le bilan des informations fournies par la courbe chronoampérométrique et les mesures optiques. Ensuite nous exploiterons les diagrammes d'impédance mesurés.

## V-2 Courbe chronoampérométrique



**Fig. V. 1 : Courbe chronoampérométrique du processus de dépôt de ZnO. Condition de dépôt :**

$[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$      $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$      $E = -1,1 \text{ V/ECS}$      $d = 35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$   
 $T = 60^\circ\text{C}$ .

La **Fig. V. 1** représente l'évolution du courant de réduction de l'oxygène dissous et des ions nitrate en fonction du temps, au cours d'un processus de déposition de ZnO sur une électrode d'or. Des images en microscopie optique *in situ* caractéristiques correspondant à l'état de surface d'une zone représentative de la totalité de la surface de l'électrode sont ajoutées.

L'allure de la courbe est caractéristique des dépôts de ZnO précédemment obtenu **Fig. IV. 7**. Après un court instant correspondant au démarrage du processus de germination, la valeur du courant augmente jusqu'à atteindre un maximum. La valeur du courant diminue pour ensuite se stabiliser à une valeur supérieure à la valeur initiale.

Le courant initial est de 43  $\mu\text{A}$ , ce qui correspond à la somme des courants de réduction de l'oxygène dissous et des ions nitrate sur l'électrode d'or. Le courant augmente avec le temps jusqu'à une valeur maximale de 353  $\mu\text{A}$  pour ensuite décroître avant de se stabiliser à environ 190  $\mu\text{A}$ .

### V-3 Mesures et analyses optiques

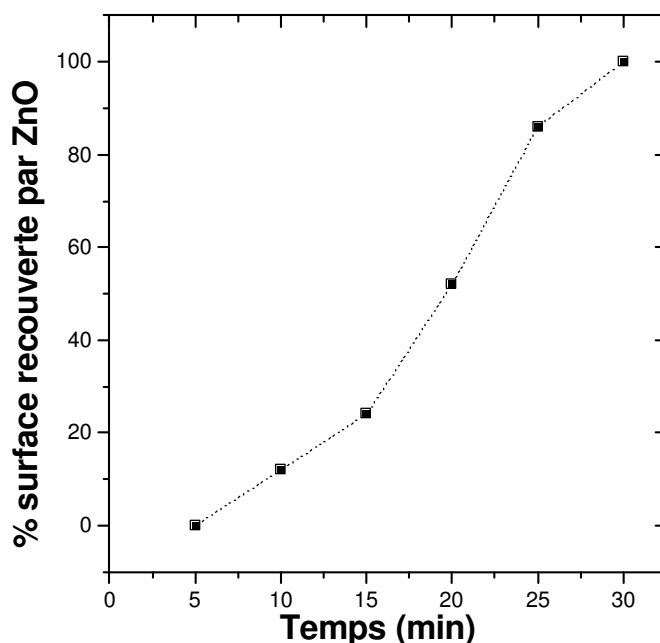
La **Fig. V. 1a** présente la surface de l'électrode d'or à l'instant initial, la surface est exempte de cristaux de ZnO. La seconde image **Fig. V. 1b** montre l'état de la surface de l'électrode après 8 minutes de déposition. Il apparaît des germes de ZnO dont la taille est à la limite de la résolution optique de l'appareillage. Au maximum de courant, la **Fig. V. 1c** présente une surface d'électrode d'or recouverte de cristaux de ZnO plus nombreux et de plus grandes tailles que sur l'image précédente. La **Fig. V. 1d** montre une surface d'électrode majoritairement recouverte de ZnO. Les deux dernières images **Fig. V. 1e** et **Fig. V. 1f** montrent une électrode complètement recouverte de ZnO.

La **Fig. V. 2** présente en fonction du temps l'évolution de la surface recouverte par les cristaux de ZnO en pourcentage. Cette courbe est obtenue à l'aide d'un algorithme de traitement d'image, présenté en **Annexe I. 3**.

A l'instant initial, le pourcentage de surface recouverte par les cristaux de ZnO est de 0 %. Cette valeur correspond à l'électrode d'or, exempte de cristaux de ZnO (**Fig. V. 1a**). Le pourcentage de surface recouverte augmente ensuite pour atteindre la valeur maximale de 100 % après 30 minutes de déposition. Au maximum de courant, seule 26 % de la surface de l'électrode semble recouverte par ZnO (**Fig. V 1c**). Cette valeur est différente de celle observée au maximum de courant **Fig. IV. 7**. Ces deux expériences ont été réalisées sur des

électrodes différentes, ce qui explique l'écart constaté entre les deux pourcentages de recouvrement. En fait la couche de ZnO formée est constituée de populations de cristaux de différentes tailles. On peut considérer d'une part les cristaux de taille suffisante pour être observés optiquement et d'autre part les cristaux de taille inférieure à la résolution optique de notre appareillage, mais qui sont tout de même présents. Cette hypothèse est confirmée par la photo MET d'un dépôt de ZnO sur la **Fig. IV. 6-A1** qui met en évidence la présence de différentes catégories de cristaux dont la taille peut être inférieure à  $4 \mu\text{m}^2$ . Cette hypothèse de la présence de cristaux de ZnO non observables par notre technique est confirmée par le fait qu'après 5 minutes de déposition, le courant a augmenté significativement alors qu'aucun recouvrement de ZnO ne peut être mise en évidence. (**Fig. V. 1 et Fig. V.2**).

Dans une première approche, l'augmentation du courant est liée à l'augmentation de la surface due au recouvrement de l'électrode par ZnO (cf. **IV-4.3**). On peut faire l'hypothèse que le courant est maximum lorsque toute l'électrode est recouverte de cristaux de ZnO de taille observable optiquement et de taille non observable.



**Fig. V. 2 :** Evolution du pourcentage de recouvrement de la surface de l'électrode par ZnO au cours du temps.

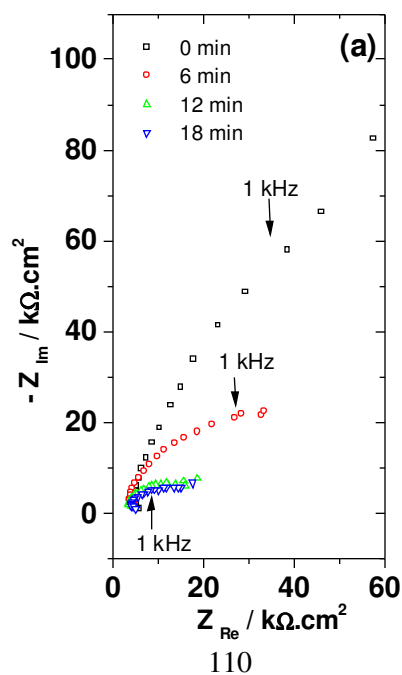
Les résultats contradictoires observés au maximum de courant entre les mesures optiques *in situ* et les images MET mettent en évidence les limites de l'appareillage qui ne permet pas une

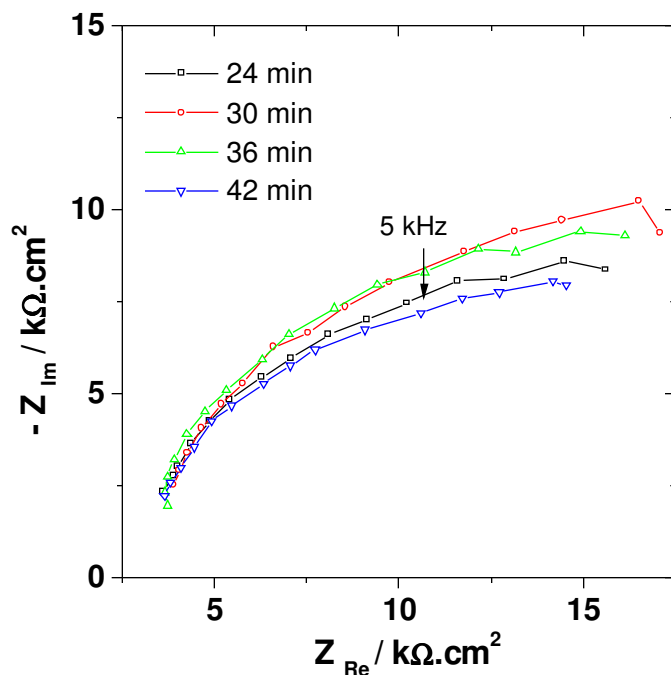
étude globale de la surface recouverte. Dans le but d'expliquer l'allure de la courbe chronoampérométrique, nous avons effectué une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique en haute fréquence afin d'en dégager les valeurs de capacités.

#### V-4 Mesure d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance électrochimique mesurés, entre 96 kHz et 1 kHz, ont été enregistrés toutes les 6 minutes durant l'électrocristallisation de ZnO. Le domaine de fréquence étudié conduit à tracer uniquement la partie HF de l'impédance de manière à limiter à environ 1 minute le temps d'acquisition des mesures. Un temps d'acquisition court permet d'augmenter le nombre de diagrammes d'impédance mesurés au cours du dépôt et de s'affranchir des problèmes de dérive du courant stationnaire lorsque la surface active varie.

Les **Fig. V. 3** présentent les diagrammes d'impédance enregistrés au cours du processus d'électrocristallisation. Les diagrammes d'impédance de la **Fig. V. 3a** sont mesurés lorsque le courant augmente. Ils décrivent la partie HF d'une boucle capacitive dont l'amplitude décroît avec l'augmentation du courant. Les diagrammes d'impédance de la **Fig. V. 3b** sont obtenus dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment mais pour des temps de polarisation correspondant à la diminution du courant. Ces diagrammes représentent aussi la partie HF d'une boucle capacitive dont l'amplitude augmente faiblement lorsque la valeur du courant diminue. L'amplitude de la boucle capacitive est constante lorsque le courant se stabilise. La boucle HF observée correspond aux processus de transfert de charge liés à la réduction de l'oxygène dissous et des ions nitrate.

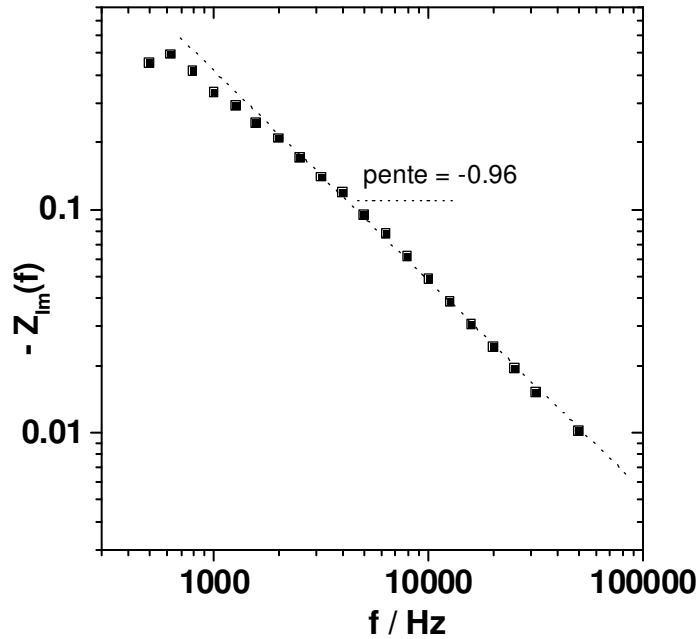




**Fig. V. 3 : Diagrammes d'impédance expérimentaux dans le plan de Nyquist à différents temps de déposition de ZnO. Conditions expérimentales :  $[KNO_3] = 0,1 M$   
 $[Zn(NO_3)_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} M$   $E = -1,1 V/ECS$   $d = 35 mL \cdot min^{-1}$   $T = 60^\circ C$ .**

La **Fig. V. 4** représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence en coordonnées log-log du spectre d'impédance enregistré après 1 minute de polarisation.

La valeur de la pente de la droite obtenue en HF correspond au paramètre  $-\alpha$  déjà présenté au **paragraphe II-3.3.4**. Une valeur de  $-0,96$ , supérieure à  $-1$ , est mesurée ce qui correspond à une distribution de la constante de temps caractéristique de la présence d'un CPE dans le circuit électrique équivalent. Les paramètres d'ajustement pour l'ensemble des diagrammes d'impédance enregistrés sont rassemblés dans le **Tableau V. 1**. Ces paramètres sont obtenus en utilisant le modèle présenté **Fig. III. 9**.



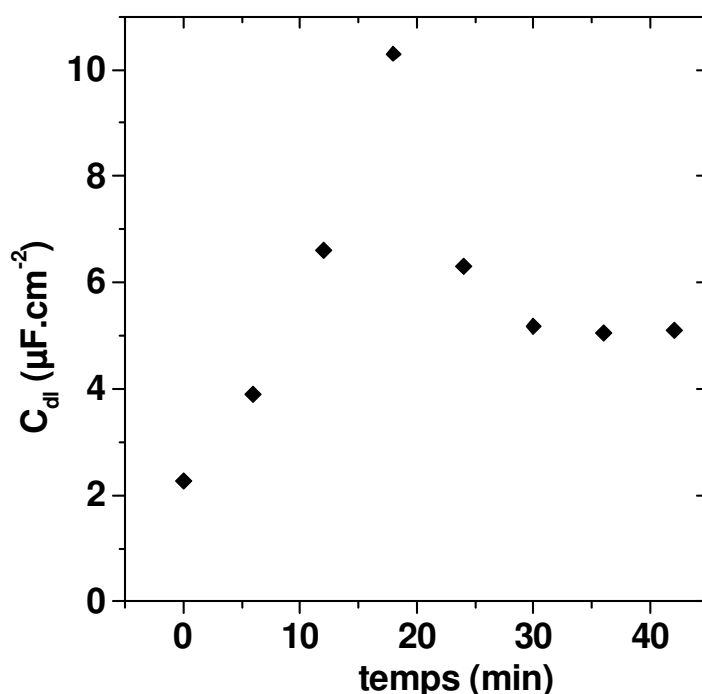
**Fig. V. 4 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance de la Fig. V. 2a à t = 1 min en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques**

	Courant croissant			Courant décroissant			Pallier de courant	
temps (min)	1	6	12	18	24	30	36	42
$R_e / \Omega .cm^2$	5,5	4,7	4,6	4,8	4,5	4,6	4,5	4,5
$R_{tc} / \Omega .cm^2$	$1,4.10^2$	$4,5.10^1$	$2.10^1$	$2,1.10^1$	$2,6.10^1$	$3,6.10^1$	$3,5.10^1$	$3,1.10^1$
$Q / F.s^{(1-\alpha)}$	$5,9.10^{-7}$	$2,9.10^{-5}$	$8,8.10^{-5}$	$6,3.10^{-5}$	$4,6.10^{-5}$	$5,5.10^{-5}$	$6,8.10^{-5}$	$8,6.10^{-5}$
$\alpha$	0,96	0,84	0,78	0,85	0,84	0,80	0,78	0,76
$C_{HF} / \mu F.cm^2$	2,27	3,9	6,6	10,3	6,3	5,17	5,05	5,1

**Tableau V. 1 : Valeurs des paramètres ajustés de la boucle capacitive HF des diagrammes d'impédance de la Fig. V. 3.**

La résistance d'électrolyte est quasi constante au cours du temps, ce qui est conforme à nos attentes puisque cette résistance dépend de grandeurs qui ne varient pas au cours d'une expérience. La résistance de transfert de charge diminue lorsque le courant de réduction de l'oxygène et des ions nitrate augmente puis augmente à nouveau quand le courant diminue. Cette variable traduit l'amplitude de la boucle capacitive. La valeur des paramètres  $\alpha$  et  $Q$ , ne

montre pas d'évolution caractéristique dans le temps. En revanche la mesure de la capacité au cours du temps, calculée à partir de ces deux paramètres et à l'aide de la relation (III. 6) montre une progression cohérente. Devos *et al.* [60] ont déjà observé ce type d'évolution pour  $\alpha$  et  $Q$  ainsi que pour la capacité. L'évolution de la capacité au cours du temps est représentée sur la **Fig. V. 5**. Elle montre que l'évolution de la capacité suit celle du courant.



**Fig. V. 5 : Capacité de double couche en fonction du temps.**

Au **chapitre III** nous avons vu que la capacité HF est proportionnelle à la surface active de l'électrode. Ainsi l'évolution de la capacité traduit les variations de surface active à une constante près. A l'état initial, l'électrode étant plane, la surface géométrique correspond à la surface de l'électrode de travail, constituée d'une électrode d'or et dont la surface est de  $0,25 \text{ cm}^2$ .

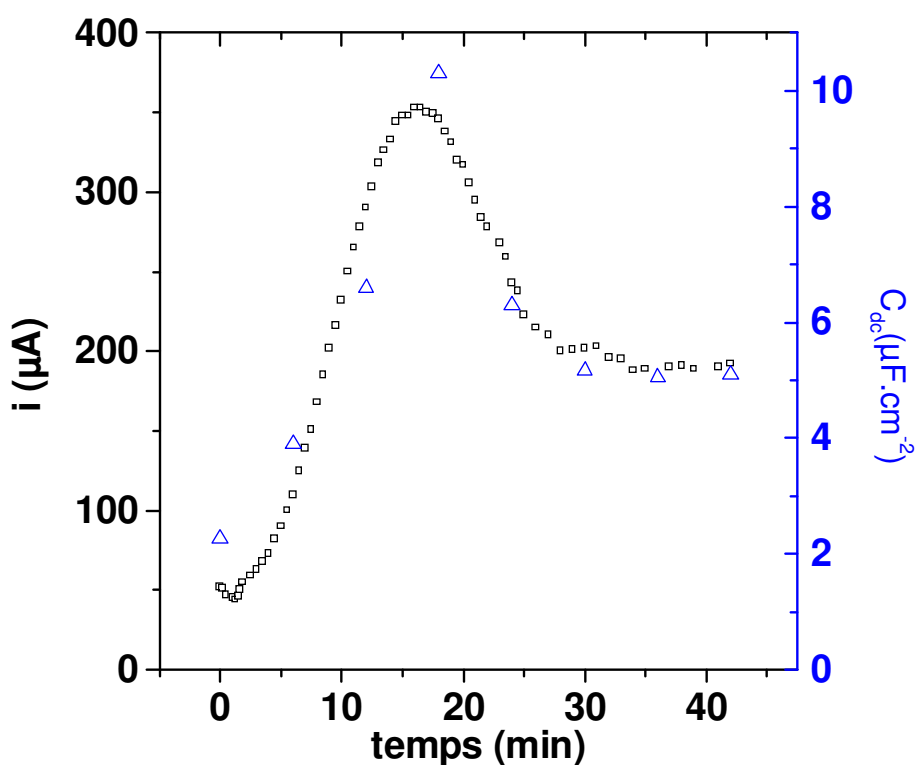
A l'instant initial, la valeur de la capacité de double couche est de  $2,27 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Une valeur de capacité de  $5,6 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  est observée **Fig. III. 7** pour une valeur de potentiel de  $E = -0,6 \text{ V/ECS}$ . A ce potentiel la surface d'or est partiellement bloquée en raison de la présence d'ions nitrate adsorbés. Nous avons aussi vu que les phénomènes d'adsorption liés à la présence des ions nitrate en solution s'accroissent avec l'augmentation du potentiel cathodique. La valeur de capacité plus faible que nous observons ici s'explique donc par



l'application d'un potentiel plus cathodique de  $E = -1 \text{ V/ECS}$  qui engendre une adsorption plus importante des ions nitrate à la surface de l'électrode. La valeur de la capacité de double couche augmente ensuite pour atteindre un maximum de  $10,3 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  avant de décroître d'un facteur deux et de se stabiliser. Notons que le maximum de capacité est atteint pour un temps identique que celui du pic de courant (**Fig. V. 1**).

## V-5 Discussion

La **Fig. V. 7** regroupe l'évolution du courant en fonction du temps et l'évolution de la capacité de double couche en fonction du temps.



**Fig. V. 7 :** Superposition du courant de réduction de l'oxygène et des ions nitrate et de l'évolution de la capacité HF en fonction du temps durant le processus de déposition ZnO.

La courbe de l'évolution de la capacité de double couche en fonction du temps se superpose avec la courbe chronoampérométrique. Les modifications de surface active de l'électrode influencent fortement les variations du courant.

A partir de l'instant correspondant au pic de courant, la valeur de courant diminue de 353  $\mu\text{A}$  avant de se stabiliser à 190  $\mu\text{A}$ . Le courant diminue d'un facteur 1,8. Au sommet de la courbe chronoampérométrique, le courant mesuré est celui de la réduction d'oxygène dissous et des ions nitrate sur une électrode totalement recouverte de ZnO. A cet instant la surface active, correspondant à une capacité de 10,3  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , est maximale (cf. **paragraphe V-3**). A l'état final, le courant mesuré correspond au courant de réduction des ions nitrate et de l'oxygène dissous sur une électrode entièrement recouverte de ZnO mais dont la surface est considérée comme plane. Une capacité de 5,1  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  est mesurée par impédance, ce qui correspond à la diminution de la surface active d'un facteur 2 en accord avec le facteur de diminution du courant. La diminution de la valeur du courant peut donc s'expliquer uniquement par la diminution de la surface active. Le rapport des courant et des capacités du au changement de rugosité de l'électrode, entre une électrode plane et l'électrode au maximum de rugosité ne peut être que de 2.

Si nous supposons que le cristal de ZnO est hémisphérique, la surface active  $S_a$  s'exprime selon la relation (V. 1) :

$$S_a = 2.\pi.r^2 \tag{V. 1}$$

Alors que la surface recouverte  $S_r$  d'un cristal hémisphérique s'écrit selon l'équation (V. 2) :

$$S_r = \pi.r^2 \tag{V. 2}$$

Il existe donc un facteur deux entre la surface active  $S_a$  et la surface recouverte  $S_r$  d'un cristal hémisphérique et ce quelque soit le rayon du cristal considéré. Cette hypothèse sur la géométrie des cristaux conduit à un facteur de variation de surface en contact avec la solution identique à celui trouvé expérimentalement. Néanmoins, il est clair que les cristaux de ZnO ne croissent pas sous forme d'un hémisphère comme le montre la photo MEB (**Fig. IV. 1**). Toutefois le ZnO cristallise sous une forme géométrique conduisant à multiplier par 2 la surface.

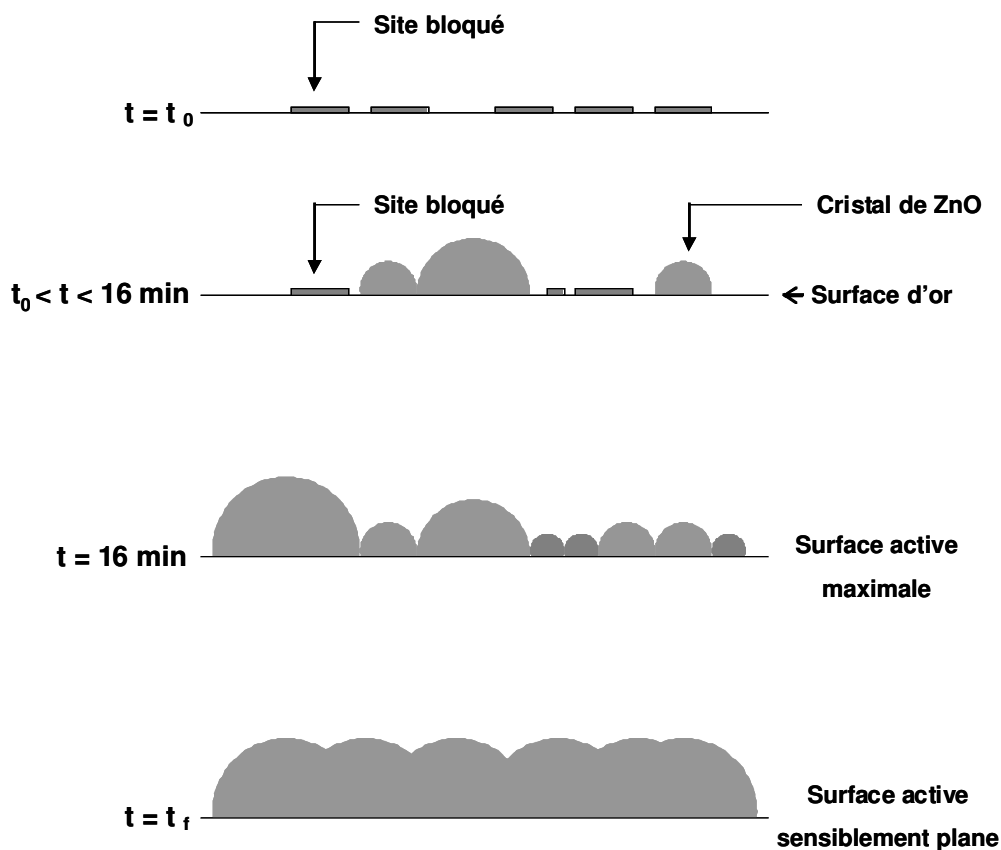
Il est donc clair que l'augmentation de la surface recouverte ne peut justifier une augmentation de la capacité d'un facteur 4,5, entre l'instant initial et le moment correspondant au pic de courant. Ainsi, nous avons montré précédemment que l'augmentation de surface liée au changement de géométrie conduit à multiplier par 2 la surface active. Un facteur de  $\frac{4,5}{2} = 2,25$  intervient qui est expliqué par le fait que la surface à l'instant initial se trouve partiellement bloquée par des espèces adsorbées. Ce résultat revient à dire que seul  $\frac{1}{2,25} = 0,44$  soit 44% de la surface totale est active à l'instant initial. Notons que dans cette interprétation, on suppose négligeable la capacité correspondant aux sites bloqués par les ions nitrates sur l'électrode d'or et que le processus de blocage lié à l'adsorption des ions nitrate sur ZnO est négligeable. En effet, à l'instant initial la capacité de l'électrode plane d'or est de  $2,27 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  (**Fig. V. 5**). A l'instant final, la surface de ZnO conduit à obtenir une capacité de  $5,1 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En supposant le dépôt de ZnO plan, une capacité plus faible de  $2,26 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  aurait dû être trouvée. Les photos MEB de ZnO (**Fig. IV. 1**) montre que la surface finale obtenue n'est pas parfaitement plane. Toutefois un facteur de 2,25 entre la capacité d'une surface d'or et celle d'une surface de ZnO n'est pas justifié par une augmentation de la rugosité. En effet, nous avons montré qu'au maximum, un facteur 2 intervient entre la surface plane et la surface la plus grande obtenue au pic de courant. Ainsi, l'augmentation de la capacité à l'instant final est due à l'augmentation de surface liée à l'obtention d'une surface rugueuse (**Fig. V. 6**) mais également à une augmentation du nombre de sites actifs liée à la diminution du blocage de la surface par l'adsorption des ions nitrate sur ZnO.

Par ailleurs, l'augmentation d'un facteur 4,5 de la capacité n'explique pas l'augmentation du courant d'un facteur 8 entre l'instant initial et le moment correspondant au pic de courant. Nous savons que le courant limite de diffusion de la réduction de l'oxygène est indépendant de la cinétique et de la nature du substrat. Par contre, comme nous l'avons déjà montré au **paragraphe III-3**, la réduction des ions nitrate s'effectue en cinétique mixte et est dépendante de la cinétique de réaction et donc de la nature du substrat. Une modification de la cinétique de réduction des ions nitrate sur un substrat de ZnO ainsi qu'une diminution de l'adsorption sur ZnO (cf. **paragraphe V-4**) peuvent expliquer la différence observée entre le rapport des courants et celui des capacités.

La **Fig. V. 6** schématise l'évolution de la surface de l'électrode au cours du dépôt.

A l'instant initial  $t_0$ , la surface de l'électrode est constituée d'or, le dépôt de ZnO n'a pas encore commencé. Une partie de la surface de l'électrode est bloquée par l'adsorption des ions nitrate. Pour un temps compris entre l'instant initial et le temps correspondant au maximum de courant ( $t_0 < t < 16 \text{ min}$ ), il apparaît des cristaux de ZnO à la surface de l'électrode, le reste de l'électrode est constituée d'or dont une partie est toujours bloquée par l'adsorption des ions nitrate. Lorsque les premiers cristaux de ZnO apparaissent, la surface active correspond à la somme de la surface d'or, faiblement bloquée par l'adsorption des ions nitrate, et à la surface des cristaux de ZnO formé, non inhibée par la présence d'ions nitrate adsorbés.

Au maximum de courant ( $t = 16 \text{ min}$ ), l'électrode est supposée totalement recouverte de cristaux de ZnO de différentes tailles. La surface active correspond à la somme des surfaces des cristaux de ZnO, peu bloquée par l'adsorption des ions nitrate. Enfin à l'état final ( $t = t_f$ ) la taille des cristaux de ZnO a augmenté, le dépôt de ZnO est quasiment plan. Le courant décroît proportionnellement à la surface active.



**Fig. V. 6 : Schéma de l'évolution de la surface de l'électrode au cours du dépôt de ZnO.**

## V-5 Conclusion

Le couplage des mesures chronoampérométriques et d'impédance électrochimiques se sont révélées performantes pour l'étude de l'électrocristallisation du ZnO. Les mesures d'impédance ont conduit à obtenir la valeur de la capacité de double couche, précieuse pour l'étude de la surface active. A l'aide de ces deux techniques, l'ensemble du processus de cristallisation du ZnO a pu être identifié.

Nous montrons que la surface d'or initiale est partiellement bloquée par l'adsorption d'espèces provenant des ions nitrate. Nous montrons également que la cinétique de réduction des ions nitrate est plus rapide sur ZnO et que le processus d'adsorption est moins important sur ZnO que sur or. Les mesures de capacité montrent que la surface active est multipliée par 2 lorsque l'électrode passe d'une surface plane à une surface de ZnO avec un maximum de rugosité.

En revanche, cette étude a mis en évidence une des limites des mesures optiques. Ces mesures ne permettent pas l'étude de la surface recouverte. En effet, seuls les cristaux dont la taille est supérieure à la limite de résolution de l'appareillage sont observables alors que d'autres cristaux dont la taille est inférieure sont tout de même présents. Ce dispositif facilite l'étude de germination croissance pour des cristaux, pris individuellement, mais ne permet pas une étude globale de l'évolution de la surface.

# **CONCLUSION**

L'objectif de ce travail a été l'étude des processus de germination croissance du ZnO formé par voie électrochimique. Cette étude a été réalisée par couplage de mesures électrochimiques et optiques.

Les mesures optiques nécessitent la présence de cristaux dont la taille est supérieure à  $4 \mu\text{m}^2$ . De plus les temps d'acquisition doivent être de l'ordre de la seconde. La littérature propose des modes opératoires conduisant à une germination instantanée inappropriée pour notre technique. Afin d'optimiser les conditions de dépôt, pour les mesures optiques, une étude électrochimique préalable a permis de considérer le dépôt de ZnO de réaliser la formation du dépôt de ZnO par réduction d'oxygène dissous et des ions nitrate. La concentration en ions nitrate a été fixée à 0,1M et le potentiel de réduction appliqué à  $E = -1,1 \text{ V/ECS}$ . Ces conditions opératoires conduisent à un dépôt de ZnO avec une germination de cristaux progressive et une croissance de germes suffisamment lente pour l'acquisition des images. Le potentiel cathodique appliqué engendre une augmentation de pH suffisante sans dégagement de dihydrogène gazeux. De plus, l'étude effectuée par spectroscopie d'impédance électrochimique aux potentiels correspondant au courant limite de diffusion de la première étape de réduction de l'oxygène montre la présence d'un phénomène d'adsorption lié à la présence des ions nitrate alors qu'aucun courant faradique de la réduction des ions nitrate n'apparaît à ce potentiel.

Dans une deuxième étape, l'étude de germination croissance de ZnO a été réalisée en couplant les mesures *in situ* électrochimiques et optiques. Ce travail a nécessité au préalable une amélioration de l'électrode de travail. En effet les paramètres de déposition de la double couche chrome or ont dû être optimisés de manière à augmenter la durée d'utilisation de l'électrode de travail tout en conservant ses propriétés de transparence optique. Ainsi nous avons montré que la température est un paramètre fondamental pour ralentir la vitesse de germination. Une température du bain électrolytique fixée à  $60^\circ\text{C}$  a facilité l'observation optique de la formation du dépôt de ZnO.

Nous avons montré également le rôle essentiel de la concentration des ions nitrate sur le mécanisme de germination croissance. En effet une concentration élevée en ions nitrate augmente le pH interfacial, responsable de l'augmentation de la vitesse de croissance des cristaux de ZnO. En revanche cette concentration élevée en ions nitrate inhibe le processus de germination à travers un processus d'adsorption des ions nitrate qui masque les sites actifs de germination.

La convection est aussi un paramètre de déposition que nous avons étudié. L'étude de ce paramètre a confirmé les conclusions tirées de l'étude sur la concentration en ions nitrate qui

montrent que sous convection forte, l'apport d'ions nitrate à l'électrode est important ce qui inhibe la germination mais favorise la croissance. Ces résultats se sont révélés plus difficiles à interpréter car la convection influence également l'apport des ions  $Zn^{2+}$  à l'électrode, dont nous ne connaissons pas l'influence sur le dépôt de ZnO.

Dans une dernière partie, le couplage des mesures chronoampérométriques et d'impédance électrochimique a permis d'interpréter l'évolution du courant au cours du temps, de l'instant initial jusqu'au recouvrement total de la surface de l'électrode. Ainsi les résultats révèlent que la surface initiale d'or est partiellement inhibée par la présence d'ions nitrate adsorbés. Cette inhibition diminue au fur et à mesure que la surface d'or est remplacée par des cristaux de ZnO sur lesquels la réduction des ions nitrate se produit avec une cinétique de réaction différente. L'évolution de la courbe chronoampérométrique est fortement influencée par le changement de géométrie de la surface lors du dépôt de ZnO mais aussi par le pourcentage de surface active non inhibée par les espèces adsorbées en présence d'ions nitrate ainsi que par la modification de la cinétique de réduction de ces ions sur une surface de ZnO.

La technique de couplage des mesures optiques et électrochimiques s'est révélée être un outil très performant pour l'étude du processus d'électrocristallisation. Il ressort de l'ensemble de ce travail que le processus d'adsorption est un élément fondamental à prendre en compte pour comprendre le mécanisme de dépôt de ZnO. Ce travail a aussi mis en évidence l'une des limites de notre technique d'étude du mécanisme d'électrocristallisation de ZnO. En effet l'étude à l'aide d'un microscope optique de l'électrocristallisation de ZnO est possible lorsque l'on étudie la germination croissance des cristaux pris individuellement. En revanche l'étude de la surface recouverte s'avère biaisée en raison de la présence des cristaux de ZnO dont la taille est inférieure à la limite de résolution de notre appareillage.



# **ANNEXE I**

Cette annexe présente les 3 algorithmes utilisés par le logiciel de traitement d'image Visilog 5.3. Ces programmes permettent le traitement automatique des images obtenues au cours du processus de déposition de ZnO.

### **An I-1 Comptage**

Cet algorithme comptabilise les cristaux qui apparaissent au cours de l'électrocristallisation de ZnO. Seuls les cristaux dont la taille est supérieure à  $5 \mu\text{m}^2$  sont pris en compte.

```
convert("white_ref",7,"ima1");
```

Les composantes de chaque pixel de l'image de référence sont convertit en virgule flottante pour former l'image 1

```
size = dirscanner(imageFiles.DIR,files,1,"img*.*");
```

Détermination du nombre de réitération de l'algorithme en fonction du nombre de fichiers

```
for (i=0;i<size;i++) {  
    printf("Processing file %s\n",files[i]);  
    sprintf(filename,"%s/%s",imageFiles.DIR,files[i]);  
    LoadData(IMAGE_DATA,filename,imname,0);
```

Préparation du fichier résultat

```
    convert(imname,7,"ima2");
```

Les composantes de chaque pixel de l'image appelée sont convertit en virgule flottante pour former l'image 2

```
    divide("ima2","ima1","ima3");
```

L'image 2 est divisée par l'image 1 pour former l'image 3

```
    normalize("ima3",0,0,{0,255},"ima4");
```

L'image 3 est normalisée selon 255 niveaux de gris pour former l'image 4

```
    convert("ima4",0,"ima5");
```

Les composantes de chaque pixel de l'image 4 sont convertit en virgule fixe pour former l'image 5

```
    auto_threshold("ima5",{0,255},1,"ima6");
```

Seuillage automatique de l'image 5 pour former l'image 6

```
    not("ima6","ima7");
```

Inversion de l'image 6 pour former l'image 7 : les objets identifiés sont affectés de la valeur 1 et le reste de la valeur 0

```
    opening("ima7",1,"ima8");
```

Suppression des petites imperfections de l'image 7 qui pourraient être assimilées à des particules et forme l'image 8

```
    closing("ima8",1,"ima9");
```

Fermeture

```
    hole_fill("ima8","ima10");
```

Remplissage de l'intérieur de la particule

```

number("ima10","ima11",2);
values = number.IP_MEAS_SHOW(1); /* Show area history (pass 0 to retrieve only)

```

**Nombre de particules**

## An I-2 Croissance

Ce programme additionne les pixels associés à un cristal de ZnO préalablement sélectionné. Connaissant le nombre de pixel correspondant à un cristal, il est facile d'en déduire sa surface. La mesure débute lorsque le cristal atteint une taille supérieure à la résolution optique jusqu'à ce qu'il coalesce avec un cristal voisin. Il est alors possible de suivre la croissance d'un cristal au cours du temps.

```

convert("white_ref",7,"ima1");

```

**Les composantes de chaque pixel de l'image de référence sont convertit en virgule flottante pour former l'image 1**

```

size = dirsScanner(imageFiles.DIR,files,1,"img*.");

```

**Détermination du nombre de répétition de l'algorithme en fonction du nombre de fichiers**

```

sprintf(filename,"%s/%s",imageFiles.DIR,files[size-1]);
LoadData(IMAGE_DATA,filename,imname,0);

```

**Préparation du fichier résultat**

```

visilog.MIP_DISPLAY(imname);

```

```

iviewer.MEAS_SPOINTS();

```

```

PLAY

```

```

iviewer.GO_STOP_CREATE();

```

```

iviewer.EO_LINK();

```

**Sélectionner l'objet à suivre en cliquant dessus, seule la zone sélectionnée est prise en compte.**

```

coord1 = CRmAllocTab(2);
iviewer.MEAS_GET_VALUES("SPOINTS",&coord1);
printf("x : %d\n",coord1[0][0]);
printf("y : %d\n",coord1[1][0]);

```

```

IpOpenImage(imname,0,&nfc);

```

```

nfc.gcode=I_BIN;

```

```

IpOpenImage("wk1",1,nfc);

```

```

IpRaz("wk1",0);

```

```

IpWritePix("wk1",coord1[0][0],coord1[1][0],1);

```

```

dilate("wk1",1,"wk1");

```

**Enregistrement des coordonnées de la particule à suivre**

```

for (i=0;i<size;i++) {

```

```

convert(imname,7,"ima2");

```

Les composantes de chaque pixel de l'image appelée sont convertit en virgule flottante pour former l'image 2

```

divide("ima2","ima1","ima3");

```

L'image 2 est divisée par l'image 1 pour former l'image 3

```

normalize("ima3",0,0,{0,255},"ima4");

```

L'image 3 est normalisée selon 255 niveaux de gris pour former l'image 4

```

convert("ima4",0,"ima5");

```

Les composantes de chaque pixel de l'image 4 sont convertit en virgule fixe pour former l'image 5

```

auto_threshold("ima5",{0,130},1,"ima6");

```

Seuillage automatique de l'image 5 pour former l'image 6

```

not("ima6","ima7");

```

Inversion de l'image 6 pour former l'image 7 : les objets identifiés sont affectés de la valeur 1 et le reste de la valeur 0

```

closing("ima7",4,"ima8");

```

Fermeture

```

hole_fill("ima8","ima9");

```

Remplissage de l'intérieur de la particule

```

area("ima9",2);

```

Surface de l'objet sélectionné sur l'image 9

```

values = area.IP_MEAS_SHOW(1); /** Show area history (pass 0 to retrieve only) */
area.IP_MEAS_PLOT();

```

Affichage de la valeur de la surface de la particule pour chaque image et tracé du diagramme du nombre de pixel de la particule en fonction du numéro d'image

### **An I-3 Calcul de la surface recouverte**

Ce programme additionne les pixels appartenant aux particules dont on souhaite connaître la surface totale. Un seuillage manuel préalable permet d'identifier les particules que l'on désire considérer. Il est possible ensuite de calculer la surface recouverte au cours du temps en fonction du temps. Seuls les cristaux dont la taille est supérieure à la résolution optique de la caméra sont pris en compte, ce qui peut entraîner des erreurs sur la surface recouverte (cf. **chapitre V**)

Les composantes de chaque pixel de l'image de référence sont convertit en virgule flottante pour former l'image 1

```
size = dirscanner(imageFiles.DIR,files,1,"img*.");
```

Détermination du nombre de réitération de l'algorithme en fonction du nombre de fichiers

```
for (i=0;i<size;i++) {  
    printf("Processing file %s\n",files[i]);  
    sprintf(filename,"%s/%s",imageFiles.DIR,files[i]);  
    LoadData(IMAGE_DATA,filename,imname,0);
```

Préparation du fichier résultat

```
    convert(imname,7,"ima2");
```

Les composantes de chaque pixel de l'image appelée sont convertit en virgule flottante pour former l'image 2

```
    divide("ima2","ima1","ima3");
```

L'image 2 est divisée par l'image 1 pour former l'image 3

```
    normalize("ima3",0,0,{0,255},"ima4");
```

L'image 3 est normalisée selon 255 niveaux de gris pour former l'image 4

```
    convert("ima4",0,"ima5");
```

Les composantes de chaque pixel de l'image 4 sont convertit en virgule fixe pour former l'image 5

```
    auto_threshold("ima5",{0,230},1,"ima6");
```

Seuillage automatique de l'image 5 pour ne sélectionner que les objets retenus et former l'image 6

```
    not("ima6","ima7");
```

Inversion de l'image 6 pour former l'image 7 : les objets identifiés sont affectés de la valeur 1 et le reste de la valeur 0

```
    opening("ima7",1,"ima8");
```

Suppression des petites imperfections de l'image 7 qui pourraient être assimilées à des particules et forme l'image 8

```
    closing("ima8",1,"ima9");
```

Fermeture

```
    hole_fill("ima8","ima10");
```

Remplissage de l'intérieur de la particule

```
    area("ima6",3);
```

Surface recouverte

# **ANNEXE II**

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

- 
- [1] M. Patel, K. Kim, M. Ivill, J. D. Budai, D. P. Norton, *Reactive sputter deposition of epitaxial (001) CeO<sub>2</sub> on (001) Ge*, Thin Solid Films, **468**, 3 (2004).
- [2] T. Kohara, H. Tamagaki, Y. Ikari, H. Fujii, *Deposition of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hard coating by reactive magnetron sputtering*, Surface and coatings technology, **185**, 166 (2004).
- [3] G. J. Kang, J. S. Kim, S. W. Jeong, Y. Roh, S.H. Jeong, J.H. Jeong, J.H. Boo, *Structural and electrical characteristics* Thin Solid Films, **475**, 60 (2005).
- [4] T. Ohnishi, H. Koinuma, M. Lippman, *Pulsed laser deposition of oxide thin films*, Applied surface science **252**, 2466 (2006).
- [5] H. Shinguu, M. M. H. Bhuiyan, T. Ikegami, K. Ebihara, *Preparation of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> multilayer thin film by PLD method and its catalytic response to visible light*, Thin solid films, **506-507**, 111 (2006).
- [6] Y. Suda, H. Kawasaki, T. Ohshima, S. Nakashima, S. Kawazoé, T. Toma, *Hydroxyapatite coatings on titanium dioxide thin films prepared by pulsed laser deposition method*, Thin Solid Films, **506-507**, 115 (2006).
- [7] J. P. Gomilsek, I. K. Skofic, N. Bukovec, A. Kodre, *X-ray adsorption study of CeO<sub>2</sub> and Ce/V mixed oxide thin films obtained by sol-gel deposition*, Thin Solid Films, **446**, 117 (2004).
- [8] J-H. Lee, K-H. Ko, B-O. Park, *Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method*, J. Crystal Growth, **247**, 119 (2003).
- [9] R. M. Nyffeneger, B. Craft, M. Shaaban, S. Gorer, G. Erley, R.M. Penner, *A hybrid electrochemical/chemical synthesis of zinc oxide nanoparticles and optically intrinsic thin films*, J. Chem. Mater. 10 (1998) 1120-1129.



- 
- [10] P.Scholl, X. Shan, D. Bonham, G.A. Prentice, *Photoelectrochemical characterization of the anodic film on zinc in KOH solution*, J. Electrochem. Soc., **138**, 895 (1991).
- [11] C. V. D'alkaine, M. N. Boucherit, *Potentiostatic growth of ZnO on Zn: Application of an ohmic model*, J. Electrochem. Soc., **144**, 3331 (1997).
- [12] A. E. Rakhshani, A.A. Al-Jassar, J. Varghese, *Electrodeposition and characterization of cuprous oxide*, Thin Solid Films, **148**, 191 (1987).
- [13] D. Tench, L.F. Warren, *Electrodeposition of conducting transition metal oxide/hydroxide films from aqueous solutions*, J. Electrochem. Soc., **130**, 869 (1983).
- [14] R.J. Phillips, T.D. Golden, M.G. Shumsky, J.A. Switzer, *Evolution of crystallinity during the electrodeposition of body-centered cubic thallium (III) oxide onto glassy carbon*, J. Electrochem. Soc., **141**, 2391 (1994).
- [15] J.A. Switzer, *Electrochemical synthesis of ceramic film and powders*, Am. Ceram. Soc. Bull., **66**, 1521 (1987).
- [16] J. A. Switzer, R. J. Phillips, C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, Materials Research Society Proceeding, **121**, 111 (1988).
- [17] L. Gal-Or, I. Silberman, R. Chaim, *Electrolytic ZrO<sub>2</sub> coating*, J. Electrochem. Soc., **138**, 1939 (1991).
- [18] I. Zhirtomirsky, L. Gal-Or, *Ruthenium oxide deposits prepared by cathodic electrosynthesis*, Materials Letters, **31**, 155 (1997).
- [19] M. M. Tlili, M. Benamor, C. Gabrielli, H. Perrot, B. Tribollet, *Influence of the interfacial pH on electrochemical CaCO<sub>3</sub> precipitation*, J. Electrochem. Soc., **150**, C765 (2003).

- 
- [20] X. Lu, Z. Zhao, Y. Leng, *Calcium phosphate growth under controlled atmosphere in electrochemical deposition*, J. Crystal Growth 284 (2005) 506-516] [M. Shirkhazadeh, J. Mat. Sci. Lett, **10**, 1415 (1991).
- [21] R. Naranayan, S. Dutta, S. K. Seshadri, *Hydroxy apatite coatings on Ti-6 Al-4V from seashell*, Surf. Coat. Technol., **200**, 4720 (2006).
- [22] S. Peulon, D. Lincot, *Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films*, Adv. Mater, **8** 166 (1996).
- [23] T. Pauporté, D. Lincot, , *Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition I– Deposition in perchlorate*, J. Electrochem. Soc., **148**, C310 (2001).
- [24] T. Pauporté, D. Lincot, *Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II – Mechanistic aspect*, J. Electroanal. Chem., **517**, 54 (2001).
- [25] S. K. Yen, *Mechanism of electrolytic ZrO<sub>2</sub> coating on commercial pure titanium*, Mat. J. Chem. Phys., **63**, 256 (2000).
- [26] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimikawa, *Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths*, H. Minoura, Thin Solid Films, **166**, 454 (2004).
- [27] M. Wohlfart-Mehrens, R. Oesten, P. Wilde, R.A. Huggins, *The mechanism of electrodeposition and operation of Ni(OH)<sub>2</sub> layers*, Solid State Ionics, **86**, 841 (1996).
- [28] [M. Izaki, J. Katayama, *Characterization of boron-incorporated zinc oxide film chemically prepared from an aqueous solution*, J. Electrochem. Soc., **147**, 210 (2000).
- [29] M. Izaki, T. Omi, *Electrolyte optimization for cathodic growth of zinc oxide films*, J. Electrochem. Soc., **143**, L53 (1996).

- 
- [30] P. Patnaik, Handbook of environmental Analysis : Chemical Pollution in Air, Water and Solid Wastes, Part 2, (1997).
- [31] W.F. Plieth, in A. J. Bard (ed.) Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, **8**, 321 (1978).
- [32] S. Ureta-Zanartu, C. Yanez, *Electroreduction of nitrate ion on Pt, Ir and on 70:30 Pt:Ir alloy*, Electrochim. Acta, **42**, 1725 (1997).
- [33] J. F. E. Gootzen, P.G. J. M. Peeters, J. M. B. Dukers, L. Lefferts, W. Visscher, J. A. R. Van Veen, *The electrocatalytic reduction of  $\text{NO}_3^-$  on Pt, Pd and Pt + Pd electrodes activated with Ge*, J. Electroanal. Chem., **434**, 171 (1997).
- [34] T. Ohmori, M. El-Deab, M. Osawa, *Electroreduction of nitrate ion to nitrite and ammonia on a gold electrode in acidic and basic sodium and cesium nitrate solutions*, J. Electroanal. Chem., **470**, 46 (1999).
- [35] M. T. De Groot, M. T. M. Koper, *The influence of nitrate concentration and acidity on electrocatalytic reduction of nitrate on platinum*, J. Electroanal. Chem., **562**, 81 (2004).
- [36] I. G. Gasella, M. Gatta, *Electrochemical reduction of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NO}_2^-$  on a composite copper thallium electrode in alkaline solutions*, J. Electroanal. Chem., **568**, 183 (2004).
- [37] F. Bouamrane, A. Tadjeddine, J. E. Butler, R. Tenne, C. Levu-Clément, *Electrochemical study of diamond thin films in neutral and basic solutions of nitrate*, J. Electroanal. Chem., **405**, 95 (1996).
- [38] S. Cattarin, *Electrochemical reduction of nitrogen oxyanions in 1M sodium hydroxide solutions at silver, copper and  $\text{CuInSe}_2$* , J. applied Electrochem., **22**, 1077 (1992).

- 
- [39] H.-L. Li, J. Q. Chambers and D.T. Hobbs, *Electroreduction of nitrate ions in concentrated sodium hydroxide solutions at lead, zinc nickel and phthalocyanine-modified electrodes*, J. Appl. Electrochem., **18**, 1954 (1988).
- [40] H.-L. Li, J. Q. Chambers and D. T. Hobbs, *Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in concentrated at platinum and nickel electrodes*, J. Electrochem. Soc., **135**, 1154 (1988).
- [41] V.G. Levich, *Intermediate kinetics on the surface of rotating disk. The method of the uniformly accessible surface. Physicochemical hydrodynamic*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 72.
- [42] K. Higashi, H. Fukushima, T. Urakawa, T. Adaniya, H. Matsudo, *Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt*, J. Electrochem. Soc., **128**, 2081 (1981).
- [43] H. Deglianni, L.T. Romankiw, *In situ surface pH measurement during electrolysis using rotating pH electrode*, J. Res. Develop, **37**, 85 (1993).
- [44] W.J. Albery, E.J. Calvo, *In situ measurement of interfacial pH using a rotating disk electrode*, J. Electrochem. Soc. Faraday Trans., **79**, 2583 (1983).
- [45] C. Deslouis, I. Frateur, G. Maurin, B. Tribollet, *Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell*, J. Appl. Electrochem., **27** 482 (1997).
- [46] M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, *Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data*, J. Electrochem. Soc., **36**, B129 (2002).
- [47] G. J. Brug, A. L. G. Van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, J. Electroanal. Chem., **176**, 275 (1984).

- 
- [48] T. Mahalingam, V. S. John, P. J. Sebastian, *Growth and characterization of electrosynthesised zinc oxide thin films*, *Materials Research* **38**, 269 (2003)
- [49] A. M. Chaparro, C. Maffiotte, M. T. Gutierrez, J. Herrero, *Study of spontaneous growth of ZnO thin films from aqueous solutions*, *Thin Solid Films* **431-432**, 373 (2003)
- [50] H. Cachet, O.Devos, G. Folcher, C. Gabrielli, H. Perrot. B. Tribollet, *Nucleation – growth processes of scale crystallization under electrochemical reaction investigated by in situ microscopy*, *J. Electrochem. Solid State Letters*, **4**, 73 (2001).
- [51] O. Devos, C. Gabrielli, M.Tlili, B. Tribollet, *Nucleation-growth process of scale electrodeposition*, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 494 (2003).
- [52] T.El Moustafid, H.Cachet, B. Tribollet, D. Festy, *Modified transparent SnO<sub>2</sub> electrodes as efficient and stable cathodes for oxygen*, *J. Electrochem. Acta*, **47**, 1209 (2002).
- [53] K.K. Kanazawa and J. G. Gordon, *The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid*, *J. Anal. Chem. Acta*, **175**, 99 (1985).
- [54] C.Arkam, V.Bouet, C.Gabrielli, G.Maurin, H.Perrot, *Quartz crystal electrogravimetry with controlled hydrodynamics* *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L103 (1994).
- [55] S. Peulon, D. Lincot, *Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydrochloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions*, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 864 (1998).
- [56] A.C.A. De Vooy, R.A. Van Santen, J.A.R. Van Veen, *Electrocatalytic reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on palladium/copper electrodes*, *J. Molecular catalysis A: Chemical*, **154**, 203 (2000).
- [57] Handbook of chemistry and physics 63 rd edition (1982).

- 
- [58] Diard J.P., Hecker C., *Experimental and theoretical study of impedance diagram of a redox system near to the diffusion plateau*, J. Electroanal. Chem., **121**, 125 (1981).
- [59] H. Cachet, O. Devos, G. Folcher, C. Gabrielli, H. Perrot, B. Tribollet, *In situ investigation of crystallization processes by coupling of electrochemical and optical measurements*, J. Electrochem. Solid State Letters, **4**, C23 (2001).
- [60] O. Devos, D. Gabrielli, B. Tribollet, *Nucleation-growth process of scale electrodeposition – Influence of the mass transport*, J. Electrochim. Acta, *In press*.