

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي- برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOUARRERIDJ
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

THEME :

Effet électro-catalytique des couches minces
de sulfure de cadmium élaboré par voie
électrochimique

Présenté Par : BOUDJEMAA AYA
ATOUI HOUDA

Le : 24/06/2023

Jury de soutenance :

Président : S. Tabti	MCA	U.M.E.B.E.I-Bordj Bou Arreridj
Encadreur : M.R. Khelladi	Pr	U.M.E.B.E.I-Bordj Bou Arreridj
Co-Encadreur : Y. Messoudi	MCA	U-FA-Sétif 1
Examineur : F. Tennah	MCB	U.M.E.B.E.I-Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire: 2022-2023

Remerciement

Je remercie tout d'abord le Bon DIEU « ALLAH » notre Créateur de m'avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Ce mémoire a été réalisé dans le laboratoire de chimie du département SM, de l'université de El Bachir El Ibrahimy, Bordj Bou Arreridj et aussi au niveau du laboratoire de chimie, ingénierie, moléculaire et nanostructures (LCIMN), université Ferhat Abbas Sétif 1

*Je désire remercier tout particulièrement le monsieur **Mohamed Redha Khelladi** professeur à l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimy de Bordj Bou Arreridj, qui a encadré ce travail*

Il a nous sus nous faire confiance pour gérer ce sujet de recherche. Nous le remercions pour son attention et disponibilité. Nous lui témoignons toute la reconnaissance pour nous avoir guidé et prodigué des conseils aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain. C'est grâce à vous nous avons réussi à faire ce travail et nous espérons que ce mémoire soit l'occasion de vous exprimer notre respectueuse considération.

Merci encore, monsieur.

*Nous tenons à remercier tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils lui portent Ce travail, et en particulier, **Mme S. Tabti** (MCA), qui a l'honneur de présider le jury de notre travail. Nous remercions également **F.Tennah** (MCB), d'avoir accepté de participer au jury et pour revoir notre travail.*

*Nous remercions Monsieur **Ait Maamar Slimane**, ingénieur au laboratoire de chimie analytique de L'Université de Bordj Bou Arreridj, pour leur aide pratiquement au cours de ce travail et monsieur le Co-encadreur **Y.messaoudi**.*

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous les enseignants de l'université de El Bachir El Ibrahimy qui m'ont enseigné et qui pour leurs compétences m'ont soutenu dans la poursuite de mes études.

Et pour tous nos collègues de notre Promo

Dédicace

Je dédie ma remise de diplôme et ma joie

A celui qui m'a fait une femme, ma source de vie, d'amour d'affection, à mon support qui était toujours à mes côtés pour me soutenir, me remonte le morale et m'encourager

A mon prince Papa « Atoui Djamel »

A celle qui est plus chère au monde, mon paradis, mon bonheur qui n'a pas cessé de m'encourager et mon soutient toujours Maman JE T'AIME

A ma sœur adorée « Imen »

A mon frère « Khalil » Mon sourire éternel

A « BiBi » mon adorable chat

A mon futur mari

A Mon cher Professeur M.R. Khelladi

Et tous mes professeurs

A tous ceux que j'aime et que m'aime

A mon chérie amie et mon binôme YASMINE

A mes collègues de Promo

A moi-même

Houda

Dédicace

Je dédie ma remise de diplôme et ma joie

A celui qui m'a fait une femme, ma source de vie, d'amour et d'affection, à mon support qui était toujours à mes côtés pour me soutenir, me remonte le morale et m'encourager

A mon prince Papa « Boudjemaa Farouk »

A celle qui est plus chère au monde, mon paradis, mon bonheur qui n'a pas cessé de m'encourager et mon soutient toujours Maman JE T'AIME « My soulmate »

A mes frères « Youcef et Yahia » Mon sourire éternel

A mon mari « Yahia » et sa famille

A Mon cher Professeur M.R. Khelladi

Et tous mes professeurs

A tous ceux que j'aime et que m'aime

A mon chérie amie et mon binôme HOUDA

A mes collègues de Promo

A moi-même.

Yasmine

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Hydrogène est l'énergie de future

I.1 L'hydrogène et le nouveau monde énergétique.....	4
I.1.2 Différents forme de l'hydrogène.....	4
I. 2 Méthodes de synthèse de l'hydrogène.....	5
I.2.1 Production d'hydrogène à partir des hydrocarbures.....	5
a) Production d'hydrogène par vaporeformage.....	5
b) Oxydation partielle catalytique.....	6
I.2.2 Production d'hydrogène par décomposition thermochimiques.....	6
I.2.3 Production à partir du charbon.....	7
I.2.4 Production à partir du nucléaire.....	8
I.2.5 Production biologique.....	8
I.2.6 Production photo-électrochimique.....	9
I.2.7 Electrolyse de l'eau.....	9
I.3 Les différentes technologies d'électrolyseurs.....	10
I.3.1 Structures monopolaire et bipolaire.....	10
I.3.2 Electrolyseurs alcalins.....	11
I.3.3 Electrolyseurs PEM.....	12
I.3.4 Electrolyseurs à haute température.....	14
I. 4 Stockage du gaz de l'hydrogène	15
a) Etat gaz.....	15
b) Etat liquide	16
c) Etat solide.....	17
I.5. Application de l'hydrogène cas du développement durable.....	18
a) Synthèse de l'ammoniac.....	18

b) méthanol.....	19
c) Combustible.....	19
I.6 Synthèse bibliographique sur le sulfure de cadmium : élaboration et application.....	20
Références bibliographiques.....	26

Chapitre II : Dispositifs et techniques

II.1 Dispositifs expérimentaux.....	28
II.1.1 Dispositif expérimental utilisé.....	28
II.1.2 Cellule électrochimique.....	28
II.1.3 Les électrodes.....	29
II.1.4 Préparation d'échantillons.....	29
II.2 Techniques expérimentales.....	29
II.2.1 Méthodes électrochimiques.....	29
II.2.1.1 Voltamètre linéaire (VL).....	30
II.2.1.2 Voltamètre cyclique (VC).....	30
II.2.1.3 Chronoampérométrie (CA).....	31
II.2.1.4 Courbe de polarisation (Tafel).....	32
II.2.1.5 Spectroscopie d'impédance (SIE).....	33
II.2.2 Techniques de caractérisation.....	35
II.2.2.1 Caractérisation optique par spectroscopie UV-visible.....	35
II.2.2.2 Caractérisation électronique par spectroscopie infrarouge (IR).....	37
II.2.2.3 Caractérisation électrique par courbe de Mot-Schottky (M-S).....	39
II.2.2.4 Caractérisation morphologique par microscope à force atomique (AFM).....	40
II.2.2.5 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	41
Références bibliographiques.....	43

Chapitre III : Caractérisation des films CdS/FTO

Introduction.....	45
III.1 Caractérisation des couches minces de CdS.....	45
III.1.1 Caractérisation électrochimique par M-S.....	46

III.1.2 Caractérisation par Infrarouge (IR).....	47
III.1.3 Caractérisation par UV-Visible.....	48
a) Spectre de transmittance.....	48
b) Energie de gap optique.....	50
III.1.4 Caractérisation morphologique par AFM.....	51
III.1.5 Caractérisation structurale par DRX.....	54
Conclusion.....	58
Références bibliographiques.....	59

Chapitre IV : Application des films de CdS/FTO

Introduction.....	61
IV.1 Etude de l'activité catalytique.....	61
IV.1.1 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	61
IV.1.2 Etude par voltampérométrie linéaire (VL).....	64
IV.1.3 Courbe de polarisation (Tafel).....	66
IV.1.4 Surface électrochimique active et le facteur de rugosité.....	68
IV.1.5 Teste de stabilité par CA.....	71
Conclusion.....	73
Références bibliographiques.....	74
Conclusion générale.....	75

Abréviation

CA : Chronoampérométrie.

VL : Voltampérométrie linéaire.

VC : Voltampérométrie cyclique.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

M-S : Courbe de Mot-Schottky.

UV : Spectroscopie UV-Visible.

IR : Spectroscopie infrarouge.

AFM : Microscopie à force atomique.

DRX : Diffractométrie des rayons X.

ECS : Electrode au calomel saturé.

CdS : Sulfure de Cadmium.

FTO : Oxyde d'indium dopé au fluor.

ERH : Electrode réversible à hydrogène.

ENH : Electrode normale à Hydrogène.

LCIMN : Laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure.

LCCNS : Laboratoire de recherche Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-conducteurs.

LCIMN : Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure.

RMS : Rugosité moyenne arithmétique.

RDH : Dégagement de l'hydrogène.

PEM : Proton Exchange Membrane (Proton Energy Systems).

PTFE : Polytétrafluoroéthylène.

MTBE : Methyl Tertiary-Butyl Ether.

RMFC : Reformed Methanol Fuel Cell.

EPA : Américaine de protection de l'environnement.

DMFC : Direct Methanol Fuel Cell.

PAC : Un assemblage de cellules élémentaires

D.O : Densité optique.

HRTEM : Caractérisation morphologique.

CPE : Capacité de la double couche.

Symboles

ΔH° : Enthalpie.

R : Constante molaire des gaz ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T : (K) Température thermodynamique.

F : Constante de Faraday ($96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

E₀: (V) Tension de décomposition réversible dans les conditions normales.

E_{rev} : Tension réversible (V).

η_c: Surtension cathodique (V).

η_a: Surtension anodique (V).

I: Intensité de cellules (A).

R₀: Résistance électronique et ionique de l'ensemble électrodes membranes électrolyte (Ω).

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

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

$\frac{E_{pa}}{2}, \frac{E_{pc}}{2}$: Potentiel semi-hauteur des pics anodiques et cathodique.

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

I : Densité de courant.

f: Fréquence de perturbation en Hz.

I₀ : Intensité incidence de la lumière sur l'échantillon.

I : Intensité sortante de l'échantillon.

A : Absorbance aussi appelé (densité optique).

C : Concentration ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

E : Absorptivité molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$) souvent appelé : coefficient d'absorptions.

q: Charge élémentaire ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$),

N_D: Densité des porteurs de charge pour les donneurs.

ε: Constante diélectrique de l'oxyde de nickel.

ε₀ : Permittivité du vide ($8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$).

K : Constante de Boltzmann ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$).

E_{bp} : Potentiel de bande plate.

E : Potentiel.

θ : L'angle entre le faisceau incident (ou faisceau réfléchi) et les plans des atomes.

d_(hkl): Distance entre les plans d'un réseau cristallin.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

n : Nombre entier positif (souvent égal à 1).

D : Taille moyenne des cristallites (nm).

β : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré.

θ : Position angulaire (angle de Bragg).

R_{tc} : Résistance de transfert de charge.

R_s : Résistance de l'électrolyte ou bien de solution.

Liste des figures

Chapitre I : Hydrogène est l'énergie de future

Figure I.1 : Réacteurs nucléaire pour la production de l'hydrogène (Inel, 2010).....	8
Figure I.2 : Structure monopolaire.....	11
Figure I.3 : Structure bipolaire.....	11
Figure I.4 : Principe de l'électrolyse alcaline.....	12
Figure I.5 : Principes chématique de l'électrolyse PEM.....	13
Figure I.6 : Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte.....	14
Figure I.7 : Capacités volumique et gravimétrique de candidat réel ou potentiel au stockage de l'hydrogène, d'après Züttel.....	15
Figure I.8 : Stockage à l'état liquide : (a) Station-service cryogénique, (b) Ariane 5 étage cryogénique et (c) Réservoir cryogénique (ou cryostat) développé par Magna Steyr.....	17
Figure I.9 : Développement du stockage solide.....	17
Figure I.10 : Famille pour le stockage solide.....	18
Figure I.11 : Spectres DRX des films minces CdS élaboré dans un domaine de potentiel entre 1420 à 1460 mV pour les dépôts de CdS a) avant et b) après traitement thermique pendant 20 min sous 400 °C dans l'air.....	20
Figure I.12 : Images MEB typiques des couches minces CdS produites à 1440 mV et 1450 mV (a, c) avant et (b, d) après traité thermiquement à 400 °C pendant 20 min dans l'air.....	21
Figure I.13 : Spectre EDX des couches minces de CdS élaboré a 1450 mV a 20min : a) avant et b) après EDX et b traité thermiquement.....	21
Figure I.14 : Courbes de tauc typiques des couches minces CdS produites à 1300 mV et 1460 mV (a, c) avant et (b, d) après traité thermiquement à 400 °C pendant 20 min dans l'air.....	22
Figure I.15 : Morphologie de la surface des films CdS (a) et (b) déposés tels quels (C) et (d) des films CdS recuits déposés à 1.1 V pendant 20 min.....	22
Figure I.16 : (a) Schémas DRX (b) Spectres Raman pour les films CdS déposés et recuits à un potentiel de dépôt de 1.1 V pendant 20 min.....	23
Figure I.17 : (a) Spectre de transmission (médaillon : tracé de Tauc) et (b) Courbe Mott-Schottky de la couche mince CdS à un potentiel de dépôt de 1,1 V pendant 20 min.....	23
Figure I.18 : (a) Courbes VL de la couche mince CdS de 70 nm d'épaisseur déposée dans des conditions d'obscurité et d'illumination (b) La courbe VL montre le photocourant de la couche mince CdS déposée à 1.1 V pendant 20 min.....	23
Figure I.19 : Images MEB obtenues à partir (a) du film CdS fleuri, (b) du film CdS/MoS ₂ et (c, d) images HRTEM du CdS/MoS ₂	24

Figure I.20: Spectre DRX des échantillons.....	24
Figure I.21 : Courbes VL de polarisation cathodique des différents catalyseurs dans l'obscurité et sous (a) irradiation la lumière solaire simulée source de lumière lampe au xénon (300W), (b) irradiation par la lumière ultraviolette (250W).....	25
Figure I.22 : Tafel trace dans une fenêtre de potentiel cathodique (a) MoS ₂ , (b) CdS/MoS ₂ sous éclairage solaire, (c) CdS/MoS ₂ sous UV lumière et (d) CdS/MoS ₂ dans l'obscurité Vitesse de balayage 5 mV/s.....	25

Chapitre II : Méthodes Expérimentales

Figure II.1: Montage expérimental utilisé.....	28
Figure II.2: Cellule électrochimique à trois électrodes.....	29
Figure II.3: Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire (VL).....	30
Figure II.4 : Courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.....	30
Figure II.5 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.....	31
Figure II.6: Détermination du courant par la méthode des droites de Tafel.	32
Figure II.7 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	34
Figure II.8 : Schéma d'une fonction de transfert.....	34
Figure II.9 : Schéma d'une transition électronique.....	35
Figure II.10 : Mesure de l'absorbance.....	36
Figure II.11 : Schéma représente le principe de spectromètre UV-visible.....	37
Figure II.12 : Spectromètre UV-visible.....	37
Figure II.13 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.....	38
Figure II.14: Montage de la spectroscopie IR.....	39
Figure II.15: Courbes de Mott-Schottky dans les deux cas de semi-conducteur (type n et p).	39
Figure II.16: Principe d'un microscope à force atomique.....	40
Figure II.17: Microscope à force atomique AFM de type MFP-3D Classique.....	41
Figure II.18: Schéma représentent le principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaires d'indice h, k et l.....	42
Figure II.19 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	42

Chapitre III : Caractérisation des films CdS/FTO

- Figure III.1:** Image photographique de dépôt de CdS avant et après traitement thermique.....45
- Figure III.2 :** Courbes de Mott-Schottky dans un électrolyte de 0.1 M Na₂SO₄ des films minces de CdS sur une surface d'FTO obtenus par électrodéposition a un potentiel de - 0.8 V/ECS a un temps d'une heure et température de 400 °C : (a) avant recuit et (b) après recuit.....47
- Figure III.3 :** Spectres IR des films minces de CdS sur une surface d'FTO obtenus à un potentiel de - 0.8/ECS a un temps d'une heure et température de 400°C : (a) avant et (b) après recuit thermique48
- Figure III.4 :** Spectre de Transmittance optique des couches minces de CdS sur une surface d'FTO obtenus à différents potentiels d'élaboration avec un temps de 1h et une température de 400 °C de recuit : (a) avant et (b) après traitement thermique49
- Figure III.5 :** Courbes de Tauc des couches minces de CdS sur une surface d'FTO obtenus à différents potentiels d'élaboration avec un temps de 1h et une température de 400 °C de recuit : (a) avant et (b) après traitement thermique.....50
- Figure III.6 :** Images AFM 2D des couches minces de CdS déposés sur FTO à différent potentiel de déposition électrochimique avant (65 °C /15 min) et après traitement thermique (400 °C/1h).....52
- Figure III.7 :** Images AFM 3D des couches minces de CdS déposés sur FTO à différent potentiel de déposition électrochimique avant (65 °C /15 min) et après traitement thermique (400 °C/1h).....53
- Figure III.8 :** Spectre DRX des films minces de CdS sur une surface d'FTO obtenus par électrodéposition a un potentiel de - 0.8 V/ECS a un temps dans une heure et température de 400°C : (a) avant et (b) après traitement thermique55

Chapitre IV : Application des films de CdS/FTO

- Figure IV.1:** Diagramme de Nyquist des couches minces de CdS sur FTO avant et après recuit dans une solution de KOH 1M à 25°C.....62
- Figure IV.2 :** Circuit équivalent utilisé pour le fritté les spectres d'impédance électrochimique.....63
- Figure VI.3 :** Courbe de polarisation cathodique des deux électrodes Pt et FTO enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) ; vitesse de variation linéaire de potentiel=5 mV.s⁻¹ à pH=8.....65
- Figure IV.4 :** Courbe de polarisation cathodique de dépôt de CdS /FTO élaboré a déférent potentiel cathodique (- 0.7, - 0.8 et -0.9 V/ECS) avant (65°C°) et après recuit (400°C), enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) vitesse de balayage est égal 5 mV.s⁻¹66

Figure IV.5 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour le dépôt CdS élaboré a déférent potentiel (- 0.7, - 0.8 et -0.9 V/ECS), enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) vitesse de balayage égal 5mV.s ⁻¹	67
Figure IV.6 : Voltapérometrie cyclique pour les deux dépôts élaborés à - 0.7 V/ECS et - 0.8 V/ECS à différentes vitesses de balayages dans une solution de KOH (1 mol/l).....	68
Figure IV.7 : Droite représentant la variation de la densité de courant cathodique i en fonction de la vitesse de balayages lors de dépôts de CdS/FTO : a) - 0.7 V/ECS, b) - 0.8 et c) - 0.9 V/ECS.....	69
Figure IV.8 : Courbes de stabilité RDH par chonoampérométier (CA) dans solution 1M de KOH avec E=0V/ECS à t=90 min, pour les trois électrodes de CdS/FTO élaborés avec un traitement thermique à 400°C pendant 1h.....	72

Liste des Tableaux

Chapitre I : Hydrogène est l'énergie de future

Tableau I.1 : Composition du mélange gazeux en sortie de vaporeformage.....	5
Tableau I.2 : Les différents types de réservoirs gazeux.....	16
Tableau I.3 : Les différents groupes de stockage solide.....	18

Chapitre III : Caractérisation des films CdS/FTO

Tableau 1 : Rugosité de surface de dépôt CdS/FTO AV/AP traitement thermique.....	54
Tableau III.2 : Paramètres expérimentales de DRX des couches minces de CdS/FTO avant et après traitement thermique à 400°C pendant 1h.....	56
Tableau III.3 : Paramètres structuraux de CdS sur FTO avant et après traitement thermique à 400°C pendant 1h.....	57
Tableau III.4 : Comparaison des résultats structuraux dans la littérature lors de la synthèse de CdS par les différentes méthodes.....	58

Chapitre IV : Application des films de CdS/FTO

Tableau IV.1 : Paramètre d'impédance électrochimique des couches de CdS sur FTO avant et après traitement thermique à 25 °C obtenue à partir des diagrammes de Nyquist.....	64
Tableau IV.2 : Paramètres cinétique de réaction d'évolution d'hydrogène RDH des électrodes de CdS/FTO obtenue à partir des courbes de Tafel.....	67
Tableau IV.3 : Valeur de la capacité de la double couche et le facteur de rugosité dans la surface de des trois dépôts de CdS à - 0.7, - 0.8 et - 0.9 V/ECS après traitement thermique à 400°C pendant 1h.....	71

Introduction Générale

Introduction

Avec le développement de la technologie, les demandes d'énergie ont augmenté rapidement. En particulier, les besoins de transport d'énergie ont atteint un niveau sans précédent. Le concept d'utilisation de l'hydrogène comme un carburant dans la vie quotidienne est proposé depuis des décennies dans des applications telles que les véhicules à pile à combustible, mais il est encore largement face à d'énormes défis, tels que les techniques de stockage H_2 , faible taux de conversion et coût élevé pour la production. Divers efforts ont été faits pour améliorer la production d'hydrogène. Dans le passé, l'hydrogène gazeux était souvent produit en séparant des combustibles fossiles qui seraient également générer de la pollution atmosphérique. Pour éviter ce phénomène, le processus de dissociation de l'eau a été développé, transformant l'eau en hydrogène gazeux par diverses approches comme l'électrolyse, la thermolyse et la photolyse. Parmi eux, la séparation photocatalytique de l'eau (SPE) s'est avérée efficace et méthode pratique utilisant des photocatalyseurs [1-3].

Le sulfure de cadmium (CdS) a fait l'objet d'études approfondies en tant que photocatalyseur pour absorber la lumière de solaire en raison de son effet direct et souhaitable caractéristiques de bande interdite (2,43 eV) [4-6]. Néanmoins, la production H_2 la performance des groupes CdS nus était encore relativement médiocre, principalement en raison de la recombinaison rapide des porteurs photo induits et photo-corrosion avec de l'eau. De plus, la toxicité du CdS est d'une grande préoccupation [7-9]. Pour l'application industrielle du CdS, il est essentiel de dépasser ces problèmes ; par conséquent, de nombreuses méthodes ont été proposées y compris l'utilisation d'une couche de protection pour étendre sa stabilité, l'ajout sacrificiel des agents pour compenser les trous photo-induits dans le matériau.

L'objectif de ce travail est de élaboré et caractérisé des couches minces de CdS sur une surface semi-conductrices de type FTO avant et après traitement thermique à 400 °C pendant 1h. Par la suit, l'application des ces couches dans la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH). Le mémoire est subdivisé en quatre chapitres :

Le mémoire de ce travail est composé d'une introduction générale plus trois chapitres et se termine par une conclusion finale.

- ✓ Le premier chapitre de ce mémoire a pour l'objet décrire les principales techniques de production, les applications de l'hydrogène et la théorie de la cinétique électrochimique de réaction de dégagement de l'hydrogène (RDH). Par la suit, en terminer ce chapitre par la synthèse bibliographique sur le sulfure de cadmium : élaboration et application.

- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux et des conditions opératoires utilisés dans la synthèse et la caractérisation des dépôts. Nous présentons aussi les différentes techniques de déposition de couche mince et les méthodes de caractérisations structurales (DRX), optiques (UV) et morphologiques (AFM) utilisées au cours de travail.
- ✓ Le troisième chapitre sera consacré à l'électrodéposition des couches minces de CdS/FTO avant à 65 °C et après traitement thermique à 400 °C. La synthèse de nos dépôts est suivie par la caractérisation par les courbes de Mott-Schottky (MS), spectre infrarouge (IR), spectre UV-Visible (UV), images morphologique (AFM) et spectre structural (DRX).
- ✓ Dans le dernier chapitre, nous avons dans premier temps étudié l'impédance électrochimique qui permet la détermination des paramètres cinétique des transferts électronique ainsi que l'étude de processus de la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) par les méthodes électrochimiques comme voltamétrie linéaire (VL) et cyclique (VC) et la chronoampérométrie (CA) pour le teste de stabilité de nos électrodes après traitement thermique.

En fin, nous présentons une conclusion générale qui résume les résultats essentiels de ce Travail de mémoire.

Références bibliographies

- [1] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye, *Adv. Mater.* 24 (2012) 229.
- [2] S. Cao, L. Piao, X. Chen, *Trends Chem.* 2 (2020) 57.
- [3] N. Fajrina, M. Tahir, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 540.
- [4] H. Li, X. Wang, J. Xu, Q. Zhang, Y. Bando, D. Golberg, Y. Ma, T. Zhai, *Adv. Mater.* 25 (2013) 3017.
- [5] C. Zhang, O. Cretu, D.G. Kvashnin, N. Kawamoto, M. Mitome, X. Wang, Y. Bando, P.B. Sorokin, D. Golberg, *Nano Lett.* 16 (2016) 6008
- [6] L. Cheng, Q. Xiang, Y. Liao, H. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 1362.
- [7] R. Yang, T. Fan, Z. Gao, D. Jiang, Q. Wang, X. Zhang, *J. Alloy. Compd.* 615 (2014) 35.
- [8] M. Kim, Y.K. Kim, S.K. Lim, S. Kim, S. IllIn, *Appl. Catal. B Environ.* 166 (2015) 423.
- [9] J. Park, S. Kim, Y. Sim, O.J. Yoon, M.S. Han, H.S. Yang, Y.Y. Kim, Y.M. Jhon, J. Kim, M.J. Seong, *J. Alloy. Compd.* 659 (2016) 38.

Chapitre I

I.1 L'hydrogène et le nouveau monde énergétique

Lorsque l'on évoque les alternatives aux énergies fossiles, l'**hydrogène** fait souvent son apparition. En effet, le H_2O présente plusieurs qualités. Avant tout, on peut rappeler que l'hydrogène est un élément chimique qui compose l'univers à hauteur d'environ 75%. Principalement situé dans les étoiles et les planètes géantes, il est une source d'énergie considérable. Il est également intéressant de rappeler que l'hydrogène est une source d'énergie renouvelable que l'on a découverte il y a déjà plusieurs siècles [1].

On observe les premières expérimentations liées à l'hydrogène au début du XIXe siècle. Notamment l'électrolyse de l'eau, et ensuite la mise au point des piles à combustibles. Il est tout de même intéressant de constater que ce n'est que très récemment que ce combustible refait surface. C'est en effet la transition énergétique qui a remis au goût du jour cette source d'énergie [1].

I.1.2 Différents forme de l'hydrogène

L'hydrogène vert est une des solutions les plus prometteuses pour décarbonner la consommation d'énergie. L'hydrogène vert s'intègre déjà dans les stratégies permettant d'aller vers la neutralité carbone de secteurs d'activités où il est une alternative incontournable pour faire baisser les émissions, comme les industries de transformation thermo-intensives, les transports lourds ou la production d'engrais [2].

Hydrogène gris

Produit à partir de combustibles fossiles (en majorité gaz naturel et charbon) et donc fortement émetteur de carbone. Cet hydrogène représente la quasi-totalité des 70 millions de tonnes d'hydrogène environ produites aujourd'hui et a vocation à être remplacé dans les prochaines années par l'hydrogène bleu et vert dès que les conditions techniques et économiques seront réunies [2].

Hydrogène bleu

Également produit à partir de combustibles fossiles, mais associé à un procédé de capture et de stockage du carbone. Cette solution de production permet en particulier d'utiliser les installations d'hydrogène gris existantes tout en neutralisant leurs émissions de CO_2 . La maîtrise technologique à grande échelle de l'hydrogène bleu et sa compétitivité économique font encore l'objet de travaux des acteurs de la chaîne de valeur [2].

Hydrogène vert

Fabriqué à partir d'eau et d'électricité renouvelable via un processus d'électrolyse qui n'émet pas de CO_2 . Cette solution est la plus crédible prometteuse grâce à la baisse rapide de ses coûts de production, portée par l'amélioration de l'efficacité des systèmes de production, l'arrivée

de nouvelles technologies d'électrolyse, la massification des volumes et la baisse des prix de l'électricité renouvelable [2].

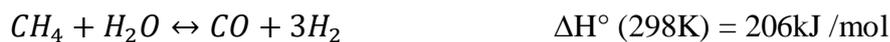
I. 2 Méthodes de synthèse de l'hydrogène

I.2.1 Production d'hydrogène à partir des hydrocarbures

Les procédés actuels permettant de produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures concernent essentiellement le méthane ou le gaz naturel (composé à 90 % de méthane).

a) Production d'hydrogène par vaporeformage

Le vaporeformage consiste à faire réagir le méthane avec de l'eau sous forme vapeur en présence d'un catalyseur à base de nickel. Deux réactions endothermiques peuvent se produire (équation 1 et équation2). Un apport externe de chaleur est donc nécessaire. Ces réactions se produisent généralement entre 600 et 900 °C, et à une pression pouvant atteindre 30 bar dans les procédés industriels [3].



Le monoxyde de carbone produit dans la première réaction réagit aussi avec l'eau selon



Ces réactions n'étant pas totales, il reste toujours une quantité de CO en sortie du réacteur de reformage. Les gaz produits sont alors traités dans un réacteur de Water Gas Shift où s'effectue la réaction 3 dans des conditions plus appropriées de température (environ 200 °C).

Enfin un réacteur Prox (dit d'oxydation préférentielle) permet l'élimination des dernières traces de CO par oxydation de celui-ci en CO_2 . Les fractions molaires moyennes du mélange obtenu en fin de procédé sont données dans le (tableau 1) suivant.

Tableau I.1 : Composition du mélange gazeux en sortie de vaporeformage [4].

Eléments	Pourcentage (%)
H ₂	70
CO ₂	28
N ₂ , CH ₄	2
CO	qqes ppm

b) Oxydation partielle catalytique

On peut aussi directement oxyder les hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur pour synthétiser de l'hydrogène. Dans le cas du méthane, les réactions sont :



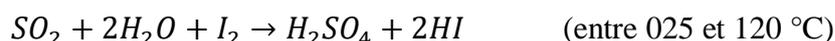
Ces réactions sont exothermiques et ne nécessitent pas de catalyseurs. Mais en pratique, en sortie de réacteur, on obtient un mélange d'un grand nombre de composés qu'il faut donc séparer. Notamment des composés soufrés apparaissent, en raison de présence de soufre dans les hydrocarbures non préalablement traités. Aussi, une étape de désulfuration est nécessaire en fin de procédé pour éliminer les polluants soufrés [5].

I.2. 2 Production d'hydrogène par décomposition thermochimiques

On peut dissocier une molécule d'eau en apportant de l'énergie au procédé uniquement sous forme de chaleur. Une température de 4500 °C serait alors nécessaire. Pour abaisser cette température, on peut faire intervenir dans le procédé des composés chimiques dont les produits de réaction donneront lieu in fine à la production d'hydrogène. Il existe plusieurs cycles thermochimiques dont les deux principaux sont le cycle Iode-Soufre et le cycle UT3.

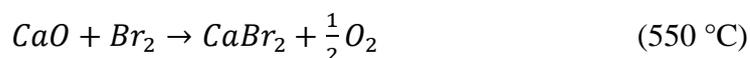
✓ Le cycle Iode-Soufre

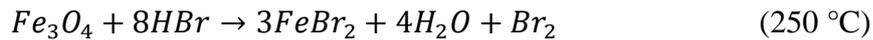
Il met en jeu la décomposition à haute température de deux acides.



✓ Le cycle UT-3

Il met en jeu de la chaux, du brome et de l'oxyde de fer





Le bilan global théorique de ces réactions est toujours $H_2O \rightarrow H_2 + O_2$. Mais en pratique, la difficulté de totalement régénérer les intermédiaires réactionnels associée à la complexité du procédé chimique (mise en jeu de grandes quantités de matières, nombreuses étapes telles que séparation des produits et des réactifs, lavage des produits, etc.) dégradent le rendement de ce procédé. Des recherches sont toujours en cours pour élaborer un procédé industriel à haut rendement [6].

I.2. 3. Production à partir du charbon

Cette technique fut la source principale de la production d'hydrogène avant le reformage. Le principe général de la gazéification consiste à mélanger une charge du charbon (soit à l'état solide ou sous forme de boue) avec un oxydant (généralement de l'air ou de l'oxygène pur et de la vapeur d'eau) à une température de 1000 à 1500 °C et sous haute pression, ce qui permet d'obtenir un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène. L'élimination du monoxyde de carbone se fait grâce à la réaction de Water Gas Shift [7].

La gazéification se décrit comme une réaction endothermique hétérogène entre le carbone (C) contenu dans le solide et un gaz réactant qui peut être de la vapeur d'eau (H_2O) ou du dioxyde de carbone (CO_2)



La réaction de gazéification à la vapeur d'eau est la réaction prépondérante pour la production du gaz combustible et mérite une attention particulière. Sur le plan industriel, lorsque l'on parle de gazéification, l'objectif est donc de favoriser ces réactions produisant ainsi le gaz combustible. Donc, pour se faire, il faut préalablement ou simultanément générer les éléments nécessaires à ces deux réactions ; à savoir, le charbon très concentré en carbone, les réactants CO_2 et H_2O ainsi qu'une quantité importante d'énergie. La réaction de gazéification du charbon de bois au dioxyde de carbone est plus largement étudiée. Cette dernière caractérisée par une cinétique 2 à 5 fois plus lente que la réaction de gazéification à la vapeur d'eau [8].

I.2.4. Production à partir du nucléaire [4]

Une autre possibilité de production d'hydrogène réside dans le nucléaire. Depuis quelques années, des chercheurs étudient des réacteurs nucléaires dits de 4^{ème} génération. Non seulement plus sûrs, ils permettront une moindre consommation de combustible nucléaire, une production plus faible de déchets mais également en plus de la fourniture d'électricité, la production d'hydrogène. Les rendements devraient être de l'ordre de 50 %. Aujourd'hui, une dizaine de pays travaillent sur cette innovation technologique : la France, les USA, le Japon, le Royaume-Uni, la Suisse, l'Afrique du Sud, l'Argentine, le Brésil, le Canada et la Corée du Sud. En outre, au total, six nouvelles technologies de réacteur sont à l'étude : un réacteur refroidi avec de l'eau supercritique, un réacteur à neutrons rapides à refroidissement avec au choix sodium liquide ou alliage de plomb liquide (figure I.1(a)), un réacteur à gaz à très haute température et un réacteur à sels fondus (Inel, 2010). Le CEA a choisi de retenir en particulier le réacteur à gaz à haute température (1100 °C), noté VHTR (figure I.1(b)).

Le haut niveau de température permet la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. S'agissant du Japon et des USA, ils se tournent plutôt vers le réacteur à refroidissement au sodium liquide. Néanmoins, cette technologie ne serait commercialement disponible que vers 2030-2040. Quant au projet ITER de fusion nucléaire également productrice d'hydrogène, ses retombées ne sont attendues que pour la fin du siècle (Ryland et al, 2007).

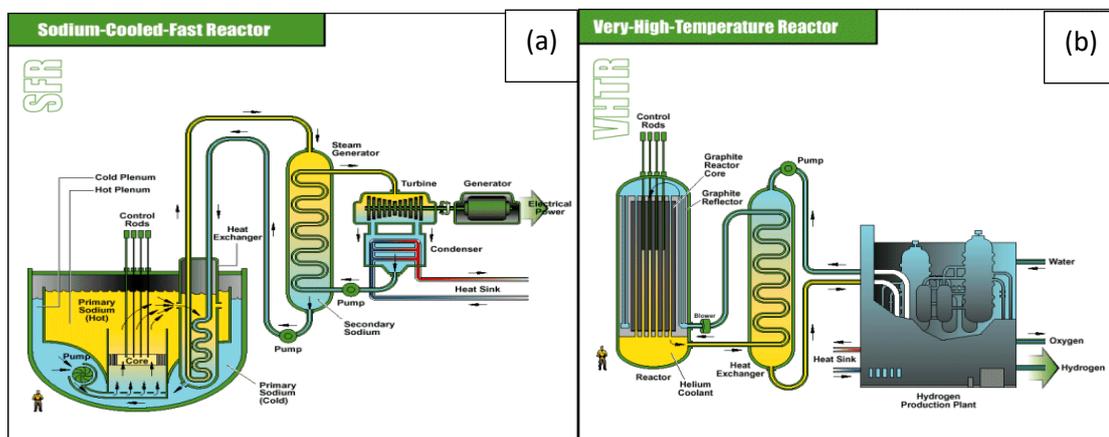


Figure I.1: Réacteurs nucléaire pour la production de l'hydrogène (Inel, 2010) : (a) Réacteur à refroidissement au sodium liquide et (b) Réacteur à gaz à haute température [4].

I.2. 5. Production biologique

Les procédés biologiques directs de production de l'hydrogène dépendent de la présence d'enzymes producteurs d'hydrogène qui catalysent la réaction chimique [9]. Les enzymes producteurs d'hydrogène contiennent des complexes métallos-clusters comme sites actifs.

La production photo-biologique de l'hydrogène est basée sur deux étapes : photosynthèse et production d'hydrogène catalysée par les hydrogénases



I.2. 6 Production photo-électrochimique

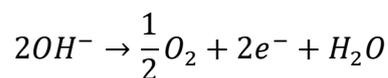
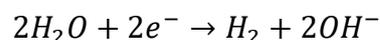
En utilisant des panneaux photovoltaïques, il est possible de convertir le rayonnement solaire en électricité puis, par électrolyse, décomposer l'eau en hydrogène et oxygène. De récentes recherches tentent de jumeler ces techniques et d'utiliser l'énergie photonique de la radiation solaire pour la décomposition directe de l'eau sans apport énergétique extérieur. Les matériaux sont des semi-conducteurs qui, par promotion sélective d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction, créent des conditions permettant la dissociation directe de l'eau en hydrogène et oxygène ou à l'aide d'une faible polarisation électrique [10].

Le rendement de ce procédé est d'environ 12.4 % par rapport au rayonnement solaire incident. L'hydrogène produit par ce procédé est trois fois plus coûteux que celui utilisant le reforming catalytique du gaz naturel à la vapeur d'eau. Cependant des recherches sont en cours pour l'utilisation de semi-conducteurs plus efficaces [11,12].

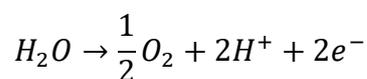
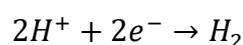
I.2. 7. Electrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est un processus électrochimique où un courant électrique continu est appliqué sur un électrolyte liquide ou solide à travers deux électrodes séparées par une membrane qui mène à une décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène [13].

- Dans une solution alcaline, les réactions suivantes s'effectuent



- Dans une solution acide :



La tension de dissociation de l'eau s'exprime par la formule selon Nernst:

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \quad (I.1)$$

Où :

R constante molaire des gaz ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), $T^\circ(K)$ température thermodynamique, constante de Faraday ($96487 C \cdot mol^{-1}$), E_0 (V) tension de décomposition réversible dans les conditions normales, $P_{H_2} = P_{O_2} = P$ (Pa) Pression de service de l'électrolyseur, a_{H_2O} Représente l'activité de l'eau. Par conséquent, la tension de décomposition réversible dans les conditions normales est égale à 1.229 V [14]

La tension pratique d'électrolyse est supérieure à la tension réversible à cause de l'ensemble des irréversibilités présentes dans l'électrolyse [15]

$$U = E_{rev} + \eta_a + \eta_c + R_0 I \quad (I.2)$$

E_{rev} : Tension réversible (V), η_c : Surtension cathodique (V), η_a : Surtension anodique (V), I : Intensité de cellules (A), R_0 : Résistance électronique et ionique de l'ensemble électrodes membranes électrolyte (Ω).

On peut distinguer l'ensemble des résistances dans la cellule d'électrolyse en:

- Résistances des réactions électrochimiques: dues à surtensions nécessaires pour satisfaire les énergies d'activation à produire l'hydrogène sur la cathode et l'oxygène sur la surface de l'anode
- Transport résistances relatives : incluant des résistances de transport ionique, résistances physiques dans le procès d'électrolyse tels que les bulles des gaz d' O_2 et l' H_2 sur les surfaces d'électrode, résistances de la membrane et les résistances électriques du bain.
- Résistance électrique: La résistance des conducteurs donnée par loi d'Ohm [16].

I. 3 Les différentes technologies d'électrolyseurs

I.3.1 Structures monopolaire et bipolaire

Les premiers appareils d'électrolyse disposaient de plaques monopolaires. Comme le montre la (figure I.2), chaque anode est connectée au pôle positif de l'alimentation électrique et chaque cathode au pôle négatif, les cellules d'électrolyse fonctionnent alors en parallèle.

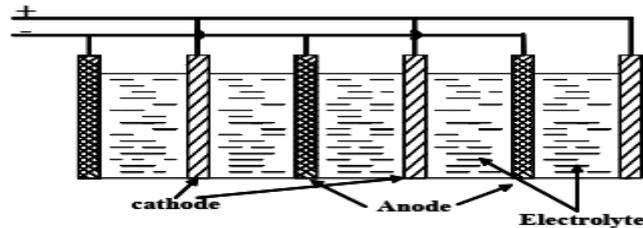


Figure I.2 : Structure monopolaire [17].

Les systèmes bipolaires, développés ensuite, utilisent des plaques jouant le rôle d'anode d'un côté et de cathode de l'autre : les plaques bipolaires. Les cellules d'électrolyse fonctionnent alors en série (schéma type figure I.3). La conduction électrique s'opère à l'intérieur de l'électrode au travers de son épaisseur, permettant ainsi une limitation de la chute ohmique.

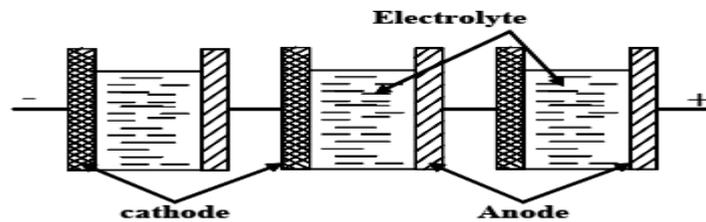


Figure I.3 : Structure bipolaire [17].

Les assemblages bipolaires offrent l'avantage d'une tension d'alimentation plus élevée grâce à la mise en série. Ils permettent une densité de courant plus élevée et une meilleure compacité. Cette conception introduit cependant une difficulté supplémentaire: l'électrode présente une face en milieu oxydant (anode) et une en milieu réducteur (cathode) [17].

I.3.2 Electrolyseurs alcalins

Principe

L'électrolyse alcaline est la technologie la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique mais également pour la production de nombreux composés chimiques dont le chlore. Elle bénéficie ainsi d'une très grande maturité industrielle.

Dans un électrolyseur à technologie alcaline, l'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). La conduction ionique est alors assurée par les ions hydroxyde (OH^-) et potassium (K^+). Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites ci dessous :



La figure ci-après illustre de manière schématique l'électrolyse alcaline.

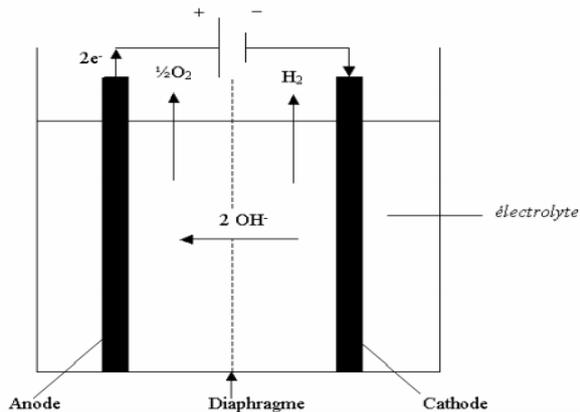


Figure I.4 : Principe de l'électrolyse alcaline [18].

Les matériaux

L'électrolyte est généralement constitué d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). Sa concentration massique est déterminée afin que l'électrolyte présente une conductivité maximale à la température de fonctionnement de l'électrolyseur. On peut ainsi noter les concentrations typiques suivantes :

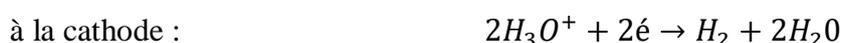
- 25% en masse pour une température de 80 à 90 °C.
- 30-35% à 120 °C.
- 40% à 160 °C.

Les solutions de potasse sont préférées aux solutions de soude car elles présentent une meilleure conductivité à une température donnée. L'électrolyte doit présenter des concentrations en chlorures et en sulfates inférieures à 0.01 % en masse car ces composés détruisent la protection par nickelage ou le Nickel massif des anodes [19].

I.3.3 Electrolyseurs PEM

Principe

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM (Proton Exchange Membrane) est fondé sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. La principale caractéristique de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère. Il assure ainsi la conduction des ions hydronium (H_3O^+) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits (H_2 et O_2), selon les réactions ci-dessous :



Le principe de l'électrolyse PEM est décrit schématiquement par la (figure I.5).

Les performances de l'électrolyseur PEM dépendent essentiellement des caractéristiques de la membrane et des catalyseurs utilisés. Ces deux composants constituent encore aujourd'hui les principaux verrous technologiques de l'électrolyse PEM.

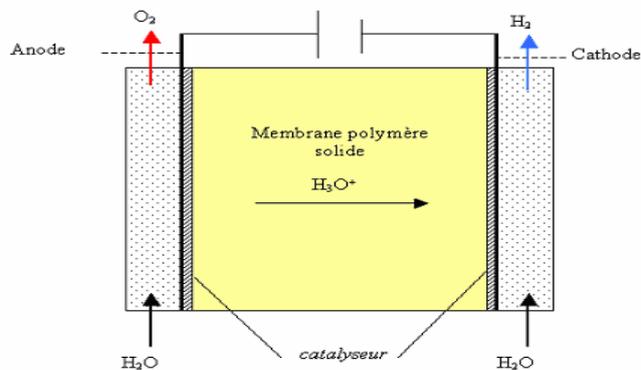


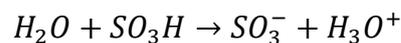
Figure I.5 : Principe schématique de l'électrolyse PEM [20].

Les matériaux

L'anode est constituée d'un composite graphite-PTFE collé à un treillis métallique en laiton, le collecteur de courant étant composé pour sa part de titane. Le catalyseur est constitué d'oxydes de métaux nobles à base de ruthénium (Ru) et d'iridium (Ir).

La cathode est constituée de graphite poreux avec un dépôt catalytique de platine ou d'oxyde métallique. Mais le coût du platine étant élevé, les recherches actuelles visent à remplacer ce catalyseur.

L'électrolyte de l'électrolyseur PEM joue à la fois le rôle de conducteur protonique et de diaphragme. Il est constitué d'une membrane composée de fluor polymère solide comprenant des groupements acides sulfoniques (SO_3H). Ces groupes se transforment aisément en leur base conjuguée, selon la réaction suivante, sous l'action d'un champ électrique :



La membrane joue donc le rôle d'un conducteur protonique puisque la migration des ions H^+ est assurée par la transformation des groupements sulfoniques en ions SO_3^- . Elle nécessite d'être constamment humidifiée sous peine de voir sa conductivité diminuer [21].

I.3.4 Electrolyseurs à haute température

Les électrolyseurs PEM commercialisés par Proton Energy Systems présentent des densités de courant de 1.2 A/cm^2 avec une surface de 929 cm^2 . Les surfaces commercialisées sont de 28, 93 et 929 cm^2 . Des tests de durée de vie de 60000 heures avec un bon comportement des électrolyseurs PEM sont annoncés [22].

Principe

Le principe de l'électrolyse à haute température dans (figure I.6) repose sur la décomposition des molécules d'eau sous forme vapeur au niveau de la cathode. Cette décomposition dépend alors de la nature de l'électrolyte. Celui-ci peut assurer soit une conduction protonique soit une conduction d'ions superoxyde des O^{2-} . Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont décrites ci-dessous en fonction du type d'électrolyte

Electrolyte à conduction d'ions superoxydes :



Electrolyte à conduction protonique :

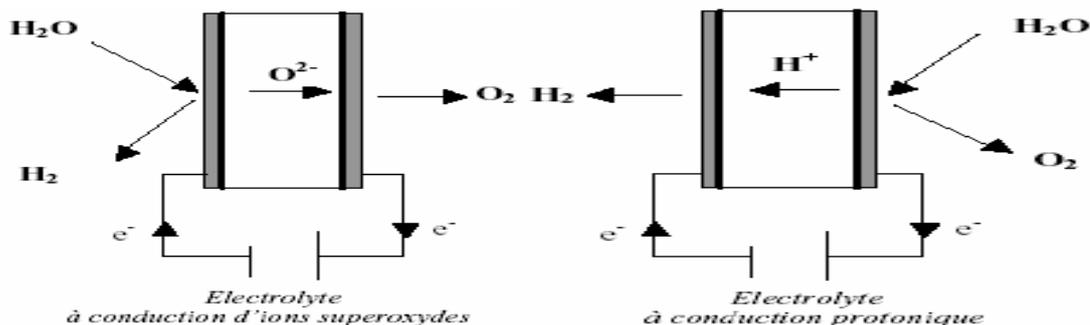


Figure I.6 : Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte [22].

Les matériaux

L'anode est constituée soit de manganites soit de chromites de lanthane, avec comme catalyseur du nickel de Cermet ($Ni + ZrO_2$). La cathode est constituée de billes de nickel cofritté ou

de cobalt voire de nickel de Cermet. L'emploi de cobalt est limité en raison de sa trop grande réactivité. Des oxydes mixtes de structures perovskites $\text{La}_x\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ (M : Mn, Co) sont également utilisés. Les catalyseurs employés à la cathode sont à base d'oxyde de cérium [22].

I. 4 Stockage du gaz de l'hydrogène

Trois grandes familles se distinguent pour le stockage de l'hydrogène : les voies solide, liquide et gazeuse. Züttel [23] présente un tableau (figure I.7) plaçant quelques solutions technologiques en fonction de leurs capacités volumique et gravimétrique. La couleur bleu clair est utilisé pour le stockage gazeux et le rouge pour le stockage liquide (cryogénique). Plusieurs couleurs sont utilisées pour le stockage solide afin de distinguer en vert les hydrures conventionnels, en orange les hydrures complexes. Le but est d'obtenir à court et long terme, des moyens performants de stockage mobile ou stationnaire. Le problème s'avère complexe par le nombre de contraintes à respecter : capacité gravimétrique, capacité volumétrique, coût, cycle de vie, maximum/minimum de la pression délivrée, temps de remplissage, température de fonctionnement, fuites.

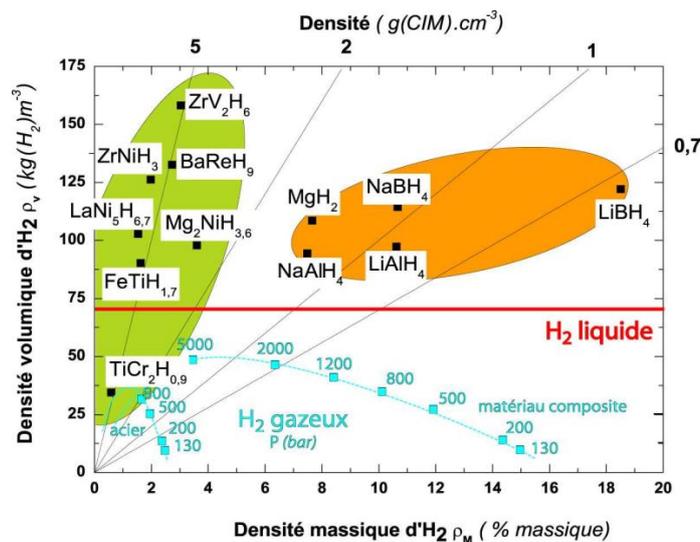


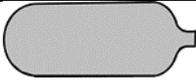
Figure I.7 : Capacités volumique et gravimétrique de candidat réel ou potentiel au stockage de l'hydrogène [24,23].

a) Etat gaz

La voie gazeuse est la plus simple et la plus répandue des technologies de stockage. L'hydrogène est contenu dans des réservoirs sous pression. Plus la pression est élevée, plus la quantité d'hydrogène stocké est grande. Les réservoirs actuellement développés fonctionnent avec des pressions maximales aux alentours de 300-350 bar (30-35 MPa) voir 480 bar. Le travail actuel consiste à créer des réservoirs gazeux sous 700 bar afin d'améliorer la capacité volumique, principal

défaut de cette technologie. Pour leur conception, les réservoirs gazeux sont regroupés sous 4 types (tableau I. 2)

Tableau I.2 : Différents types de réservoirs gazeux [26,27].

Type I	réservoir cylindrique en métal			
Type II	réservoir contenant une enveloppe de métal pour la tenue mécanique, frettée par des fibres continues imprégnées de résine.			
Type III	réservoir constitué d'une enveloppe de métal pour contenir l'hydrogène et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique.			
Type IV	réservoir constitué d'une enveloppe non métallique pour contenir l'hydrogène et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique.			
Type	I	II	III	IV
Schéma				
Réalisation				

Pour chaque type de réservoir, le choix de l'enveloppe (liner) en contact avec l'hydrogène est de première importance. Dans le cas du Type I, les contraintes mécaniques sont directement reprises par le liner ; un matériau à grande limite élastique sera donc privilégié (Acier). En revanche, dans le cas des réservoirs de type III et IV, le liner sert de barrière à hydrogène. Un matériau peu perméable à l'hydrogène sera alors préféré (Aluminium dans le cas de type III). Largeur des fibres, motifs, angles d'enroulement et nombre de passes font partie des critères à optimiser pour l'enroulement filamentaire [26,27].

b) Etat liquide

Pour stocker l'hydrogène à l'état liquide, on le refroidit jusqu'à 20 K (- 253°C). La technologie est maîtrisée, notamment pour des applications spatiales (figure 1.8) ou de stockage stationnaire (hôpitaux, station-service). La capacité volumique est certes importante mais la très faible température reste le problème majeur de cette technologie. De plus, l'énergie de liquéfaction est élevée [28].

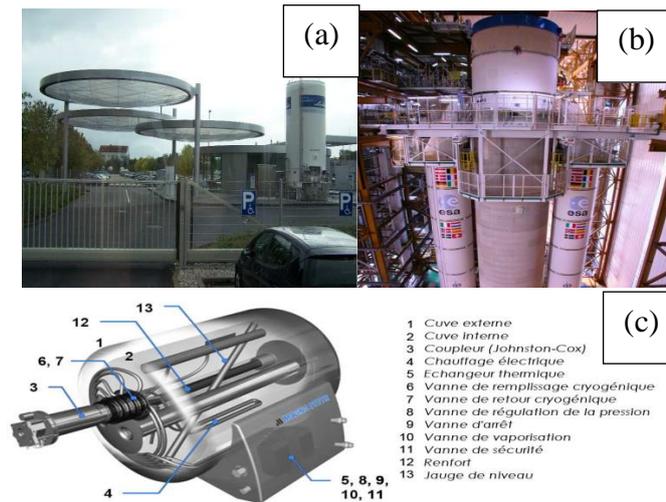


Figure I.8 : Stockage à l'état liquide : (a) Station-service cryogénique Linde, (b) Ariane 5 étage cryogénique et (c) Réservoir cryogénique (ou cryostat) développé par Magna Steyr [28].

Cette technologie se prête plus au stockage stationnaire pour lequel de grands moyens d'isolation thermique peuvent être mis en œuvre (Station services Air Liquide, Linde. En revanche, dans le cas des applications mobiles où l'isolation thermique est limitée, le réchauffement du réservoir conduit à l'évaporation de l'hydrogène qui doit alors être libéré afin de limiter la pression interne dans le réservoir. L'utilisation d'un véhicule hybride (essence/hydrogène) permet alors d'aller faire le plein d'hydrogène pour un long trajet [28].

c) Etat solide

Depuis les études sur le stockage solide de l'hydrogène dans le palladium, diverses familles de matériaux ont requis l'attention des scientifiques pour trouver le support le plus adapté au Stockage d'hydrogène (figure I.9) [29].

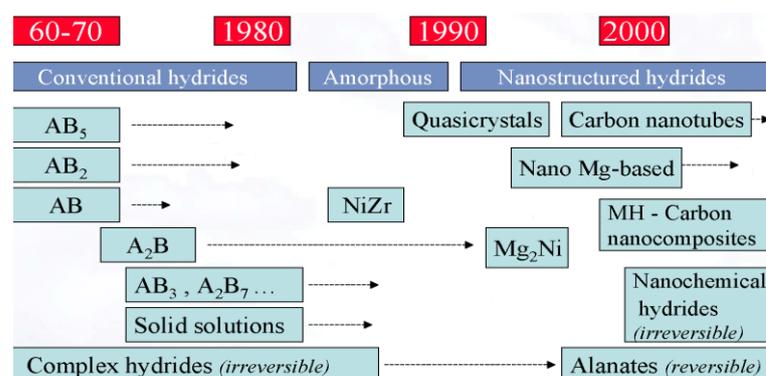


Figure I.9 : Développement du stockage solide [29].

Tableau I.3 : Différents groupes de stockage solide [30]

Stockage par adsorption	Hydrures chimiques (réactif avec l'eau)
<ul style="list-style-type: none"> - charbon actif - nanotubes - nanofibre de graphite - MOFs, Zéolites, . . . 	<ul style="list-style-type: none"> - NaH encapsulé - LiH et MgH₂ - CaH₂, LiAlH₄, . . .
Hydrures réversibles	Hydrures chimiques (thermique)
<ul style="list-style-type: none"> - Alliages et composés intermétalliques - Nanocristaux - Hydrures complexes 	<ul style="list-style-type: none"> - Borozone d'ammoniac - Hydrure d'aluminium

Le stockage solide semble être la voie la plus prometteuse pour l'avenir [30]. Les capacités volumiques sont très intéressantes puisque supérieures à celles du stockage liquide. Certaines formes de stockage solide fonctionnent dans les conditions standard de température et de pression. Le stockage solide se présente sous plusieurs formes. Les classes sous forme d'organigramme. Le tableau présente 4 grandes classes. Les composés intermétalliques, objets de l'étude (partie 2), figurent dans la partie hydrures réversibles. Sandrock [31] donne un organigramme (figure 1.10) pour représenter la famille de matériaux hydrurables.

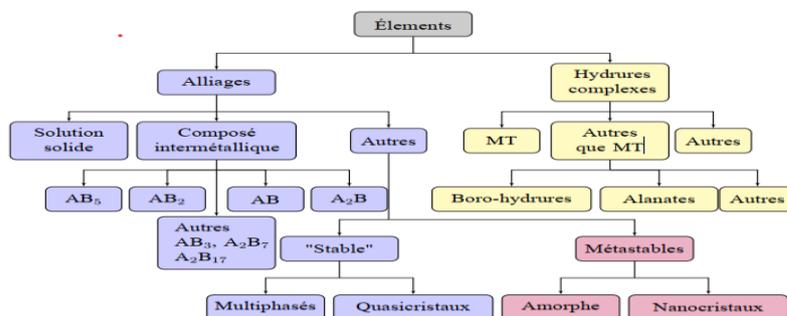


Figure I.10: Famille pour le stockage solide [31].

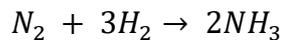
I.5 Application de l'hydrogène cas du développement durable

L'hydrogène comme vecteur énergétique peut être utilisé pour de nombreuses applications. Certaines sont actuellement développées de façon industrielle alors que d'autres sont encore à l'état de prototype.

a) Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac est une substance de base de l'industrie chimique qui sert notamment à fabriquer des engrais azotés et des explosifs. Pour produire 1 tonne d'ammoniac (NH_3), il faut 658 m³ d'azote et 1974 m³ d'hydrogène, mesurés à 1 bar et 25 °C. La synthèse de NH_3 a lieu à haute pression (8 à 30 MPa), 350 à 500°C, en présence de catalyseurs contenant du fer. Le

rendement est faible (environ 20 %), ce qui nécessite un recyclage du gaz non converti après récupération de NH_3 par refroidissement.

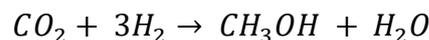
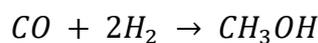


L'azote provient de l'air. L'hydrogène est obtenu principalement par vapo-reformage du gaz naturel (composé de méthane, CH_4) mais aussi, particulièrement en Chine, à partir du charbon, lors de l'élaboration du coke ou par gazéification en présence d'eau. En 2016, les capacités mondiales de production sont de 219 millions de tonnes/an d'ammoniac [32].

b) Méthanol

Le méthanol, un carburant écologique produit à partir d'hydrogène et des rejets de CO_2 , présente d'importants atouts qui en font un candidat pour contribuer au remplacement d'une partie de l'énergie d'origine fossile ou nucléaire consommée actuellement.

Le gaz de synthèse, obtenu à partir du gaz naturel, vers 830 °C, sous une pression de 18 bar, possède la composition suivante en volume : H_2 (72 %), CO (13 %), CO_2 (8 %), impuretés (eau, méthane). Il est alors refroidi et comprimé (15 à 100 bar), puis introduit dans le réacteur de synthèse. Les réactions ont lieu vers 250 °C, en présence d'un catalyseur aux oxydes de cuivre et de zinc sur alumine (durée de vie de 3 ans) :



Le méthanol sert principalement à produire le MTBE (Methyl Tertiary-Butyl Ether) qui est devenu l'un des produits de base des carburants suite à des mesures de reformulation des essences (Federal Reformulated Gasoline Program) imposées par l'agence américaine de protection de l'environnement (EPA) en 1995 [33]. Le méthanol est également utilisé dans des piles à combustible, telles que les RMFC (Reformed Methanol Fuel Cell) où le méthanol est reformé pour produire le dihydrogène qui alimentera la pile et les piles DMFC (Direct Méthanol Fuel Cell) où le méthanol est directement oxydé dans le cœur de la pile et ne nécessite pas d'être reformé [34].

d) Combustible

Le principe de la pile à combustible a été démontré par l'Anglais William Grove, en 1839. Le processus peut être décrit comme l'inverse de l'électrolyse de l'eau. En fait, il s'agit d'une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur. Une PAC est un assemblage de cellules élémentaires, comprenant deux électrodes (anode et cathode) chargées en catalyseur et séparées par un électrolyte.

L'hydrogène est oxydés à l'anode ; les protons traversent ensuite l'électrolyte pour se retrouver à la cathode où ils réagissent avec les électrons et l'oxygène et donnent de l'eau, seul sous-produit de cette réaction.



En raison de sa haute efficacité énergétique, la pile à combustible est considérée comme l'un des principaux moteurs pour l'hydrogène comme carburant d'avenir [35]. Des constructeurs automobiles ont développés des technologies avancées et des véhicules dotés de moteurs électriques alimentés par des PAC sont déjà commercialisés [36,37].

I.6 Synthèse bibliographique sur le sulfure de cadmium : élaboration et application

Alam et al ont synthèses et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) par voie électrochimique dans un bain 0.3M et 0.06M d'acétate de cadmium dihydraté $[Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ et le thiosulfate d'ammonium $[(NH_4)_2 S_2O_3]$ comme précurseurs du cadmium de soufre (CdS), respectivement. Dans ce travail, ont été élaboré des couches CdS sur des substrats de verre semi-conducteur de type FTO (oxyde d'étain dopé au fluor) à des potentiels cathodiques allant de 1300 à 1460 mV afin de trouver les meilleures conditions de travail.

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) a révélé une cristallinité mixte entre cubique et hexagonale pour les couches telles qu'elles se sont électrodéposé, ce qui indique une tendance à une transition vers une structure hexagonale lors du recuit [38].

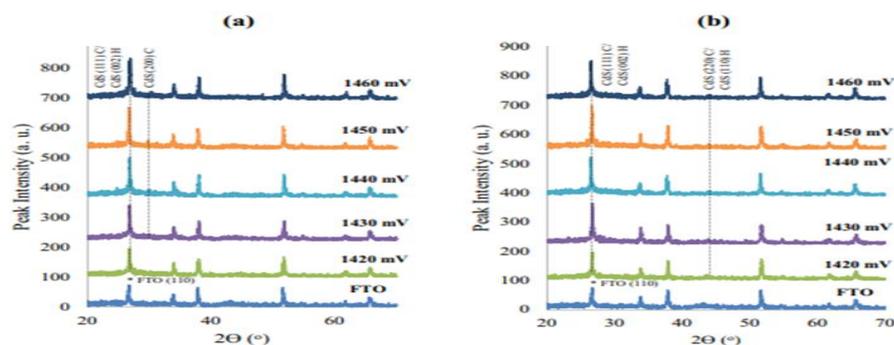


Figure I.11 : Les spectres DRX des films minces CdS élaboré dans un domaine de potentiel entre 1420 à 1460 mV pour les dépôts de CdS a) avant et b) après traitement thermique pendant 20 min sous 400 °C dans l'air[38].

La caractérisation morphologique par MEB a montré une agglomération des cristaux avec une taille qui varie entre 200 et 300 nm [38].

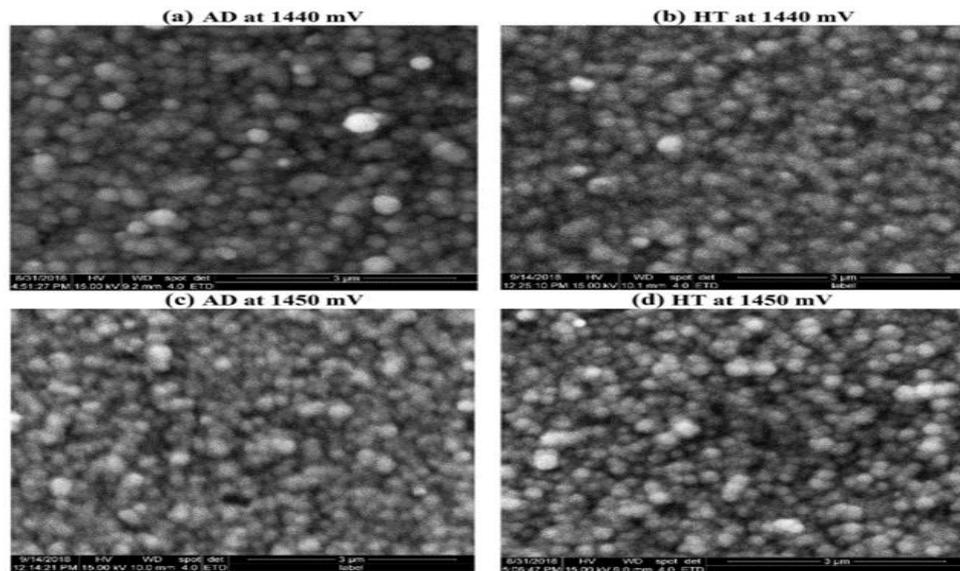


Figure I.12 : Images MEB typiques des couches minces CdS produites à 1440 mV et 1450 mV (a, c) avant et (b, d) après traité thermiquement à 400 °C pendant 20 min dans l'air[38].

L'analyse élémentaire par EDX a montré un % atomique des deux éléments qui est le même ($\approx 19.5\%$) [38].

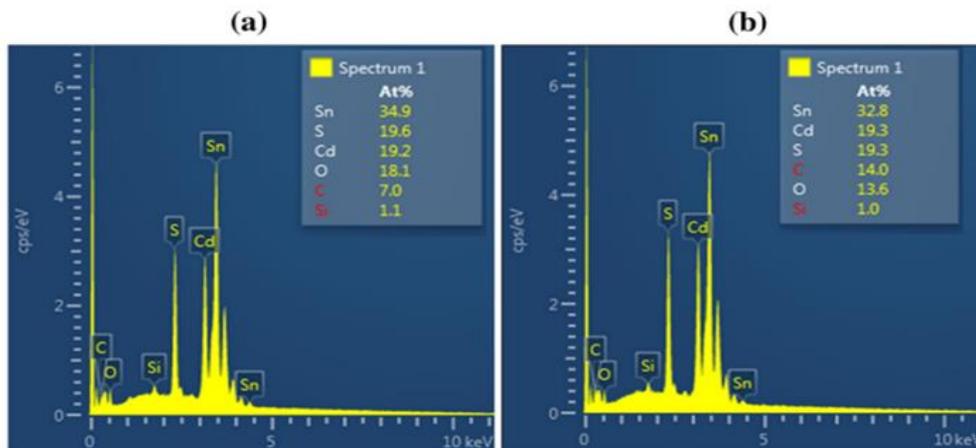


Figure I.13 : Spectre EDX des couches minces de CdS élaboré a 1450 mV a 20min : a) avant et b) après EDX et b traité thermiquement [38].

L'étude optique a montré une énergie de gap qui varie entre ~ 2.36 et ~ 2.40 eV pour les couches déposées avant traitement et ~ 2.31 et ~ 2.36 eV pour les couches recuites à l'air [38].

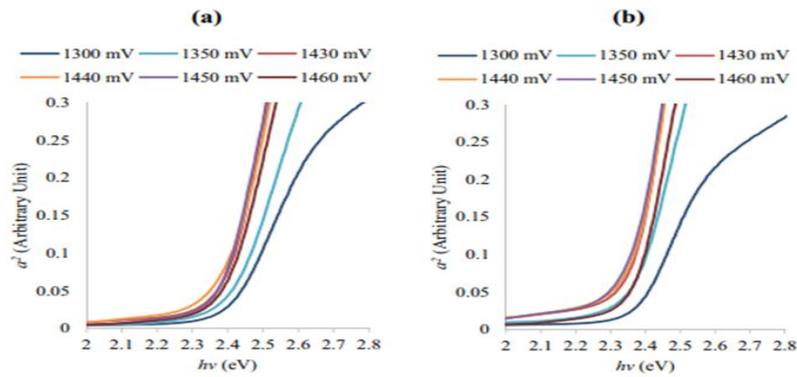


Figure I.14 : Courbes de α' typiques des couches minces CdS produites à 1300 mV et 1460 mV (a, c) avant et (b, d) après traité thermiquement à 400 °C pendant 20 min dans l'air[38].

Divya et al ont caractérisé des films minces CdSpolycristallins d'une structure à cristaux hexagonaux monophasés, ces couches sont élaborés sur un substrat de verre de type FTO par électrodéposition pulsé à température ambiante à l'aide d'un système à deux électrodes. Le bain utilisé est composé de sulfate de cadmium (CdSO_4) 2 mM + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 158 mM. L'acide tartrique est utilisé comme un agent complexant qui minimise la formation de soufre colloïdal qui se produit généralement à pH 2.5. Les films CdS électrodéposés par la méthode pulsée, ont été caractérisés par les méthodes d'analyses suivantes MEB, DRX et micro-raman films hexagonaux polycristallins stœchiométriques CdS.

La morphologie par MEB à montrer des particules sous forme de fleur avec des proportions stœchiométriques équivalant des deux éléments (cadmium et le soufre) par l'analyse élémentaire EDX [39].

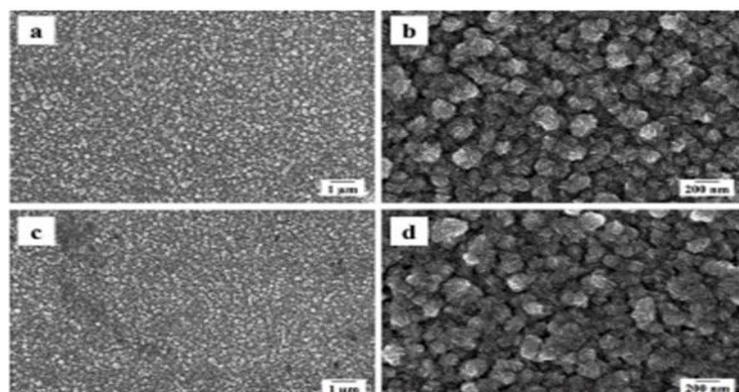


Figure I.15 : Morphologie de la surface des films CdS (a) et (b) déposés tels quels (C) et (d) des films CdS recuits déposés à 1.1 V pendant 20 min [39].

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la présence d'une structure hexagonale polycristalline de CdS. La caractérisation optique a montré une transparence pour ces

films avec une énergie de gap déterminé à environ 2.4 eV à partir des courbes de tac. L'analyse des courbes de Mott-Schottky donne une conductivité de type n. La densité des porteurs de charge et le potentiel de la bande plate (E_{fb}) ont été déterminés du graphe avec des valeurs de $8.51 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, -0.82 V/ECS, respectivement [39].

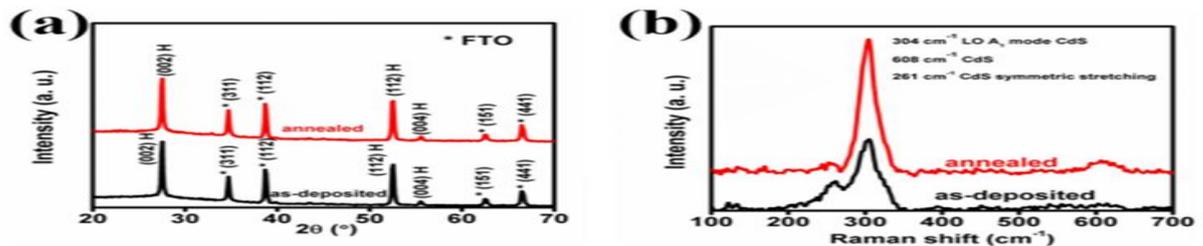


Figure 1.16 : (a) Spectre DRX et (b) courbes de T_{auc} pour les films CdS déposés et recuits à un potentiel de dépôt de 1.1 V pendant 20 min [39].

Ainsi que, la caractérisation optique a données une valeur de l'énergie de gap de l'ordre de 2.4eV [39].

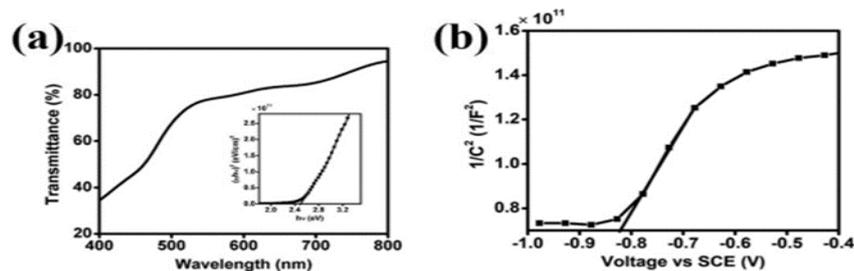


Figure 1.17 : (a) Spectre de transmission (médaillon : tracé de T_{auc}) et (b) Courbe Mott-Schottky de la couche mince CdS à un potentiel de dépôt de 1.1 V pendant 20 min [39].

Les études photo électrochimiques des films CdS montrent une densité de photocourant d'environ 0.2 mA/cm^2 à 0.2 V/ECS [39].

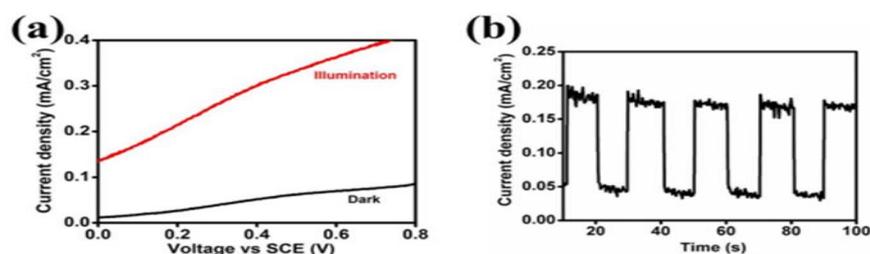


Figure 1.18: (a) Courbes VL de la couche mince CdS de 70 nm d'épaisseur déposée dans des conditions d'obscurité et d'illumination et (b) La courbe VL montre le photocourant de la couche mince CdS déposée à 1.1 V pendant 20 min [39].

Ji et al ont préparé avec succès des hybrides CdS/MoS₂ bifonctionnels en forme des couches minces par électrodéposition. La caractérisation morphologique par MEB a confirmé l'existence d'une morphologie de type fleure de sable [40].

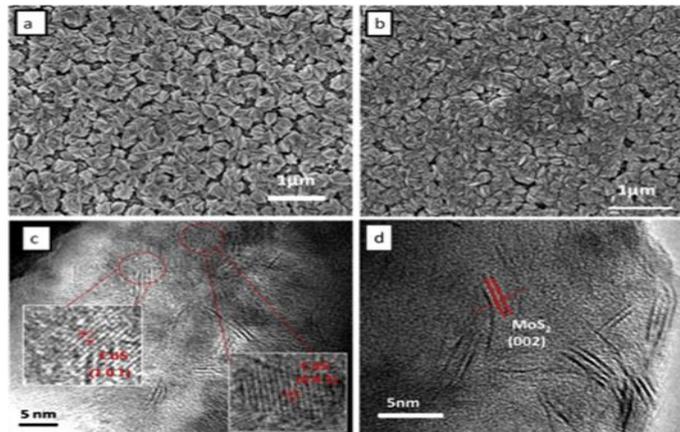


Figure I.19 : Images MEB obtenues à partir (a) du film CdS fleuri, (b) du film CdS/MoS₂ et (c, d) images HRTEM du CdS/MoS₂ [40].

La caractérisation structurale par DRX a confirmé la formation d'une structure hexagonale selon les angles de $\theta=14.4^\circ, 32.7^\circ$ et 58.4° pour les orientations (002), (100) et (110), respectivement [40].

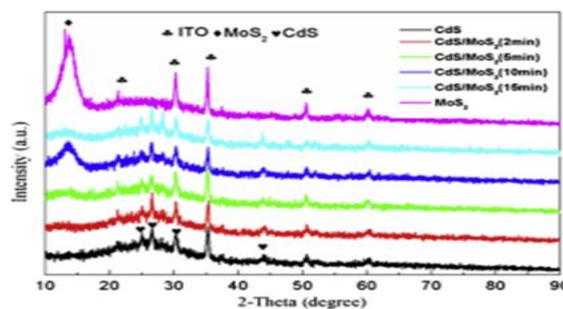


Figure I.20: Spectre DRX des échantillons [40].

L'effet de l'interaction entre MoS₂ et CdS sur l'activité photocatalytique des catalyseurs CdS/MoS₂ a été caractérisé en analysant les courbes de polarisation cathodique et anodique (courbe de Tafel). D'une part, les hybrides CdS/MoS₂ présentent des performances.

photoélectrochimiques améliorées, qui sont attribuées à l'absorption accrue de la lumière visible de MoS₂ et à la formation de jonctions en crayon entre CdS et MoS₂. D'autre part, l'hybride CdS/MoS₂ a présenté une activité électrocatalytique plus élevée dans la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) par rapport au catalyseur MoS₂ [40].

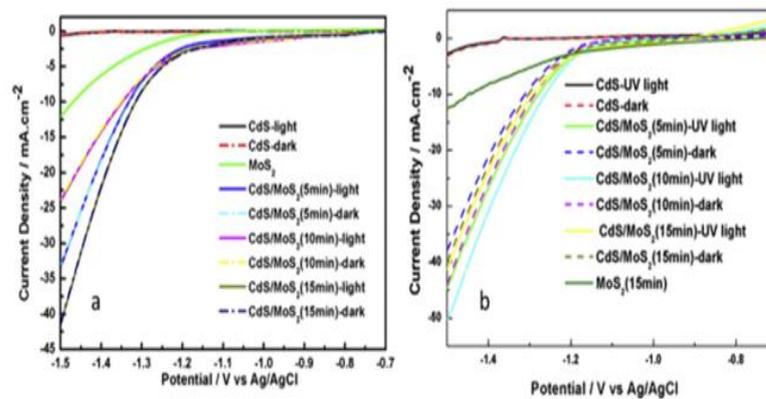


Figure I.21 : Courbes VL de polarisation cathodique des différents catalyseurs dans l'obscurité et sous (a) irradiation la lumière solaire simulée source de lumière lampe au xénon (300 W), (b) irradiation par la lumière ultraviolette (250 W) [40].

La pente de Tafel mesurée de l'hybride CdS/MoS₂ était d'environ 42 mV/décade dans HER, ce qui dépasse de loin l'activité des catalyseurs MoS₂ précédents en raison de l'abondance des sites de bord catalytiques sur les nanoparticules de MoS₂. La pente de Tafel de ~ 42 mV/décennie a suggéré le mécanisme Volmer_Heyrovsky pour le CdS/MoS₂-catalysé HER, avec la désorption électrochimique de l'hydrogène comme l'étape de limitation de vitesse [40].

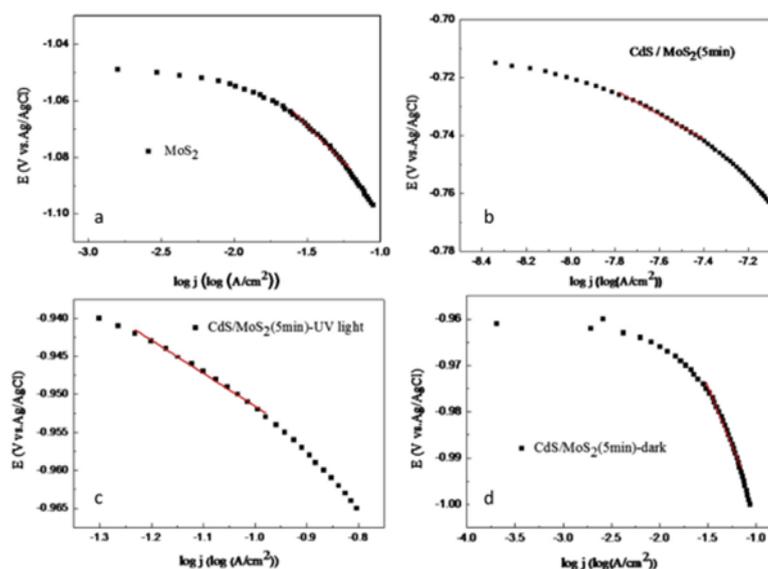


Figure I.22 : Courbe de Tafel pour les dépôts (a) MoS₂, (b) CdS/MoS₂ sous éclairage solaire, (c) CdS/MoS₂ sous UV lumière et (d) CdS/MoS₂ dans l'obscurité Vitesse de balayage 5 mV/s [40].

Références bibliographiques

- [1] <https://www.sirenergies.com/article/hydrogene-energie-du-futur/#:~:text=L'Agence%20internationale%20de%20l,ne%20rejette%20pas%20de%20CO2>
(03/07/2023 à 14h)
- [2] <https://www.orygeen.eu/expertises/energies-renouvelables/hydrogene-vert/> (03/07/2023 à 15h)
- [3] J.P. Mazaud, «*Production des gaz de synthèse*», Techniques de l'ingénieur, J5480 (1996)
- [4] N. Hajjaji, «*analyse de cycle de vie exégétique de système de production d'hydrogène*» Thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2011).
- [5] A. Heinzl, B. Vogel, P. Hubner, J. Pow. Sour.105 (2002) 202.
- [6] B. Yildiz, M.S. Kazimi, Int. J. Hydrogen Energy.31 (2006) 77.
- [7] L. Chibane, «*Approche théorique pour l'étude d'un réacteur membranaire pour la production d'hydrogène. Application pour la réaction du vaporeformage et de l'oxydation du méthane* », Thèse de Doctorat, Université de Setif-1 (2012).
- [8] W. Klose, M. Wolki, Fuel. 84 (2005) 885.
- [9] S. Manish, R. Banerjee, Int.J.Hydrogen. Energy.33 (2008) 279.
- [10] S. M'Raoui, «*Méthodes de Production d'Hydrogène* », C.D.E.R, Bouzaréh, Alger(2007)
- [11] T.J. Gardner, E.P. Boesflug, C.J. Brinker, A.G. Sault, A.C. Tsai and J.P. Collins,«Hydrogène Production for Fuel Cells by SelectiveDehydrogenation of Alkanes in Catalytic Membrane Reactors », Sandia, Report SAND99-0681, (1999).
- [12] N.Muradov, «*Thermocatalytic CO₂ Free Production of HydrogenfromHydrocarbon Fuels* », Final Cooperative Agreement Report N°DE-FC39-99GO10456, (1995).
- [13] DMF. Santos et al, Quím. Nova. 36 (2013) 1176.
- [14] A. Damien, Techniques de l'Ingénieur,traité Génie des procédés, J.6366,(1992).
- [15] O. Ulleberg, Intl. J. Hydrogen.28 (2003) 21.
- [16] K. Zeng, D. Zhang, Int. J. Prog., Energy. Combos. Sci. 36 (2010) 307.
- [17] P. Roger, «*Cellules d'électrolyse* ». Techniques d'ingénieur, J 4800, (1990).
- [18]Julien LABBÉ, «*L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité poursystèmesphotovoltaïquesisolés* », Thèse de Doctorat, l'Ecole des Mines de Paris (2006).
- [19] E.I. Zoulias,E.Varkaraki, N. Lymberopoulos,«*State of the art on electrolysis* », RES2H2 Project Deliverable to EC, (2002).
- [20] <https://www.hqe.guidenr.fr/cible-4-hqe/differentes-technologies-electrolyseur.php>
- [21] S. Stucki, Scherer GG,S.Schlagowski, E.Fischer, J. Applied. Electrochem. 28 (1998) 1041.
- [22] <https://www.hqe.guidenr.fr/cible-4-hqe/differentes-technologies-electrolyseur.php>
- [23] A. Zuttel, Mate.Hydrogen. Storage. Mater. 6 (2003) 24.

- [24] J.C. Crivello, Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques et électroniques d'hydrures de composés de Haucke. Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI,(2005).
- [25] S.Satyapal,J.Petrovic,C.Read, G. Thomas, G.OrdazCatalysis. Today. 3 (2007) 246.
- [26] D. Mori et K. Hirose: Recent challenges of hydrogenstorage technologies for fuel cellvehicles. In Proceedings World Hydrogen Technologies Convention, (2007).
- [27] Icmtrthiais et Imarcbesancon: Projet SOLHY : Analyse et développement d'une SOLutionHYbride combinant les voies solide et gazeuse pour le stockage d'hydrogène. Action concertée énergie CNRS - Ministère de la Recherche (2006).
- [28] http://www.futura-sciences.com/galerie_photos/showphoto.php/photo/653.
- [29] R. Schulz :Metal hydride for hydrogenstorage. In 14th World Hydrogen Energy Conference, Montréal, 12 Juin (2002).
- [30] http://www.ieahia.org/pdfs/Hydrogen_Gaps_and_Priorities.pdf
- [31] G. Sandrock, J. Alloys. Comp. 293-295 (1999) 877.
- [32] <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/orga/methanol/texmeol.htm>
- [33] ER. Nesbitt. Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE), Conditions Affecting the Domestic Industry, Inv. 332-404, DIANE Publishing, Washington CD, (1999).
- [34] <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/nh3/cadnh3.htm>
- [35] M.N. Eisler, Histor. Techno. 25 (2009) 49.
- [36] CE. C.Sandy, Thomas, Int. J. HydrogenEnergy. 34 (2009) 9279.
- [37] G. Frenette, D. Forthoffer, Int. J. Hydrogen. Energy. 34 (2009) 3578.
- [38] A. E. Alam, W. M. Cranton, I.M. Dharmadasa Journal of Materials Science, Materials in Electronics. 30 (2019) 4580.
- [39] D. Boosagulla, S.Mandati, R. Allikayala, and Bulusu V. Sarada. ECS Journal of Solid StateScience and Technology. 8 (2018) 440.
- [40] J.Ji,G. Liangliang, L. Qian, F. Wang,L. Zhilin,L. Jingjun,Y. Jia. Int. J. Hydrogen energy.40 (2015) 3813.

Chapitre II

Dans ce chapitre nous avons présenté la cellule électrochimique les électrodes utilise et les conditions d'élaboration et nous abonderons les conditions expérimentales et les techniques d'élaboration utilisées (chronoampérométrie (CA)) pour l'électrodéposition des couches minces de CdS. Et par la suit les méthodes de caractérisation de nos couches comme : la voltampérométrie linéaire (VL) et cyclique (VC), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), courbe de Mot-Schottky (M-S), spectroscopie UV-Visible (UV), spectroscopie infrarouge (IR), microscopie à force atomique (AFM) et la diffractométrie des rayons X (DRX).

II.1 Dispositifs expérimentaux

II.1.1 Dispositif expérimental utilisé

Le montage expérimental que nous avons utilisé (figure II.1) est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes connectée à un Potentiostat/ Galvanostat de type **Voltalab PGZ 301**, piloté par un ordinateur qui enregistre les données. Le bain thermostat a été utilisé pour maintenir la température à 70 °C.

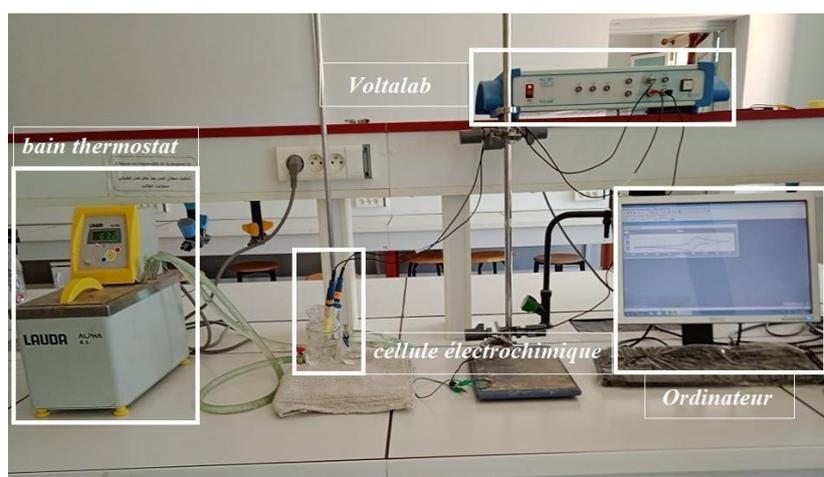


Figure II.1 : Montage expérimental utilisé.

II.1.2 Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX à double paroi munie d'un couvercle 4 orifices permettant le passage des trois électrodes (travail, auxiliaire et référence) d'une capacité de 75 ml (Figure II.2), ce volume est suffisant pour que les concentrations des espèces électroactives restent invariables pendant l'électrolyse.



Figure II.2: Cellule électrochimique à trois électrodes.

II.1.3 Les électrodes

Les trois électrodes utilisées dans notre travail sont:

- *L'électrode de référence*: c'est l'électrode qui nous permet de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS: Hg/Hg₂Cl₂/KCl) dont le potentiel standard par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène à 25°C est égal à + 0.244 V/ENH.
- *La contre électrode (Electrode auxiliaire)*: est une lame de platine (Pt).
- *L'électrode de travail*: Les dépôts de CdS sont effectués sur des substrats en verre recouvert d'une couche conductrice d'oxyde d'indium dopé au fluor, nommé FTO. La surface active de FTO est de 1×1 cm² avec une résistance qui varie entre 10 et 20 Ω/cm².

II.1.2 Préparation d'échantillons

Avant d'effectuer les dépôts, une préparation de surface est préconisée afin d'optimiser les interactions entre notre matériau à exécuter et le substrat pour l'obtention des dépôts de bonne qualité, car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. Le protocole de préparation présente plusieurs étapes décrites ci-dessous :

- Dégraissage et nettoyage par ultrasons à l'aide des solutions bien choisies (Acétone et méthanol) afin d'éliminer toutes les impuretés en surface ;
- Rinçage avec l'eau distillée après chaque étape décrite précédente ;
- Séchage à l'air (Température ambiante).

II.2 Techniques expérimentales

II.2.1 Méthodes électrochimiques

Les techniques électrochimiques utilisées pour réaliser ces travaux sont la voltampérométrie linéaire, voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie.

II.2.1.1 Courbe potentiodynamique : la voltapérométrie linéaire (VL)

La voltapérométrie c'est la technique la plus utilisée en électrochimie. Elle est basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de potentiel. La voltapérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode d'étude de comportement dynamique d'un système électrochimique par l'imposition d'un signal d'entrée linéaire [1].

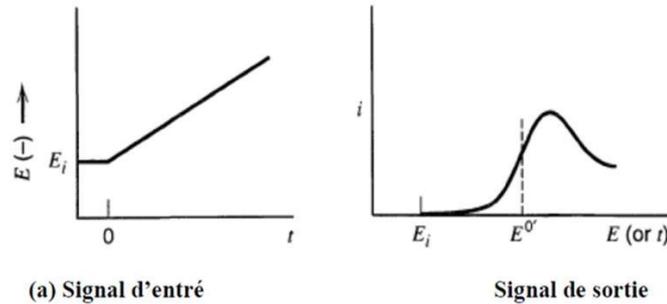


Figure II.3 : Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltapérométrie linéaire (VL).

II.2.1.2 Voltamètre cyclique (VC)

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique basée sur des mesures de flux courant dû à la réduction ou à l'oxydation des composés d'essai présents en solution balayage cyclique de l'effet de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle un grand nombre de composés peuvent être identifiés et mesurés quantitativement, et des études ont impliqué des réactions chimiques de ces composés [2].

La voltamétrie cyclique est une méthode pour étudier la réversibilité de transfert d'électrons alors que nous traçons sur la même voltamétrie (Voltammogramme) courbes d'oxydation et de réduction. Aspect général de cette classe le voltammogramme et les principales grandeurs caractéristiques sont représentés dans Figure II.4 [1].

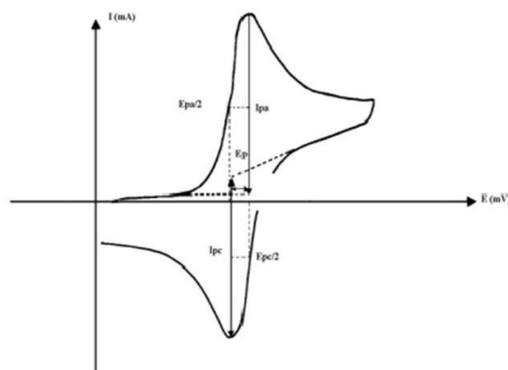


Figure II.4: Courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [2].

Les courants de la voltamétrie cyclique sont les suivants :

- I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et pic cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et pic cathodique.
- $\frac{E_{pa}}{2}$, $\frac{E_{pc}}{2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.
- ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

II.2.1.3 Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à appliquer un potentiel choisi à partir de la voltamétrie cyclique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et de tracer la variation de la densité du courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode en fonction du temps [3]. Le tracé de la courbe chronoampérométrique appelée aussi appelée transitoire courant-temps est caractérisé par trois étapes essentielles (figure II.5) :

- étape 1 (Germination ou nucléation): Correspond à la formation des premiers germes sur la surface de l'électrode de travail.
- étape 2 (Croissance) : Correspond à la croissance de ces germes.
- étape 3 (Diffusion): Correspond au fait que la diffusion des ions devient l'étape limitant pour la croissance du film déposé.

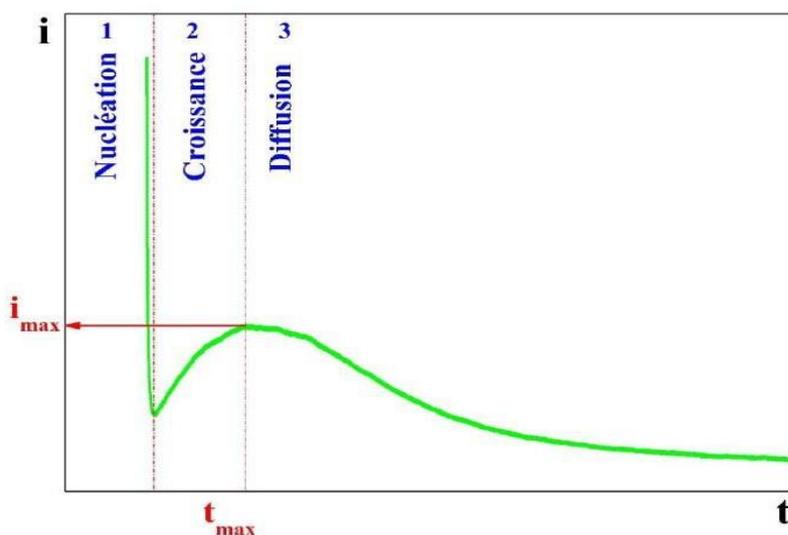


Figure II.5 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

II.2.2.2 Méthode des droites de Tafel (méthode stationnaire)

Parmi les techniques expérimentales utilisées, nous avons employé la méthode des droites de Tafel pour étudier l'effet inhibiteur de nos ligands. Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I=f(E)$ de Butler-Volmer et les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log(I) = f(E)$ (I la densité de courant) (Figure. II.6), l'intersection des droites anodiques et cathodiques, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion I_{corr} (A/cm^2). A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion.

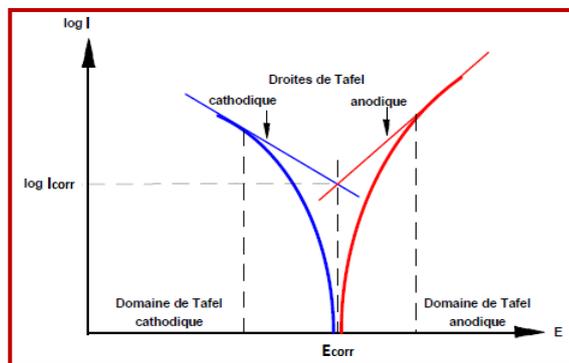


Figure II.6: Détermination du courant par la méthode des droites de Tafel.

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre au laboratoire, mais elle présente un certain nombre de limitations:

Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV); il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de I_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.

Les courbes $E=f(\log I)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

Les courbes de polarisation ont été effectuées au moyen d'un Voltalab. 40, muni d'un potentiostat PGZ301 piloté par un ordinateur et le logiciel Voltmaster 4. La vitesse de balayage du potentiel est fixée à 0.5 mV/s. Les densités du courant de corrosion ont été obtenues graphiquement par extrapolation linéaire des courbes de Tafel, aux points de 250 mV plus positifs et plus négatifs que E_{corr} [4].

II.2.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques interfaciales [5,6].

Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique (figure II.5) en fonction de la fréquence. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [7].

Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte: le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte est défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface.

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude [8].

Principe [8]

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure II.7).

Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure II.8).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega) \quad (II. 1)$$

$X(\omega)$ et $y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

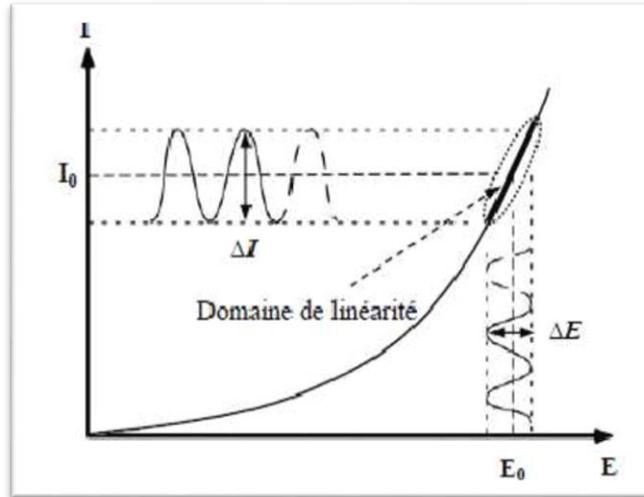


Figure II.7 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [8].

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation 2 :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.2})$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (pulsation), f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

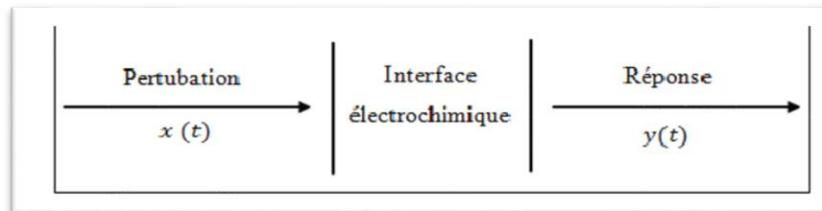


Figure II.8 : Schéma d'une fonction de transfert [8].

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage φ entre ΔE et ΔI . Son expression est de l'équation 3 suivante :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.3})$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{II.4})$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ . Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad \text{Avec } j = \sqrt{-1} \quad (II.5)$$

$$\text{Le module vaut : } |Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (II.6)$$

$$\text{Et la phase : } \varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \right) \quad (II.7)$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps).

Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [8].

II.2.2 Techniques de caractérisation

II.2.2.1 Caractérisation optique par spectroscopie UV-visible

Un spectre UV (ou visible) rend compte de l'absorption de radiations UV par une molécule. A chaque rayonnement de longueur d'onde λ est associée une énergie E . Ainsi pour la différence d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$ il correspond une longueur d'onde λ donnée par la relation $\Delta E = hc/\lambda$.

L'énergie disponible par les rayonnements UV-visible permet des transitions électroniques au sein de molécules organiques : c.à.d. le passage d'un électron d'une orbitale d'énergie E_1 à une orbitale d'énergie E_2 plus élevée (Figure II.9). On dit qu'on passe dans un « état excité » [9].

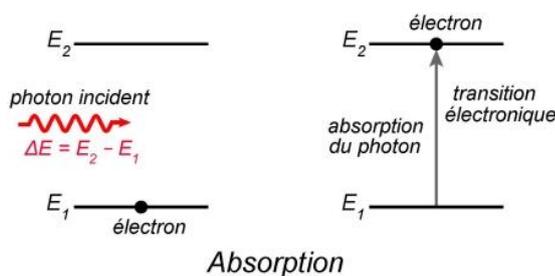


Figure II.9 : Schéma d'une transition électronique.

a) Absorbance

L'absorbance (**A**) c'est une mesure quantitative de l'absorption d'une radiation UV-Visible à une longueur d'onde donnée par un composé (Figure II.10).

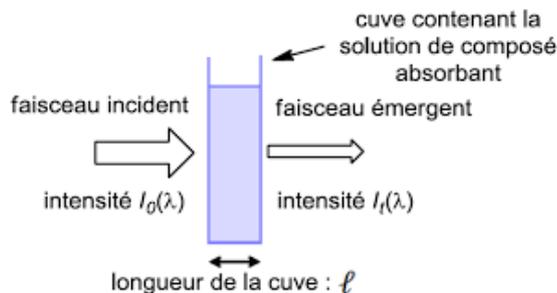


Figure II.10 : Mesure de l'absorbance.

$$\text{Absorbance (A)} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{II.8})$$

Ou : I_0 est l'intensité incidence de la lumière sur l'échantillon, I est l'intensité sortante de l'échantillon, A est aussi appelé (densité optique) ou D.O.

b) Loi de B er-Lambert

Loi qui traduit la relation entre l'absorbance, la concentration et la longueur de solution travers e par la lumière dans la cuve de mesure, elle donn e par la relation suivante :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{II.9})$$

A : absorbance (D.O),

C : concentration (mol.l^{-1}),

E : **absortivit molaire** ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$) souvent appelé : coefficient d'absorptions, les valeurs expérimentales de ϵ ont de 0   $10^6 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

c) Les spectromètres UV-visible

Les spectromètres UV-visible comportent une source de lumière suivie d'un monochromateur, d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données permettant au final le tracé d'un spectre (Figure II.11).

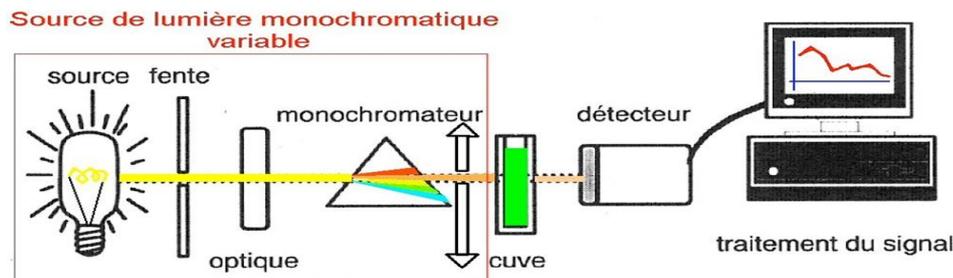


Figure II.11 : Schéma représente le principe de spectromètre UV-visible.

La caractérisation par UV de nos dépôts ont été réalisées par un microscope UV-1900i de type UV-VIS SPECTROPHOTOMETRER SHIMADZU. Cette caractérisation a été réalisée au niveau du Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-conducteurs (LCCNS) Université Ferhat Abbas Sétif -1.



Figure II.12 : spectromètre UV-visible.

II.2.2.2 Caractérisation électronique par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode analytique qui permet d'identifier la nature des liaisons chimiques d'une molécule ou bien de quantifier les composants d'un produit. Cette spectroscopie repose sur l'étude de spectres d'absorption créés lors de l'interaction de rayonnements infrarouges avec les molécules de l'échantillon étudié [9].

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul.

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être

symétriques ou asymétriques [10].

La spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par l'échantillon, il est possible de déterminer la partie du rayonnement que l'échantillon absorbe en mesurant ce qui a été transmis. Cette radiation électromagnétique est découverte en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel, le domaine infrarouge s'étend de 0.8 à 1000 μm (10 à 12500 cm^{-1}). Il est situé entre la région du spectre visible et micro-onde, peut être divisé en trois catégories selon les longueurs d'onde :

- Le proche infrarouge entre 0.8 et 2.5 μm (4000 - 12500 cm^{-1}).
- Le moyen infrarouge entre 2.5 et 25 μm (400 - 4000 cm^{-1}).
- Le lointain infrarouge entre 25 et 1000 μm (10 - 400 cm^{-1}).

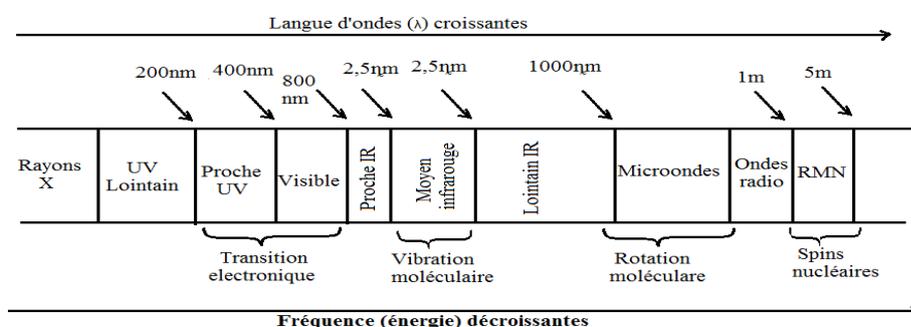


Figure II.13 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR [11] :

- En proche infrarouge le plus énergétique peut provoquer les vibrations complexes (harmoniques, combinaisons).
- Le moyen infrarouge peut être utilisé pour étudier les vibrations et les rotations des molécules, cette région la plus riche en informations sur les structures des composés examinés.
- L'infrarouge lointain, faible énergie, peut être utilisé pour étudier les rotations des molécules.
- Le rayonnement IR émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle [12].

La caractérisation par IR de nos dépôts on été réalisées par un microscope de type SHIMADZU-IRS PINIT. Cette caractérisation a été réalisée au niveau du laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-conducteurs (LCCNS) Université Ferhat Abbas Sétif -1.

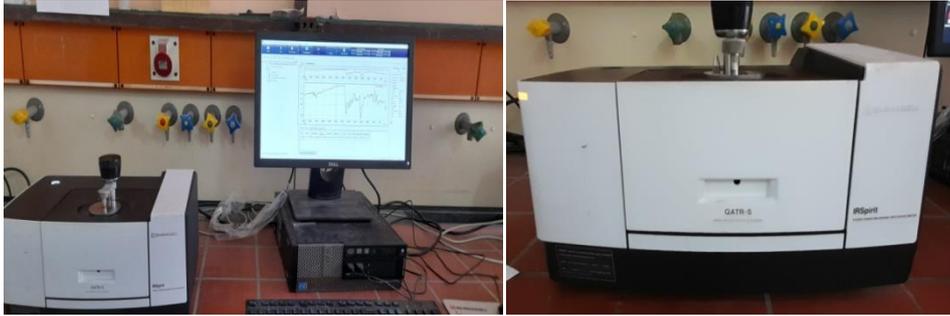


Figure II.14: Montage de la spectroscopie IR.

II.2.2.3 Caractérisation électrique par courbe de Mot-Schottky

Le tracé de la capacitance ($1/C^2$) en fonction du potentiel (E) est appelé courbes de Mott-Schottky, il est utilisé pour déterminer le type de semi-conducteur n ou p (figure II.15), le potentiel de bande plate E_{bp} et la concentration des porteurs de charges N_o des nanostructures de NiO. Le principe consiste sur la mesure de la capacité de la région de charge d'espace (C_{sc}) en fonction du potentiel de l'électrode sous les conditions de déplétion et en se basant sur la relation de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2}{qN_D\epsilon\epsilon_0} \right) \left(E - E_{bp} - \frac{KT}{q} \right) \quad (II.10)$$

Où q est la charge élémentaire (1.602×10^{-19} C), N_D est la densité des porteurs de charge pour les donneurs ϵ la constante diélectrique de l'oxyde de nickel, ϵ_0 est la permittivité du vide (8.854×10^{-12} F.C.cm⁻¹), K est la constante de Boltzmann (8.617×10^{-5} eV K⁻¹), E_{bp} est le potentiel de bande plate, E est le potentiel appliqué et KT/q vaut ~ 0.0291 V à 338 K [13].

Si l'on trace la courbe $1/C^2$ en fonction du potentiel E imposé, on aura une courbe dont l'extrapolation de la partie linéaire donne la valeur d' E_{bp} . Cette pente est positive pour un semi-conducteur de type n, et négative pour un semi-conducteur de type p (figure II.15) [1].

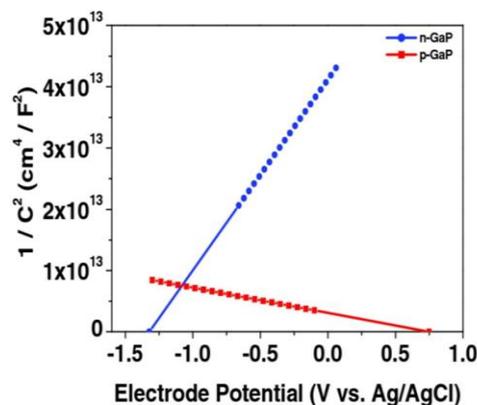


Figure II.15 : Courbes de Mott-Schottky dans les deux cas de semi-conducteur (type n et p) [14].

II.2.2.4 Caractérisation morphologique par microscope à force atomique (AFM)

Afin d'examiner la microstructure des films synthétisés, nous avons eu recours à la technique de microscopies à force atomique (AFM).

Les images AFM ont été réalisées à l'université de Sétif en utilisant un microscope de type MFP 3D Asylum Research Instrument en mode contact avec une fréquence de résonance moyenne de la pointe de 0.5 Hz/s. Cette technique nous a permis de visualiser la topographie surfacique des films déposés jusqu'à des détails micrométriques, ainsi d'avoir une estimation sur l'évolution de leurs rugosités au cours des différentes étapes de préparation et de fonctionnalisation des électrodes.

Le mode de fonctionnement de l'AFM repose essentiellement sur le balayage de la surface de l'échantillon par une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z. Sous l'action de forces de types Van der Waals, électrostatique, magnétique, chimique ...etc, le levier peut être défléchi. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau Laser émergent de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photo-détecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi [15].

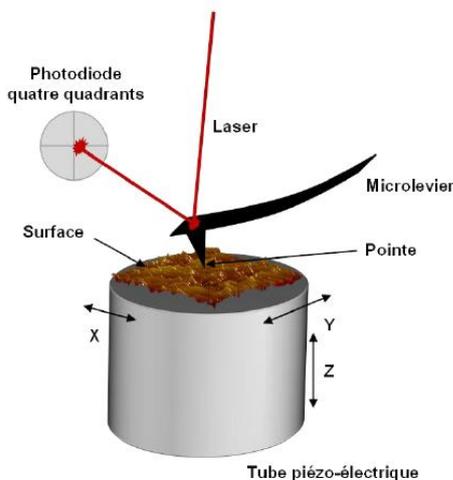


Figure II.16: Principe d'un microscope à force atomique.

Les images de nos dépôts ont été réalisées par un microscope à force atomique de type MFP-3D (Asylum Research). Cette caractérisation a été réalisée au niveau du laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure (LCIMN) Université Ferhat Abbas Sétif -1.



Figure II.17: Microscope à force atomique AFM de type MFP-3D Classique.

II.2.2.5 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (0.2-2 Å). Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [16]. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon (Figure II.18). Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (Figure II.19). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [17] :

$$n \lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (II.11)$$

Où

- θ : l'angle entre le faisceau incident (ou faisceau réfléchi) et les plans des atomes,
- $d_{(hkl)}$: distance entre les plans d'un réseau cristallin,
- λ : Longueur d'onde des rayons X,
- n : Nombre entier positif (sauvant égal à 1).

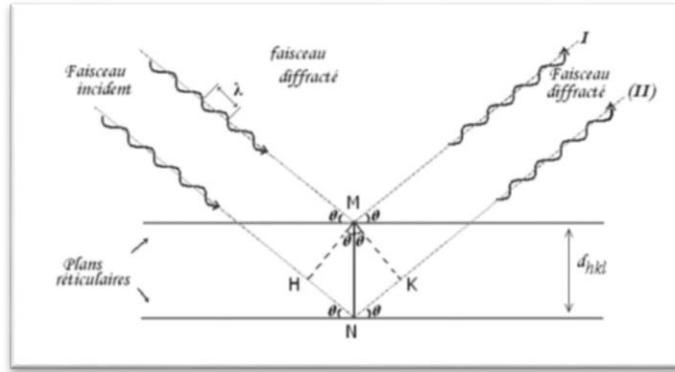


Figure II.18 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaires d'indice h, k et l [18].

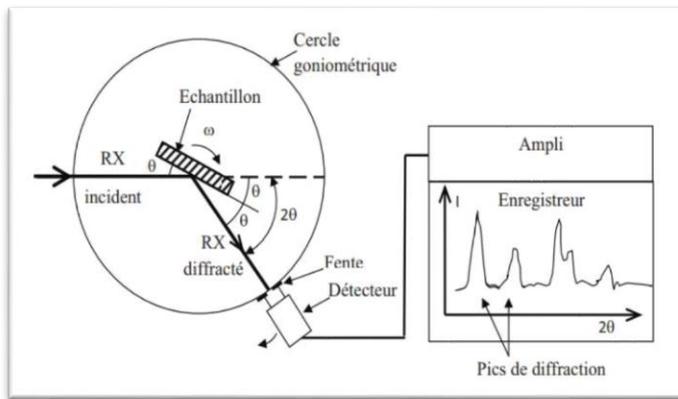


Figure II.19 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [19].

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, déterminer la composition chimique, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). La taille des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [20] :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \tag{II.12}$$

Où :

D: Taille moyenne des cristallites (nm),

β: Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré,

θ: Position angulaire (angle de Bragg).

Références bibliographiques

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, « *Electrochimie : Principes, méthodes et applications* », Edit. Masson, (1983).
- [2] A. Tallec, « *Electrochimie organique : Synthèse et mécanismes* ». Edit. Masson, (1985).
- [3] B. Trémillon, « *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution* » Tome 2 .Édition Masson, Paris, (1993).
- [4] I. Kaabi « *Synthèse et étude des propriétés électrochimiques des complexes des dérivés de 4,4'- diamino diphenylether* », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1 (2015).
- [5] P. Monk, R. mortimer, D. Rosseinsky, « *Electrochromism: Fundamentals and applications*». Wiley-VCH, (2008).
- [6] A. Bard, L.Faulkner, « *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*». John Miley & sons, Inc, (2001).
- [7] C. Ribaut, « *Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée* », Thèse de Doctorat, université Toulouse III- Paul Sabatier, (2008).
- [8] H. Hamani, « *Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de schiff* », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2015).
- [9] C. Levasseur-Garcia, D. Kleiber, O.Sure « *Utilisation de la spectroscopie infrarouge comme élément d'aide à la décision pour la gestion du risque fongique et mycotoxique* ». Université de Toulouse INPT École d'ingénieurs de Purpan Département sciences agronomiques et agroalimentaire, (2013).
- [10] M. Gueye « *Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés: cas du 3- aminopropyltriéthoxysilane (APTES)*», Thèse de Doctorat, Université de Lorraine(2016).
- [11] C. Daher. « *Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels Organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications* », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie. Paris, (2012).
- [12] E. Biémont. « *Spectroscopie moléculaire, structures moléculaires et analyse Spectrale*». De Boeck University. Bruxelles,(2008).
- [13] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, « *Electrochemistry: Principles*», Methods and Applications. Oxford University Press Inc, New York (1994).

- [14] K. Bouzidi, «*Elaboration et caractérisation des nanostructures de Cu₂O par voie électrochimique à la température ambiante* » Mémoire de Master, Université de Bordj Bou Arreridj (2015).
- [15] S. Decossas, « *Nanotribologie par microscopie à force atomique (AFM) sur des nanotubes de carbone* », Thèse de Doctorat. Université Grenoble 1 (Joseph Fourier), France (2001).
- [16] L. Eric, «*X-Ray Characterization of Materials*», Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
- [17] P. Lavarture, C. Jean. Me Graw-Hill. « *Chimie des Solutions* », Québec (1985).
- [18] S. Derbal, « *Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn* », Mémoire de Magister université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2014).
- [19] M. Lakhdari, « *Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications photoélectrocatalytique* », Thèse de Doctorat université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2019).
- [20] B.D. Cullity, «*Elements of X-ray Diffraction*», 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).

Chapitre III

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats sur l'application des films minces de CdS obtenus durant notre travail. Ce chapitre comporte d'une seule partie sur l'électrodéposition sulfure de cadmium. Cette partie est relative à une étude propriétés des dépôts de CdS sur un substrat de type FTO avant et après recuit à 400 °C avec un temps de 1 h par les méthodes de caractérisations suivants: électrochimique par les courbes de Mott-Schottky (M-S), électromagnétique par spectroscopie infrarouge (IR), optique par UV-Visible, morphologique par la spectroscopie à force atomique (AFM) et structural par la diffraction des rayons X (DRX).

III.1 Caractérisation des couches minces de CdS

L'électrodéposition des couches minces de CdS ont été obtenu sur une surface de verre conducteur de type FTO dans un bain 0.01M CdCl₂+0.1M Na₂S₂O₃ à pH=1.5 et une température T=65 °C durant 15 min pour les trois potentiels cathodique - 0.7 - 0.8 et - 0.9V/ECS (*figure III.1*). Pour améliorer la cristallinité de nos dépôts, on a opté pour un recuit dans un four à moufle au niveau de laboratoire chimie des matériaux à l'université Mohamed el Bachir el Ibrahim BBA.

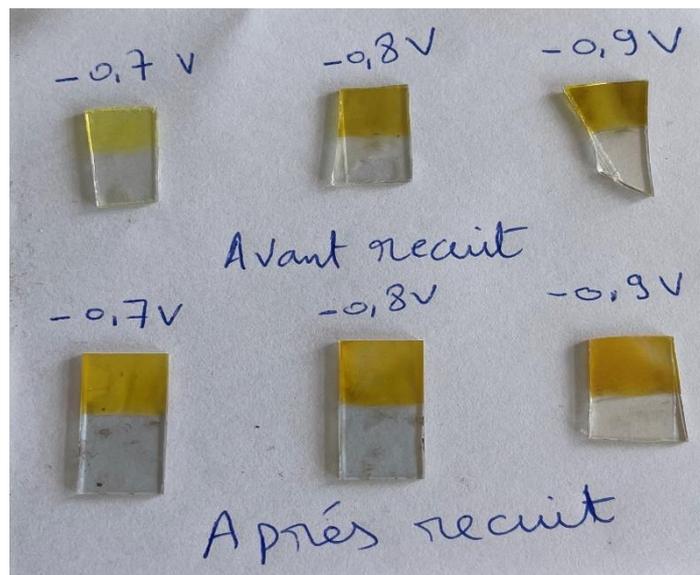


Figure III.1: Image photographique de dépôt de CdS avant et après traitement thermique.

III.1.1 Caractérisation électrochimique par M-S

L'analyse de Mott-Schottky est l'une des méthodes électrochimiques utilisées pour étudier l'interface électrolyte/semi-conducteur, elle fournit des informations sur la densité des porteurs de charges donneurs et accepteurs (N_D et N_A), ainsi que le potentiel de bande plat (E_{fb}). L'analyse de MS est basée sur la mesure de la charge d'espace de la couche semi-conductrice en fonction du potentiel ($f(E) = \frac{1}{C^2}$).

La méthode implique la mesure de la capacité de région de charge d'espace en fonction du potentiel imposé suivant l'équation de Mott-Schottky pour les deux types [1, 2] :

$$\text{Type n : } \quad \frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{qN_D \varepsilon \varepsilon_0} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{q} \right)$$

$$\text{Type p : } \quad \frac{1}{C^2} = \left(\frac{-2}{qN_A \varepsilon \varepsilon_0} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{q} \right)$$

Ou C est la capacité différentielle de la couche de charge de l'espace, q est la charge élémentaire ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C) et N_D et N_A sont respectivement les densités des porteurs des charges de donneurs et d'accepteurs (cm^{-3}), respectivement. ε est la constante diélectrique du semi-conducteur (10.3) [1], ε_0 est la permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-12}$ Fm⁻¹) et la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-3}$ J K⁻¹).

La **figure III.2** présente la courbe de Mott-Schottky des couches minces de CdS synthétisées avant et après recuit à 400 °C pendant 1h obtenus dans un électrolyte Na₂SO₄ (1M), la fréquence et l'amplitude sont fixées à 10 KHz et 10 mV/ECS, respectivement. Le domaine de balayage de potentiel pour les courbes de Mott-Schottky est entre + 0.8 V/ECS et - 0.8 V/ECS. Il est clair que la pente de la partie linéaire de la courbe de MS dans la zone de déplétion est positive. La représentation de Mott-Schottky en fonction du potentiel appliqué révèle un comportement électrochimique d'un semi-conducteur de type n. Les tracés $C^{-1} = f(E)$ Mott-Schottky dans la **figure III.2**, présentent une partie linéaire sur un large domaine de potentiel (environ 0.6 V/ECS). La droite relative révèle une pente positive et met en évidence le comportement d'un semi-conducteur de type n en contact avec un électrolyte [2,3]. L'extrapolation des droites à ($C^{-2} = 0$) correspond au terme $\left(E_{fb} - \frac{KT}{q} \right)$ dont le potentiel de la bande plate (E_{fb}) est calculé, nous avons obtenu les résultats suivants : $E_{fb} = - 0.1$ V/ECS et $E_{fb} = - 0.07$ V/ECS pour le dépôt avant et après recuit, respectivement. La pente droite dans la **figure III.2** fournit aussi le niveau de dopage (la densité des porteurs pour les donneurs), $N_D = 1.9710^{+18}$ cm⁻³ et $N_D = 4.6510^{+19}$ cm⁻³ pour le dépôt avant et après recuit, respectivement.

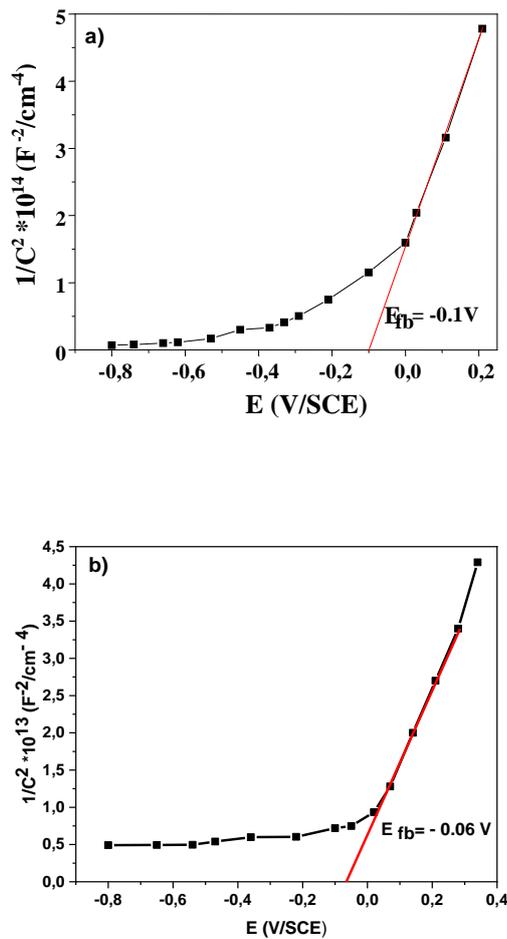


Figure III.2 : Courbes de Mott-Schottky dans un électrolyte de 0.1 M Na_2SO_4 des films minces de CdS sur une surface d'FTO obtenus par électrodéposition à un potentiel de - 0.8 V/ECS :
 (a) avant traitement thermique 15min à 65°C et (b) après traitement thermique 1h à 400°C .

III.1.2 Caractérisation par Infrarouge (IR)

Les deux spectres IR enregistrés à température ambiante (25°C) dans la région $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ont été utilisés pour analyser les groupes fonctionnels des nanostructures de CdS synthétisées avant et après recuit à 400°C pendant 1h (**figure III.3 a et b**). En général, les pics de vibration de fréquence des oxydes métalliques sont observés en dessous de 1000 cm^{-1} [4]. Les quatre pics caractéristiques obtenus dans les situés à $421, 522, 758$ et 888 cm^{-1} dans les deux spectres IR avant et après recuit à 400°C sont attribués à la vibration de déformation de la liaison Cd-Symétrique de la phase du matériau CdS[5]. Selon Kumar [6] dan Rusu [7], le pic de Cd-S était à 500 cm^{-1} tandis que Karthik a confirmé la vibration de la liaison Cd-S à 601 cm^{-1} [8]. Le décalage des pics IR des nanostructures de CdS ont été attribués aux changements dans la surface du cristal anisotrope, c'est-à-dire les variations de réseau induites par la taille et la forme ainsi que des défauts cristallins [9].

Les vibrations de d'élongation des pics faible à 2335 cm^{-1} et 1105 cm^{-1} sont attribuées aux deux groupements fonctionnels C-H et C-O, respectivement. La faible bande centrée à 3725 et 1520 cm^{-1} indique la présence de molécules d'eau, c'est-à-dire les vibrations d'élongation du groupe carboxyle O-H [4,10], qui est absorbé par l'air atmosphérique pendant l'enregistrement des deux spectres des films mince CdS/FTO avant et après recuit à 400 °C pendant 1h (**figure III.3 a et b**).

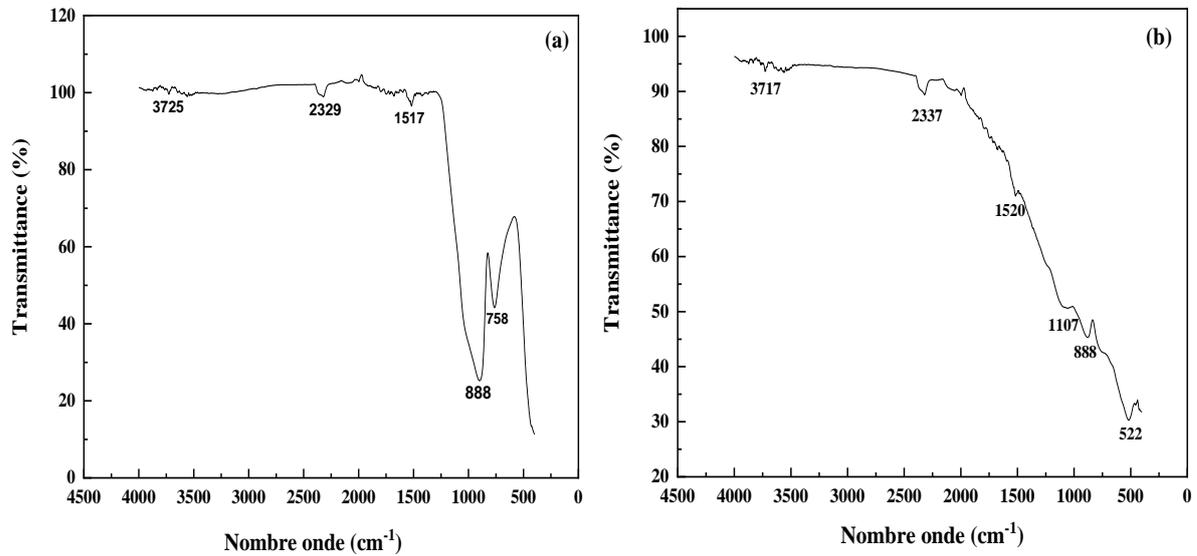


Figure III.3 : Spectres IR des films minces de CdS sur une surface d'FTO obtenus a un potentiel de -0.8 V/ECS : (a) avant traitement thermique 15min à 65 °C et (b) après traitement thermique 1h à 400 °C .

III.1.3 Caractérisation par UV-Visible

a) Spectre de transmittance

La caractérisation optique a été réalisée avec un spectrophotomètre type UV-1900i de marque SHIMADZU au niveau de laboratoire de recherche Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-conducteurs (LCCNS) à l'université F.A Sétif-1. Les spectres de transmission des dépôts de CdS synthétisées électrochimiquement sur une lame d'FTO à différentes potentiel cathodique (-0.7 , -0.8 , -0.9 V/ECS) avant et après recuit à 400 °C pendant 1h, dans la gamme de longueur d'onde de 200 à 1100 nm. Ces deux spectres pour les deux séries de dépôts avant et après recuit sont présentés dans la figure III.4a et la figure III.4b, respectivement.

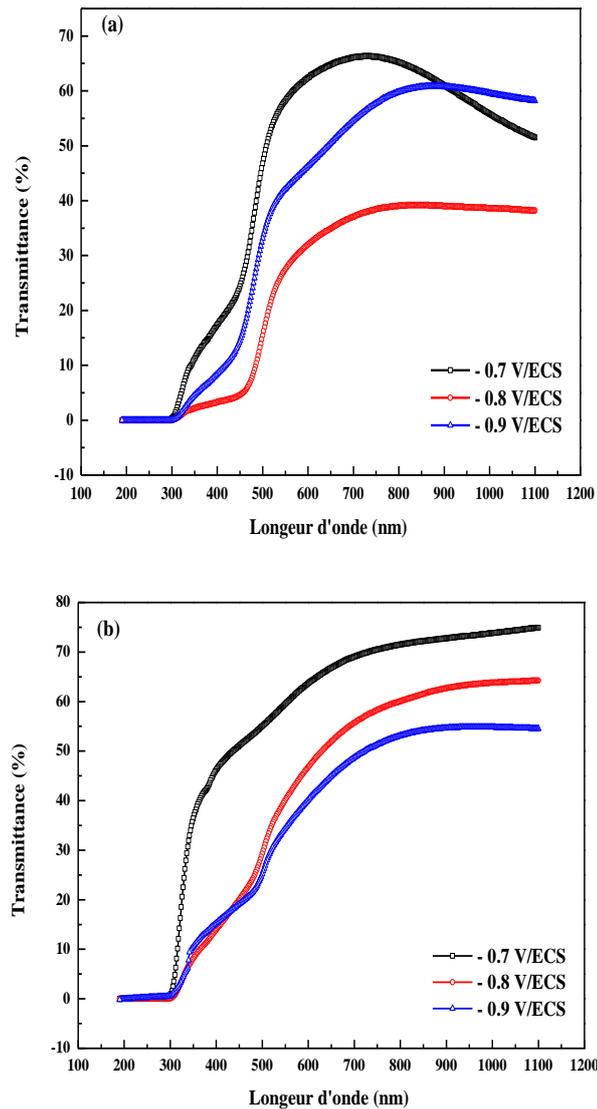


Figure III.4 : Spectre de transmittance optique des couches minces de CdS sur une surface d'FTO obtenus à différents potentiels d'élaboration : (a) avant traitement thermique 15min à 65°C et (b) après traitement thermique 1h à 400 °C.

A partir de la **figure III.4a** (avant traitement thermique), on constate que l'allure générale des spectres se ressemble en fonction du potentiel appliquée (- 0.7, - 0.8, - 0.9 V/ECS) et on distingue aussi deux domaines distincts de transmission selon la longueur d'onde :

Dans le domaine ultraviolet ($200 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$), une forte absorption et une faible transmission (les électrons de la bande de valence absorbent la lumière et transitent vers la bande de conduction). Dans le domaine de visible ($500 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$), la transmission des films tend vers des valeurs situées entre 35 % à 65%.

A partir des spectres des transmittances nous constatons que la transmittance dans les films des CdS augmente avec le potentiel, la transmittance la plus élevée (65%) est obtenue à partir du film déposé avec une potentiel - 0.7 V/ECS. La limite de l'absorption fondamentale (seuil

d'absorption) est située autour de 350 nm le film déposé à un potentiel de - 0.7 V/ECS présente une transmission plus faible car il est riche en cadmium [11].

La **figure III.4b** (après traitement thermique) montre que la transmission optique des dépôts augmente avec la diminution du potentiel d'élaboration des couches minces du matériau CdS sur FTO. De ces spectres de transmittance nous constatons que la transmittance dans les films des CdS la plus élevée (75%) est obtenue à partir du film déposé avec une potentiel - 0.7 V/ECS. La faible transmittance (55%) est observée dans les films des CdS obtenue à partir du film déposé avec une potentiel - 0.9 V/ECS.

b) Energie de gap optique

La **figure III.5a** avant traitement thermique présente les courbes de tauc pour déduire les énergies du gap optique (E_g) des couches CdS/FTO. Les valeurs du gap optique obtenus pour les trois potentiels cathodiques d'élaboration des films de CdS sur le substrat d'FTO - 0.7, - 0.8, - 0.9 V/ECS sont 2.42, 2.34 et 2.20 eV, respectivement. Ces résultats indiquant clairement que l'énergie de la bande interdite optique augmente légèrement avec l'augmentation du potentiel de dépôt. Pour la **figure III.5b** après traitement thermique à 400 °C pendant 1h en remarque aussi que les valeurs du gap optique obtenus pour les trois potentiels cathodiques d'élaboration (- 0.7, - 0.8, - 0.9 V/ECS) des films de CdS sur le substrat d'FTO sont 2.80, 2.24 et 2.00 eV, respectivement. Ces résultats montrant clairement l'effet du recuit sur les propriétés optique (gap optique). Les valeurs du gap optique obtenu pour les deux potentiels - 0.8, - 0.9 V/ECS après recuit sont légèrement plus faible que celle obtenus avant traitement.

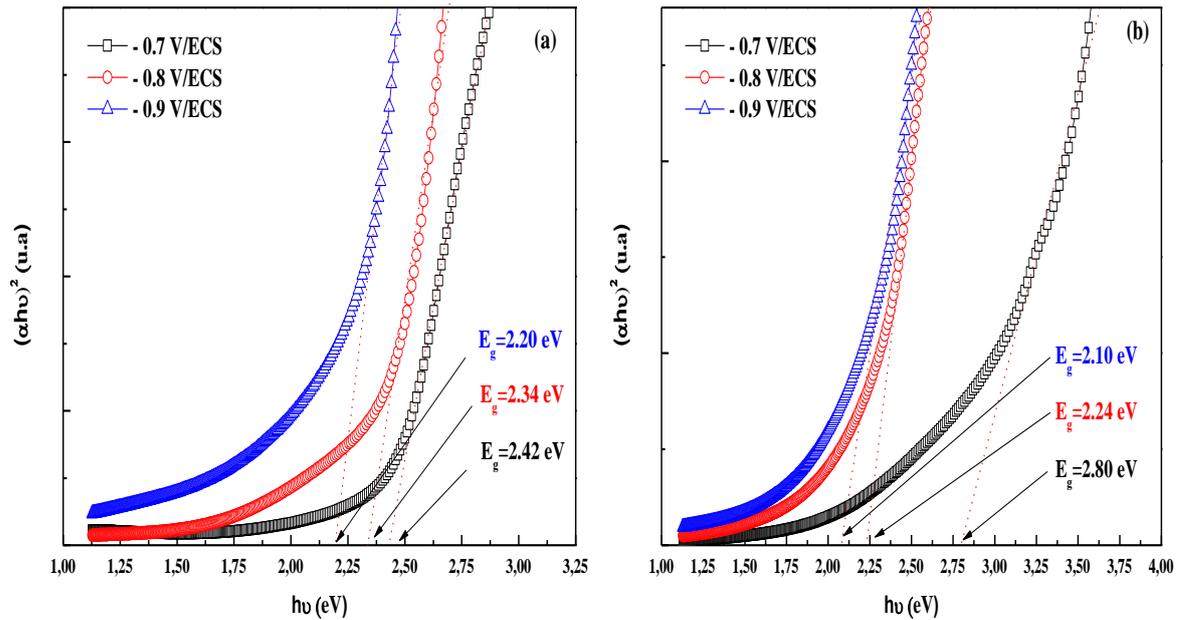


Figure III.5 : Courbes de Tauc des couches minces de CdS sur une surface d'FTO obtenus à différents potentiels d'élaboration : (a) avant traitement thermique 15min à 65°C et (b) après traitement thermique 1h à 400 °C.

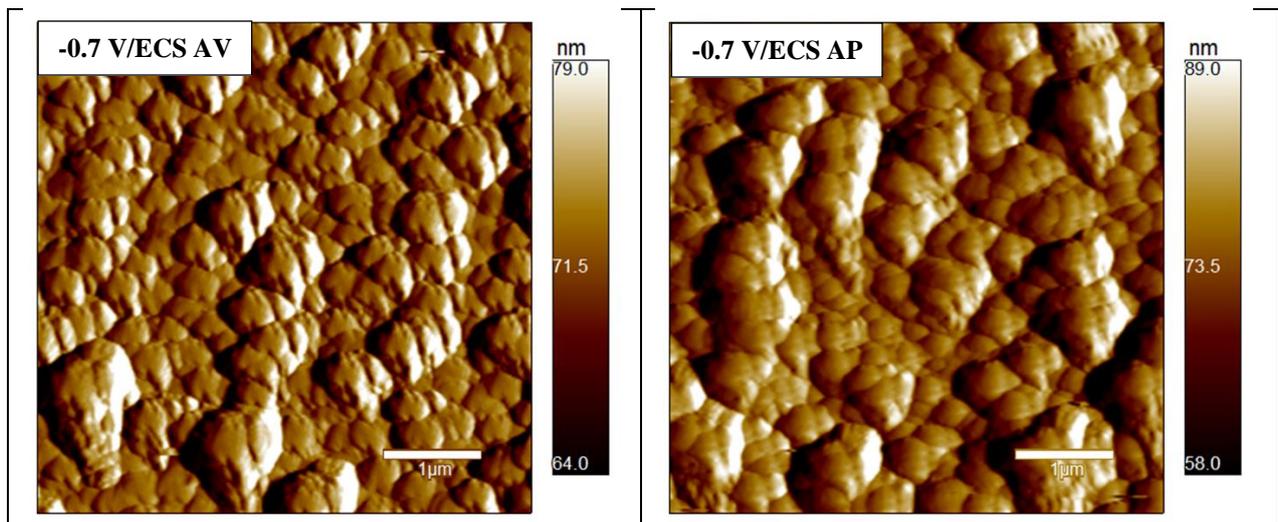
Plusieurs auteurs ont étudié les propriétés optiques (l'énergie du gap optique) des films minces de CdS déposés sur des substrats en verre par les différentes méthodes d'élaborations est dans l'intervalle de 2.00 eV à 2.50 eV [12-16]

III.1.4 Caractérisation morphologique par AFM

Nous venons de montrer que la liaison métal-élément non métallique (Cd-S) existe dans notre matériau synthétisé par voie électrochimique sur un substrat de verre de type FTO pour trois potentiels appliqués dans des conditions avant et après recuit à une température de 400 °C à 1h. Il est donc important d'observer la morphologie de nos dépôts et d'examiner les modifications engendrées par le potentiel cathodique en premier lieu et par la suite l'effet de recuit. Le microscope à force atomique est utilisé pour obtenir des informations sur les deux facteurs : la topographie et la rugosité de surface. Le microscope utilisé est de marque ASYLUM RESEARCH an Oxford Instruments company de type MFB-3D en mode contact avec une vitesse de balayage de 1Hz au niveau de Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN) Faculté des Sciences Université Ferhat Abbas Sétif-1.

Les deux **figure III.6** et **III.7** présentent des images topographiques par AFM en 2D et en 3D des couches minces de CdS à différents potentiels de dépôt (- 0.7, - 0.8 et - 0.9 V/ECS), avant (AV) et après (AP) recuit à 400 °C/1h, respectivement. Les images AFM en 2D et 3D, montrent une répartition globale (surface non homogène) de dépôt de CdS sur la surface de substrat d'FTO pour

les trois de dépôts avec une forme aléatoire des grains (nodulaire ou bien granulaire) pour les séries des dépôts des couches minces avant et après recuit. Ces images montrent que la taille des grains diminue avec l'augmentation du potentiel de déposition. Ainsi que la taille des grains pour les deux séries de dépôt de CdS est de l'ordre de $0.2 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$ (**tableau III.1**) pour le dépôt de CdS avant recuit, c'est-à-dire élaboré à $65 \text{ }^\circ\text{C}$ à un temps de 15 min. Par contre, pour la série après recuit ($400 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$) la taille des grains est de l'ordre $0.5\mu\text{m}$ à $1.6 \mu\text{m}$ (**tableau III.1**). On note aussi qu'avec l'effet de recuit à $400 \text{ }^\circ\text{C}$, conduit à des tailles de plus en plus importantes avec la formation des agrégats. Ce phénomène est observé clairement lors de l'élaboration des couches minces de CdS à un potentiel cathodique de $-0.9\text{V}/\text{ECS}$ avant et après recuit, c'est-à-dire des grains avec des tailles petites avant recuit et des grains avec des tailles énormes après recuit (formation des agrégats). Zyoud et al on observe une morphologie granulaire aussi [17]. Salim et al ont observé une morphologie non uniforme de dépôt de CdS sur FTO [18].



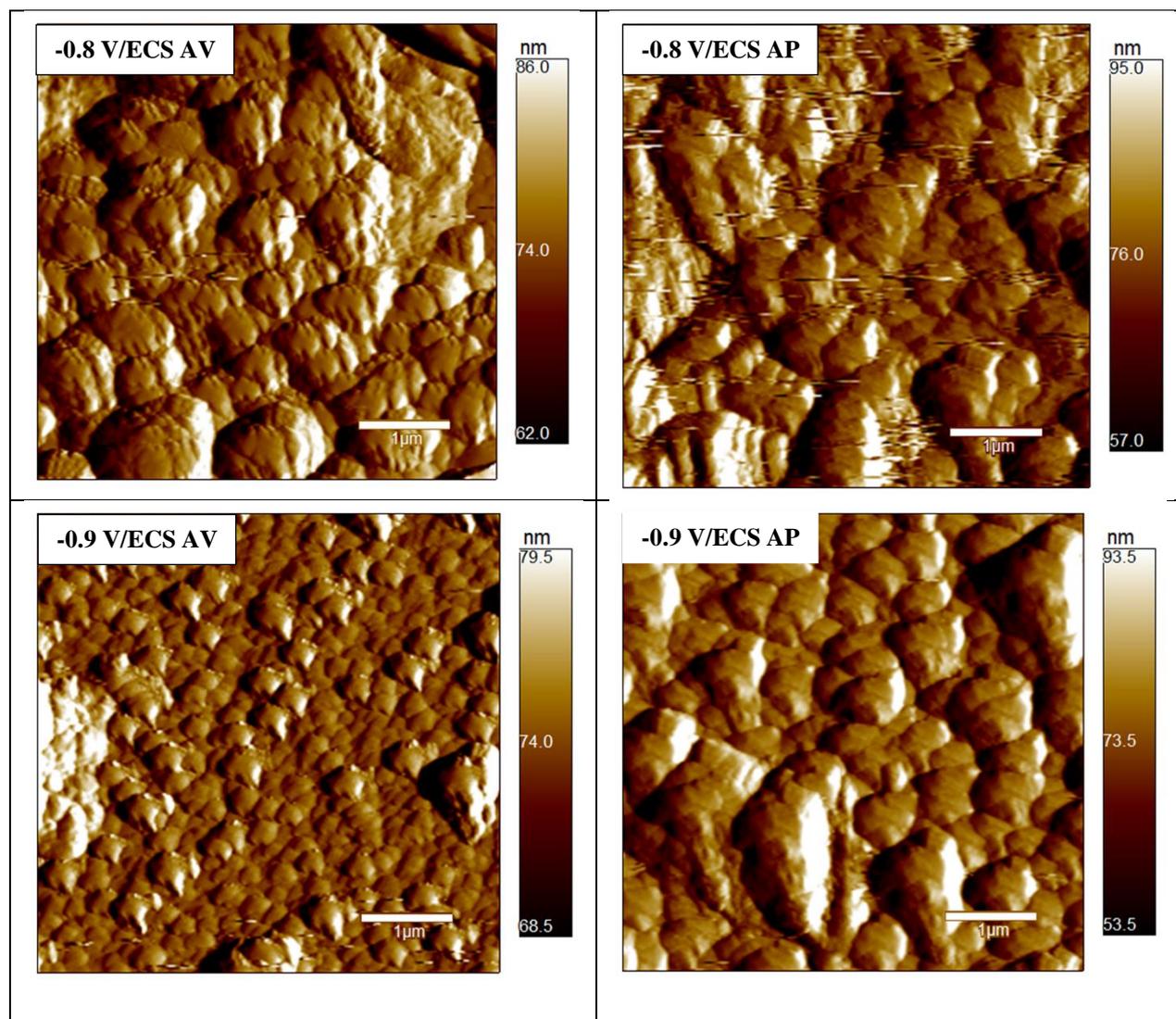


Figure III. 6 : Images AFM 2D des couches minces de CdS déposées sur FTO à différents potentiels de déposition électrochimique : (a) avant traitement thermique 15 min à 65°C et (b) après traitement thermique 1 h à 400 °C.

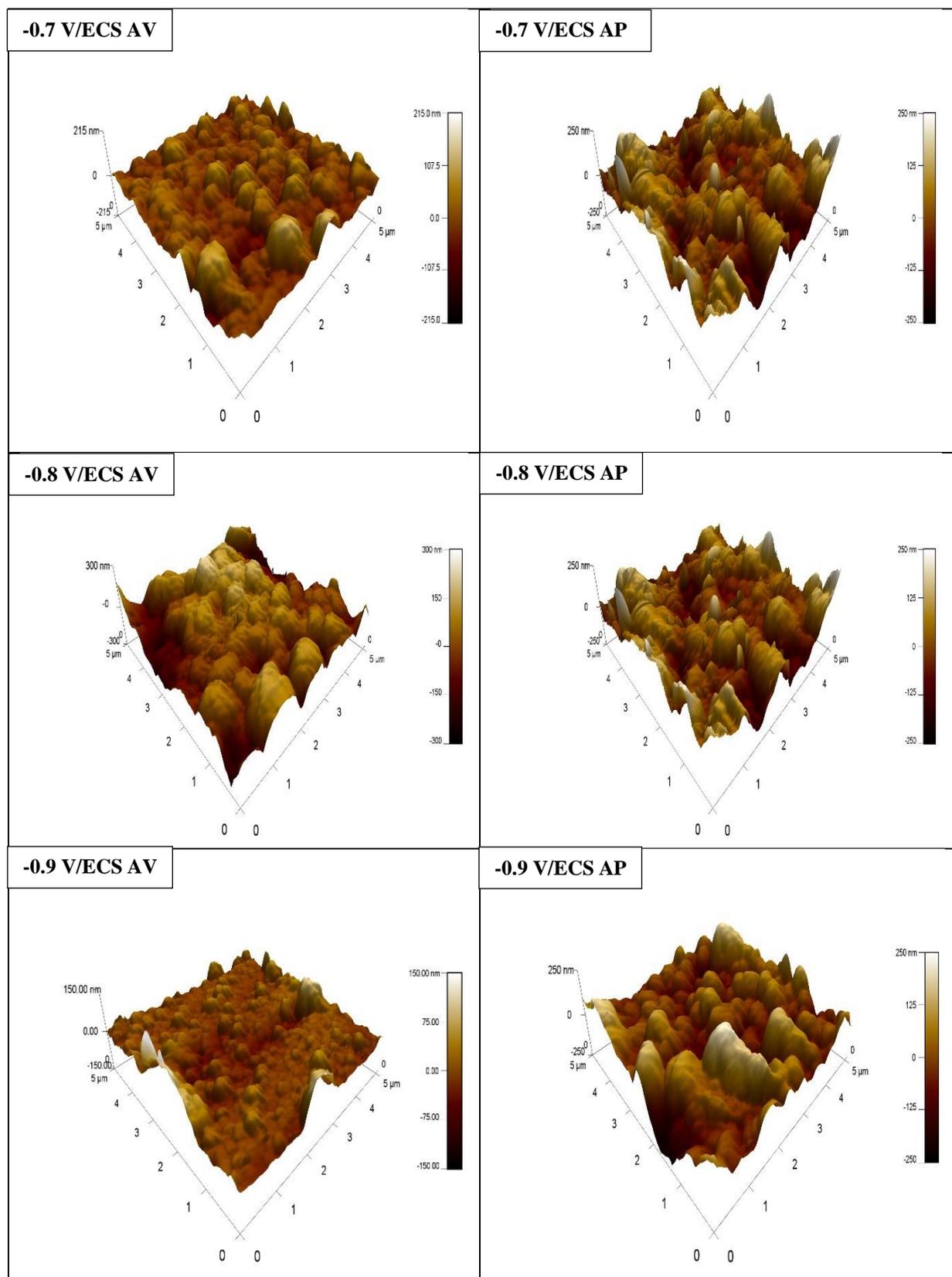


Figure III. 7 : Images AFM 3D des couches minces de CdS déposées sur FTO à différents potentiels de dépôt électrochimique : (a) avant traitement thermique 15min à 65°C et (b) après traitement thermique 1h à 400 °C.

La rugosité de surface est une propriété importante dans la physique des couches minces. Dans ce travail l'état de surface des couches CdS a été révélé par Microscopie à Force Atomique AFM. D'après le **tableau 1** la rugosité de surface de dépôt CdS/FTO avant et après recuit est de l'ordre de nanomètre. On observe que la rugosité de surface RMS augmente en fonction de potentiel cathodique (- 0.7V/ECS et - 0.8V/ECS) et ensuite la rugosité de surface diminue pour les dépôts élaborés à un potentiel de - 0.9V/ECS. Cette remarque on niveau de paramètre de rugosité RMS est observé pour les deux séries des dépôts des couches minces de CdS/FTO avant et après traitement thermique.

Tableau 1 : Rugosité de surface de dépôt CdS/FTO AV/AP traitement thermique.

- E (V/ECS)	CdS Avant traitement thermique		CdS après traitement Thermique	
	RMS (nm)	Taille des grains (μm)	RMS (nm)	Taille des grains (μm)
- 0.7	29.822	0.4 à 1	48.686	0.5 à 1.3
- 0.8	59.868	0.6 à 1.2	63.287	0.7 à 1.6
- 0.9	23.339	0.2 à 1	62.285	0.7 à 1.3

III.1.5 Caractérisation structurale par DRX

Les différents échantillons de notre travail ont été caractérisés par la technique de la diffraction des rayons X (DRX). Les expériences de DRX ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'PERTMPD avec un rayonnement produit par une anticathode de cuivre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$).

La **figure III.8a** et b représentent les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS à un potentiel de déposition fixée à - 0.8 V/ECS dans solution de $0.1 \text{ M Cd}^{2+} + 0.1 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$ avant et après recuit à une température de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1h sur un substrat de type FTO à $\text{pH}=1.5$ et $t=15 \text{ min}$. Les résultats de la DRX montrent qu'avec ces conditions d'élaboration le CdS cristallise dans un système hexagonal. Les résultats DRX (distance interarticulaire) sont regroupés dans le **tableau III.2** et présentent des phrases mixtes similaires à celles rapportées par d'autres chercheurs pour le matériau CdS avec une structure cristallin hexagonal [3, 19, 20]. On peut déduire par la DRX que les deux films obtenus de CdS sont polycristallins.

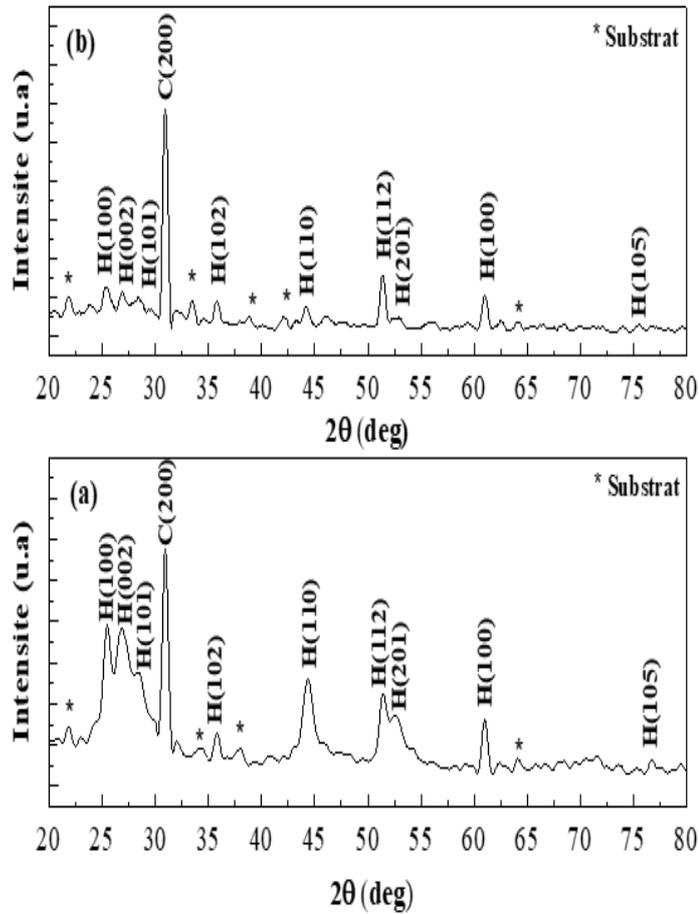


Figure III.8 : Spectre DRX des films minces de CdS sur une surface d'FTO obtenus par électrodéposition à un potentiel de -0.8 V/ECS : (a) avant traitement thermique 15min à 65°C et (b) après traitement thermique 1h à 400°C .

On utilise la loi de Bragg, en faisant l'hypothèse que tous les pics anticathode de Cu qui correspondent aux diffractions d'ordre 1 ($n=1$, dans la loi de Bragg $2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$) avec $n=1$ en calculer la distance interarticulaire des tous plans du dépôt de CdS avant et près recuit selon la formule [21] :

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Où :

(hkl) : Distance interarticulaire du plan (hkl) .

λ : Longueur d'onde des rayons X du cuivre ($\lambda= 1.54056 \text{ \AA}$).

θ : Angle de diffraction ($^{\circ}$).

Tableau III.2 : Paramètres expérimentales de DRX des couches minces de CdS/FTO avant et après traitement thermique à 400 °C pendant 1h.

2θ (°)	D (Å)	Plans (hkl) Hex.CdS et Cub.Cds
25.06	3.99	100
26.82	3.40	002
28.20	3.16	101
30.95	2.90	200
36.01	2.40	102
43.89	1.90	110
51.42	1.74	112
52.67	1.72	201
60.91	1.52	104
76.44	1.28	105

Nous avons ainsi estimé la taille des cristallites (D), les contraintes (ε) et la densité de dislocation (δ). En général, la taille des cristallites, les contraintes et la densité de dislocation sont déterminées en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon les formules suivantes [22] :

$$D = \frac{0.94}{\beta \cos \theta}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$

Où :

D : Taille moyenne des cristallites (nm).

β : Largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

0.9 : Constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

θ : Angle de diffraction (°).

δ : Densité de dislocation (liners m^{-2}).

ε : Contraintes (%).

Tableau III.3 : Paramètres structuraux de CdS sur FTO avant et après traitement thermique à 400°C pendant 1h.

-E (V/ECS)	Plans (hkl)	2θ (°)	FWHM (°)		D (nm)		δ 10 ⁻¹³ (liners/m ²)		ε (%)	
			Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
0.8	Cub(200)	31.01	0.45	0.38	36.627	43.374	7.45	5.32	9.6	8.1
	Hex(110)	43.89	0.65	0.60	26.343	28.538	1.44	1.23	11.7	11.0
	Hex(112)	51.42	0.71	0.53	24.827	33.259	1.60	9.04	11.0	8.3
	Hex(100)	60.91	0.45	0.42	40.943	43.868	5.96	5.26	5.5	5.1

L'effet de traitement thermique (avant et après) du dépôt de CdS sur FTO sur les paramètres structuraux sont rassemblées dans le **tableau III.3**. On constate que la taille moyenne des cristallites calculée à l'aide de la formule de Scherrer, varie de 25 à 41 nm et de 28 à 44 nm pour les dépôts de CdS élaborés avant et après recuit à une température 400 °C, respectivement. La densité de dislocation est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. La valeur numérique de δ varie de 1.5×10^{13} à 7.5×10^{13} liners/m² et de 5.1×10^{13} à 1110^{13} liners/m² pour les dépôts de CdS élaborés avant et après recuit à une température 400 °C, respectivement. Il est important de noter que le pourcentage de la variation des contraintes varie inversement avec la taille des cristallites. Ainsi l'effet de recuit des dépôts de CdS/FTO à 400°C conduit à une diminution dans les paramètres structuraux, c'est-à-dire une diminution au niveau de la taille des cristallites des films minces de sulfure de cadmium. Le **tableau III.4** regroupe la comparaison de quelques travaux dans la littérature lors de la synthèse de CdS par les différentes méthodes, c'est-à-dire la comparaison au niveau de la taille moyenne de cristallites avec la structure cristallographique adoptée par ce matériau.

Tableau III.4 : Comparaison des résultats structuraux dans la littérature lors de la synthèse de CdS par les différentes méthodes.

Réf	Méthodes de synthèse	2θ (°)	D (nm)	Structure cristallographique
[23]	Dépostons chimique	26.59, 29.76, 31.64, 38.26, 43.99, 51.77, 55.20	30.3	Hexagonal
[24]	Dépostons chimique	24.8, 26.6, 28.2, 30.7, 36.4, 43.8, 84.0, 49.9, 51.9	38-47	Hexagonal
[25]	Dépostons chimique	26.7, 44.0, 51.7	4-5.8	Cubique
[26]	Sol-gel	- - -	1.5-3	Cubique
[27]	Electrodéposition	24.6, 26.6, 28.3, 43.8, 52.2	30	Hexagonal
[3]	Electrodéposition	26.6, 43.9	52-44	Cubique/Hexagonal
[17]	Electrodéposition	26.6, 43.8, 52.6	17-19	Cubique

Conclusion :

La première partie de ce travail concerne l'élaboration et la caractérisation des couches minces de CdS sur FTO par l'effet du potentiel cathodique de déposition (- 0.7, - 0.8, - 0.9 V/ECS) avant et après recuit à 400 °C pendant 1h. Cette partie de mémoire a montré que :

- La caractérisation par les courbes de Mott-Schottky MS a confirmé que les couches minces de CdS révèlent un comportement un semi-conducteur de type n pour les deux séries d'échantillons avant et après recuit.
- L'analyse par la spectroscopie infrarouge (IR) a montré l'existence de quatre pics caractéristiques à la vibration de déformation de la liaison Cd-S.
- La caractérisation optique UV-Visible a montré que l'énergie de gap optique est dans l'intervalle de 2 à 2.5eV pour les deux séries d'échantillons avant et après recuit.
- La caractérisation morphologique menée par microscopie à force atomique (AFM) montré que la morphologie des couches minces de CdS adapte une forme granulaire avec des tailles moyennes des grains qu'augment lors du traitement thermique a 400 °C. La rugosité de surface avant recuit elle plus faibles que celle après traitement thermique.
- La caractérisation structurale par diffraction de rayons X (DRX) a montré une existence d'une structure mixte entre cubique et hexagonale, ou la majorité de cristallite sont hexagonale avec une orientation préférentielle selon la direction (200) de la structure cubique. La taille moyenne des cristallites calculée, varie de 25 à 44 nm.

Références bibliographiques

- [1] R. Krishnakumar, V. Subramanian, Y. Ramprakash and A. S. Lakshmanan, *Mater. Them. Phys.* 16 (1987) 385.
- [2] Y. Ramprakash, V. Subramanian, R. Krishnakumar, A.S. Lakshmanan, V.K. Venkatesan, *J. Power. Sources* 24 (1988) 41.
- [3] M. A. Shokhan Aliyev, M. El-rouby, *Int. J. Thin. Film. Sci.* 3 (2013) 195.
- [4] P. Vinothkumar, C. Manoharan, B. Shanmugapriya and Mohammed Bououdina, *J Mater Sci: Mater Electron.* 30 (2019) 6249.
- [5] A. IshwaryaShivashankarappa, K R Sanjay, *Nanosci.Nanotech. Resear.* 3 (2015) 6.
- [6] Kumar N, Purohit L P, and Y.C, *Chalcog. Lett.* 12 (2015) 333.
- [7] M.L. Rusu, C.R. Stefan, M. Elisa, I.D. Feraru, I.C. Vasillia, C. Bartha, R.D. Trasca, E. Vasile, S. Peretz, *J. Non. Cryst. Solids.* 481 (2018) 435.
- [8] K. Karthik, P.M. Nikolova, A. Phuruangrat, S. Vijayalakshmi, H. Mahdizadeh, D. Radhika, A. A. Ojiaku, A. Rherari, V. Revathi, U. Verma, *Catalytica* 1 (2019) 40.
- [9]. C. Yang, X. Su, J. Wang, X. Cao, S. Wang, L. Zhang, *Sens. Actuators B: Chem.* 185 (2013) 159.
- [10] A. Shivashankarappa and K. R. Sanjay, *Nanosci. Nanotechnol. Res.* 3 (2015) 6.
- [11] G. Sasikala, R. Dhanasekaran, C. Subramanian « Electrodeposition and optical characterisation of CdS thin films on ITO-coated glass » 302 (1997) 71.
- [12] M.A. Islam, M.S. Hossain, M.M. Aliyu, P. Chelvanathan, Q. Huda, M.R. Karim, K. Sopian, N. Amin, *Energy Procedia* 33 (2013) 203.
- [13] K. Ravichandran, V. Senthamilselvi, *Applied Surface Science* 270 (2013) 439.
- [14] A. Cortesa, H. Gomeza, R.E. Marottib, G. Riverosa,c, E.A. Dalchieleb; *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 (2004).
- [15] H. Moualkia, G.Rekhila, M.Izerrouken, A.Mahdjoub, M.Trari ; *Materials Science in Semiconductor Processing* 21 (2014).
- [16] A. Kariper, E. Guneria, F. Gode, C. Gumus, T. Ozpazan, *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 183.
- [17] A. Zyoud, I. Saa'deddin, S. Khudruj, Z.M. Hawash, D. Park, G. Campet, H.S. Hilal, *solid. Stat. Sci.* 18 (2013) 83.
- [18] H.I. Salim.O.I, Olusola , A.A. Ojo. K.A. Urasov , M.B Dergacheva, I. Dharmadasa. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 27 (7) (2016) 6786.
- [19] J. Ji, L. Guo, Q. Li, F. Wang, Z. Li, J. Liu, Y. Jia, *Int. J. Hydrogen. Energy.* 40 (2015) 3813.
- [20] R. K. Chava, N. Son, M. Kang, *J. All. Com.* 873 (2021) 159.
- [21] P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. *Chimie des Solutions*, Québec (1985).
- [22] P. Dhamodharan, C. Manoharan, S. Dhanapandian, M. Bououdian, S. Ramalingan, *J. Mater Sci; Mater Electron.* 26 (2015) 4830.

- [23] K. Venkatapathy, C.J. Magesh, G. Lavanya, P.T. Perumal, R. Sathishkumar, N. J. Chem. 43 (2019) 10989.
- [24] H.S.H. Mohamed, M. Rabia, M. Shaban, Mater. Sci. Semicond. Process. 120 (2020) 105307.
- [25] R. Xie, Y. Li, H. Huang, X. Pan, B. Guo, H. Liu, X. Zhang, Y. Ma, J. Alloy. Compd. 782 (2019) 28.
- [26] R. Bairy, A. Jayarama, S.D. Kulkarni, M.S. Murari, H. Vijeth, Mater. Sci. Semicond. Process. 121 (2021) 105400.
- [27] K. Erturk, S. Isik, O. Aras, Y. Kaya, Optik. 243 (2021) 167469.

Chapitre IV

Introduction

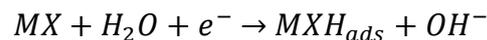
Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats sur l'application des films minces de CdS obtenus durant notre travail. Ce chapitre est relatif à une étude de l'activité catalytique de dégagement d'hydrogène sur des dépôts de CdS élaborées sur un substrat de type FTO avant et après traitement thermique à 400°C avec un temps de 1 h dans milieu alcalin (1M KOH) à 25 °C par les méthodes de caractérisations électrochimiques : spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), voltampérométrie linéaire (VL), voltampérométrie cyclique (VC) et chronoamérométrie (CA). Cette étude vise les paramètres cinétiques vis-à-vis à la réaction de dégagement de l'hydrogène (RDH).

IV.1 Etude de l'activité catalytique

Réaction de dégagement d'hydrogène (RDH)

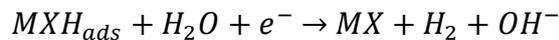
Il est bien établi que la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) sur une électrode semi-conductrice (oxyde métallique) en milieu alcalin implique les trois étapes suivantes :

- L'adsorption électrochimique d'hydrogène qui *est* la réaction de Volmer :

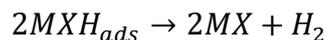


Cette réaction est suivie d'une ou des deux étapes de désorption, soit

- La désorption électrochimique qui est la réaction de Heyrovsky :



- La désorption chimique qui est connue comme étant la réaction de Tafel :



Où MX représente l'oxyde métallique à la surface d'une électrode et MXH_{ads} représente l'hydrogène adsorbé à la surface du substrat FTO.

IV.1.1 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour obtenir des informations concernant l'influence du potentiel de déposition sur la qualité dépôt élaboré avant (65 °C) et après traitement thermique (400°C) sur le transfert de charge durant le processus de déposition de CdS/FTO. L'ensemble des diagrammes d'impédance est tracé avec une amplitude de 10 mV dans un domaine de fréquence entre 100 kHz et 0.1 mHz en mode potentiostatique à - 0.7, - 0.8 et - 0.9 V/ECS pendant 2 minutes. La figure IV.1 a et b présente les diagrammes d'impédance tracés dans le plan de Nyquist de l'interface dépôt électrolytique obtenus pour les couches minces de CdS sur FTO dans une solution 1M KOH à 25 °C.

On note que l'ensemble des diagrammes de Nyquist présente presque la même allure (Figure IV.1 a et b). Cependant, ces spectres sont constitués d'une boucle capacitive sous forme de demi-cercle dans la région des hautes fréquences (HF), les diamètres de ces boucles représentent les résistances de polarisation ou de transfert de charge R_{tc} . Pour tous les spectres on observe que le diamètre de la boucle capacitive diminue en fonction de l'augmentation du potentiel cathodique.

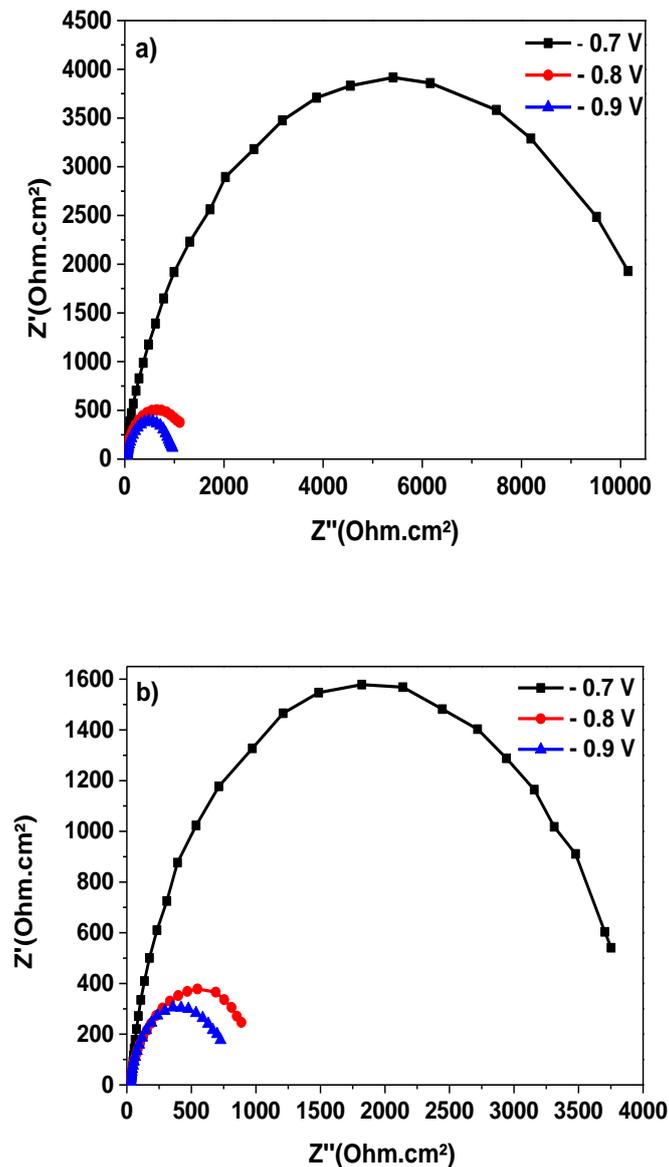


Figure IV.1: Diagramme de Nyquist des couches minces de CdS sur FTO avant et après traitement thermique dans une solution de KOH 1M à 25°C.

L'analyse de ces diagrammes aux hautes fréquences permet d'observer une seule boucle capacitive qui correspond à la réponse de notre électrode (CdS/FTO avant et après traitement thermique), c'est-à-dire au processus de transfert de charge et à la capacité de la double couche sous forme de CPE. Les diamètres de ces cercles sont considérés comme les résistances de transfert de

charge. Le point d'intersection à haute fréquence entre cette boucle et l'axe des réels est évalué comme résistance d'électrolyte (R_s). Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_I différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} . On définit ainsi une surtension d'électrode η [1] :

$$\eta = E_I - E_{eq} \quad (IV.1)$$

Il semble assez naturel de faire l'analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte (CdS/FTO/KOH) peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier sur l'interface de notre électrode de travail. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'obtenir les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié (CdS/FTO). Pour faire examiner les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist à différents potentiels de déposition avant et après recuit, on a utilisé le logiciel Zview. Le circuit de fit des spectres d'impédance électrochimique est rassemblé dans un seul circuit équivalent comme l'indique la figure IV.2. Tag et al ont trouvé le même circuit équivalent dans leur étude sur la synthèse des hétérojonctions de CdS/Cs_{0.68}Ti_{1.83}O₄ [2].

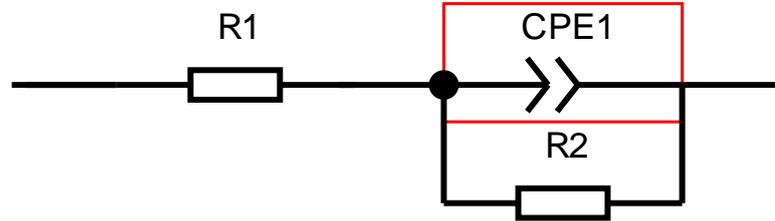


Figure IV.2 : Circuit équivalent utilisé pour le fit des spectres d'impédance électrochimique.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}), de la capacité de la double couche (CPE) et la résistance de l'électrolyte ou bien de solution (R_s) mesurées aux hautes fréquences sont rassemblées dans le tableau IV.1. La résistance de transfert de charge (R_{tc}) diminue en fonction du potentiel de déposition quel que soit le type de dépôt (avant ou après traitement thermique). Pour la capacité de la double couche sous forme CPE, même observation est remarquée que la résistance de transfert de charge. C'est-à-dire, elle diminue au niveau de CPE en fonction du potentiel de déposition cathodique, soit avant ou bien après recuit de notre dépôt CdS/FTO.

Le rayon de demi-cercle des tracés de Nyquist des échantillons a progressivement diminué dans le dépôt de CdS/FTO suivant l'ordre $CdS_{-0.7} > CdS_{-0.8} > CdS_{-0.9}$, indiquant la plus faible résistance au transfert d'électrons dans l'échantillon de CdS [3-5].

Tableau IV.1 : Paramètre d'impédance électrochimique des couches de CdS sur FTO avant et après traitement thermique à 25 °C obtenue à partir des diagrammes de Nyquist.

-E (V/ECS)	CdS Avant traitement thermique			CdS Après traitement thermique		
	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_{tc}10^{-3}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$CPE 10^3$ ($F \cdot \text{cm}^2$)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_{tc}10^{-3}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$CPE 10^3$ ($F \cdot \text{cm}^2$)
0.7	07.70	11.01	0.20	32.48	03.77	0.07
0.8	15.30	01.28	0.16	22.62	01.29	0.14
0.9	29.45	0.96	0.14	04.88	0.79	1.47

IV.1.2 Etude par voltampérométrie linéaire (VL)

L'activité électrocatalytique des couches minces CdS sur le substrat de type FTO, vis-à-vis la réaction de réduction d'hydrogène a été étudiée en milieu alcaline KOH 1M saturé en hydrogène. Une variation négative du potentiel compris entre 1V/ERH et - 0.6 V/ERH est imposée à l'électrode de travail. Une électrode de nos dépôts a été utilisée pour l'étude de la réaction de réduction d'hydrogène qui permet d'accéder aux paramètres cinétiques électrochimiques. Les vitesses de balayage appliquées à l'électrode de travail lors de la réaction de la réduction d'hydrogène sont : 50, 100, 150, 200 et 250 mV/s.

La figure IV.3 montre les courants/potentiels obtenus sur les deux électrodes : Platine et FTO. Le platine présente une meilleure activité catalytique pour la réduction de dégagement d'hydrogène que l'électrode FTO. Il est intéressant de noter que contrairement au FTO, le platine ne présente aucune activité catalytique sur la gamme de potentiel comprise entre 1 et - 0.6 V/ERH à une vitesse de balayage de 5 mV/s. Par contre, l'électrode d'FTO ne présente aucune activité catalytique aussi sur la gamme de potentiel comprise entre 1 et - 0.1 V/ERH pour la même vitesse.

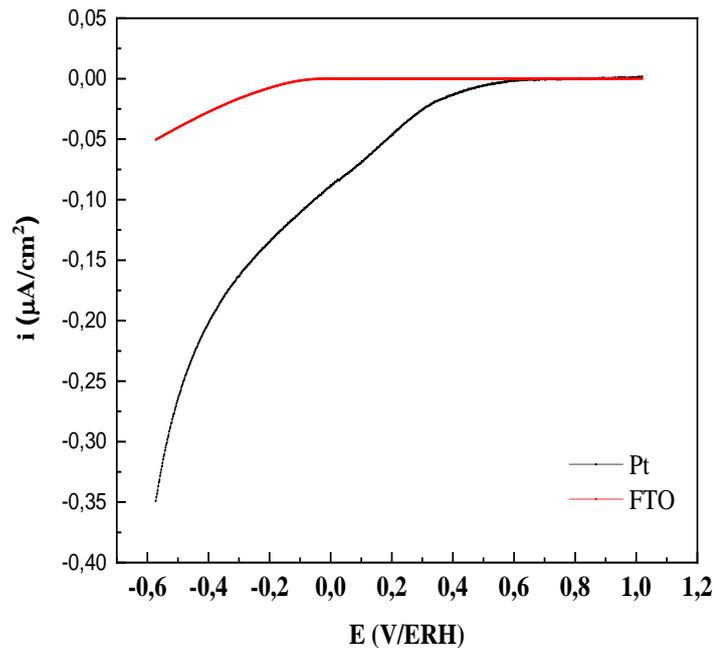


Figure VI.3 : Courbe de polarisation cathodique des deux électrodes Pt et FTO enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) ; vitesse de variation linéaire de potentiel = $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à $\text{pH}=8$.

La figure IV.4 montre les courbes de polarisation cathodique de dépôt de CdS avant (65°C) et après recuit (400°C) sur l'électrode d'FTO enregistrée au milieu électrolytique (KOH 1M saturé en hydrogène) avec une vitesse de variation linéaire de potentiel égal $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à pH égal 8. L'analyse de la figure IV.4 nous a permis de remarquer que l'activité catalytique de tous nos dépôts élaborés avant (65°C) et après recuit (400°C), diminue progressivement avec l'augmentation du potentiel cathodique appliqué. Ce résultat laisse à penser que la modification des propriétés structurales et morphologiques des couches minces est due à la qualité de dépôt. On remarque que les dépôts de CdS/FTO synthésés après recuit présentent une meilleure activité catalytique pour la réduction de dégagement d'hydrogène que les dépôts de CdS/FTO synthésés avant recuit. Ceci est dû probablement à l'amélioration des propriétés structurales observées dans la caractérisation par DRX.

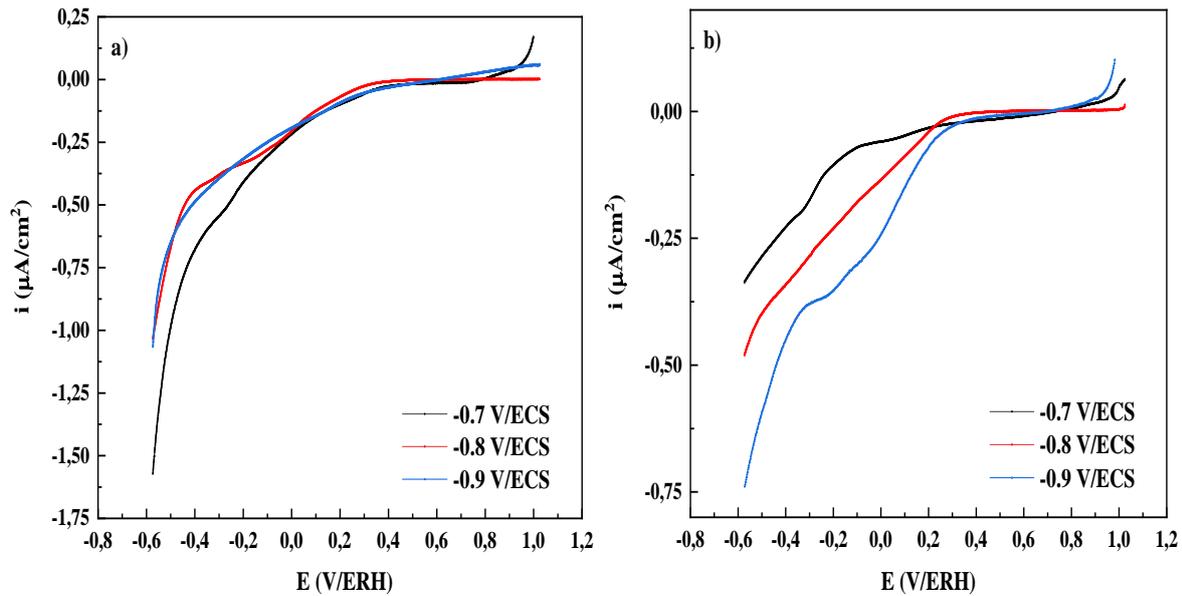


Figure IV.4: Courbe de polarisation cathodique de dépôt de CdS/FTO élaboré à différents potentiels cathodiques (- 0.7, - 0.8 et - 0.9V/ECS) avant (65 °C) et après traitement thermique (400°C), enregistré en milieu support (KOH 0.1M saturé en hydrogène) vitesse de balayage est égal 5 mV.s⁻¹.

IV.1.3 Courbe de polarisation (Tafel)

Pour clarifier la cinétique de nos dépôts, des tracés de Tafel ont été construits à partir des courbes de polarisation et sont illustrés dans la figure IV.5. Les valeurs des pentes de Tafel sont de bons indicateurs de la vitesse de réaction pour le dépôt de CdS avant (65 °C) et après recuit (400 °C) sur l'électrode d'FTO enregistrée au milieu électrolytique de KOH 1M saturé en hydrogène avec une vitesse de variation linéaire de potentiel égal 5 mV.s⁻¹ à pH = 8. En plus d'apporter des interférences sur le mécanisme dans lequel la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) est traitée. Comme la montre la figure IV.5, le film CdS présente des droites avec des pentes négatives pour les différents potentiels cathodiques appliqués (- 0.7, - 0.8 et - 0.9 V/ECS).

Ces résultats montrés dans le tableau IV.2 suggèrent que les films de CdS/FTO synthétisés après traitement thermique à 400°C présente une activité catalytique plus élevée et une excellente cinétique par rapport aux films de CdS/FTO synthétisés à 65 °C pendant 15 min pour les trois potentiels cathodiques de déposition.

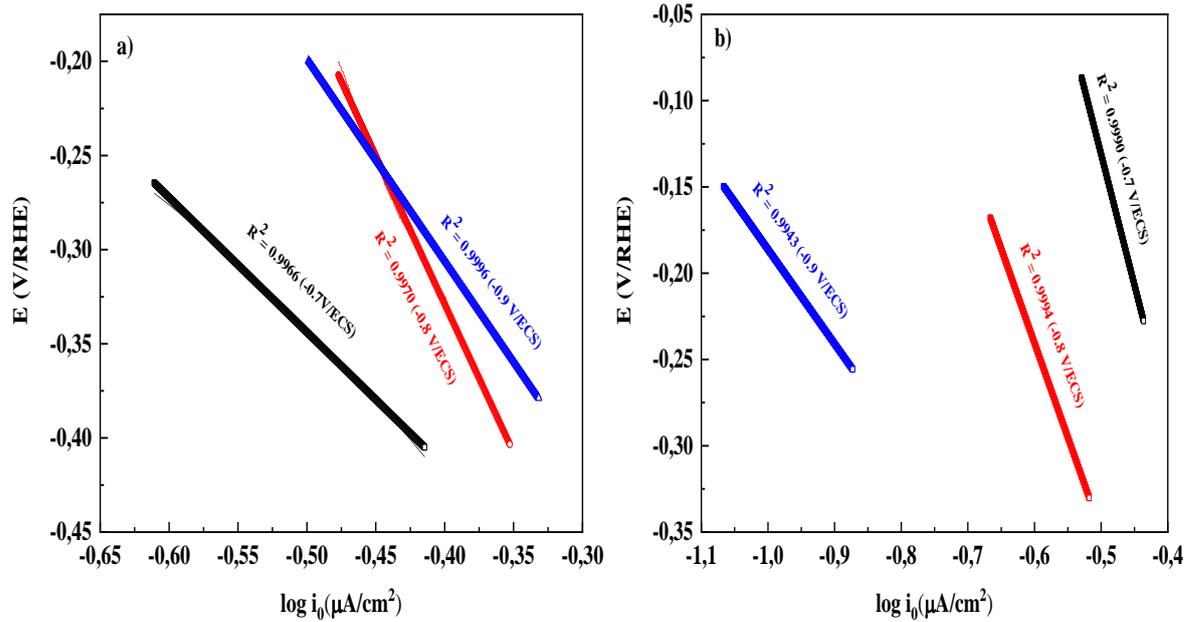


Figure IV.5 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour le dépôt CdS élaboré a déférent potentiel (- 0.7, - 0.8 et - 0.9 V/ECS), enregistré en milieu support (KOH 1M saturé en hydrogène) vitesse de balayage égal 5 mV.s⁻¹.

A partir des courbes de tafel on a puit déterminée log₁₀ pour chaque potentiel imposée pour avant et après traitement thermique. D’après le tableau IV.2 on remarque une duminition de log₁₀ en fonction de l’agmentation du potentielappliquée pour les deux séries de dépôt de CdS.

Tableau IV.2 : Paramètres cinétique de réaction d’évolution de hydrogène RDH des électrodes de CdS/FTO obtenue à patir des courbes de Tafel.

-E (V/ECS)	Dépôt CdS/FTO Avant recuit			Dépôt CdS/FTO Après recuit		
	Facteur de linéarité	log i ₀ (μA/cm ²)	Pente de Tafel (mV/déc)	Facteur de linéarité	log i ₀ (μA/cm ²)	Pente de Tafel (mV/déc)
0.7	0.9994	- 0.701	163	0.9990	- 0.733	- 101
0.8	0.9968	- 0.959	- 154	0.9994	- 0.896	- 155
0.9	0.9979	- 0.734	- 104	0.99431	- 0.888	- 57

IV.1.4 Surface électrochimique active et le facteur de rugosité

La voltampérométrie cyclique à balayage peut être utilisée pour déterminer la capacité de la double couche. Cette technique a donc été utilisée afin de comparer les valeurs obtenues avec celles déterminées par spectroscopie d'impédance électrochimique et par la suite en déterminer le facteur de rugosité de surface par cette méthode aussi. Des courbes voltampérométriques en milieu KOH 1M à 25 °C, ont été réalisées entre - 300 mV et - 400 mV/ECS pour les trois dépôts élaborés - 0.7, -0.8 et - 0.9 V/ECS, après traitement thermique à 400 °C pendant 1h. Le milieu KOH est particulièrement adapté à ces mesures puisque les ions OH⁻ s'adsorbent très peu à la surface des dépôts.

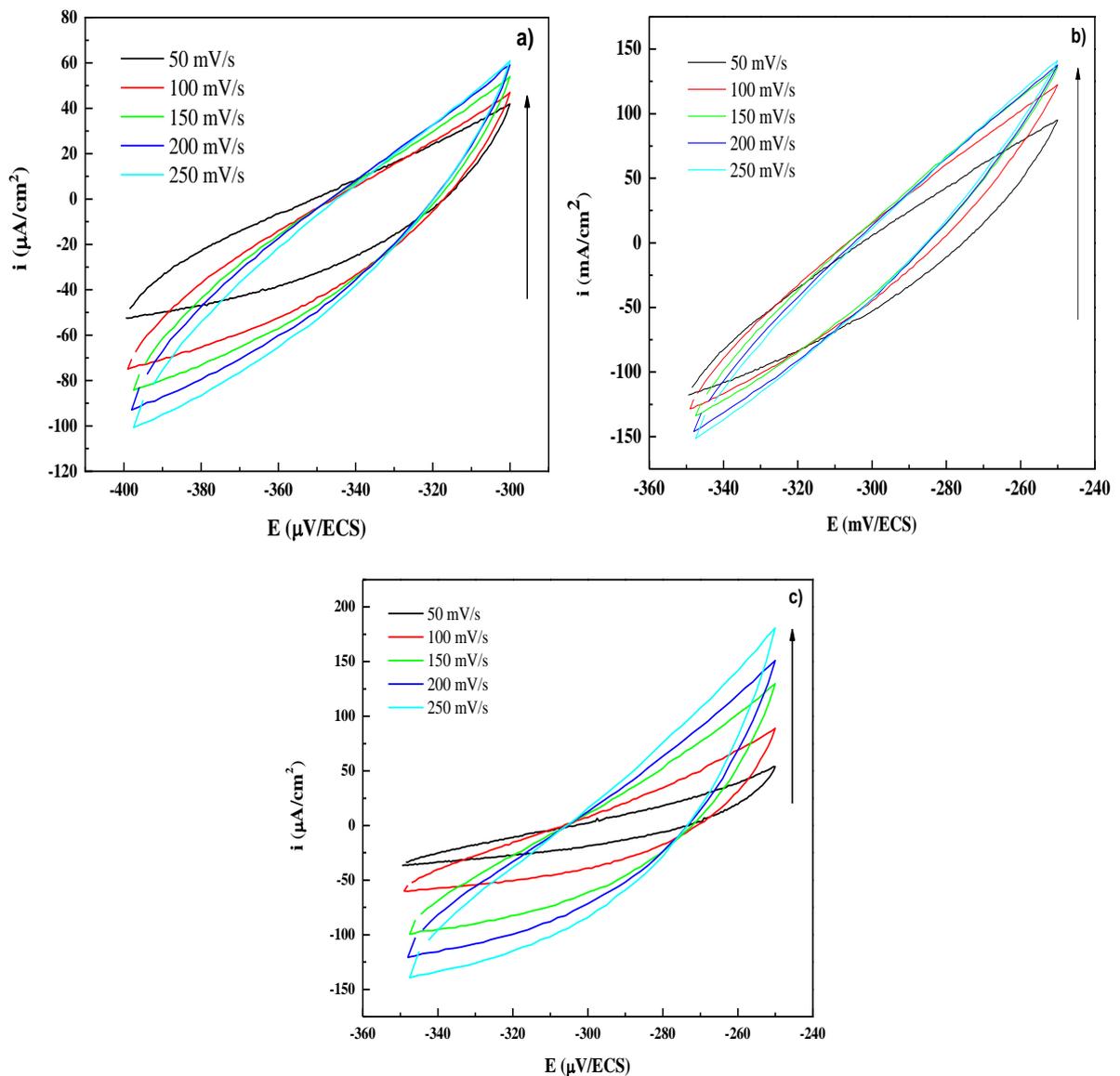


Figure IV.6: Voltampérométrie cyclique pour les deux dépôts élaborée à - 0.7 V/ECS, - 0.8 V/ECS et - 0.7V/ECS à différentes vitesses de balayages dans une solution de KOH (1 mol/l).

Dans cette gamme de potentiel, les voltampérométries cycliques enregistrées pour différentes vitesses de balayage (**figure IV.6**) présentent une zone purement capacitive quelle que soit le dépôt du film. On note une bonne corrélation entre les points ce qui permet de déterminer la capacité de double couche dans une région où il n'y a pas de processus faradique. Pour chacune des courbes voltampérométriques, au moins deux potentiels ont été choisis pour déterminer la capacité et ainsi vérifier la validité de la technique et s'assurer que le potentiel choisi est adéquat.

Le courant capacitif a été mesuré à un potentiel de -350 mV/ECS pour les deux dépôts élaborés à -0.7 V et -0.8 V/ECS . Pour le potentiel de déposition de -0.9 V/ECS , le courant capacitif a été mesuré à un potentiel de $-300\text{ }\mu\text{V/ECS}$. La variation du courant capacitif à ce potentiel en fonction de la vitesse de balayage est montrée à la figure IV.7. Le courant capacitif étant proportionnel à la surface électrochimique active. Ainsi, il est important de déterminer le coefficient de rugosité des films minces de CdS.

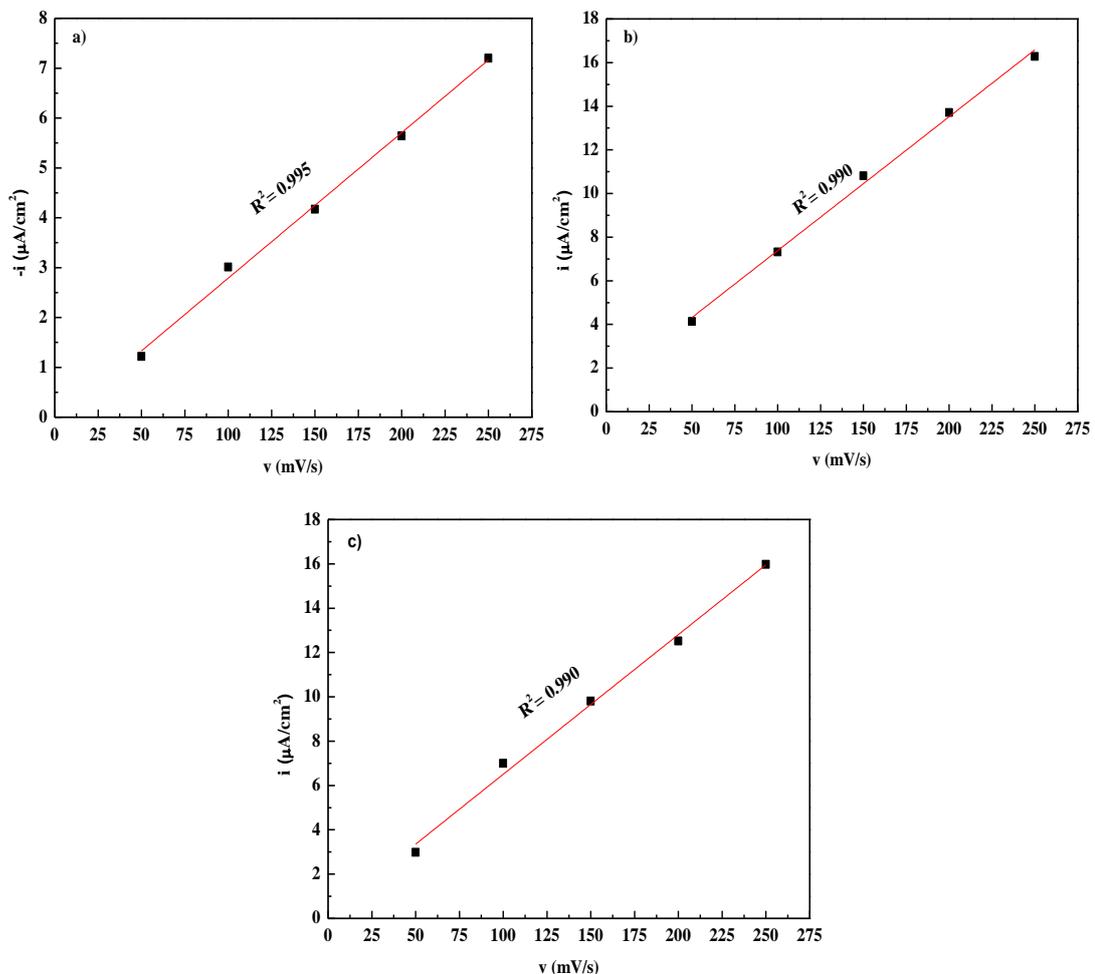


Figure IV.7 : Droite représentant la variation de la densité de courant cathodique i en fonction de la vitesse de balayages lors de dépôts de CdS/FTO : a) -0.7 V/ECS , b) -0.8 et c) -0.9 V/ECS .

Les tracés des branches cathodiques sont présentés sur la figure IV.7. Lorsque la vitesse de balayage augmente, la densité de courant capacitif des films mince de nos dépôts augmente aussi. Le tracé de l'intensité du la densité du courant capacitif (i) en fonction de la variation de la vitesse de balayage (v) donne une droite avec une pente positive.

Il a été déterminé que la densité de courant capacitif varie linéairement en fonction de la vitesse de balayage avec des pentes positives.

La figure III.14a, b représente une droite qui passe par l'origine selon l'équation suivant [6]:

$$i = vC_{cd} + i_0 \quad (IV.2)$$

Ouv C_{cd} est la pente de Tafel et i_0 le courant est nulle ($i_0 = 0 \text{ mA/cm}^2$).

A partir des courbes CV nous pouvons calculer la capacité de la double couche (C_{dl}) qui est proportionnel à RDH.

Le courant capacitif varie linéairement avec la vitesse de balayage selon la relation suivante :

$$i = C_{dl} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (IV.3)$$

Où

i : Densité de courant capacitif (A/cm^2).

dV/dt : Vitesse de balayage (V/s).

C_{dl} : Capacité de la double couche (F/cm^2).

Pour les semi-conducteurs, la capacité de la double couche en milieu acide C_{dl0} est égale $50 \mu F/cm^2$ [6].

Le facteur de rugosité de surface est calculé par la relation :

$$Rf = C_{dl}/C_{dl0} \quad (IV.4)$$

La valeur résultant de ce calcul indique si la surface du film déposé est plutôt rugueuse ou lisse. Plus le facteur de rugosité est faible, plus la surface est lisse. Un facteur de rugosité de dépôt de CdS sur FTO, correspondrait à une surface parfaitement lisse. Un facteur de rugosité de 1 correspondrait à une surface parfaitement lisse, égale à la surface géométrique de l'échantillon. Par extrapolation, lorsque le film est lisse, le dépôt est supposé faiblement poreux, et donc relativement dense.

La capacité de la double couche dans le dépôt élaborée à -0.9 V/ECS est deux fois supérieure que celle dans le dépôt élaboré à -0.8 V/ECS et trois supérieure que le dépôt élaboré à -0.7 V/ECS (tableau IV.3).

Tableau IV.3: Valeur de la capacité de la double couche et le facteur de rugosité dans la surface de des trois dépôts de CdS à - 0.7, - 0.8 et -0.9 V/ECS après traitement thermique à 400 °C pendant 1h.

-Potentiel imposée (mV/ECS)	Facteur de linéarité (R²)	Cdl (μF/cm²)	R_f (cm²)
0.7	0,9954	20	400
0.8	0,9931	30	600
0.9	0.9905	60	1200

En montrant que les valeurs obtenues pour $R_{-0.7}^2$, $R_{-0.8}^2$ et $R_{-0.9}^2$ pour chacun des dépôts sont liées à la réponse de la capacité de la double couche (C_{dl}) et au facteur de rugosité (R_f). Les paramètres obtenus montrent une diminution de (C_{dl} , R_f et R^2) en fonction du potentiel appliqué. Ceci s'explique par la prise en compte de la grande surtension de dégagement d'hydrogène lors de la déposition de CdS/FTO pour les trois potentiels d'électrodéposition.

IV.1.5 Teste de stabilité par CA

Pour tester l'effet de recuit à 400°C pendant 1 heure lors de la synthèse des couches minces de CdS pour les trois dépôts - 0.7, - 0.8 et - 0.9V/ECS sur la stabilité de RDH nous avons utilisé la méthode électrochimique des courants transitoires (potentiel fixé). Les conditions dans lesquelles nous avons opéré ce teste sont les suivantes : un bain électrolytique alcalin qui contient 1M de KOH dégazée avec l'azote pendant 15 min à une température ambiante de 25 et un potentiel imposé fixé à 0 V/ECS. Généralement on observe la même allure pour les trois électrodes de nos dépôts. On remarque aussi une stabilité du courant capacitif sur la figure IV.8 dans l'intervalle entre 5 à 90 min pour les deux électrodes élaborées à - 0.8 et - 0.9V/ECS. Par contre pour l'électrode élaborée à -0.7V/ECS, le domaine de stabilité de dégagement d'H₂ est entre 30 à 90 min. On note aussi que le courant capacitif est constant pour des valeurs de 3.40, 1.41 et 0.77 μA/cm² pour les dépôts - 0.7, - 0.9 et - 0.8V/ECS, respectivement. Ce phénomène est probablement dû à la quantité de CdS déposée sur nos électrodes.

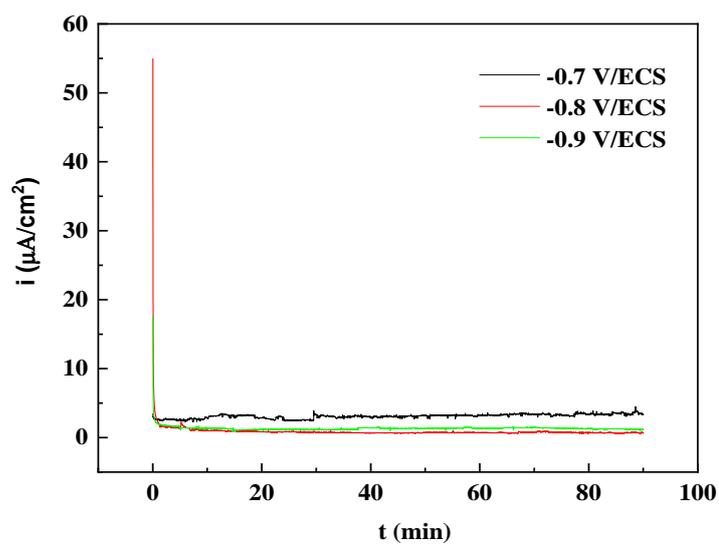


Figure IV.8 : Courbes de stabilité RDH par chronoampérométrie (CA) dans solution 1M de KOH avec $E=0V/ECS$ à $t=90$ min, pour les trois électrodes de CdS/FTO élaborés avec un traitement thermique à 400 °C pendant 1h.

Conclusion :

Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous avons étudié l'effet de la réaction de dégagement d' H_2 (RDH) lors de l'électrodéposition des couches minces de CdS avant et après traitement thermique dans un milieu alcalin de KOH 1M à une température ambiante de 25°C, par les méthodes électrochimiques (SIE, VL, VC et CA). À partir des résultats de cette partie nous avons montré que :

- L'étude par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) l'existence d'une seule boucle qui diminue en fonction du potentiel cathodique. La diminution de la résistance de transfert de charge est observée lors de l'augmentation du potentiel de déposition cathodique.
- L'étude par la voltampérométrie linéaire (VL) que l'activité catalytique de tous nos dépôts élaborés avant (65 °C) et après recuit (400 °C), diminue progressivement avec l'augmentation du potentiel cathodique appliqué.
- Les courbes de polarisation (Tafel) ont montré que les films de CdS/FTO synthétisés après traitement thermique à 400°C présentent une activité catalytique plus élevée et une excellente cinétique par rapport aux films de CdS/FTO synthétisés à 65 °C pendant 15 min pour les trois potentiels cathodiques de déposition.
- L'étude par voltampérométrie cyclique a révélé que la capacité de la double couche à l'interface (C_{dl}) et le facteur de rugosité de surface (R_f) diminuent en fonction des potentiels quel que soit le potentiel pour les dépôts après traitement thermique 400 °C.
- Les courbes de la chronoampérométrie pour le test de stabilité pendant 90 min ont montré que le courant capacitif est constant à des valeurs de 3.40, 1.41 et 0.77 $\mu A/cm^2$ pour les dépôts à -0.7, -0.9 et -0.8V/ECS, respectivement.

Références bibliographiques

- [1] S. Tebbakh, « *Effets de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures de Ni-Co obtenues par électrodéposition* », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1 (2016).
- [2] L. Tang, U. Zhang, M.L. Foo, Q. Xu, P. Wang, C. Xu, J. Wang, W.Q. Chen, *J. Alloy. Compd.* 876 (2021) 160097.
- [3] R. K. Chava, N. Son, M. Kang, *J. Alloy. Compd.* 873 (2021) 159797.
- [4] Y. Chen, J. F. Li, P.Y. Liao, Y. S. Zeng, Z. Wang, Z.Q. Liu, *Chim. Chem. Lett.* 31 (2020) 1516.
- [5] N.C. Zheng, T. Ouyang, Y. Chen, Z. Wang, D.Y. Chen, Z.Q. Liu, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 1357.
- [6] J. Ji, L. Guo, Q. Li, F. Wang, Z. Li, J. Liu, Y. Jia, *Int. J. Hydrogen. Energy.* 40 (2015) 3813.

Conclusion Générale Et Perspective

Conclusion générale et perspective

Dans le cadre de ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à la formation électrochimique de couches minces de sulfure de cadmium sur un substrat de type FTO avant et après traitement thermique à 400 °C. L'utilisation des méthodes électrochimiques pour l'étude des phénomènes de transfert de charge à l'interface de l'électrode est particulièrement intéressante pour expliquer les mécanismes mise en jeu à cette interface.

- La caractérisation par les courbes de Mott-Schottky MS a confirmé que les couches minces de CdS révèle un comportement un semi-conducteur de type n pour les deux séries d'échantillons avant et après recuit.
- L'analyse par la spectroscopie infrarouge(IR) a montré l'existence de quatre pics caractéristiques à la vibration de déformation de la liaison Cd-S.
- La caractérisation optique UV-Visible a montré que l'énergie de gap optique est dans l'intervalle de 2 à 2.5eV pour les deux séries d'échantillons avant et après traitement thermique.
- La caractérisation morphologique menée par microscopie à force atomique (AFM) montré que la morphologie des couches minces de CdS adapte une forme granulaire avec des tailles moyennes des grains qu'augment lors du traitement thermique a 400 °C. La rugosité de surface avant recuit elle plus faibles que celle après traitement thermique.
- La caractérisation structurale par diffraction de rayons X (DRX) a montré une existence d'une structure mixte entre cubique et hexagonale, ou la majorité de cristallite sont hexagonale avec une orientation préférentielle selon la direction (200) de la structure cubique. La taille moyenne des cristallites calculée, varie de 25 à 44 nm.
- L'étude par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) l'existence d'une seule boucle qui diminue une fonction du potentiel cathodique. La diminution de la résistance de transfert de charge est observée lors de l'augmentation du potentiel de déposition cathodique.
- L'étude par lavoltampérométrie linéaire (VL) que l'activité catalytique de tous nos dépôts élaborés avant (65 °C) et après recuit (400°C), diminue progressivement avec l'augmentation du potentiel cathodique appliqué.
- Les courbes de polarisation (Tafel) on montre que les films de CdS/FTO synthétisés après traitement thermique à 400 °C présente une activité catalytique plus élevée et une excellente cinétique par rapport aux films de CdS/FTO synthétisés à 65 °C pendant 15

Conclusion générale et perspective

min pour les trois potentiels cathodiques de déposition.

- L'étude par voltampérométrie cyclique a révélé que la capacité de la double couche à l'interface (C_{dl}) et le facteur de rugosité de surface (R_f) diminuent en fonction des potentiels quel que soit le potentiel pour les dépôts après traitement thermique 400 °C.
- Les courbes de la chronoampérométrie pour le test de stabilité pendant 90 min ont montré que le courant capacitif est constant avec des valeurs de 3.40, 1.41 et 0.77 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour les dépôts à - 0.7, - 0.9 et - 0.8V/ECS, respectivement.

Finalement, ce travail de mémoire nous a permis de maîtriser l'effet de traitement thermique sur la qualité des couches minces de CdS/FTO élaborés par les trois potentiels de déposition. Une perspective intéressante de ce travail serait d'améliorer la morphologie de dépôt par l'utilisation du courant imposé dans le cadre d'augmenter la surtension de dégagement de l'hydrogène sur cette morphologie.

Résumé :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de CdS sur une surface semi-conductrices de type FTO avant et après traitement thermique à 400°C pendant 1h. Par la suite, l'application de ces couches dans la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH). Les couches minces de CdS déposées ont été étudiées et caractérisées en détail par MS, VL, VC, CA, SIE, IR, UV-visible, AFM et DRX. L'analyse par les courbes de Mott-Schottky (MS) a révélé que les couches minces de CdS présentent une propriété de semi-conducteur de type n. L'étude électromagnétique par IR a confirmé l'existence de la couche Cd-S dans notre dépôt. La caractérisation optique a montré que le gap optique variait entre 2 à 2,5 eV pour les 2 séries de dépôts avant et après traitement thermique. L'étude morphologique par la microscopie à force atomique (AFM) a montré que les couches CdS ont une forme granulaire avec une rugosité de surface (RMS) de dépôt avant recuit elle plus faibles que celle après traitement thermique. La caractérisation structurale par DRX a montré une structure mixte entre hexagonal et cubique et que la taille moyenne des cristallites varie de 25 à 44 nm. L'étude de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) révèle une diminution de la résistance du transfert de charge en fonction de l'augmentation du potentiel cathodique. La réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) a montré une bonne activité catalytique avec un facteur de rugosité de surface qui diminue en fonction de potentiel. Le test de stabilité confirme que le courant capacitif est constant pendant 90 min.

Mots clés : CdS, couches minces, DRX, électrodéposition, semi-conducteur, RDH.

Abstract:

In this work, we first looked at the development and characterization of CdS thin films on an FTO semiconductor surface before and after thermal treatment at 400°C for 1h. This was followed by the application of these layers in the hydrogen evolution reaction (HER). The deposited CdS thin films were studied and characterized in detail by MS, VL, VC, CA, SIE, IR, UV-visible, AFM and DRX. Mott-Schottky (MS) curve analysis revealed that CdS thin films exhibit n-type semiconductor properties. The electromagnetic IR study confirmed the existence of Cd-S in our deposit. Optical characterization showed that the optical gap varied between 2 and 2.5 eV for the 2 series of deposits before and after heat treatment. The morphological study by atomic force microscopy (AFM) showed that the CdS layers have a granular shape with a lower deposition surface roughness (RMS) before annealing than after heat treatment. Structural characterization by XRD showed a mixed hexagonal and cubic structure, with average crystallite sizes ranging from 25 to 44 nm. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) revealed a decrease in charge transfer resistance with increasing cathodic potential. The hydrogen evolution reaction (HER) showed good catalytic activity, with the surface roughness factor decreasing as a function of potential. The stability test confirmed that the capacitive current was constant for 90 min.

Keywords: CdS, thin films, XRD, electrodeposition, semiconductor, HER.

ملخص

في هذا العمل، ركزنا بشكل أساسي على تطوير خصائص طبقات CdS الرقيقة على سطح شبه ناقل من نوع FTO قبل وبعد المعالجة الحرارية عند 400 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة. يتبع هذا التطبيق على الطبقات في تفاعل إنبيعات الهيدروجين (RDH). تمت دراسة الطبقات الرقيقة CdS ودرست الخصائص بالتفصيل من قبل الطرق التالية MS: و VL و VC و CA و SIE و IR و UV-visible و AFM و DRX. التحليل الذي أجراه منحنيات Mott-Schottky (MS) أن الطبقات الرقيقة من CdS لها خاصية شبه ناقلة من النوع n. الدراسة الكهرومغناطيسية التي أجرتها IR لتأكيد وجود رابطة Cd-S. أظهر التوصيف البصري أن الفجوة البصرية تفاوتت بين 2 و 2.5 eV لسلسلتين من الرواسب قبل وبعد المعالجة الحرارية. الدراسة المورفولوجية التي أجراها الفحص المجهرى للقوة الذرية (AFM) لإظهار أن طبقات CdS لها شكل حبيبي مع خشونة سطح (RMS) للترسب قبل المعالجة أصغر من بعد المعالجة الحرارية. التوصيف الهيكلي لـ DRX لإظهار بنية مختلطة بين السداسي والمكعب وأن متوسط حجم البلوري يتراوح من 25 إلى 44 نانومتر. تكشف دراسة التحليل الطيفي للمعاوقة الكهروكيميائية (EIS) عن انخفاض في مقاومة نقل الشحنة كدالة على زيادة الإمكانيات الكاثودية. أظهر تفاعل إطلاق الهيدروجين (RDH) نشاطاً تحفيزياً جيداً مع عامل خشونة السطح الذي ينخفض كدالة للإمكانات. يؤكد اختبار الثبات أن التيار بالسعة ثابت لمدة 90 دقيقة.

الكلمات المفتاحية: CdS، طبقات الرقيقة، DRX، التوضع الكهروكيميائي، شبه ناقل، RDH.