

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET METALLURGIE

ENSMM-Annaba-



DÉPARTEMENT SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

Mémoire de fin d'études

MASTER : Ingénierie des Surfaces

ETUDE DE COMPORTEMENT A LA CORROSION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE NICKEL

Présenté par : - Nadjib BOURENANE CHERIF

Encadré par : - T.TAHRAOUI

MCB (ENSMM-Annaba)

Co encadré par : - K.M'HAMMEDI

CRTSE-Alger

Membres du jury :- Mme. N.MATOUGUI

Présidente

- Mme. L.BENDJEDOU

Rapporteur

Juin 2016

Dédicaces

A ma mère et ma grand-mère

A mon père et mon grand père

A mes frères et sœurs :

Afaf et son mari Abdelatif,

Nadjet et son mari Saad,

Saloua, Naim et le petit Seif El-Islam.

A ma tante Nadia et mon oncle Saïd

A toute ma famille

A toute la promotion chacun par son nom

A tous mes amis

Nadjib

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire se sont déroulés au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE-Alger).

Je tiens d'abord à remercier Monsieur Tarek TAHRAOUI, de m'avoir confié ce sujet et qui m'a fait l'honneur d'encadrer ce mémoire. Les nombreuses idées qu'il m'a proposées ont permis d'approfondir les interprétations et enrichir ce mémoire.

Je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Mlle Kawther M'HAMMEDI, qui fut mon responsable direct et qui s'est vivement investie dans ce travail.

Je tiens à remercier les membres du jury, Madame Louisa BENDJEDOU, et Madame Nedjoua MATOUGUI enseignantes au sein de l'école nationale supérieure des mines et métallurgie, Pour avoir examiné le présent document, et d'avoir eu l'honneur d'accepter de juger et de porter leurs suggestions sur ce modeste travail.

Je voudrais remercier aussi tous les membres de l'équipe CMSI pour avoir répondu à mes interminables questions : Malika (mimi), Chafiaa, Maha, Katia, Sabrina, Karima, Lamia, Saloua, etc.

Je tiens à remercier : Mr Hamid MENNARI, pour les caractérisations UV-VIS, Mr MANSERI pour la caractérisation par microscopie électronique à balayage.

Un très grand Merci aux thésards, aux stagiaires que j'ai croisés pendant ces trois mois pour la belle ambiance au sein du labo et pour avoir fait que ce travail se déroule dans l'amitié et la bonne humeur. Je pense ainsi à Mohammed Amine, Selma, Khaoula, Imene, Khadidja, Wissem, Malika, Mounira...

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble de ma famille qui m'a soutenu pendant ce long chemin d'études, avec une pensée toute particulière à mes grands-parents, mon père, ma mère, mes sœurs et frères, ma tante et mes oncles.

Table de matières

Chapitre I : Etude bibliographiques

Résumé	1
Introduction	1
I-L'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH	1
II-Hydroxyde et Oxy-hydroxyde de nickel	1
III-L'oxyde de Nickel (II), NiO	2
IV-Généralités sur la corrosion.....	3
IV-1 Interface semi-conducteur / électrolyte	4
IV-1-1 Du côté électrolyte.....	4
IV-1-2 Du côté semi-conducteur	5
IV-2 Polarisation de transfert de charges (ou d'activation)	6
IV-3 Résistance de polarisation	7
IV-4 Droites de Tafel.....	7
IV-5 Cas des matériaux passifs	9
V-Techniques électrochimiques	9

Chapitre II : Partie expérimentale

II-1 Etude du comportement électrochimique du bain par voltamétrie cyclique	10
II-2 Dépôt de couches minces NiO sur ITO	11
II-3 Caractérisation du dépôt d'oxyde de nickel.....	12
II-3-1 Etude de la morphologie par Microscope électronique à balayage (MEB)	12
II-3-2 Caractérisation par Spectrophotométrie UV-VIS	12
II-4. Etude de comportement des couches NiO dans la solution H ₂ SO ₄ , 0.1M	13

Chapitre III : Résultats et Discussion

III-1 Etude de comportement des couches NiO dans la solution H ₂ SO ₄ , 0.1M.....	14
III-2 Variation de potentiel de corrosion	19
III-3 Variation de courant de corrosion.....	20
III-4 Variation de la résistance de polarisation.....	20
Conclusion.....	20

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I-1 : structure cubique simple de NiO.

Figure I-2 : Défauts à l'intérieur d'un cristal.

Figure I-3 : Représentation des différentes couches à l'interface SC/EL.

Figure I-4 : Représentation schématique de l'interface Si-n/électrolyte.

Figure I-5 : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation.

Figure I-6 : Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel.

Figure I-7 : Interface métal/électrolyte.

Figure I-8 : Courbe de polarisation anodique caractéristique d'un métal **(a)** passivable ; **(b)** passivé.

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II-1 : cycliques voltammogrammes associés au dépôt d'oxyde de nickel / hydroxyde sur le substrat ITO.

Figure II-2 : procédé d'électrodéposition de NiO sur ITO.

Figure II-3 : La morphologie de la surface du film déposé.

Figure II-4 : Spectre de transmission de la couche d'oxyde de nickel NiO électrodéposée sur ITO.

Figure II-5 : Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III-1 : Courbe $I = f(E)$ échantillon 1 : sans recuit Ni(OH)₂ / ITO.

Figure III-2 : Courbe $\log |I| = f(E)$ échantillon 1 : sans recuit Ni(OH)₂ / ITO.

Figure III-3 : Courbe $I = f(E)$ échantillon 2 : NiO (recuit 1 h à 300°C) / ITO.

Figure III-4 : Courbe $\log |I| = f(E)$ échantillon 2 : NiO (recuit 1 h à 300°C) / ITO.

Figure III-5 : Courbe $I = f(E)$ échantillon 3 : NiO (recuit 3 h à 300°C) / ITO

Figure III-6 : Courbe $\log |I| = f(E)$ échantillon 3 : NiO (recuit 3 h à 300°C) / ITO.

Figure III-7 : Courbe $I = f(E)$ échantillon 4 : NiO (recuit 5 h à 300°C) / ITO.

Figure III-8 : Courbe $\log | I | = f (E)$ échantillon 4 : NiO (recuit 5 h à 300°C) / ITO.

Figure III-9 : Courbe $\log | I | = f (E)$ des quatre échantillons avec différents temps de recuit.

Figure III-10 : La fonction « Tafel fit » à l'aide du logiciel EC-Lab (Courbe $\log | I | = f(E)$ et droites de Tafel).

Figure III-11 : La fonction « R_p fit" à l'aide du logiciel EC-Lab.

Figure III-12 : Variation de potentiel de corrosion en fonction du temps de recuit.

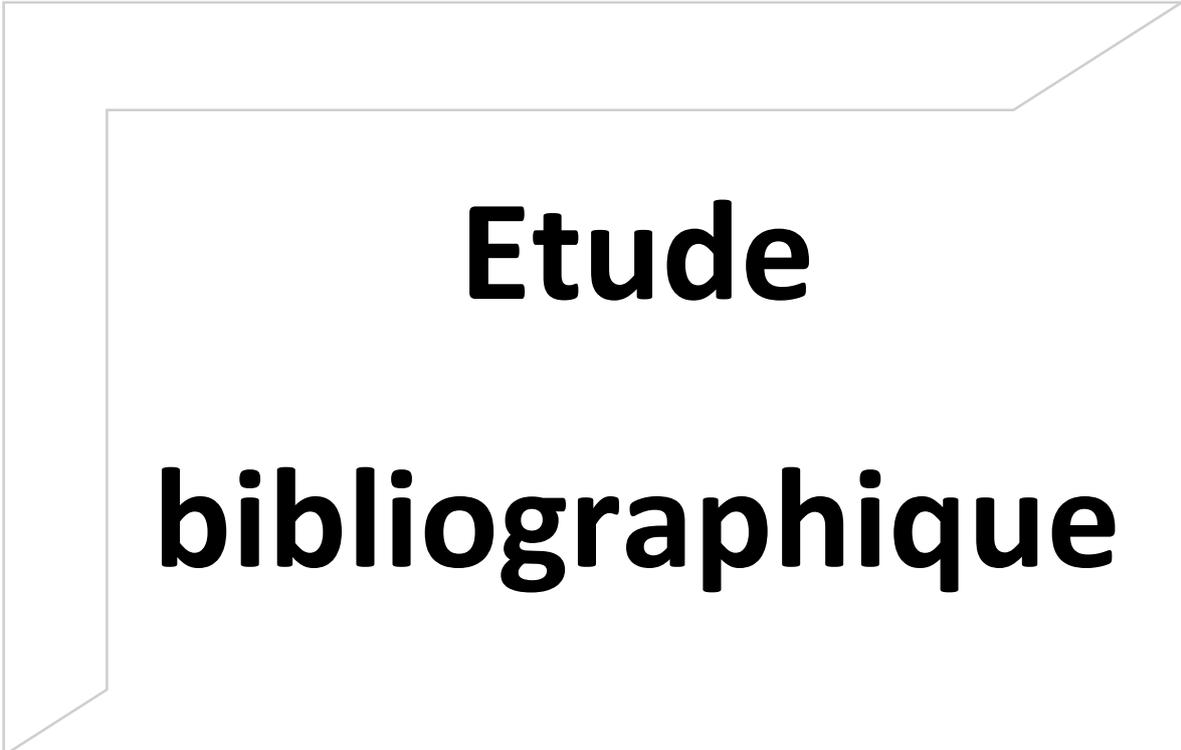
Figure III-13 : Variation de courant de corrosion en fonction du temps de recuit.

Figure III-14 : Variation de la résistance de polarisation en fonction du temps de recuit.

Liste des Tableaux

Tableau III-1 : Tableau récapitulatif des paramètres de corrosion calculés par EC-Lab.

Chapitre I :



Etude bibliographique

Résumé

Dans ce travail, nous proposons de réaliser des dépôts de couches minces NiO sur ITO. Étudions après le comportement à la corrosion de ces couches, tout d'abord le comportement d'une couche non recuite, et pour différents temps de recuit 1h, 3h et 5h.

Les couches minces de NiO sont déposées par voie électrochimique (électrodéposition).

Le comportement à la corrosion des couches NiO sera par la suite caractériser dans une solution H₂SO₄, 0.1M.

Finalement, une analyse des résultats obtenus sera effectuée.

Introduction

Le dépôt électrochimique des oxydes métalliques se fait principalement selon trois méthodes [1] :

- L'oxydation directe d'une électrode métallique.
- L'oxydation anodique d'ions métalliques dissous.
- L'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH.

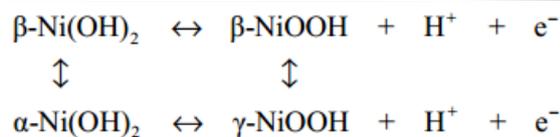
Cette dernière a été utilisée dans notre travail.

I- L'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH

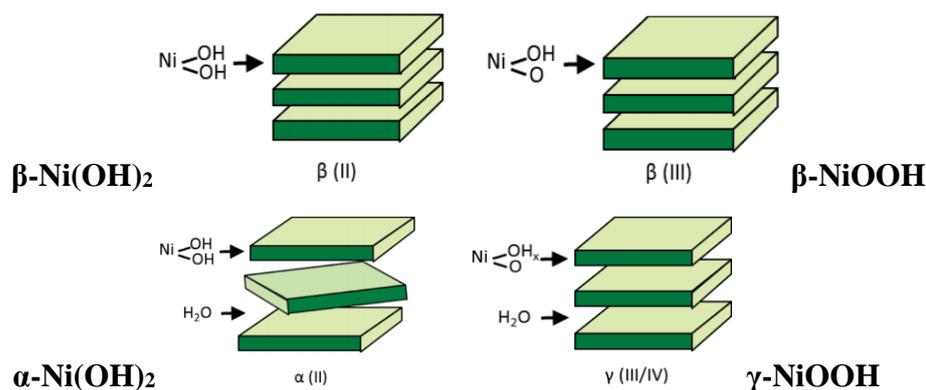
Le principe de cette technique repose sur la réduction des hydroxydes OH⁻ au voisinage de la surface de la cathode, ce qui augmenterait la valeur du pH à son voisinage. L'oxydation du métal se fera par une réaction chimique entre les cations métalliques présents dans la solution et les OH réduits. [1]

II- Hydroxyde et Oxy-hydroxyde de nickel

L'hydroxyde de nickel a une structure hexagonale qui se compose d'un empilement hexagonale des ions hydroxyle Ni²⁺ occupant des rangées alternées de sites octaédriques [2]. L'hydroxyde de nickel existe sous deux phases, α et β . La seule différence entre eux est la quantité d'eau qui est nécessaire pour la stabilisation. La phase α se produit à faible teneur en eau et la phase β à haute teneur [3]. La structure Ni(OH)₂ de la forme α se compose d'un empilement aléatoire de couches Ni(OH)₂ avec une séparation importante de la couche intermédiaire (de 0.76nm), alors que la couche β -Ni(OH)₂ a la même structure, sauf que la séparation intermédiaire est beaucoup plus petite (0.46nm) et donc les couches sont bien alignées [2]. Ces deux phases peuvent être encore de-hydraté (oxydé) à l'oxyhydroxydes β et γ correspondant aux phases α et β , respectivement, tel que proposé par Bode [4,5]. Le schéma de réaction est présenté comme :



L'hydroxyde de nickel est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite d'environ 3,9 eV afin de 3,6 [8]. La phase d'oxy-hydroxyde est un semi-conducteur de type p, avec une bande interdite d'environ 1,7 à 1,8 eV [8]. La présence d'états supplémentaires au sein de la bande interdite a été suggérée en raison de l'absorption supplémentaire près de 1,5 eV pour l'oxy-hydroxyde de nickel [8]. La phase mal cristallisée de l'hydroxyde de nickel a toujours les postes vacants de protons [9,10]. Le nombre de postes vacants augmente à mesure que la taille cristalline diminue. L'indice de réfraction des hydroxydes à une longueur d'onde de 633 nm est de 1,41 et 1,46 pour α et β , respectivement [6,7]. Les oxy-hydroxydes ont un indice de réfraction de 1,54 et 1,74, et un coefficient d'absorption de $7,74 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et $1,01 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour les phases γ et β , respectivement, à la même longueur d'onde [6,7]. Les structures électroniques des hydroxydes et oxy-hydroxydes ont les mêmes caractéristiques que NiO, car ils ont la même nature du transfert de charge entre Ni_{3d} et O_{2p} états tels que rapporté pour d'autres composés de nickel [11].



III- L'oxyde de Nickel (II), NiO

L'oxyde de nickel NiO est un semi-conducteur de type p avec un large intervalle de bande de 3,6-4,0 eV [12]. Il cristallise dans la structure cubique de type NaCl, les ions Ni^{2+} et O^{2-} occupant des sites octaédriques. Le groupe spatial de NaCl structuré de NiO est Fm-3m avec un paramètre de maille $a = 4,1769 \text{ \AA}$ [14]. Le monoxyde de nickel a une masse volumique de $6,67 \text{ g/cm}^3$ [14]. La conductivité électrique de NiO dépend fortement de la méthode de préparation et a été rapportée comme étant dans la gamme de $10^{-2} (\text{ohm})^{-1}$ (500K) à $10^{-10} (\text{Ohm})^{-1}$ (30K) [13]. 'NiO' est souvent non stœchiométrique. La non-stœchiométrie est accompagnée d'une couleur passe du vert au noir en raison de l'existence de Ni^{3+} résultant de Ni postes vacants [18], ce qui donne un caractère de conduction de type p [16,17]. En plus de la formation de lacunes, des défauts, tels que des impuretés, sont habituellement présents dans les échantillons NiO [15].

NiO est un matériau prometteur pour des applications différentes, telles que l'énergie solaire thermique absorbeurs [19], les piles à combustible [20], dispositifs d'affichage électrochromes et capteurs de gaz [21]. La figure I-1 représente la structure atomique d'oxyde de nickel.

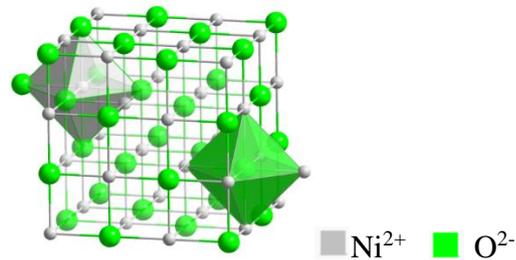


Figure I-1 : structure cubique simple de NiO [22].

Des solides cristallins représentent un atome périodique dans une structure cristalline. Une parfaite stœchiométrie d'oxyde métallique donne lieu à un isolant, la présence des différents défauts à l'intérieur du cristal, provoquent un changement des propriétés électriques, optiques et mécaniques.

Les atomes Interstitielle, substitutionnel et les lacunes sont des exemples courants de défauts ponctuels dans une structure cristalline. La Figure I-2 montre les différents défauts ponctuels dans une structure cristalline.

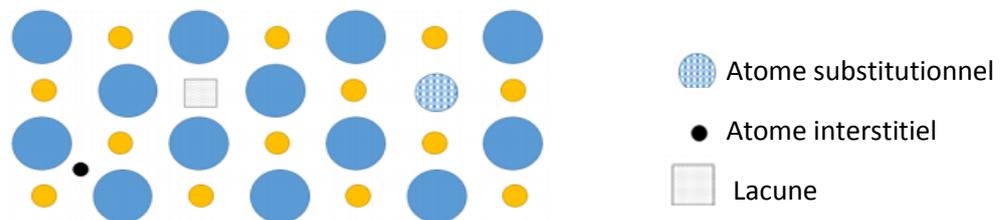


Figure I-2 : Défauts à l'intérieur d'un cristal.

Les dislocations (bord, vis et mixte) sont des exemples de défauts de ligne. Les défauts planaires peuvent être classés en joints de grains et des défauts d'empilement. Les joints de grains se produisent lorsque différents plans cristallographiques atteignent ensemble. La structure de défaut d'empilement est commun dans les structures emballés fermés telles que le FCC et HCP, et est causée par désalignement de plusieurs couches d'atomes dans une orientation préférée. Les propriétés d'un échantillon peuvent être modifiées en changeant le nombre de défauts dans le cristal. Le processus de fabrication, la température de recuit et le pourcentage d'impuretés ont des effets importants sur les propriétés du film déposé. [23]

IV- Généralités sur la corrosion

Corrosion, du latin 'corrodere'. La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène

nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. [24]

IV-1 Interface semi-conducteur / électrolyte :

Quand un semi-conducteur (SC) avec un niveau de Fermi $E_{F,SC}$, est mis en contact avec un électrolyte ayant une énergie standard $E_{F,elec} \neq E_{F,SC}$, il se produit une modification des propriétés de chacune d'elles au voisinage de l'interface, auquel un transfert de charge à travers cette dernière a lieu jusqu'à établissement d'un équilibre thermodynamique qui se traduit par l'égalisation de niveau de $E_{F,SC}$, et $E_{F,elec}$ [25]. Des deux côtés de l'interface, il se forme un excès de charge, qui est sur le côté de l'électrolyte compensé par le nombre élevé des porteurs de charge libres. Sur le côté du SC, le nombre des porteurs de charge libres est de 3 – 7 ordres de grandeur plus faible, conduisant à une zone de charge d'espace (ZCE) qui s'étend de la surface sur une certaine largeur, W_{ZCE} vers l'intérieur du SC.

Généralement, il y a une apparition de trois couches chargées, deux du côté de l'électrolyte et une du côté semi-conducteur [26]. La (Figure I-3) donne un schéma explicatif de l'existence de ces trois couches chargées, avec une description détaillée de chaque couche.

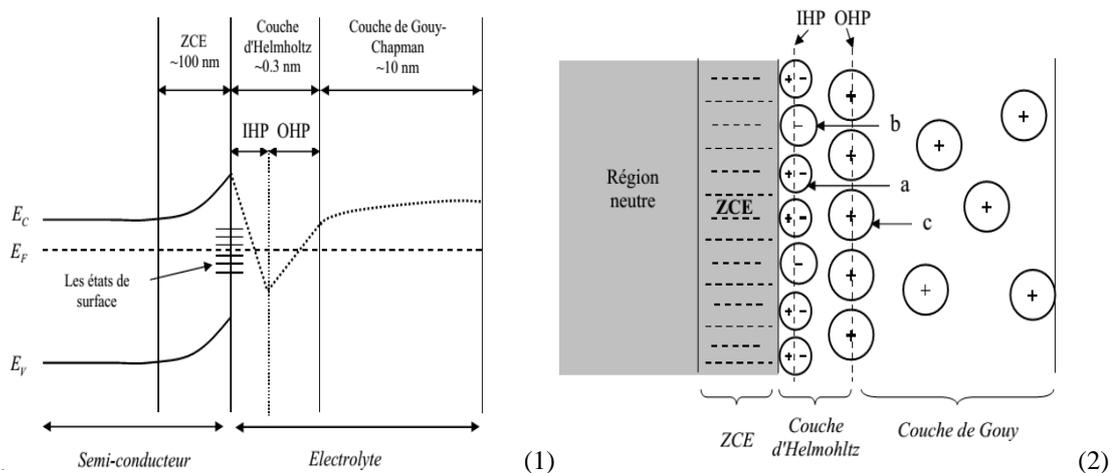


Figure I-3 : Représentation des différentes couches à l'interface SC/EL.

- 1) La ligne discontinue dans le côté du liquide indique la variation de l'énergie potentielle d'une charge négative.
- 2) Représentation détaillée du double couche avec : a) Dipôles du solvant ; b)-Ions spécifiquement adsorbés ; c)-Ions hydratés.

IV-1-1 Du côté électrolyte :

La couche de Helmholtz :

La couche de Helmholtz est immédiatement adjacente au semi-conducteur est délimitée par deux plans chargés. Le plan externe d'Helmholtz (OHP) est situé dans la solution. Il est constitué des ions solvatés non adsorbés attirés par la surface chargée du semi-conducteur. Son rôle est de compenser

la charge existante dans la zone de charge d'espace. Le plan interne d'Helmholtz (IHP) situé à la surface du solide, il est constitué des dipôles du solvant et des ions adsorbés.

L'épaisseur de la couche peut atteindre 3Å [27], Cette couche peut être assimilée à un condensateur plan de capacité C_h , qui dépend plus particulièrement de la nature du solvant :

La couche de Gouy-Chapman : La formation de la couche de Gouy-Chapman résulte du fait que les ions accumulés sur le plan extérieur de la couche de Helmholtz ne suffisent pas à compenser toutes les charges accumulées du côté semi-conducteur conduisant à un champ électrique résiduel perpendiculaire à la surface du SC ce qui aboutit à la formation de cette couche, son épaisseur est donnée par :

$$d = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{8\pi C Z^2 q^2} \right)^{1/2}$$

Avec : ϵ_0 : Permittivité du vide ; ϵ : Constante diélectrique du milieu ; Z : Nombre de charges de l'ion ; q : Charge de l'électron ; C : Concentration de la solution ;

Dans le cas des solutions concentrées, l'épaisseur est considérée comme négligeable et peut atteindre 100Å dans le cas d'une solution diluée. [28]

IV-1-2 Du côté semi-conducteur

La région de charge d'espace

En se déplaçant du semi-conducteur vers l'électrolyte les porteurs de charges libres majoritaires laissent place à des impuretés fixes ionisées, il en résulte la formation d'une couche appauvrie de charges libres majoritaires. Ceci entraîne une chute de potentiel, ΔV , qui peut être mesurée par rapport à une électrode de référence. Cette chute de potentiel se manifeste par une courbure de bandes dans la ZCE comme il est montré sur la (Figure I-4). La courbure représente une barrière énergétique que les porteurs de charges doivent traverser. Elle détermine le comportement électrochimique du SC. L'orientation de la courbure, la hauteur de la barrière $\Delta V \sim \Delta E$, et W dépendent du type et du taux de dopage du SC. [28]

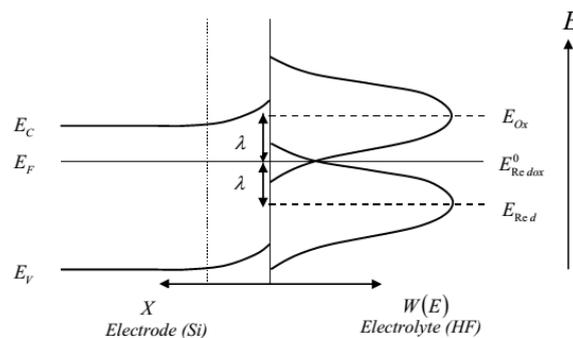


Figure I-4 : Représentation schématique de l'interface Si-n/électrolyte

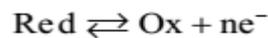
La largeur W de cette zone de charge d'espace et la chute de potentiel ΔV (aussi appelée "courbure des bandes") qui s'y produit, sont reliées par la relation :

$$W = \left(\frac{2 \varepsilon \varepsilon_0}{q N_i} \right)^{1/2} \left(\Delta V - \frac{KT}{q} \right)^{1/2}$$

Où N_i est la densité d'impuretés supposées toutes ionisées.

IV-2 Polarisation de transfert de charges (ou d'activation)

Pour tout couple redox, l'équation de Butler-Volmer, pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charges, exprime une relation entre le potentiel interfacial et la densité de courant, faisant intervenir les paramètres cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré. Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique interfaciale de la forme :



L'équation de Butler-Volmer permettant de relier le courant interfacial débité par le couple redox en fonction du potentiel électrochimique, s'écrit de la manière suivante [24] :

$$I = I_a - I_c = nFK_{\text{Red}}C_{\text{Red}}\text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - nFK_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}\text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right) \quad (1)$$

I : Courant global de la réaction ; **I_a** : Courant anodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode ; **I_c** : Courant cathodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode,

α : Facteur de symétrie, **n** : nombre d'électrons échangés, **F** : Constante de Faraday,

K_{Re}, **K_{Ox}** : Constantes de vitesse des réactions élémentaires au niveau de la surface de l'électrode ; **C_{Red}** : Concentration de l'espèce Red au niveau de la surface de l'électrode, **C_{Ox}** : Concentration de l'espèce Ox au niveau de la surface de l'électrode,

E : Potentiel ; **R** : Constante des gaz parfaits, **T** : Température.

A l'équilibre, $E = E_{\text{rev}}$ et le courant global est nul. $|I_a| = |I_c| = |I_0|$. I_0 est appelé courant d'échange du couple redox considéré. Avec $\eta = E - E_{\text{rev}}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} , on a :

$$I_0 = nFK_{\text{Red}}C_{\text{Red}}\text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} E_{\text{rev}}\right) = nFK_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}\text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_{\text{rev}}\right) \quad (2)$$

$$I = I_a - I_c = I_0 \left(\text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right) \quad (3)$$

IV-3 Résistance de polarisation

Dans le cas d'une surtension η relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation (3) par leurs développements limités au premier ordre. On obtient alors :

$$I = I_0 \left[\left(1 + \alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) - \left(1 - (1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right) \right] \quad (4)$$

$$I = I_0 \frac{zF}{RT} \eta \quad (5)$$

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et, par analogie avec la loi d'Ohm, on définit la résistance de polarisation R_p par [24] :

$$R_p = \frac{RT}{I_0 n F} \quad (6)$$

IV-4 Droites de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (3) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré sur la figure I-5 où l'on a représenté l'évolution des densités de courant anodique I_a et cathodique I_c (appelées courbes élémentaires de polarisation) ainsi que la courbe globale de polarisation en fonction du potentiel E . [24]

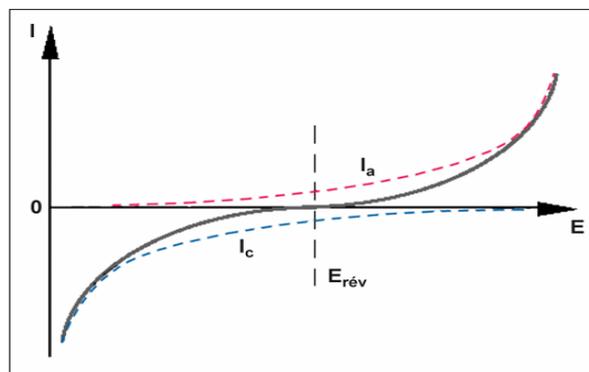


Figure I-5 : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation.

Dans le cas d'une surtension η anodique, on aura donc :

$$I = I_0 \text{Exp} \left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_a \right) \quad (7)$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I = I_0 \text{Exp} \left(- \frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta_c \right) \quad (8)$$

Dans les relations (7) et (8) on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \quad (9)$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{I_a}{I_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln \frac{I_c}{I_0} \quad (10)$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log I_a = \frac{\eta_a}{2,3\beta_a} + \log I_0 \quad (11)$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log I_c = -\frac{\eta_c}{2,3\beta_c} + \log I_0 \quad (12)$$

Les relations (11) et (12) sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (3). La représentation $\log I_0$ en fonction du potentiel appliqué E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques I_0 , β_a et β_c .

L'intersection des droites de Tafel (11) et (12) qui correspond à $|I_a| = |I_c| = |I_0|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E = E_{rev}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure I-6. Les domaines de potentiel pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique. [24]

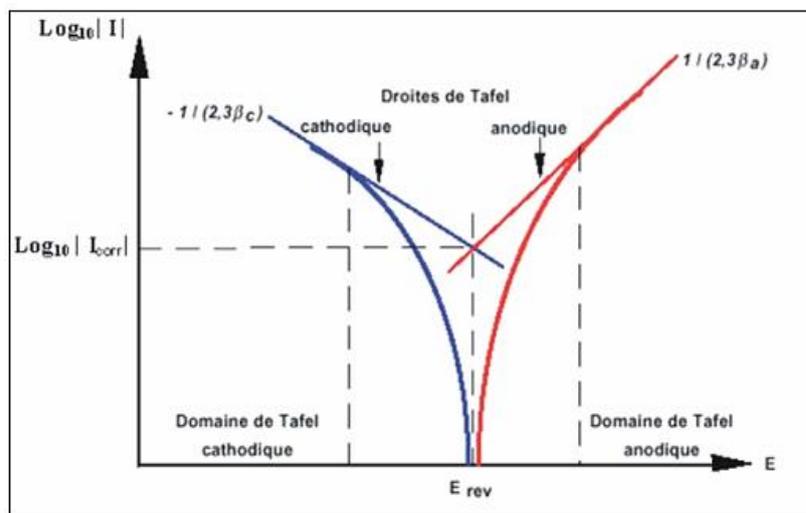


Figure I-6 : Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel.

IV-5 Cas des matériaux passifs

Les propriétés oxydantes de la solution entraînent une réaction entre le métal et la solution qui conduit à la croissance initiale d'adsorbats hydroxylés à la surface du métal. Il se forme ensuite une couche oxydée continue non poreuse qui constitue une phase homogène nouvelle (Figure I-7).

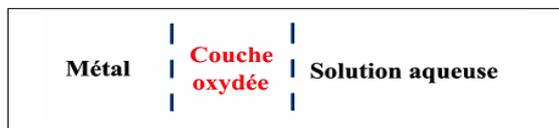


Figure I-7 : Interface métal/électrolyte.

Les propriétés de conduction de cette couche freinent considérablement la cinétique de dissolution du métal (Figure I-8 'a'). Dans la gamme des potentiels élevés, la couche peut, dans certains milieux, soit ne plus se former soit, être détruite ; étant données les conditions très oxydantes, la vitesse de dissolution du métal est alors à nouveau élevée (domaine «transpassif»).

Dans notre cas, où la couche passive NiO est déjà déposée par voie électrochimique, donc l'étape de l'évolution de la couche oxydée continue n'aura pas lieu (figure I-8 'b'). [24]

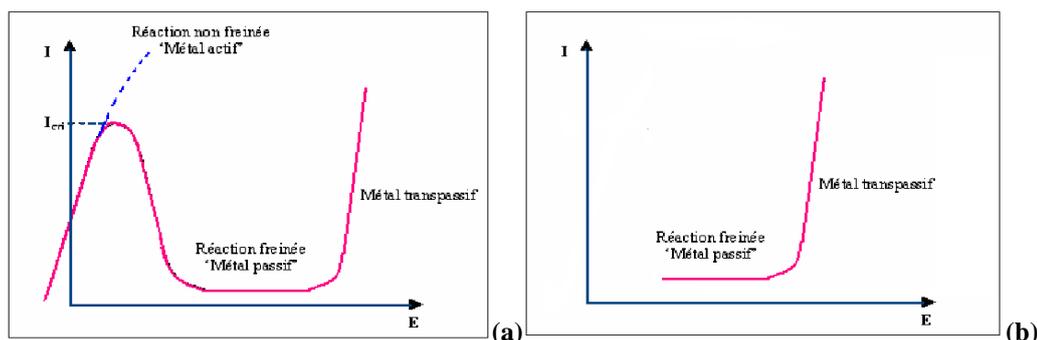


Figure I-8 : Courbe de polarisation anodique caractéristique d'un métal (a) passivable ; (b) passivé

V- Techniques électrochimiques

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires qui permettent d'accéder aux courbes potentiel-temps, potentiodynamiques, de polarisation cyclique, etc. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la cinétique du système étudié. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert. [24]

Références I

- [1] Kevin LAURENT, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, juillet 2008.
- [2] R. S. Jayashree, P. Vishnu Kamath, and G.N. Subbanna, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 2029 (2000).
- [3] D. M. MacArthur, *Power Sources*, 3, 91 (1971).
- [4] H. Bode, K. Dehmelt, and J. Witte, *Electrochimica Acta*, 11, 1079 (1966).
- [5] H. Bode, K. Dehmelt, and J. Witte, *Z Anorg Allg Chem*, 366, 1 (1969).
- [6] W. Visscher, *Journal De Physique*, 44, 213 (1983).
- [7] W. Visscher and E. Barendrecht, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 154, 69 (1983).
- [8] A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-Epée, K. Tekaia-Elhsissen, A. Audemer and M. Figlartz, *Solid State Ionics*, 84, 239 (1996)
- [9] H. Bode, K. Dehmelt and J. Witte, *Electrochem. Acta*, 11, 1079 (1966).
- [10] M. C. Bernard, M. Keddou, S. Senyari, and H. Takenouti, *Electrochimica Acta*, 41, 91 (1996).
- [11] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J.W. Allen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 54-57, 607 (1986).
- [12] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori, *Electronic Conduction in Oxides*, 2 ed. Springer, Berlin, 2000.
- [13] Adler, D. and J. Feinleib, *Electrical and optical properties of narrow-band materials*. *Physical Review B*, 1970. 2(8): p. 3112-3134.
- [14] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73 ed. CRC Press, Florida, 2000.
- [15] P. Kofstad, *Oxidation of Metals*, 44, 3 (1995).
- [16] D. Adler and J. Feinleib, *Physical Review B (Solid State)*, 2, 3112 (1970).
- [17] P. Lunkenheimer, A. Loidl, C. R. Ottermann, and K. Bange, *Physical Review B (Condensed Matter)*, 44, 5927 (1970).
- [18] K.-S. Lee, H.-J. Koo, K.-H. Ham, W.-S. Ahn, *Bull. Kor. Electronic Structure of Oxygen in the Defective Nickel Monoxide Chem. Soc.*, 16 (2) (1995) 164.

- [19] Cerc Korosec, R., *Preparation and structural investigations of electrochromic nanosized NiOx films made via the sol-gel route*. Solid State Ionics, 2003. 165(1-4):p.191-200.
- [20] Chen, X., et al., *Thin-film heterostructure solid oxide fuel cells*. Applied Physics Letters, 2004. 84(14):p.2700.
- [21] Stamataki, M., et al., *Hydrogen gas sensors based on PLD grown NiO thin film structures*. Physical Status Solidi A, 2008. 205(8): p. 2064-2068.
- [22] Wikipedia. *Nickel Oxide crystal picture*. 2012 1/29/2013; Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel%28II%29_oxide
- [23] Callister, W.D., *Fundamentals of materials science and engineering- An intergrated approach*. Second ed. 2005, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- [24] NOUICER El Amine, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, faculté des sciences exactes, département de physique, 23 / 05 / 2009.
- [25] S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and oxidized metal electrodes*, Plenum Press, New York, 1980.
- [26] Jo'bockris and A. K. N. Reddy, *Medern Electrochimistry*, Vol.2, Plenum Press, New York, 1990.
- [27] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Masson ; *Electrochimie, principes, méthodes et applications*. Novembre 1982- Paris.
- [28] NABILA ZOUADI, mémoire de magister, USTHB-Alger, 2006.

Chapitre II :



Partie expérimentale

II-1 Etude du comportement électrochimique du bain par voltamétrie cyclique

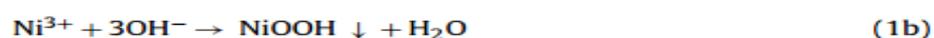
La figure II-1 montre les cycles voltammogrammes associés au dépôt d'oxyde / hydroxyde de nickel dans un domaine de potentiel balayé entre 0 et 1 V. Le premier cycle d'un CV avec et les limites spécifiées des potentiel anodiques et cathodique est assez différent des cycles suivants. Un pic d'oxydation marqué (O_2) et un pic de réduction marqué (R_1) ne sont pas observés dans le premier cycle de balayage mais ces deux pics apparaissent dans les cycles suivants.

Clairement, dans le premier balayage anodique, le courant d'oxydation correspondant commence à se produire à un potentiel d'environ 0,85 V par rapport à Ag/AgCl, ça peut-être en raison d'une réaction d'oxydation de Ni^{2+} à Ni^{3+} . Aux plus hauts potentiels anodiques, cette réaction d'oxydation est accompagnée de la réaction de dégagement d'oxygène. Les ions Ni^{3+} initialement formés réagissent avec les ions hydroxyde pour former un film insoluble d'oxy-hydroxy de nickel probablement en NiOOH sur la surface du substrat transparent ITO [1]. R_1 peut être attribuée à une réaction de réduction de Ni^{3+} pour Ni^{2+} . Ceci révèle que la majeure partie des ions Ni^{3+} situés à proximité de l'interface électrode / électrolyte réagissent avec les ions hydroxydes pour former les NiOOH insoluble dans le premier balayage anodique. Le courant de crête (R_1) augmente à chaque cycle, ce qui indique que certains ions Ni^{3+} ne peuvent pas réagir avec les ions hydroxyde pour former des dépôts insolubles pendant le balayage anodique et ces ions Ni^{3+} ayant pas réagi dans le proche voisinage de l'interface électrode / électrolyte sont réduits aux ions Ni^{2+} dans le balayage cathodique ultérieur.

Dans les balayages cathodiques, à l'exception d'un pic cathodique (R_1), un autre pic cathodique est marqué (R_2) apparaît à environ 0,52 V. Probablement, ce pic de courant est dû à une réaction de réduction de NiOOH à Ni(OH)₂ [2]. La réaction d'oxydation correspondant de Ni(OH)₂ est NiOOH marqué avec (O_2). Ces deux pics, (R_2) et (O_2), augmentent avec chaque cycle ce qui signifie que le courant augmente sur chaque cycle en tant que nouveau Ni^{2+} est oxydé et déposé, et le dépôt d'oxyde est recyclé par les réactions d'oxydoréduction entre NiOOH et Ni(OH)₂.

Comme il est mentionné ci-dessus, les pics cathodique et anodique, (R_2) et (O_2), correspondent à la réduction et l'oxydation d'un film d'oxy-hydroxy de nickel qui est déposé par l'oxydation de Ni^{2+} à Ni^{3+} et précipite sur la surface de l'électrode, probablement comme NiOOH.

La réaction globale peut être schématiquement représentée comme suit [1] :



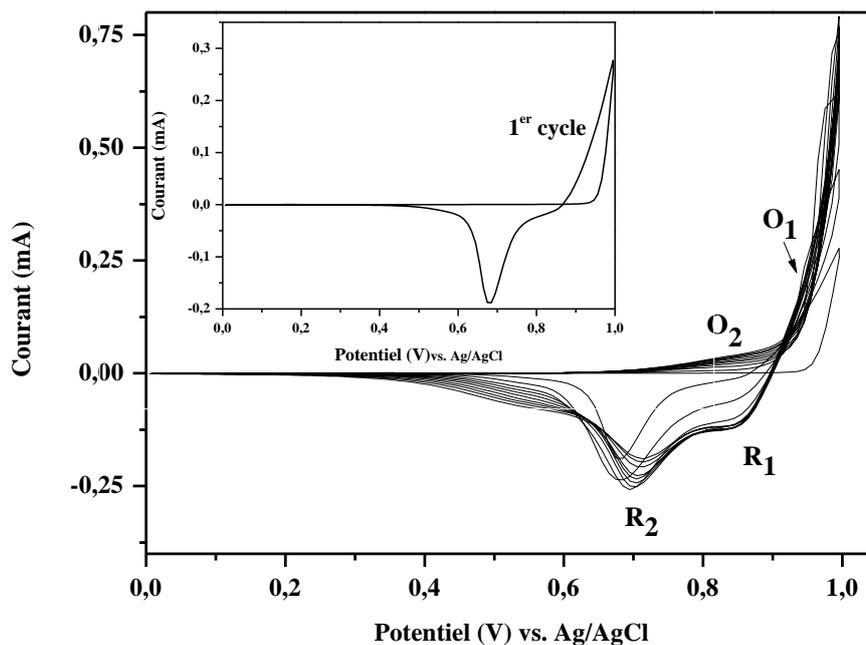


Figure II-1 : cycliques voltammogrammes associés au dépôt d'oxyde de nickel / hydroxyde sur le substrat ITO dans le domaine de potentiel balayé entre 0 et 1 V. La vitesse de balayage était de 10 mV s⁻¹. La solution de dépôt est composée de 0,13 M d'acétate de sodium, 0,13 M de sulfate de nickel et le sulfate de sodium à 0,1 M. Le pH de la solution de dépôt est d'environ 6.9.

II-2 Dépôt de couches minces NiO sur ITO

Les films minces d'oxyde de nickel NiO ont été électrodéposés sous température sur des substrats de verre revêtue d'ITO par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie. La solution de dépôt est composée de 0,13 M acétate sodium, de 0,13 M sulfate de nickel et 0,1 M de sulfate de sodium [2,3]. Le pH de la solution de dépôt est d'environ 6,9. Les échantillons du verre ITO ont été découpés en morceaux de 1 cm x 2cm, qui ont ensuite été trempés dans de l'acétone pendant 5 min pour laver tous les contaminants de la surface, ensuite l'eau dé-ionisée a été utilisée pour rincer le verre ITO pour 15 min. La solution de dépôt a été agitée par un barreau magnétique en téflon sur une plaque chauffante au cours de dépôt. Après le dépôt, les films qui en résultent de couleur brune ont été rincés plusieurs fois à l'eau dé-ionisée et puis séchés pendant différents temps 1h, 3h 5h, à 300°C sous air.



Figure II-2 : procédé d'électrodéposition de NiO sur ITO.

II-3. Caractérisation du dépôt d'oxyde de nickel

II-3-1 Etude de la morphologie par Microscope électronique à balayage (MEB)

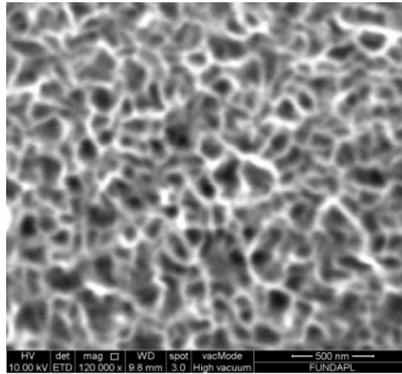


Figure II-3 : La morphologie de la surface du film déposé sur le substrat De ni à potentiels : 1,1 V. La solution de dépôt se composait de 0,13 M acétate de sodium, 0,13 M de sulfate de nickel et le sulfate de sodium 0,1M. Le pH du revêtement solution était d'environ 6,9. Le film a été recuit à 300°C pendant 1 h.

L'analyse microscopique au MEB effectuée sur les films de NiO de pH 6.9 déposés sur un substrat du nickel après traitement thermique, montre une morphologie poreuse et composé des nano feuilles interconnectés.

II-3-2 Caractérisation par Spectrophotométrie UV-VIS

La figure II-4 présente le spectre de transmission mesuré sur une couche d'oxyde de nickel NiO déposée sur un substrat en verre.

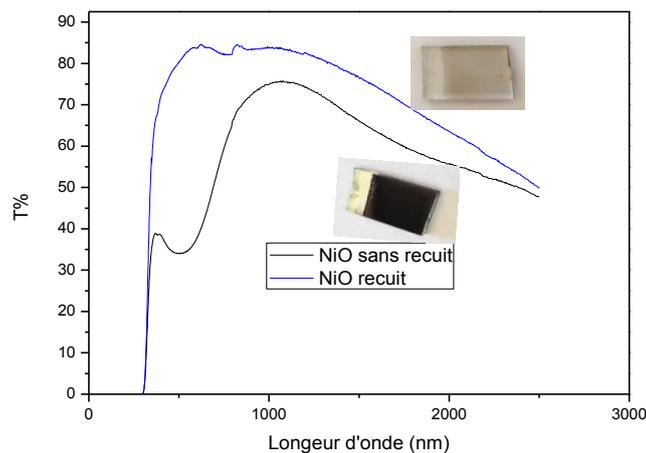


Figure II-4 : Spectre de transmission de la couche d'oxyde de nickel NiO électrodéposée sur ITO.

On observe une transmission de la couche de NiO de l'ordre de 75% et 85% avant recuit et après recuit respectivement.

Calcul du gap optique

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc [4], où E_g est relié au coefficient d'absorption par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g)$$

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, la valeur du gap optique E_g .

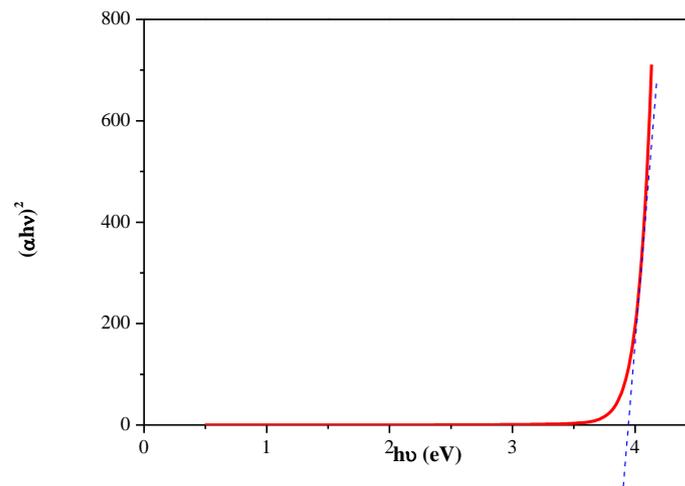


Figure II-5 : Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

L'extrapolation nous a permis de mesurer la largeur de la bande interdite $E_g = 3,9 \text{ eV}$ (voir figure II-5). Ce qui est bien en accord avec les valeurs déjà observées par d'autres auteurs ($E_g = 3,4\text{-}4,3 \text{ eV}$) [5].

II-4. Etude de comportement des couches NiO dans la solution H₂SO₄, 0.1M

Le comportement à la corrosion de la couche NiO a été caractérisé dans une solution H₂SO₄, 0.1M à température ambiante.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes, qui sont immergées dans un électrolyte. Une électrode au calomel saturée (SCE) a été utilisée comme électrode de référence. L'électrode de travail est les films minces NiO revêtus sur ITO. La contre-électrode est une grille de platine. L'électrolyte était une solution de H₂SO₄ 0,1M. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le chapitre III.

Références II

[1] D. Tench, L.F. Warren, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 869

[2] M.S. Wu, C.H. Yang, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 033109.

[3] D. Tench, L.F. Warren, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 869

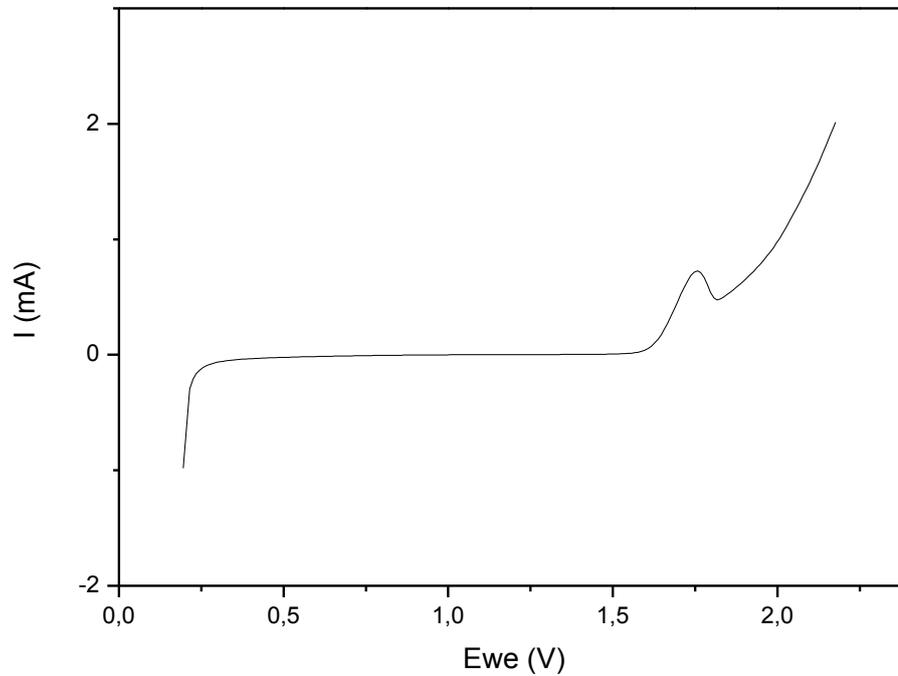
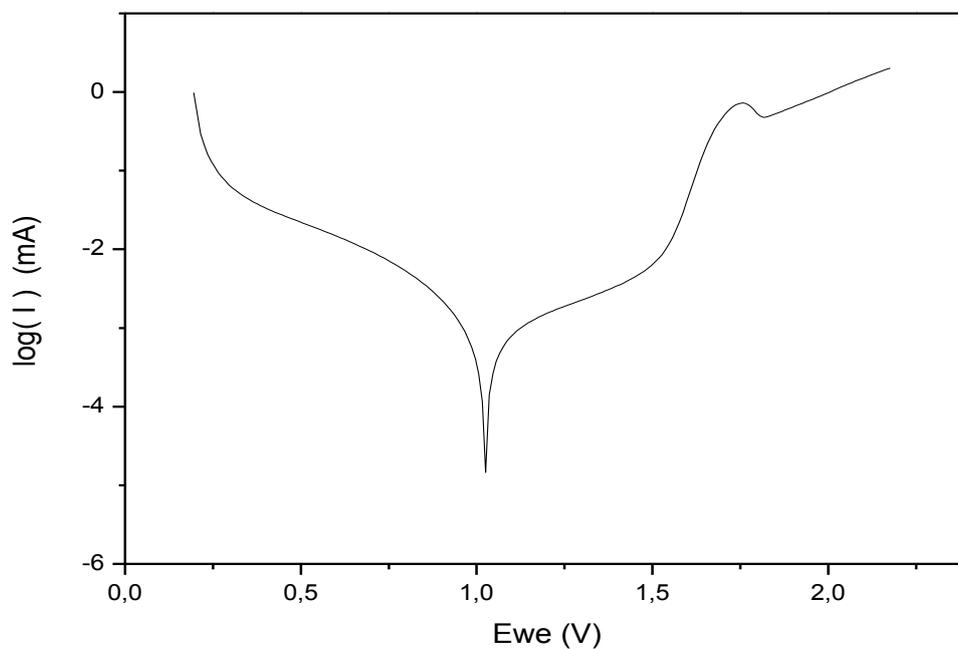
[4] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol, 569 (1972), 8-10

[5] Michael D. Irwin, D. Bruce Buchholz, Alexander W. Hains, Robert P. H. Chang, and Tobin J. Marks. p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. PNAS /February 26, 2008 / vol. 105 / no. 8 / p 2785.

Chapitre III :



Résultats et Discussion

III-1 Etude de comportement des couches NiO dans la solution H₂SO₄, 0.1M**E1- NiO sans recuit- 0.1M H₂SO₄, 25°C****Figure****III-1** : Courbe $I = f(E)$ échantillon 1 : sans recuit Ni(OH)₂ / ITO.**Figure III-2** : Courbe $\log |I| = f(E)$ échantillon 1 : sans recuit Ni(OH)₂ / ITO.

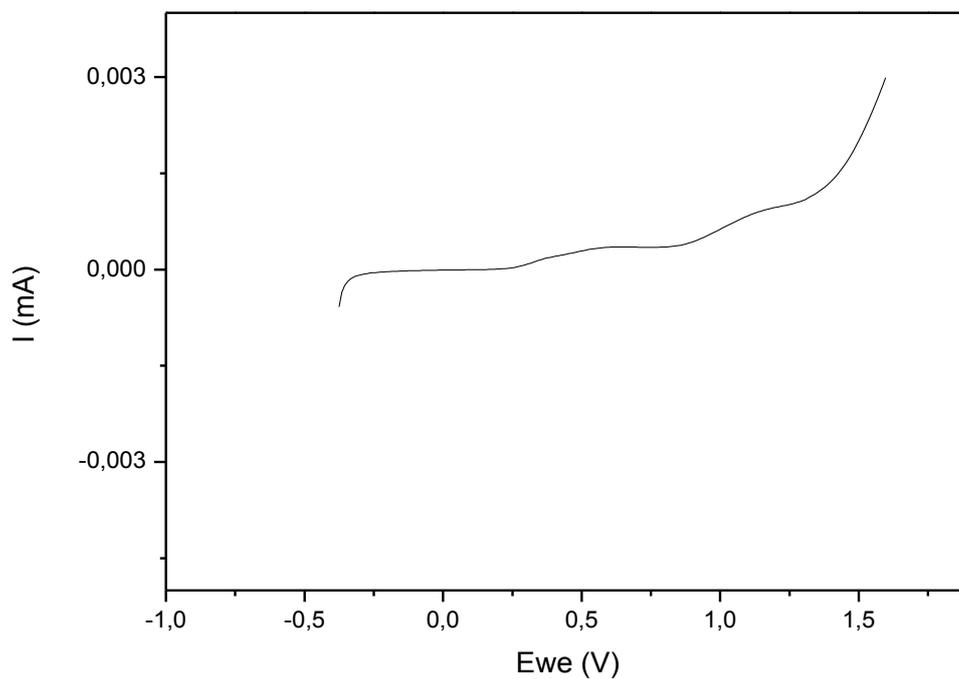
E2- NiO recuit 1h à 300°C - 0.1M H₂SO₄

Figure III-3 : Courbe $I = f(E)$ échantillon 2 : NiO (recuit 1 h à 300°C) / ITO.

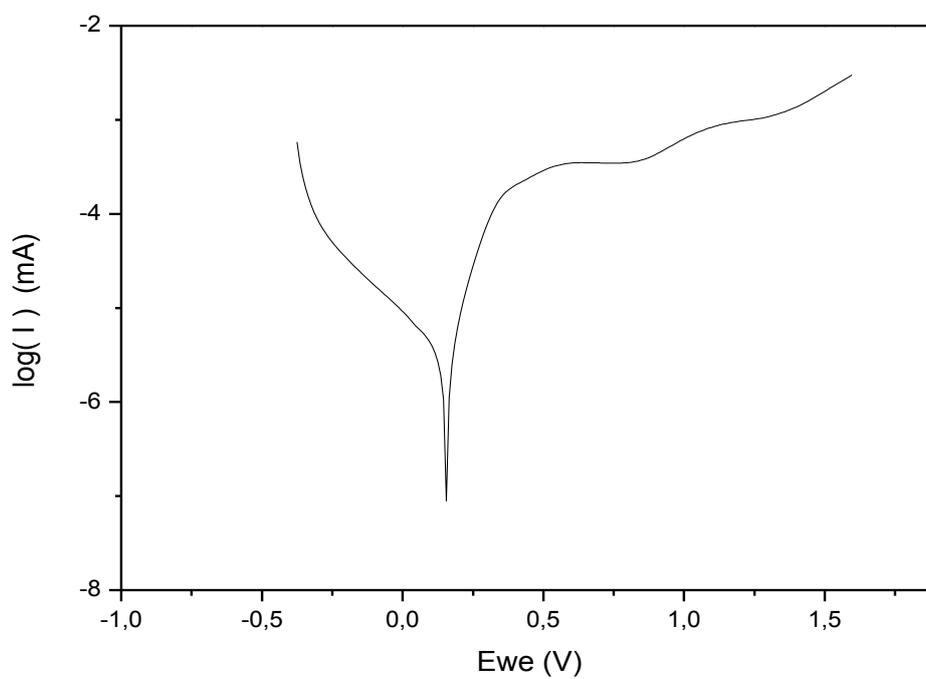


Figure III-4 : Courbe $\log |I| = f(E)$ échantillon 2 : NiO (recuit 1 h à 300°C) / ITO.

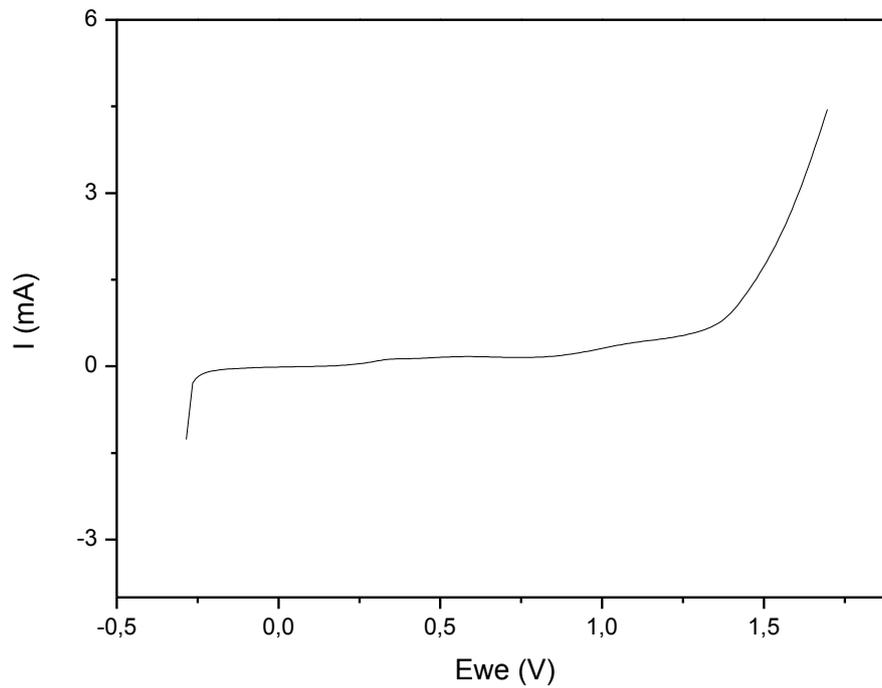
E3- NiO recuit 3h à 300°C - 0.1M H₂SO₄

Figure III-5 : Courbe $I = f(E)$ échantillon 3 : NiO (recuit 3 h à 300°C) / ITO

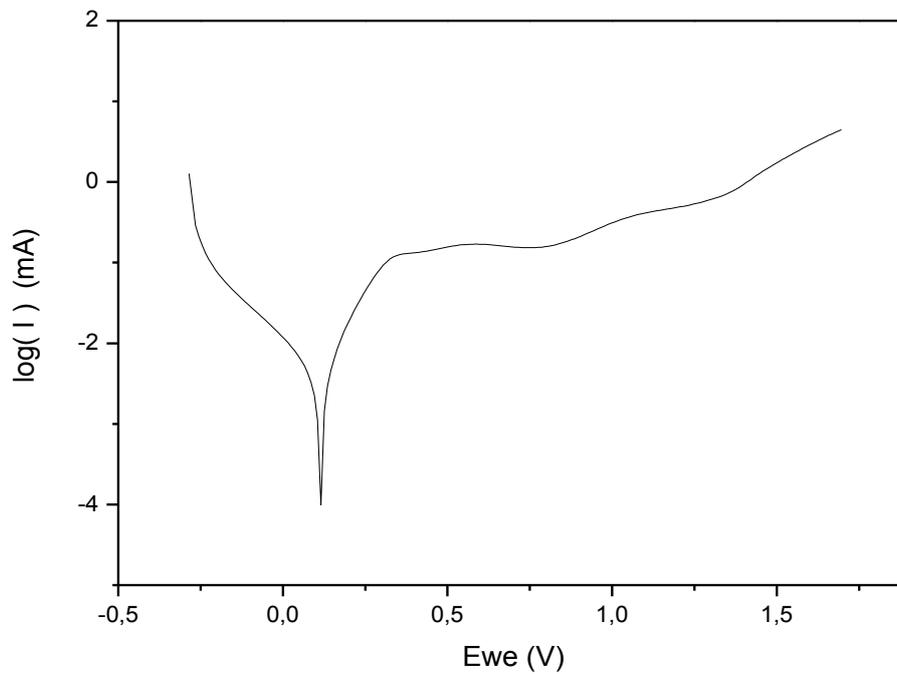


Figure III-6 : Courbe $\log |I| = f(E)$ échantillon 3 : NiO (recuit 3 h à 300°C) / ITO.

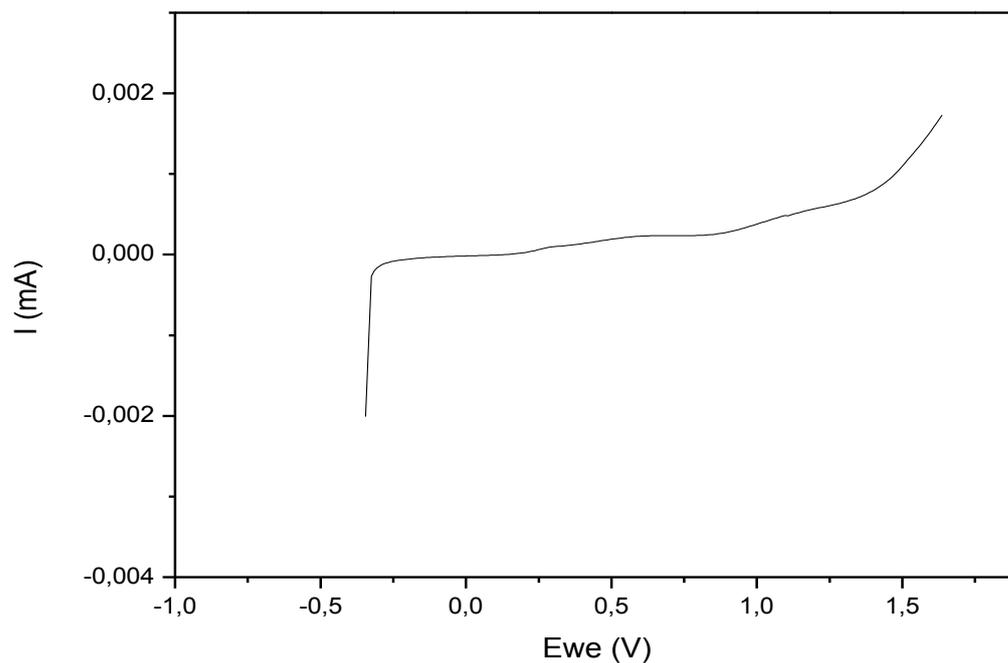
E4- NiO recuit 5h à 300°C - 0.1M H₂SO₄

Figure III-7 : Courbe $I = f(E)$ échantillon 4 : NiO (recuit 5 h à 300°C) / ITO.

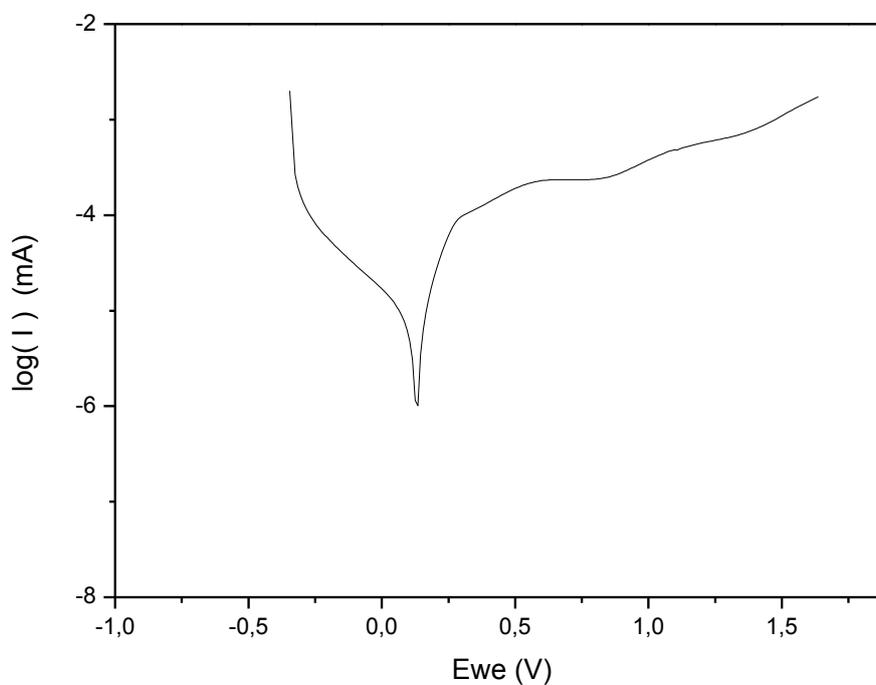


Figure III-8 : Courbe $\log |I| = f(E)$ échantillon 4 : NiO (recuit 5 h à 300°C) / ITO.

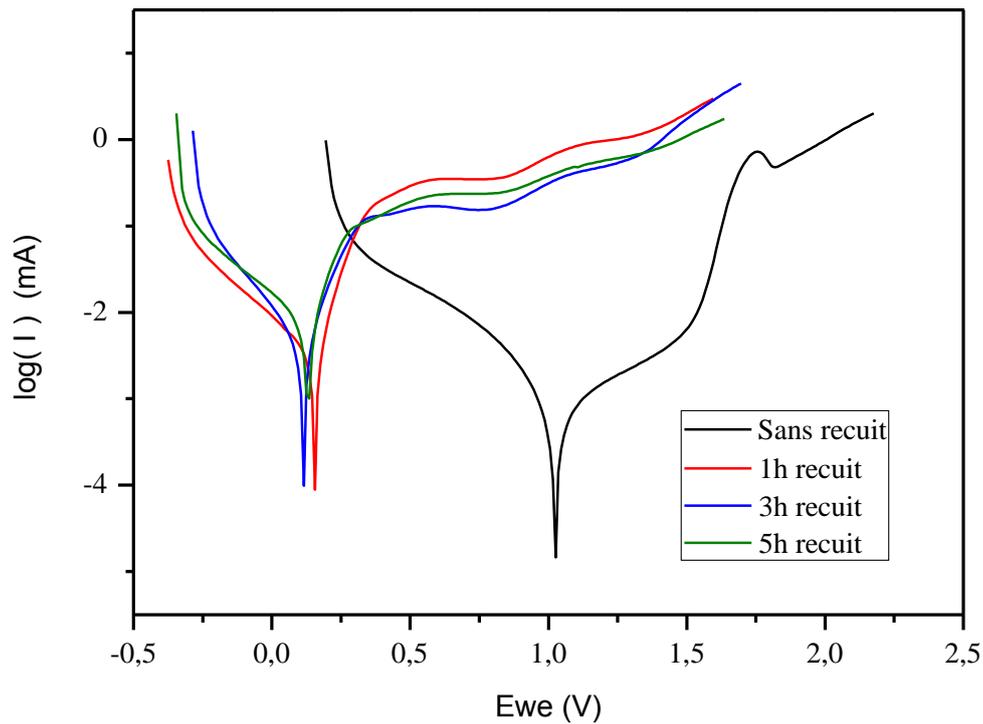


Figure III-9 : Courbe $\log |I| = f(E)$ des quatre échantillons avec différents temps de recuit.

A l'aide du logiciel EC-Lab liée au potentiostat/galvanostat VMP3 biologic, et grâce aux fonctions nommées « Tafel fit » et « Rp fit », les paramètres de corrosion tel que le potentiel de corrosion E_{corr} , le courant de corrosion I_{corr} , β_a et β_c sont calculés. Les résultats sont récapitulés dans le tableau III-1.

Exemple de calcul :

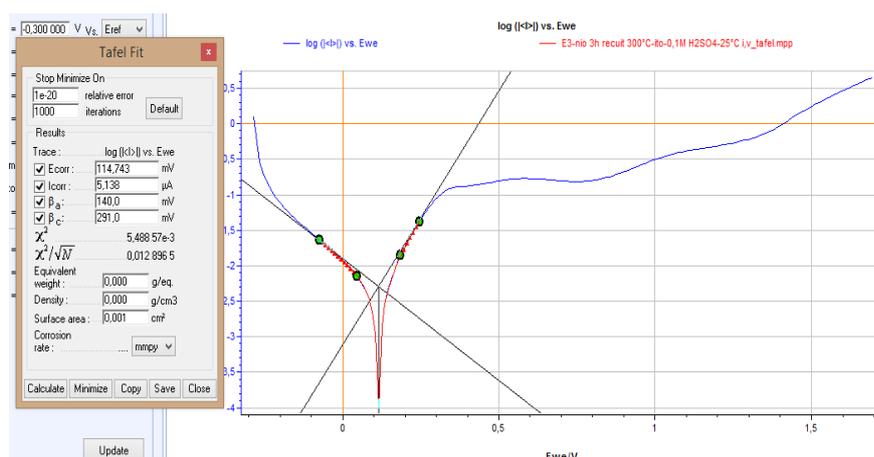


Figure III-10 : La fonction « Tafel fit » à l'aide du logiciel EC-Lab (Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel).

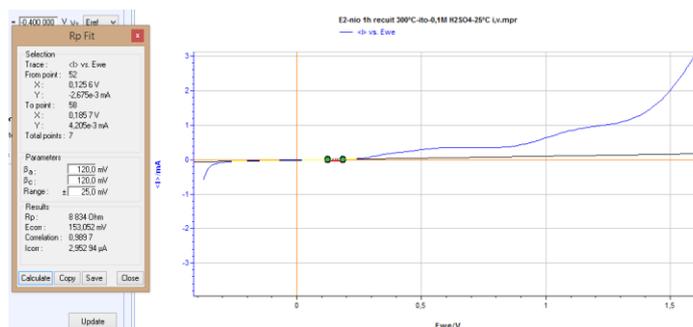


Figure III-11 : La fonction « R_p fit" à l'aide du logiciel EC-Lab.

Tous les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

Temps et T° de recuit	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μ A)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (Ohm)
Sans recuit	1 029,256	0,543	373,2	214,5	108922,970
1 h à 300 °C	156,426	5,115	125,7	637,5	8913,280
3 h à 300 °C	114,754	5,741	152,9	320,8	7831,717
5 h à 300 °C	130,784	22,205	234,3	7 800,7	4448,107

Tableau III-1 : Tableau récapitulatif des paramètres de corrosion calculés par EC-Lab.

Les figures III-12, III-13 et III-14 présentent les variations de potentiel de corrosion, de courant de corrosion et de la résistance à la polarisation respectivement en fonction du temps de recuit (à 300°C sous air).

III-2 Variation de potentiel de corrosion

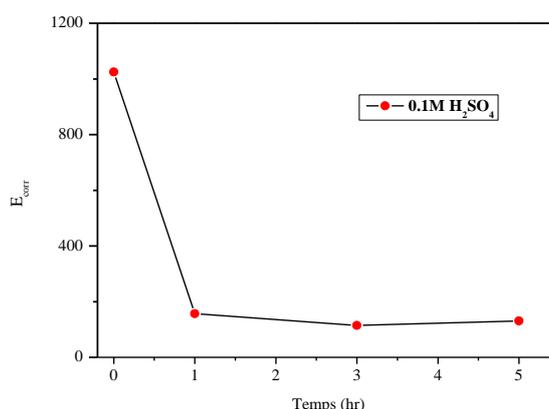


Figure III-12 : Variation de potentiel de corrosion en fonction du temps de recuit.

Nous remarquons que le potentiel de corrosion diminue en augmentant le temps de recuit, l'échantillon qui n'a pas subi de recuit présente la plus grande valeur de potentiel de corrosion.

III-3 Variation de courant de corrosion

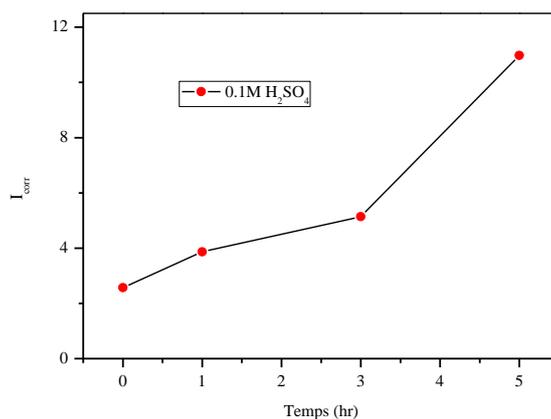


Figure III-13 : Variation de courant de corrosion en fonction du temps de recuit.

Nous remarquons que le courant de corrosion augmente en augmentant le temps de recuit.

III-4 Variation de la résistance de polarisation

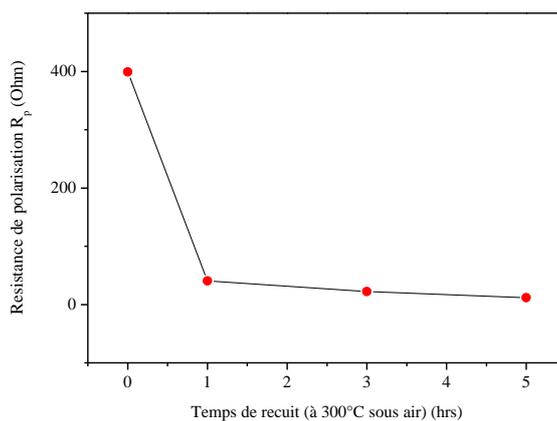


Figure III-14 : Variation de la résistance de polarisation en fonction du temps de recuit.

La résistance de polarisation diminue en augmentant le temps de recuit.

Conclusion et perspectives

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'échantillon amorphe (sans recuit) présente la meilleure résistance à la corrosion. Une cristallisation partielle ou complète de la couche NiO (recuit) altère la résistance à la corrosion.

En perspectives, l'étude de comportement de la couche dans différentes solutions et dans un environnement gazeux, ainsi que le calcul de la durée de vie approximative de la couche NiO.