

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

THEME

**Caractérisation électrochimique et morphologique de dépôt des
nanoparticules de bismuth**

Présenté par : **DEHAK Madjid** le 05 /10/ 2020, devant le Jury composé de :

<i>BEN MOUHOUB Chabha</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>BOUDINAR Salem</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Encadreur</i>
<i>REKEB Leyla</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou
Faculté des sciences
Département de chimie



Laboratoire de Physique
et Chimie des Matériaux



MEMOIRE DE MASTER

SPECIALIE : CHIMIE

OPTION: CHIMIE-PHYSIQUE

**Caractérisation électrochimique et morphologique de dépôt des
nanoparticules de bismuth**

Présenté par : DEHAK Madjid le 05 /10/ 2020, devant le Jury composé de :

<i>BEN MOUHOUB Chabha</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>BOUDINAR Salem</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Encadreur</i>
<i>REKEB Leyla</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je remercie en premier lieu DIEU de m'avoir donné le courage et la patience pour réaliser et finir ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon encadreur, Monsieur Salem Boudinar, Maître de conférences classe B (MCB) à l'UMMTO, pour m'avoir initié à la recherche et m'avoir encadré tout au long de ce mémoire en me faisant partager toute son expérience. Je le remercie pour ses conseils en électrochimie et ses encouragements. Sa gentillesse et son aide qui m'ont permis de finir cette étude.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, mes sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à tout mon entourage, en particulier, mes grand-parents, ma famille, surtout mes parents, pour leur éternel soutien et affection, qui m'ont permis d'en arriver jusque-là.

Aussi je dédie à tous mes amis en particulier, une personne, qui essaie toujours de me remonter le moral et me soutient dans tout ce que j'entreprends.

À tous ceux que j'ai connus qui m'ont aidé et soutenus. À tous mes camarades de la promotion 2020 et à tous les étudiants de chimie physique.

Madjid

Table des Matières

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

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction.....	2
I.2. Généralités sur le bismuth	2
I.2.1. Propriétés cristallographiques.....	2
I.2.2. Propriétés électroniques.....	3
I.2.3. Propriétés optiques.....	3
I.3. La chimie de bismuth.....	5
I.4. Dépôt électrochimique.....	6
a. transfert de matière.....	6
b. transfert de charge	6

Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation

II.1. Introduction.....	8
II.2. Technique d'élaboration.....	8
II.2.1. Electrodeposition.....	8
a. Principe.....	8
b. Montage expérimental utilisé.....	9
II.3. Techniques de caractérisation.....	10
II.3.1. Techniques électrochimiques.....	11
II.3.2. Techniques physiques.....	13

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	15
III.2. Préparation des échantillons.....	15
III.3. Préparation des solutions.....	15
III.4. Caractérisation électrochimique.....	16
III.4.1. Caractérisation voltampérométrique.....	16
a. Effet du pH de la solution.....	16
b. Effet de la concentration des ions métalliques.....	18
III.4.2. Caractérisation chronoampérométrique.....	19
a. Effet du pH de la solution.....	19
b. Effet de la concentration des ions métalliques.....	21

III.5. Mécanisme de formation et de croissance des nanoparticules de bismuth.....	22
III.6.Caractérisation morphologique.....	25
III.6.1.Etude en fonction de la concentration.....	25
III.6.2. Etude en fonction du pH de la solution.....	26
III.6.3. Etude en fonction du temps de dépôt.....	27
III.7. Cinétique de formation et de croissance des nanoparticules de bismuth.....	28
Conclusion générale	30
Références bibliographiques	31

Liste de tableaux et figures

Chapitre I : Etude bibliographique

❖ Les figures

Figure I.1: Structure cristalline du bismuth : maille primitive rhomboédrique (pointillé vert) maille conventionnelle hexagonale (pointillé rose).....	3
Figure I.2: Spectre UV-Visible des nanoparticules de bismuth électrodéposées sur une surface de cuivre.....	4
Figure I.3: Diagramme E-pH du système bismuth-eau à 25°C	5
Figure I.4 : Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge	7

Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation

❖ Les figures

Figure II.1: Schéma du montage expérimental utilisé pour l'électrodéposition.	9
Figure II.2 : Photographie des pastilles de cuivre utilisées pour le dépôt des nanoparticules de bismuth.	10
Figure II.3: Exemple d'une voltammétrie cyclique d'une espèce redox.	11
Figure II.4: Courbe courant-temps caractéristique d'une croissance 3D limitée par diffusion.....	12
Figure II.5: Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) (ESEM Philips XL30).....	14

Chapitre III : Résultats et discussions

❖ Les figures

Figure III.1 : Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth en fonction du pH. $V_b=20\text{mV/s}$, $[\text{Bi}^{3+}] = 0.001\text{M}$	17
Figure III.2 : Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth en fonction de la concentration des ions Bi^{3+} . $V_b=20\text{mV/s}$, $\text{pH}=2$	19
Figure III.3: Courbes courant-temps de dépôt des nanoparticules de Bi à différents pH.	20
Figure III.4: Courbes courant-temps de dépôt des nanoparticules de Bi à différentes concentrations de l'ion Bi^{3+}	21
Figure III.5 : Comparaisons des courbes chronoampérometriques normalisées avec le modèle 3D de Scharifker et Hills. (a) différents pH, (b) différentes concentrations.....	24
Figure III.6 : Images MEB de dépôt de nanoparticules de bismuth obtenues à différentes concentrations en ions Bi^{3+}	25
Figure III.7 : Images MEB de dépôt de nanoparticules de bismuth obtenues à différents pH.	26
Figure III.8 : Images MEB de dépôt des nanoparticules de bismuth sur un substrat de cuivre à différents temps. $E=-0.2\text{ V/ECS}$, $C=0.001\text{M}$, $\text{pH}=2$.(a) $t=2.5\text{s}$,(b) 5s , (c) 10s , (d) 15s , (e) 20s , (f) 25s	27
Figure III.9 : Evolution du nombre de nucléis de bismuth en fonction du temps.	28

❖ Les tableaux

Tableau III.1 : composition du bain électrolytique utilise pour le dépôt du bismuth.....	15
--	----

Introduction générale

Ces dernières années, l'intérêt porté aux matériaux de taille nanométrique n'a cessé de croître. Cette caractéristique dimensionnelle offre à ces matériaux des propriétés physiques améliorées avec des comportements différents comparés aux mêmes matériaux à l'état massif, trouvant ainsi de diverses et de nouvelles applications technologiques.

En effet, à cette échelle très réduite les propriétés magnétiques, optiques et catalytiques des nanoparticules sont liées principalement à leurs tailles et à leurs formes. Parmi ces nanomatériaux, les nanoparticules de métaux nobles telle que l'or et l'argent et moins nobles comme le cuivre et le bismuth, ...etc.

Dans ce mémoire notre choix s'est porté sur la synthèse des nanoparticules de bismuth par voie électrochimique.

Les nanoparticules de bismuth (Bi) présentent un comportement optique remarquable caractérisé notamment par le phénomène de résonance plasmon de surface localisée (LPSR). Ce phénomène se manifeste par une forte absorption de la lumière dans le spectre UV/visible du matériau. Cette propriété dépend de la morphologie, de la taille des particules et de leur environnement immédiat.

Dans ce contexte, des efforts considérables ont été consacrés pour le développement et l'obtention des nanoparticules de caractéristiques contrôlées.

Le présent manuscrit comporte trois chapitres:

Le **premier chapitre** présente quelques généralités sur le bismuth.

Le **deuxième chapitre** est consacré à la description des techniques d'élaborations et de caractérisations utilisées dans ce travail.

Dans le **troisième chapitre**, nous présenterons les différents résultats obtenus et leurs discussions.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction

Les nanoparticules (NPs) métalliques sont des agrégats d'atomes, ayant des dimensions de l'ordre de 1 à 100 nm. L'étude de la taille, de la forme, et de l'organisation des nanoparticules révèle des modifications importantes des propriétés chimiques et physiques telle que la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR). Les nanoparticules ont une très forte proportion d'atomes en surface due à leurs faibles tailles. Pour cette raison leurs propriétés physicochimiques sont modifiées et différent très souvent de celles caractérisant le même métal à l'état massif. Elles sont utilisées dans divers secteurs technologiques importants faisant intervenir l'optique, le magnétisme et l'électronique. Durant ces dernières années, les nanoparticules métalliques, ont fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales.

Dans ce mémoire de master, nous nous sommes intéressés au dépôt de nanoparticules de bismuth sur un substrat en cuivre.

I.2. Généralités sur le bismuth

Le bismuth est un élément chimique à reflet rougeâtre brillant, lourd, dur et cassant. Il est obtenu à partir de son minerai (le bismute). Le bismuth de symbole Bi et de numéro atomique 83 figure dans le tableau de Mendeleïev entre le plomb et le polonium.

I.2.1. Propriétés cristallographiques

Le bismuth cristallise dans une structure rhomboédrique typique à celle des semi-métaux du groupe V. Le groupe d'espace de cette structure est $R\bar{3}m$.

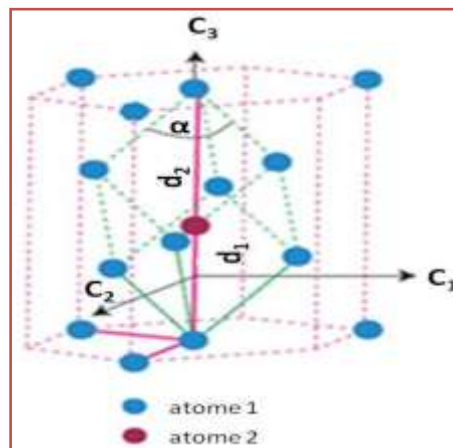


Figure I.1 : Structure cristalline du bismuth : maille primitive rhomboédrique (pointillé vert) maille conventionnelle hexagonale (pointillé rose) [1].

La maille rhomboédrique est une maille primitive avec 2 atomes par maille (Fig.I.1, trait en vert). Au regard de la maille conventionnelle, celle-ci a une forme hexagonale ($a = b = 4,5332 \text{ \AA}$ et $c = 11,7967 \text{ \AA}$) et comporte 6 atomes par maille (Fig.I.1, trait rose en pointillé) [1].

I.2.2. Propriétés électroniques

La structure électronique de bismuth correspond à $[\text{Xe}] (4f)^{14} (5d)^{10} (6s)^2 (6p)^3$. Du point de vue électrique le bismuth fait partie des éléments semi-métalliques à faible gap, caractérisés par un très petit nombre de charges libres. Cette caractéristique présente des propriétés physiques particulières qui le diffèrent des autres métaux et des semiconducteurs. Ceci provient du fait que la bande de conduction et la bande de valence de ce solide (Bi) se recouvrent peu [2]. Selon la littérature l'énergie de gap de bismuth (E_g) varie de 15 à 36 meV à 0 et à 300K, respectivement [3] et l'énergie de Fermi (E_F) passe, respectivement de 26 à 56 meV à 0 et à 300 K [4].

I.2.3. Propriétés optiques

Les nanoparticules de Bi présentent des propriétés optiques très intéressantes en raison des effets de confinement quantique des électrons. En effet, l'excitation optique d'électrons libres dans les nanoparticules de Bi donne lieu au phénomène de résonance

plasmonique de surface localisée, qui peut entraîner une forte absorption optique résonnante d'ondes lumineuses. La Figure ci-dessous montre le spectre d'absorption UV-Visible des nanoparticules de bismuth [5].

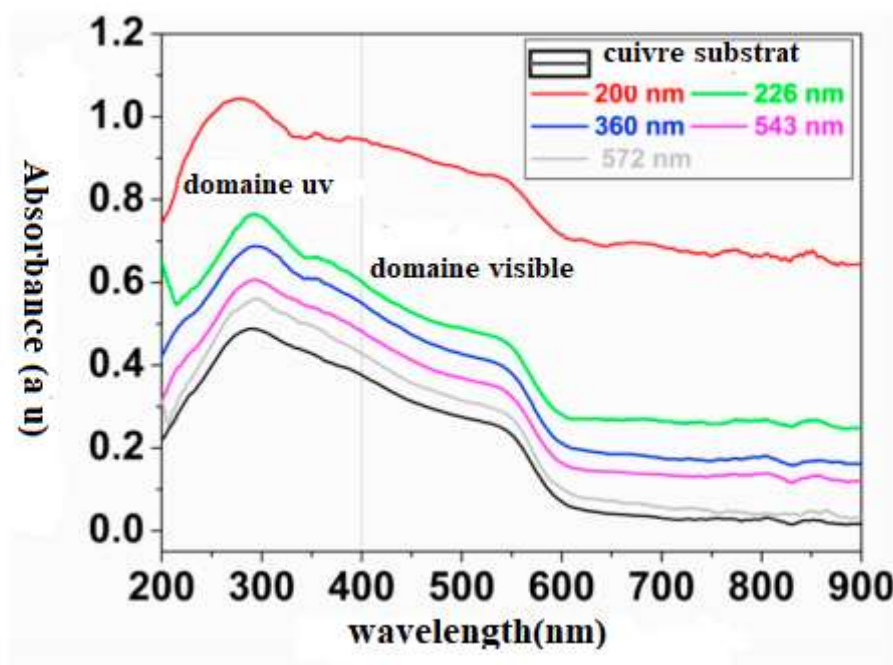


Figure 1.2: Spectre UV-Visible des nanoparticules de bismuth électrodéposées sur une surface de cuivre [5].

Le résultat obtenu par Boudinar et al. [5] montre clairement la présence de deux bandes d'absorption; la première bande à forte absorption à 280 nm dans la gamme de longueurs d'onde UV et la deuxième bande d'absorption de plus faible intensité apparaît autour de 550 nm dans le domaine visible. L'augmentation des intensités des pics d'absorption lorsque la taille des nanoparticules de bismuth diminue peut être attribuée simultanément à la modification de la constante diélectrique de Cu en présence de nanoparticules de Bi et à la contribution du pic d'absorption des plasmon de surface des nanoparticules de Bi [6].

I.3. La chimie de bismuth

Le bismuth se présente en solution sous forme d'espèce de degrés d'oxydation (+III) et (+V), dont le degré le plus stable est (+III).

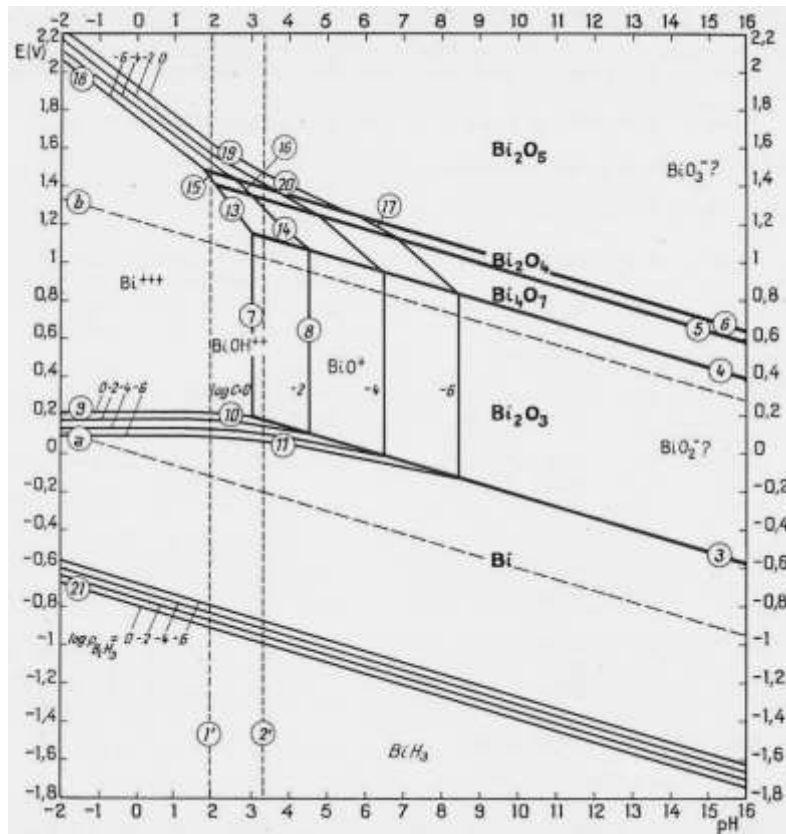


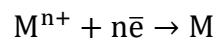
Figure I.3: Diagramme E-pH du système bismuth-eau à 25°C [7].

Comme le montre le diagramme d'équilibre E-pH ci-dessus, le bismuth apparaît comme un élément stable en milieu aqueux avec la formation d'ions Bi^{3+} , BiOH^{2+} et BiO^+ en fonction du pH. Par contre en milieu très acide le bismuth se présente sous forme d'espèce dissoute de degré d'oxydation (+III).

Pour maintenir les espèces Bi^{3+} en solution et éviter la précipitation du bismuth, il est nécessaire de travailler en milieu suffisamment acide ($\text{pH} \leq 2$). Par contre, le bismuth est très peu soluble en milieu neutre ou basique. Pour maintenir cette forme en milieu non acide, il est nécessaire de travailler en milieu complexé.

I.4. Dépôt électrochimique

L'électrodéposition est une technique de dépôt électrochimique qui consiste à réduire les espèces électroactives présentes en solution pour les déposer sur un substrat. Plusieurs modes de polarisation existent (mode galvanostatique, mode potentiostatique). Ces modes s'appliquent soit de manière continue ou pulsée. La polarisation de l'électrode avec un courant ou un potentiel provoque la migration des ions métalliques vers l'électrode de travail (le substrat), par la suite l'ion métallique M^{n+} se réduit par les électrons fournis par la cathode qui se dépose sur cette dernière sous forme de métal M selon la réaction électrochimique suivante :



L'électrodéposition est un processus électrochimique qui fait intervenir plusieurs étapes élémentaires qui sont décrites comme suite :

a. Transfert de la matière

Le passage des espèces électroactives de la solution vers l'électrode est assuré par :

-**La migration:** les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

- **La diffusion:** les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration à l'interface électrode-électrolyte (plein bain). Ce gradient résulte de la consommation des espèces ioniques à la cathode.

- **La convection:** elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique... etc.

b. Transfert de charge

Le transfert de charge est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double couche électrochimiques. Les ions présents dans la double couche électrochimique se déplacent directement vers la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent puis se déchargent pour former des atomes sur la

surface de l'électrode. La vitesse globale de décharge est fortement dépendante de toutes les réactions élémentaires. La figure (I.8) schématise les différentes étapes relatives au transfert de charge [8].

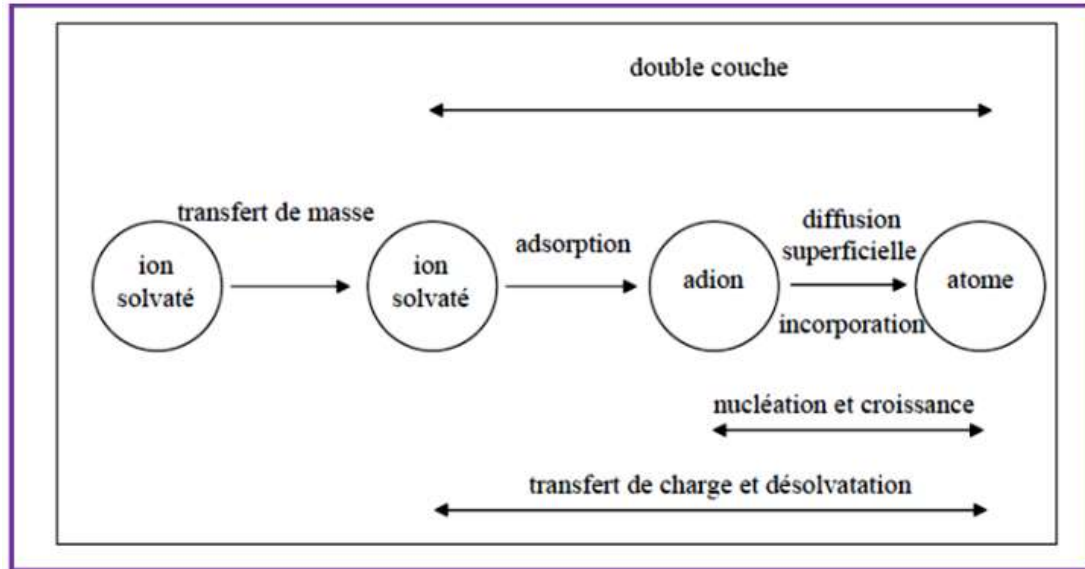


Figure I.4 : Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge [8].

Chapitre II :
Techniques d'élaboration et
de caractérisation

II.1. Introduction

La surface active des matériaux joue un rôle très important lors de la fabrication et de l'utilisation de ce dernier. En effet, les propriétés physiques d'un matériau (électriques, optiques, magnétiques,...) sont liées directement aux propriétés physico-chimiques des surfaces et à la méthode d'élaboration. Donc, il est important de les analyser pour connaître leurs caractéristiques physico-chimiques.

Dans ce chapitre, nous décrivons brièvement les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation que nous avons utilisée dans notre travail, en mettant un point sur l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir. Notre étude est orientée vers les caractérisations électrochimiques et morphologiques (forme, homogénéité, tailles des grains).

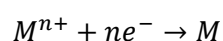
II.2. Technique d'élaboration

Dans notre travail, les différents dépôts ont été préparés par la méthode électrochimique (électrodéposition).

II.2.1. Electrodéposition

a-Principe

L'électrodéposition est une technique simple. Son principe consiste à réduire les ions métalliques M^{n+} présents en solution afin d'avoir un dépôt sur le substrat par polarisation électrique. La polarisation électrique des électrodes provoque une migration des ions métalliques de la solution vers le substrat. Par la suite, les ions métalliques (M^{n+}) seront neutralisés par les électrons fournis par la cathode pour former une couche métallique(M) sur le substrat.



b-Montage expérimental utilisé

Le dispositif expérimental utilisé pour le dépôt de bismuth est composé d'un potentiostat/galvanostat AUTOLAB de type PGSTAT30 et d'une cellule classique à trois électrodes. L'ensemble est piloté à l'aide d'un micro-ordinateur en utilisant le logiciel **GPES** (Figure II.1).

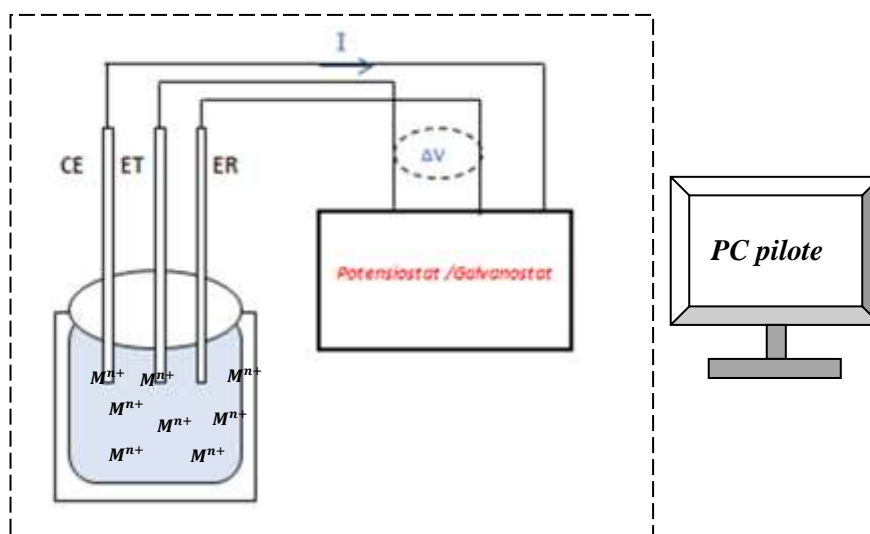


Figure II.1: Schéma du montage expérimental utilisé pour l'électrodéposition.

- Potentiostat/galvanostat

Un potentiostat /galvanostat est l'appareil requis pour contrôler une cellule à trois électrodes et exécuter la plupart des expériences électrochimiques.

Le potentiostat mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (Réf) d'une cellule à trois électrodes, fait passer un courant I dans la cellule par l'intermédiaire de la contre électrode (CE).

- Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques sont effectuées à l'aide d'une cellule classique en verre à trois électrodes, de volume de 150 ml, à double paroi qui permet de travailler à une température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté. La cellule dispose de cinq orifices, dont trois servent pour l'entrée des trois électrodes qui sont immergées dans une solution contenant les ions métalliques à déposer. Les deux entrées restantes sont réservées à l'entrée et à la sortie du gaz, d'où la possibilité de travailler sous un flux d'un gaz inerte (N_2).

- Electrodes

La cellule électrochimique que nous avons utilisée comporte trois électrodes : une électrode de travail (Cu) sur laquelle s'effectue le dépôt électrochimique de bismuth, une électrode de référence au calomel saturé en KCl(ECS) (par rapport à elle est mesuré le potentiel) et une contre électrode (un fil de platine) qui permet le passage du courant.



Figure II.2: Photographie des pastilles de cuivre utilisées pour le dépôt des nanoparticules de bismuth.

II.3. Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques de caractérisation tant électrochimiques que physiques sont utilisées dans ce mémoire de master autant que électrochimiques et physiques.

II.3.1. Techniques électrochimiques

- Voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique)

La voltammétrie cyclique (CV) est une technique de caractérisation électrochimique dans laquelle le courant résultant des réactions électrochimiques est enregistré suite à une variation continue du potentiel de l'électrode de travail. Dans cette technique le potentiel varie à vitesse constante, de façon répétée ou non entre deux bornes, appelées potentiels d'inversion. On appelle cycle, un aller-retour entre les deux bornes. Le résultat est présenté souvent en traçant la réponse en courant en fonction du potentiel $I=f(E)$.

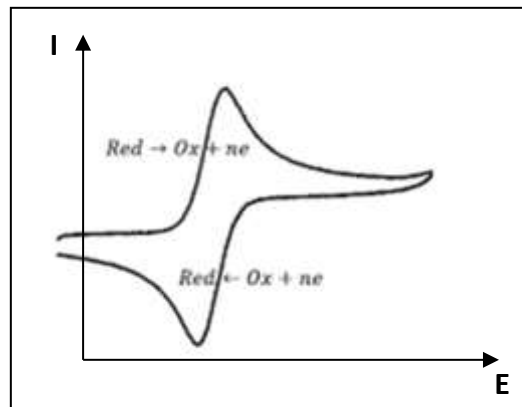


Figure II.3: Exemple d'une voltammétrie cyclique d'une espèce redox.

L'intérêt principal de la voltammétrie cyclique réside dans le fait qu'elle permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire à l'interface (oxydation; réduction...) par le contrôle du potentiel de l'électrode de travail. Elle permet également d'apporter des informations sur la réversibilité des systèmes et la rapidité des réactions.

- Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui fait partie des techniques transitoires. Son principe, consiste à imposer un potentiel à l'électrode de travail et à enregistrer la réponse en courant en fonction du temps. La courbe obtenue est appelée chronoampérogramme. Dans notre travail, la chronoampérométrie est utilisée pour le dépôt des nanoparticules de bismuth, suite aux informations obtenues à partir de l'étude voltampérométrique.

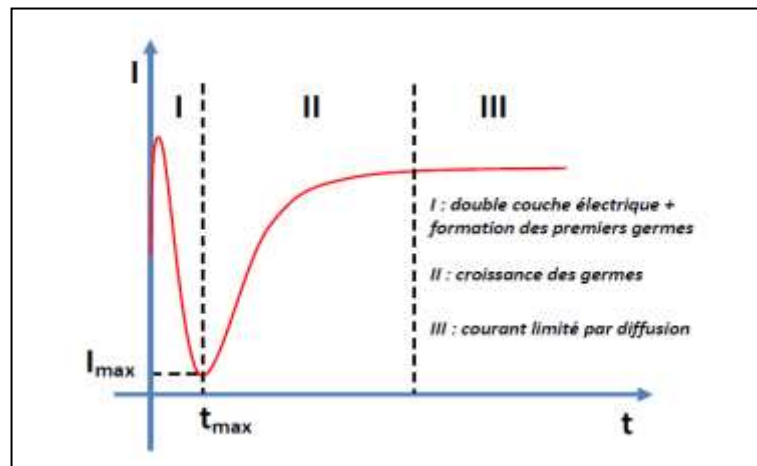


Figure II.4: Courbe courant-temps caractéristique d'une croissance 3D limitée par diffusion [9].

Cette courbe peut être divisée en trois régions différentes :

Région I : correspond à la décharge de la double couche électrique et à la formation des premiers germes.

Région II : croissance des premiers germes.

Région III : courant limiter par la diffusion des ions métalliques à travers la solution (loi de Cottrell). Cette région est caractérisée par une baisse de courant qui est due à la diminution des sites actifs et de la concentration des espèces électroactives dans la zone interfaciale. Notons qu'au niveau de cette région, le processus de croissance de dépôt est régi par diffusion dont le courant satisfait l'équation de Cottrell écrite ci-dessous :

$$I(t) = zFSc \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

Où:

- **I** : courant (A) ;
- **t** : temps (s) ;
- **z** : nombre d'électrons échangés (mol)
- **F** : constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹)
- **S** : surface de l'électrode (cm²) ;
- **c** : concentration interfaciale (mol.cm⁻³)
- **D** : coefficient de diffusion (cm².s⁻¹)

II.3.2. Techniques physiques

- *Microscopie électronique à balayage*

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique physique du vide qui permet d'avoir des images de haute résolution de la surface des échantillons analysés. Les informations acquises par cette technique sont principalement liées à la topographie de la surface et à l'analyse chimique des éléments présents à l'aide de la microanalyse X (EDX). Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction d'électrons produit par un filament avec la surface à analyser. Suit à cette interaction plusieurs émissions auront lieu comme les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les photons X qui seront récoltées par les différents détecteurs du MEB afin d'avoir une image MEB ou un spectre EDX. Le microscope électronique à balayage utilisé est celui de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou de type Philips ESEM XL 30 à filament de tungstène couplé à un système complet de la microanalyse X.

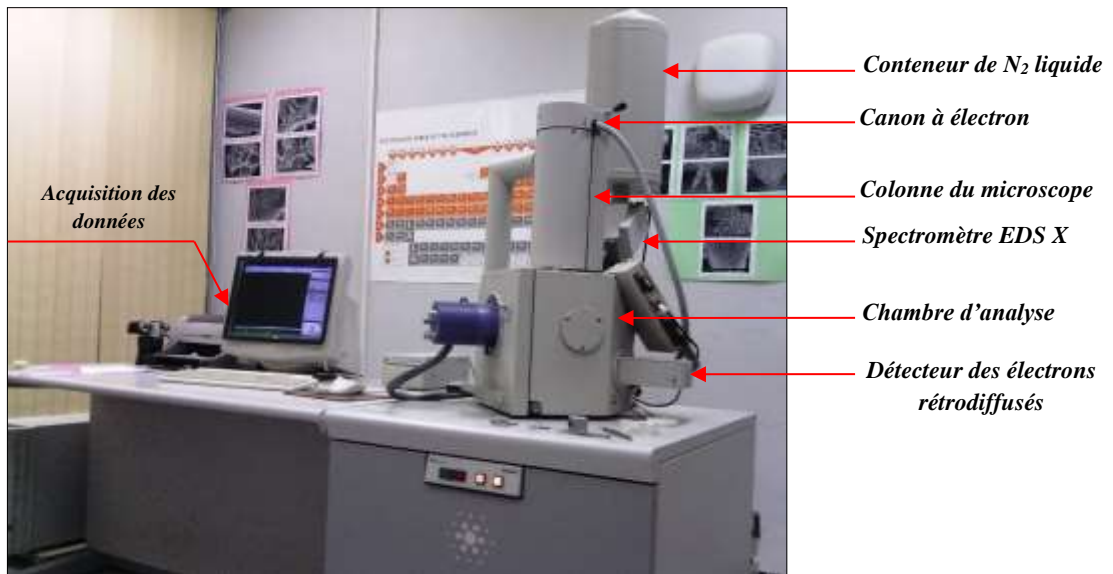


Figure II.5: Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) <ESEM Philips XL30>.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter et interpréter les résultats expérimentaux obtenus pour l'élément étudié. Avant de passer aux différentes caractérisations, nous avons commencé par la préparation des substrats et les bains électrolytes. Ensuite nous avons effectué des caractérisations électrochimiques afin de cerner les conditions d'électrodépôt des nanoparticules de bismuth. Enfin nous avons terminé par une caractérisation morphologique des différents dépôts réalisés.

III.2. Préparation des échantillons

Les substrats de cuivre (Cu) servant d'électrodes de travail sont polis mécaniquement avec du papier abrasif de granulométrie décroissante (1000 ,2000) sous un flux d'eau afin d'éviter toute transformation ou modification de sa structure cristallographique. Par la suite, un polissage de finition est assuré à l'aide d'une pâte diamantée (9 μ m, 3 μ m, 1 μ m). Enfin, les échantillons sont rincés avec une succession eau distillée-éthanol pendant 15 minutes sous un bain ultrason.

III.3. Préparation des solutions

La solution utilisée dans notre travail pour l'électrodéposition des nanoparticules de bismuth est constituée des sels de bismuth, de l'acide borique et de sulfate d'ammonium. La composition du bain électrolytique est montrée dans le Tableau III.1.

NOM	FORMULE CHIMIQUE	CONCENTRATION	pH
Nitrate de bismuth	Bi(NO ₃) ₃	5.10 ⁻⁴ , 1.10 ⁻³ , 3.10 ⁻³ mol. L ⁻¹	pH=1, 2,3
Acide borique	H ₃ BO ₃	0.5 mol. L ⁻¹	
Sulfate d'ammonium	(NH ₄) ₂ SO ₄	2 mol. L ⁻¹	

Tableau III.1 : Composition du bain électrolytique utilisé pour le dépôt du bismuth.

III.4. Caractérisation électrochimique

La préparation des différentes structures (films minces, nanofils, nanoparticules) par voie électrochimique commence toujours par une caractérisation électrochimique du bain électrolytique par voltammétrie cyclique.

III.4.1. Caractérisation voltampérométrique

a. Effet du pH de la solution

L'étude du comportement électrochimique du bismuth par Voltampérométrie cyclique a été initialement réalisée en fonction du pH de la solution afin d'identifier les processus de réduction et d'oxydation qui peuvent avoir lieu dans le bain d'électrodéposition et de définir le pH et les potentiels appropriés pour le dépôt de Bi.

La Figure (III.1) montre les voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat de cuivre dans une solution contenant 0.001 M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 0.5 M d'acide borique et 2M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. La borne cathodique et la vitesse de balayage sont fixées à -0.3V/ECS et à 20 mV/s respectivement.

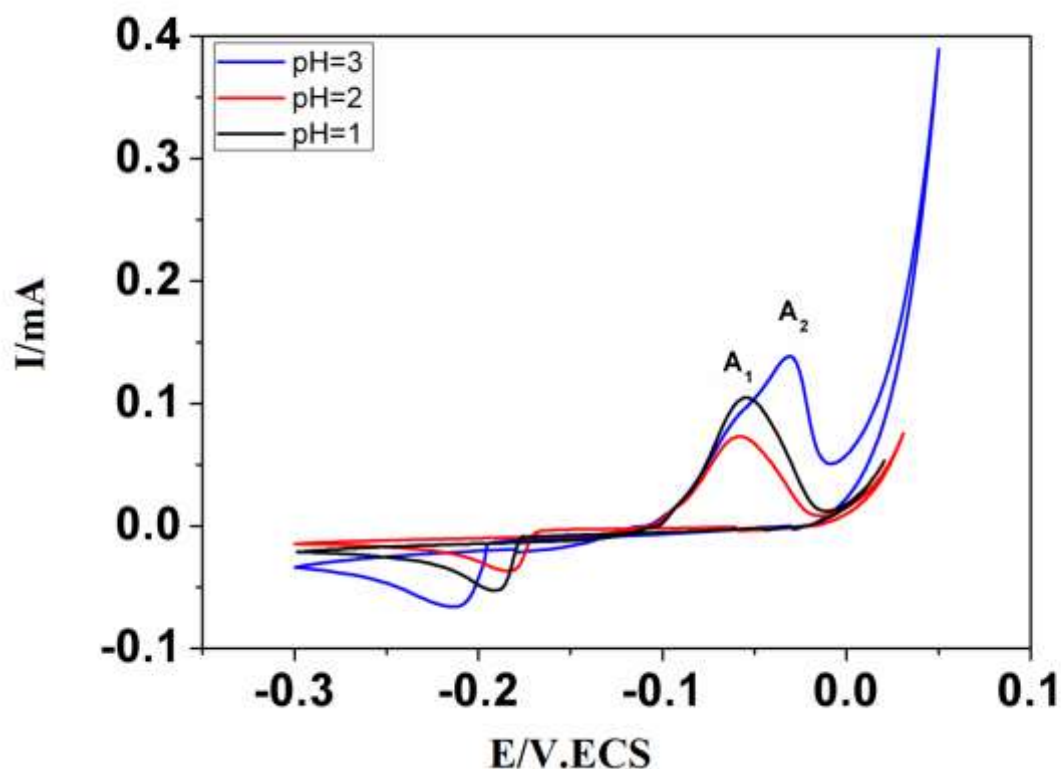
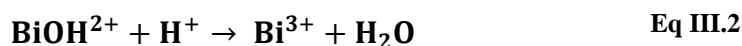


Figure III.1 : Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth en fonction du pH. $V_b=20\text{mV/s}$, $[\text{Bi}^{3+}] = 0.001\text{M}$.

Lors du balayage des potentiels cathodiques, les voltammogrammes cycliques montrent un pic correspondant à la réduction des ions Bi^{3+} en Bi à $E_1 = -0,18\text{V/ECS}$, $E_2 = -0,17\text{V/ECS}$ et $E_3 = -0,2\text{V/ECS}$ respectivement pour $\text{pH}=1$, $\text{pH}=2$ et $\text{pH}=3$, suivi d'un palier de courant traduisant le dépôt de Bi en régime limite de diffusion. L'intensité et la position du pic de réduction dépend du pH de la solution.

Au cours du balayage retour, on peut observer l'apparition d'un seul pic de dissolution (A_1) à $E = -0,05\text{V/ECS}$ dans le cas des voltammogrammes enregistrés à $\text{pH}=1$ et à $\text{pH}=2$, signifiant la présence d'un dépôt d'une seule espèce. Par contre, le voltammogramme enregistré à $\text{pH}=3$ montre deux pics de dissolution du bismuth (A_1) et (A_2) correspondant à la dissolution de Bi et probablement de BiOH^{2+} respectivement selon les réactions suivantes :



En effet, à cette gamme de pH la formation des hydroxydes de bismuth est très possible (voir le diagramme de Pourbaix Figure I.3) [7].

b. Effet de la concentration des ions métalliques

L'étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt de bismuth précédente nous a permis de fixer le pH de la solution à 2.

La Figure (III. 2) présente les voltammogrammes cycliques obtenus à différentes concentrations des ions Bi^{3+} en solution et à un pH=2.

Les voltammogrammes obtenus révèlent clairement la présence d'un seul pic cathodique et anodique correspondant respectivement, à la réduction des ions Bi^{3+} et à l'oxydation de Bi (dissolution du dépôt de Bi) selon la réaction suivante ($\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Bi}$). Néanmoins, on peut noter une augmentation de l'intensité des pics (cathodique et anodique) avec l'augmentation de la concentration des ions métalliques Bi^{3+} en solution, indiquant une augmentation de la quantité de matière déposée.

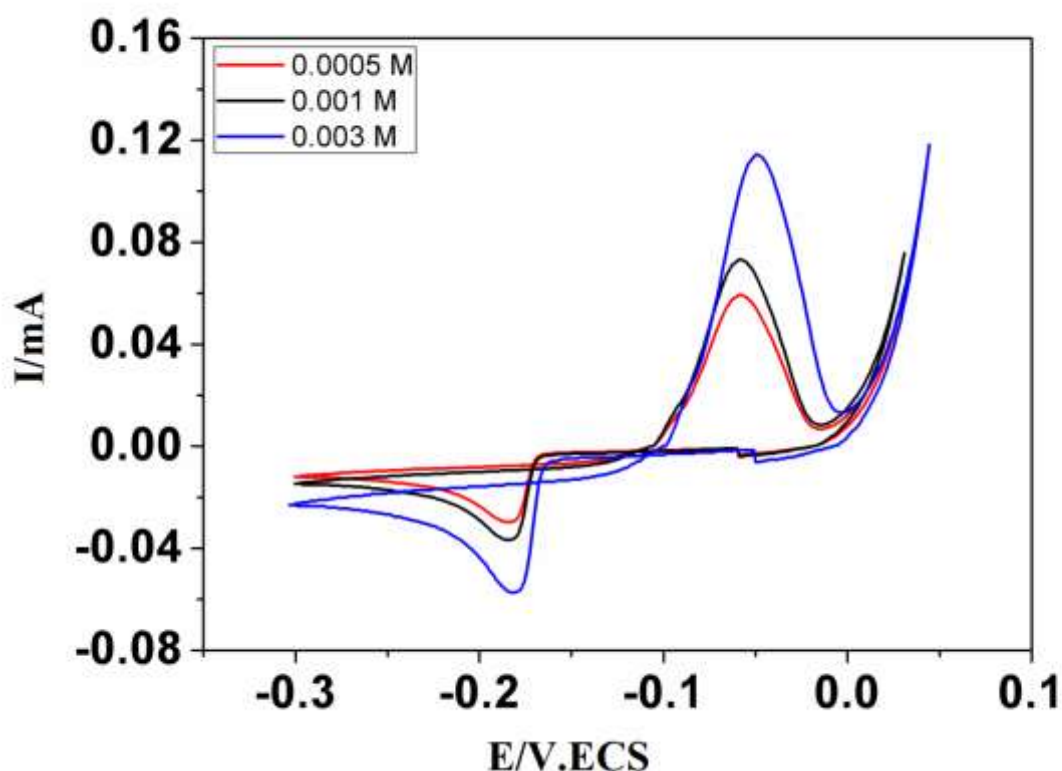


Figure III.2 : Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth en fonction de la concentration des ions Bi^{3+} . $V_b=20\text{mV/s}$, $\text{pH}=2$.

III.4.2. Caractérisation chronoampérométrique

Tenons compte de l'étude voltampérométrique, plusieurs mesures chronoampérométriques ont été réalisées à des potentiels correspondants aux potentiels de pics cathodiques de chaque voltammogramme enregistré en fonction du pH et une durée de temps $t=25\text{s}$.

a. Effet du pH de la solution

La Figure (III.3) présente la superposition des courbes courant-temps obtenues à différents pH de la solution.

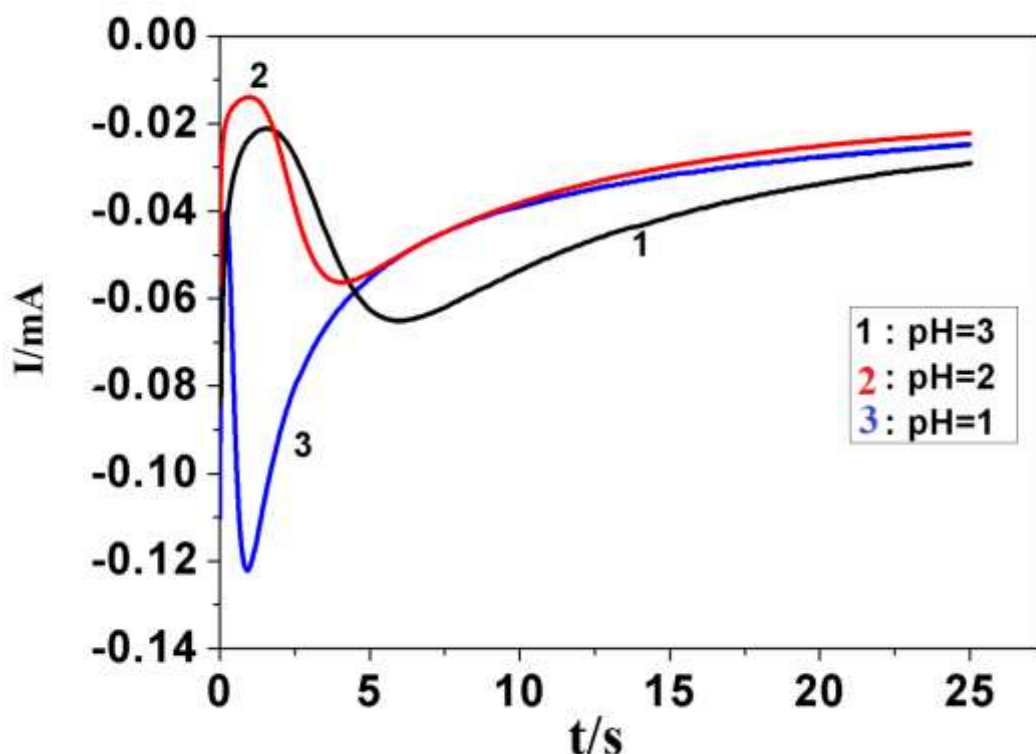


Figure III.3: Courbes courant-temps de dépôt des nanoparticules de Bi à différents pH.

D'une manière générale, l'ensemble des courbes $I(t)$ présentent le même comportement. En effet chaque courbe est caractérisée par une augmentation rapide du courant jusqu'à atteindre une valeur maximale (I_{\max}) correspondant à la décharge de la double couche électrochimique et à la formation des premiers germes de Bi, ensuite le courant diminue graduellement pour se stabiliser au cours du temps caractérisant ainsi le processus de croissance des germes déjà formés durant la première étape.

D'autre part, nous avons noté une augmentation rapide du courant lorsque le pH de la solution diminue, ce qui signifie l'augmentation de la vitesse de réduction des ions Bi^{3+} . Cette observation peut être attribuée à l'augmentation des espèces Bi^{3+} en solution et à la contribution de la réaction de réduction du proton à cette valeur de pH (pH=1).

b. Effet de la concentration des ions métalliques

De la même manière que l'étude voltampérométrique nous avons effectué des mesures du courant en fonction du temps pour les trois concentrations étudiées (Figure (III.4)). Pour un PH=2

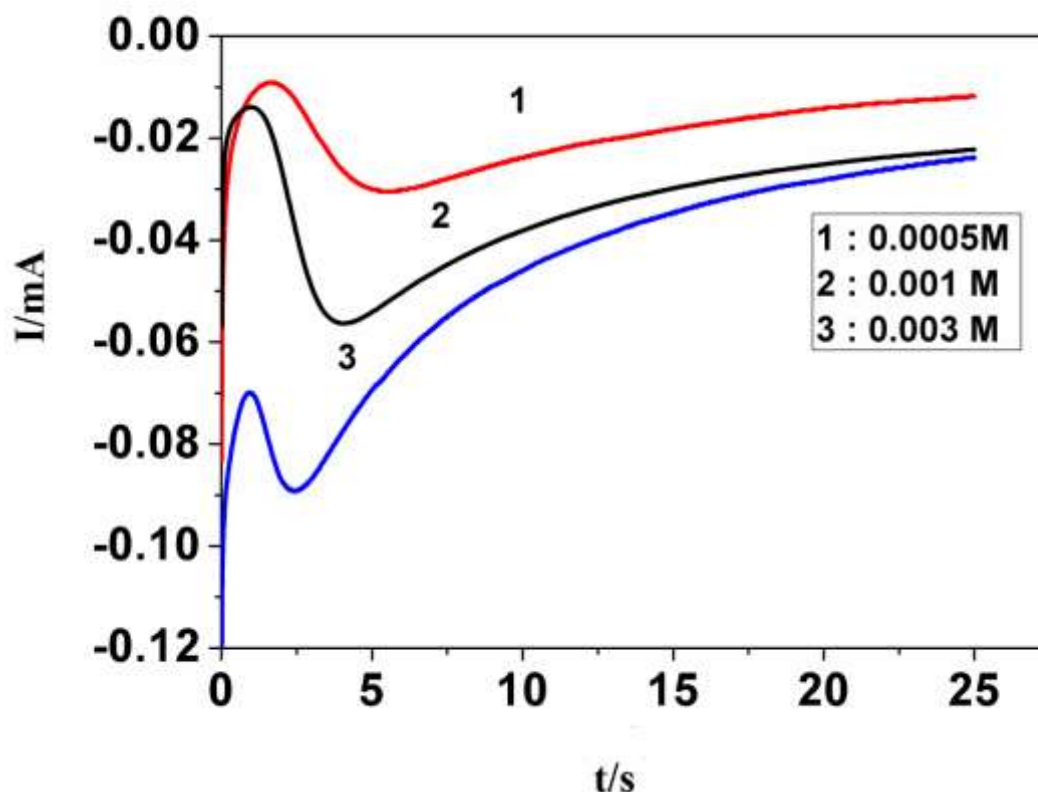


Figure III.4: Courbes courant-temps de dépôt des nanoparticules de Bi à différentes concentrations de l'ion Bi^{3+} à pH=2

Les courbes de la Figure (III.4) ont la même allure, elles sont caractérisées par une augmentation rapide du courant jusqu'à un courant maximal (i_{max}) correspondant à un temps maximal (t_{max}). À ($t > t_{max}$) les courants enregistrés diminuent proportionnellement pour se stabiliser par la suite au cours du temps. Néanmoins on peut noter que l'amplitude du courant enregistré est proportionnelle à la concentration

des ions métalliques présents en solution qui implique une réduction plus importante de ce dernier qui se traduit par une augmentation de l'intensité du courant.

III.5. Mécanisme de formation et de croissance des nanoparticules de Bi

Plusieurs modèles mathématiques ont été mis en œuvre dans la littérature afin de comprendre et de déterminer les paramètres électrochimiques intervenant lors du processus de formation et de croissance de dépôts électrochimiques. Parmi ces modèles, le modèle de Sharifker et Hills (S-H) [10], ce modèle tiens compte du caractère tridimensionnel (3D) de la croissance des dépôts électrochimiques. Le modèle S-H est basé sur la notion de site actif (région du substrat) capable de recevoir un nucléi. Les sites actifs peuvent être occupés instantanément ou progressivement par les nucléis et croitre par la suite en volume.

Pour une surface donnée la vitesse de formation des nucléis est décrite par la relation suivante:

$$\frac{dN}{dt} = (N - N_0) \quad \text{Eq III.3}$$

Cette relation peut être intégrée, pour obtenir une expression de la densité des nucléis en fonction du temps (Eq III.4).

$$N = N_0[1 - \exp(-At)] \quad \text{Eq III.4}$$

Avec :

A : est la constante de nucléation.

N : est la densité des sites actifs de nucléation à l'instant t.

N₀ : est la densité totale de sites actifs de nucléation.

Selon la valeur de A deux cas limites peuvent être distingués.

- ❖ Si la valeur de A est suffisamment grande l'équation (**Eq III.4**) devient :

$$N = N_0$$

Dans ce cas tous les sites actifs sont occupés par les nucléis dès les premiers instants de dépôt, c'est à dire le nombre maximal de nucléis est formé pratiquement immédiatement après la perturbation du potentiel : **la nucléation est dite instantanée.**

- ❖ Pour des faibles valeurs de A l'équation (**Eq II.4**) devient

$$N = N_0At$$

Contrairement au cas précédent le nombre de sites actifs occupés par les germes croît progressivement avec le temps, autrement dit il y'a formation de nouveaux germes au cours du temps parallèlement à la croissance des germes déjà formés : **la nucléation est dite progressive.**

Dans le modèle SH, les nucléis peuvent se former à la surface du substrat instantanément ou progressivement et croître dans toutes les directions (3D).

L'identification du mode de nucléation consiste à représenter les courbes courant-temps sous une forme non-dimensionnelle en traçant $(I/I_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) et de les comparer au modèle théorique donné par les équations III.5 et III.6.

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)} \left[1 - \exp\left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right)\right]^2 \quad \text{Nucléation instantanée} \quad \text{Eq III.5}$$

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)} \left[1 - \exp\left(-2.3367\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right)\right]^2 \quad \text{Nucléation progressive} \quad \text{Eq III.6}$$

On se basant sur les courbes $I=f(t)$ présentées en haut, le tracé des courbes expérimentales normalisées comparées avec le modèle de nucléation 3D instantanée (NI) et progressive (NP) est représenté sur la Figure (III.5).

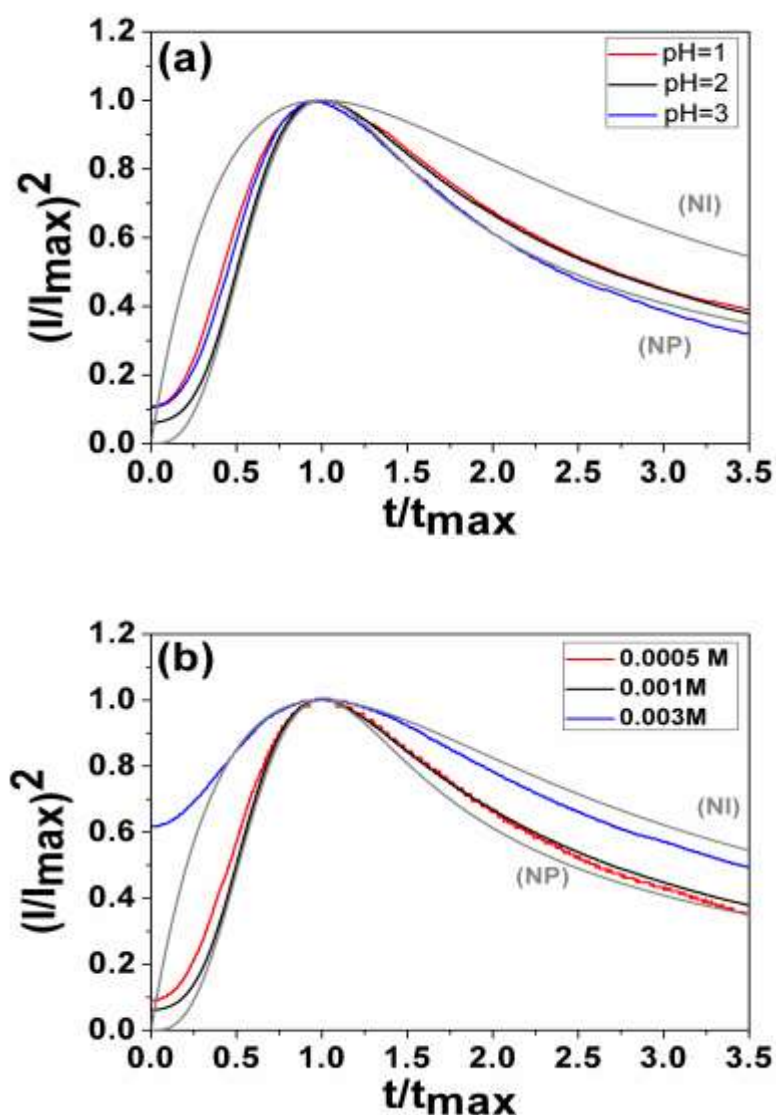


Figure III.5 : Comparaisons des courbes chronoampérométriques normalisées avec le modèle 3D de Scharifker et Hills. (a) différents pH et $[Bi^{3+}] = 10^{-3} M$, (b) différentes concentrations et pH=2.

Nous constatons sur la Figure (III.5.a) que pour tous les pH de dépôt, le processus de nucléation de bismuth sur le substrat de cuivre est 3D progressif. Les atomes de Bi occupent une partie des sites de nucléation disponibles sur les substrats progressivement, le nombre de nucléis de bismuth ainsi formés sur la surface du substrat est très inférieur à la valeur maximale de saturation. Par contre sur la Figure (III.5.b) on peut noter que mode de nucléation change de la nucléation progressive (NP) à la nucléation instantanée (NI) lorsque la concentration de bismuth augmente dans la solution (0.003M). Dans ce cas tous les sites actifs sont occupés instantanément dès les premiers instants de dépôt.

III.6. Caractérisation morphologique

Tenant compte de l'étude électrochimique précédente, une série de dépôt de bismuth sur le substrat de cuivre a été réalisée à différentes concentrations en ions Bi^{3+} et à différents pH de la solution.

III.6.1. Etude en fonction de la concentration

La Figure (III.6) montre les images MEB des nanoparticules de bismuth obtenues à différentes concentrations de bismuth.

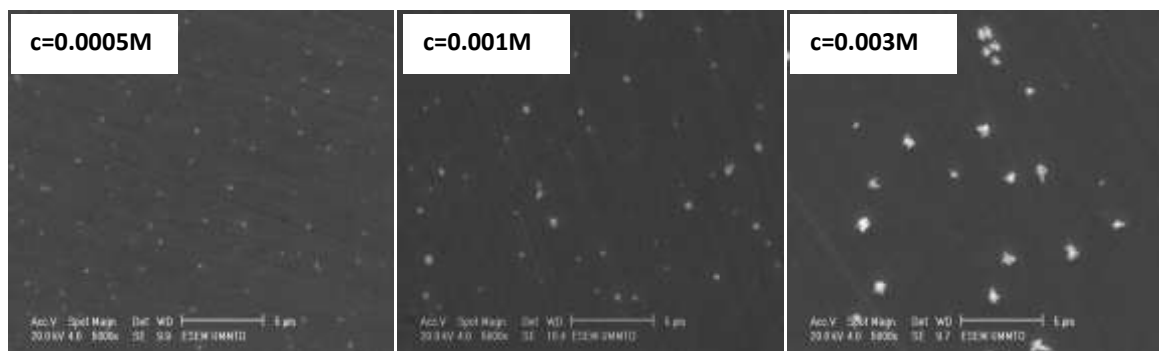


Figure III.6 : Images MEB de dépôt de nanoparticules de bismuth obtenues à différentes concentrations en ions Bi^{3+} à $\text{pH}=2$.

Les images MEB montrent que le dépôt de bismuth se présente sous forme de grains tridimensionnels aléatoirement répartis sur la surface du substrat dont la taille et la densité des nanoparticules dépend de la concentration des ions Bi^{3+} en solution. En effet, on peut noter que la taille des grains augmente avec la concentration de Bi^{3+} dans la solution et la densité de grains formés diminue.

III.6.2. Etude en fonction du pH de la solution

Nous avons également exploré l'influence du pH de la solution sur les propriétés morphologiques des nanoparticules de Bi, pour ceci, nous avons fixé la concentration de cette solution et le temps de dépôt. La Figure (III.7) montre les images MEB des premiers instants de dépôt du bismuth sur un substrat de cuivre à différents pH de la solution.

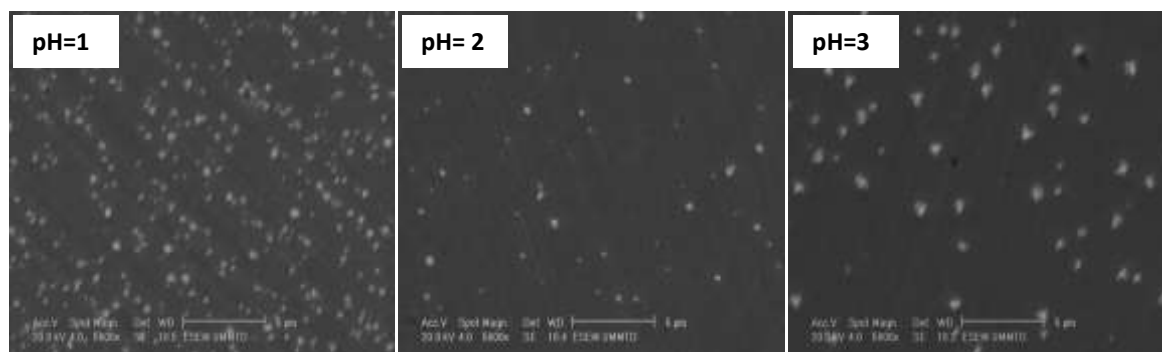


Figure III.7 : Images MEB de dépôt de nanoparticules de bismuth obtenues à différents pH à $[\text{Bi}^{3+}] = 10^{-3} \text{M}$.

La Figure III.7 montre des dépôts qui se présentent sous forme granulaire et ne couvrent pas toute la surface du substrat. On peut remarquer que le nombre de germes formés sur le substrat augmente au fur et à mesure que le pH de la solution diminue, alors que la taille des germes augmente. Cette observation montre que la taille et nombre de sites actifs dépend du pH de la solution. Ce qui est en bon accord avec la nucléation 3D progressive.

III.6.3. Etude en fonction du temps de dépôt

Pour voir l'évolution de la morphologie de dépôt des nanoparticules de bismuth sur le substrat de cuivre en fonction du temps, nous avons choisi une seule concentration en ions Bi^{3+} et un seul pH de la solution. La Figure (III.8) montre une série d'images MEB des nanoparticules de Bi obtenues à différents temps de dépôt.

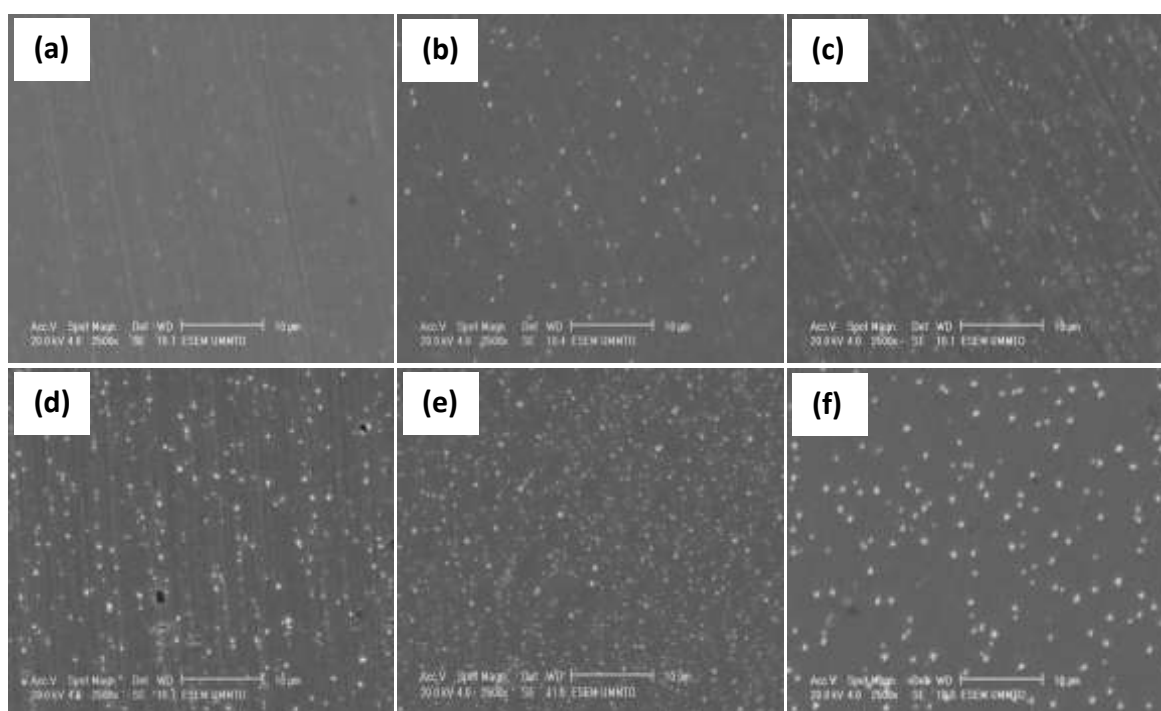


Figure III.8 : Images MEB de dépôt des nanoparticules de bismuth sur un substrat de cuivre à différents temps. $E = -0.2 \text{ V/ECS}$, $C = 0.001 \text{ M}$, $\text{pH} = 2$. (a) $t = 2.5 \text{ s}$, (b) 5 s , (c) 10 s , (d) 15 s , (e) 20 s , (f) 25 s .

Les images MEB montrent des grains de bismuth répartis d'une manière aléatoire sur la surface du substrat dont la taille et le nombre augmente avec l'augmentation du temps de dépôt. Cette observation confirme le caractère progressif de dépôt des nanoparticules de Bi sur le cuivre déjà constaté par l'étude électrochimique.

III.7. Cinétique de formation et de croissance des nanoparticules de bismuth

L'exploitation des images MEB obtenues à différents temps de dépôt nous a permis de tracer l'évolution du nombre de grains de Bi en fonction du temps (Figure III.9).

En supposant que tous les sites actifs ont la même constante de nucléation (A), l'expression théorique générale de la densité des nucléis en fonction du temps est décrite par la loi de nucléation suivante [10,11] :

$$N = N_0[1 - \exp(-At)] \quad \text{Eq III.7}$$

Le fit des résultats expérimentaux en utilisant l'équation (Eq III.7) est tracé sur la Figure III.9 ci-dessous.

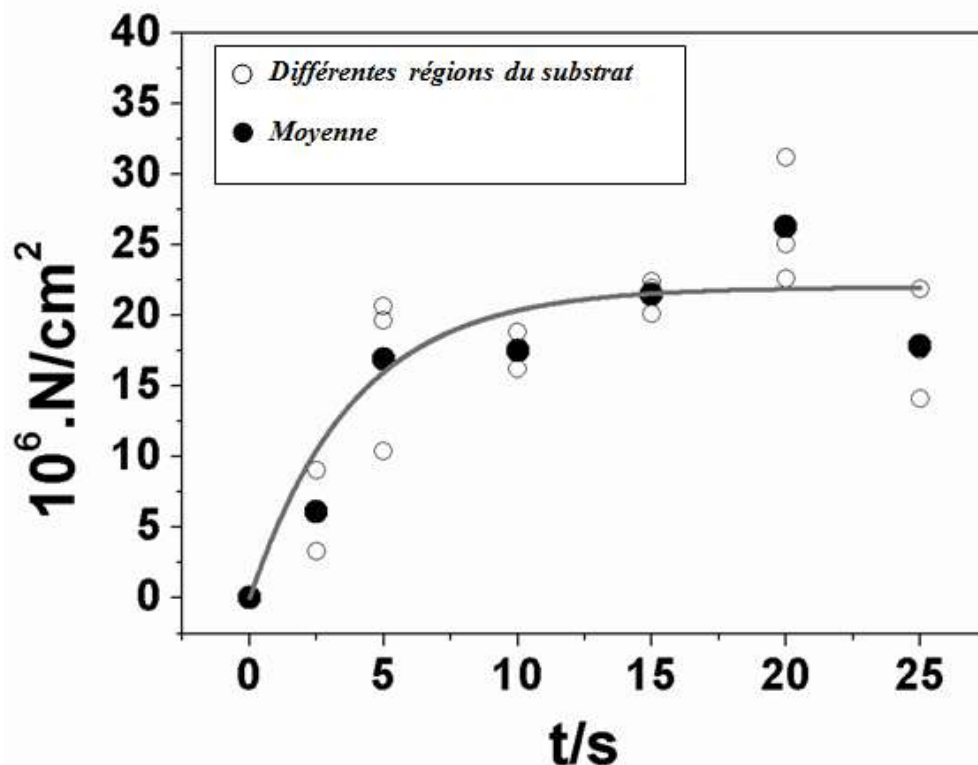


Figure III.9 : Evolution du nombre de nucléis de bismuth en fonction du temps.

Comme il est montré sur la Figure III.9, on peut distinguer deux régions différentes : La première entre $0 < t < 5$ s caractérisée par une augmentation rapide du nombre de nucléis. La deuxième entre $5 < t < 25$ s le nombre de nucléis augmente légèrement pour atteindre une valeur maximale, c'est la saturation.

Cette observation montre que le nombre de sites actifs n'est pas saturé au premiers instants de dépôt mais il y'a la formation des nouveaux germes au cours du temps ce qui est caractéristique du mode de nucléation 3D progressive.

Deux paramètres importants peuvent être déterminés directement à partir du tracé $N(t)$ sans l'utilisation de n'importe quelle théorie. La pente initiale à l'origine $(dN/dt)_0$ donne la vitesse de nucléation à des temps courts et le plateau donne la densité des nucléis à saturation N_s . La vitesse de nucléation est de l'ordre 4×10^6 N/cm².s⁻¹ et le nombre de nucléis à saturation est estimé à 22.4×10^6 N/cm².

Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire de master était la synthèse des nanoparticules de bismuth sur un substrat de cuivre par voie électrochimique.

Les résultats obtenus dans ce mémoire nous ont permis de tirer un ensemble de conclusions :

- ❖ L'analyse voltampérométrique de la cinétique du dépôt de bismuth a permis de déterminer le potentiel auquel commence le dépôt de Bi et son potentiel de dissolution. En effet, le dépôt de Bi commence à partir de -0.17V/ECS , alors que sa dissolution apparaît à un potentiel de -0.05V/ECS .
- ❖ L'exploitation des courbes courant-temps de la réduction du bismuth a révélé que l'électrodéposition de ce dernier est gouverné par une nucléation de type 3D progressive pour les différents pH étudiés et change de la nucléation de type 3D progressive à la nucléation 3D instantanée lorsque la concentration de bismuth augmente.
- ❖ La caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage a mis en évidence un dépôt granulaire de bismuth de taille variable et cela pour les toutes les conditions expérimentales exploitées.

Dans le futur, il serait très intéressant d'exploiter d'autres bains électrolytiques afin d'avoir des dépôts de formes et de tailles contrôlées. Par la suite, effectuer des caractérisations optiques afin de remonter aux propriétés plasmoniques des nanoparticules de bismuth.

Références bibliographiques

- [1] PH.Hofmann, Progress in Surface Science 81, (2006), 191-245.
- [2]R.T.Isaacson, G.A.Williams., Phys. Rev. 185 (1969) 682-688.
- [3] M.R.Black, P.L.Hagelstein,;S.B.Cronin, Y.M.Lin, M.S.Dresselhaus. Phys. Rev. B 68 (2003) 235417.
- [4] C.F. Gallo, B.S. Chandrasekhar, P.H. Sutter. J. Appl. Phys. 34 (1962) 144 -152.
- [5]S.Boudinar , N. Benbrahim, B. Benfedda, A. Kadri, L. Hamadou,Thin Solid Films 684 (2019) 68-77.
- [6] J.Toudert, R. Serna, M.J. de Castro, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 20530-20539.
- [7] M. Pourbaix, Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C, Gautier-Villar, Paris (1963).
- [8] J. Bockris, B. E. Conway, Electrochim. Acta (1961), 340.
- [9]S.Boudinar, thèse de Doctorat en physique « *Electrodéposition du système manganèse-bismuth : cinétique de dépôt* », Université de Tizi-ouzou, Algérie (2015).
- [10] B.Scharifker, G. Hills,J. Electrochim. Acta. 28, (1983), 879-889.
- [11] S. Fletcher, J. Electrochim. Act.28, (1983), 917-923.