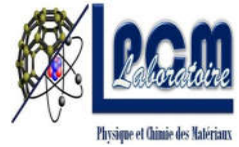


UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : Physique de l'Interaction Rayonnement Matière

Présenté par :
Kaci BARA

Dépôt de nanoparticules de Nickel sur un substrat d'Argent et de Silicium

Soutenu le 10/07/2017, devant le jury composé de :

MEGCHICHE El Hocine	Maître de Conférences/A	UMMTO	Président
BOUDINAR Salem	Maître de Conférences/B	UMMTO	Encadreur
BENBRAHIM Nassima	Professeur	UMMTO	Examinatrice

Remerciements

Ce mémoire de Master a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

Tout d'abord, je tiens à remercier Madame le professeur Nassima BENBRAHIM directrice du LPCM d'avoir acceptée de m'accueillir au sein de ce laboratoire et permis de réaliser mon stage de master 2 de bonnes conditions.

Je remercie, vivement et toute ma profonde reconnaissance à Monsieur Salem BOUDINAR enseignant-chercheur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail, en acceptant d'être mon promoteur, il m'a fourni tout son temps pour que ce mémoire soit fait dans les meilleures conditions.

Je remercie Monsieur El Hocine MEGCHICHE MCA au département de physique à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à remercier également Madame le Professeur Nassima BENBRAHIM à l'UMMTO d'avoir acceptée d'examiner ce travail.

Mes remerciements chaleureux sont destinés à l'ensemble des membres de l'équipe de recherche du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou. Et surtout à Monsieur MERZOUK Tahar, ingénieur de laboratoire pour son aide et sa sagesse.

Mes remerciements vont également à IABBADEN Djafar, BERROUANE Massyl, DAHDAH Marzouk, KAIS Salim, AMITOUCHE Ahcene et tous les étudiants de ma promotion avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant ces quatre dernières années.

Sans oublier mon très chère ami AOUCHICHE Abd Nacer qui m'a bien accueilli dès le début de mon parcours universitaire et surtout ses conseils qui m'ont servi à la réussite.

Enfin, je tiens à remercier toute ma famille, mes parents, ma sœur et tous mes voisins sans exception.

Du fond du cœur, merci pour tout!!!!!!

Tables des Matières

Introduction générale	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
I.1. Présentation de Nickel.....	2
I.2. Les nanoparticules métalliques.....	2
I.3. Propriétés des nanoparticules.....	3
I.3.1. Propriétés catalytiques	3
I.3.2. Propriétés magnétiques.....	4
I.3.3. Propriétés optiques.....	4
I.3.4. Propriétés vibrationnelles.....	6
I.4. Elaboration des nanoparticules.....	7
I.5. Electrodeposition.....	7
I.6. Electrodeposition du Nickel.....	9
I.7. Conclusion.....	12
<i>Chapitre II : Résultats et discussions</i>	
II.1. Introduction.....	13
II.2. Préparation des solutions	13
II.3. Préparation des échantillons.....	13
II.4. Caractérisation électrochimique du bain.....	14
II.4.1. Voltammétrie cyclique.....	14
II.4.2. Chronoampérométrie.....	16
II.5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	18
II.6. Analyse de la taille des grains.....	19
II.7. Evolution du nombre de grains en fonction du temps.....	21
II.8. Dépôt de nanoparticules de Ni sur un substrat de silicium.....	22
II.9. Caractérisation électrochimique du bain.....	22
II.10. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	24
II.11. Analyse de la taille des grains.....	25
II.12. Conclusion.....	27
Conclusion générale	28
Références bibliographiques	29

Introduction générale

L'élaboration des matériaux à l'échelle nanométrique a attiré l'attention de plusieurs chercheurs, grâce à leurs propriétés physiques très intéressantes à savoir électriques, magnétiques et optiques ...etc qui diffèrent de celles du matériau solide à l'échelle massif, ces propriétés nouvelles ou améliorées font de l'étude de ces matériaux un sujet en pleine expansion, d'intérêt fondamental et pratique.

Il est actuellement possible, grâce au développement de nombreux outils d'observation (microscopie électronique à balayage, microscopie électronique à transmission, etc....) et surtout de différentes méthodes de synthèse de ces nano-objets (physique, chimique et électrochimique,...), que la nouvelle science (Nano) soit actuellement franchie et exploitée.

La voie électrochimique est une méthode très prometteuse pour l'élaboration de ce type de matériaux, en effet elle permet de contrôler la taille et la géométrie de ces nano-objets grâce aux différents paramètres que peut manipuler l'expérimentateur.

À ce jour, de nombreuses recherches ont été menées sur la synthèse des nanoparticules comme les nanoparticules de Nickel, qui exhibent des propriétés catalytiques très intéressantes.

Celles-ci représentent l'application la plus importante en physico-chimie de la matière ultra-divisée en raison de l'augmentation du nombre de sites réactionnels, suite à l'importance que prend la surface par rapport au volume.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation des nanoparticules de Nickel sur un substrat d'Argent et sur un substrat de Silicium.

Ce mémoire est constitué de deux parties:

La première partie est consacrée à l'étude bibliographique. La seconde partie est réservée à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Ce chapitre, est consacré à la présentation de quelques propriétés physiques des nanoparticules (magnétique, optique, etc ...). Par la suite un court état de l'art sur quelques travaux les plus récents cités dans la littérature traitant de l'élaboration et de la caractérisation du **Ni** et ses alliages par voie électrochimique a été présenté.

I.1. Présentation du Nickel:

Le Nickel est un métal blanc brillant de numéro et de masse atomique respectivement 28 et 58.7, il est classé parmi les métaux de transition (ferromagnétique) qui fait partie du groupe des métaux non-ferreux.

Le Nickel sous forme d'ions, se présente essentiellement sous degré d'oxydation +2. Il peut se présenter au degré +3 et très exceptionnellement au degré +4. Au degré d'oxydation +2, le Nickel donne d'une manière générale des composés de couleur verte.

Les principales constantes physiques utiles sont résumées dans le tableau ci- dessous:

Symbole.	Ni
Couleur	blanc légèrement jaunâtre
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Masse atomique	58,71 u
Masse volumique	8.907 g/cm ³
Température de fusion	1453 C°
Coefficient de dilatation	12,8.10 ⁶ à 20 °C
Conductivité thermique	94 w.m ⁻¹ .K ⁻¹ à 0 °C
Résistivité électrique	7,2 μΩ.cm à 20 °C
Résistance à la rupture Rm	350 M Pa
Limite d'élasticité Re	150 M Pa
Allongement A	30 % à 40%
Température de curie	359 °C
Dureté	150 HV
Cristallisation	cubique à faces centrées
Champ coercitif Hc	280 à 480 A/m
Aimentation à surtension	0,61 T

Tableau 1 : propriétés physiques du Nickel

I.2. Les nanoparticules métalliques:

La particule est constituée de plusieurs atomes. Une particule est dite de taille nanométrique, lorsque sa dimension est comprise entre 1 et 100 nm.

Depuis quelques dizaines d'années, la communauté scientifique s'est beaucoup intéressée à ces objets nanométriques en raison de leurs propriétés physiques et

chimiques améliorées ou nouvelles que dans une particule métallique dont la taille est de quelques centaines de nanomètres ou même de tailles micrométriques.

La diminution de la taille des nanoparticules entraîne l'augmentation de la fraction d'atomes en surface et de l'énergie spécifique de surface, ainsi que la diminution de paramètre de maille ce qui influe considérablement sur les propriétés physiques du matériau.

I.3. Propriétés des nanoparticules :

De nouvelles propriétés et caractéristiques apparaissent lors du passage de l'état massif vers l'état nano-objet, dans ce qui suit nous présenterons un aperçu sur l'effet de la taille des nanoparticules sur quelques propriétés physiques, comme les propriétés catalytiques, magnétiques, optiques et vibrationnelles des nanoparticules.

I.3.1. Propriétés catalytiques :

La diminution de la taille des nanoparticules engendre un rapport surface /volume important qui joue un rôle déterminant dans les propriétés mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son environnement, ce large pourcentage d'atomes de surface rend les matériaux plus réactifs du point de vue chimique, ce qui en fait des candidats potentiels pour des applications en catalyse.

Depuis ces observations, des efforts considérables ont été faits afin d'étudier l'influence de la taille et la géométrie des nanoparticules sur l'activité catalytique.

Wang et al ont montré que les nanoparticules de **CoPt₃** présentent une activité électrocatalytique importante vis-à-vis de la réduction d'oxygène en fonction de la taille des particules [1].

Joo et al reportent que l'oxydation catalytique du mono-oxyde de carbone (**CO**) augmente avec la taille des nanoparticules de ruthénium de 2 à 6 nm de diamètre [2]. Il est important de noter que d'autres facteurs tels que la forme, la composition ou l'état d'oxydation des nanoparticules peuvent également jouer un rôle dans la réactivité des nanoparticules [3].

I.3. 2. Propriétés magnétiques :

Les matériaux ferromagnétiques se caractérisent par un alignement spontané des moments magnétiques de chaque entité élémentaire dans la même direction, contrairement aux matériaux paramagnétiques pour lesquels l'orientation est aléatoire. A haute température, les matériaux ferromagnétiques subissent une transition vers un état paramagnétique. En effet, l'énergie thermique désorganise le système, provoquant une orientation aléatoire des moments magnétiques. La température de transition est appelée température de Curie. Celle-ci décroît avec la taille du matériau étudié. Au-dessous d'une certaine taille, le système se comporte comme un matériau paramagnétique, même en-dessous de sa température de Curie, alors qu'il devrait être ferromagnétique. C'est le superparamagnétisme.

La compréhension des paramètres clés déterminant les propriétés magnétiques des nanoparticules permet d'envisager des applications notamment dans le domaine de l'électronique (stockage de l'information) [4] ou dans la médecine [5]. Ces propriétés peuvent notamment être affectées par la forme des nanoparticules.

Par exemple **Lagrow et al** ont montré que les nanocubes de Nickel de 12 nm sont superparamagnétiques et ont une saturation magnétique quatre fois plus élevée que celle des nanoparticules sphériques de Nickel [6]. Il est à noter aussi que certains matériaux non magnétiques à l'état massif deviennent magnétiques à l'échelle nanométrique.

I.3. 3. Propriétés optiques:

La réduction de la taille d'un objet semi-conducteur ou métallique à l'échelle nanométrique conduit à de fortes modifications de sa réponse dans le domaine optique, comparée à celle du massif. Les caractéristiques (position spectrale, amplitude et largeur spectrale) de cette dernière dépendent de la taille, de la forme et de l'environnement des nanoparticules.

Il apparaît que lorsque la taille des particules diminue, la position spectrale de la résonance plasmon se déplace vers les basses longueurs d'ondes. La dépendance de la

réponse optique en fonction de la forme des particules a également été mise en évidence.

Mock et al ont élaboré par voie colloïdale des nanoparticules d'Argent de formes et de tailles variées (triangulaire, sphérique, pentagonale) [7].

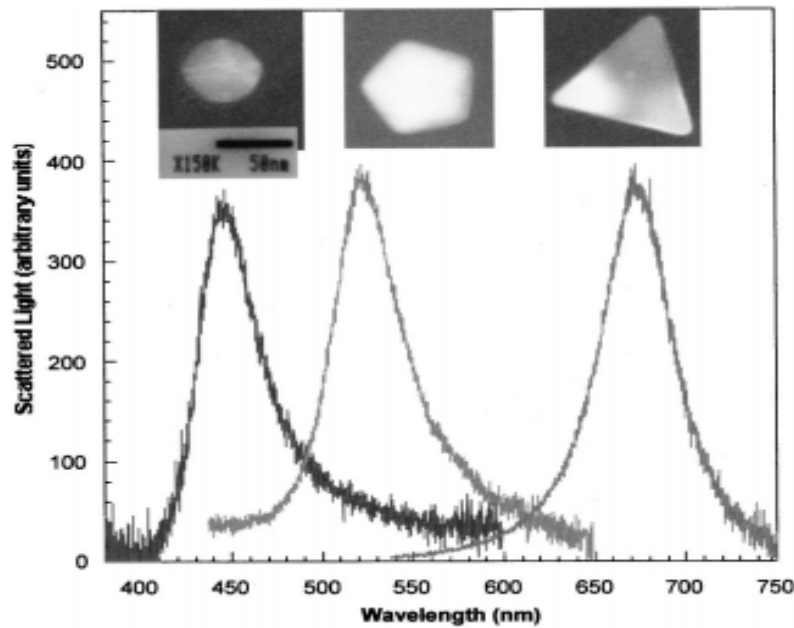


Figure I.1 : variation de la lumière diffusée en fonction de la longueur d'onde des nanoparticules d'Argent [7].

La **Figure I.1** montre bien l'effet de la forme des nanoparticules d'Argent sur la diffusion de la lumière, en effet l'auteur a constaté que les particules de forme triangulaire apparaissent principalement en couleur rouge, les particules de forme pentagone apparaissent en vertes et les particules bleues sont sphériques.

Pour les nanoparticules de cuivre, **Salzemann et al** ont montré que les proportions relatives de sphères et de disques font varier le spectre optique [8]. Ils ont alors observé que le spectre se décale vers les grandes longueurs d'ondes en partant des sphères aux triangles ainsi que lorsque leur taille augmente. L'influence de l'organisation des nanoparticules d'Argent en réseau hexagonal à deux dimensions sur la résonance plasmon de surface a été également étudiée [9]. Les auteurs ont observé

un décalage vers les grandes longueurs d'ondes ainsi qu'une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la constante diélectrique de l'environnement des nanoparticules.

Les nanoparticules semi-conductrices présentent un comportement luminescent intéressant. Dans son étude **Kahn** a observé une forte influence de la forme des nanoparticules d'oxyde de zinc (**ZnO**) ainsi que les ligands utilisés sur les propriétés de luminescence dans le domaine visible [10].

I.3.4. Propriétés vibrationnelles :

En ce qui concerne les propriétés vibrationnelles, le passage du cristal massif au nanocristal provoque la perte de la périodicité du réseau. La symétrie due au confinement dans les nanocristaux conduit alors à de nouveaux modes vibrationnels résultant du couplage entre les modes longitudinaux et transversaux des atomes.

Plusieurs techniques sont utilisées pour l'observation de ces modes de vibrations telles que la diffusion Raman à basses fréquences en anglais Low-Frequency bands by Raman Scattering (LFRS) [11] ou la spectroscopie pompe-sonde résolue en temps (la technique pompe-sonde permet de mesurer des phénomènes ultra-rapides dans la matière, à l'aide d'impulsions laser très courtes, comme le mouvement des atomes ou l'excitation des électrons) [12].

Par exemple, **Hodak et al** ont étudié les modes de respiration acoustique à basses fréquences des nanoparticules métalliques (un nouveau mode de vibration des nanoparticules couplées) (**Au-Pb**) par spectroscopie résolue en temps [13]. Leurs résultats montrent que ces modes de respiration sont perturbés lorsque les deux métaux ont des propriétés élastiques différentes.

Par des mesures de Low-Frequency bands by Raman Scattering (LFRS), **Courty et al** ont mis en évidence les propriétés de cohérence vibrationnelle des nanoparticules d'argent organisées à 3D [14].

Récemment, **Portales et al** ont étudié le rôle de la cristallinité des nanoparticules d'or sur les vibrations acoustiques des atomes [15].

I.4. Elaboration des nanoparticules :

Concernant l'élaboration des nanoparticules métalliques, il existe principalement deux approches d'élaboration, soit par dissociation du matériau massif en poudre et par la suite en nanoparticules ou par assemblage (association), tel qu'il est schématisé sur la **Figure I.2**.

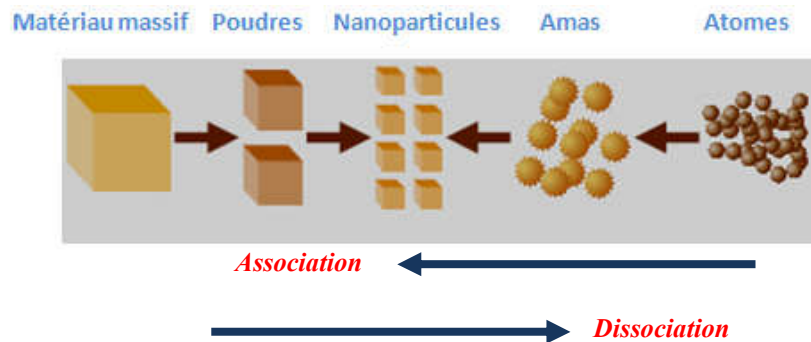


Figure I.2 : schématisation des deux approches de synthèse des nanoparticules

Plusieurs méthodes de synthèse des nanoparticules se présentent. D'une part, les méthodes physiques comme l'évaporation thermique. D'autre part, les méthodes chimiques comme la méthode sol-gel et aussi mécanique comme la mécanosynthèse. Dans notre cas nous avons utilisé la méthode électrochimique (l'électrodéposition) pour la synthèse des particules de **Ni**.

I.5. L'électrodéposition :

Cette méthode est assez simple, son principe consiste à réduire les ions métalliques (M^{n+}) présents en solution sur une cathode (substrat) sous forme d'atomes (M_s) en imposant un potentiel ou un courant à la cathode. Cette réaction de réduction implique un échange électronique (**réaction 1**).



Le montage expérimental utilisé dans notre travail est constitué d'un potentiostat-galvanostat qui permet à la fois générer et mesurer le courant.

Pour faire un dépôt, le substrat joue le rôle d'une cathode placée dans une cellule d'électrolyse contenant deux autres électrodes, une électrode de référence par rapport à elle est mesuré le potentiel et une électrode auxiliaire dite souvent contre électrode qui permet le passage du courant.

La **Figure I.3** représente un schéma du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des nanoparticules de **Ni**.

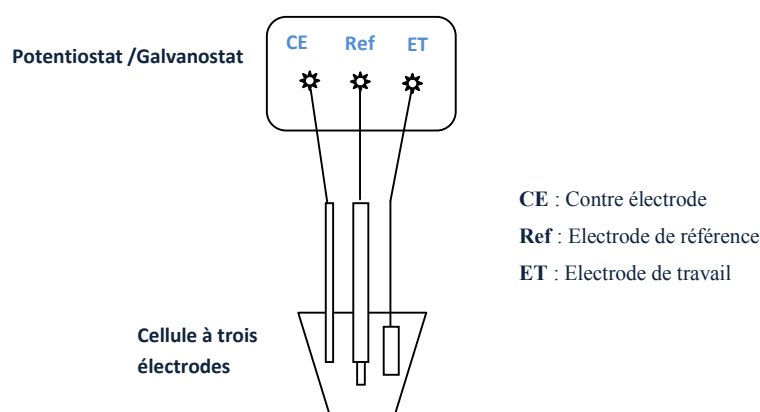


Figure I.3 : montage expérimental utilisé pour l'électrodéposition

L'électrodéposition des métaux et alliages en solutions aqueuses est généralement accompagnée par une réaction supplémentaire : c'est la réduction de l'hydrogène (**réaction 2**) :



Selon le sens de polarisation de l'électrode de travail (substrat), cathodiquement ou anodiquement deux types de courants seront générés :

- un courant cathodique ($I < 0$)
- un courant anodique ($I > 0$)

La **Figure I.4** montre un schéma d'une courbe de polarisation cathodique-anodique.

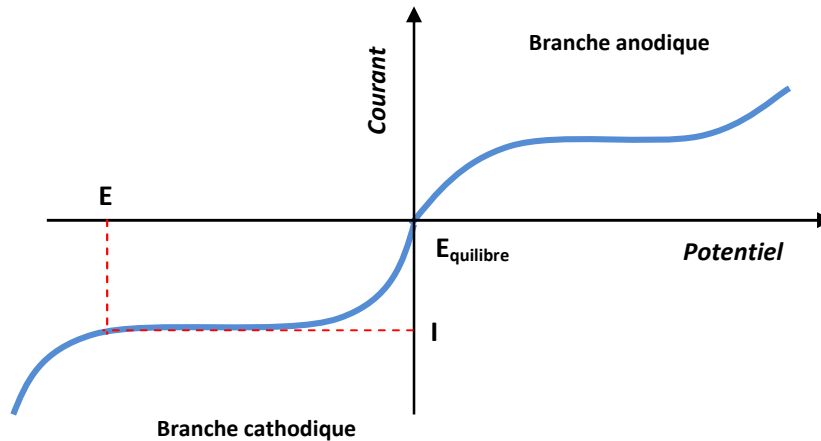


Figure I.4 : courbe de polarisation de dépôt d'un métal

La branche cathodique de la courbe de polarisation montre deux domaines de dépôt :

- à des potentiels $E_{\text{dépôt}}$ compris entre E et $E_{\text{équilibre}}$ ($E < E_{\text{dépôt}} < E_{\text{équilibre}}$) le métal (M) se dépose selon la **réaction (1)**.
- pour des potentiels $E_{\text{dépôt}} < E$ le dépôt du métal (M) est accompagné par la réduction de l'hydrogène (**réaction (2)**).

I.6. Electrodeposition du Nickel :

Le développement de l'aviation moderne (réacteurs) s'est largement appuyé sur le développement des superalliages qui utilisent du métal dont la teneur en Nickel est élevée (supérieure à 45 %) en association avec d'autres métaux (notamment le cobalt et le chrome).

Comme de nombreux autres métaux, les applications du Nickel à l'état pur sont beaucoup moins importantes que celles sous forme d'alliages avec d'autres composants. Par exemple, 8% du nickel produit dans le monde est destiné à la protection de métaux peu résistants à la corrosion.

L'application la plus fréquente (95%) du nickelage reste le revêtement mince pour sa résistance à la corrosion et son aspect décoratif associé au chromage, d'où les nombreux procédés de nickelage brillant ou nivelant en usage industriel.

Parmi ses alliages, on peut citer, l'alliage **Ni-Ti**, appelé alliage à mémoire de forme. En suite, les alliages magnétiques comme le Nickel-Cobalt (**Ni-Co**) et le Nickel-Fer (**Ni-Fe**). Enfin, l'alliage Nickel-Zinc (**Ni-Zn**) qui procure d'excellentes tenues à la corrosion.

Le Nickel est parmi les métaux dont le dépôt électrolytique est maîtrisé et utilisé massivement dans l'industrie.

Le travail présenté par **C. SIAD [16]** a porté sur l'étude des propriétés mécaniques et anticorrosives des revêtements électrodeposés à base de Nickel renforcés par des nanoparticules de **TiO₂**.

La caractérisation par diffraction de rayons (DRX) a révélé les pics caractéristiques de Nickel dans sa structure cubique, avec une orientation préférentielle selon les directions (111) et (200).

La morphologie des dépôts examinée par microscopie électronique à balayage, possède une structure métallique homogène et compacte. Les mesures de microdureté sur les différents revêtements électrodeposés, ont révélé une bonne dureté, qui augmente avec l'addition de particules de **TiO₂** dans la matrice métallique.

Les résultats obtenus après les tests de corrosion ont montré une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion élevée dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de **Ni** pur.

H. Guo et autres [17] ont étudié l'électrodéposition de **Ni** sur une électrode en carbone vitreux à partir d'une solution aqueuse en milieu sulfate.

Les nanoparticules de Nickel obtenues sont adhérentes et réparties d'une manière homogène sur toute la surface du substrat, d'autre part cette étude a montré aussi une bonne activité électrocatalytique des nanoparticules de **Ni** vis-à-vis de l'oxydation du glucose, ce qui présente une bonne candidature pour la détection du glucose (capteur de glucose).

Dans la même perspective [12,15,17] qui ont étudié l'électrodéposition des nanoparticules métalliques pour la détection du glucose.

Wei Zhu et autres [18], se sont intéressés à l'électrodéposition des nanoparticules métalliques de **Ni** incorporées dans des nanotubes **TiO₂** formés dans une membrane d'alumine nonoporeuse qui sera dissoute par la suite dans une solution **NaOH** 1M à 40°C pendant 30 minutes. Le bain électrolytique utilisé est composé de 0,04 M **TiF₄** et de 0,08 M **NiCl₂, 6H₂O**.

Dans ce travail, les images MEB-FEG obtenues des nanotubes de **TiO₂** remplis de **Ni** après élimination de la membrane d'alumine sont montrées sur la **Figure I.5**. Les images MEB montre que les nanotubes **TiO₂** sont hautement ordonnés avec un diamètre extérieur moyen d'environ de 250 nm. Des chaînes de nanoparticules de **Ni** de longueurs d'environ 10 μm ont été obtenues.

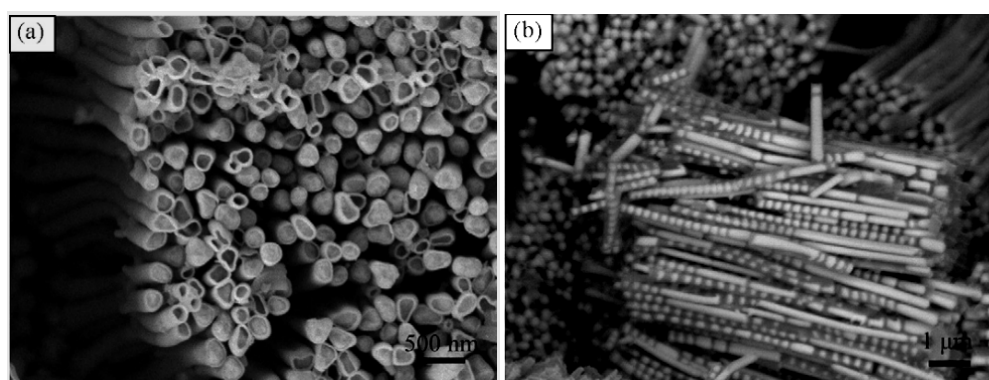


Figure I.5 : chaînes de nanoparticules de **Ni** incorporées dans des nanotubes de **TiO₂** électrodéposées à $E=-1,50$ V pendant 10 minutes. (a) Vue de face. (B) Vue en tranche.

I.7. Conclusion :

Dans cette partie, nous avons essayé de faire un bref résumé bibliographique sur le dépôt de nanoparticules de **Ni** en mettant en évidence l'effet de la taille et la forme des particules sur quelques propriétés physiques.

Chapitre II :

Résultats et discussions

Ce chapitre, est destiné à la présentation et la discussion des différents résultats expérimentaux.

II.1. Introduction :

Ce chapitre est réservé à l'étude expérimentale. Nous avons effectué une série de mesures électrochimiques de notre substrat plongé dans les bains électrolytiques à savoir l'électrolyte support et la solution complète. Ces premiers tests sont nécessaires pour étudier le comportement électrochimique de notre substrat et d'observer les différentes réactions qui peuvent avoir lieu ainsi que leurs potentiels, ce sont des tests voltammétriques et chronoampérométriques.

Après cela, nous avons réalisé les différents dépôts sous contrôle potentiostatique. Les résultats ainsi obtenus sont ensuite exploités pour étudier la nucléation et la croissance des particules de Nickel sur le substrat d'Argent. Enfin, la dernière partie de l'étude expérimentale est consacrée à la caractérisation de nos dépôts. La microscopie électronique à balayage (MEB) nous a servi pour la caractérisation morphologique des dépôts.

II.2. Préparation des solutions :

La solution utilisée dans notre travail est constituée des sels de Nickel, de l'acide brique et de saccharinate de Sodium. Les solutions de sulfate de Nickel 0.01M en présence de 0.01M de l'acide Borique et 1g/l de saccharinate de Sodium sont préparées à pH= 3.5 avec l'eau distillée.

II.3. Préparation des échantillons :

Les substrats d'Argent (**Ag**) servant d'électrodes de travail sont enrobés dans une résine inerte chimiquement, laissant apparaître une surface utile de (2.50 cm²). Le contact électrique est assuré sur la face arrière à l'aide d'une vis. Avant chaque utilisation les substrats sont polies mécaniquement avec du papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (1000, 2000) sous un influx d'eau afin d'éviter toute transformation ou modification de la structure cristallographique du substrat. Par la suite, un polissage de finition est assuré à l'aide de la pâte diamantée (9µm, 3µm, 1µm, 0.05µm). En fin, les échantillons sont rincés avec une succession eau distillée-éthanol pendant 15 minutes sous un bain ultrason.

II.4. Caractérisation électrochimique du bain :

L'électrodéposition des métaux et alliages à partir d'une solution aqueuse est toujours infectée par une réaction secondaire dite parasite, c'est la réaction de réduction de l'hydrogène.

II.4.1. Voltammétrie cyclique:

La caractérisation électrochimique du bain d'électrodéposition est faite par voltammétrie cyclique. Cette technique consiste à enregistrer la réponse en courant suite à un balayage cyclique en potentiel.

La Figure II.1(a,b) contenant les courbes I-E enregistrées sur une électrode d'Argent immergée dans un milieu 1g saccharinate de Sodium + 0,01M H_3BO_3 et en présence de 0.01 M $NiSO_4$ respectivement.

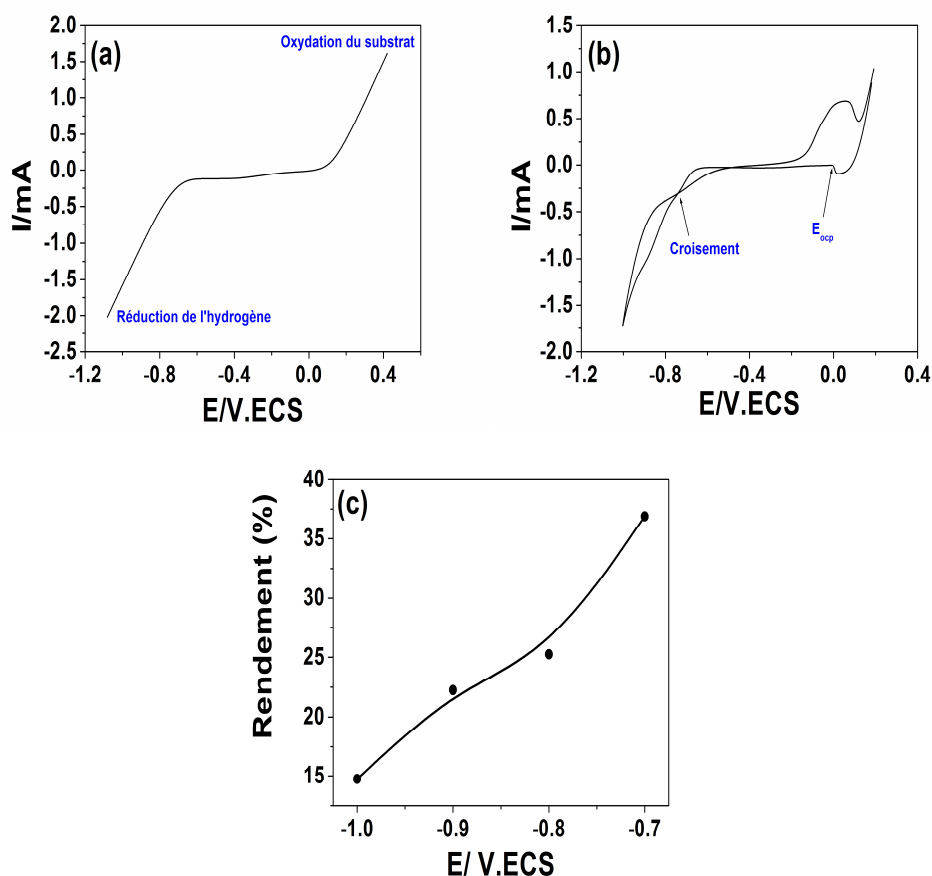
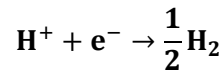


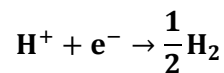
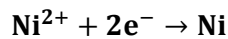
Figure II.1 : voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction (a) de l'hydrogène (b) du Nickel, (c) évolution de rendement de dépôt de Ni en fonction du potentiel. $V_b=10\text{mV/s}$, $\text{pH}= 3.5$.

En absence de NiSO_4 (**Fig II.1(a)**) seule la réaction d'évolution de l'hydrogène, débutant à $-0,62 \text{ V/ECS}$ génère un courant de réduction selon la réaction suivante :



Dans la partie anodique une augmentation du courant est observée à partir de $E=0.045\text{V/ECS}$ correspondante à l'oxydation du substrat.

En présence de Ni dans la solution (solution compète) et en partant du potentiel du circuit ouvert ($E_{\text{ocp}}= 0.018\text{V/ECS}$) vers les potentiels plus cathodiques on peut noter une légère diminution du courant à un potentiel d'environ -0.58V/ECS qui peut être attribuée à la décharge des premiers germes de Nickel sur le substrat d'Argent (**Fig II.1(b)**). Au-delà d'un potentiel $E=-0.62\text{V/ECS}$ le courant continu à augmenter avec une vitesse plus importante ce qui correspond à la fois à la réduction des ions Ni^{2+} et H^+ .



Au balayage retour, le voltamogramme montre un croisement entre les branches cathodique et anodique ($E=-0.7\text{V/ECS}$), ce qui est caractéristique du processus de nucléation [19] autrement dit il y a formation d'une nouvelle phase sur le substrat. Un pic de dissolution de Nickel commence à apparaître à $E=-0.2\text{V/ECS}$ mettant en évidence la présence d'un dépôt du Ni durant le balayage aller.

L'estimation du rendement ($R(\%)$) de dépôt de Ni en utilisant les voltammétries cycliques enregistrées à différents potentiels nous a permis de tracer l'évolution du rendement en fonction du potentiel en calculant le rapport des charges anodiques et cathodiques.

$$R(\%) = \frac{Q_a}{Q_c} \times 100$$

Avec :

Q_a : la charge anodique (*correspondant au pic de dissolution*)

Q_c : la charge cathodique ou la charge totale (*Ions métalliques et hydrogène*).

La **Figure II.1(c)** montre que le rendement du Nickel diminue en fonction de la borne cathodique, il passe de 36.89% à $E=-0.7V/ECS$ à 14.75% pour $E=-1/ECS$, ce qui est prévisible du faite que la réduction de l'hydrogène devient plus importante à des potentiels très négatifs.

II.4.2. Chronoampérométrie:

La chronoampérométrie est l'une des techniques de caractérisation électrochimique qui consiste à imposer un potentiel à l'électrode de travail et suivre la réponse en courant en fonction du temps.

La **Figure II.2** représente les **courbes (I-t)** enregistrées sur une électrode d'Argent à différents potentiels.

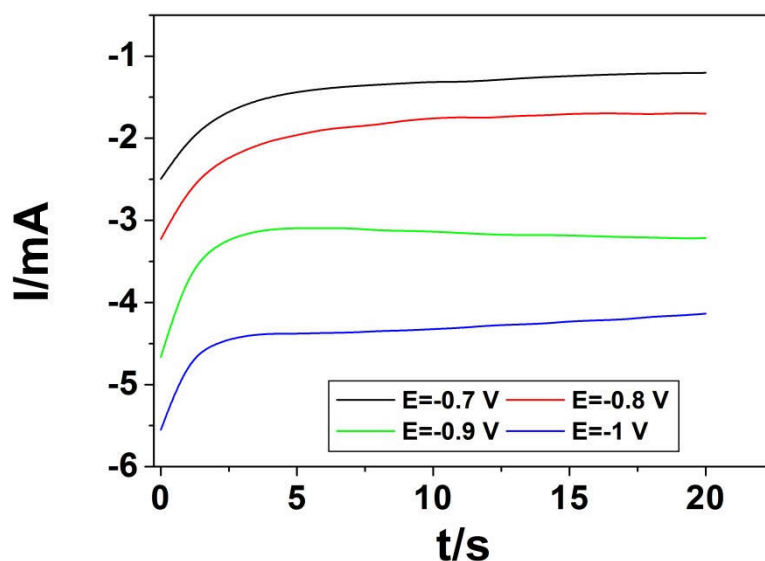


Figure II. 2 : courbes courant-temps de dépôt des nanoparticules de Nickel à différents potentiels

En général, les courbes possèdent la même allure. En effet, au début il y a une augmentation rapide du courant correspondant à la charge de la double couche et à la formation des premiers germes de Nickel, ensuite le courant augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale et se stabilise.

D'autre part, on peut noter que les **courbes (I-t)** enregistrées ne présentent pas un courant maximal, Ceci est dû à la forte évolution de l'hydrogène en milieu sulfate et aussi à la vitesse de formation et de croissance de dépôt de **Ni**, donc il est difficile dans ce cas de faire une étude quantitative sur le type de nucléation en utilisant la forme nondimensionnelle du modèle de **Scharifker et Hills [20]**. Pour cette raison, une autre approche basée sur les premiers instants de dépôt à été utilisée afin de déterminer le mode de nucléation des premiers germes de **Ni**.

Dans le cas du mode de nucléation progressive le courant varie linéairement en fonction de $t^{3/2}$.

$$i(t) = zFD^{3/2}c^{1/2}AN_0k't^{3/2} \quad \text{Eq (1)}$$

Avec :

$$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2}$$

Dans le cas d'une nucléation instantanée le courant est donné par :

$$i(t) = zFcD^{3/2}N_0kt^{1/2} \quad \text{Eq (2)}$$

Avec

$$k = \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2}$$

z : nombre d'électrons échangés ; **F** : constante de faraday ; **M** : la masse molaire de l'espèce déposée ; **N₀** : densité des sites actifs ; **ρ** : densité du dépôt.

La Figure II.3 représente le tracé du courant des premiers temps de dépôt en fonction de $t^{1/2}$ et $t^{3/2}$.

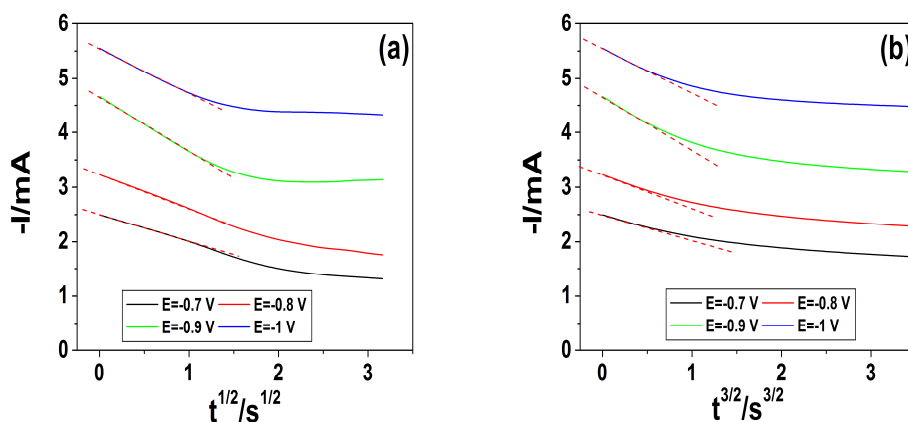


Figure II. 3 : tracé du courant en fonction de $t^{1/2}$ (a), $t^{3/2}$ (b) des premiers temps de dépôt du Ni sur un substrat d'Argent

Dans cette approche, telle qu'elle est montrée sur la **Figure II.3** un meilleur degré de linéarité a été trouvé entre i et $t^{1/2}$ (**Figure II.3(a)**), ce qui suggère que la nucléation de Nickel est instantanée dès les premiers instants de dépôt. Par contre le tracé de I en fonction de $t^{3/2}$ montre un degré de linéarité moins important comparativement à la première situation.

II.5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse physique basée sur l'interaction d'un faisceau électronique avec l'échantillon. Suit à cette interaction il y aura émission de plusieurs signaux tels que les électrons secondaires, rétrodiffusés, photons X qui nous renseignent sur l'aspect morphologique et chimique de l'échantillon. Dans notre cas, le microscope électronique à balayage utilisé est celui de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou de Type ESEM XL 30 Philips à filament de tungstène couplé à un système complet de microanalyse EDS.

Après avoir déterminé la gamme des potentiels de dépôt de Nickel à partir de l'étude électrochimique précédente, une série de dépôts a été réalisée.

La **Figure II.4** montre des images MEB de dépôt des nanoparticules de **Ni** sur un substrat d'Argent à différentes durées de dépôt.

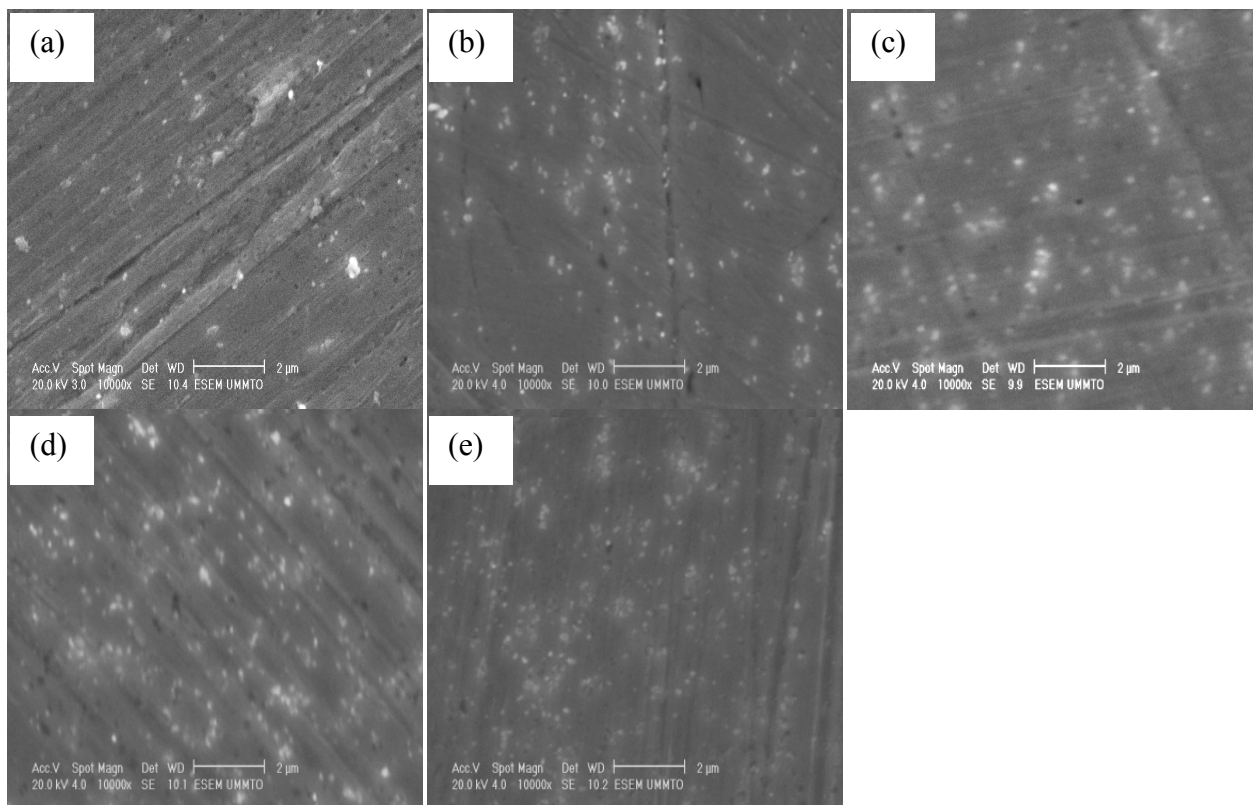


Figure II. 4 : images MEB de dépôt des nanoparticules de Nickel sur un substrat d'Argent à différents temps. $E=-1V/ECS$, (a) 0.25s,(b) 0.5s, (c) 1s, (d) 5s, (e) 10s,

La morphologie des nanoparticules de **Ni** se présente sous forme granulaire disposées aléatoirement sur la surface du substrat, dont le nombre augmente avec l'augmentation du temps de dépôt.

II.6. Analyse de la taille des grains :

L'analyse des différentes images MEB obtenues à différents temps de dépôt nous a permis de tracer la distribution de la taille des grains en fonction du temps de dépôt (**Figure II.5 (a,b,c)**).

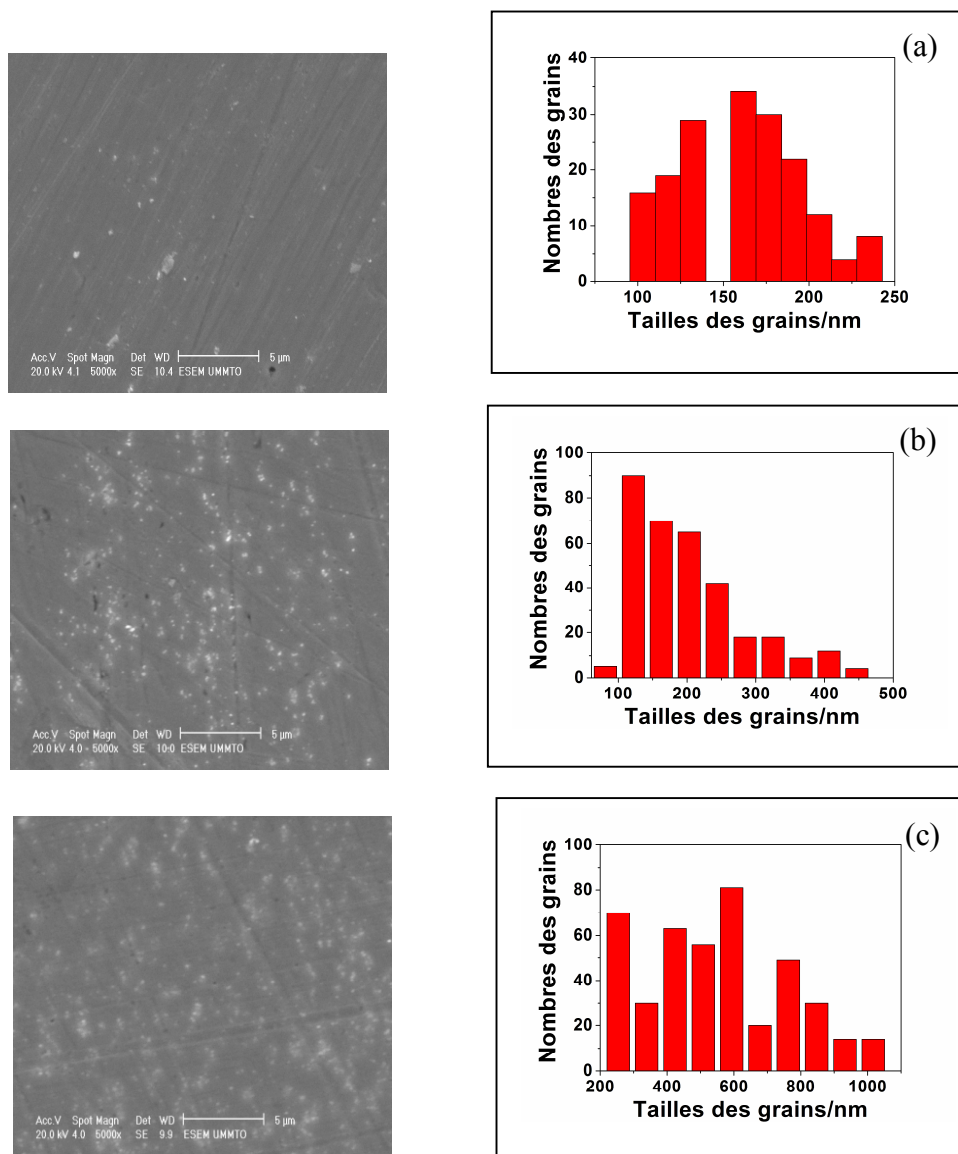


Figure II. 5 : distribution de la taille des nanoparticules de Nickel en fonction du temps. E=1V/ECS, (a) 0.25s (b) 1s, (c) 10s.

D'une manière générale, les histogrammes montrent que la taille des grains diminue en diminuant le temps de dépôt. Pour un temps de dépôt de 10s, la taille des grains est située entre 200 nm et 1000 nm (**Fig.5(c)**) qui diminue pour atteindre des tailles inférieures à 250 nm correspondant à un temps de dépôt de 0.25s.

II.7. Evolution du nombre de grains en fonction du temps :

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 [19,20] :

$$N = N_0[1 - \exp(-At)] \quad \text{Eq (3)}$$

L'exploitation des images MEB à différents temps de dépôt nous a permis de tracer l'évolution du nombre de grains de Ni en fonction du temps (**Figure II.6**).

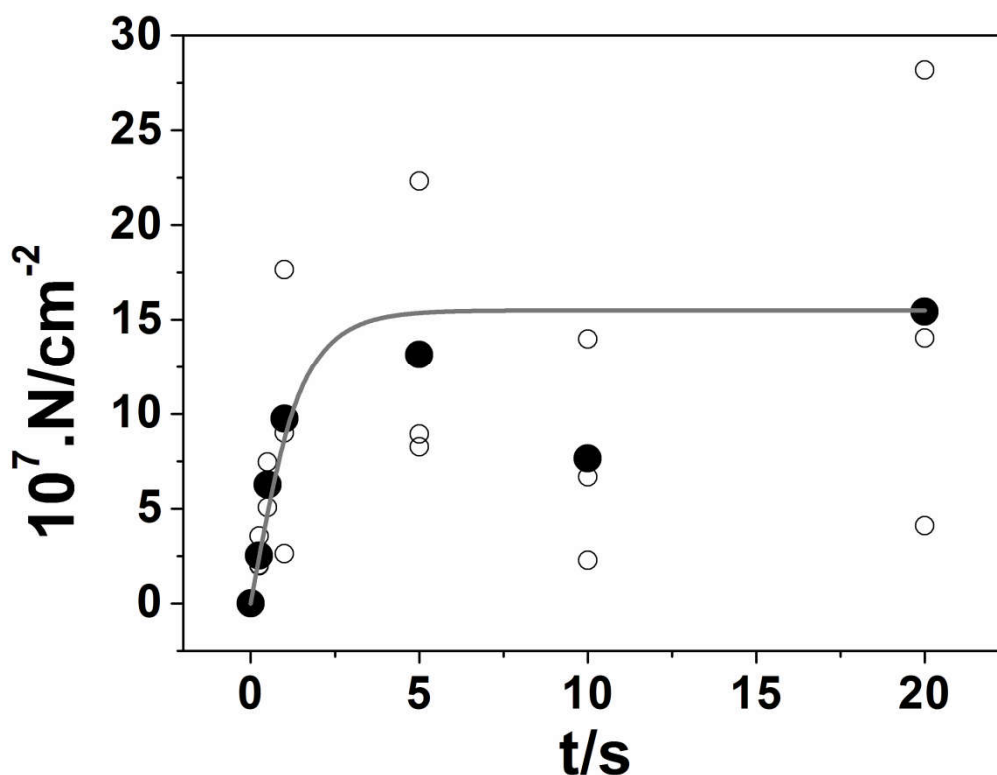


Figure II.6 : évolution du nombre de grains de Ni en fonction du temps. E=-1V/ECS.

La Figure II.6 montre l'existence de deux régions différentes, la région 1 située entre $t \in [1, 4s]$ où le nombre de particules augmente rapidement pour atteindre la saturation pour des temps supérieurs à 4s.

Deux paramètres importants peuvent être déterminés directement à partir de la courbe $N(t)$ 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 germes à saturation N_s . La vitesse de nucléation est de l'ordre $8.15 \cdot 10^7$ N/cm² et le nombre de germes à saturation est estimé à $15.5 \cdot 10^7$ N/cm².

II.8. Dépôt de nanoparticules de Ni sur un substrat de Silicium :

Durant notre travail, le substrat de Silicium a été aussi testé pour l'électrodéposition des nanoparticules du Ni.

II.9 Caractérisation électrochimique du bain :

À titre d'exemple la **Figure II.b** présente la courbe courant-temps d'un dépôt de nanoparticules de Ni sur un substrat de Silicium.

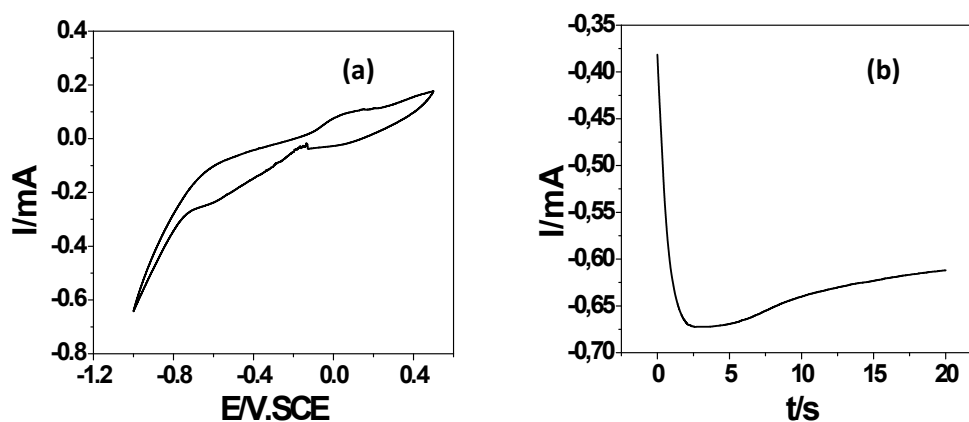


Figure II. 7 : (a) voltammétrie cyclique (b) réponse courant-temps de dépôt de nanoparticules de Nickel sur un substrat de Silicium

La **Figure II.7 (a)** présente une voltammétrie cyclique d'oxydo-réduction de Ni sur un substrat de Silicium. Dans la partie cathodique du voltammogramme on peut noter une diminution du courant à partir de -0.2V/ECS correspondant à la réduction des ions Ni^{2+} sur le substrat. Au delà de -0.7 V/ECS une augmentation importante du courant

cathodique est observée qui est attribuée à la fois à la réduction des ions Ni^{+2} et H^+ à cette gammes de potentiels. Dans la partie anodique un pic de dissolution commence à apparaitre à $E=-0.12\text{V/ECS}$ mettant en évidence la présence d'un dépôt de Ni durant le balayage aller.

La **Figure II.7 (b)** montre une courbe de transition (I-t) sur le Silicium à partir d'une solution complète pour une surtension imposée de -1V/ECS . Le courant croît et passe par un maximal avant de tendre vers une valeur stationnaire. Ce passage par un maximal caractérise la formation d'un dépôt par un mécanisme de nucléation qui présente une réponse typique d'une nucléation et croissance tridimensionnelle.

D'autre part on peut noter que les courants mesurés sont plus importants sur l'Argent en comparaison avec le Silicium. Contrairement aux courbes de transition enregistrées sur le substrat d'Argent, le modèle 3D de (S-H) est applicable dans ce cas. L'identification du mode de nucléation consiste à représenter les courants de transition sous une forme non-dimensionnelle en traçant $(\text{I}/\text{I}_{\text{max}})^2$ en fonction de $(\text{t}/\text{t}_{\text{max}})$ et de les comparer au modèle théorique (**EqII. 4 et EqII.5**).

$$\left(\frac{\text{I}}{\text{I}_{\text{max}}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\left(\frac{\text{t}}{\text{t}_{\text{max}}}\right)} \left[1 - \exp\left(-1.2564\left(\frac{\text{t}}{\text{t}_{\text{max}}}\right)\right)\right]^2 \quad \text{Nucléation instantanée} \quad \text{Eq 4}$$

$$\left(\frac{\text{I}}{\text{I}_{\text{max}}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\left(\frac{\text{t}}{\text{t}_{\text{max}}}\right)} \left[1 - \exp\left(-2.3367\left(\frac{\text{t}}{\text{t}_{\text{max}}}\right)^2\right)\right]^2 \quad \text{Nucléation progressive} \quad \text{Eq 5}$$

Le tracé de la courbe expérimentale normalisée comparé avec le modèle de nucléation 3D instantanée et progressive est représenté sur la **Figure II.8**.

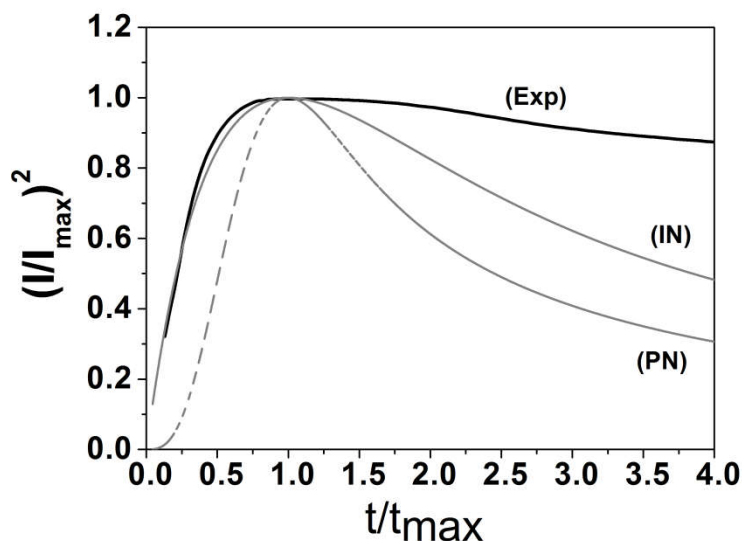


Figure II.8 : comparaison de la courbe chronoampérométrique normalisée avec le modèle 3D de Scharifker et Hills.

Le tracé de la courbe chronoampérométrique normalisée selon le modèle 3D de Scharifker et Hills a montré que la courbe expérimentale converge vers le modèle 3D instantané pour ($t < t_{\max}$) et diverge lorsque ($t > t_{\max}$) ce qui peut être attribué à la contribution de la réaction de réduction de l'hydrogène à cette gamme de potentiels.

II.10 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La Figure II.9 montre les images MEB des nanoparticules de Ni électrodéposées sur un substrat de Silicium.

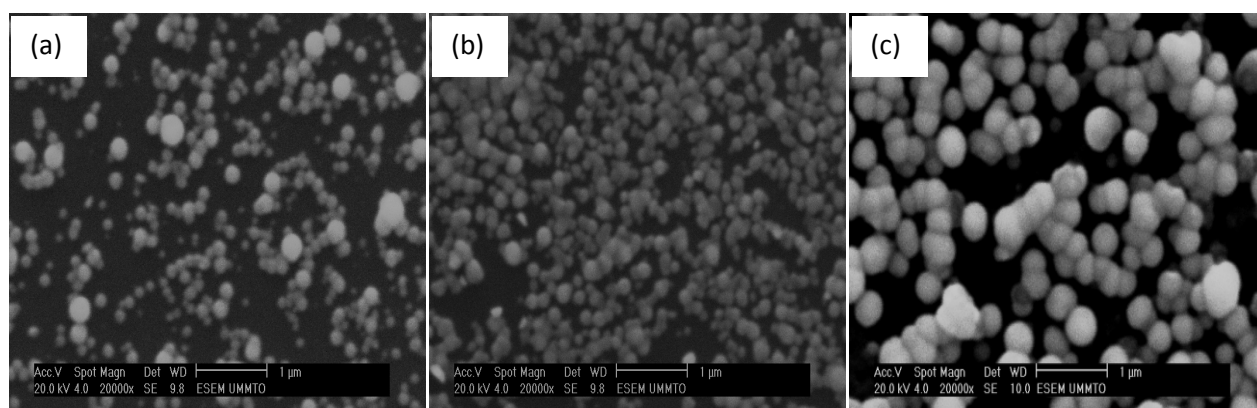


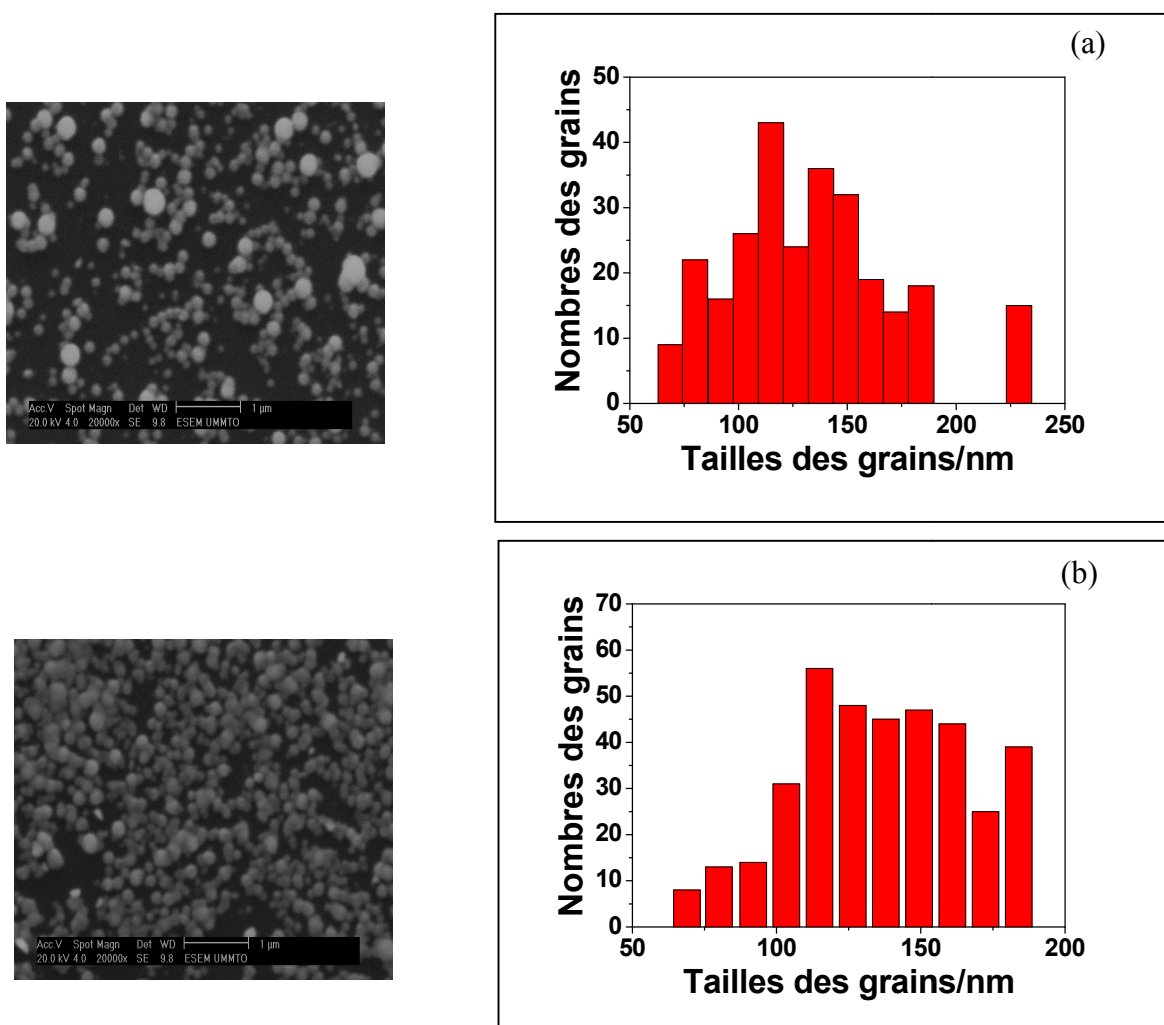
Figure II. 9 : images MEB de dépôt des nanoparticules de Ni sur un substrat de Silicium.
 $E_{\text{dépôt}} = -1 \text{ V/ECS}$, $E = -1 \text{ V/ECS}$, (a) 0.25s (b) 1s, (c) 10s.

Les nanoparticules de Nickel électrodéposées sur le substrat de Silicium sont caractérisées par une morphologie différente par rapport aux particules élaborées sur le substrat d'Argent, ce qui est dû probablement à la différence de l'énergie superficielle et de l'état de surface des deux substrats. En effet, les nanoparticules de Ni synthétisées sur le substrat de Silicium se présentent sous formes sphériques de tailles moyennes de 135nm qui commence à se coaliser. Au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente les grains deviennent volumineux.

II.11 Analyse de la taille des grains :

De la même manière une analyse statistique de la distribution de la taille des grains a été effectuée sur les nanoparticules de Nickel électrodéposées sur un substrat de Silicium.

La **Figure II. 10 (a,b,c)** montre la distribution de la taille des grains des nanoparticules de Ni sur un substrat de Silicium pour trois temps de dépôt différents.



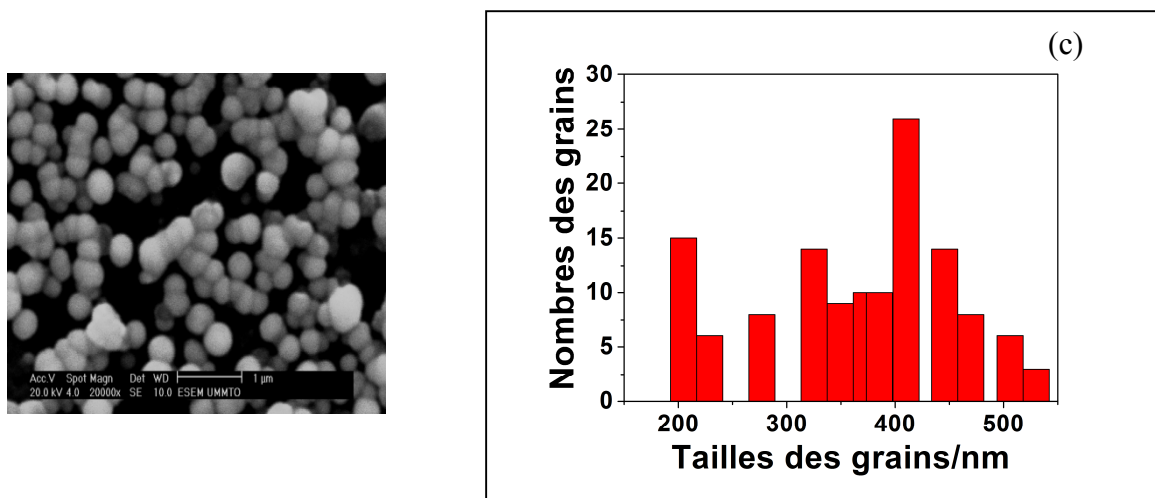


Figure II.10 : distribution de la taille des nanoparticules de Nickel obtenues sur un substrat de Silicium en fonction du temps. $E=-1V/ECS$, (a) 0.25s (b) 1s, (c) 10s.

Globalement, on peut noter que la taille des grains diminue en diminuant le temps de dépôt, en effet, la taille des grains obtenue pour un temps de dépôt de 10s est comprise entre 200nm et 600nm (**Fig II.10(c)**) avec une population importante comprise entre 300nm et 450nm. D'autre part, la taille des grains obtenue pour un temps de dépôt de 0.25s est beaucoup plus inférieure que celle obtenue à 10s, elle est inférieure à 230nm (**Fig II.10(a)**).

À titre comparatif, nous avons tracé la répartition en pourcentage de la taille des nanoparticules obtenue sur les deux substrats utilisés (**Fig II.11 (a,b)**).

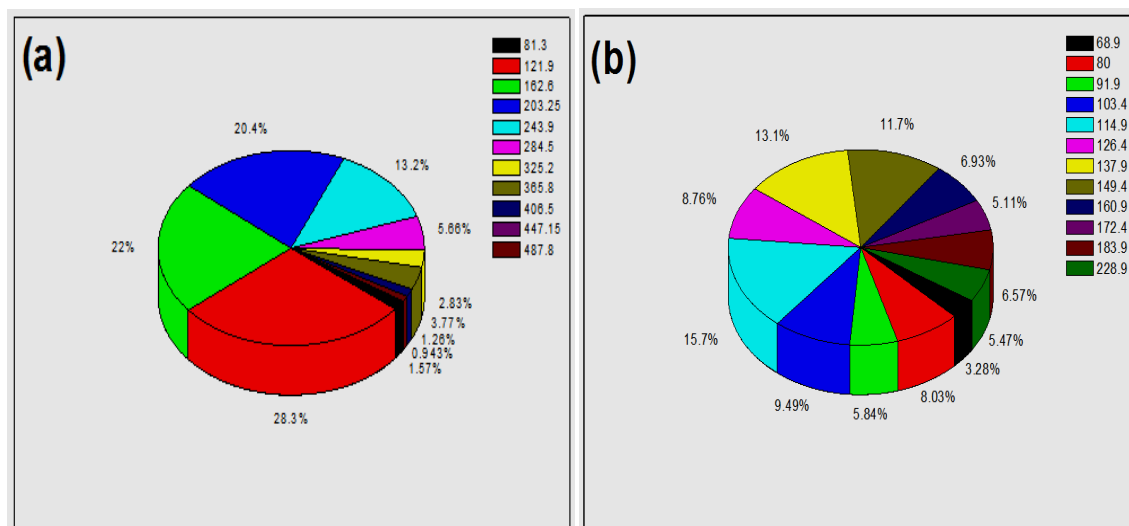


Figure II.11 : distribution en pourcentage de la taille des nanoparticules de Nickel sur **Ag** (a) et sur **Si** (b). $E=-1V/ECS$, $t= 0.25s$.

L'étude statistique représentée sur la **Figure II.11** a montré que la taille des grains inférieurs à 100 nm dans le cas du **Si** est de (17.15%), alors que celle obtenue sur le substrat d'Argent est seulement de 1.51%.

II.11. Conclusion :

L'étude de l'électrodéposition des nanoparticules de **Ni** sur un substrat d'Argent, nous a permis de conclure les points suivants :

- l'étude électrochimique par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie a servi pour examiner le comportement électrochimique de nos substrats (en absence puis en présence de Ni^{2+}).
- L'étude du mode de nucléation et de la croissance du Nickel sur les substrats **Ag** et **Si** a montré que processus de germination et de croissance de **Ni** est (3D) instantané.
- La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que l'aspect morphologique du dépôt des nanoparticules de Nickel est différent selon le substrat utilisé.
- L'analyse statistique de la taille des nanoparticules en fonction du temps de dépôt a révélé des tailles inférieurs à 100nm.

Conclusion générale

Le travail de ce stage de master a porté sur l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules de Nickel sur un substrat d'Argent par voie électrochimique.

L'intérêt donné à cette étude, vient du fait que les particules de tailles nanométriques présentent des propriétés physico-chimiques très prometteuses. L'objectif de ce stage est la synthèse des nanoparticules de **Ni** de forme et de taille contrôlées.

La première étape de notre travail consiste à la caractérisation électrochimique du bain électrolytique.

L'analyse voltammétrique a montré que le dépôt des nanoparticules de Nickel commence à des potentiels inférieurs à $E = -0.7V/ECS$. D'autre part, les courbes courant-temps enregistrées montrent que le processus de nucléation et de croissance de **Ni** s'effectue avec une vitesse très importante.

L'exploitation du modèle de **Scharifker et Hills** a permis de mettre en évidence le mode de nucléation et de croissance électrochimique des nanoparticules de Nickel.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a mis en évidence le rôle important du substrat au cours de l'élaboration des nanoparticules de Nickel. En effet les nanoparticules de **Ni** obtenues sur le substrat d'Argent se présentent sous formes granulaires, alors que celles obtenues sur le Silicium sont de formes sphériques qui atteignent une taille inférieure à 81 nm dans le cas du substrat d'Argent et inférieure à 65 nm dans le cas du substrat de Silicium.

Perspectives :

Pour compléter notre étude, il serait intéressant :

D'effectuer des dépôts à basses températures afin de ralentir le phénomène de croissance des grains et par conséquent diminuer la taille des nanoparticules.

Références bibliographiques

- [1] C. Wang, D. van. Der. Vilet, K. C. Chang, H. Yoo, D. Strmcnik, J. A. Schlueter, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, (2009). "Monodisperse Pt₃Co Nanoparticles as a Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction: Size-Dependent Activity." *Journal of Physical Chemistry C* 113 (45).
- [2] S. H. Joo, J. Y. Park, J. R. Renzas, D. R. Butcher, W. Huang, et G. A. Somorjai, (2010). "Size Effect of Ruthenium Nanoparticles in Catalytic Carbon Monoxide Oxidation." *Nano Letters* 10 (7).
- [3] B. R. Cuenya, (2010). "Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects." *Thin Solid Films* 518 (12).
- [4] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, (2009). "Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage." *Chemical Society Reviews* 38 (9).
- [5] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, (2004). "Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy." *Journal of Materials Chemistry* 14 (14).
- [6] A. P. Lagrow, B. Ingham, S. Cheong, G. V. M. Williams, C. Dotzler, M. F. Toney, D. A. Jefferson, I. C. Corbos, P. T. Bishop, J. Cookson, R. D. Tilley, (2012). "Synthesis, Alignment, and magnetic properties of monodisperse Nickel nanocubes." *Journal of the American Chemical Society* 134 (2).
- [7] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz, (2002). "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles." *Journal of Chemical Physics* 116 (15).
- [8] C. Salzemann, A. Brioude, M. P. Pileni, (2006). "Tuning of copper nanocrystals optical properties with their shapes." *Journal of Physical Chemistry B* 110 (14): 7208-7212.
- [9] A. Taleb, C. Petit, P. Pileni, (1998). "Optical properties of self-assembled 2D and 3D superlattices of silver nanoparticles." *Journal of Physical Chemistry B* 102 (12): 2214-2220.

- [10] **M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. R. Jubera, B. Chaudret, (2006).** "Optical properties of zinc oxide Nanoparticles and nanords synthesized using an organometallic method." *Chem-phys-chem* 7 (11).
- [11] **E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon, (1986).** "Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass-observation by very low frequency Raman scattering." *Physical Review Letters* 56 (19).
- [12] **N. Del fatti, C. Voisin, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée, C. Flytzanis, (1999).** "Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles." *Journal of Chemical Physics* 110 (23).
- [13] **J. H. Hodak, A. Hartland, G. V. Hartland, (2000).** "Coherent excitation of acoustic breathing modes in bimetallic core-shell nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry B* 104: 5053-5055.
- [14] **A. Courty, A. Mermet, P. A. Albouy, E. Duval, M. P. Pileni, (2005).** "Vibrational coherence of selforganized silver nanocrystals in f.c.c. supra-crystals." *Nature Materials* 4 (5): 395-398.
- [15] **H. Portales, N. Goubet, N. Goubet, L. Saviot, S. Adichtchev, D. B. Murray, A. Mermet, E. Duval, M. P. Pileni, (2008).** "Probing atomic ordering and multiple twinning in metal nanocrystals through their vibrations." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 105 (39): 14784-14789.
- [16] **C. Siad, S. Lardjani, A. Mekkaoui, (2013).** "Propriétés mécaniques et anticorrosives des revêtements électrodeposés à base de nickel renforcés par des nanoparticules de TiO_2 ." *Courrier du Savoir-N°17*, pp.163-166.
- [17] **H. Guo, Z. Huang, U. Zheng, S. Weng (2015).** "Electrodeposition of Nickel Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrode for Nonenzymatic Glucose Biosensing." *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 10703-10712.
- [18] **W. Zhu, G. Wang, X. Hong, X. Shen, D. Li, X. Xie, (2009).** "Metal nanoparticle chains embedded in TiO_2 nanotubes prepared by one-step electrodeposition." *Electrochimica Acta* 55 480-484.
- [19] **S. Fletcher, Electrochim. (1983).** "Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision." *Acta.* 28, 917-923.
- [20] **B. Scharifker, G. Hills, (1983).** "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation." *Electrochim. Acta.* 28, 879-889.

Résumé :

Actuellement de nombreuses recherches ont porté sur l'élaboration et la caractérisation des structures nanométriques (nanoparticules, nanofils, nanotubes,...) en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux à l'échelle macrométrique (massifs) ou même encore à l'échelle micrométrique. En effet, leurs applications sont liées directement à leurs tailles. Ce type de matériaux sont recherchés souvent pour leurs propriétés photocatalytiques de fait de leur très grandes surfaces spécifiques.

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'élaboration et à la caractérisation des nanoparticules de Nickel de taille de quelques dizaines de nanomètres sur substrat d'Argent (**Ag**).

Ces nanoparticules sont obtenues par réduction électrochimique des ions métalliques de **Ni** par voie électrochimique, à température ambiante.

Une dépendance de la morphologie et de la taille des nanoparticules de Nickel de la nature du substrat est observée.

Mots clés : Nanoparticules, Electrodeposition, **Ni**, **Ag**.

Abstract:

Currently several studies have focused on the elaboration and characterization of nanometric structures (nanoparticles, nanowires, nanotubes, etc.) because of their particular properties compared to the massive materials. Indeed, their applications are directly related to their sizes. These types of materials are often sought for their photocatalytic properties in view of their very large specific surfaces.

In this work, we are interested to the elaboration and characterization of nickel nanoparticles with a size of a few tens of nanometers on a silver substrate (**Ag**).

These nanoparticles are obtained by electrochemical reduction of the metal ions of **Ni** by electrochemical means at room temperature.

The aim of this work is the synthesis of nickel nanoparticles of controlled size. These nanoparticles are obtained by reduction of metal salts of **Ni** by electrochemical ways, at ambient temperature.

The dependence of the morphology and size of nickel nanoparticles on the substrate nature are observed.

Keywords : Nanoparticules, Electrodeposition, **Ni**, **Ag**.
