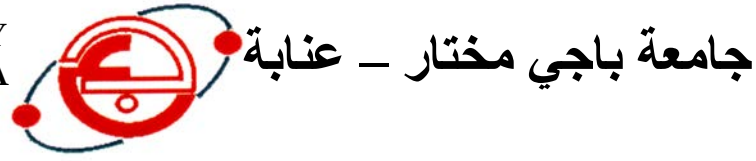


وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



Faculté des Sciences
Département de Chimie

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

**Préparation de l'électrode de fer sous forme de
couche mince. Etude de l'oxydation
et de la réduction du fer dans différents milieux**

Option : Chimie Analytique

Par

LOUNAS Ali

DIRECTEUR DE THESE : DELIMI Rachid Pr. Université Badji Mokhtar Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : GHORAB M. Fouzi MC Université de Badji Mokhtar Annaba

EXAMINATEURS :

BEBA Ahmed abdelhafid MC Université Kasdi Merbah Ouargla

GHERRAF Nourredine M.C Université Larbi Benmhidi Oum EL Bouaghi

HAZOURLI Sabir MC Université de Badji Mokhtar Annaba

Année 2011

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire d'électrochimie de l'école supérieure nationale de Rennes.

Je remercie Monsieur André Darchene, professeur à l'école supérieure nationale de Rennes, directeur du laboratoire de recherche d'électrochimie de m'avoir accueilli, aidé et conseillé pour la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur GHORAB M. Fouzi, Maître de conférences à l'université d'Annaba pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur Rachid Delimi, professeur à l'université d'Annaba, pour les conseils et l'aide qu'il m'a apportés au cours de cette thèse sans lesquels je n'aurais pu mener à bien ce travail. Qu'il soit assuré ici de mon entière gratitude pour tout ce qu'il a fait pour moi au cours de ces années.

Je remercie Monsieur vivement les membres du jury :

- Monsieur BEBA Ahmed Abdelhafid, maître de conférence à l'Université de Kasdi Merbah de Ouargla,

-Monsieur GHERRAF Nourredine, Maître de conférences à l'université Larbi Benmhidi Oum El Bouaghi

- Monsieur HAZOURLI Sabir, Maître de conférences à l'université d'Annaba

Je remercie Monsieur AMRANE Abdelatif Professeur à l'école nationale supérieure de Rennes, directeur de laboratoire de recherche de l'environnement, pour les conseils et l'aide qu'il m'a apportés.

Je remercie Monsieur Moktar Saidi, professeur à l'Université de Kasdi Merbah de Ouargla, pour les conseils qu'il m'a apportés au cours de mon travail

Un autre merci très sincère à tous mes amis qui ont su me remonter le moral quand il le fallait et pour leurs appuis et encouragements constants.

Finalement, je voudrais remercier mon père et ma mère des êtres exceptionnels, ma petite famille qui croît en moi et pour lesquels je serai toujours présent.

Abstract

The deposition by electrochemical way in the form of an iron thin film was studied on a vitreous carbon electrode in various aqueous and organic media. The deposit of iron was studied by cyclic voltammetry; the quantity of iron deposited was determined by integration of the cathodic and anodic peaks of Fe (0) and Fe (II) of the various media. It was noted that the deposit is uniformly distributed on the electrode when the scan rate of potential is smaller. The oxidation of Fe (0) to Fe(II) under neutral conditions led to the formation of phosphates. Lithium iron in quantity more or less important, compared to that obtained in acid medium.

Key words: iron, thin film, cyclic voltammetry, electrodeposition.

Résumé

L'électrodéposition du fer, sous forme d'un mince film sur du carbone vitreux dans différents milieux aqueux et organiques, a été étudiée. Le dépôt de fer a été étudié par voltamétrie cyclique. La quantité de fer déposé a été déterminée par intégration des pics cathodique et anodique de Fe(0) et Fe(II) dans différents milieux. Il a été remarqué que le dépôt est uniformément réparti sur l'électrode quand la vitesse de balayage du potentiel est plus petite. L'oxydation du Fe(0) en Fe²⁺ en milieu neutre a conduit à la formation de phosphates de fer de lithium en quantité plus ou moins importante, par rapport à celle obtenue en milieu acide.

Mots-clés : fer, mince film, voltamétrie cyclique, électrodéposition

ملخص

الترسب الكهروباي على شكل طبقة رقيقة من الحديد على الكربون الزجاجي في مختلف الأوساط المائية و العضوية تم دراستها.

ترسب الحديد تم دراسته من قبل فولطميترى الدورية. حددت كمية الحديد المترسبة بدمج قمم كاتودية و أنودية ل $Fe(0)$ و $Fe(II)$ في مختلف الأوساط.

و لوحظ أن عندما تكون سرعة المسح الجهد صغيرة يكون الترسب غير موزع بشكل متجانس على القطب الكهروباي.

أكسدة ل $Fe(0)$ إلى $Fe(II)$ في وسط حيادي أدت إلى تشكيل الفوسفات الحديد الليتيوم بكمية معتبرة مقارنة بالكمية المتحصل عليها

في الوسط الحمضي ه

الكلمات الدالة

الجديد ، طبقة رقيقة، فولكميترى الدورية ، الترسب الكهروباي

TABLE DE MATIERE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA THEORIE ET LES METHODES ELECTROCHIMIQUES	3
I-1- Présentation des techniques électrochimiques.....	4
I-1-1- Réaction électrochimique.	
I-1-1-1 Electrolyte	
I-1-1-2- Réactions électrochimiques	
I-1-1-3- Transport de matière	
I-1-1-4- Equilibre électrochimique.....	6
I-1-1-5- Production d'une réaction électrochimique.....	7
I-1-1-6- Cinétique du transfert de charge.....	8
I-1-2- Chronoampérométrie en solution non-agitée.....	9
I-1-2-1- Diffusion à une électrode plane.....	10
I-1-3- Techniques voltampérométriques.....	11
I-1-3-1-Voltampérométrie en régime de diffusion pure semi-infinie	
Voltampérométrie cyclique	12
I-1-3-1-1 Cas d'un système rapide (réversible).....	12
I-1-3-1-2 Voltampérométrie cyclique.....	13
I-1-3-1-3 Cas d'un système lent (irréversible).....	14
I-1-3-1-4 Cas d'un système quasi rapide.....	16
I-1-3-1-5 Caractéristiques des voltampérogrammes obtenus.....	19
I-1-3-2- Voltampérométrie en régime de diffusion convective stationnaire.....	21
I-1-3-2-1- Principe	

I-1-3-2-2 Cas d'un système rapide.....	23
I-2 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage.....	24
Références.....	26
CHAPITRE II: LES DEPOTS ELECTROLYTIQUES ET LES METALOPHOSPHATES..	
II.1 Les dépôts électrolytiques.....	28
II.2 Les Métallophosphates.....	32
II.2.1 Introduction	
II.2.2 Les composés Li-FePO ₄	35
Références.....	37
CHAPITRE III: TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	
III.1 Méthodes et expressions des résultats.....	40
III.1.1 Voltampérométrie cyclique (VC)	
III.1.2 Expression des résultats.....	41
III.1.2.1 Méthode de calcul du rapport Q _a / Q _c	
III.1.2.2 Méthode de calcul de l'épaisseur du film de fer électrodéposé	
III-2 Matériel et Techniques expérimentales.....	42
III-2-1 Réactifs chimiques	
III-2-2 Etudes électrochimiques	
III-2-3 Cellule électrochimique utilisée pour la préparation d'électrode modifiée.....	44
III.2.4 Electrode tournante ou stationnaire.....	46
III.2.5 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage.....	50
CHAPITRE IV:ETUDES VOLTAMMETRIQUES DANS DIFFERENTS MILIEUX	
IV.1 Etudes voltammétriques en milieu aqueux.....	52
IV.1.1 Comportement de Fe ²⁺ dans l'acide sulfurique (H ₂ SO ₄).....	53
IV.1.2 Comportement de Fe ²⁺ dans l'acétate de d'ammonium.....	54
IV.1.3 Comportement de Fe ²⁺ dans un milieu acétique.....	55

IV.2 Comportement de Fe^{2+}	56
IV.3 Réponse d'une électrode en carbone vitreux modifiée	57
IV.4 Etudes voltammétriques en milieux organiques.....	63
IV.4.1 Comportement d'un sel ferreux	
IV.4.1.1 Sur une électrode stationnaire	
IV.4.1.2 Sur une électrode tournante.....	64
IV.5 Préparation d'une électrode de fer dans un milieu organique.....	66
IV.6 Conclusion.....	70
 CHAPITRE V: SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE DE LiFePO_4	
V.1 Application d'une électrode de travail modifiée dans les milieux phosphates.....	72
V.2. Etudes voltammétriques de l'électrode de travail modifiée (électrode de fer) en milieu LiOH et H_3PO_4	73
V.2.1 Milieu acide (LiOH $0,05\text{mol.L}^{-1}$ + H_3PO_4 $0,1\text{mol.L}^{-1}$)	
V.2.2 Milieu faiblement acide ($0,1\text{mol.L}^{-1}$ LiOH + $0,1\text{mol.L}^{-1}$ H_3PO_4).....	74
V.2.3 Milieu neutre ($0,15\text{mol.L}^{-1}$ de LiOH , $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de H_3PO_4).....	76
V.3 Conclusion.....	78
CONCLUSION GENERALE.....	79
Liste de symboles et abréviations.....	80

INTRODUCTION GENERALE

Le développement du marché des appareils portables et le besoin croissant en énergie nécessite de trouver de nouvelles méthodes de production moins polluantes et plus respectueuses de l'environnement.

C'est dans cet intérêt que la communauté scientifique et la recherche industrielle ont ainsi contribué dans les trente dernières années à des progrès remarquables dans l'amélioration de la portabilité, la durée de vie, la puissance fonctionnelle des batteries rechargeables.

C'est ainsi que LiCoO_2 fut, durant des années, utilisé comme cathode des batteries. Bien que ce composé présente beaucoup d'avantages de point de vue de stockage de l'énergie électrique et de sa restitution, il présente deux inconvénients majeurs c'est d'être toxique avec un prix de revient élevé. C'est pourquoi le LiCoO_2 est progressivement remplacé par des métallophosphates notamment le LiFePO_4 , lithium fer phosphate ou phosphate de fer lithié qui est une alternative aux moyens de production actuels.

Cet intérêt dépend également de l'exigence de réduire progressivement le taux de pollution lié au fonctionnement et à la récupération des batteries usées : on assiste à une continuelle exploration de nouvelles voies « propres » dans le domaine du stockage de l'énergie. Dans ce cadre on peut comprendre l'engouement pour le développement de « batteries au lithium » à base d'éléments légers, non polluants, et dotés d'une grande densité d'énergie massique. Sous ce nom on désigne une classe de technologies dont le point commun est d'exploiter les remarquables propriétés de l'élément solide le plus léger du tableau périodique : le lithium.

Le LiFePO_4 est aujourd'hui largement étudié en vue d'application comme matériaux de batteries ou catalyseurs. Ce composé permettrait, en effet, de remplacer le LiCoO_2 qui est actuellement utilisé dans des batteries comme cathode mais qui est à la fois coûteux et toxique.

Le LiFePO_4 présenterait ainsi des avantages du point de vue de leur non toxicité et de leur faible coût mais doivent toujours satisfaire certains critères telles qu'une capacité élevée ou une stabilité après plusieurs cycles afin d'être commercialisé. Les différentes études effectuées sur ce composé ont montré que plusieurs voies de synthèses sont envisageables :

- Réaction à l'état solide
- Méthodes sol-gel
- Co-précipitation
- Voie hydrothermale
- Séchage d'une émulsion
- Méthode utilisant les micro-ondes

Cependant, très peu d'études impliquant une synthèse par voie électrochimique ont été réalisées ces dernières années et c'est ce que nous nous proposons de faire. L'objectif de notre travail est de synthétiser le métallophosphate LiFePO_4 par voie électrochimique. La première partie est consacrée à la préparation d'une électrode de fer par électrodéposition électrochimique sur du carbone vitreux et la deuxième partie portera sur la synthèse électrochimique proprement dite de LiFePO_4 et sa caractérisation.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

- Le premier chapitre, comprend les rappels bibliographiques sur la théorie et les méthodes électrochimiques.
- Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les dépôts électrolytiques et les métallophosphates.
- Le troisième chapitre fait état des techniques expérimentales.
- Le chapitre IV porte sur l'étude voltammétrique dans différents milieux.
- Enfin, le chapitre V présente les résultats de la synthèse électrochimique de LiFePO_4

CHAPITRE I :

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES PHENOMENES ET LES METHODES ELECTROCHIMIQUES

I-1- Présentation des techniques électrochimiques.

I-1-1 Réaction électrochimique.

I-1-1-1 Electrolyte.

L'électrolyte est un système renfermant des ions. Il est obtenu par dissolution d'un soluté ionique dans un solvant. Le pouvoir dissociation des solvants varie selon la valeur de leur constant diélectrique (ϵ). Les solvants tels que $\epsilon > 40$ sont dissociants (eau) et entraînant une dissociation totale des solutés ioniques. Les solvants tels que $\epsilon < 10$ sont peu dissociant (benzène, toluène, chloroforme, dioxane), la fraction des ions provenant du composé dissous est faible.

I-1-1-2- Réactions électrochimiques.

Les réactions électrochimiques sont des réactions de transfert d'électrons produites à l'interface de deux conducteurs, généralement constituée par un conducteur électronique et un conducteur ionique (électrolyte). Ces processus hétérogènes de transfert d'électrons s'effectuent dans un sens ou dans l'autre à travers l'interface électrode / solution. Ils induisent le type de transformation électrochimique, réduction ou oxydation, que subit une espèce électroactive en solution. La réduction est la transformation au cours de laquelle une espèce appelée oxydant (ou Ox) est capable de fixer un ou plusieurs électrons. L'oxydation est celle où l'espèce nommée réducteur (ou Red) est susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

I-1-1-3- Transport de matière

Pour qu'une réaction électrochimique puisse se poursuivre il faut que la substance électroactive mise en jeu continue à être présente à l'interface. En solution, l'apport de ces espèces à l'électrode peut être effectué selon trois modes de transport : la diffusion, la migration et la convection.

- ❖ La diffusion est le mouvement des espèces électroactives sous l'action d'un gradient de concentration créé à la suite d'oxydo-réduction des espèces à la surface de l'électrode. Ce transport se limite à la couche de solution de faible épaisseur, appelée couche de diffusion (δ , généralement inférieure à 10^{-2} cm), contiguë à la surface de l'électrode.

- ❖ La migration est le mouvement des ions provoqué par un gradient de potentiel. C'est le mécanisme pour lequel les charges traversent l'électrolyte.
- ❖ La convection est le mouvement des espèces en solution occasionné par une agitation mécanique ou l'existence de gradient de température ou de densité dans la solution de l'électrolyte.

Du point de vue expérimental, les processus électrochimiques sont généralement étudiés :

*Avec des solutions contenant une concentration élevée (0,1 à 0,5 M) d'électrolyte indifférent pour rendre la solution conductrice et s'affranchir de la migration des espèces électroactives élevées (la migration étant assurée principalement par les ions de l'électrolyte support en excès).

*Avec des électrodes indicatrices de faible surface (quelques mm²) et des volumes de solution suffisamment grands (pas de modification notable de la composition de la solution lors de mesures répétées).

Dans ces conditions, deux types de comportement sont à considérer :

*La diffusion naturelle pure assurée, dans le cas où l'électrode et la solution sont immobiles.

*La diffusion convection stationnaire assurée par la rotation d'électrode à vitesse constante.

Le traitement des problèmes de diffusion exige la résolution des équations de FICK, équations différentielles dont la première exprime une réaction de proportionnalité entre le flux de diffusion d'une espèce i (mol.cm⁻³.s⁻¹) et son gradient de concentration (mol cm⁻³) et la seconde la conservation de matière dans un élément de volume.

$$J = D_i \cdot \overrightarrow{\text{grad}C_i} \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \cdot \nabla^2 C_i$$

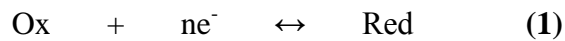
Où

D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), et l'opérateur ∇^2 : Laplacien.

Pour cela, il est nécessaire de définir les conditions limites appropriées aux différentes situations de diffusion envisagées (géométrie d'électrode, diffusion semi-infini ou finie).

I-1-1-4- Equilibre électrochimique

Considérons le système électrochimique constitué d'une électrode inattaquable en contact avec un électrolyte contenant un système redox susceptible de permettre le transfert de charge à l'interface selon :



Où k_a et k_c sont respectivement les constantes formelles de vitesse de la réaction d'oxydation de l'espèce notée Red et de réduction de l'espèce notée Ox.

Dès que le contact est établi entre l'électrode, l'ensemble de l'espèce présentée en solution tend à se mettre à l'équilibre. Dans cette situation, la tendance de l'oxydation ou du réducteur à se réduire et à s'oxyder à l'interface. Lorsque le transfert d'électrons dans le sens électrode-solution est compensé par le transfert en sens opposé, on atteint l'état d'équilibre. Le potentiel d'équilibre pris par l'électrode est donné par l'équation de NERNST.

$$E_{eq} = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{C_{Ox}^{el}}{C_{Red}^{el}} \quad (2)$$

Où.

E^0 : Potentiel standard du système redox considéré,

n : Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique,

F : Constante de Faraday = $96484,56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

R : Constante de gaz parfaits = $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T : Température de la solution en K

C_{Ox}^{el} et C_{Red}^{el} : Concentrations des espèces Ox et Red à la surface de l'électrode, égales à l'équilibre, aux concentrations en solution, C_{Ox} et C_{Red} .

Les concentrations sont considérées équivalentes aux activités pour des solutions diluées.

Ce potentiel n'est mesurable que si l'électrode indicatrice est associée à une électrode de référence.

I-1-1-5- Production d'une réaction électrochimique

Pour faire varier le potentiel de l'électrode indicatrice, il faut qu'elle soit associée à une autre électrode pour constituer une cellule d'électrolyte. Les électrodes sont connectées à un circuit extérieur permettant d'imposer un courant d'électrolyse et de contrôler le potentiel de l'électrode.

Lorsqu'une surtension η est imposée à l'électrode ($E \neq E_{eq}$), le passage du courant d'électrolyte provoque une modification des concentrations des espèces Ox et Red à la surface de l'électrode. Dans ce cas d'une réaction électrochimique rapide, c'est-à-dire pour laquelle les cinétiques de transfert de charge et réactions chimiques sont très rapides, les concentrations à l'électrode respectent l'équation de NERNST.

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{C_{Ox}^{el}}{C_{Red}^{el}} \quad (3)$$

Le rapport $C_{Ox}^{el} / C_{Red}^{el}$ varie. Il croit lorsque $\eta > 0$ (oxydation électrochimique) et décroît pour $\eta < 0$ (réduction électrochimique).

Si le potentiel E est nettement supérieur en valeur absolue au potentiel d'équilibre E_{eq} , le courant n'est limité que par le transfert de matière à l'électrode.

I-1-1-6- Cinétique du transfert de charge

L'électrolyse se traduit par la circulation d'un courant mesurable sur le circuit extérieur. La vitesse de la réaction électrochimique, pour la réduction et l'oxydation, se définit comme le nombre de moles de l'espèce transformée par unité de temps et unité de surface, avec l'avantage de pouvoir associer cette cinétique à l'intensité du courant observé

$$\frac{I}{nFS} = k_c \cdot C_{Ox}^{el} - k_a \cdot C_{Red}^{el} \quad (4)$$

Où ;

S : Aire de l'électrode (cm^2),

I : Intensité de courant d'électrode (A),

k_a et k_c : Constantes de vitesse caractéristiques du processus d'oxydation et de réduction respectivement ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

Si la réaction électrochimique (1) est considérée comme rapide (cinétiques de transfert de charge et réactions chimiques précédant ou suivant le transfert électronique sont instantanées), le courant n'est limité que par le transfert des espèces en solution.

Par contre, l'intervention de la cinétique de transfert de charge nécessite la prise en compte des variations des constantes de vitesse du système en fonction de la surtension η . A ces variations correspond la variation du courant dont l'expression est donnée par la formule de BUTLER-VOLMER selon ;

$$I = n.F.S.k^0 \cdot (C_{Red}^{el})^\alpha \cdot (C_{Ox}^{el})^{1-\alpha} \cdot \left[\exp\left[(1-\alpha).n.F\left(\frac{E-E^0}{RT}\right)\right] - \exp\left[-\alpha.n.F\left(\frac{E-E^0}{RT}\right)\right] \right] \quad (5)$$

Où

k^0 : Constante de vitesse standard d'échange d'électrons.

α : Coefficient du transfert de charge ($0 < \alpha < 1$), en principe il prend une valeur proche de 0,5.

Les constantes de vitesse k_a et k_c dépend du potentiel de l'électrode selon ;

$$k_c = k^0 \cdot \exp\left[-\alpha \cdot n \cdot F \left(\frac{E - E^0}{RT}\right)\right] \quad (6)$$

$$k_a = k^0 \exp\left[(1 - \alpha) \cdot n \cdot F \left(\frac{E - E^0}{RT}\right)\right] \quad (7)$$

L'amplitude du courant, pour une valeur donnée de η , dépend de la cinétique des réactions partielles élémentaires ; transfert de matière, transfert de charge, réactions chimiques couplées précédant ou suivant le transfert électronique. C'est l'étape la plus lente qui impose sa cinétique à l'ensemble du processus.

I-1-2- Chronoampérométrie en solution non-agitée

La chronoampérométrie est une technique qui permet d'examiner le courant (ou le flux des espèces consommées ou produites à l'électrode) en fonction du temps lors d'une électrolyse.

I-1-2-1- Diffusion à une électrode plane

Si on considère les espèces consommées ou produites à la surface d'une électrode de travail millimétrique de type disque plan, les flux de matière sont unidirectionnels et perpendiculaires à la surface de l'électrode. Nous sommes en présence d'une diffusion plane. La concentration de l'espèce Ox, seule en solution, à la distance x de l'électrode vérifie alors la loi de FICK.

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox} \cdot \frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} \quad (8)$$

Où

D_{Ox} : Coefficient de diffusion de l'oxydant.

C_{Ox} : Concentration au sein de la solution et $C_{Ox}(x,t)$ sa concentration à la distance x de l'électrode et au temps t .

Les conditions aux limites sont décrites par les équations suivantes ;

- à $t = 0$, pour $x = 0$; $C_{Ox}(x,t) = C_{Ox}$
- à $t > 0$, pour $x = 0$; $C_{Ox}(x,t) = 0$
- à $t > 0$, pour $x \rightarrow \infty$; $C_{Ox}(x,t) \rightarrow C_{Ox}$

La résolution de l'équation (8) permet d'aboutir à l'équation (9) dite formule de Cottrell, donnant l'expression du courant en fonction du temps.

$$I = -\frac{n.F.S.D_{Ox}^{1/2}.C_{Ox}}{\pi^{1/2}.t^{1/2}} \quad (9)$$

Dans cette équation, le courant, donc le flux de matière arrivant à la surface de l'électrode, dépend du temps, $I = f(t^{-1/2})$. Le régime de diffusion est non-stationnaire, le courant d'électrolyse devrait tendre vers zéro lorsque t tend vers l'infini.

I-1-3- Techniques voltampérométriques

L'étude des caractéristiques fondamentales des processus électrochimiques peut être effectuée à partir des courbes intensité-potentiel ou voltampérogramme. Dans la pratique ces courbes sont obtenues en appliquant à l'électrode indicatrice, à partir d'un potentiel initial E_i , un balayage de potentiel qui varie (le plus souvent) linéairement avec le temps. Le potentiel, à tout instant, est donné par l'expression ;

$$E_t = E_i + v.t \quad (10)$$

Dans laquelle v est la vitesse de balayage de potentiel (généralement comprises entre 10 et 10^8 mV.s^{-1} selon les appareils) et E_i est choisi pour qu'aucune réaction n'ait lieu.

La forme des courbes voltampérométriques va dépendre du régime de transport diffusionnel des espèces électroactives vers l'électrode et du rapport des constantes de vitesses de diffusion et de transfert de charge à l'électrode : k_d / k_o où k_d est égal à D_{ox}/δ .

Pour $k_o \gg k_d$, transfert de charge beaucoup plus rapide que la diffusion, le système est considéré comme rapide, pour $k_o \ll k_d$, le système est dit lent.

Le traitement théorique des différents processus de diffusion (pure semi-infinie ou finie, convective stationnaire et non convective stationnaire) va permettre de déterminer l'expression des gradients de concentration des espèces Ox et Red et donc les relations $i = f(E)$.

I-1-3-1 Voltampérométrie en régime de diffusion pure semi-infinie Voltampérométrie cyclique

I-1-3-1-1 Cas d'un système rapide (réversible)

Dans le cas où le système étudié, $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$, est rapide, tel que l'on puisse admettre la vérification de la relation de NERNST (3) à la surface de l'électrode, en tenant compte de la variation linéaire de potentiel, on peut exprimer la variation de concentration de l'espèce Ox à la surface de l'électrode en fonction du temps :

$$C_{Ox}^{el} = C_{Red}^{el} \cdot \exp\left[\frac{n.F}{RT}(E_i - v.t - E^0)\right] \text{ Avec } E_i = E_i + v.t \quad (11)$$

La résolution des équations de FICK dans ces conditions conduit à l'expression du courant sous la forme :

$$I = -n.F.S.C_{Ox}(\pi.D_{Ox})^{1/2}\left(\frac{n.F}{RT}v\right)^{1/2} \cdot \chi(a,t) \quad (12)$$

Où $\chi(a,t)$ est une variable sans dimension, fonction de E, calculée numériquement pour certaines valeurs de $(E - E_{1/2})$ et $a = \frac{n.F}{RT}v$ [1-4]. La fonction $\chi(\sigma,t)$ présente un maximum égal à 0,25 correspondant au courant de pic I_p , pour une réaction réversible est donné par la relation de RANDLES-SEVCIK [5, 6].

$$I_{Pc} = -0,4463.n.F.\left(\frac{n.F}{RT}\right)^{1/2} \cdot C_{Ox}.D_{Ox}^{1/2}.v^{1/2} \quad (13)$$

Cette équation peut se mettre sous la forme à 25 °C.

$$I_{Pc} = -2,69.10^5.n^{3/2}.S.C_{Ox}.D_{Ox}^{1/2}.v^{1/2} \quad (14)$$

Où I_{pc} s'exprime en ampères, S en cm^2 , C_{Ox} en $mol. cm^3$, D_{Ox} en $cm^2.s^{-1}$ et v en $Volts.s^{-1}$.

La réaction précédente peut être utilisée pour des analyses quantitatives étant donné la proportionnalité de I_p avec la concentration. Le principal avantage réside dans la rapidité de la méthode ; une seule détermination de concentration peut être effectuée en quelques secondes. Le domaine de concentration utilisable est de 10^{-2} à 10^{-5} M. Pour un système réversible, le potentiel de pic E_{pc} (potentiel de pic cathodique) peut être calculé par la relation :

$$E_{pc} = E_{1/2} - 1,1 \frac{RT}{nF} = 28/n \quad (\text{mV à } 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (19)$$

$E_{1/2}$: Potentiel standard (potentiel de demi-vague polarographique).

I-1-3-1-2 Voltampérométrie cyclique

Une fois effectuée le balayage de potentiel précédent, à partir du temps t , on peut effectuer un balayage retour en inversant le sens de variation du potentiel. Dans cette situation, l'espèce stable Red produite durant le balayage aller est présente à la surface de l'électrode et dans la couche de diffusion. Elle subit au cours du balayage retour la transformation inverse.

Les grandeurs caractéristiques de telles courbes sont d'une part le rapport $|I_{pa}/I_{pc}|$, d'autre part l'intervalle de potentiel ($E_{pa} - E_{pc}$). Nous avons rassemblé dans le tableau 1 suivant les critères utiles à la reconnaissance d'un système rapide.

Tableau 1 : Caractéristiques d'un système rapide (réversible) en Voltampérométrie cyclique à $25 \text{ } ^\circ\text{C}$.

-
- $|I_{pa} - I_{pc}| = 1$;
 - $\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = 0,565/n$ (V à $25 \text{ } ^\circ\text{C}$), indépendant de v ;
 - E_{pa} et E_{pc} sont indépendants de v ;

- I_p varie en $v^{1/2}$ (linéaire qui passe par l'origine) ;
 - $|E_p - E_{p/2}| = 0,565/n$ (V à 25 °C) ;
-

I-1-3-1-3 Cas d'un système lent (irréversible)

Dans le cas d'un système lent, la vitesse de transformation électronique est inférieure ou comparable à la vitesse de diffusion. Elle est insuffisante pour maintenir, l'équilibre à l'électrode, la loi de NERNST ne s'applique donc plus. Cet état va modifier la morphologie des voltampérogrammes enregistrés. L'équation de la courbe $I = f(E)$ est obtenue, en introduisant dans la formule de BUTLER-VOLMER (5) les expressions des concentrations à la surface de l'électrode et des variations linéaires de potentiel. L'expression du courant devient :

$$I = -n.F.S.C_{Ox}(\pi.D_{Ox}.b)^{1/2}.\chi(b,t) \quad (20)$$

Où : $b = \alpha.n.F.v/RT$.

α : étant le coefficient de transfert de charge.

χ : est une fonction tabulée pour différentes valeurs de $(E - E_{1/2})$ [1-4]. Le calcul numérique montre que χ présente un maximum égal à 0,28 [7]. L'expression du courant de pic devient alors :

$$I_{pc} = -2,98.10^5.\alpha^{1/2}.n^{3/2}.D_{Ox}^{1/2}.v^{1/2}.C_{Ox} \quad (21)$$

L'intensité I_{pc} s'exprime en A si D est exprimé en $cm^2.s^{-1}$; S en cm^2 ; v en $V.s^{-1}$ et la concentration en $mol.l^{-1}$.

Le potentiel de pic a pour expression :

$$E_{pc} = E^0 + 2,3 \frac{RT}{\alpha.n.F} \left[\log \left(\frac{D_{Ox}^{1/2}}{k^0} \right) + \log \left(\frac{\alpha.n.F.v}{RT} \right)^{1/2} + 0,34 \right] \quad (22)$$

Il s'écarte d'autant plus de E^0 que k^0 est petit et que la vitesse de balayage est importante.

L'intervalle de potentiel entre les pics sera plus important que dans le cas d'un système rapide. Pour un système très lent, il n'apparaît pas de pic retour, caractéristique d'un système totalement irréversible.

Tableau 2 : Caractéristiques d'un système irréversible en Voltampérométrie cyclique

-
- $E_p - E_{p/2} = \frac{1,857.RT}{\alpha.n.F} = \frac{47,7}{\alpha.n}$ (mV à 25 °C) ;
 - $\frac{I_p}{v^{1/2}}$ constant lorsque v varie ;
-

I-1-3-1-4 Cas d'un système quasi rapide

Dans le cas du système réversible précédent, les vitesses de transfert de charge, à tout potentiel, sont significativement plus grandes que la vitesse de transfert de masse, l'équilibre Nernstien est toujours maintenu à la surface de l'électrode.

Quand la vitesse de transfert d'électrons est insuffisante pour maintenir cet équilibre, mais qu'elle est suffisamment rapide pour que les contributions anodique et cathodique soient conséquentes, la réaction électrochimique est sous le contrôle mixte de la diffusion et de la cinétique de transfert de charge. Le système mis en jeu est alors appelé système quasi-rapide. Ce cas est complexe puisque le système peut être proche d'un des

deux cas limites, système rapide ou système lent (irréversible). La position et la forme des voltampérogrammes dépendent :

* des vitesses relatives de transfert de charge, k° , de variation de potentiel et de vitesse de balayage v .

* du coefficient de transfert de charge, α , qui est généralement compris entre 0,2 et 0,7.

La valeur de α va influencer sur la symétrie par rapport à k° des pics anodiques et cathodiques. Dans la majorité des cas, $\alpha = 0,5$ (cas d'un voltampérogramme symétrique). Dans des conditions de faibles valeurs de v et de grandes valeurs de k° , le comportement du système apparaît comme celui d'un système rapide.

Quand v / k° augmente, les pics de réduction et d'oxydation se déplacent respectivement vers des potentiels plus cathodiques et anodiques, impliquant une augmentation de la différence de potentiels de pics, ΔE_p . La dépendance de ΔE_p vis-à-vis du transfert d'électron est utilisée pour calculer la constante de vitesse k° . Le calcul des valeurs de k° a été résolu par NICHOLSON [8] à partir des valeurs de $n.\Delta E_p$ estimées à différentes vitesses de variation de potentiel, $n.\Delta E_p$ est tabulée en fonction de la variable adimensionnelle ψ (tableau 4).

$$\psi = \frac{(RT)^{1/2}.k^\circ}{(n.F.D_{Ox}.\pi.v)^{1/2}} \quad (23)$$

Ainsi, le courant du pic est donné par la relation :

$$I_p = -n.F.C_{Ox}.D_{Ox}^{1/2} \left(\frac{n.F.v}{RT} \right)^{1/2} \psi(E) \quad (24)$$

Les critères caractéristiques du voltampérogrammes enregistré pour un système quasi-rapide sont rassemblés dans le tableau 3 qui suit.

Tableau 3 : Caractéristiques d'un système quasi-rapide en voltampérométrie cyclique à 25°C

- I_p augmente avec $v^{1/2}$ mais ne lui est pas proportionnel ;

-
- $\left| \frac{I_{Pa}}{I_{Pc}} \right| = 1$ pour $\alpha = 0,5$;
 - $\Delta E_p > 0,59$ (V) et augmente avec ν ;
 - E_p varie vers les potentiels cathodiques lorsque ν augmente ;
-

Tableau 4 : Variation de l'écart des potentiels de pics en fonction de ψ pour $\alpha = 0,50$ à 25°C, d'après [9].

ψ	$n(E_{Pa} - E_{Pc})$ (mV)
20	61
7	63
6	64
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0,75	92
0,50	105
0,35	121
0,25	141
0,10	212

I-1-3-1-5 Caractéristiques des voltampérogrammes obtenus

L'intérêt principal de la Voltampérométrie cyclique en régime de diffusion pure semi-infinie est de permettre, en partant d'une espèce électroactive en solution électrolytique, l'analyse des processus électrochimiques qui peuvent avoir lieu à partir de cette substance, lors de balayage aller-retour.

Cette analyse s'effectue à partir des différents critères définis par les caractéristiques des voltampérogrammes obtenus à différentes vitesses de variation de potentiel (E_{Pc} , E_{Pa} , $E_{1/2}$, ΔE_p , I_{Pc} et I_{Pa}). Pour les systèmes électrochimiques simples (rapides, quasi-rapides et totalement irréversibles).

MATSUDA et AYABE [10] considèrent qu'un système est :

rapide (réversible) lorsque $k^0 > 0,3 v^{1/2} \text{ cm.s}^{-1}$;

lent (irréversible) lorsque $k^0 \leq 5.10^{-2} v^{1/2} \text{ cm.s}^{-1}$;

quasi-rapide (quasi-réversible) pour les valeurs de k^0 intermédiaires ;

La méthode voltampérométrique cyclique est considérée comme la plus appropriée à l'étude des processus réactionnels en électrochimie. Les nombreux cas, accompagnés des références des articles et des livres qui les traitent, sont résumés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Mécanismes réactionnelles pouvant être déterminés par Voltampérométrie cyclique en régime de diffusion pure semi-infinie.

Transfert électronique et réaction chimique couplée	Symbole	Référence
$Z \leftrightarrow Ox \quad Ox + ne^- \leftrightarrow Red$	C_rE_r	[8, 10, 11]
$Z \leftrightarrow Ox \quad Ox + ne^- \rightarrow Red$	C_rE_i	[8, 10, 11]
$Ox + ne^- \leftrightarrow Red \quad Red \rightarrow Z$	E_rC_i	[8, 10-12]
$Ox + ne^- \rightarrow Red \quad Red + Z \rightarrow Ox$	CATA	[8, 10, 11]
$Ox + ne^- \leftrightarrow Red \rightarrow Ox + ne^- \leftrightarrow Red$	$E_rC_iE_r$	[8, 10, 11]
$Ox + ne^- \leftrightarrow Red$	E_rCE_r	[13-15]

$2\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + \text{Z}$	Dismutation	
--	-------------	--

I-1-3-2- Voltampérométrie en régime de diffusion convective stationnaire.

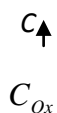
I-1-3-2-1- Principe

Considérons une électrode à disque tournant où l'électrode proprement dite est constituée d'un disque centré à l'extrémité d'un cylindre isolant, cet embout venant s'adapter sur un système mécanique d'entraînement.

Le choix des conditions géométriques et hydrodynamiques adéquates (rayon du disque, vitesse de rotation élevée [11]) permettent de négliger les effets de bord et de considérer la diffusion des espèces électroactives en solution vers la surface de l'électrode comme strictement perpendiculaire à la surface de celle-ci.

La rotation constante de l'électrode induit l'existence en solution de deux régions distinctes (Fig. 1) :

- Une première où la convection maintient, jusqu'à une distance δ de l'électrode, la concentration de chaque espèce chimique uniforme et égale à celle de la solution.
- Une seconde au contact de l'électrode, d'épaisseur δ , dans laquelle il est admis qu'aucun mouvement de convection n'existe et que l'apport de matière est assuré uniquement par diffusion.



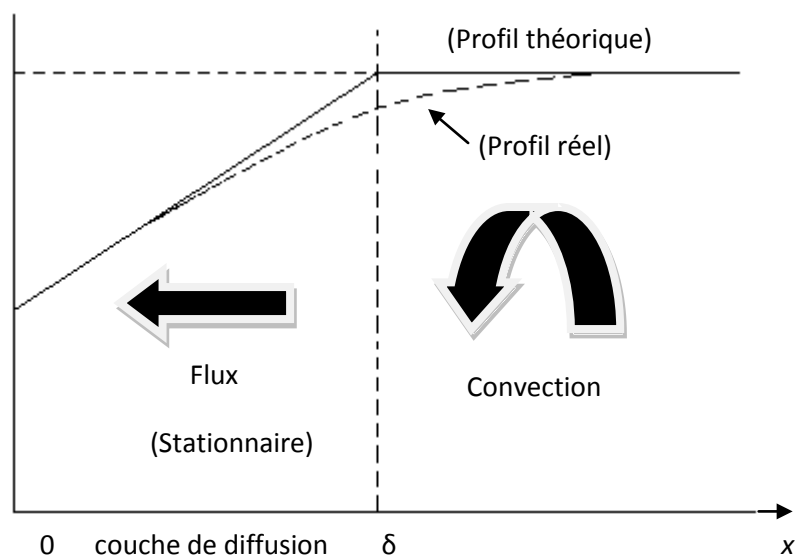


Figure 1 : Profils de concentration à une électrode tournante

Cette situation définit un régime particulier d'apport de matière à l'électrode : le régime de diffusion convective stationnaire. L'expression de l'épaisseur de la couche de diffusion, δ , est donnée par l'équation de LEVICH :

$$\delta = 0,645 \cdot D_{Ox}^{1/3} \cdot \gamma^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad (25)$$

Cette épaisseur dépend donc à la fois de la vitesse de rotation de l'électrode ω (trs.s^{-1}), de la viscosité cinématique de l'électrolyte γ ($\text{g.cm}^2.\text{s}^{-1}$) et du coefficient de diffusion de Ox en solution, D_{Ox} ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

La théorie hydrodynamique du dispositif à électrode tournante a permis à LEVICH [12] d'établir l'expression du courant résultant de la réaction électrochimique. Le flux de Ox à l'électrode augmente avec η et devient maximum et constant lorsque C_{Ox}^{el} tend vers 0.

La vitesse de diffusion de Ox dans la couche de diffusion limite alors l'apport de matière. La constante de vitesse de diffusion s'exprime suivant :

$$k_{Ox}^d = \frac{D_{Ox}}{\delta} = 1,55 \cdot D_{Ox}^{2/3} \cdot \gamma^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad (26)$$

Le courant de réduction obtenu tend, dans ce cas, vers une valeur maximale, I_{lim} (courant limite de diffusion), atteinte au potentiel correspondant à $C_{Ox}^{el} = 0$ et donnée, en tenant compte de (25), par l'expression :

$$I_{lim} = -1,55 \cdot n \cdot F \cdot S \cdot C_{Ox} \cdot D_{Ox}^{2/3} \cdot \gamma^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad (27)$$

Pour un processus électrochimique simple, en faisant intervenir les flux de diffusion de Ox et de Red dans l'expression générale du courant (5) établi préalablement, l'équation du courant est la suivante :

$$I = \frac{I_{lim}}{1 + \frac{k_{Ox}^d}{k_{Red}^d} \cdot \exp\left[\frac{n \cdot F}{RT} (E - E^0)\right] + \frac{k_{Ox}^d}{k^0} \exp\left[\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{RT} (E - E^0)\right]} \quad (28)$$

Pour établir les équations $I = f(E)$, il faut considérer la cinétique du processus de transfert d'électron comparée au processus diffusionnel, c'est-à-dire la valeur du rapport $\frac{k^0}{k_{Ox}^d}$.

I-1-3-2-2 Cas d'un système rapide

C'est le cas où $\frac{k^0}{k_{Ox}^d} > 20$. L'expression de la relation entre le courant et le

potentiel de l'électrode correspond à l'équation de NERNST :

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{n.F} \log \frac{k_{Red}^d}{k_{Ox}^d} + 2,3 \frac{RT}{n.F} \log \frac{I_{lim} - I}{I} \quad (29)$$

Lorsque le potentiel de l'électrode varie linéairement avec le temps, la forme du voltampérogramme obtenu est sigmoïde comme l'illustre la figure 2 et présente un palier correspondant au courant limite de diffusion.

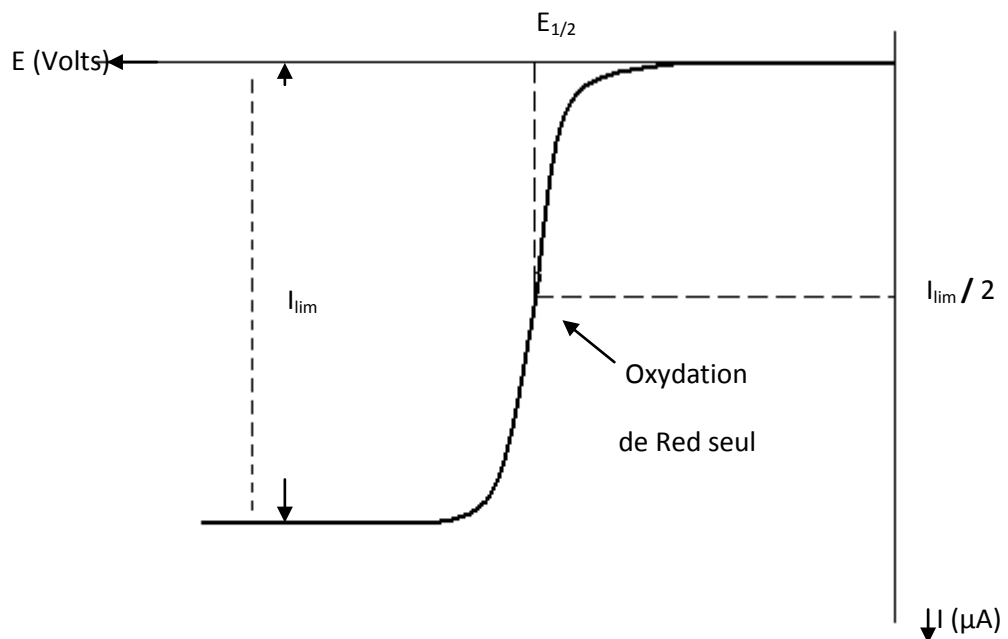


Figure 2 : Courbe courant-potentiel en régime de diffusion convective stationnaire pour un système réversible.

I-2 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

Le principe d'une microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons accélérés (de 10 à 30 keV) diffuse peu et constitue un volume d'interaction (dit poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses chimiques.

Sous l'incidence d'électrons primaires, des électrons secondaires sont éjectés de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent alors accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé.

Les électrons secondaires sont ensuite détectés à l'aide d'un détecteur formé d'un scintillateur (celui-ci absorbe les électrons et restitue une partie de leur énergie sous forme de photon), associé à un photomultiplicateur qui convertit les photons en électrons par effet photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires.

La formation d'image par les électrons secondaires est le mode image de base dans les microscopies à balayage. Les principaux contrastes liés à la formation de ces images sont ;

- ✓ **Contraste d'inclinaison** : l'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle que fait la direction incident avec la surface de l'échantillon diminue. Ainsi, en général les bandes d'un fil cylindrique ou d'une sphère paraissent plus brillant que leurs centres.

- ✓ Contraste d'ombrages : les électrons secondaires émis par des zones cachées du détecteur de collection des électrons paraissent plus sombres.

Références

- [1] A. Sevcik, Coll. Czech. Chem. Com. 13 349 (1948).
[2] R.S. Nicholson et I. Shain, Anal. Chem. 36 706 (1964).
[3] W.H. Reinmuth, J. Am. Chem. Soc. 79 6358 (1957).
[4] H. Matsuda, Y. Ayabe, Ziet. Elektrochem. 59 494 (1955).
[5] A. Sevcik, Coll. Czech. Chem. Comm. 13 349 (1948).
[6] J.E.B. Randles, Trans. Faraday Soc. 44 322 (1948).
[7] R.S. Nicholson et I. Shain, Anal. Chem. 36 706 (1964) .
[8] R.S. Nicholson, Anal. Chem. 37 1351 (1965).
[9] H. Matsuda et T. Ayabe, Z. Elektrochem. 59 494 (1955).
[10] A.T. Hubbard, J. Electrochem. Chem. 22 165 (1969).
[11] D. Bauer, M. Lamache, C. Colin et G. Cote, Technique de l'ingénieur.

[12] V.G. Levitch, "Physicochemical Hydrodynamics" Prentice Hall, N. Jersey, Chap. II (1962).

CHAPITRE II :

LES DEPOTS ELECTROLYTIQUES ET LES METALOPHOSPHATES

II.1 Les dépôts électrolytiques

Beaucoup de travaux ont porté sur la modification d'une électrode par le dépôt d'un métal.

Le dépôt électrochimique est effectué dans une cellule électrochimique qui est constituée d'un bécher de 250 ml contenant un électrolyte (dont nous donnerons la composition plus loin) en utilisant un montage à trois électrodes :

Une électrode de travail (ET) en carbone vitreux sur laquelle les ions ferreux sont réduits.

Une électrode de référence (Réf) en ECS pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail

Une contre-électrode (EC) en graphite qui permet le passage du courant voir chapitre II figure A.

Le dépôt électrochimique est effectué sous atmosphère inerte (azote), à température ambiante et à pH constant (pH = 7 neutre car il est nécessaire de s'affranchir des formes hydroxydes qui se forme a des pH supérieurs à 7)

Les dépôts électrolytiques de métaux ou d'alliages font l'objet d'un intérêt particulier, notamment pour ce qui est de leur utilisation en industrie dans des objectifs de décoration de surface ou de protection des matériaux [1,2].

Le dépôt électrolytique de mince film de fer pur comme composant ferromagnétique a reçu une attention particulière, les premières études portaient sur les dépôts électrolytiques d'alliage de fer [3,4],

R. Krumm bis, B. Guelt er, ont étudié la nucléation et la croissance de l'électrodéposition de métaux sur N Si(111) par les méthodes voltammétrie cyclique et chronoamperometrie. Ils ont constaté que la position relative du potentiel d'équilibre du métal influe sur la nucléation et l'évolution de la cinétique de l'électrodéposition [5]

Darko Grujicic et Batric Pesic ont étudié les réactions et les mécanismes de nucléation de l'électrodéposition du cuivre et ils ont démontré que la densité de nucléation du fer diminue avec l'augmentation du pH et augmente avec l'augmentation de la concentration des ions ferreux et du potentiel de déposition cathodique [6],

Y. Un Yoo, M Schwartz, ont étudié l'électrodéposition du vanadium dans une solution de citrate avec le NH_3 de FeCoNi sous forme de films minces pour des dispositifs MEMS magnétiques [7].

De même, Hirofumi Ebe, Mikito Ueda ont étudié l'électrodéposition des alliages Sb, Bi et Bi, Te. Ils ont remarqué que l'électrodéposition est possible dans des solutions de BiCl_3 et SbCl_3 et aussi dans BiCl_3 et TeCl_3 [8].

E. Jartych, A.M. Fernandez, P. J. Sébastian, dans leur étude ont montré que l'électrodéposition de film de CuInSe_2 pour l'application pour la photovoltaïque par la méthode de codéposition dans un électrolyte contenant des ions de Cu, In et Sn, était plus avantageuse pour obtenir une couche importante avec un faible coût [9],

Hanna Bryngelsson et Jonas Eskhult ont pu déposer des nanoparticules de Sb et Sb_2S_3 dans des solutions de faible concentration de tartrate d'antimoine. Le matériau obtenu de bonne qualité est dû à l'inclusion de la précipitation des nanoparticules de Sb_2O_3 [10]. J. Zarpellon et H.F. Jurca ont décrit le dépôt du fer métallique sur Si (1 1 1) par la méthode d'électrodéposition dans une solution de sulfate d'ammonium, ils constatent que l'ajout du sodium de saccharine dans la solution améliore la protection du fer contre l'oxydation par l'air [11].

H. Matsushima, T. Nohira, I. Mogi, Y. Ito ont constaté que le champ magnétique a un effet sur le dépôt électrolytique de fer notamment sur la forme des grains. Ces grains ont la forme angulaire en l'absence du champ et arrondis en sa présence [12]. J. Zarpellon, H.F. Jurca ont réalisé des études sur l'électrodéposition du fer [13].

Olivier Zaouak, Laurent Authier, Martine Potin-Gautier ont déposé le bismuth pour le développement d'un microcapteur sérigraphie [14].

La préparation des films minces de métaux de transition tels que le Ni, Co, Cu et Fe a attiré une attention considérable en raison de leurs applications potentielles dans les domaines scientifiques et technologiques [15]. Gowand Hutton ont également étudié l'électrodéposition d'un mince film de fer [16].

Plusieurs études récentes sur l'électrodéposition de films minces de fer ont été faites par E. Jartych qui a constaté que lors de l'électrodéposition il y a apparition de α -fer sur la mince couche électrodéposée (180 nm) [17]. F. Lallemand a étudié la codéposition de l'alliage cobalt-fer dans deux solutions électrolytiques de sulfate acidifiées différentes, l'une en son aditif organique et l'autre en présence d'un aditif organique. Il a constaté que la présence de l'aditif organique améliore l'électrodéposition. Shen-Ming. Ming Chen a procédé à la préparation et à la caractérisation d'une électrode modifiée par électrodéposition d'un film d'hexacyanoferrate de cuivre à partir d'un mélange de Cu^{2+} et de $Fe(CN)_6^{3-}$.

Avec une telle bibliographie aussi riche et diversifiée tant par les expériences que par les développements théoriques, il nous est apparu intéressant d'étudier la faisabilité de préparer une couche mince de fer électrodéposé sur une électrode en carbone vitreux avec beaucoup de précaution expérimentale en électrochimie.

L'objectif de ce travail est de préparer une couche mince de fer déposée sur une électrode en carbone vitreux.

Références

- [1]. Pletcher, D., F.C.Walsh, F. C., *Industrial Electrochemistry, Second Edition, Ed. Chapman and Hall Ltd, London (1990).*
- [2]. Colombié, M., *Matériaux Industriels Matériaux Métalliques, Ed. Dunod, Paris (2000).*
- [3]. E.M. Levy, E. M., *Plating, 56, 903 (1969).*
- [4]. Austen, M. E., *J. Electrochim, Soc., 117 403 (1970).*
- [5] Grujicic, D., Pesic, B., *Electrochimic, Acta, 50, 4426 (2005).*
- [6]. Yoo, B. Y., Hernandez, S. C., Parkb, D. Y., Myunga, N. V., *Electrochimica Acta, 51, 6346 (2006).*
- [7]. Ebea, H., Ueda, M., Ohtsuka, T., Wielgosz, R. I., Kolb, D. M., *Electrochimica, Acta, 45, 827 (1999).*

- [8] Bryngelsson, H., Eskhult, J., Edstöm, K., *Electrochimica, Acta*, **53**, 1062 (2007).
- [9]. Zarpellona, J., Jura, H. F., Kleinb, J. J., Schreiner, W. H., *Electrochimica. Acta*, **53** 2002 (2007).
- [10]. Matsushima, H., Nohira, T., Mogi, I., Ito, Y., *Surface and Coatings Technology*, **179**, 245 (2004).
- [11]. Heusler, K. E., *Electrochimica. Acta*, **53**, 100 (2007).
- [12]. Zaouak, O., Authier, L., Potin-gautier, M., Equipe de chimie analytique Bio-Inorganique et Environnement CNRS UMR, 5254 (64000 Pau).
- [13]. Ziegler Knoedler, J. C., *Electrochimica. Acta*, **15**, 243 (1970).
- [14]. K.E. Gow.G.J. Hutton, *Electrochimica. Acta* **17** 1797 (1972).
- [15]. Jartych, E., J.K. Zurawicz, J. K., Maczka, E., Borc, J., *Materials chemistry and Physics*, **72**, 356 (2001).
- [16]. Lallemand, F., Ricq. L., Wery, M., Bercot, P., Pagetti, J., *Applied Surface science*, **228**, 326 (2004)
- [17]. Kim, K. H., Lee, J. D., Ahn, B. Y. Kim, H. S., Shin, Y. Y., *Thin solid Films* **483**, 74 (2005)

II.2 Les Métallophosphates

II.2.1 Introduction

Le développement croissant du marché des appareils portables électroniques a entraîné de nombreux efforts pour améliorer les performances des sources d'alimentation de ces dispositifs.

La communauté scientifique et la recherche industrielle ont ainsi contribué dans les trente dernières années à des progrès remarquables dans l'amélioration de la portabilité, la durée de vie, la puissance fonctionnelle des batteries rechargeables.

Cet intérêt dépend également de l'exigence de réduire progressivement le taux de pollution lié au fonctionnement et à la récupération des batteries usées :

On assiste à une continuelle exploration de nouvelles voies « propres » dans le domaine du stockage de l'énergie.

Dans ce cadre on peut comprendre l'engouement pour le développement de « batteries au lithium » à base d'éléments légers, non polluants, et dotés d'une grande densité d'énergie massique.

Sous ce nom on désigne une classe de technologies dont le point commun est d'exploiter les remarquables propriétés de l'élément solide le plus léger du tableau périodique : le lithium.

Les phosphates LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, ou Ni}$) ont été étudiés intensivement en tant que matériaux prometteurs de cathode pour les batteries au lithium [1-2]. Parmi cette série de matériaux, LiFePO_4 est un matériel de coût bas et fortement compatible à l'environnement. LiFePO_4 a un cadre tridimensionnel fortement stable dû aux liaisons covalentes fortes de PO dans $(\text{PO}_4)^{3-}$ le polyanion, qui interdit la libération de l'oxygène. Ces caractéristiques fournissent une bonne fiabilité pour ses belles performances de sa grande capacité théorique ($170 \text{ milliampère-heure.g}^{-1}$), bas coût et forte intrinsèque aussi bien pour les fortes capacités que pour les fortes puissances [3].

Pour cette raison beaucoup de chercheurs ont orienté leurs travaux sur les propriétés et caractéristiques électrochimiques des batteries à base de LiFePO_4 .

C'est ainsi que Jae-Kwang Kim et Jae-Won Choi ont étudié les propriétés électrochimiques de LiFePO_4 (cycle de décharge, capacité de décharge) [4].

S. Franger et C. Benoit ont étudié la vitesse de décharge des batteries de LiFePO_4 dans le temps à température ambiante $I=f(t)$ [5].

LiFePO_4 peut être synthétisé en utilisant les réactions à semi-conducteur conventionnelles [6].

Cependant, il est difficile d'atteindre sa pleine capacité, parce que sa conductivité électronique est très basse, et la diffusion de l'ion de Li^+ dans la structure d'olivine est lente [4, 6].

Plusieurs méthodes de synthétiques alternatives ont été appliquées à la préparation de LiFePO_4 . Jaewon Lee et amyn S.Teja ont étudié la synthèse de LiFePO_4 dans milieu aqueux (H_2O) à haute température ils ont pu constater que le LiFePO_4 se présente sous deux structures en nano et micro- particule et que la structure des nano-particules est dominante [7].

G.Meligrana et C.Gerbalti ont étudié la synthèse d'une couche de LiFePO_4 pour son utilisation comme cathode de batterie par la synthèse hydrothermale [8]. Chihiro Yada et Yasutoshi ont étudié les propriétés électrochimiques d'une couche mince de LiFePO_4 préparée par déposition par la méthode pulsion longue (PLD) [9]. Ho Chul Shin et Won Il Cho ont aussi synthétisé le LiFePO_4 par la mécano- chimie et ils ont étudié son comportement électrochimique [10].

D'autres chercheurs ont étudié les effets de certains paramètres sur LiFePO_4 et sont comportement tel que Jaewon Lee et amyn S.Teja qui ont étudié les effets du pH, temps et la concentration des réactifs sur la taille et la morphologie de LiFePO_4 [11].

Minakshi Manickam et Pritam Singh ont étudié le comportement Redox de Li et la caractérisation de la surface de LiFePO_4 dans un milieu basique [12]. Hong Wang et Wei-De Zhang ont étudié les performances électrochimiques de LiCoO_2 à haute température en présence de LiFePO_4 (changement de O_2 par PO_4) [13].

Masaya Takahashi et Shin-ichi Tobishima ont étudié les effets de la température sur le comportement électrochimique de LiFePO_4 en évaluant ses caractéristiques électrochimiques en employant la voltammétrie cyclique [14].

Cependant, très peu d'études, impliquant une synthèse par voie électrochimique, ont été réalisées ces dernières années. Certains travaux ont été faits sur la synthèse électrochimique de phosphate de vanadium [15-16].

C'est pourquoi une partie de ce travail a été orientée vers la synthèse et caractérisation électrochimique des phosphates de fer du type $MFePO_4$ (avec $M= Li^+$ et Na^+).

II.2.2 Les composés Li-FePO₄

Le métallophosphate $LiFePO_4$ présente une structure de type olivine (figure 18).

Les octaèdres FeO_6 (en bleu) possèdent des sommets ou des arêtes communes avec les tétraèdres PO_4 (en vert).

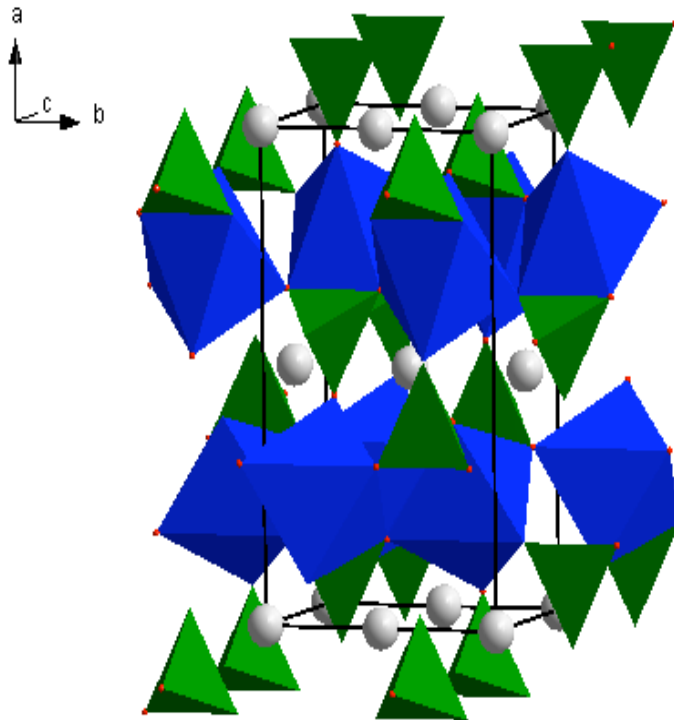


Figure 3. Représentation du $LiFePO_4$

La maille élémentaire est de type orthorhombique et le groupe d'espace est $Pnma$. Les dimensions de la maille sont : $a=10.3095(7)$ Å, $b= 5.9993(4)$ Å et $c= 4.6932(3)$ Å. [17]

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre obtenu à partir du logiciel *Diamond* est présenté dans la figure 4. Ce diagramme a été obtenu au laboratoire d'électrochimie de l'école supérieure nationale de Rennes.

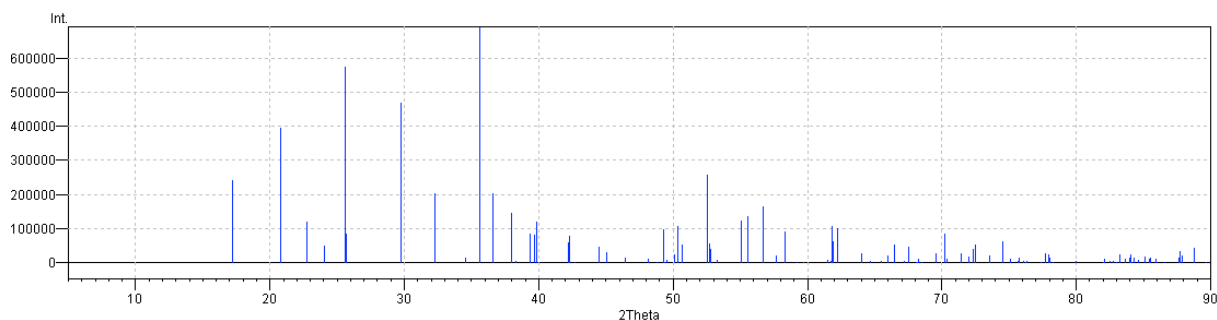


Figure 4. Diagramme de diffraction RX sur poudre de LiFePO_4 obtenu à partir du logiciel *Diamond*

Ce composé a été largement étudié depuis les années 90 en vue d'une utilisation comme cathode dans les batteries au lithium.

Plusieurs voies de synthèse ont ainsi été proposées comme la réaction à l'état solide, la méthode sol-gel, la voie hydrothermale, ... [18-19-20-21].

Mais une synthèse électrochimique de ce composé n'a jamais été proposée.

Certaines études montrent qu'il est cependant possible de synthétiser le NH_4MPO_4 (avec $M = \text{Mg}, \text{Co}$ et Ni) par voie électrochimique et d'utiliser ce composé comme précurseur d'une synthèse hydrothermale afin d'obtenir le LiFePO_4 [22-23].

Références

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144, 1188 (1997) .
- [2] C. Delacourt, P. Poizot, J.M. Tarascon, C. Masquelier, Nat. Mater. 4 254 (2005) .
- [3] M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, Solid State Ionics 148 , 283 (2002).
- [4] Jae-Kwang Kim, Jae-Won Choi, Gouri Cheruvally, Jong-Uk Kim, Jou-Hyeon Ahn, Gyu-Bong cho, Ki-Won Kim, Hyo-Jun Ahn *Materials Letters* 54 155, 159 (2007)
- [5] S.Franger, C.Benoit, C. Bourbon and F. Le Cras *Journal of Physics and chemistry of solids* 67 1338, 1342 (2006)
- [6] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, Electrochem. Solid-State Lett. 5 A231 (2002).
- [7] Jaewon Lee, Aryn S. Teja *Materials letters* 60 2105,2109 (2006)
- Shen, S.M. Huang, J.F. Lee, G.X.Wang *Solid State Communications* 132 455, 458 (2004)
- [8] Elvira M.Bauer, Carlo Bellitto, Guido Righini, Mauro Pasquali, Alessandro Dell'Era, Pier Paolo Prosini *Journal of Power Sources* 146 544,549 (2005)
- [9] C.H.mi, G.S.Cao, X.B.Zhao *Materials Letters* 59 127,130 (2004)
- [10] Jiajun Chen, M. Stanley Whittingham *Electrochemistry Communications* 8 855, 858 (2006)
- [11] Masashi Higushi, Keiichi Katayama, Yasuo Azuma, Megumi Yukawa, Manabu Suhara *Journal of Power Sources* 119, 121 258, 261 (2003)
- [12] Yanqiang Wang, Jiulin Wang, Jung Yang, Yanna Nuli *Adv. Funct. Mater.* 16 2135, 2140 (2006)
- [13] M.Dinamani, P.Vishnu Kamath *Materials Research Bulletin* 36 2043,2050 (2001)

- [14] Masaya Takahashi, Shin-ichi Tobishima, Koji Takei, Yoji Sakurai *Solid State Ionics* 148 283, 289 (2002)
- [15] V. Alonzo, A.Darchen, E. Le Fur, J.Y. Pivan *Electrochemistry Communications* 4 877, 880 (2002)
- [16] V. Alonzo, A.Darchen, E. Le Fur, J.Y. Pivan *Electrochimica Acta* 51 1990, 1995 (2006)
- [17] A.A.M. Prince, S. Mylswamy, T.S. Chan, R.S. Liu, B.Hannoyer, M. Jean, C.H
- [18] G. Meligrana, C. Gerbaldi, A. Tuel. S. Bodoardo, N. Penazzi *Journal of Power Sources* 160 516, 522 (2006)
- [19] Chihiro Yada, Yasutoshi Iriyama, Soon-Ki Jeong, Takeshi Abe, Minoru Inaba, Zempachi Ogumi *Journal of Power Sources* 146 559, 564 (2005)
- [20] Ho Chul Shin, Won Il Cho, Ho Jang *Journal of Power Sources* 159 1383, 1388 (2006)
- [21] Jaewon Lee, Aryn S. Teja *J. of Supercritical Fluids* 35 85, 90 (2005)
- [22] Minakshi Manickam, Pritam Singh, Stephen Thurgate, Kathryn Prince *Journal of Power Sources* 158 646, 649 (2006)
- [23] Hong Wang, Wei-De Zhang, Lun-Yu Zhu, Ming-Cai Chen *Solid State Ionics* 178 131, 136 (2007)

CHAPITRE III :
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 Méthodes et expressions des résultats

III.1.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique est une méthode courante pour étudier les processus présents à une électrode.

C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire dans laquelle une surtension est appliquée et le courant est immédiatement mesuré.

Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayage effectué. Étant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en graphique en fonction du temps.

Le courant mesuré à deux composantes soit celle faradique et celle capacitive, lesquelles sont normalement couplées et difficilement séparables.

Le courant faradique résulte d'un transfert d'électron à l'interface solution-électrode, tandis que le courant capacitif est dû à l'accumulation de charge à l'interface électrode-solution et ce sans transfert d'électron.

Le courant capacitif est alors dû à la variation de la capacité de la double couche de l'électrode qui est fonction du potentiel lorsqu'une espèce est adsorbée ou désorbée.

La voltampérométrie cyclique est utilisée pour s'assurer de la qualité de la surface de l'électrode de fer(0) et afin de vérifier la pureté des solutions électrolytiques employées.

Les voltampérogrammes cycliques indiquent aussi les potentiels auxquels les réactions oxydatives et réductives se produisent.

L'intégration de la surface des pics de courant obtenus, en corrigeant pour le courant capacitif, donne accès à la charge (0) et par la suite au taux de recouvrement selon l'équation 2.3.

Ceci est possible parce que le courant de pic est en tout point proportionnel à la vitesse de balayage pour une réaction se produisant à la surface.

Ceci contraste avec les phénomènes l'oxydo-réduction associés à la diffusion des espèces où le courant est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.

En effet, comme il y a présence des ions à la surface, la proportionnalité entre i et v est la même que dans le cas d'une capacité pure.

III.1.2 Expression des résultats

III.1.2.1 Méthode de calcul du rapport Q_a / Q_c

Après découpage des pics de réduction et d'oxydation voir figure (y) .

Pesé 1cm^2 de papier puis après découpage des pics de réduction et d'oxydation

On calcule le temps t d'après la relation suivante :

$$t = X / V$$

puis la quantité d'électricité Q

$$Q = i.t$$

Puis on calcule la quantité du courant anodique Q_a et cathodique Q_c d'après les relations suivantes :

$$Q_a = m_{pa} . Q / \text{pesé de } 1 \text{ cm}^2$$

$$Q_c = m_{pc} . Q / \text{pesé de } 1 \text{ cm}^2$$

Ou m_{pa} et m_{pc} sont les masses des pics anodique et cathodique

III.1.2.2 Méthode de calcul de l'épaisseur du film de fer électrodéposé

Le nombre d'électron (n) est égal à

$$n = Q / 96500$$

puis que une mole d'é = $1 F = 96500$ coulomb

le nbre de moles de fer (n) est :

$$n = Q / 96500 . \text{nbre d'é}$$

Calcul de la masse du fer(m) d'après

$$n = m/M \rightarrow m = n . M$$

$$m = (Q / 96500) . M$$

La masse volumique est donnée par la relation (ρ) :

$$\rho = m / v$$

v = volume, M = masse molaire

$v = m / \rho = \text{Surface} . \text{Epaisseur}$

$$\text{épaisseur} = m / (\beta \cdot \text{surface})$$

$$\text{Surface} = \pi r^2$$

$$\text{épaisseur} = Q \cdot M / (96500 \cdot \beta \cdot \pi r^2)$$

III-2 Matériel et Techniques expérimentales

III-2-1 Réactifs chimiques

Les réactifs chimiques utilisés étaient des produits commerciaux utilisés sans purification supplémentaire : l'acide sulfurique (96%), l'acide acétique (99%), le N, N-diméthylformamide et l'acétronitrile (99,5%) étaient des produits Fluka ; l'hydroxyde de sodium (97%), le chlorure ferreux (97%), sulfate d'ammonium ferreux hexahydrate (extra Pur) étaient fournis par Carlos Erba, Aldrich et Scharlau respectivement. l'acide phosphorique (96%), LiOH (99%), le N, N-diméthylformamide (99,5%) étaient des produits Fluka ; l'hydroxyde de sodium (97%), le chlorure ferreux (97%), étaient fournis par Carlos Erba, Aldrich et Scharlau respectivement.

II-2-2 Etudes électrochimiques

Les études électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat EEG Model 362 relié à une table traçante X-Y et Zonen, dans une cellule à trois électrodes. Dans le cas de l'étude de préparation de l'électrode de fer sur C.V, l'électrode de travail était un disque stationnaire ou tournant de carbone vitreux de 2 mm de diamètre. Par contre, dans le cas de l'étude de préparation du composé LiMPO_4 , l'électrode de travail était un disque stationnaire de carbone vitreux de 2 mm de diamètre recouvert d'une couche mince de fer. Les potentiels étaient mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturée (ECS). L'électrode auxiliaire était constituée d'un barreau de graphite. L'électrode de travail était nettoyée après chaque mesure par polissage sur des papiers abrasifs de grains différents. La désoxygénation était assurée par barbotage d'azote. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante. Les quantités de courant étaient déterminées par intégration. Le montage expérimental est présenté dans la figure 6.

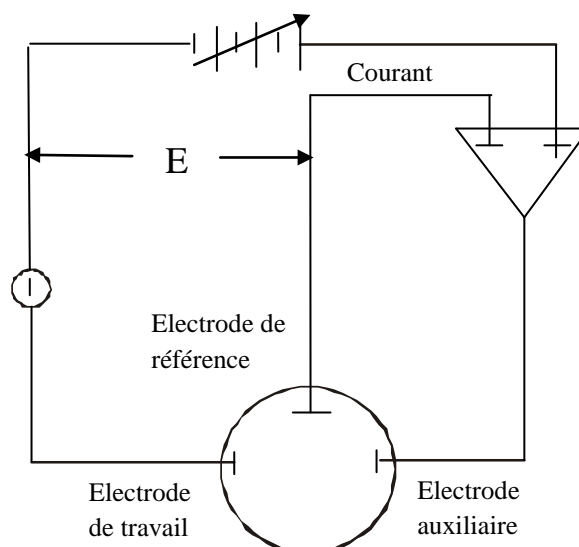


Figure 5: Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat

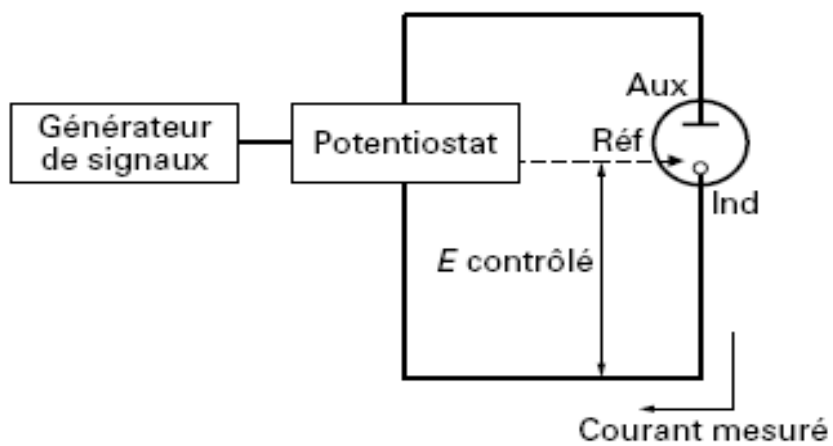


Figure 6 : Montage expérimental de mesure

III-2-3 Cellule électrochimique utilisée pour la préparation d'électrode modifiée

Beaucoup de travaux ont porté sur la modification d'une électrode par le dépôt d'un métal.

Le dépôt électrochimique est effectué dans une cellule électrochimique en utilisant un montage à trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui sert à réduire les ions ferreux, une électrode de référence (Réf) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (EC) qui permet le passage du courant (figure 7).

Le dépôt est effectué sous atmosphère inerte (azote), à température ambiante et à pH constant ((pH = 7 neutre car il est nécessaire de s'affranchir des formes hydroxydes de fer qui se forme a des pH supérieurs à 7)

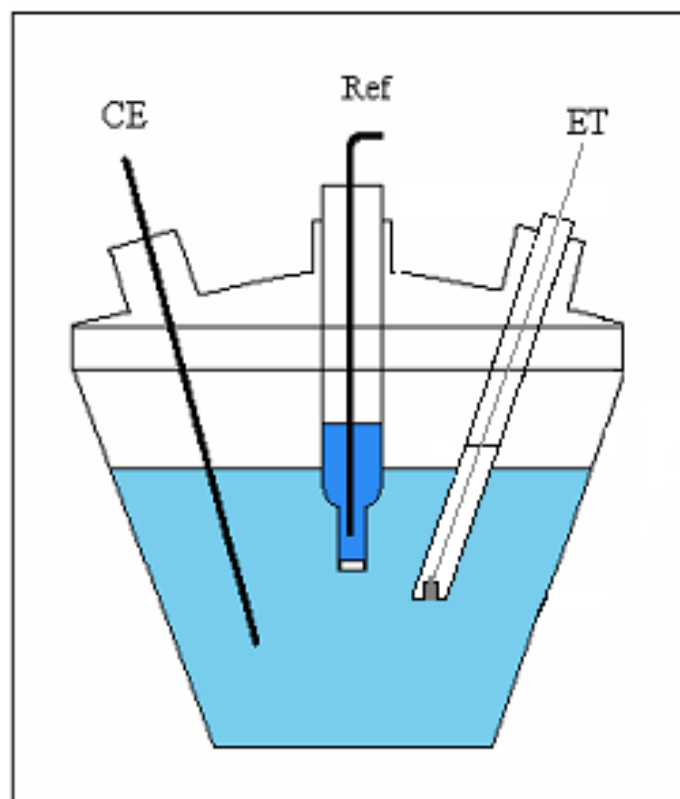


Figure 7: représentation schématique d'une cellule électrochimique.

L'électrode de travail (ET)

Est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous systèmes voltammétriques. L'électrode de travail utilisée en voltammétrie est une électrode solide, formée de carbone vitreux.

L'électrode de référence (Réf)

Est le deuxième composant-clé de toute cellule voltammétrique. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltammétriques. L'électrode de référence utilisée, et son potentiel standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène ($E = 0$ choisi arbitrairement), est :

- L'électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{ECS}} = 241 \text{ mV}$

L'électrode auxiliaire ou contre électrode (CE)

Assure le passage du courant dans la pile et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

La solution.

La solution contient le solvant, un électrolyte inerte en grande concentration pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le (ou les) composé(s) à analyser (aussi appelé dépolariseur) qui subit la réaction redox à la surface de l'électrode de travail. Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N_2) afin d'éliminer l'oxygène dissous. Ceci est nécessaire car l'oxygène, qui est présent en concentration relativement grande (environ $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ en solution saturée avec l'air), est également électroactif.

III.2.4 Electrode tournante ou stationnaire

Considérons une électrode à disque tournant (Fig.8) où l'électrode proprement dite est constituée d'un disque centré à l'extrémité d'un cylindre isolant, cet embout venant s'adapter sur un système mécanique d'entraînement.

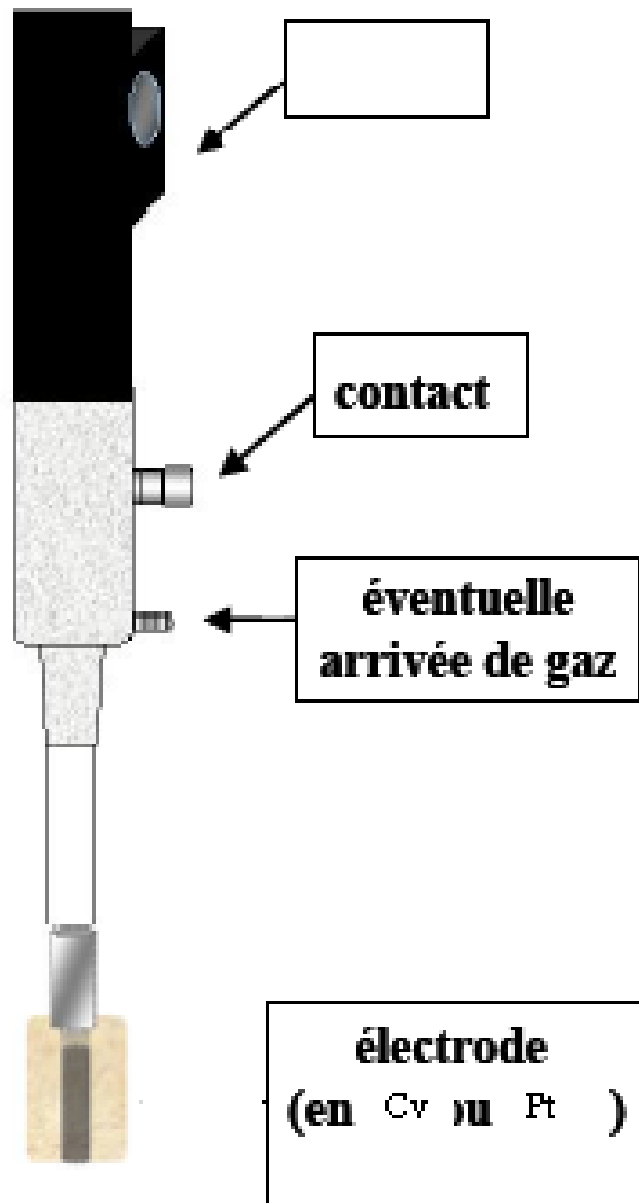


Figure 8: Représentation schématique d'une électrode tournante ou stationnaire

Le choix des conditions géométriques et hydrodynamiques adéquates (rayon du disque, vitesse de rotation élevée (Fig.9 [24]), permettent de négliger les effets de bord et de considérer la diffusion des espèces électroactives en solution vers la surface de l'électrode comme strictement perpendiculaire à la surface de celle-ci.

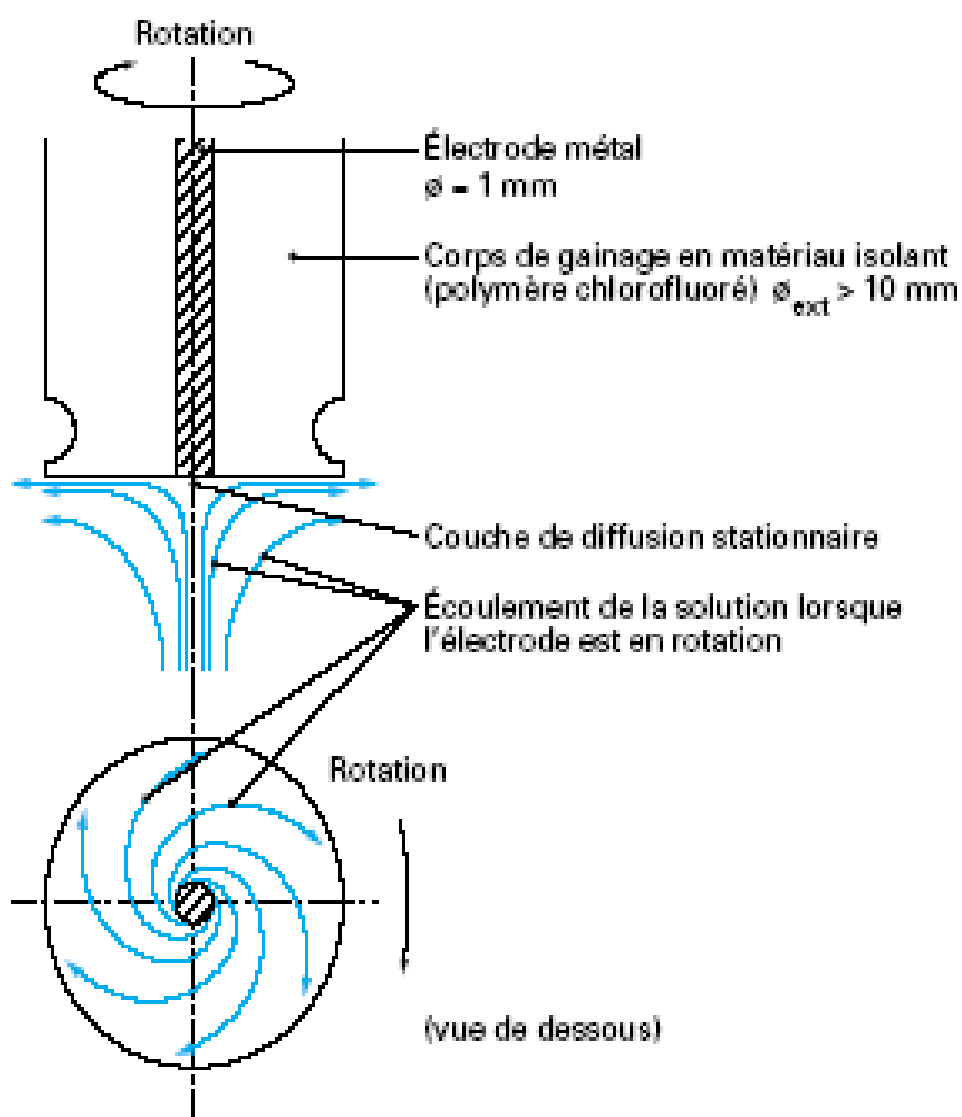


Figure 9: Mouvement d'écoulement de la solution près de l'électrode en rotation

La rotation constante de l'électrode induit l'existence en solution de deux régions distinctes

- Une première où la convection maintient, jusqu'à une distance δ (couche de diffusion) de l'électrode, la concentration de chaque espèce chimique uniforme et égale à celle de la solution $\partial c/\partial x = 0$.
- Une seconde au contact de l'électrode, d'épaisseur δ , dans laquelle il est admis qu'aucun mouvement de convection n'existe et que l'apport de matière est assuré uniquement par diffusion $\partial c/\partial x \neq 0$.

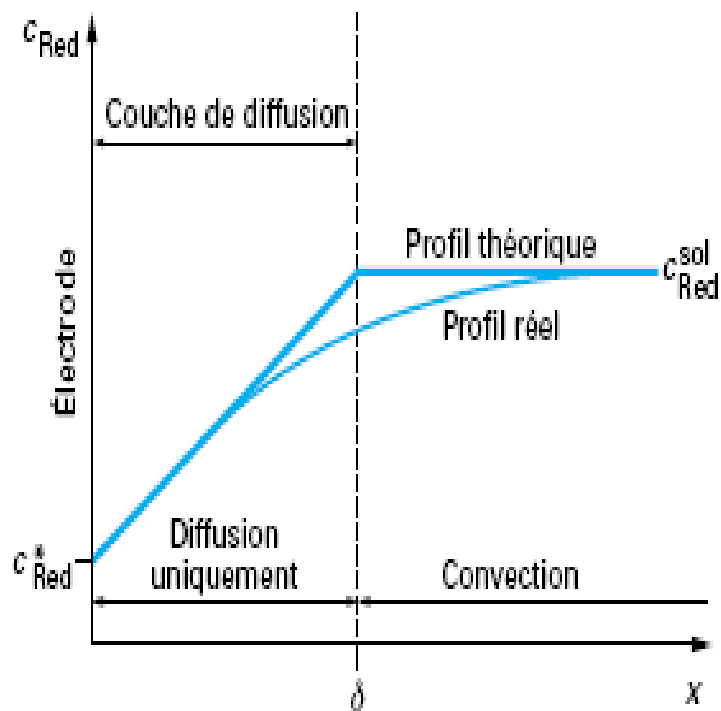


Figure10: Profil de concentration de l'espèce Red en fonction de la distance x de l'électrode

Dans notre cas, l'électrodéposition est particulièrement adoptée au dépôt des ions ferreux sur une électrode de carbone vitreux (CV). Le film de fer a été réalisé à partir d'une solution aqueuse ou organique sur une électrode de CV (2 mm de diamètre). L'électrodéposition s'effectue en un cycle de balayage de potentiel entre -1,6 et +1 V/ECS à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Fig. 11).

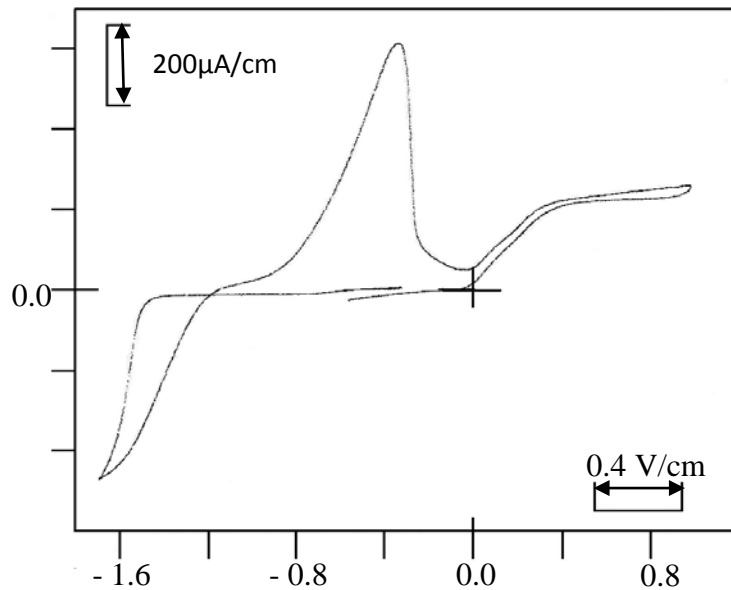
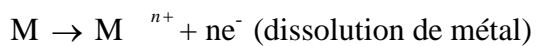


Figure 11 : électrodéposition d'un film de fer sur une électrode tournante de carbone vitreux

Anode et cathode sont alors le siège de réactions symétriques assurant ainsi la constante de l'électrolyte



III.2.5 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

Le principe d'une microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons accélérés (de 10 à 30 keV) diffuse peu et constitue un volume d'interaction (dit poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses chimiques.

Sous l'incidence d'électrons primaires, des électrons secondaires sont éjectés de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent alors accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé.

Les électrons secondaires sont ensuite détectés à l'aide d'un détecteur forme scintillateur (celui-ci absorbe les électrons et restitue une partie de leur énergie sous forme de photon), associé à un photomultiplicateur qui convertit les photons en électrons par effet photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires.

La formation d'image par les électrons secondaires est le mode image de base dans les microscopies à balayage. Les principaux contrastes liés à la formation de ces images sont :

- **Contraste d'inclinaison** : l'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle que fait la direction incident avec la surface de l'échantillon diminue. Ainsi, en générale les bandes d'un fil cylindrique ou d'une sphère paraissent plus brillantes que leurs centres.
- **Contraste d'ombrages** ; les électrons secondaires émis par des zones cachées du détecteur de collection des électrons paraissent plus sombres.

CHAPITRE IV :
ETUDES VOLTAMMETRIQUES DANS DIFFERENTS
MILIEUX

IV.1 Etudes voltammétriques en milieu aqueux

La méthode consiste à enregistrer les voltammogrammes de cations de fer en régime de diffusion convective stationnaire à une électrode stationnaire et tournante. En effet, cette méthode doit permettre de visualiser les conséquences qui découlent des contacts que peuvent avoir les ions avec l'électrode. Afin de couvrir le domaine des potentiels disponibles en milieu aqueux les voltammogrammes ont été enregistrés avec balayage des potentiels s'effectuant d'abord vers les valeurs négatives puis après inversion (vers les valeurs positives) pour dissoudre le métal électrodéposé sur l'électrode. Les essais ont été étudiés dans des conditions analogues et dans différents milieux aqueux tels que :

- L'acide sulfurique.
- L'acétate d'ammonium.
- L'acide acétique.

IV.1.1 Comportement de Fe^{2+} dans l'acide sulfurique (H_2SO_4)

L'étude de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de FeCl_2 dans un milieu de $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide sulfurique $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ montre que lors du balayage à 100 mV/S et entre $-1,4\text{V/ECS}$ et $+1,0 \text{ V/ECS}$ que Fe(II) s'oxyde à $+0,7 \text{ V/ECS}$. En revanche, la réduction de Fe(III) est à $0,04 \text{ V/ECS}$ et celle de Fe(II) est à la limite du courant cathodique $-1,2 \text{ V/ECS}$ (Fig. 12).

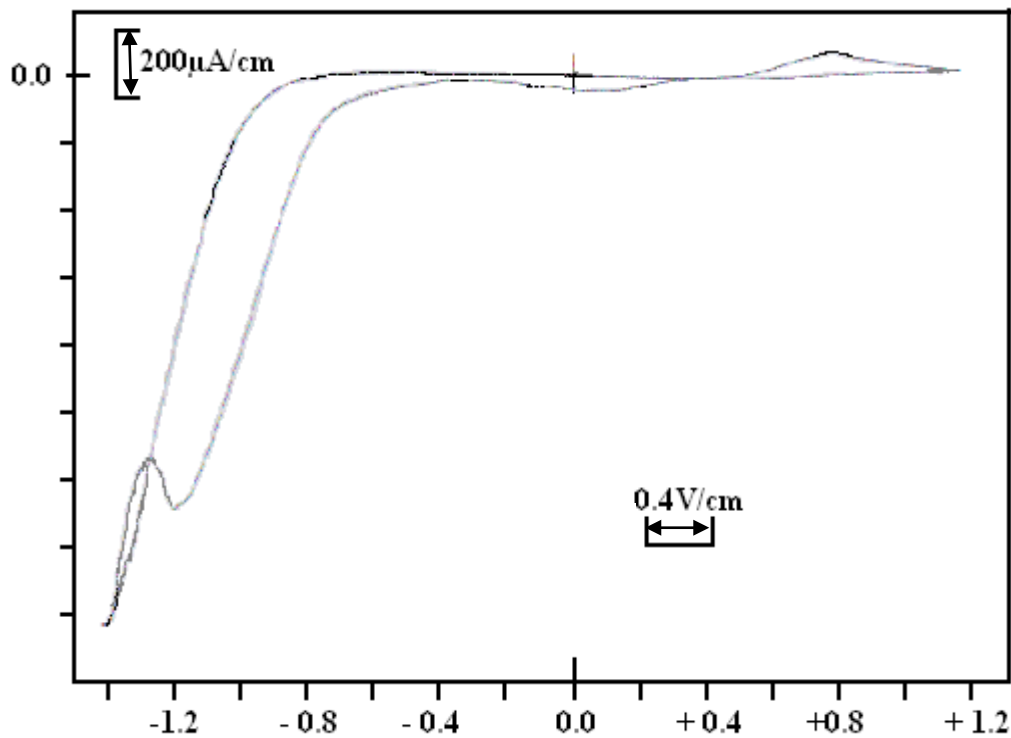


Figure 12 : voltammogramme cyclique correspondant à la réduction et l'oxydation des ions ferreux dans milieu d'acide sulfurique.

IV.1.2 Comportement de Fe^{2+} dans l'acétate de d'ammonium

L'étude de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de FeCl_2 dans un milieu de composition $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide acétique, $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acétate de sodium montre que lors du balayage à 100 mV/S et entre $-1,4\text{V/ECS}$ et $+1,0 \text{ V/ECS}$ le $\text{Fe} (0)$ s'oxyde à $-0,65 \text{ V/ECS}$. En revanche, la réduction de Fe(III) est à $-0,04 \text{ V/ECS}$ et celle de Fe(II) est à la limite du courant cathodique $-1,4 \text{ V/ECS}$ (Fig. 13).

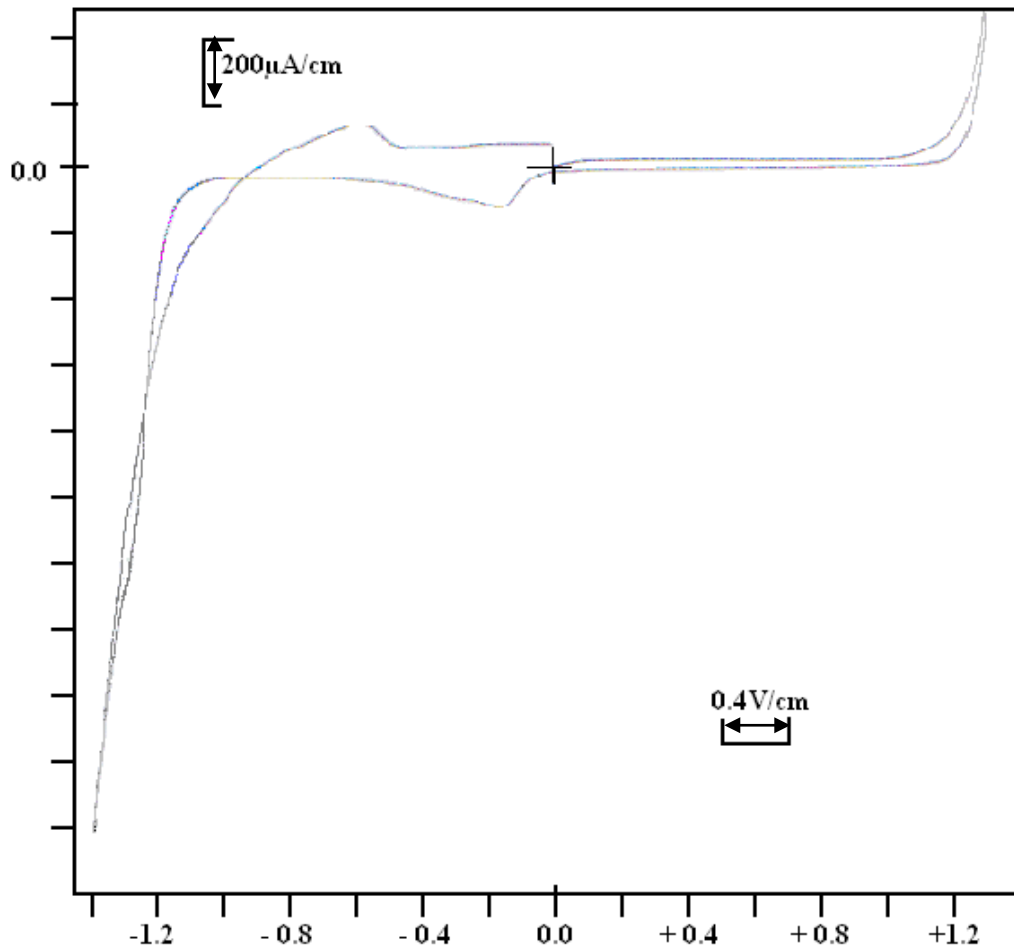


Figure 13 : voltammogramme cyclique correspondant à la réduction et l'oxydation des ions ferreux dans un milieu d'acétate de sodium

IV.1.3 Comportement de Fe^{2+} dans un milieu acétique

L'étude de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de FeCl_2 dans un milieu de composition $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide acétique, $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acétate de sodium montre que lors du balayage à 100 mV/S et entre $-1,4\text{V/ECS}$ et $+1,0 \text{ V/ECS}$ le $\text{Fe} (0)$ s'oxyde à $-0,65 \text{ V/ECS}$ et que Fe(II) s'oxyde à $+0,7 \text{ V/ECS}$. En revanche, la réduction de Fe(III) est à $0,04 \text{ V/ECS}$ et celle de Fe(II) est à la limite du courant cathodique $-1,4 \text{ V/ECS}$ (Fig. 14).

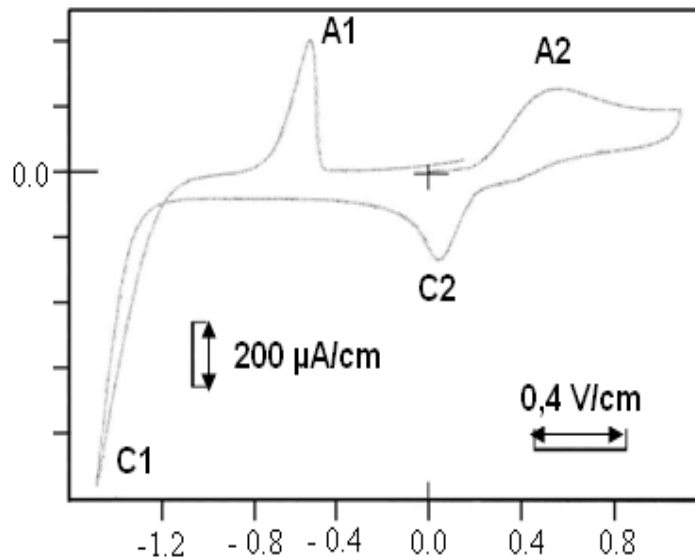


Figure 14 : voltammogramme cyclique correspondant à la réduction et l'oxydation des ions ferreux dans un milieu acétique.

L'allure des voltammogramme ainsi que le comportement électrochimique du fer dépend du milieu utilisé.

Les voltammogrammes ont été enregistrés avec balayage des potentiels s'effectuant d'abord vers les valeurs négatives puis vers les valeurs positifs. Les essais ont été étudiés dans des conditions analogues dans les trois milieux aqueux. Les voltammogrammes enregistrés sur la figure 12 dans un milieu d'acide sulfurique, figure 13 dans l'acétate d'ammonium et figure 14 dans un milieu acétique, en présence de $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure de fer (FeCl_2), le balayage des potentiels s'effectue d'abord vers l'oxydation. Elle est caractérisée par deux pics dans le milieu acétique et un pic dans les milieux d'acétate d'ammonium et sulfurique. Plus vers la réduction, par deux pics dans les trois milieux acétique, acétate d'ammonium et sulfurique. On constate que le premier pic d'oxydation (A2), situé à 0,65 V/ ECS, dans le milieu acétique et sulfurique et qui n'apparaît pas dans le milieu d'acétate d'ammonium, est dû au passage de la forme Fe(II) vers la forme Fe(III) et lors du balayage cathodique la forme Fe(III) se réduit (pic C2) à 0,004 V/ECS dans les milieux acétique et sulfurique par contre dans le milieu d'acétate d'ammonium ce pic est déplacé vers le potentiel $-0,04 \text{ V/ECS}$.

Au cours du balayage retour, la forme Fe(II) se réduit sur la surface de l'électrode et passe à la forme Fe(0) (pic C1) au potentiel $-1,4 \text{ V/ECS}$. Le métal Fe(0) déposé sur

l'électrode lors du balayage cathodique est oxydé (A1) à $-0,6$ V/ECS que l'on observe dans les milieux acétique et acétate d'ammonium.

A titre de comparaison entre les trois voltammogrammes (les trois milieux) on remarque que la réponse électrochimique de la déposition de Fe(0) sur l'électrode est plus importante dans le milieu acétique on se réfère au courant anodique d'oxydation de Fe(0) (picA1) que dans les deux autres milieux. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur le milieu acétique.

IV.2 Comportement de Fe^{2+}

L'étude de 5.10^{-3} mol.L⁻¹ de FeCl_2 dans un milieu de composition 1.10^{-1} mol.L⁻¹ d'acide acétique, 1.10^{-1} mol.L⁻¹ d'acétate de sodium montre que lors du balayage à 100 mV/S et entre -1,4V/ECS et +1,0 V/ECS le Fe (0) s'oxyde à $-0,65$ V/ECS et que Fe(II) s'oxyde à $+0,7$ V/ECS. En revanche, la réduction de Fe(III) est à $0,04$ V/ECS et celle de Fe(II) est à la limite du courant cathodique $-1,4$ V/ECS (Fig. 15).

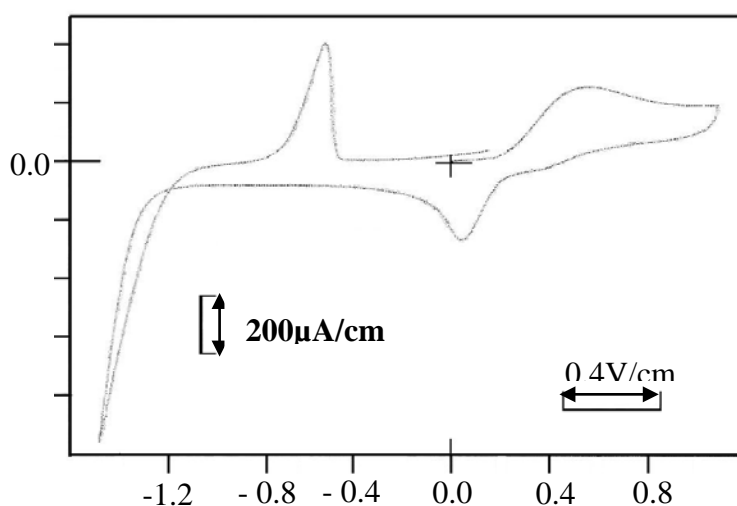


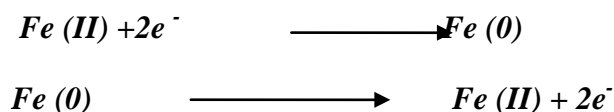
Figure 15: Comportement des ions Fe^{2+} sur une électrode en CV dans un milieu de composition 1.10^{-1} mol.L⁻¹ d'acide acétique, 1.10^{-1} mol.L⁻¹ d'acétate de sodium montre que lors du balayage à 100 mV/S et entre -1,4V/ECS et +1,0 V/ECS

IV.3 Réponse d'une électrode en carbone vitreux modifiée

La méthode consiste à préparer tout d'abord une électrode de fer sur carbone vitreux par électrodéposition d'un film de fer à partir d'une solution acétique contenant un sel ferreux, l'électrode formée est ensuite plongée dans une solution acétique dépourvue d'ions de fer. Des voltammogrammes du dépôt du film de fer (fig. 16) et de sa dissolution (fig.17) ont été enregistrés.

La diminution du courant observée sur les voltammogrammes de dissolution anodique répétés successivement démontre clairement l'électrodéposition du fer sur le carbone vitreux.

Ce voltammogramme (fig.5) correspond aux réactions suivantes :



Le dépôt du fer a été étudié sur une électrode en C.V. dans une solution de composition CH_3CO_2H à $1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, CH_3CO_2Na à $1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ contenant $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $FeCl_2$, après désoxygénation de la solution par l'azote pendant dix minutes. L'électroactivité du fer sur une électrode stationnaire de carbone vitreux est représentée sur la figure 16. L'électrodéposition du fer débute à $-1,20 \text{ V/ECS}$ et atteint rapidement un palier de diffusion à $-1,4 \text{ V}$ lors du balayage cathodique des potentiels.

L'électrode de carbone vitreux se recouvre de fer, lors du balayage retour, les ions ferreux se réduisent plus facilement sur cette cathode de fer. Le fer électrodéposé est oxydé lors du balayage anodique à $-0,3 \text{ V/ECS}$ ce qui se manifeste par un pic anodique et une rapide décroissance du courant jusqu'à son annulation (figure 17). L'électrode obtenue est une électrode de fer sur carbone vitreux.

L'étude révèle que lors du balayage à 10 mV/S entre $-0,3$ et $-1,4$ V/ECS un voltammogramme présentant un pic de dépôt de Fe (0) sur l'électrode de C.V. à $-1,4$ V/ECS (fig.16). Ce dépôt est confirmé par l'étude électrochimique de l'électrode en C.V modifiée plongée dans une solution de composition 1.10^{-1} mol.L⁻¹ d'acide acétique et 1.10^{-1} mol.L⁻¹ d'acétate de sodium exempt de FeCl₂.

Afin de dissoudre le fer, nous avons effectué un balayage de potentiel de $-0,9$ à $+1,0$ V/ECS puis à $-1,4$ V/ECS. Les voltammogrammes comportaient un pic de dissolution de Fe(0) (fig.5) bien symétrique qui apparaît au potentiel $-0,3$ V/ECS suivi d'un autre pic plus étalé au potentiel $+0,12$ V/ECS correspondant à l'oxydation de Fe (II) en Fe (III).

Les nombreux balayages effectués en aller et retour de $-1,0$ à $+1,0$ V/ECS et un retour à $-1,4$ V/ECS permettent de constater une décroissance du courant jusqu'à ce qu'il devienne nul (fig.17). Après intégration graphique on constate que le rapport des quantités de courant anodique et cathodique Q_a / Q_c est de $0,41$ c'est-à-dire relativement éloigné de la valeur théorique 1. L'écart important par rapport à la valeur théorique n'est pas dû à un phénomène de passivation qui bloquerait l'oxydation du fer électrodéposé. Ce faible rapport Q_a / Q_c pourrait s'expliquer, sauf erreur d'intégration, par un courant cathodique de formation d'hydrogène partiellement confondu avec la réduction de Fe(II).

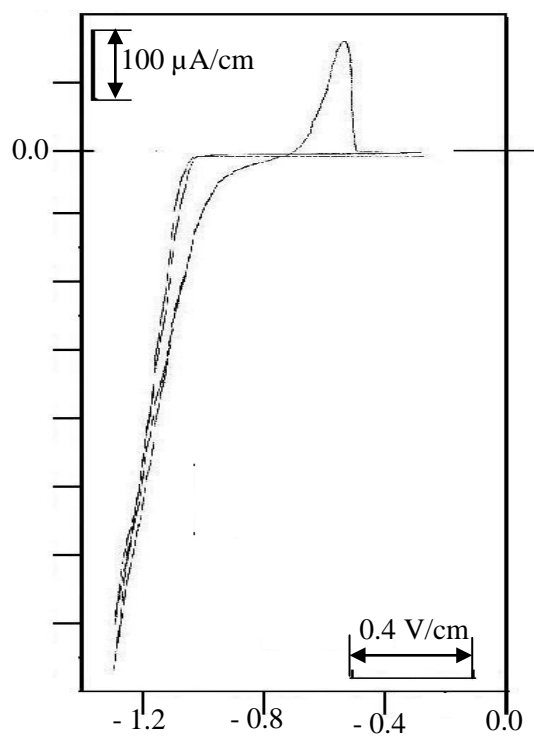


Figure 16 : Voltammogramme de l'électrodéposition de Fe sur une électrode en C. V dans une solution de 1.10^{-1} mol.L⁻¹ d'acide acétique et de 1.10^{-1} mol.L⁻¹ d'acétate de sodium contenant 1.10^{-2} mol.L⁻¹ de FeCl₂; électrode stationnaire en C. V (Ø =2 mm, vitesse de balayage : $V = 10$ mV.s⁻¹). Epaisseur du film de fer est de 23.78 μm

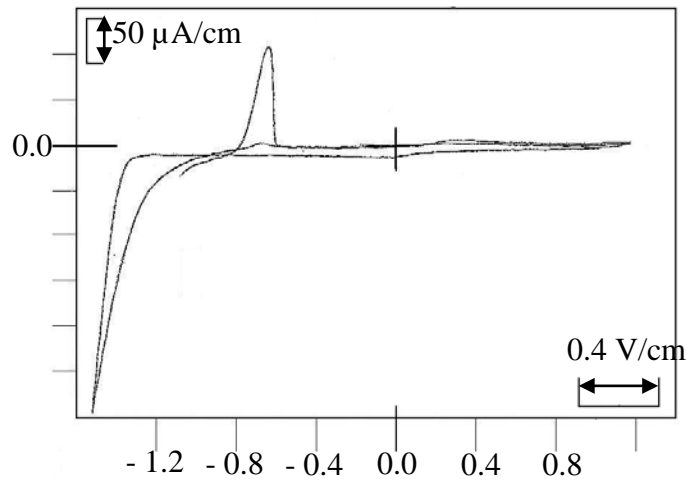


Figure 17: Voltammogramme de la dissolution de fer dans une solution de composition : 1.10^{-1} mol.L⁻¹ d'acide acétique et de 1.10^{-1} mol.L⁻¹ d'acétate de sodium ; électrode en C.V modifiée ($\varnothing = 2$ mm, vitesse de balayage des potentiels : $V = 100$ mV. S⁻¹).

Le dépôt de fer formé sur l'électrode en C.V à des potentiels bien précis après balayage a été analysé par MEB.

L'électrodéposition électrochimique d'une couche mince de fer sur la surface d'une électrode en carbone vitreux dépend grandement des paramètres expérimentaux tels que le milieu.

Le dépôt électrochimique d'une couche mince de fer sur une électrode tournante en carbone vitreux a été effectué en milieu de composition de 1.10^{-1} mol.l⁻¹ d'acide acétique et de 1.10^{-1} mol.l⁻¹ d'acétate de sodium contenant 1.10^{-1} mol.l⁻¹ de chlorure ferreux (FeCl₂) pour un balayage de potentiel entre - 0.3 et -1.4V/ECS à 5, 10 mV.S⁻¹ sur une électrode tournante de 2 millimètres de diamètre . La figure A montre les images de dépôt de fer à des vitesses différentes.

Sur l'image A on constate que la couche de dépôt du fer est répartie uniformément sur l'ensemble de la surface de l'électrode, par contre sur l'image B on constate que le dépôt du fer n'est pas répartie sur toute la surface de l'électrode. On conclue que

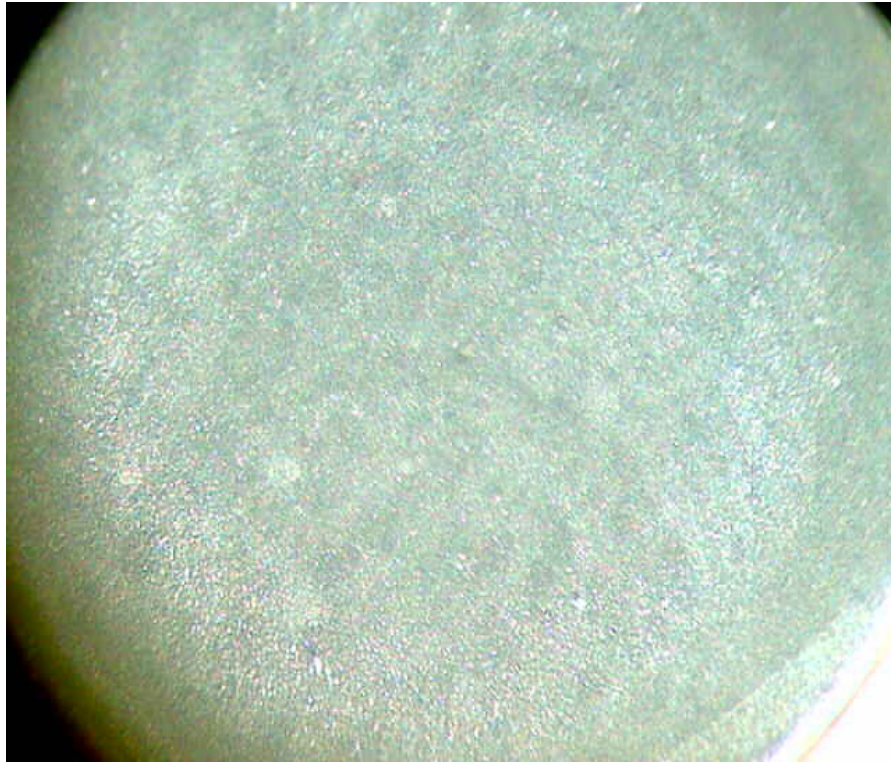


Figure A: Observation d'un dépôt de fer obtenu sur une électrode de CV($\phi = 2 \text{ mm}$) dans une solution de composition 1.10^{-1} d'acide acétique et 1.10^{-1} d'acétate de sodium contenant $1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure ferreux (FeCl_2). $W = 1600 \text{ tr.p.m}$, vitesse de balayage des potentiels : $V = 5 \text{ mV.s}^{-1}$)



Figure B: Observation d'un dépôt de fer obtenu sur une électrode de CV ($\phi = 2 \text{ mm}$) dans une solution de composition 1.10^{-1} d'acide acétique et 1.10^{-1} d'acétate de sodium contenant $1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure ferreux (FeCl_2). $W = 1600 \text{ tr. p.m}$, vitesse de balayage des potentiels : $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$)

IV.4 Etudes voltammétriques en milieux organiques

La méthode consiste à enregistrer les voltammogrammes de cations de fer en régime de diffusion convective à une électrode stationnaire et tournante. En effet, cette méthode doit permettre de visualiser les conséquences qui découlent des contacts que peuvent avoir les ions avec l'électrode. Afin de couvrir le domaine des potentiels disponibles en milieu organique. Les voltammogrammes ont été enregistrés avec balayage des potentiels s'effectuant d'abord vers les valeurs négatives puis après inversion vers les valeurs positives pour dissoudre le métal électrodéposé sur l'électrode.

IV.4.1 Comportement d'un sel ferreux

IV.4.1.1 Sur une électrode stationnaire

L'étude voltammétriques a été effectuée sur une électrode stationnaire de carbone vitreux au contact de FeCl_2 $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans 30 ml de N-N diméthylformamide et d'un électrolyte tetrabutylammonium hexafluorophosphate à $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Les voltammogrammes enregistrés (fig.18) lors du balayage à 100 mV/S entre -1,6 et +1,0 V/ECS présentent deux pics d'oxydation observés à - 0,5 et à + 0,24V et deux pics de réduction observés à - 0,04 et à - 1,6V. La faible différence entre les quantités d'électricité Q_a et Q_c calculées par intégration des pics de réduction de Fe(II) et d'oxydation de Fe(0) montre que les quantités de fer déposé et dissous sont relativement proches.

$$Q_a = 1.18 \cdot 10^{-4} \text{ coulomb}$$

$$Q_c = 1.54 \cdot 10^{-4} \text{ coulomb}$$

$$Q_a / Q_c = 0,77$$

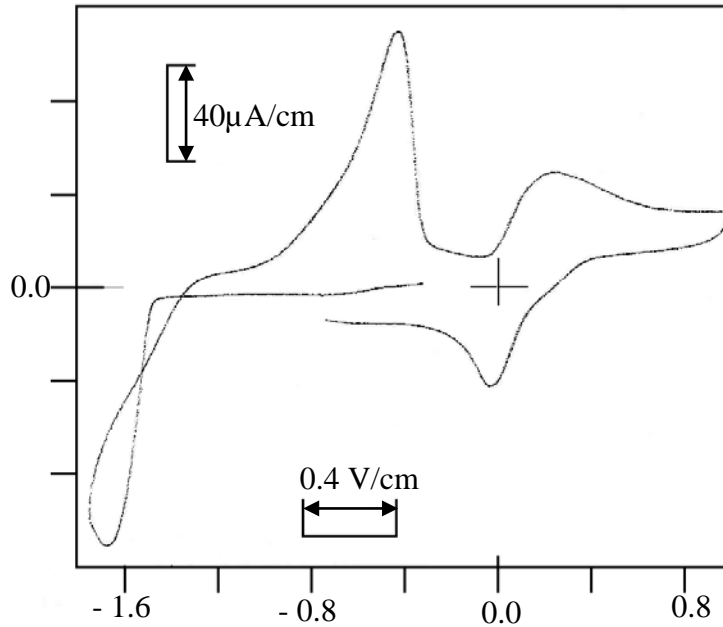


Figure 18 : Voltammogramme d'une solution de N-N diméthylformamide contenant $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de tetrabutylammonium hexafluorophosphate, $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de FeCl_2 : électrode stationnaire en C.V ($\varnothing = 2 \text{ mm}$, vitesse de balayage des potentiels : $V = 200 \text{ mV.s}^{-1}$). Epaisseur du film de fer est: $54.89 \mu\text{m}$

IV.4.1.2 Sur une électrode tournante

Cette étude a été réalisée dans les mêmes conditions que la précédente mis à part l'électrode stationnaire qui est remplacée par une électrode tournante. L'expérience a été faite avec une vitesse de rotation de l'électrode tournante égale à 1600 tr/min et une vitesse de balayage de 50 mV/S. Les voltammogrammes enregistrés (fig.19) dans le domaine - 1,6 à + 0,9V présentent seulement deux pics dont l'un correspond à la réduction du Fe(II) et l'autre à l'oxydation du Fe(0). La faible différence entre les quantités d'électricités Q_a et Q_c calculées par intégration des pics de réduction de Fe(II) et d'oxydation de Fe(0) montre que les quantités de fer déposé et dissous sont proches.

$$Q_a = 3.75 \cdot 10^{-4} \text{ coulomb}$$

$$Q_c = 4.65 \cdot 10^{-4} \text{ coulomb}$$

$$Q_a / Q_c = 0,80$$

On remarque que les rapports Q_a/Q_c obtenus avec les deux types d'électrodes sont presque égaux ce qui signifie que les quantités de fer électrodéposées et dissoutes obtenues avec ces deux électrodes sont très voisines.

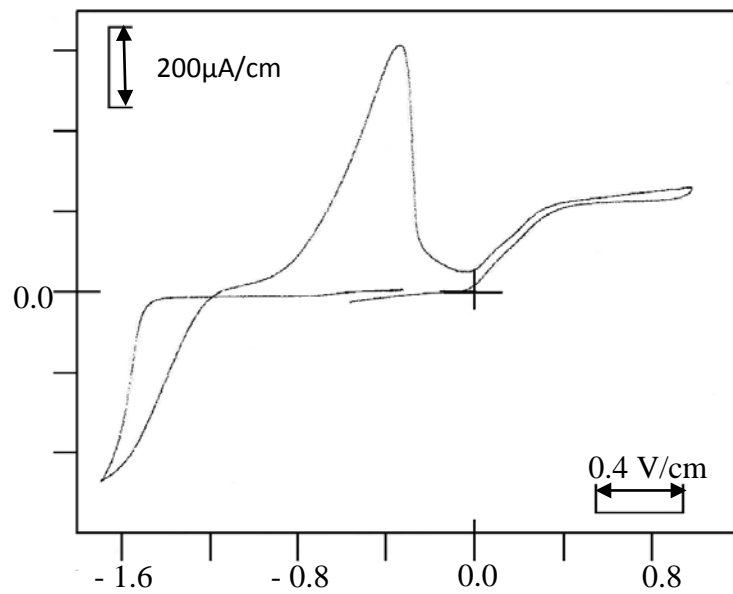


Figure 19: Voltammogramme d'une solution de N-N diméthylformamide contenant 10^{-1} mol.L⁻¹ de tetrabutylammonium hexafluorophosphate, 5.10^{-1} mol.L⁻¹ de FeCl₂ : électrode tournante en C.V (Ø = 2 mm, vitesse de rotation W = 1600 tr. p.m., vitesse de balayage des potentiels : V = 200 mV.s⁻¹). Epaisseur du film de fer 54.89 μm

IV.5 Préparation d'une électrode de fer dans un milieu organique

La préparation de l'électrodéposition de fer sur le carbone vitreux dans un milieu organique a été effectuée de la façon suivante : Le dépôt de fer a été étudié sur une électrode stationnaire en C.V dans une solution de 30 ml de N-N diméthylformamide et d'un électrolyte tetrabutylammonium hexafluorophosphate à 1.10^{-1} mol.L⁻¹ contenant 5.10^{-3} mol. L⁻¹ de FeCl₂, après désoxygénation de la solution par l'azote pendant dix minutes (figure 20).

L'électrodéposition du fer débute à - 1,20 V/ECS et atteint rapidement un palier de diffusion à - 1,6 V lors du balayage cathodique des potentiels. L'électrode de carbone vitreux se recouvre de fer, lors du balayage retour, Le fer électrodéposé commence à être oxydé lors du balayage anodique à - 0,35 V/ECS ce qui se manifeste par un pic anodique et une rapide décroissance du courant jusqu'à son annulation. L'électrode obtenue est une électrode de fer sur carbone vitreux.

L'étude révèle que lors du balayage à 10 mV/S entre - 0,2 et -1,6 V/ECS un voltammogramme présentant un pic de dépôt de Fe (0) sur l'électrode de C.V. a - 1,6V/ECS (fig.20). Ce dépôt est confirmé par l'étude électrochimique de l'électrode en C.V modifiée plongée dans une solution de composition 1.10^{-1} mol.L⁻¹ d'acide acétique et 1.10^{-1} mol.L⁻¹ d'acétate de sodium exempte des ions ferreux.

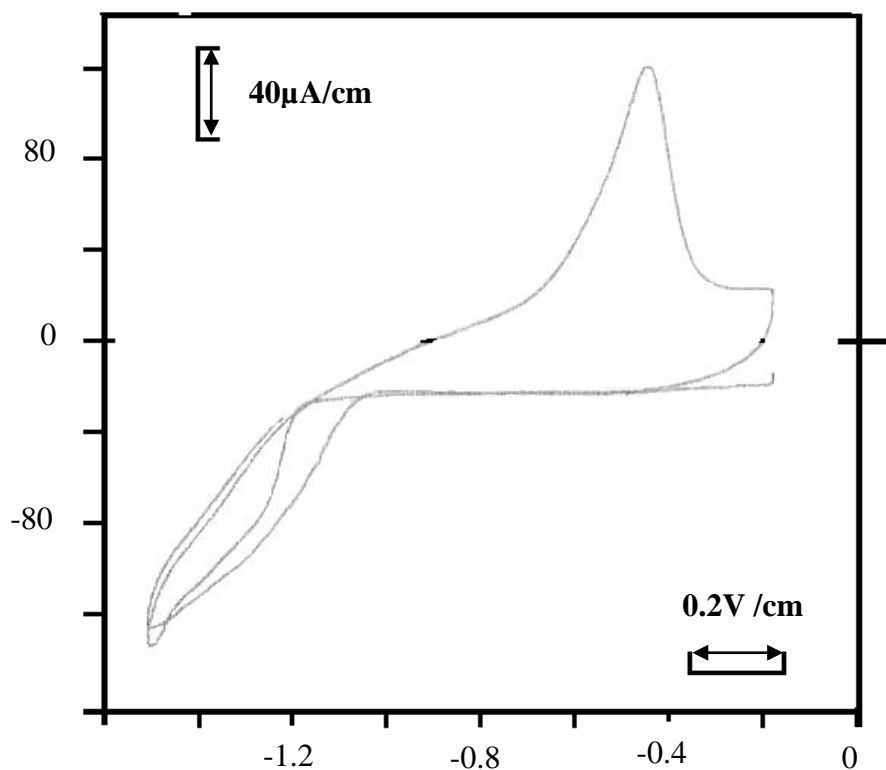


Figure 20: Voltammogramme de l'électrodéposition de Fe sur une électrode stationnaire en C. V dans une solution de N-N diméthylformamide et de tetrabutylammonium hexafluorophosphate à $1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ contenant $5.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ de FeCl_2 .

Électrode stationnaire en C. V ($\text{Ø} = 2 \text{ mm}$, vitesse de balayage : $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$).

Le dépôt de fer formé sur l'électrode tournante ou stationnaire en C.V à des potentiels bien précis après balayage a été analysé par MEB. Les images de la surface de l'électrode est donnée dans les figure C et D.

L'électrodéposition électrochimique d'une couche mince de fer sur la surface d'une électrode de carbone vitreux a été effectuée en milieu D.M.F + $1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de tetrabutylammonium hexafluorophosphate contenant $5.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure ferreux

(FeCl₂) : ($\varnothing = 2$ mm pour un balayage de potentiel entre - 0.3 et -1.4 V/ ECS à 5 et 10 mV.s⁻¹ sur une électrode tournante de 2 millimètres de diamètre. Les figures C et D montrent le dépôt de fer à des vitesses différentes.

Sur l'image C on constate que la couche de dépôt du fer est répartie uniformément sur l'ensemble de la surface de l'électrode, par contre sur l'image D on constate que le dépôt du fer est réparti sur le pourtour de l'électrode seulement.

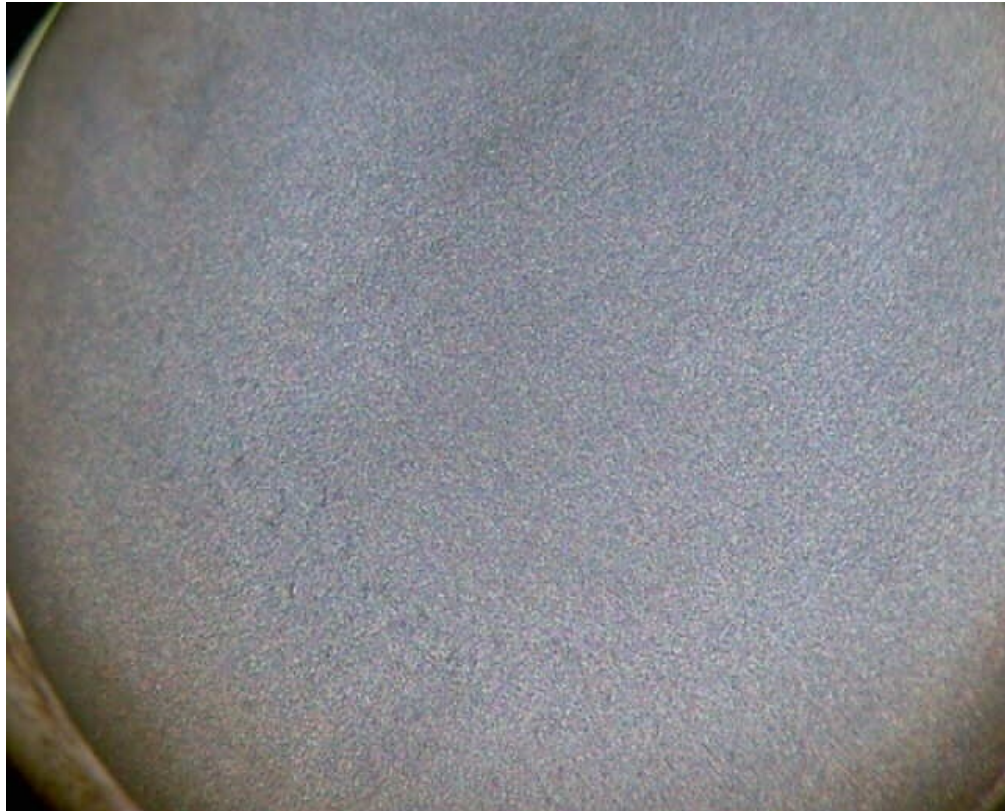


Figure C : Observation d'un dépôt de fer obtenu sur une électrode de CV($\phi = 2$ mm) dans une solution de D.M.F 1.10^{-1} mol.L⁻¹ + tetrabutylammonium hexafluorophosphate à 1.10^{-1} mol.L⁻¹ contenant 5.10^{-1} mol.L⁻¹ de chlorure ferreux (FeCl₂) : W =1600 tr.p.m, vitesse de balayage des potentiels : V= 5 mV.s⁻¹)

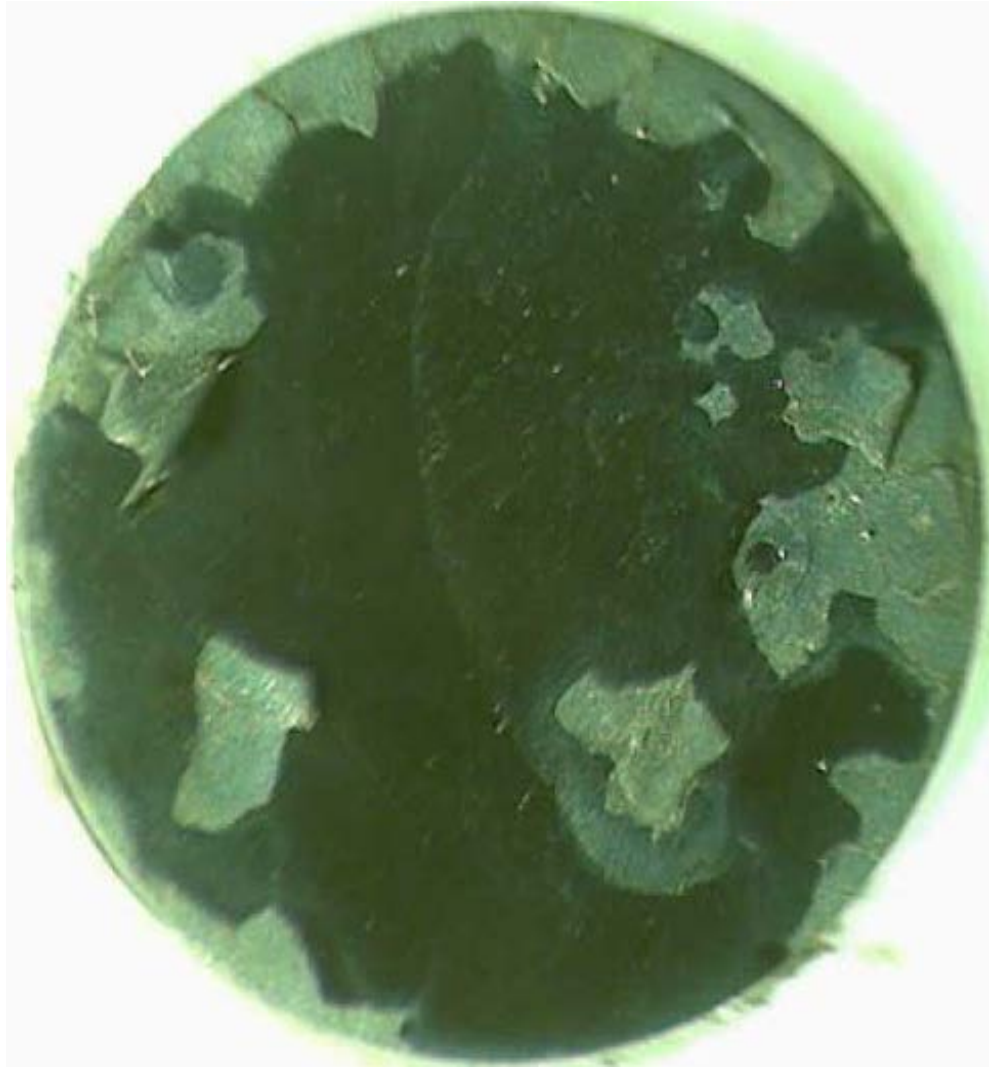


Figure D : Observation d'un dépôt de fer obtenu sur une électrode de CV($\phi = 2$ mm) dans une solution de D.M.F 1.10^{-1} mol.L $^{-1}$ + tetrabutylammonium hexafluorophosphate à 1.10^{-1} mol.L $^{-1}$ contenant 5.10^{-1} mol.L $^{-1}$ de chlorure ferreux (FeCl_2) : $W = 1600$ tr.p.m, vitesse de balayage des potentiels : $V = 10$ mV.s $^{-1}$)

IV.6 Conclusion

Ce chapitre a porté sur le dépôt de fer sur le carbone vitreux dans des milieux différents aqueux et organique. Il a été constaté que dans le cas du milieu aqueux lorsque la cinétique de dépôt du fer est lente, la formation simultanée du fer et de l'hydrogène est envisageable avec le risque d'insertion d'hydrogène dans le métal et éventuellement d'inclusion d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans le dépôt si le pH interfacial augmente suffisamment.

Dans le cas du milieu organique, il a été constaté quelque soit la cinétique de dépôt du fer le problème d'insertion de l'hydrogène ne se pose pas et la couche de fer déposée sur l'électrode de carbone vitreux en milieu organique est beaucoup plus importante que celle déposée dans les milieux aqueux.

CHAPITRE V :

SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE DE LiFePO_4

V.1 Application d'une électrode de travail modifiée dans les milieux phosphates

La préparation d'une électrode de travail modifiée a été étudiée dans une solution de 30 mL de N-N diméthylformamide et d'un électrolyte tetrabutylammonium hexafluorophosphate à $1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ contenant $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de FeCl_2 , après désoxygénation de la solution par l'azote pendant dix minutes (figure 21). Cette dernière est utilisée comme électrode de fer dans des solutions de différentes compositions de H_3PO_4 et de LiOH , la dissolution de $\text{Fe}(0)$ dans le milieu ($\text{LiOH}+\text{H}_3\text{PO}_4$) nous est montrée d'après l'allure des voltammogrammes (figure x, figures-y et figure z).

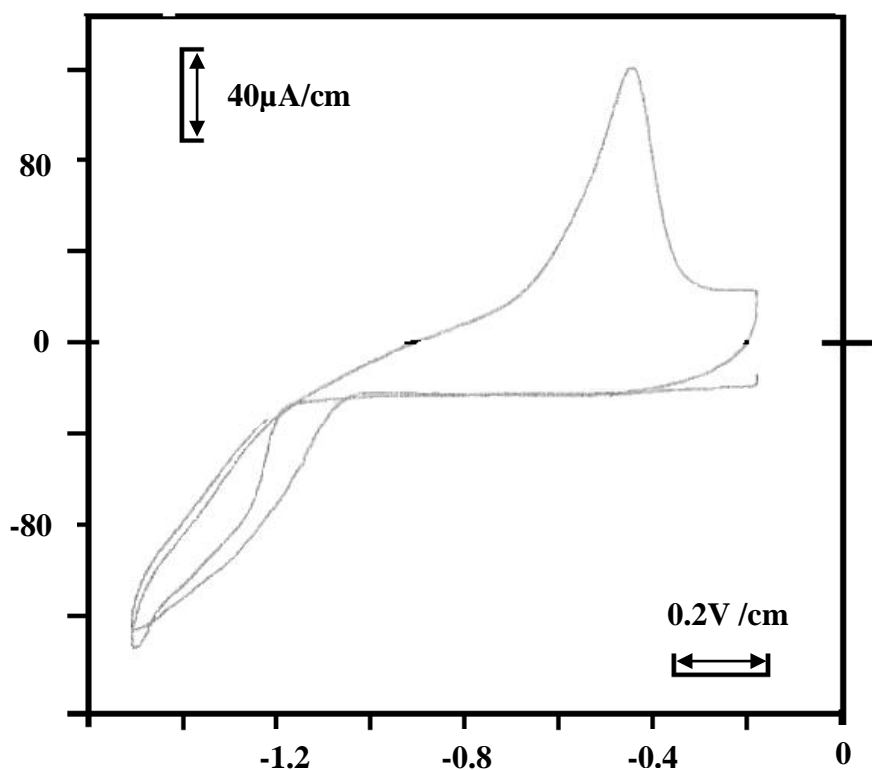


Figure 21: Voltammogramme de l'électrodéposition de Fe sur une électrode stationnaire en C. V dans une solution de N-N diméthylformamide et de

tetrabutylammonium hexafluorophosphate à $1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ contenant $5.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ de FeCl_2 .

Électrode stationnaire en C. V ($\varnothing = 2 \text{ mm}$, vitesse de balayage : $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$).

V.2. Etudes voltammétriques de l'électrode de travail modifiée (électrode de fer) en milieu LiOH et H_3PO_4

La méthode consiste à enregistrer les voltammogrammes de la dissolution de $\text{Fe}(0)$ électrodéposé sur une électrode de carbone vitreux (électrode de travail modifiée) dans différents milieux de $\text{LiOH} + \text{H}_3\text{PO}_4$.

En effet, cette méthode doit permettre de visualiser les conséquences qui découlent des contacts que peuvent avoir les ions ferreux avec les milieux (mélange) $\text{LiOH} + \text{H}_3\text{PO}_4$. Afin de couvrir le domaine des potentiels disponibles en milieu phosphate de différentes concentrations.

Les voltammogrammes ont été enregistré avec balayage des potentiels s'effectuant d'abord vers les valeurs positives pour dissoudre le fer déposé sur l'électrode de travail puis après inversion vers les valeurs négatives pour réduire le complexe LiFePO_4 qui pourrait se former.

Le pH des milieux préparés est contrôlé par un pH mètre.

V.2.1 Milieu acide ($\text{LiOH } 0,05 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_3\text{PO}_4 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

L'oxydation de $\text{Fe}(0)$ dans un milieu de composition de $0,05 \text{ mol. L}^{-1}$ de LiOH , $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ de H_3PO_4 montre que lors du balayage à 50 mV/s et entre -1 V/ECS et $+1,0 \text{ V/ECS}$ pour le 1^{er} cycle et de $+1,0 \text{ V/ECS}$ à $-1,4 \text{ V/ECS}$ aller et retour pour le 2^{ème} cycle on constate que le $\text{Fe}(0)$ s'oxyde au potentiel $-0,55 \text{ V/ECS}$ et que le Fe^{2+} entre dans la formation de LiFePO_4 et s'oxyde au potentiel de $+0,3 \text{ V/ECS}$ (fig.22) .

On remarque que sur le voltammogramme (figure 22) qu'il n'existe pas un pic à $0,77 \text{ V/ECS}$ (correspondant à la l'oxydation $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$) observé sur le voltammogramme

obtenu lors de préparation de l'électrode de fer sur C.V. Ce résultat permet de conclure qu'il n'existe pas en solution d'ions libre de Fe^{2+} et qu'il s'agit bien de la formation de LiFePO_4 .

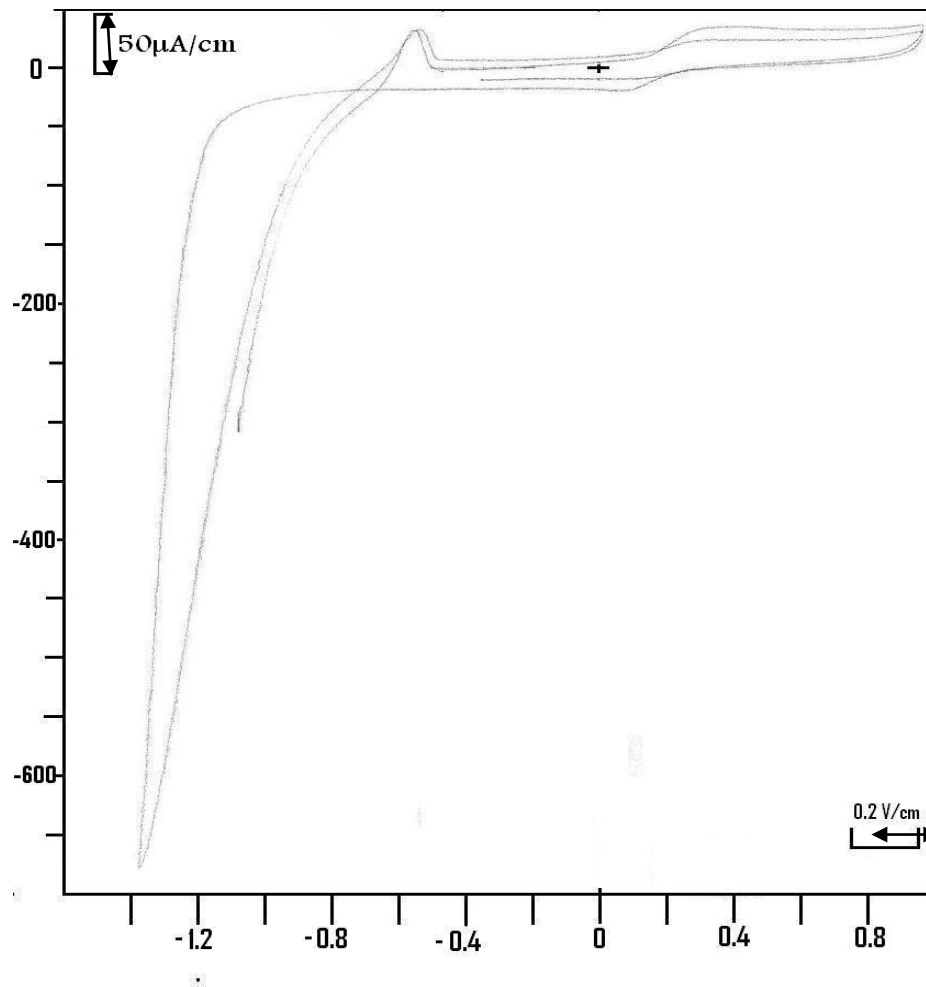


Figure 22: potentiels : $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) Figure 23 : Voltammogramme relatif au fer et phosphate de fer et de lithium en fonction de la composition de $\text{LiOH } 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} + \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Electrode stationnaire en carbone vitreux modifiée ($\phi = 2 \text{ mm}$ vitesse de balayage des des potentiels : $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

V.2.2 Milieu faiblement acide ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiOH} + 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$)

L'étude de l'oxydation de Fe(0) dans un milieu de composition de 0,1 mol. L⁻¹ de LiOH , 0,1mol. L⁻¹ de H₃PO₄ montre que lors du balayage à 50mV/s et entre -1,0 V/ECS et +1,0 V/ECS pour le 1^{er} cycle et de +1,0 V/ECS à - 1,4 V/ECS aller et retour pour le 2ème cycle on constate que le Fe(0) s'oxyde au potentiel - 0,60 V/ECS et que le Fe²⁺ entre dans la formation de LiFePO₄ et s'oxyde au potentiel de + 0,08 V/ECS (figy) D'apres le voltammogramme (fig. 23) on remarque l'oxydation de LiFePO₄ de faible intensité apparait au potentiel de 0,15 V.

On remarque, comme dans le cas précédent, que sur le voltammogramme (figure 23) qu'il n'existe pas un pic à 0,77 V/ECS (correspondant à la l'oxydation de Fe²⁺ à Fe³⁺) observé sur le voltammogramme obtenu lors de préparation de l'électrode de fer sur C.V. Ce résultat permet de conclure qu'il n'existe pas en solution d'ions libre de Fe²⁺ et qu'il s'agit bien de la formation de LiFePO₄.

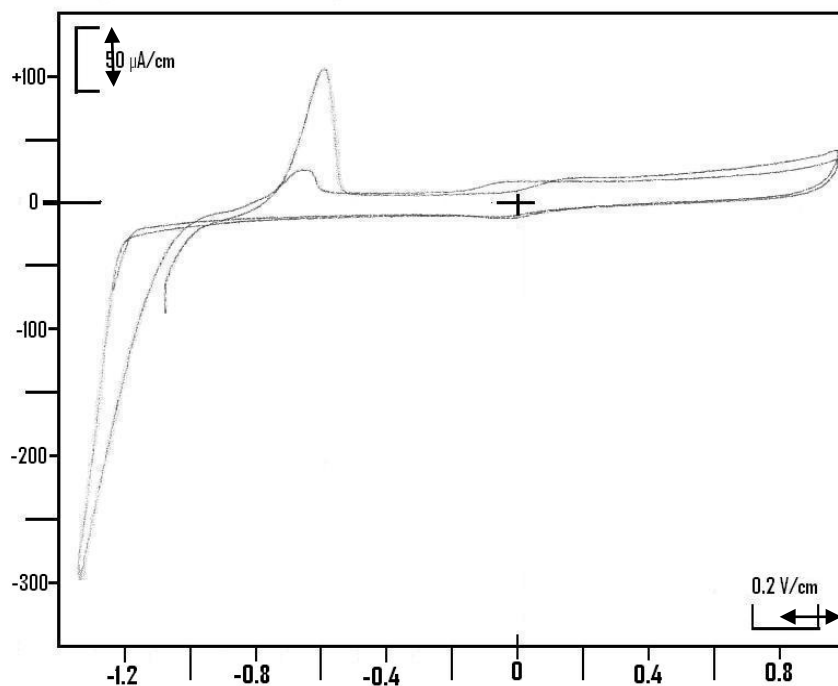


Figure 23 : Voltammogramme relatif au comportement du fer et phosphate de fer et de lithium dans une solution de composition 0,1mol.L⁻¹ de LiOH + 0,1mol.L⁻¹de H₃PO₄.

Electrode stationnaire en carbone vitreux modifiée ($\phi = 2\text{mm}$ vitesse de balayage des potentiels : $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

V.2.3 Milieu neutre ($0,15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LiOH, $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_3PO_4)

Dans ce milieu de composition $0,15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LiOH + $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_3PO_4 l'étude révèle que lors du balayage à $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre $-1,0\text{ V}$ + $1,0\text{ V}$ un voltammogramme qui présente un pic d'oxydation de Fe(0) au potentiel $-0,6\text{ V/ECS}$ suivi d'un deuxième pic au potentiel $-0,1\text{ V/ECS}$ d'intensité importante par rapport aux deux pics précédents ce qui explique bien l'oxydation de LiFePO_4 .

On remarque, comme dans les deux cas précédents, que sur le voltammogramme (figure 24) qu'il n'existe pas un pic à $0,77\text{ V/ECS}$ (correspondant à la l'oxydation de Fe^{2+} à Fe^{3+}) observé sur le voltammogramme obtenu lors de préparation de l'électrode de fer sur C.V (figure). Ce résultat permet de conclure qu'il n'existe pas en solution d'ions libre de Fe^{2+} et qu'il s'agit bien de la formation de LiFePO_4 .

L'absence du pic de l'oxydation de Fe^{2+} à Fe^{3+} dans les trois voltammogrammes obtenus à avec différentes compositions de la solution montre également que l'acidité du milieu n'est pas responsable de l'absence du pic.

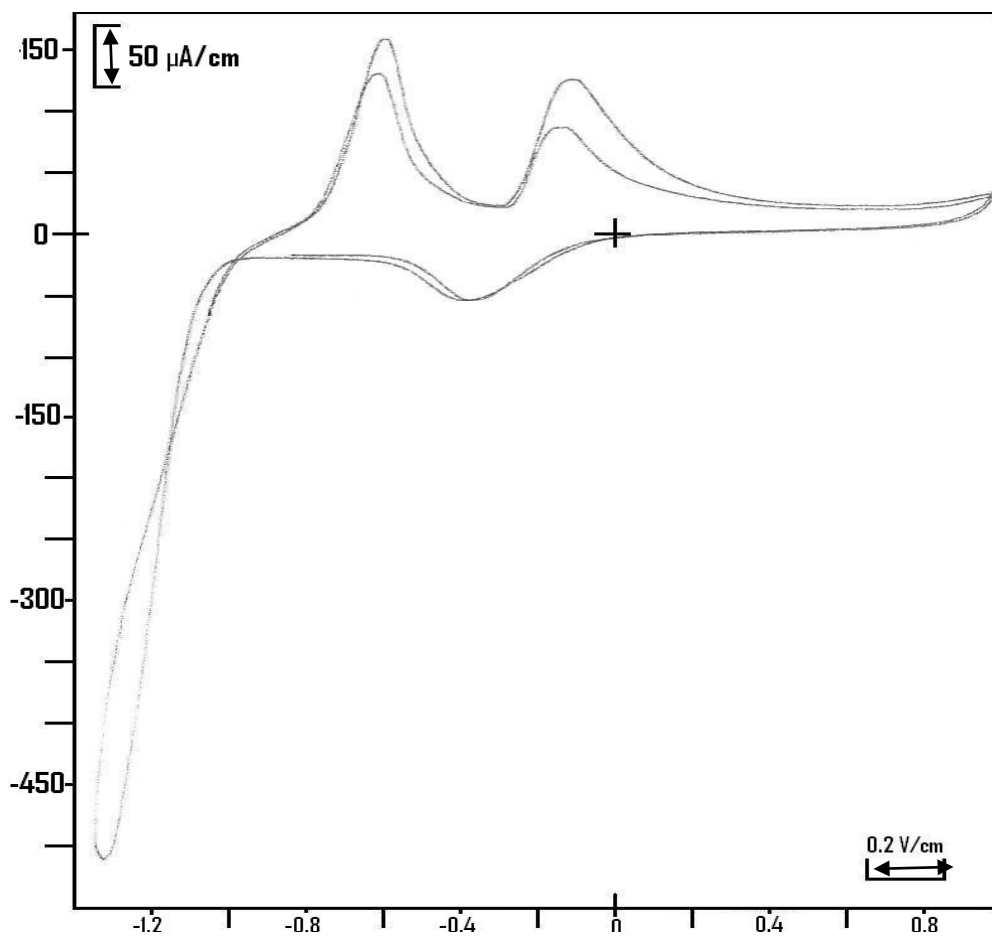


Figure 24 : Voltammogramme relatif au comportement du fer et phosphate de fer et de lithium dans une solution de composition 0,15 mol.L⁻¹ de LiOH + 0,1 mol.L⁻¹ de H₃PO₄. Electrode stationnaire en carbone vitreux modifiée ($\phi = 2\text{mm}$ vitesse de balayage des potentiels : 50 mV.s⁻¹).

v.3 Conclusion

La synthèse électrochimique des phosphates de fer avec intercalation de Li^+ a été moins concluante en milieu acide et faiblement acide voir figures (22) et (23), par contre concluante en milieu neutre figure (24) d'après l'intensité du pic voir figure z. En effet, l'oxydation du $\text{Fe}(0)$ en Fe^{2+} en milieu neutre a conduit à la formation de phosphates de fer de lithium en quantité plus ou moins importante vue l'intensité du pic d'oxydation, par rapport à celui du milieu acide et faiblement acide. La faible intensité du pic d'oxydation de LiFePO_4 s'explique par l'oxydation du Fe^{+2} du composé LiFePO_4 après sa formation en Fe^{3+} ; dans le réseau cristallin du même composé. Cette dernière oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} peut s'expliquer par la migration de Li^+ selon la forme $\text{Li}(1-x)(\text{Fe}^{+2}, x\text{Fe}^{+3})\text{PO}_4$ dans le même composé.

Il serait donc intéressant d'effectuer, par la suite, des synthèses de LiFePO_4 par voie électrochimique dans les conditions hydrothermales. Cependant, cette synthèse nécessite beaucoup de moyens.

Plus l'acidité du milieu est forte plus l'intensité d'oxydation de LiFePO_4 est faible. D'après les voltammogrammes enregistrés on constate qu'on a deux pics d'oxydation de $\text{Fe}(0)$ de l'électrode de travail vers $\text{Fe}(\text{II})$ et du $\text{Fe}(\text{II})$ du composé LiFePO_4 après sa formation vers $\text{Fe}(\text{III})$ toujours dans le réseau cristallin du même composé, la dernière oxydation est provoquée par la migration de Li^+ qui se produit dans le réseau cristallin sous la forme suivante. $\text{Li}(1-x)(\text{Fe}^{+2}, x\text{Fe}^{+3})\text{PO}_4$.

On peut confirmer que le Fe^{2+} sous la forme libre en solution n'existe pas, du fait qu'on n'a pas de pic d'oxydation $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$ au potentiel $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0,77 \text{ V/ECS}$

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail est de synthétiser le métallophosphate LiFePO_4 par voie électrochimique.

L'étude voltammétrique dans le milieu aqueux a montré que la cinétique du dépôt sur le carbone vitreux est lente. Le risque d'insertion d'hydrogène dans le métal et éventuellement d'inclusion d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans le dépôt de fer si le pH interfacial augmente suffisamment. On a remarqué que le dépôt obtenu à la vitesse de balayage 5 mV/cm est plus uniformément réparti sur la surface de l'électrode que celui obtenu à la vitesse 10 mV/cm . Dans le cas du milieu organique, il a été constaté que le problème d'insertion de l'hydrogène ne se pose pas et la couche de fer déposée sur l'électrode de carbone vitreux en milieu organique est beaucoup plus importante que celle déposée dans les milieux aqueux.

Dans le cas du milieu organique, il a été constaté quelque soit la cinétique de dépôt du fer le problème d'insertion de l'hydrogène ne se pose pas et la couche de fer déposée sur l'électrode de carbone vitreux en milieu organique est beaucoup plus importante que celle déposée dans les milieux aqueux.

L'oxydation du $\text{Fe}(0)$ en Fe^{2+} en milieu neutre a conduit à la formation de phosphates de fer de lithium en quantité plus ou moins importante vue l'intensité du pic d'oxydation, par rapport à celui du milieu acide et faiblement acide. La faible intensité du pic d'oxydation de LiFePO_4 s'explique par l'oxydation du Fe^{2+} du composé LiFePO_4 après sa formation en Fe^{3+} ; dans le réseau cristallin du même composé. Cette dernière oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} peut s'expliquer par la migration de Li^+ selon la forme $\text{Li}(1-x)(\text{Fe}^{2+}, x\text{Fe}^{3+})\text{PO}_4$ dans le même composé.

Plus l'acidité du milieu est forte plus l'intensité d'oxydation de LiFePO_4 est faible. D'après les voltammogrammes enregistrés on a constaté deux pics d'oxydation de $\text{Fe}(0)$ de l'électrode de travail vers Fe(II) et du Fe(II) du composé LiFePO_4 après sa formation vers Fe(III) toujours dans le réseau cristallin du même composé, la dernière oxydation est provoquée par la migration de Li^+ qui se produit dans le réseau cristallin sous la forme suivante. $\text{Li} (1-x) (\text{Fe}^{2+}, x \text{Fe}^{3+}) \text{PO}_4$.

L'absence de pic au potentiel $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0,77 \text{ V/ECS}$, correspondant à l'oxydation $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$, nous a permis de conclure que Fe^{2+} sous la forme libre en solution n'existe pas.

Liste de symboles et abréviations

i : intensité de courant

Q_a : quantité du courant anodique

Q_c : quantité de courant cathodique

m_{pa} : masse du pic anodique

m_{pc} : masse du pic cathodique

n : nombre d'électron

M : masse molaire

ρ : masse volumique de la solution

v : volume de la solution

V : vitesse de balayage des potentiels

δ : épaisseur de la couche de diffusion

\emptyset : épaisseur de l'électrode stationnaire

ET : électrode de travail

CE : contre électrode

C.V : carbone vitreux

ECS : électrode au calomel saturé

MEB : microscopie électronique à balayage

